

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE CARGA ÓPTIMO PARA BATERÍAS AUTOMOTRICES DE PLOMO-ÁCIDO DESTINADAS A ENSAYOS DE PROTOTIPOS

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al
Título de Ingeniero Químico
Por la Br. Niño S, Denis B.

Caracas, Octubre de 2002

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE CARGA ÓPTIMO PARA BATERÍAS AUTOMOTRICES DE PLOMO-ÁCIDO DESTINADAS A ENSAYOS DE PROTOTIPOS

Tutores Académicos: Prof. José F. Fernández D.

Prof. Wadou Baré

Tutor Industrial: Ing. Ysmel Sierra

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al
Título de Ingeniero Químico
Por la Br. Niño S, Denis B.

Caracas, Octubre de 2002

Caracas, 31 de Octubre de 2002

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Br. Denis B. Niño S., titulado:

**“DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE CARGA ÓPTIMO PARA
BATERÍAS AUTOMOTRICES DE PLOMO-ÁCIDO DESTINADAS A
ENSAYOS DE PROTOTIPOS”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas por el autor, lo declaran aprobado.

Prof. José D. Hernández

Jurado

Prof. Luis Melo

Jurado

Prof. José F. Fernández D.

Tutor Académico

Prof. Wadou Baré

Tutor Académico

Ing. Ysmel Sierra

Tutor Industrial

*A Ruth Múnera,
Por ser un guerrero de luz,
Por amarme...*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a Dios, por darme la fuerza interior necesaria para seguir adelante en los momentos difíciles.

A mi madre, por su entrega total y, amarme por sobre todas las cosas. A mi padre, por fortalecer mi carácter y respetar mis decisiones. A mis hermanas, Yaritza y Alexandra, por ser tan comprensivas e incondicionales. A mi hermanito, Alfonso Jr., por mostrarme la belleza de las pequeñas cosas. A mi abuelo, por su apoyo y su presencia en cada día de mi vida. A mi tía Nora y mi prima Mariana, por su solidaridad y su amistad.

A Lerayne por enseñarme tantas cosas, por ser digna de admiración. A mis amigas Illanú y Loti, por hacer más divertida mi vida. A Carlitos, por su cariño y su amistad.

A José Francisco, por ser más que mi tutor, un gran amigo. A Ysmel, por haber creído en mí y haber apoyado mis decisiones. A Walter, por su gran apoyo y colaboración durante la elaboración de este Trabajo especial de Grado y en mi desarrollo profesional. A Gustavo, por sus palabras de aliento en los momentos difíciles.

A mis amiguitas: Angélica, Yoismar y Rosa Meltrosa, por su alegría y frescura. A Brenda, por su apoyo y su amistad. A Elizabeth, Damarys y Padovanni, por su paciencia y colaboración. A Rosa Mata, por ser tan especial.

A la Sra. Mercedes, por su consuelo su estímulo. A la Sra. Reina, por su amor. A Félix, por su ternura y colaboración. A Efraínz, Jhon y al Sr. Alfonsito, por hacer de mi estadía en Duncan un capítulo inolvidable en mi vida.

Y a todo el personal que labora en Acumuladores Duncan, y que de una u otra forma participaron en el desarrollo de este trabajo y en consecuencia en mi formación personal y profesional.

A todos mis compañeros de la Universidad y a mis profesores, por permitirme participar en su vida y ayudarme a crecer con cada una de sus palabras.

En fin, a todas aquellas personas que con algún momento de su vida han hecho de mí lo que soy...

GRACIAS!!!

Niño S., Denis B.

DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE CARGA ÓPTIMO PARA BATERÍAS AUTOMOTRICES DE PLOMO-ÁCIDO DESTINADAS A ENSAYOS DE PROTOTIPOS

Tutor Académico: Prof. José F. Fernández D./ Prof. Wadou Baré. Tutor Industrial: Ing. Ysmel Sierra. Tesis. Guarenas, Edo. Miranda. U.C.V. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. 2002, n° pag. 108

Palabras clave: Acumulador, Calidad, Desempeño

La batería de plomo-ácido ha sido siempre el sistema de almacenamiento electroquímico recargable más importante. Durante la fabricación de las baterías, existe un proceso llamado carga inicial, donde se forma el material activo en las placas y constituye la etapa más importante al ser determinante en la capacidad de la batería para ceder energía eléctrica. El proceso mediante el cual se suministra la carga inicial se denomina "*Formación*".

El grupo Duncan como principal productor de acumuladores en el país se ve en la necesidad de optimizar sus procesos y mejorar continuamente sus productos. Para lo que la empresa posee un departamento de Aseguramiento de Calidad, en el cual los productos que comercializa se someten a prueba y se impulsa el desarrollo de nuevos productos o prototipos. Éstos requieren de la determinación de sus variables eléctricas para medir el desempeño o funcionamiento de las baterías durante su operación. La determinación de estas variables es posible una vez que las baterías son cargadas. Existen diversos métodos de carga, sin embargo se desconoce cuál es el apropiado para los prototipos en estudio, considerando que éstos deben ser formados a la capacidad máxima, en el menor tiempo posible y con el menor gasto energético.

El objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado es determinar el perfil de carga óptimo de baterías automotrices de plomo-ácido destinadas a ensayos de prototipos. Así mismo, se desea relacionar el desempeño de las baterías con la temperatura máxima que alcanzan durante el proceso de formación; observar la influencia del perfil de carga en la composición cristalográfica de las placas formadas; calcular los factores de capacidad de

reserva y capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas; y hacer el análisis de varianza.

Para el desarrollo de este trabajo se emplearán los prototipos más representativos de la gama de productos que se elaboran en Acumuladores Duncan C.A., como son los tipos: NS40, 22GR, 24E, 43GR, y 45FMR.

Se observa para todos los modelos que, en general, la capacidad de reserva se incrementa con el ciclaje y con la carga suministrada. Las baterías que no siguen dicho comportamiento es porque probablemente presentan daños internos causados por sobreformación. Altas temperaturas durante el proceso de formación dañan las baterías ocasionando corrosión en las placas positivas y desprendimiento del expansor en las placas negativas, que disminuyen la capacidad útil de las baterías. Ocurre que para los modelos NS40 y 22GR, el método de formación más adecuado consiste en formar las baterías en dos pasos. Mientras que para los modelos 24E, 43GR y 45FMR es más adecuado formar en un paso. Para todos los modelos, excepto para el modelo 45FMR es más conveniente cargar con el 20% adicional a producción. Para éste modelo es más conveniente cargar con 40% adicional a producción, sin embargo se sugiere realizar nuevas experiencias debido a que ninguna de las baterías cumple con el requisito de capacidad de reserva por ya que las mismas tal vez no suministren la capacidad establecida por las Normas de Calidad Duncan. El componente principal de las placas formadas es la modificación α del dióxido de plomo, por lo que probablemente el método y/o carga suministrados durante formación de carga no es un factor determinante en la formación selectiva de la modificación α ó β . En general, el rango de variación del factor de capacidad de reserva es más amplio que el del factor de capacidad 20 horas. Se observa que los valores del factor de capacidad de reserva disminuyen con el ciclaje y con la carga suministrada. El factor de capacidad 20 horas se encuentra en el rango 6,7-9,0 g/Ah. Para un mismo modelo las diferencias no superan el 5%. Durante el análisis de varianza, se observa que las diferencias en los resultados pueden atribuirse al perfil de carga, excepto en el modelo 22GR, para el que deben realizarse nuevos experimentos a fin de reducir la dispersión en los resultados.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESÚMEN	I
ÍNDICE DE CONTENIDO	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
2.1. Planteamiento del problema	3
2.2. Objetivo general	4
2.3. Objetivos específicos.....	5
3. MARCO TEÓRICO	7
3.1. Electroquímica	7
3.2. LA BATERÍA DE PLOMO-ÁCIDO	8
3.2.1. TEORÍA DEL DOBLE SULFATO.....	9
3.2.2. Reacciones en las placas	9
3.3. Electroodos de referencia.....	11
3.4. Ley de Faraday.....	12
3.5. ELEMENTOS DE LA BATERÍA DE PLOMO-ÁCIDO	13
3.6. PROCESO DE MANUFACTURA DE BATERÍAS AUTOMOTRICES.....	14
3.7. VARIABLES QUE INTERVIENEN EN LA MORFOLOGÍA DEL PRODUCTO	17
3.7.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PASTAS	18
3.7.2. REACCIONES QUÍMICAS DURANTE LOS PROCESOS DE MEZCLADO Y CURADO	19

3.7.3. Efectos del calor en el mezclado	21
3.8. El proceso de formación	22
3.8.1. Carga húmeda	22
3.8.2. Ciclos de carga-descarga iniciales	23
3.8.3. PROCESOS QUÍMICOS DURANTE LA FORMACIÓN.....	26
3.8.4. Estructura de la masa activa	30
3.8.4.1. Placas positivas	30
3.8.4.2. Placas negativas.....	34
3.8.5. Morfología de la masa activa	35
3.8.5.1. Placas positivas	35
3.8.5.2. Placas negativas.....	38
3.8.6. Evaluación de la masa activa	39
3.8.7. Capacidad	39
3.8.7.1. Espesor del material activo.....	41
3.8.7.2. Área de las placas	42
3.8.7.3. Densidad de corriente durante la descarga	42
3.8.7.4. Temperatura	42
3.8.7.5. Concentración del electrolito	43
3.8.7.6. Porosidad de las placas.....	44
3.8.7.7. Historial de las placas.....	44
4. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS	46
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	51
6. METODOLOGÍA	55
7. PLAN DE EXPERIENCIAS	62

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	64
8.1. Homogeneidad del material.....	64
8.2. Parámetros eléctricos.....	66
8.3. ESTRUCTURA CRISTALINA EN PLACAS FORMADAS.....	77
8.4. Factores de capacidad.....	78
8.5. Análisis de varianza.....	84
8.6. Perfil óptimo.....	87
9. CONCLUSIONES.....	90
10. RECOMENDACIONES.....	92
11. BIBLIOGRAFÍA.....	93
12. ANEXOS.....	94
A1. Perfil óptimo.....	93
A2. Análisis de varianza.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacciones de descarga.....	10
Figura 2. Reacciones de carga.....	11
Figura 3. Elementos que constituyen la batería de plomo-ácido.....	13
Figura 4. Diagrama del proceso de elaboración de baterías automotrices.....	14
Figura 5. Cambios en la composición del electrodo positivo durante la formación en función del porcentaje de formación.....	28
Figura 6. Cambios en la composición del electrodo negativo durante la formación en función del porcentaje de formación.....	28
Figura 7. Comportamiento de la temperatura (a, b) y de la densidad del ácido de formación (c, d) en función del porcentaje de formación por el método de carga seca (a, c) y por el método de carga húmeda (b, d).....	29
Figura 8. Electrodo positivo cargado, apariencia de la superficie del material activo (PbO_2).....	35
Figura 9. Electrodo positivo o negativo descargado, apariencia de la superficie del material activo (PbSO_4).....	36
Figura 10. Electrodo negativo cargado, apariencia de la superficie del material activo (Pb).....	38
Figura 11. Densímetro digital Anton Paar DMA 35N.....	46
Figura 12. Dispositivo para la determinación de la densidad aparente en óxido de plomo.....	46
Figura 13. Dispositivo para la determinación de la densidad aparente del material activo en placas.....	47
Figura 14. Balanza para la determinación de humedad.....	47
Figura 15. Probador de capacidad de reserva Bitrode RCT/MICRO.....	48
Figura 16. Equipo Tumbler [®] para la determinación de la absorción de ácido en óxido de plomo.....	48

Figura 17. Equipo LECO® 144DR para la determinación de la de la cantidad de sulfatos.....	49
Figura 18. Equipo Micromeritics® ELZONE 5380 para la determinación de la distribución del tamaño de partículas.....	49
Figura 19. Probador de alta descarga Bitrode CT-1300.....	50
Figura 20. Probador de carga y descarga L.C.N.	50
Figura 21. Dispersión en la Capacidad de reserva durante el primer ciclo para baterías del modelo 22GR	86
Figura 22. Dispersión en la Capacidad de reserva durante el segundo ciclo para baterías del modelo 22GR	86
Figura 23. Dispersión en la Capacidad de reserva durante el tercer ciclo para baterías del modelo 22GR	86
Figura 24. Determinación del perfil de carga óptimo para baterías del modelo NS40.....	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Ventajas y desventajas de la formación en un paso y en dos pasos. ...26
Tabla 2.	Dependencia de los parámetros internos en la masa activa positiva en los procesos de formación para una fórmula dada.....32
Tabla 3.	Requerimientos eléctricos de capacidad para los prototipos en estudio.....55
Tabla 4.	Características de las celdas que componen las baterías en estudio. .56
Tabla 5.	Características de los materiales empleados.65
Tabla 6.	Análisis de difracción de rayos X de los materiales empleados.66
Tabla 7.	Parámetros eléctricos para baterías del modelo NS40.67
Tabla 8.	Parámetros eléctricos para baterías del modelo 22GR.....69
Tabla 9.	Parámetros eléctricos para baterías del modelo 24E.....71
Tabla 10.	Parámetros eléctricos para baterías del modelo 43GR.....73
Tabla 11.	Parámetros eléctricos para baterías del modelo 45FMR.....75
Tabla 12.	Análisis de difracción de rayos X para los distintos modelos.77
Tabla 13.	Factores de Capacidad para el modelo NS40.....79
Tabla 14.	Factores de Capacidad para el modelo 22GR.80
Tabla 15.	Factores de Capacidad para el modelo 24E.81
Tabla 16.	Factores de Capacidad para el modelo 43GR.82
Tabla 17.	Factores de Capacidad para el modelo 45FMR.83
Tabla 18.	Análisis de varianza.....85
Tabla 19.	Condiciones de formación de los perfiles de carga.87
Tabla 20.	Determinación del perfil óptimo para los distintos modelos.....88
Tabla 21.	Datos típicos para un experimento unifactorial.....95
Tabla 22.	Tabla de análisis de varianza.96

1. INTRODUCCIÓN

La batería de plomo-ácido ha sido siempre el sistema de almacenamiento electroquímico recargable más importante, debido a sus propiedades físicas y químicas que lo hacen un sistema eficiente, donde la energía es almacenada en forma de energía química para ser transformada posteriormente en energía eléctrica.

Durante el proceso de manufactura de las baterías, existe un proceso llamado "*Formación*", en el cual se suministra la carga inicial. En éste, se forma el material activo en las placas y constituye la etapa más importante al ser determinante en la capacidad de la batería para ceder energía eléctrica. En consecuencia, se forma por vía electrolítica dióxido de plomo (PbO_2) en la placa positiva y plomo esponjoso en la placa negativa (Pb).

La calidad del proceso de formación depende del método que se emplee y de las características de las placas que constituyen las baterías. El comportamiento de los electrodos en la batería de plomo-ácido está determinado principalmente por la masa activa, cuyas propiedades no son independientes de las placas en sí, por lo que es importante considerar las principales propiedades del material activo.

La producción exitosa de baterías requiere de especial cuidado tanto en la selección de materiales como en su fabricación. Las propiedades físicas y químicas son cubiertas por especificaciones de manufactura, sin embargo, juegan un papel importante la práctica y experiencia.

El Grupo Duncan como principal productor de acumuladores en el país se ve en la necesidad de optimizar sus procesos y mejorar continuamente sus productos, para lo que la empresa posee un Departamento de Aseguramiento de Calidad, en el cual los productos que comercializa se someten a pruebas de laboratorio y se impulsa el desarrollo de nuevos productos.

Los nuevos productos o prototipos requieren de la determinación de sus variables eléctricas para medir el desempeño o funcionamiento de las baterías durante su operación. La determinación de estas variables es posible una vez que las baterías son cargadas. Existen diversos métodos de carga, sin embargo se desconoce cuál es el apropiado para los prototipos en estudio, considerando que éstos deben ser formados a la capacidad máxima, en el menor tiempo posible y con el menor gasto energético.

El objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado es determinar el perfil de carga óptimo de baterías automotrices de plomo-ácido destinadas a ensayos de prototipos. Para ello se empleará como muestra un conjunto de las baterías más representativas de la gama de prototipos que elabora la Empresa Acumuladores Duncan C.A., para ser formadas con los dos métodos comúnmente empleados en la industria: formación en un paso y formación en dos pasos.

Así mismo, se desea relacionar el desempeño de las baterías con la temperatura máxima que alcanzan durante el proceso de formación; observar la influencia del perfil de carga en la composición cristalográfica de las placas formadas; calcular los factores de capacidad de reserva y capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas; y hacer el análisis de varianza.

2. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación se presentan el planteamiento del problema y los objetivos que se desean alcanzar con la realización de este Trabajo Especial de Grado:

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante el proceso de manufactura de baterías, es la carga inicial la que forma el material activo en las placas y constituye la etapa más importante al ser determinante en la capacidad de la batería para ceder energía eléctrica. El material activo comprende las sustancias que constituyen la celda de reacción y la cantidad de energía almacenada depende de la cantidad de dióxido de plomo formado. La capacidad podría ser incrementada por largas y repetidas cargas en un proceso llamado formación (Bode, 1977).

La corriente inicial que pasa a través de la batería “forma” en las placas dos compuestos diferentes de plomo que en conjunto tienen un voltaje nominal de 2 voltios por celda cuando son inmersos en ácido sulfúrico. En las placas positivas se forma dióxido de plomo (PbO_2) y en las negativas plomo esponjoso (Pb). Una vez que la batería se forma, puede ser descargada y recargada; pero esto nunca revierte el proceso químico que ocurre durante la carga inicial.

La carga inicial de las baterías puede suministrarse mediante el proceso de carga seca o de carga húmeda. El proceso que se emplea comúnmente en la producción de baterías automotrices es de carga húmeda. En éste, la formación puede suministrarse en un paso o en dos pasos. La calidad del proceso de formación depende del método que se emplee y de las características de las placas que conforman las baterías. Es por ello que es de vital importancia procurar que las propiedades físicas y químicas de los materiales sean óptimas a lo largo del proceso, así como la relación entre las cantidades de las diferentes estructuras cristalinas que constituyen los mismos.

El Grupo Duncan, siendo el principal productor de acumuladores eléctricos en el país, se ve en la necesidad de iniciar una labor de mejoramiento de sus productos que le permita mantenerse como líder en el mercado. Para ello, la empresa posee un Departamento de Aseguramiento de Calidad, en el cual las baterías se someten continuamente a pruebas de laboratorio que permiten garantizar el buen desempeño de las mismas bajo condiciones de operación, así como cumplir con las exigencias del mercado e impulsar el mejoramiento del producto.

Debido a que la empresa se encuentra en mejoramiento continuo de sus procesos e introducción de nuevos productos, se requiere de la elaboración de prototipos. Dichos prototipos requieren de la determinación de sus variables eléctricas (rendimiento en el arranque, capacidad de reserva, entre otras) para medir el desempeño o funcionamiento de las baterías durante su posterior operación. Actualmente no se conoce cuál es el método más apropiado para suministrar la formación a los prototipos y así determinar sus variables eléctricas. Las experiencias para determinar el perfil de carga óptimo consisten en formar las baterías por vía húmeda o en un paso y en dos pasos.

Este Trabajo Especial de Grado pretende determinar cuál es el perfil de carga óptimo para los prototipos, adecuado a las necesidades del Laboratorio de Aseguramiento de Calidad de Acumuladores Duncan C.A., y relacionar la composición química y estructura cristalográfica de los materiales empleados a través de todo el proceso con la calidad de la formación. Para ello se plantean los siguientes objetivos:

2.2. OBJETIVO GENERAL

Determinar el perfil de carga óptimo para baterías automotrices de plomo-ácido destinadas a ensayos de prototipos.

2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Realizar diferentes pruebas de caracterización en las distintas fases del proceso:
 - φ Cantidad de plomo libre (óxido de plomo, placas curadas y placas formadas).
 - φ Absorción de ácido (óxido de plomo).
 - φ Densidad aparente (óxido de plomo y placas curadas).
 - φ Cantidad de sulfatos (placas curadas y placas formadas).
 - φ Difracción de Rayos X (óxido de plomo, placas curadas, placas formadas).
 - φ Distribución del tamaño de partículas (óxido de plomo).
 - φ Microscopía Electrónica de Barrido (placas formadas).
- ❖ Verificar la homogeneidad de los materiales empleados en la elaboración de las baterías.
- ❖ Variar los parámetros que influyen durante el proceso de formación a fin de establecer distintos perfiles de carga.
- ❖ Realizar las siguientes pruebas de desempeño a las baterías cargadas:
 - φ Capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas.
 - φ Capacidad de reserva.
 - φ Rendimiento en el arranque.
- ❖ Correlacionar los resultados obtenidos con los distintos perfiles de carga utilizados.
- ❖ Observar la influencia del ciclaje en la capacidad de reserva de las baterías.

- ❖ Relacionar el desempeño de las baterías con la temperatura máxima que alcanzan durante su formación.
- ❖ Calcular y correlacionar los factores de capacidad con el desempeño de las baterías y con los perfiles de carga empleados.
- ❖ Hacer el análisis de varianza de las pruebas de capacidad de reserva y capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas a fin de determinar el origen de las diferencias en los resultados.
- ❖ Correlacionar los resultados obtenidos en las pruebas de desempeño con los resultados de los análisis de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y cantidad de sulfatos en placas formadas.
- ❖ Calcular las incertidumbres asociadas a las mediciones con un límite de confianza del 95%.
- ❖ Determinar el perfil de carga acorde con las necesidades del laboratorio.

3. MARCO TEÓRICO

A continuación se desarrollan brevemente los conceptos que conciernen a la industria de baterías automotrices de plomo-ácido y las variables que influyen en la calidad del producto.

3.1. ELECTROQUÍMICA

La electroquímica comprende el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes.

La mayoría de los compuestos inorgánicos y algunos de los orgánicos se disocian al fundirse o cuando se disuelven en agua; es decir, sus moléculas se disocian en componentes cargados positiva y negativamente que tienen la propiedad de conducir la corriente eléctrica.

Todos los cambios químicos implican una reagrupación o reajuste de los electrones en las sustancias que reaccionan; por eso puede decirse que dichos cambios son de carácter eléctrico. Para producir una corriente eléctrica a partir de una reacción química, es necesario tener un agente oxidante, es decir, una sustancia que gane electrones fácilmente, y un agente reductor, es decir, una sustancia que pierda electrones fácilmente. Las reacciones de este tipo pueden entenderse con un ejemplo: el funcionamiento de una pila (Microsoft Corporation, 1999).

Una pila es un dispositivo que convierte la energía química en energía eléctrica. Consiste en la combinación de dos conductores eléctricos (electrodos), sumergidos en un electrólito. Cuando se cierra el circuito en una pila, por ejemplo, por medio de un alambre, los electrones se mueven del electrodo negativo al electrodo positivo originando el flujo de corriente eléctrica.

Dentro del electrolito la corriente es transportada por portadores positivos y negativos conocidos como iones (átomos o grupos de átomos cargados de electricidad). El electrodo en el cual tiene lugar la reducción química se denomina cátodo, mientras que en el que tiene lugar la oxidación química se denomina ánodo.

En las pilas galvánicas el cátodo es el electrodo positivo, y el ánodo el electrodo negativo. Sin embargo, cuando a una pila se le aplica corriente de un generador o de una fuente externa, la reducción se efectúa en el electrodo negativo y la oxidación en el positivo, y el sistema se denomina celda electrolítica. Ambos sistemas, pila galvánica y celda electrolítica, se denominan pilas primarias.

Existen sistemas en los cuales suceden ambos fenómenos. Los acumuladores, también conocidos como pilas secundarias, son pilas en las que al agotarse las sustancias activas que mediante la reacción en los electrodos producen energía eléctrica, se regeneran al pasar a través de ellas una corriente eléctrica externa. La reversibilidad de estas pilas secundarias no sólo es de los procesos químicos que se verifican en los electrodos, sino también mecánica puesto que las masas activas han de continuar adheridas a los electrodos al regenerarse en el proceso de carga (Babor, 1974).

3.2. LA BATERÍA DE PLOMO-ÁCIDO

La batería de plomo-ácido ha sido siempre el sistema de almacenamiento de energía electroquímico recargable más importante. Existen muchas razones que contribuyen a colocar a la batería de plomo-ácido en primer lugar, entre ellas:

- ❖ Los reactantes son sólidos a baja solubilidad.
- ❖ Las reacciones son altamente reversibles.
- ❖ La conductividad eléctrica es bastante alta.

En consecuencia, las propiedades físicas y químicas de la batería de plomo-ácido la convierten en un sistema de almacenaje de energía electroquímica eficiente (Berndt, 1993).

3.2.1. TEORÍA DEL DOBLE SULFATO

Gladstone y Tribe (Vinal, 1955) descubrieron que el sulfato de plomo se forma en ambas placas como parte del proceso de descarga. También descubrieron que el electrólito es más diluido durante la descarga debido a que se consumen dos equivalentes de ácido por cada Faradio generado, a la vez que se forman dos equivalentes de agua. Estos son los requerimientos de la teoría de doble sulfato. La teoría del doble sulfato se ilustra mediante la siguiente reacción:



La reacción de izquierda a derecha representa la descarga, y de derecha a izquierda la carga. El significado del término del “doble sulfato” se refiere al hecho de que el sulfato de plomo se forma tanto en la placa positiva (cátodo) como en la negativa (ánodo) durante el proceso de descarga, según las reacciones que se muestran a continuación (Vinal, 1955):



3.2.2. REACCIONES EN LAS PLACAS

La figura 1 muestra en detalle los procesos mediante los cuales se obtienen los productos al final de la descarga de acuerdo a la teoría de doble sulfato. En la placa negativa el proceso es relativamente simple; por cada ión de plomo que pasa de la superficie del electrodo a la solución, el electrodo adquiere dos cargas negativas. Los iones de plomo reaccionan con los iones sulfato (SO_4^{-2}), formando sulfato de plomo ($PbSO_4$). El sulfato de plomo es insoluble en el electrólito por lo que inmediatamente precipita sobre los electrodos.

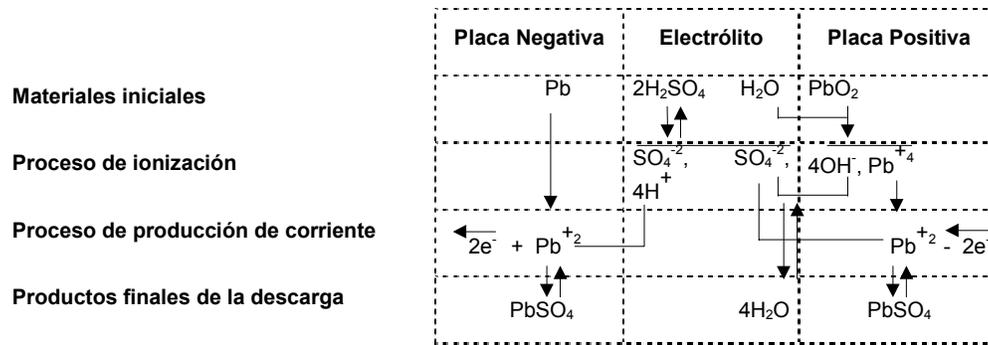
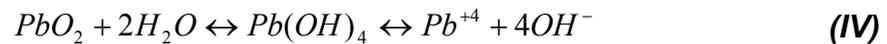


Figura 1. Reacciones de descarga.

El dióxido de plomo (PbO₂), aunque es insoluble en cantidades apreciables de ácido sulfúrico bajo condiciones ordinarias, puede pasar a la solución cuando la corriente fluye a través de la celda. Pequeñas cantidades de dióxido de plomo en presencia de agua se disocian en iones de plomo tetravalente (Pb⁺⁴) e iones hidróxido (OH⁻), de acuerdo con la ecuación:



El proceso de producción de corriente está asociado con diferencias de potencial en los electrodos, y depende, primero, del potencial de equilibrio de las reacciones de los iones, y segundo, de la concentración de los iones. En el electrodo positivo la reacción es:



A esta reacción le corresponde una diferencia de potencial de 1.75v. La disociación del electrólito ocurre de la siguiente manera:



Como último paso en el proceso de descarga, los iones de plomo se combinan con los iones sulfato para formar sulfato de plomo, que como se mencionó anteriormente es insoluble en el electrólito y se deposita en los electrodos según la siguiente ecuación:



La figura 2 muestra en detalle los procesos que ocurren en la celda de plomo-ácido cuando se suministra una corriente a la batería, así como los productos que se obtienen.

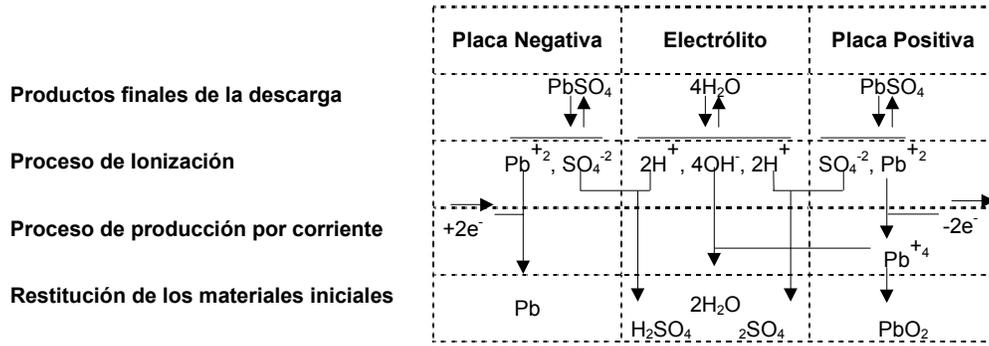


Figura 2. Reacciones de carga.

La reacción comienza con los productos de descarga, donde el sulfato de plomo en ambos electrodos pasa a la solución electrolítica y se disocia. El agua también se disocia tan rápido como las condiciones de equilibrio lo permiten. Los iones de plomo divalente en la placa negativa, la cual funciona ahora como el cátodo, absorben dos electrones neutralizando su carga y el plomo se deposita en estado sólido sobre el electrodo. Los iones de plomo divalente de la placa positiva o ánodo son forzados por la corriente de carga a ceder dos electrones, y cambian al estado tetravalente. Cada uno de éstos iones se une a dos iones oxígeno para formar dióxido de plomo, el cual se deposita en la placa. Los iones sulfato que se liberan en ambas placas se unen a dos protones (H⁺) para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Vinal, 1955).

3.3. ELECTRODOS DE REFERENCIA

Los cálculos termodinámicos aquí siempre se refieren a la celda electroquímica, en consecuencia, el voltaje que se deriva de la misma es la diferencia de voltaje entre dos electrodos. La diferencia de voltaje entre un electrodo y el electrolito, el potencial absoluto, no se puede determinar. El

denominado *potencial del electrodo* corresponde a una diferencia de voltaje medida con la ayuda de un electrodo de referencia.

El electrodo de referencia más usado en baterías de plomo-ácido consiste en una varilla de cadmio que se sumerge directamente en ácido sulfúrico. Una de las desventajas del electrodo de cadmio es que se disuelve gradualmente. En consecuencia, no puede usarse continuamente por períodos muy largos de tiempo. Para mediciones más precisas y continuas se utiliza el electrodo de mercurio/sulfato de mercurio.

3.4. LEY DE FARADAY

En 1834 Faraday formuló su ley fundamental, la cual expresa la relación entre la cantidad de la acción electroquímica y la cantidad de corriente que pasa a través de la celda.

La primera parte de esta ley establece que la magnitud de los efectos químicos que se producen en los electrodos con el flujo de una corriente eléctrica es directamente proporcional a la cantidad de corriente que atraviesa la celda. Esta ley establece una relación entre la corriente que produce la batería y la cantidad de material activo que ésta contiene. La segunda parte de la ley de Faraday establece que las cantidades de las sustancias que se liberan o consumen en la celda por la acción de una corriente eléctrica, son proporcionales a sus pesos equivalentes. Esta parte de la ley permite calcular con exactitud la cantidad de plomo, dióxido de plomo o ácido sulfúrico que toma parte en la reacción cuando una determinada cantidad de electricidad pasa a través de la celda. En consecuencia, la ley de Faraday permite comparar distintos tipos de baterías.

La cantidad de electricidad que libera un peso equivalente es el mismo para todas las sustancias e igual a 96500 coulombios. Esta cantidad denominada “Faradio” es la constante fundamental de la electroquímica.

3.5. ELEMENTOS DE LA BATERÍA DE PLOMO-ÁCIDO

Los elementos que componen una batería de plomo-ácido de uso automotriz se muestran en la figura 3.



Figura 3. Elementos que constituyen la batería de plomo-ácido.

Las *placas* están constituidas por rejillas que soportan los materiales activos. Entre cada pareja de placas se interpone un *separador*, inalterable por el ácido, que impide el contacto entre placas de polaridad opuesta, y todo el sistema se sumerge en el *electrólito*.

El conjunto de placas positivas-negativas y separadores constituye un *grupo*. En el grupo las orejas de las placas positivas se unen mediante un conector de plomo y las orejas de las placas negativas mediante otro conector de plomo. La batería se compone de 6 grupos conectados en serie a través de los orificios en los tabiques de la caja que los contiene.

La *caja* es de polipropileno para evitar el ataque del electrólito y se compone de seis vasos o celdas en las cuales se ubican los grupos. Posee orificios en su tapa que permiten el acceso del exterior con cada celda y el escape de los gases, como hidrógeno y oxígeno, que se generan durante la carga.

Los postes unen los *bornes* con el sistema en serie. Los bornes son los terminales eléctricos de la batería que permiten cerrar el circuito para el retiro o suministro de energía en forma de corriente eléctrica.

3.6. PROCESO DE MANUFACTURA DE BATERÍAS AUTOMOTRICES

En la figura 4, se muestran las etapas que conforman el proceso de manufactura de baterías automotrices de plomo-ácido en la planta Acumuladores Duncan C.A.. Posteriormente, se explican brevemente las mismas.

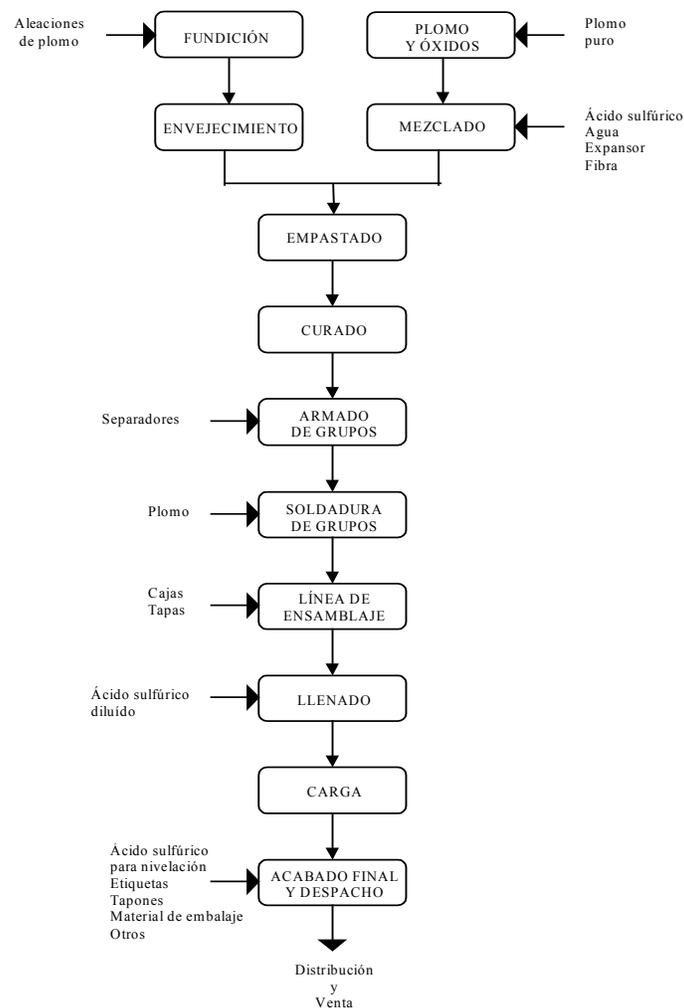


Figura 4. Diagrama del proceso de elaboración de baterías automotrices.

Fundición. En esta etapa se producen rejillas que permitan obtener una vida satisfactoria del acumulador. La función básica de la rejilla es dar soporte al

material activo y servir como conductor eléctrico durante la vida de la celda. Las rejillas se elaboran de aleaciones de plomo de acuerdo a las especificaciones del producto, por lo que pueden ser de plomo con calcio, antimonio, plata o estaño. Posteriormente, las rejillas se someten al proceso de **Envejecimiento**, en el cual se almacenan durante un período de 24-48 horas para permitir que su estructura mecánica se estabilice y obtener rejillas con la dureza deseada en los procesos de manufactura subsecuentes.

Plomo y Óxidos. En esta etapa el plomo puro se funde y se alimenta a un reactor, donde se mezcla con el aire provocando la reacción de oxidación del plomo. La formulación del óxido de plomo determinan la máxima utilidad del material activo de acuerdo con la vida requerida de la batería.

Mezclado. Las mezclas positiva y negativa poseen diferente formulación. Los materiales básicos que se requieren en las mezclas son: óxido de plomo, ácido sulfúrico, agua, fibra y expansor (placas negativas). La formulación inicial de la pasta también determina la máxima utilidad del material activo de acuerdo con la vida requerida de la batería.

Empastado. El departamento de empastado y las actividades propias del mismo representan una operación crítica en la fabricación de acumuladores. Aquí se elaboran las placas que constituirán posteriormente los electrodos de las celdas que componen las baterías, para ello la mezcla es aplicada a las rejillas en cantidades específicas de forma tal que la cantidad de óxido de plomo añadido durante el mezclado ha sido calculada para liberar una cantidad específica de energía eléctrica.

Curado. Al finalizar el proceso de curado, las placas deberán contener por lo menos un 98% de óxido de plomo y sulfato de plomo, así como un contenido de humedad inferior al 2%, garantizando placas duras, porosas y con una buena adherencia entre el material activo y la rejilla para que puedan ser manipuladas y procesadas con una mínima pérdida de material activo y en consecuencia asegurar larga vida al acumulador.

Armado de Grupos. Los grupos se componen de placas positivas y negativas e intercalando separadores entre ellas. La función básica del separador es actuar como aislante entre los electrodos positivo y negativo. Los separadores deben poseer adecuada fuerza mecánica y resistencia a la tracción para ser manipulados durante el proceso de ensamblaje. Una vez dentro de la celda, deben tener baja resistencia eléctrica en ácido, alta porosidad para permitir la migración ininterrumpida de los iones, un tamaño pequeño de poro para restringir el movimiento físico de las partículas de material activo y prevenir un corto circuito bajo el régimen de carga-descarga y alta resistencia a la oxidación por dióxido de plomo y por oxígeno liberado en la placa positiva (Gross, 1979).

Soldadura de Grupos. En esta etapa, las placas armadas son soldadas por sus orejas, formando las bandas, conectores y postes. La finalidad principal es soldar una banda común; las placas positivas en un extremo y la placas negativas en otro extremo de manera que al finalizar los grupos tengan dos polos: uno positivo y otro negativo.

Línea de Ensamblaje. Cada una de las cajas con grupos soldados pasan hacia la línea de ensamblaje, donde se les realizan las siguientes operaciones:

1. *Prueba de Continuidad:* ésta prueba se realiza con el fin de detectar cualquier corto circuito en alguno de los grupos que conforman las distintas celdas de la batería.
2. *Soldadura TTP:* se efectúa para realizar la soldadura de los conectores a través de los orificios en los tabiques de las cajas, los cuales deben estar respectivamente alineados y así formar una serie dentro de la batería.
3. *Prueba de Soldadura:* es una prueba de cizallamiento sobre la soldadura para la verificación de las conexiones efectuadas dentro de las baterías.
4. *Colocación y Sellado de Tapas:* es un proceso en el cual, la parte superior de la caja y la parte inferior de la tapa se calientan por medio

de una plancha hasta la temperatura adecuada para que el plástico sea fundido, luego ambos son unidos y mantenidos a presión el tiempo suficiente para garantizar el sellado.

5. *Soldadura de Bornes*: la caja se dirige a una máquina automática que posee dos sopletes que funden los postes y los bujes formando así los bornes de la batería.
6. *Prueba de Fuga*: ésta prueba consiste en suministrar aire en las celdas para comprobar que no existe fuga o escape interno o externo del electrólito.

Llenado. En esta etapa la batería se llena con ácido sulfúrico diluido de gravedad específica 1,225. Los acumuladores con electrólito, son llevados a las mesas de carga y conectados en serie para iniciar el ciclo de carga. El tiempo de carga y los regímenes de amperajes necesarios para formar las placas de los diferentes tipos de acumuladores, dependen básicamente de la cantidad de material activo que contengan.

Acabado Final y Despacho. Una vez que finaliza el tiempo estimado para la carga, las baterías se nivelan con ácido, se les colocan los tapones, se lavan con agua y se secan con aire a presión. Posteriormente se someten a la prueba de HRD, en la cual se revisa el funcionamiento de cada acumulador sometiéndolo a una descarga violenta de alto amperaje durante un lapso corto de tiempo. Superada esta prueba, se colocan las etiquetas de acuerdo al modelo y se imprime el serial correspondiente a la garantía que se le coloca. Finalmente, se colocan en paletas para su despacho (Duncan, 2001).

3.7. VARIABLES QUE INTERVIENEN EN LA MORFOLOGÍA DEL PRODUCTO

La producción exitosa de baterías requiere de especial cuidado tanto en la selección de materiales como de su fabricación, ya que ambos factores son determinantes en el producto final. Las propiedades físicas y químicas, son

cubiertas por especificaciones de manufactura, pero éstas no proveen todas las respuestas, por lo que juegan un papel importante la práctica y la experiencia (Vinal, 1955).

El comportamiento de los electrodos en la batería de plomo ácido está determinado principalmente por la masa activa, cuyas propiedades dependen de la estructura de las placas en sí, por lo que es importante considerar las principales propiedades del material activo.

Las relaciones entre el óxido de plomo y las placas formadas no se conocen con certeza y son realmente complejas, sin embargo se observa que las características del óxido de plomo influyen en los parámetros internos de los electrodos (Bode, 1977).

3.7.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PASTAS

Durante la elaboración de las pastas, se forma sulfato básico de plomo y se libera una cantidad considerable de calor. El sulfato de plomo actúa como pegamento otorgando a las placas la firmeza necesaria para su manipulación en las próximas etapas. Además, expande la pasta, lo cual posee un efecto importante en las características de la batería durante su operación subsecuente. Una pequeña expansión se traduce en dureza y en placas más densas. Por otra parte, una expansión demasiado grande puede causar el derramamiento del material activo y en consecuencia, acortar la vida útil de la batería.

Es posible hacer muchas variaciones en la preparación y aplicación de la pasta. Cambios en las características físicas y químicas de los óxidos, el porcentaje de plomo rojo presente, la temperatura y concentración del ácido sulfúrico, el tiempo de mezcla, el tratamiento de la placa durante y después del proceso de empastado, y la humedad atmosférica son algunas de las condiciones que afectan el producto final.

La cantidad de ácido sulfúrico en solución determina la cantidad de sulfato básico de plomo formado y en consecuencia la expansión de la pasta. Una ligera

expansión podría traducirse en un incremento en la capacidad de las placas positivas (Vinal, 1955).

Ciertas características son importantes después de la conversión del polvo de óxido de plomo a pasta; éstas son las relativas a los poros de los electrodos: porosidad total, distribución de los poros, y diámetro promedio del poro. La densidad de la pasta debe ser controlada, ya que determina el suministro teórico y la capacidad útil de la batería.

El proceso de curado consiste en transformar las placas aún húmedas provenientes del proceso de empastado en placas secas, libres de grietas, con suficiente dureza y adhesión del material activo a la rejilla. El proceso de curado ocurre en dos etapas: pérdida de agua por contracción de las placas y formación de poros en las placas.

El curado es una parte importante en la manufactura, ya que si no se lleva a cabo adecuadamente, la capacidad y en especial la expectativa de vida son adversamente influenciadas.

3.7.2. REACCIONES QUÍMICAS DURANTE LOS PROCESOS DE MEZCLADO Y CURADO

Cuando el mezclado se realiza a bajas temperaturas se forma sulfato tribásico. Éste debería descomponerse a 100°C, pero absorbe óxido de plomo adicional y libera agua alrededor de 70°C siempre y cuando la temperatura de la pasta aumente lo suficiente durante un largo período. Este proceso no solo ocurre durante la preparación de la pasta sino también durante el curado y podría continuar durante la formación. Cuando el material activo posee cantidades apreciables de sulfato tetrabásico, el proceso de formación se dificulta y tiende a formar una especie de lodo. La pasta siempre contiene óxido de plomo sin reaccionar y el plomo metálico es lentamente oxidado durante todo el proceso de mezclado y curado. También puede formarse hidrato blanco (hidrocerusita) y óxido de plomo rómbico. Una vez que finaliza el proceso de curado el plomo debe haber sido oxidado hasta que el contenido de plomo residual sea inferior al 5%. Un

contenido de plomo superior al 5% podría causar dificultades durante la formación de las placas positivas.

Durante las etapas iniciales de la formación de sulfato, los componentes no son identificables a través de rayos X. Los primeros cristales son semillas, cuyo tamaño es menor a $10\mu\text{m}$ por lo que corresponde al estado amorfo durante la difracción de rayos X. Las líneas de rayos X para el sulfato tribásico aparecen mucho después de la recristalización, este proceso denominado maduración continúa en el sulfato tribásico durante el curado hasta que los cristales pueden ser vistos a nivel microscópico y las partículas coloidales casi desaparecen.

Después del proceso del mezclado la pasta contiene los siguientes componentes: óxido de plomo sin reaccionar (tetragonal) y óxido de plomo formado (rómbo), sulfato tribásico, sulfato tetrabásico y plomo metálico en menor cantidad al valor inicial. Después del curado los cristales están mejor formados y el plomo metálico es oxidado hasta una pequeña cantidad o contenido residual de plomo. La formación de carbonato básico de plomo ocurre como una reacción colateral. En ésta, los reactivos alcalinos de los materiales activos sin formar absorben dióxido de carbono (CO_2) del ambiente para formar carbonatos básicos de plomo. Este proceso ocurre rápidamente en los hornos de curado. La profundidad de la penetración del dióxido de carbono en las placas es relativamente pequeña, y depende de la porosidad y del contenido del agua en la placa.

La formación del carbonato contribuye a la fuerza mecánica del material activo en la placa. El agua se consume en la formación del carbonato básico y en el secado de la superficie de las placas, el cual permite que las placas sean almacenadas.

El carbonato normal de plomo (PbCO_3) es conocido como mineral de cerusita cristalizado en la forma rómbo. El producto de solubilidad p^*K_{ps} es igual a 13,5. Ésta se incrementa con la presencia de dióxido de carbono y forma bicarbonato. La transformación al estado sólido del carbonato básico

($2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$), denominado plomo blanco o hidrocercusita, comienza alrededor de los 30°C en solución acuosa.

Las superficies de placas empastadas contienen grandes cantidades de carbonato. Durante la absorción de dióxido de carbono el agua también se liga debido al carbonato básico de plomo, $\text{Pb}(\text{OH})_2\cdot 2\text{PbCO}_3$, provocando que la superficie se seque más rápidamente, y facilita su apilamiento sin que se peguen unas con otras; sin embargo, el carbonato impide la formación. Una pequeña cantidad de carbonato podría estar presente en las placas después de muchos ciclos (Bode, 1977).

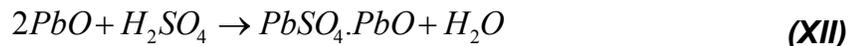
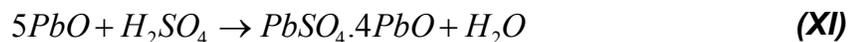
3.7.3. EFECTOS DEL CALOR EN EL MEZCLADO

La temperatura en el proceso de mezclado afecta la composición de la mezcla. La formación de sulfato tetra básico comienza alrededor de los 70°C . Un incremento en la temperatura ocurre como resultado en los cambios de entalpía de las reacciones químicas y el calor de fricción. Las reacciones principales que ocurren durante el proceso de mezclado son las siguientes (Bode, 1977):

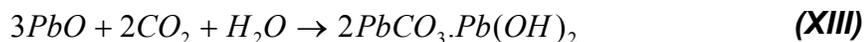
1. Oxidación del plomo metálico,



2. Neutralización del óxido de plomo con ácido sulfúrico,



3. Formación de hidróxidos e hidratos,



3.8. EL PROCESO DE FORMACIÓN

La corriente inicial que pasa a través de la batería “forma” en las placas dos compuestos diferentes de plomo que en conjunto tienen un voltaje nominal de 2 voltios por celda cuando son inmersos en ácido sulfúrico.

Una vez que la batería se forma puede ser descargada y recargada, pero esto nunca revierte el proceso químico que ocurre durante la carga inicial, por lo que la batería no requiere ser formada una segunda vez.

Durante la formación, se produce dióxido de plomo (PbO₂) en las placas positivas. El dióxido de plomo es de color marrón, muy poroso y estable. Éste puede ser expuesto al aire y al calor sin que ocurra cambio aparente en el material. En la placa negativa se forma plomo esponjoso (Pb). El término "plomo esponjoso" se deriva de la alta condición porosa del material. La placa negativa es gris y es puro plomo elemental. En el estado esponjoso, el plomo es altamente reactivo y podría combinarse rápidamente con el oxígeno del aire.

Existen diversas formas para suministrar la carga inicial a las baterías: carga seca y carga húmeda. La elección depende de la manera en la cual la baterías son comercializadas y de los costos.

Durante el proceso de carga seca las placas se forman en un tanque y posteriormente se secan. La más frecuente, carga húmeda, consiste en ensamblar la batería, y formar las placas en la caja en la cual serán operadas. A continuación, se explicará el proceso de carga húmeda por ser el proceso que se utiliza para la formación del material activo en baterías automotrices de plomo-ácido.

3.8.1. CARGA HÚMEDA

Existen diversas formas de realizar el proceso de formación. La primera, se denomina formación en “*un paso*” o en una etapa. Se denomina en un paso,

porque la batería ensamblada es llenada con electrólito de gravedad específica bastante fuerte, de forma tal, que la gravedad específica cuando finaliza el proceso de formación provee la fuerza necesaria durante operación. La segunda, es la denominada formación en “*dos pasos*”, en este método la batería se llena con electrólito de baja gravedad específica y cuando el proceso de formación finaliza, el electrólito de formación se reemplaza con otro de mayor gravedad específica que provee la fuerza durante la operación.

Durante la carga húmeda deben considerarse los siguientes aspectos:

- ❖ *Las baterías deben llenarse con el ácido apropiado según el método a ser utilizado:* en el método de formación en un paso la gravedad específica del ácido a emplear podría ser aproximadamente de 1,210; en la formación en dos pasos el primer ácido de llenado podría estar aproximadamente en 1,080.
- ❖ *Existen algunos debates acerca de cuál debe ser el valor máximo de temperatura:* generalmente, un rango de temperatura entre 40-50°C se considera óptimo. Valores de temperatura superiores a 75°C pueden causar daños internos y probablemente reducir la vida útil de la batería (Batteries International, 1995).

3.8.2. CICLOS DE CARGA-DESCARGA INICIALES

En placas formadas, la dureza de las mismas es tan importante como su composición química. Adicionalmente, la masa activa debe tener una estructura porosa y una gran superficie interna. Los parámetros incluidos en la determinación de la masa activa formada son:

- ❖ Composición química,
- ❖ Relación de α -PbO₂ a β -PbO₂,
- ❖ Porosidad,
- ❖ Distribución de los poros,

- ❖ Diámetro promedio del poro,
- ❖ Superficie interna, y
- ❖ Morfología de los cristales.

Estos factores no son independientes uno de otro, y pueden ser considerados como función de los parámetros externos de formación, como lo son: temperatura del electrolito, concentración del ácido de formación, y densidad de la corriente de formación.

Los primeros dos factores cambian con el tiempo, dependiendo del método de manufactura. La corriente total que se suministra durante la formación se encuentra entre 350-600 Ah/kg para el material activo positivo, lo que corresponde a 150-250% del valor teórico (241 Ah/kg PbO_2). Estos valores aplican para densidades de corriente de formación entre 30 y 100 A/m^2 , y períodos de formación alrededor de 20 h.

Para que el proceso de carga sea eficiente deben tomarse en cuenta ciertos aspectos:

- ❖ La sobreformación causa debilidad y fácil desgaste del material activo de las placas positivas, que pueden ocasionar cortos circuitos durante la operación. El material activo de las placas negativas no es sensible a sobreformación.
- ❖ Alta densidad de la pasta ($>4.2 \text{ Kg/L}$) y alta corriente de formación tienen en general efectos perjudiciales en el desempeño de las placas positivas. Baja densidad de la pasta ($<3.9 \text{ Kg/L}$) produce placas menos estables que tienden a sedimentar durante el ciclaje (Bode, 1977).
- ❖ Demasiada masa en las placas negativas empastadas puede provocar la formación de vejigas o ampollas en su superficie.

- ❖ Un contenido muy alto de plomo sin oxidar al final del curado produce deformaciones en las placas y con frecuencia promueve la pérdida de secciones enteras de material y escamación de la misma.
- ❖ La temperatura del ácido de llenado no debe exceder 52°C, y la temperatura al comenzar la carga no debe exceder los 65°C, debido a que altas temperaturas durante el proceso de formación podrían ocasionar deterioro en las placas.
- ❖ Altas temperaturas durante el proceso de formación son indicio de que la densidad de corriente empleada es muy alta por lo que se está perdiendo energía en forma de calor. Altas temperaturas producen la corrosión de las placas positivas y deterioran el expansor en las placas negativas.
- ❖ La densidad del ácido de llenado varía con los diferentes tipos de baterías debido a que poseen distintas relaciones entre cantidad de material activo en la celda y el volumen total de la celda.
- ❖ La corriente es usada más eficientemente a bajas tasas, lo cual es deseable para formar placas delgadas. En general, es razonable usar 20-50 A/m² (Vinal, 1955).
- ❖ La carga adecuada de corriente podría depender del tipo de placa, de su espesor y de la temperatura. Para los tamaños más comunes de placas automotrices la corriente que se especifica es usualmente de 0.75-1.5 A por placa positiva.
- ❖ Es recomendable proporcionar descansos de 2-4 horas cuando la corriente de suministro es eliminada o reducida drásticamente. Esto es necesario para mejores resultados en las placas positivas y evitar el desprendimiento del material activo.

La tabla 1 muestra de forma comparativa las ventajas y desventajas de los métodos de formación en un paso y en dos pasos (Orsino, 1986).

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la formación en un paso y en dos pasos.

Método de Formación	Ventajas	Desventajas
Un paso	Requiere solo una operación de llenado. No requiere equipo de vaciado. Menor corrosión en áreas circundantes. Requiere menor protección para los operadores.	Requiere más tiempo por batería. Requiere más circuitos de carga. Requiere mayor espacio físico. Las baterías presentan un desempeño eléctrico 10-15% menor con respecto a las formadas en dos pasos.
Dos pasos	Requiere menos tiempo por batería. Requiere menos espacio físico. Las baterías presentan un desempeño eléctrico óptimo.	Requiere mayor cantidad de ácido. Requiere equipos para el vaciado y para el segundo llenado. Mayor corrosión de las estructuras físicas. Requiere mayor protección para los operadores.

3.8.3. PROCESOS QUÍMICOS DURANTE LA FORMACIÓN

Los componentes principales de las placas sin formar son el óxido de plomo tetragonal (α -PbO), el sulfato tribásico y sulfato tetrabásico de plomo. Adicionalmente, las placas contienen pequeñas cantidades de óxido de plomo en la modificación rómbica (β -PbO), minio (Pb_3O_4), plomo metálico (Pb), carbonato básico de plomo o hidrocerusita y aditivos orgánicos e inorgánicos.

La penetración del ácido en las placas toma lugar en dos etapas. En la primera, los espacios vacíos o poros se llenan por fuerzas capilares. El ácido, reacciona con el óxido en la superficie de la placa, por lo que en el interior penetra agua o ácido diluído. Este proceso ocurre rápidamente y es retardado por el escape de aire y, eventualmente dióxido de carbono. Durante la segunda fase, comienza la difusión del ácido hacia el interior de las placas.

Una parte de la masa se convierte en sulfato como consecuencia del tiempo de inmersión. Por tanto, durante los procesos de difusión debe considerarse el impedimento a la difusión que resulta de la obstrucción de los poros debido al incremento en el volumen cuando el óxido se transforma en sulfato. La disminución en la concentración del ácido cerca de las placas causa el mismo efecto, especialmente cuando las celdas se forman en sus cajas, debido a que la cantidad de electrolito se encuentra limitada.

La región llena de agua siempre se encuentra en el centro de la placa, en el cual, al igual que la pasta posee un pH en el rango de 9-10. El material sin formar se convierte completamente a sulfato cuando el período de inmersión es mayor a 10 horas. La conversión disminuye el pH en el centro de la placa a 5.

A temperaturas elevadas, los procesos de recristalización producen cristales gruesos de sulfato que dificultan la carga. Aunque el tiempo de inmersión disminuye a medida que aumenta la concentración de ácido, la formación de sulfatos continúa durante la carga. El ácido sulfúrico es liberado en ambas placas durante la formación. En las primeras etapas este ácido liberado reacciona para formar sulfato de plomo. El ácido adicional proveniente del electrolito se moviliza por difusión. La transferencia de iones, durante el flujo de corriente, produce cambios en la concentración según la polaridad del electrodo.

Las figuras 5 y 6 ilustran el proceso de formación en tanques o por el método de carga seca con ácido de gravedad específica de 1,060 (Bode, 1977).

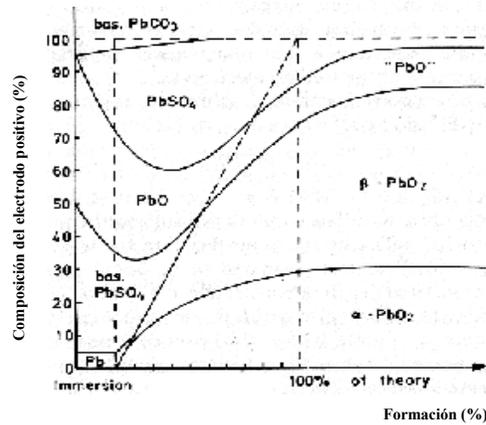


Figura 5. Cambios en la composición del electrodo positivo durante la formación en función del porcentaje de formación.

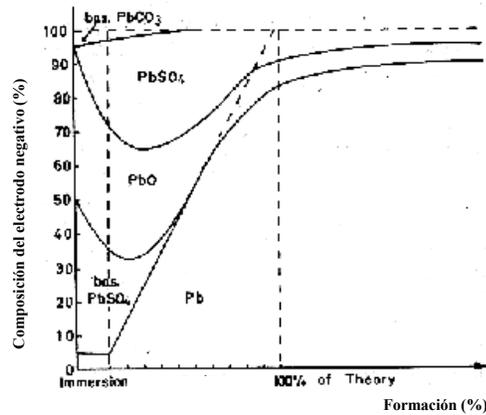


Figura 6. Cambios en la composición del electrodo negativo durante la formación en función del porcentaje de formación.

En ambas figuras, se observa como los materiales activos (dióxido de plomo y plomo esponjoso en los electrodos positivo y negativo, respectivamente) comienzan a formarse al finalizar el proceso de inmersión, es decir, con el suministro de corriente. Adicionalmente, las cantidades de los mismos aumentan conforme progresa la formación. La figura 7 (Bode, 1977), muestra los cambios en la densidad de ácido y la temperatura como consecuencia de los cambios químicos que se suceden en la celda.

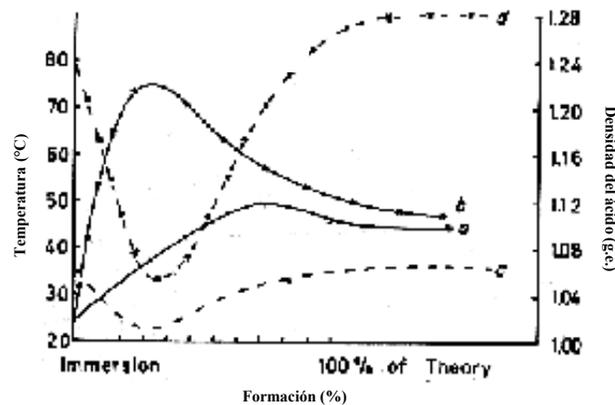


Figura 7. Comportamiento de la temperatura (a, b) y de la densidad del ácido de formación (c, d) en función del porcentaje de formación por el método de carga seca (a, c) y por el método de carga húmeda (b, d).

Se observa, que la tendencia de la temperatura es inversa a la de la densidad del ácido, y que durante la formación por el método de carga húmeda se obtienen valores más altos de ambos parámetros.

La formación del sulfato de plomo promedio en la celda ocurre a expensas del óxido y el sulfato tribásico. Esto continúa mas allá de los procesos de inmersión y es mayor en la placa positiva debido a la transferencia (Bode, 1977). En el electrodo negativo, el único producto de la reacción es plomo esponjoso. Dependiendo de la densidad de corriente, un valor superior a los tres cuartos de la corriente produce plomo. La corriente remanente produce hidrógeno, especialmente en el fin de la formación. La formación emplea de 1,5 a 2,5 veces la corriente teórica. El contenido de plomo se incrementa mucho más lento al alcanzar el fin de la formación. La formación del plomo comienza en la rejilla en contacto con el ácido. La reacción se extiende rápidamente sobre la masa entera para formar agujas correspondientes a sulfatos básicos. Las placas negativas formadas contienen, además de plomo metálico, pequeñas cantidades de sulfato de plomo y óxido de plomo sin reaccionar.

En el electrodo positivo se encuentran presentes, como productos de reacción, ambas modificaciones de dióxido de plomo, aunque no estén distribuidas

uniformemente a través de todo el material. La composición química del material formado varía muy poco para valores superiores a 1,2 veces la corriente teórica. Durante el período inicial de la formación crecen cristales de β -PbO₂ en las cercanías de las costillas de la rejilla, y luego se convierten en largos cristales.

3.8.4. ESTRUCTURA DE LA MASA ACTIVA

La masa activa comprende las sustancias que constituyen los electrodos de la celda de reacción, por ello es de vital importancia conocer sus principales características. A continuación, se mencionan los parámetros que influyen en la estructura y morfología de la masa activa.

3.8.4.1. PLACAS POSITIVAS

El volumen vacío de la masa formada se determina, como una primera aproximación, a partir del volumen vacío de la masa sin formar, el cual depende de la cantidad de agua en la mezcla y de la contracción de la pasta durante el proceso de curado. La cantidad de agua requerida para proveer plasticidad y la subsecuente contracción es función de la cantidad de ácido sulfúrico. Esto indirectamente determina la porosidad de la masa formada.

Por el contrario, la estructura y la composición de la masa activa depende de los parámetros de formación. Con la disminución en la temperatura, la densidad de ácido se incrementa, y a determinada densidad de corriente, se observa que el diámetro del poro y la cantidad de α -PbO₂ disminuye a pesar de que el área de la superficie interna se incrementa. Al parecer, el contenido de PbO₂ alcanza un máximo con respecto a la densidad de ácido, pero no con respecto a la temperatura y a la densidad de corriente.

Este comportamiento se explica al suponer que la morfología de los cristales durante los procesos de formación determinan la distribución promedio del poro y la estructura de la superficie. A altas concentraciones de ácido, para valores de gravedad específica superiores a 1,200, a una determinada densidad de corriente y bajas temperaturas de formación, crecen rápidamente muchas

semillas de cristales. Los pequeños cristales se depositan en el esqueleto del sólido y traen como consecuencia una gran superficie interna, y una reducción en la sección transversal de los poros. En el otro extremo, al cambiar los parámetros externos, se forman cristales grandes con pequeña superficie interna y sin cohesión, que permiten la formación de espacios vacíos o poros.

Se espera que el contenido de PbO_2 determinado analíticamente no exceda al 90%. Con excepción de pequeñas cantidades de sulfato de plomo, la masa se forma completamente. La tabla 2 (Bode, 1977), muestra los parámetros internos de la masa activa positiva en el proceso de formación para las composiciones y formulación siguientes:

→ Polvo de óxido de plomo	Fracción de plomo: 0,31
→ Mezclado	Fracción de ácido sulfúrico: 0,06 Fracción de agua: 0,185 Densidad: 8,10 Kg/l
→ Pasta	Contenido de agua antes del empastado: 0,175 Valor de agua a la densidad máxima: 0,13 Densidad de la pasta: 4,11 Kg/l
→ Curado	8 horas a temperatura ambiente bajo una manta para conservar humedad 8 horas en una cámara de secado a 90°C
→ Después del curado	Volumen vacío: 0,143 l/Kg Encogimiento observado: 11% Encogimiento máximo calculado: 15% Contenido de plomo: 0,05 Área de superficie BET: 1,5 m ² /g

Tabla 2. Dependencia de los parámetros internos en la masa activa positiva en los procesos de formación para una fórmula dada.

(1)	(2) ^a	(3) ^a	(4) ^a	(5) ^a	(6) ^a	(7)	(8)
Parámetro	Volumen específico vacío (l/kg)	Diámetro promedio de poro (μm)	Cantidad de PbO ₂ en la masa (%)	Cantidad de α-PbO ₂ del total PbO ₂ (%)	Área de superficie BET		
					Después de la formación (m ² /g)	Después de 6 ciclos (m ² /g)	Después de 50 ciclos (m ² /g)
Temperatura^b (°C)							
20	0,128	0,7	82	12	6,5	8,0	6,1
40	0,126	1,2	92	27	4,0	7,0	6,2
55	0,132	1,8	90	30	3,0	5,7	5,6
70	0,136	2,0	94	25	2,2	4,3	4,8
Densidad del ácido^c (gravedad específica)							
1,005	0,110	2,0	89	37	3,7	6,3	6,0
1,030	0,122	1,2	86	30	3,9	5,2	5,6
1,060	0,126	1,2	92	27	4,0	5,8	5,5
1,120	0,125	1,0	89	10	4,7	7,4	5,4
1,290	0,116	0,3	82	5	8,5	6,7	7,5
Densidad de corriente^d (A/m²)							
37	0,126	1,4	93	33	2,2	5,7	6,0
74	0,126	1,2	92	27	4,0	5,6	5,5
175	0,130	0,9	81	18	5,5	8,5	5,8
370	0,116	0,7	84	15	7,4	7,5	5,4

^a Las medidas (2) a (6) se toman inmediatamente después de la formación.

^b Gravedad específica del ácido: 1,060; densidad de corriente: 74 A/m².

^c Temperatura: 40°C; densidad de corriente: 74 A/m².

^d Temperatura: 40°C; gravedad específica del ácido: 1,060.

La relación α -PbO₂/ β -PbO₂ influye en la capacidad de las placas. La cantidad de la modificación α aumenta a medida que aumenta la temperatura, y disminuye cuando aumenta la densidad de ácido. El tamaño de los cristales de α -PbO₂ es independiente de la temperatura y de la densidad de ácido, mientras que el tamaño de los cristales de β -PbO₂ depende fuertemente de la temperatura y de la densidad del ácido.

Cuando el contenido de sulfatos en la pasta se incrementa la cantidad de α -PbO₂ disminuye. La composición química no es el único factor decisivo en la relación α -PbO₂/ β -PbO₂. La carencia de ácido debido a baja porosidad, ácido de formación diluido, alto contenido de PbO sin reaccionar, o una capa densa de sulfato que cubre la superficie de la placa, induce la formación de α -PbO₂. Las dos modificaciones poseen distinta capacidad útil. Su capacidad de carga también es distinta. La contribución de la modificación α a la capacidad de la batería para ceder energía eléctrica se atribuye a compactación y aislamiento por capas de sulfato de plomo, lo cual no ocurre tan frecuente en la modificación β . La relación de la capacidad útil α : β es aproximadamente 1:2.

La formación de las placas positivas debe ocurrir a temperaturas elevadas, alrededor de 40°C. Bajas temperaturas, alrededor de los 20°C, se traducen en una formación incompleta y bajas capacidades iniciales. A altas temperaturas, por ejemplo 70°C, las placas formadas tienen tendencia a formar sedimentos durante la formación.

De acuerdo a la experiencia, la densidad del ácido debe corresponder a un valor medio de la gravedad específica entre 1,100-1,200, pero no inferiores a 1,060. Altas densidades de ácido, con valores de gravedad específica superiores a 1,240, son desfavorables, mientras que altas densidades de corriente son ventajosas para una alta capacidad inicial y requieren tiempos cortos de formación. Sin embargo, densidades de corriente excesivamente altas traen como consecuencia un bajo contenido de dióxido de plomo y en consecuencia baja capacidad inicial, lo cual podría contrarrestarse con el incremento considerable en

el factor de formación, sobre 1,8. Bajas capacidades iniciales usualmente se incrementan después de algunos ciclos, pero con cierta tendencia prematura al desprendimiento de la masa activa.

3.8.4.2. PLACAS NEGATIVAS

Las condiciones eléctricas para la formación y la determinación de la capacidad son las mismas que para las placas positivas. El cambio inicial de volumen durante la formación es similar al cambio de volumen de las placas positivas. El incremento de volumen del sólido debido a la formación de sulfato se ve compensado por una disminución en el volumen de los poros, por tanto el volumen total de la placa se mantiene constante. Sin embargo, la contracción que toma lugar en las placas negativas es de 0,25. Por lo tanto, durante la formación ocurre una disminución en la sustancia sólida de la masa negativa, que depende ligeramente del contenido de sulfato, a la vez que se incrementa el volumen del poro. Un leve incremento al final del período de formación provoca un incremento en el volumen aparente y en consecuencia, en el volumen vacío.

La distribución de los poros cambia considerablemente después de pasar a través del contenido más alto de sulfato. El significado del diámetro de poro en la placa formada depende de las condiciones de formación y alcanza valores entre 4-5 μm con un espectro relativamente reducido de los poros. La superficie interna y el diámetro del poro se mantienen constantes dentro de los límites de precisión experimental durante los ciclajes subsiguientes. Por el contrario, ocurre un fuerte aumento de la masa durante la carga y la descarga.

Cuando no se añaden aditivos a la mezcla el volumen total casi no cambia, pero la capacidad disminuye debido a que la masa activa forma grandes cristales que son difíciles de descargar, o bien no se pueden descargar en totalidad. La expansión se debe al uso de aditivos y no a los parámetros de formación. Así, la expectativa de vida de las celdas es mayor cuando las placas se expanden lentamente (Bode, 1977).

3.8.5. MORFOLOGÍA DE LA MASA ACTIVA

La apariencia microscópica del material activo puede variar considerablemente debido a los distintos parámetros que influyen en la apariencia de los cristales cuando la sustancia precipita. Sin embargo, las condiciones de carga/descarga así como la edad de la batería influye en la morfología del material activo.

3.8.5.1. PLACAS POSITIVAS

La figura 9 (Bernt, 1993), muestra la estructura del material activo cargado para un nuevo electrodo, es decir, sin que haya sido sometido a ciclos de carga/descarga.

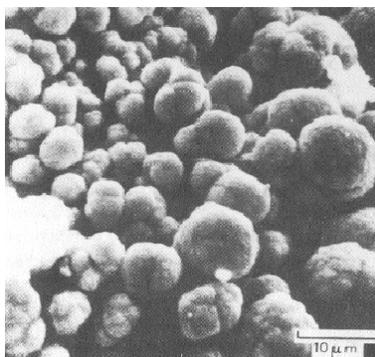


Figura 8. Electrodo positivo cargado, apariencia de la superficie del material activo (PbO₂).

La estructura de la pasta está formada por conglomerados porosos. Alrededor del 50% del volumen es ocupado por dióxido de plomo, el otro 50% se encuentra ocupado por los poros. Una gran cantidad de microporos produce gran área de superficie.

En el material activo del electrodo positivo se presentan dos polimorfismos del dióxido de plomo, α -PbO₂ y β -PbO₂. La modificación α se genera bajo condiciones alcalinas, es decir, aquellas partes de la placa donde la superficie del material activo presenta limitaciones en cuanto al acceso de ácido durante el proceso de formación. Cuando la batería es descargada y cargada nuevamente

sólo se forma la modificación β , debido a la condición ácida de la placa en la cual el ácido sulfúrico ha podido penetrar en toda la superficie y en los poros de la misma. Por esta razón el contenido de α decrece con el número de ciclos de descarga/carga, especialmente para casos con alto contenido inicial de α -PbO₂.

Las placas que contienen mucho α -PbO₂ muestran una reducida capacidad inicial, la cual aumenta gradualmente de acuerdo a la conversión de α -PbO₂ a β -PbO₂. Experimentos más recientes indican que la estructura de los conglomerados, la cual puede ser influenciada por los procesos de formación, es importante para el ciclo de estabilidad. La apariencia típica del electrodo descargado, positivo o negativo, se muestra en la figura 10 (Bernt, 1993), los cristales son sulfato de plomo (PbSO₄).

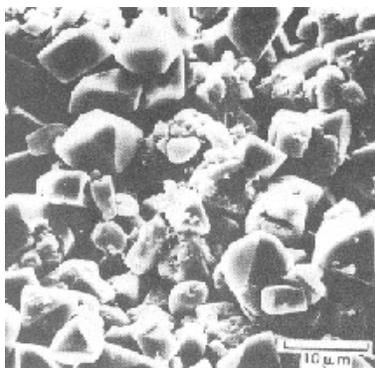


Figura 9. Electrodo positivo o negativo descargado, apariencia de la superficie del material activo (PbSO₄).

Altas tasas de descarga causan la transformación del material activo sólo a nivel superficial, debido al proceso de difusión limitado. Por esta razón, altas tasas de descarga significan menor esfuerzo del material activo y en consecuencia, menor deterioro.

Comparando las figuras 9 y 10, se observa como cambia el material activo en el electrodo cuando es cargado o descargado. Este cambio es consecuencia del mecanismo de disolución en el electrodo de reacción. El material activo es disuelto y precipitado como un nuevo componente. Es obvio, que después de una

conversión profunda de esta clase, es difícil invertir esta reacción completamente y por tanto restablecer la estructura inicial del material activo. La conversión está relacionada con descargas profundas a bajas tasas; por esta razón, repetidas descargas profundas son perjudiciales para el material activo y existe una fuerte relación entre la profundidad de la descarga y el número de descargas que pueden ser realizadas con la batería.

El material activo del electrodo positivo es propenso a pérdidas por esfuerzo mecánico cuando la batería se somete a repetidos ciclos de descarga/carga. Esto se debe a los procesos alternados de disolución y precipitación que convierten la estructura aglomerada, que se muestra en la figura 9 en una acumulación de finos cristales. Así, el material activo se degrada y parte de éste cae de la placa en forma de finas partículas. Este proceso es llamado “desprendimiento”.

El desprendimiento del material activo positivo trae como consecuencia una disminución del factor de uso con el incremento de los ciclos; esto se debe a un incremento gradual de la resistencia óhmica, causado por cambios químicos principalmente en la región que conecta las partículas individuales del material activo. La estructura de las regiones que conectan las partículas del material activo se encuentra afectada en gran parte por las condiciones de carga, debido a que estas regiones se restablecen durante los procesos de carga. Por esta razón, es comprensible que las condiciones de carga sean importantes para la estabilidad del material activo, y que en muchos casos, después de una falla por decaimiento prematuro, se obtenga la capacidad máxima con un procedimiento apropiado de carga/descarga.

A menudo, se observa la formación de una capa de sulfato de plomo (PbSO_4) entre la rejilla y el material activo al mismo tiempo que la capacidad disminuye. En vista de esto, la aparición de ésta capa podría indicar la fase final del proceso. Cuando la reacción de carga/descarga se restringe al área cercana a la superficie de la rejilla, descargas profundas ocurren en esta parte del material activo produciendo la sulfatación.

3.8.5.2. PLACAS NEGATIVAS

Los cristales metálicos de plomo crecen de recarga a recarga y producen una disminución de la capacidad a causa del área reducida de la superficie verdadera. Los aditivos requeridos por el material activo negativo son denominados *expansores*, debido a que aumentan la porosidad del material activo expandiendo el área de la superficie del electrodo de plomo. En general los expansores se añaden en proporciones menores al 1% en peso (Bernt, 1993). La apariencia típica del material activo en el electrodo negativo se muestra en la figura 11 (Bernt, 1993).

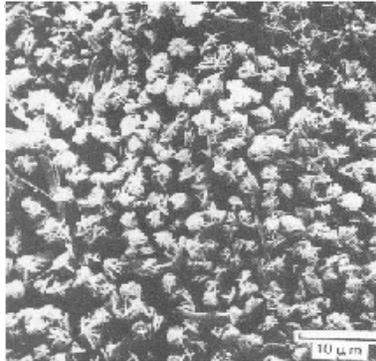


Figura 10. Electrodo negativo cargado, apariencia de la superficie del material activo (Pb).

Estudios microscópicos de las placas negativas muestran que en el comienzo de la descarga se forma una cubierta de sulfato de plomo en el contorno de las agujas de plomo. Con el transcurso de la descarga, los cristales de sulfato crecen y se transforman en cristales compactos. En esta clase de descarga, ciertas partes de las placas permanecen aisladas y cubiertas, y no pueden ser profundamente descargadas.

Si la descarga es discontinua, la capacidad de las placas negativas no permanece constante cuando se cambia de alta a baja densidad de corriente. Las placas positivas no son sensibles a este proceso debido a que la superficie interna es diferente para tiempos largos (Vinal, 1955).

3.8.6. EVALUACIÓN DE LA MASA ACTIVA

La evaluación de la masa activa requiere la determinación de los parámetros eléctricos de las baterías. Para ello, se emplea la siguiente clasificación:

- ❖ Celdas y baterías como unidad técnica.
- ❖ Masas activas y placas como componentes.

La forma para evaluar cada grupo es diferente, aunque en ambos casos la influencia de los parámetros externos en las propiedades eléctricas sea la misma. Como parámetros externos se consideran:

- ❖ Capacidad.
- ❖ Voltaje.
- ❖ Aceptación de carga y aceptación de corriente.
- ❖ Retención de carga y autodescarga.
- ❖ Expectativa de vida durante ciclaje.

Es necesario establecer una relación entre las condiciones de las pruebas y la estructura interna de las masas activas, ya que ésta determina la capacidad. Por tanto, la relación entre los requerimientos y la estructura interna de la masa activa o placas puede ser optimizada por principios básicos en lugar de emplear métodos empíricos. Adicionalmente se deben considerar los aspectos económicos y técnicos en la optimización de las celdas según la aplicación en particular (Bode, 1977).

3.8.7. CAPACIDAD

La capacidad de una batería puede expresarse en amperios-hora (Ah) o vatios-hora (Wh). La capacidad amperios-hora es una medida electroquímica de las reacciones que ocurren en la celda de acuerdo a la ley de Faraday. Para

determinar la capacidad de cualquier batería es necesario conocer la densidad de corriente a la cual fue descargada, la temperatura y el voltaje al final de la descarga.

La capacidad teórica total de una batería no se puede obtener por distintas razones. Cuando la batería se encuentra descargada, el electrólito no penetra en los poros de las placas con suficiente rapidez debido a que los poros se encuentran parcialmente obstruidos con sulfato de plomo; la resistencia del material activo y del electrólito aumentan a medida que la descarga progresa. Cuando la batería se descarga, el voltaje en los terminales disminuye gradualmente y al final de la descarga el voltaje disminuye más rápidamente hasta un valor ligeramente menor o igual al voltaje de equilibrio.

Los factores que afectan la capacidad de las baterías son las siguientes:

- ❖ Espesor de las placas,
- ❖ Densidad de corriente durante la descarga,
- ❖ Temperatura,
- ❖ Cantidad y concentración del electrólito,
- ❖ Porosidad de la placas,
- ❖ Diseño de las placas,
- ❖ Historia previa de las placas, y
- ❖ Cantidad de material activo en la celda.

La relación entre la cantidad de material activo que toma parte en la reacción y la cantidad total del material activo presente en las placas se denomina coeficiente de uso. Este coeficiente depende del espesor y de la porosidad de la placa, la densidad de corriente de la descarga y de la temperatura. Una celda se considera de buena calidad si tiene un coeficiente mayor o igual a 0,25. Valores

inferiores, se atribuyen a cantidad insuficiente de electrolito, falta de porosidad en las placas o diseño inadecuado de los separadores.

Las reacciones de descarga penetran en la placa de manera parcial. Por esta razón, las celdas que contienen placas delgadas muestran mayor capacidad que celdas del mismo tamaño con placas más gruesas. Esto ocurre particularmente en descargas con alta densidad de corriente. Las placas delgadas en sí, tienen menor capacidad que las más gruesas. Pero, en vista de que las celdas son del mismo tamaño, la celda que contiene placas más delgadas contiene mayor número de ellas con respecto a la celda que posee placas más gruesas, lo que trae como consecuencia que la capacidad de la primera sea considerablemente más alta.

3.8.7.1. ESPESOR DEL MATERIAL ACTIVO

Para descargas con densidad de corriente moderada, suponiendo que las placas poseen suficiente porosidad para que el electrolito penetre en el interior de las mismas, la capacidad de la celda se incrementa con el espesor del material activo en las placas. Para tasas altas de descarga la capacidad en amperios-hora obtenida resulta ser menor a la capacidad de la celda. El efecto del espesor no se considera independiente de la intensidad de la descarga, debido a que una descarga rápida produce menor capacidad porque queda material activo sin reaccionar (queda confinado).

A tasas excesivamente altas de descarga, la capacidad que se retira a la celda es prácticamente un fenómeno superficial. Esto se debe a que el tiempo es insuficiente para permitir que el electrolito penetre en los poros de las placas, y el sulfato que se forma en la superficie (producto de las reacciones químicas de descarga) obstruye los poros evitando que la descarga prosiga hacia el interior de las mismas. Por otra parte, cuando las tasas de descarga son bajas, a cualquier profundidad en la placa el material activo es efectivo.

Las placas negativas son más sensibles a cambios en el espesor que las placas positivas. Esto significa que si la capacidad de la placa positiva y la placa

negativa son iguales para cualquier tasa alta de descarga, la placa negativa podría exceder la capacidad de la placa positiva para cualquier tasa baja de descarga.

3.8.7.2. ÁREA DE LAS PLACAS

Conocidos los valores de la cantidad de material y el espesor de la placa, es posible determinar el área de la misma. Aunque el área no es un factor determinante en la capacidad de las placas, es importante conocer la relación que guarda con la capacidad de la celda. El área se calcula como el doble del producto de la altura por el ancho de la placa (el doble producto para incluir ambas caras de la placa).

3.8.7.3. DENSIDAD DE CORRIENTE DURANTE LA DESCARGA

Es común observar que las celdas no muestren valores altos de capacidad cuando se descargan a altas tasa en relación con los valores de capacidad que se obtienen cuando se descargan a bajas tasas. La causas de esta disminución se atribuyen a:

- ❖ Sulfatación en la superficie de las placas.
- ❖ Tiempo limitado para permitir la difusión del electrolito.
- ❖ Pérdida de voltaje debido a la resistencia interna de las celdas.

3.8.7.4. TEMPERATURA

La temperatura juega un papel importante en la determinación de la capacidad que puede suministrar una batería para determinadas condiciones de densidad de corriente y voltaje final. Debido a que las baterías se operan comúnmente cuando la temperatura ambiente es baja, conviene estudiar el comportamiento de la misma en cuanto a la capacidad en éstas condiciones. Las reacciones químicas no ocurren tan rápidamente a temperaturas extremadamente bajas, y a temperaturas menores a 0°F es imposible cargar las baterías.

Las bajas temperaturas incrementan la resistividad del electrolito y aumentan la viscosidad, perjudicando la circulación del electrolito a través de los poros en las placas. La viscosidad aumenta más rápidamente para temperaturas inferiores a 32°F.

3.8.7.5. CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO

La concentración del ácido en los poros de las placas es un factor vital en la determinación del voltaje y la capacidad de la celda. A no ser que suficiente cantidad de ácido sulfúrico pueda permanecer en los poros durante la descarga, el voltaje en los terminales de la celda podría disminuir rápidamente y la celda podría debilitarse. La concentración afecta la capacidad porque:

- ❖ Determina el potencial de las placas.
- ❖ Afecta la resistencia del electrolito al paso de la corriente eléctrica.
- ❖ Afecta la viscosidad del electrolito y, en consecuencia, la velocidad de difusión.
- ❖ Causa diferencias en la concentración del electrolito en los poros de las placas y afecta la velocidad de difusión.

Sólo bajo condiciones extremas, cuando la descarga toma lugar a tasas muy bajas y el coeficiente de utilización del material activo es muy alto, la capacidad se puede ver limitada por la cantidad de material activo disponible.

A tasas altas de descarga la capacidad de las celdas está limitada por las placas positivas. En otros casos las placas negativas pueden ser las limitantes; por ejemplo, cuando la descarga se realiza a tasas altas y se emplea electrolito de alta concentración. Aunque altas concentraciones del electrolito son favorables para las placas positivas, esto podría ser perjudicial para las placas negativas.

3.8.7.6. POROSIDAD DE LAS PLACAS

La importancia de la porosidad de las placas se debe a que facilita el acceso del electrólito al material activo. La porosidad de las placas formadas varía con la expansión del material del cual fueron hechas y con el estado de carga. En las placas sin formar, la porosidad es aproximadamente el 50% del volumen total de la placa, pero el volumen de los poros individuales es probablemente más pequeño que el tamaño de las moléculas.

El término porosidad, en general, se emplea para indicar que los materiales poseen cualidades de absorción similares a una esponja. La porosidad de la placa varía con el estado de la carga. El sulfato de plomo, el cual se forma como producto de descarga de las celdas, es menos denso que el plomo o dióxido de plomo. Sin embargo, el sulfato de plomo ocupa más espacio que los materiales activos, aún cuando el volumen aparente de la placa no cambia.

La difusión es un proceso lento que toma lugar durante los períodos de carga y descarga de la batería y es un factor importante en la operación de la celda.

3.8.7.7. HISTORIAL DE LAS PLACAS

Cuando las placas que constituyen las baterías son nuevas, muestran un incremento en su capacidad durante los primeros ciclos de carga-descarga hasta un valor máximo, en el cual la capacidad permanece constante y posteriormente disminuye gradualmente. Las placas más delgadas alcanzan su máximo de capacidad en una menor cantidad de ciclos con respecto a placas más gruesas, pero más allá de este punto la capacidad disminuye más rápidamente para las placas más delgadas. Después de que la capacidad de las placas disminuye al 80% de su capacidad inicial las placas se consideran sin valor.

Durante los últimos ciclos en la historia de vida de las placas la disminución en la capacidad de las placas negativas se debe principalmente a una disminución en la porosidad del material o fragmentación de la placa. La pérdida de la

capacidad en las placas positivas se debe a corrosión de las rejillas y al desprendimiento del material activo.

4. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS

A continuación se describen los equipos y dispositivos a emplear en el desarrollo de las experiencias:

- ❖ **Densímetro digital:** instrumento utilizado para medir la gravedad específica o densidad relativa del electrólito en las baterías. Corrige el valor de la medición a 27°C.



Figura 11. Densímetro digital Anton Paar DMA 35N.

- ❖ **Dispositivo para la determinación de la densidad aparente en óxido de plomo:** se compone de un embudo metálico provisto de un tamiz y una serie de láminas deflectoras; posee un cono de capacidad igual a 1 pulgada cúbica.



Figura 12. Dispositivo para la determinación de la densidad aparente en óxido de plomo.

- ❖ **Dispositivo para la determinación de la densidad aparente del material activo en placas:** se compone de recipiente 5 litros y un

soporte en el cual se coloca una balanza que permite el pesaje de muestras en su parte inferior.



Figura 13. Dispositivo para la determinación de la densidad aparente del material activo en placas.

- ❖ **Balanza para la determinación de humedad:** balanza digital provista de una resistencia que permite secar una muestra y obtener la cantidad de agua retirada de la misma en forma de porcentaje de humedad.



Figura 14. Balanza para la determinación de humedad.

- ❖ **Probador de capacidad de reserva:** equipo empleado para descargar baterías. El amperaje es variable. Permite determinar y/o fijar parámetros como tiempo y voltaje.



Figura 15. Probador de capacidad de reserva Bitrode RCT/MICRO.

- ❖ **Equipo para la determinación de la absorción de ácido:** equipo que consiste en una cámara provista de una resistencia que permite mantener el interior de la cámara a temperatura constante, un motor que permite girar la muestra a velocidad constante, y un temporizador que permite fijar el tiempo de permanencia de duración de la prueba.



Figura 16. Equipo Tumbler® para la determinación de la absorción de ácido en óxido de plomo.

- ❖ **Equipo para la determinación de la cantidad de sulfatos:** equipo que consiste en una cámara de combustión a una temperatura de 1400°C. Posee un túnel que permite el acceso de la muestra al interior de la misma. Se encuentra conectado a un PC y a una bombona que suministra el oxígeno de combustión.



Figura 17. Equipo LECO® 144DR para la determinación de la de la cantidad de sulfatos.

- ❖ **Equipo para la determinación de la distribución del tamaño de partículas:** equipo empleado para determinar la distribución del diámetro de partículas en óxido de plomo. Consiste en un tubo de vidrio cuyo orificio es calibrado a $12\mu\text{m}$ a través del cuál se hace circular la muestra dispersa y en un campo eléctrico estable. Se encuentra conectado a un PC, a una bomba de vacío y a un microscopio que permite verificar si el orificio está obstruido.



Figura 18. Equipo Micromeritics® ELZONE 5380 para la determinación de la distribución del tamaño de partículas.

- ❖ **Probador de alta descarga:** equipo empleado para descargar baterías con alto amperaje, hasta 1300 amperios. Es programable y tiene una memoria de almacenamiento de hasta 10 programas. Posee una

impresora que permite imprimir los parámetros de la descarga para determinados períodos de tiempo.



Figura 19. Probador de alta descarga Bitrode CT-1300.

- ❖ **Probador de carga y descarga:** equipo para suministrar cargas o descargas a baterías. Se encuentra conectado a un PC, permite almacenar programas y monitorear los datos durante el ensayo.



Figura 20. Probador de carga y descarga L.C.N.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento a seguir durante el desarrollo de este trabajo se describe a continuación:

1. En el área de fundición, ubicar una máquina que esté elaborando el modelo de rejilla de interés.
2. Verificar la apariencia y maleabilidad de las rejillas, según se establece en las normas AD ADC 045 Y AD ADC 283 de Acumuladores Duncan C.A.
3. Pesar cada rejilla y medir el espesor de la misma para un grupo de muestreo que se forma tomando 4 rejillas al azar en cada paquete de rejillas de la paleta.
4. Verificar en las normas AD ADC 045 y AD ADC 282 que corresponde al valor especificado según el tipo de rejilla.
5. Disponer las rejillas en una paleta debidamente identificada, a fin de ser almacenadas hasta el momento de ser empastadas.
6. Tomar directamente en la olla de mezclado una muestra del óxido de plomo en el momento en que se prepare la pasta, aproximadamente 100 gramos.
7. Determinar el porcentaje de plomo libre presente en la muestra, la distribución del tamaño de partículas, la densidad aparente y la absorción de ácido.
8. Analizar la muestra mediante difracción de rayos X para determinar las cantidades de las sustancias y el tipo de cristales presentes en el material.
9. Verificar la apariencia de las placas, según se establece en la norma AD ADC 229.

10. Descartar las placas que no cumplen con las especificaciones establecidas en las Normas de Calidad Duncan.
11. Pesar cada placa y medir el espesor de la misma para un grupo de muestreo que se forma tomando 20 placas por cada batch de pasta.
12. Verificar en las normas AD ADC 229 y AD ADC 285 que corresponde al valor especificado según el tipo de placa.
13. Medir la humedad de una placa por cada batch de pasta.
14. Verificar en las normas AD ADC 045 y AD ADC 282 que corresponde al valor especificado según el tipo de placa.
15. Disponer las placas en una paleta debidamente identificada, a fin de ser introducidas en el horno de curado.
16. Una vez que las placas han sido curadas, esperar a que transcurran 5 días para tomar las muestras (para garantizar que la estructura cristalina en la pasta se ha estabilizado).
17. Tomar 6 placas al azar en la paleta para determinar el porcentaje de plomo libre, la cantidad de sulfatos y la densidad aparente.
18. Tomar una muestra a partir de dos placas seleccionadas al azar en la paleta y analizarla mediante difracción de rayos X.
19. Armar los grupos y ensamblar baterías.
20. Disponer las baterías en una paleta debidamente identificada, a fin de ser almacenadas hasta el momento de ser cargadas.
21. Llenar las baterías del grupo 1 con ácido de gravedad específica 1,225, y las baterías del grupo 2 con ácido de gravedad específica 1,080.
22. Colocar las baterías en el área de carga.
23. Conectar en serie los grupos 1 y 2 por separado debido a que poseen programas de carga distintos.

24. Conectar un equipo de medición múltiple a cada circuito de baterías para monitorear durante el período de carga: la temperatura del vaso central en dos baterías al azar del circuito, la temperatura ambiente, y el voltaje en dos baterías al azar del circuito.
25. Aplicar los programas de carga según el tipo y grupo de batería, empleando una corriente total de 450 Ah/kg de material activo positivo para el grupo 1 y 420 Ah/kg de material activo positivo para el grupo 2. No debe transcurrir un período mayor a 30 minutos entre los pasos 21-25 ya que las placas podrían sulfatarse.
26. Retirar las baterías de la mesa de carga.
27. Disponer las baterías en una paleta debidamente identificada, a fin de ser almacenadas hasta el momento de realizar las pruebas.
28. Tomar 3 baterías de cada subgrupo y realizar 3 veces el ensayo de capacidad de reserva por cada batería.
29. Realizar el ensayo de capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas a las baterías del punto 28.
30. Tomar una batería de cada subgrupo y realizar 3 veces el ensayo de rendimiento en el arranque por cada batería.
31. Entregar a producción las baterías empleadas en los pasos 28-30.
32. Tomar una batería de cada subgrupo y retirar un grupo al azar de la batería seleccionada.
33. Lavar las placas con agua corriente hasta eliminar el ácido remanente en las placas.
34. Separar dos placas positivas y dos placas negativas cualesquiera del grupo.
35. Retirar la pasta tanto de las placas positivas como de las negativas.

36. Colocar en un beaker la pasta positiva y la negativa por separado y lavar con agua desmineralizada hasta que el pH del agua contenida en los beakers sea igual a 7.
37. Separar en dos partes y colocar en vidrios de reloj tanto la pasta positiva como la negativa.
38. Identificar cada vidrio de reloj con las letras AP y BP para la placa positiva, y AN y BN para la placa negativa.
39. Determinar la cantidad de sulfato de la muestra AP.
40. Determinar el porcentaje de plomo libre de la muestra AN.
41. Analizar mediante difracción de rayos X y microscopía de barrido electrónico las muestras BP y BN.

6. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de este trabajo se empleará una muestra constituida por 30 baterías de cada uno de los prototipos más representativos de la gama de productos que se elaboran en Acumuladores Duncan C.A., como son: NS40, 22GR, 24E, 43GR, y 45 FMR.

Los prototipos a emplear para la elaboración de las pruebas serán fabricados bajo estrictos controles de calidad (según se especifican en las Normas de Calidad Duncan que se mencionan en el plan de experiencias) en todas las fases del proceso de manufactura de los mismos. Éstos poseen variables eléctricas teóricas por lo que el desempeño de los mismos depende del grado en que los valores prácticos se acerquen a los teóricos.

En las tablas 3 y 4, se muestran los valores teóricos correspondientes a los prototipos de interés (Duncan, 2001):

Tabla 3. Requerimientos eléctricos de capacidad para los prototipos en estudio.

MODELO DE BATERÍA	CAPACIDAD DE RESERVA (min)	RENDIMIENTO EN EL ARRANQUE (A)	CAPACIDAD NOMINAL 20 HORAS (Ah)
NS40	50	450	35
22GR	90	650	55
24E	75	530	40
43GR	85	650	50
45FMR	85	560	47

Tabla 4. Características de las celdas que componen las baterías en estudio.

MODELO DE BATERÍA	TIPO DE REJILLA (Positiva Negativa)	TIPO DE PLACA (Positiva Negativa)	CANTIDAD DE PLACAS POR CELDA (Positivas Negativas)	CANTIDAD DE MATERIAL ACTIVO (Positivo Negativo)	VOLUMEN DE ELECTRÓLITO POR CELDA (ml)
NS40	50NiCa	60NiCa	5	0.28	400
	50NiCa	55NiCa	5	0.24	
22GR	47VcCa	60VcCa	7	0.37	500
	40VcCax	54VcCax	6	0.35	
24E	47ScSb	55ScSb	5	0.35	900
	40ScCax	50ScCax	4	0.27	
43GR	47VcCa	60VcCa	7	0.40	650
	40VcCax	54VcCax	6	0.35	
45FMR	50NcAg	62NcAg	6	0.43	550
	45NcCa	53NcCa	5	0.34	

A través de todo el proceso se realizarán diversas pruebas, a fin de caracterizar tanto los materiales empleados para la elaboración de las baterías como el producto final, y posteriormente correlacionar las características físico-químicas de los materiales empleados con el desempeño de los prototipos.

Para cumplir con los objetivos planteados en este trabajo se desarrollarán los siguientes pasos:

1. Revisar bibliografía (libros, publicaciones, manuales, etc) referente a los fundamentos de la electroquímica y pilas galvánicas, a fin de comprender las reacciones químicas involucradas en el funcionamiento de una batería, las conversiones de energía asociadas al proceso de almacenaje de energía y al flujo de iones, así como las diferentes variables que influyen en la carga y resultados eléctricos del producto.
2. Revisar el proceso de producción de baterías de plomo-ácido para uso automotriz empleando tanto material bibliográfico como instrucción en planta, a fin de establecer la influencia de las condiciones de operación

en los materiales así como la relación de la estructura química entre los materiales que conforman el proceso.

3. Recibir entrenamiento en el manejo de los equipos de laboratorio:

3.1. Equipos para pruebas de desempeño:

- φ Multímetro, amperímetro.
- φ Densímetro.
- φ Cargadores.
- φ Descargadores.

3.2. Equipos de caracterización de óxidos y placas:

- φ Balanza para la determinación de humedad.
- φ Distribución del tamaño de partículas (MICROMERITICS®, Elzone 5380).
- φ Determinación de la cantidad de sulfato (LECO®, S-144DR).

3.3 Vidriería y materiales de laboratorio en general.

4. Ensamblar las baterías con los pasos previos que se mencionan a continuación:

4.1. Recolectar y seleccionar las rejillas para la elaboración de las baterías: la cantidad de rejillas a recolectar debe incluir un 20% adicional a fin de considerar las posibles pérdidas de material en las subsiguientes fases del proceso. El criterio de selección se indica en la normas AD ADC 045 y AD ADC 282 de las “Normas de Calidad Duncan”, en el cual se consideran la apariencia de las rejillas, la maleabilidad, el peso y el espesor.

4.2. Mezclado y empastado de rejillas: durante el empastado de las rejillas se realizarán las siguientes pruebas a los distintos materiales empleados en el proceso:

- 4.2.1. Óxido de plomo: se tomará una muestra del óxido de plomo empleado para elaborar el batch de pasta y se determinará el porcentaje de plomo libre de la misma, la absorción de ácido y la densidad aparente. Así mismo se analizará mediante difracción de rayos X y se determinará la distribución del tamaño de partículas.
- 4.2.2. Placas: el criterio de selección se indica en las normas AD ADC 229 y AD ADC 285 de las “Normas de Calidad Duncan”, en el cual se consideran la apariencia de las placas, la humedad, el peso y el espesor. Para verificar la apariencia de las placas se utilizará el 100% de las mismas; para verificar que la humedad se encuentre en el rango sugerido por las normas se empleará una placa por cada batch de pasta, y para verificar el peso y el espesor se emplearán 20 placas por cada batch de pasta.
- 4.3. Curado de placas: por cada batch de pasta se empleará una placa para cada una de las siguientes pruebas: cantidad de sulfatos, plomo libre, densidad aparente, difracción de rayos X.
- 4.4. Ensamblaje de las baterías: se verificará el correcto armado de los grupos, así como la calidad de la soldadura; se verifica continuidad y fuga en el 100% de las baterías.
5. Realizar un seguimiento a las condiciones de operación del proceso, específicamente en la etapa de formación, a fin de mantener condiciones operativas homogéneas y mantener un registro que permita determinar posibles causas de desviación en el comportamiento de las baterías. Las variables a monitorear son las siguientes:
- φ Temperatura (medición directa con instrumentación ubicada en planta y/o que forma parte de los equipos, termocuplas, equipo de medición múltiple MMS3000-T6V4).
 - φ Amperaje (amperímetro, pinza amperimétrica).

- φ Voltaje (voltímetro, equipo de medición múltiple MMS3000-T6V4).
 - φ Humedad (empleando la balanza para la determinación de humedad ubicada en la sección de empastado).
 - φ Concentración de ácido sulfúrico (densímetro digital).
6. Aplicar los programas de carga a las baterías, para lo que se toman en cuenta las siguientes consideraciones:
- φ Emplear la densidad de corriente sugerida por la bibliografía como la más eficiente, igual a 37 A/m^2 (Bode, 1977).
 - φ Variar únicamente la densidad del electrolito, a fin de utilizar los métodos comúnmente empleados en la industria. Para ello, se clasifican las baterías por grupos: Grupo 1 (formación en un paso) y Grupo 2 (formación en dos pasos).
 - φ Suministrar distintas capacidades a las baterías, a fin de determinar el suministro óptimo de carga (Ah).
7. Realizar las pruebas de caracterización (definidas en los objetivos) al material activo positivo debido a que éste limita la formación y en consecuencia la capacidad de la batería.
8. Realizar las pruebas de desempeño (definidas en los objetivos) a las baterías a fin de determinar la capacidad que las baterías en estudio suministran al variar los parámetros como intensidad de la descarga y tiempo.
9. Calcular las incertidumbres en los métodos aplicados empleando la norma ADC LAB 102 y un factor de cobertura (k) igual a 2, lo que proporciona un límite de confianza del 95%. A continuación, se define el procedimiento general para los cálculos (Duncan, 2001):
- φ Plantear el modelo matemático.

- φ Definir las variables de entrada.
 - φ Establecer las fuentes de incertidumbre.
 - φ Calcular la incertidumbre asociada a cada una de las variables en el modelo matemático.
 - φ Calcular la incertidumbre combinada.
 - φ Calcular la incertidumbre expandida asociada a la medición.
10. Realizar el análisis de varianza para los ensayos de capacidad de reserva y capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas empleando el procedimiento especificado en el apéndice 2.
11. Determinar el perfil de carga óptimo para cada modelo de batería aplicando las siguientes consideraciones:

Para la determinación del perfil de carga óptimo se emplea una matriz en la primera columna corresponde a los perfiles de carga empleados y la primera fila corresponde a los distintos parámetros a evaluar. El cálculo del valor total para cada perfil se realiza de la siguiente forma:

$$Total = (0.35 \times CR) + (0.35 \times C20h) + (0.1 \times RA) + (0.1 \times Carga) + (0.1 \times Met) \quad (XIV)$$

Donde CR y C20h indican el valor asignado para los ensayos de Capacidad de reserva y Capacidad nominal bajo del régimen de 20 horas; RA, indica el valor para el ensayo de rendimiento en el arranque; Carga, el valor para la carga suministrada y Met, el valor para el método empleado durante la formación. A continuación, se muestra el criterio para la asignación de valores:

- CR:**
- a) No cumplen con el requisito en ningún ciclo: 0
 - b) Los valores aumentan y cumplen con el requisito en un solo ciclo: 0.33
en el segundo y tercer ciclo: 0.67
en los tres ciclos: 1
 - c) Los valores disminuyen en algún ciclo: 0.33
- C20h:**
- a) Cumplen con el requisito: 1
 - b) No cumplen con el requisito: 0
- RA:**
- a) Cumplen con el requisito en el segundo y tercer ciclo: 1
 - b) No cumplen con el requisito: 0
- Carga:**
- a) Equivalente a producción: 1
 - b) 20% adicional a producción: 0.5
 - c) 40% adicional a producción: 0
- Met:**
- a) Formación en un paso: 1
 - b) Formación en dos pasos: 0

12. Analizar y discutir los resultados obtenidos. Elaborar las conclusiones y recomendaciones.

7. PLAN DE EXPERIENCIAS

Las muestras para el desarrollo de las experiencias se dividirán en grupos de la siguiente manera:

1. Cada tipo de batería se dividirá en dos grupos de 15 baterías cada uno, para ser formadas utilizando una densidad de corriente igual a 37 A/m^2 y por vía húmeda de la siguiente forma:

Grupo	Tipo de Formación	Gravedad del ácido
1	Un paso	1,225
2	Dos pasos	1,080

2. Cada grupo está constituido por tres subgrupos, de 5 baterías cada uno, de acuerdo con la capacidad en amperios-hora que se suministran durante la carga:

Grupo	Subgrupo	Capacidad Suministrada
1	1A	Equivalente a producción
	1B	20% Adicional a producción
	1C	40% Adicional a producción
2	2A	Equivalente a producción
	2B	20% Adicional a producción
	2C	40% Adicional a producción

3. A cada subgrupo se le realizarán las siguientes pruebas:

Cantidad de baterías por subgrupo	Prueba
3	Capacidad de Reserva Capacidad Nominal bajo el régimen de 20 horas
1	Rendimiento en el Arranque
1	Cantidad de Sulfatos Difracción de Rayos X Microscopía de Barrido Electrónico

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis de difracción de rayos X es un método semicuantitativo, por lo que se emplea para conocer las sustancias que componen el material y su proporción, mas no para conocer con exactitud la magnitud de las mismas (Bode, 1977). Por otra parte, el método de preparación de las muestras, constituye una fuente de error adicional al suministrar instrucciones poco precisas relativas a la trituración de las mismas que pueden ocasionar cambios considerables en la morfología de los cristales que constituyen los materiales. En consecuencia, no fue posible determinar la incertidumbre asociada a las mediciones, debido a la falta de conocimiento en cuanto a las fuentes de error que contribuyen a la incertidumbre de las mismas.

Para determinar el perfil de carga óptimo se toman en consideración esencialmente los ensayos de capacidad de reserva y capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas, debido a que permiten estudiar la eficiencia del material activo. Las pruebas de rendimiento en el arranque se realizan para verificar que las baterías cumplen con el requisito, ya que es una prueba de alta descarga que se ve afectada por la resistencia eléctrica y en consecuencia cualquier factor interno  externo podría alterar significativamente el resultado ocasionando que los mismos no sean confiables para la determinación del perfil óptimo.

8.1. HOMOGENEIDAD DEL MATERIAL

En las tablas 5 y 6 se muestran las características del óxido y de las placas empleadas en la elaboración de las muestras.

Tabla 5. Características de los materiales empleados.

MODELO	Tipo de placa	ÓXIDO			PLACAS	
		Plomo libre (%)	Densidad aparente (g/pul ³)	Absorción de ácido (mg H ₂ SO ₄ / g óxido)	Plomo libre (%)	Densidad aparente (g/pul ³)
NS40	60NICa	15,60 0,19	25,720 0,018	186,3 3,5	0,895 0,011	70,0 1,9
	55NICa	20,90 0,19	24,880 0,018	179,5 3,4	4,618 0,011	72,3 2,4
22GR	60VcCa	15,70 0,19	24,940 0,018	179,5 3,4	0,439 0,011	70,4 1,9
	54VcCax	16,90 0,19	23,760 0,018	219,7 4,1	2,764 0,011	70,0 1,8
24E	55ScSb	18,30 0,19	26,950 0,018	225,6 4,2	0,788 0,011	70,6 1,6
	50ScCax	15,40 0,19	24,720 0,018	175,6 3,3	1,768 0,011	75,6 1,8
43GR	60VcCa	15,90 0,19	24,800 0,018	199,1 3,8	1,885 0,011	71,2 2,1
	54VcCax	20,10 0,19	24,390 0,018	198,1 3,7	5,276 0,011	73,6 1,6
45FMR	62NcAg	15,40 0,19	23,640 0,018	192,2 3,6	2,298 0,011	68,8 1,6
	53NcCa	15,40 0,19	23,640 0,018	192,2 3,6	7,591 0,011	76,9 2,0

En la tabla 5, se observa que el contenido de plomo libre para el óxido de plomo (15,4-20,9%) se encuentra en el rango establecido (18±4%) (Duncan, 2001). Lo mismo ocurre con la densidad aparente (23,6-27,0 g/pulg³) y absorción de ácido (175,6-222,6 mgH₂SO₄/g PbO) cuyos valores establecidos se encuentran en los rangos 24±3 g/pulg³ y 200±30 mgH₂SO₄/gPbO, respectivamente (Duncan, 2001). El contenido de plomo libre en las placas positivas (0,4-2,3%), se mantiene en el rango establecido por las normas (1,5±1,5%), mientras que para las placas negativas (1,8-7,6%) no existe un rango establecido. La densidad aparente (68,8-76,9 g/pulg³) se mantiene en el rango 72±8 g/pulg³. Los valores de incertidumbre en las mediciones son inferiores a la tercera parte del rango establecido, lo que permite garantizar la homogeneidad de los materiales empleados en la elaboración de las muestras y en consecuencia la validez del estudio.

Tabla 6. Análisis de difracción de rayos X de los materiales empleados.

Tipo de placa	ÓXIDO			PLACAS			
	Plomo libre (%)	Óxido de plomo (α) (%)	Óxido de plomo (β) (%)	Plomo libre (%)	Óxido de plomo total (%)	Sulfato tribásico de plomo (%)	Sulfato tetrabásico de plomo (%)
60NICa	15,6	58,9	25,5	0,9	7,3	1,9	89,9
55NICa	18,6	77,7	3,7				
60VcCa	15,7	58,9	25,4	0,4	3,4	0,0	96,2
54VcCax	16,9	65,4	17,7				
55ScSb	18,3	64,2	17,5	0,8	7,7	0,0	91,5
50ScCax	15,4	66,5	18,1				
60VcCa	15,9	67,5	16,6	1,9	5,7	0,0	91,9
54VcCax	20,1	60,5	18,9				
62NcAg	15,4	63,8	20,8	2,3	5,3	0,0	92,3
53NcCa	15,4	63,8	20,8				

En la tabla 6, se muestran los resultados del análisis de difracción de rayos X para óxido de plomo y placas positivas (ya que el expansor con el que se elaboran las placas negativas no permite el análisis de las mismas). El principal componente del óxido de plomo es el α -PbO; para las placas, el componente principal es el sulfato tetrabásico de plomo, mientras que el resto de los componentes se encuentran presentes en cantidades inferiores al 40% y no son relevantes en la caracterización de los materiales.

8.2. PARÁMETROS ELÉCTRICOS

En las tablas 7-11 se muestran los resultados de los ensayos de capacidad de reserva, capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas y rendimiento en el arranque para los distintos modelos estudiados, así como los contenidos de sulfatos en las placas inmediatamente después de la formación.

Como ya se ha mencionado, la carga suministrada a las baterías corresponden al equivalente, 20% y 40% adicional al estandarizado para producción. Los requisitos para las pruebas de desempeño se indican en el

encabezado de la mismas. En los ensayos de capacidad de reserva y capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas, se colocan en gris los resultados cuyo valor no superan el requisito establecido; en el ensayo de rendimiento en el arranque, las condiciones de la prueba únicamente permiten obtener un valor cuando el resultado supera el requisito, por lo que los guiones indican que las baterías en cuestión no cumplen con el mismo.

Tabla 7. Parámetros eléctricos para baterías del modelo NS40.

Perfil	Condiciones de Formación		Temperatura (°C)	Ciclo	Capacidad de reserva (Req. 50 min)	Capacidad 20 horas (Req. 35 Ah)	Rendimiento en el arranque (Req. 7,2 v)	Cantidad de Sulfatos (%)		
	Método	Carga (Ah)								
1	1 paso	EP	52,3 1,2	1	45,30 0,49		7,420 0,013	23,1 1,0		
				2	48,00 0,54	36,6 1,2	7,870 0,013			
				3	55,32 0,59		7,960 0,013			
2		20% Prod			52,3 1,2	1	56,91 0,61		7,730 0,013	15,6 1,2
						2	57,00 0,62	36,1 1,2	8,280 0,013	
						3	58,43 0,62		8,190 0,013	
3		40% Prod			52,3 1,2	1	57,61 0,63		7,820 0,013	9,9 1,2
						2	59,00 0,65	36,2 1,5	8,000 0,013	
						3	59,83 0,64		8,320 0,013	
4	2 pasos	EP	51,8 1,2	1	31,86 0,45		7,590 0,013	48 16		
				2	35,99 0,51	34,0 1,4	7,510 0,013			
				3	44,13 0,60		8,310 0,013			
5		20% Prod			51,8 1,2	1	47,75 0,56		7,950 0,013	27,85 0,97
						2	49,68 0,58	36,5 1,2	7,850 0,013	
						3	54,46 0,62		8,240 0,013	
6		40% Prod			51,8 1,2	1	48,55 0,69		7,790 0,013	12,3 1,1
						2	53,62 0,78	36,6 1,5	8,050 0,013	
						3	55,32 0,77		8,020 0,013	

En la tabla 7, se presentan los resultados para el modelo **NS40**. No se observa una diferencia significativa en la temperatura máxima que alcanzan las baterías durante formación, lo que se debe probablemente a que las baterías son pequeñas y en consecuencia la geometría de las mismas fomenta que el intercambio de calor con el ambiente sea tal que impide el aumento de la

temperatura. Para las baterías formadas en un paso, se observa que las cargadas con el equivalente a producción cumplen con el requisito en el tercer ciclo, mientras que el resto cumplen con el requisito en todos los ciclos. De las baterías formadas en dos pasos, las cargadas con el equivalente a producción no cumplen con el requisito esperado, por lo que probablemente la formación sea incompleta a pesar del ciclaje; las que fueron cargadas con el 20% adicional a producción cumplen con el requisito en el tercer ciclo y las cargadas con el 40% adicional a producción lo cumplen a partir del segundo ciclo. Los resultados se incrementan con la carga y con el ciclaje debido a que la cantidad de masa activa se incrementa de forma proporcional a la corriente de acuerdo a la ley de Faraday (Vinal, 1955). Las baterías formadas en un paso muestran valores más altos que las formadas en dos pasos por lo que la corriente es empleada más eficientemente por el primero. Como es de esperarse, los valores más altos de capacidad los presentan las baterías formadas en dos pasos con el 40% adicional a producción (Vinal, 1955).

Todas las baterías, excepto las formadas en dos pasos con el equivalente a producción, cumplen con el requisito del ensayo de capacidad 20 horas. Los valores son similares, por lo que probablemente el perfil de carga no tenga gran influencia en la eficiencia del material activo. Con respecto al ensayo de rendimiento en el arranque, todas las baterías cumplen con el requisito establecido. Se observa una tendencia al aumento en el rendimiento con el ciclaje. Sin embargo, no se observa ninguna tendencia en el rendimiento de las baterías con el método y/o la carga. El contenido de sulfatos en las placas formadas disminuye, como es de esperarse, conforme aumenta la carga suministrada evidenciando el aumento de la cantidad de masa activa con el incremento de la carga. La formación en dos pasos presenta valores más altos, por lo que proceder en un paso provee mayor cantidad de material activo durante la formación.

Tabla 8. Parámetros eléctricos para baterías del modelo 22GR.

Perfil	Condiciones de Formación		Temperatura (°C)	Ciclo	Capacidad de reserva (Req. 90 min)	Capacidad 20 horas (Req. 55 Ah)	Rendimiento en el arranque (Req. 7,2 v)	Cantidad de Sulfatos (%)
	Método	Carga (Ah)						
1		EP		1	57,50 0,76		- -	
				2	88,1 1,2	50,4 1,3	- -	24,9 1,0
				3	95,4 1,3		- -	
2	1 paso	20% Prod	85,7 1,6	1	60,02 0,80		7,520 0,013	
				2	89,1 1,2	50,6 1,3	7,240 0,013	19,2 1,0
				3	90,9 1,2		7,580 0,013	
3		40% Prod		1	77,2 1,0		- -	
				2	86,3 1,2	51,1 1,4	7,410 0,013	12,2 1,2
				3	89,1 1,2		7,640 0,013	
4		EP		1	46,80 0,66		- -	
				2	87,7 1,2	51,6 1,4	7,410 0,013	28,37 0,96
				3	96,4 1,3		7,480 0,013	
5	2 pasos	20% Prod	66,0 1,3	1	77,9 1,0		- -	
				2	93,3 1,3	53,4 1,2	7,540 0,013	13,4 1,1
				3	93,9 1,2		7,530 0,013	
6		40% Prod		1	86,7 1,1		- -	
				2	93,8 1,3	54,2 1,4	7,800 0,013	12,0 1,3
				3	92,2 1,2		7,610 0,013	

En la tabla 8, se observa que la temperatura máxima para baterías del modelo **22GR** es mayor a 75°C (85,7°C) cuando se procede en un paso. De las baterías formadas en un paso, solo cumplen con el requisito las cargadas con el equivalente a producción y en el tercer ciclo. En cuanto a las formadas en dos pasos, las baterías cargadas con el equivalente a producción cumplen con el requisito en el tercer ciclo (al igual que las formadas en un paso), y el resto a partir del segundo ciclo. Para las baterías cargadas en un paso y las cargadas con el equivalente a producción y el 20% adicional a producción en dos pasos, se observa que los resultados de capacidad aumentan con el ciclaje y con la capacidad suministrada de acuerdo a la ley de Faraday. Para el resto, la tendencia de los resultados es a disminuir, mostrando una caída prematura en la capacidad

que se deba probablemente a daños internos causados por sobreformación que tienden a producir corrosión (en las placas positivas) y desprendimiento de expansor (en las placas negativas).

Ninguna batería cumple con el requisito del ensayo de capacidad 20 horas. Es necesario revisar el mismo debido a que éste modelo no suministró la capacidad esperada. Los valores no varían de forma significativa por lo que probablemente el perfil de carga tenga poca influencia en dicha capacidad y en consecuencia en la eficiencia del material activo. Las baterías formadas en un paso con el equivalente a producción no cumplen con el requisito del ensayo de rendimiento en el arranque. Con excepción de las baterías formadas en un paso con el 20% adicional a producción, el resto de las baterías requieren ser sometidas a ciclaje a fin de cumplir el requisito. No se observa alguna tendencia en particular en los resultados conforme aumenta la carga, los ciclos o el método empleado. Los valores de sulfato disminuyen conforme aumenta la carga, como es de esperarse, debido a que la masa activa formada es proporcional a la corriente que fluye a través de la celda. Éstos no varían con el método de carga, por lo que la densidad del ácido empleada durante la formación probablemente no es un factor determinante en la cantidad de masa activa.

Tabla 9. Parámetros eléctricos para baterías del modelo 24E.

Perfil	Condiciones de Formación		Temperatura (°C)	Ciclo	Capacidad de reserva (Req. 75 min)	Capacidad 20 horas (Req. 40 Ah)	Rendimiento en el arranque (Req. 7,2 v)	Cantidad de Sulfatos (%)			
	Método	Carga (Ah)									
1	1 paso	EP	53,0 1,2	1	62,66 0,88	40,3 1,5	- -	31,8 1,1			
				2	75,3 1,1		7,510 0,013				
				3	78,3 1,0		7,500 0,013				
2		20% Prod		EP	53,0 1,2	1	66,67 0,92	41,6 1,6	- -	20,07 0,85	
						2	73,94 0,99		- -		
						3	77,8 1,0		7,330 0,013		
3		40% Prod		EP		53,0 1,2	1	66,27 0,94	41,0 1,5	- -	11,6 1,4
							2	74,7 1,0		7,340 0,013	
							3	74,07 0,98		7,310 0,013	
4	2 pasos	EP	51,7 1,2	1			42,89 0,58	42,6 1,3	- -	29,31 0,99	
				2			45,06 0,60		- -		
				3			57,55 0,80		- -		
5		20% Prod		EP	51,7 1,2		1	68,84 0,95	42,7 1,6	- -	22,12 0,77
							2	78,4 1,1		- -	
							3	78,9 1,1		- -	
6		40% Prod		EP		51,7 1,2	1	71,39 0,80	42,8 1,3	- -	15,00 0,94
							2	78,20 0,91		- -	
							3	79,32 0,88		7,220 0,013	

En la tabla 9, se observa que las temperaturas máximas que se obtienen durante la formación para baterías del tipo **24E** son similares. Ésto se debe probablemente, a que la cantidad de electrolito para este modelo es considerablemente mayor con respecto al resto, como se observa en la tabla 4, lo que permite un intercambio de calor con el ambiente más eficiente que impide el aumento de la temperatura. Cuando se procede en un paso, las baterías formadas con el equivalente a producción y con 20% adicional a producción cumplen con el requisito de capacidad de reserva en el tercer ciclo; las baterías formadas con el 40% adicional a producción muestran una disminución en la capacidad para el tercer ciclo, por lo que probablemente posean daños internos causados por sobreformación. Cuando la formación procede en dos pasos, el grupo que se

carga con el equivalente a producción no cumple con el requisito en ninguno de los ciclos, por lo que la formación permanece incompleta a pesar del ciclaje; las baterías formadas con 20% y 40% adicional a producción cumplen con el requisito a partir del segundo ciclo. Se observa que la capacidad de las baterías aumenta con la capacidad suministrada y con el ciclaje, excepto para las baterías formadas en un paso y 40% adicional a producción, que tal como se indicó anteriormente, es probable que se encuentren sobrecargadas.

En cuanto al ensayo de capacidad de 20 horas, se observa (considerando las incertidumbres) que de las baterías formadas en un paso, sólo cumplen con el requisito las formadas con el 20% adicional a producción. Mientras que todas las baterías formadas en dos pasos cumplen con el requisito esperado. Los valores que se obtienen en este ensayo son muy similares, por lo que el perfil de carga probablemente no posee gran influencia en la capacidad del material activo. Solamente las baterías formadas en un paso con el equivalente a producción y con el 40% adicional cumplen los requisitos del ensayo de rendimiento en el arranque. El contenido de sulfatos disminuye conforme aumenta la carga suministrada, por lo que, como es de esperarse, la cantidad de masa activa aumenta con la carga. Los valores son similares para ambos métodos, por lo que la densidad del ácido probablemente no es un factor determinante en la cantidad de material activo formado.

Tabla 10. Parámetros eléctricos para baterías del modelo 43GR.

Perfil	Condiciones de Formación		Temperatura (°C)	Ciclo	Capacidad de reserva (Req. 85 min)	Capacidad 20 horas (Req. 50 Ah)	Rendimiento en el arranque (Req. 7,2 v)	Cantidad de Sulfatos (%)
	Método	Carga (Ah)						
1	1 paso	EP	88,3 1,6	1	85,7 1,2	45,27 0,78	7,600 0,013	17,4 1,0
				2	96,2 1,3		7,710 0,013	
				3	97,7 1,3		7,370 0,013	
2	1 paso	20% Prod	88,3 1,6	1	90,8 1,0	49,4 1,2	7,440 0,013	17,2 1,1
				2	98,4 1,1		7,780 0,013	
				3	99,8 1,1		7,500 0,013	
3	1 paso	40% Prod	88,3 1,6	1	87,5 1,2	46,0 1,4	7,520 0,013	15,00 0,99
				2	96,4 1,3		7,820 0,013	
				3	94,9 1,3		7,540 0,013	
4	2 pasos	EP	74,8 1,4	1	80,45 0,89	58,4 1,4	7,500 0,013	19,6 1,1
				2	95,7 1,1		7,630 0,013	
				3	107,3 1,2		7,870 0,013	
5	2 pasos	20% Prod	74,8 1,4	1	86,6 1,2	58,367 0,017	7,440 0,013	12,7 1,2
				2	103,6 1,4		7,770 0,013	
				3	104,8 1,4		8,170 0,013	
6	2 pasos	40% Prod	74,8 1,4	1	96,2 1,1	59,7 1,0	7,520 0,013	10,3 1,2
				2	102,2 1,2		7,590 0,013	
				3	104,7 1,1		7,890 0,013	

En la tabla 10, se muestran los resultados obtenidos para baterías del modelo **43GR**. En primer lugar, se observa que la temperatura máxima que alcanzan las baterías durante la formación es mayor a 75°C (88,3°C) cuando las baterías se forman en un paso. Todas las baterías cumplen con el requisito de capacidad de reserva desde el primer ciclo, excepto las cargadas con el equivalente a producción que lo cumplen a partir del segundo. Esto se debe a que en el primer ciclo la formación de las mismas es incompleta y se completa en el segundo ciclo, es decir, requieren ser sometidas al ciclaje a fin de completar su formación. La tendencia de los resultados es al aumento conforme se incrementa la carga suministrada y los ciclos. Sin embargo, esto no ocurre para baterías formadas en un paso con el 40% adicional a producción, en las cuales se observa

una caída prematura de capacidad que se debe probablemente a daños internos en las baterías causados por sobreformación. Adicionalmente, la temperatura máxima de las baterías formadas en un paso es considerablemente alta, lo que provoca corrosión (en las placas positivas) y desprendimiento del expander (en las placas negativas) causando también la disminución en la capacidad útil de las baterías. Durante la formación en dos pasos se obtienen valores más altos por lo que las baterías formadas con este método suministran una mayor capacidad de reserva.

En el ensayo de capacidad 20 horas, se observa que sólo cumplen con el requisito las baterías formadas en dos pasos. Adicionalmente, los valores son considerablemente más altos para este grupo, por lo que probablemente el método empleado durante formación tenga una influencia significativa en la eficiencia del material activo. Por otra parte, para un mismo método, no existen diferencias apreciables de capacidad, por lo que la carga suministrada probablemente no afecta de forma significativa la eficiencia del material activo. Las baterías formadas con el 40% adicional a producción presentan un valor inferior a las formadas con el 20% adicional, dicha caída prematura en la capacidad también se observó durante el ensayo de capacidad de reserva, lo que respalda la suposición de que las baterías presentan fallas internas causadas por sobreformación y altas temperaturas. Todas las baterías cumplen con el requisito de rendimiento en el arranque sin presentar alguna tendencia en particular.

Cuando la formación procede en un paso, la cantidad de sulfatos permanece prácticamente inalterada conforme se incrementa la carga, por lo que la carga adicional al equivalente a producción probablemente está siendo empleada para favorecer la reacción secundaria de electrólisis del agua y en la generación de calor. Ésto se traduce en la utilización ineficiente de la corriente, que en lugar de ser empleada en su totalidad para formar los materiales activos en la celda provoca el aumento perjudicial de la temperatura en las baterías. Por el contrario, cuando la formación procede en dos pasos, la cantidad de sulfato

disminuye conforme aumenta la carga por lo que la masa activa aumenta con el flujo de corriente, como es de esperarse (Vinal, 1955).

Tabla 11. Parámetros eléctricos para baterías del modelo 45FMR.

Perfil	Condiciones de Formación		Temperatura (°C)	Ciclo	Capacidad de reserva (Req. 85 min)	Capacidad 20 horas (Req. 47 Ah)	Rendimiento en el arranque (Req. 7,2 v)	Cantidad de Sulfatos (%)
	Método	Carga (Ah)						
1		EP		1	61,72 0,82		- -	30,13 0,95
				2	83,5 1,1	48,0 1,5	- -	
				3	82,9 1,2		- -	
2	1 paso	20% Prod	67,6 1,4	1	76,0 1,0		- -	20,06 0,96
				2	84,8 1,1	48,1 1,5	7,290 0,013	
				3	79,7 1,1		- -	
3		40% Prod		1	75,9 1,0		7,210 0,013	16,1 1,2
				2	82,3 1,1	48,5 1,5	7,580 0,013	
				3	80,5 1,2		7,480 0,013	
4		EP		1	79,21 0,86		7,570 0,013	10,3 1,5
				2	81,95 0,90	47,5 1,2	7,680 0,013	
				3	84,03 0,93		7,660 0,013	
5	2 pasos	20% Prod	61,4 1,3	1	82,5 1,1		7,690 0,013	7,8 1,3
				2	82,7 1,1	47,6 1,5	7,660 0,013	
				3	84,4 1,1		7,630 0,013	
6		40% Prod		1	82,4 1,1		7,610 0,013	6,2 1,6
				2	82,6 1,1	49,9 1,6	7,570 0,013	
				3	85,0 1,1		7,540 0,013	

En la tabla 11, se observa que la temperatura máxima que se obtiene durante la formación de las baterías del tipo **45FMR** es similar en ambos métodos, debido probablemente a que la geometría de las mismas favorece que la transferencia de calor por convección sea mayor generando mayor pérdida de calor e impidiendo el aumento de la temperatura. Ninguna batería cumple con el requisito de capacidad de reserva. Las baterías formadas en un paso muestran una caída prematura en la capacidad, probablemente debida a daños internos causados en las baterías por sobreformación. Mientras que las baterías formadas en dos pasos, presentan una formación incompleta independientemente de la

carga suministrada y a pesar del ciclaje. Es importante que el requisito de capacidad de reserva sea revisado, debido a que con las características actuales de las placas, las baterías no suministran la capacidad esperada.

Con respecto al ensayo de capacidad 20 horas, solo cumplen con el requisito esperado las baterías formadas con el 40% adicional a producción. Los valores son similares, por lo que el desempeño de las baterías bajo el régimen de 20 horas no se ve influenciado en forma significativa por el perfil de carga empleado durante la formación. Durante el ensayo de rendimiento en el arranque, de las baterías formadas en un paso, sólo cumplen con el requisito las cargadas con el 40% adicional a producción, mientras que todas las baterías formadas en dos pasos cumplen con el mismo. No se observa ninguna tendencia particular en cuanto a los resultados con respecto al método o carga suministrada. Como es de esperarse, el contenido de sulfatos disminuye con la carga suministrada, por lo que la cantidad de masa activa aumenta con lo predicho por la ley de Faraday. Durante la formación en un paso se obtienen valores más altos del porcentaje de sulfatos y en consecuencia se forma mayor cantidad de masa activa durante la formación en dos pasos. En estas baterías, la conversión es aproximadamente del 90% cuando se cargan con el equivalente a producción, y prácticamente no varía con la carga suministrada, por lo que probablemente la conversión del material activo es prácticamente completa con el equivalente a producción, y en consecuencia, la corriente adicional está siendo empleada en favorecer la reacción secundaria de electrólisis del agua.

Los resultados eléctricos de las baterías, no presentan una tendencia particular entre un modelo y otro, por lo que es posible que la geometría (número de placas por celda, dimensiones, etc) y el volumen de electrolito influyan en el desempeño eléctrico de las mismas. Adicionalmente, durante el proceso de formación parte de la energía eléctrica se convierte en energía térmica, que provoca el incremento de la temperatura en mayor o menor grado para los distintos prototipos, por lo que es probable que la geometría de las baterías y el

volumen de electrólito por celda también influyen en la transferencia de calor de las mismas con el ambiente.

8.3. ESTRUCTURA CRISTALINA EN PLACAS FORMADAS

En la tabla 12, se presentan los resultados del análisis de difracción de rayos X en placas inmediatamente después del proceso de formación.

Tabla 12. Análisis de difracción de rayos X para los distintos modelos.

MODELO	Condiciones de Formación		Sulfato de plomo total (%)	Dióxido de plomo (α) (%)	Dióxido de plomo (β) (%)
	Método	Carga (Ah)			
NS40	1 paso	EP	41,9	0,0	57,6
		20% Prod	20,0	0,0	79,6
		40% Prod	52,9	0,0	46,3
	2 pasos	EP	0,0	6,2	93,8
		20% Prod	45,5	25,4	27,9
		40% Prod	16,6	13,2	68,9
22GR	1 paso	EP	54,8	0,0	44,0
		20% Prod	38,0	0,0	61,7
		40% Prod	19,7	0,0	80,3
	2 pasos	EP	55,6	0,5	42,4
		20% Prod	21,2	0,0	76,1
		40% Prod	25,8	0,7	75,2
24E	1 paso	EP	70,9	0,0	27,7
		20% Prod	29,7	0,0	68,7
		40% Prod	36,4	0,0	62,7
	2 pasos	EP	59,0	0,6	39,2
		20% Prod	48,3	1,6	47,9
		40% Prod	37,4	0,0	60,2
43GR	1 paso	EP	50,3	0,0	49,1
		20% Prod	25,0	6,6	68,4
		40% Prod	40,5	2,7	56,0
	2 pasos	EP	32,5	3,8	62,2
		20% Prod	22,3	5,1	72,4
		40% Prod	18,8	2,0	78,7
45FMR	1 paso	EP	70,1	0,0	27,8
		20% Prod	49,0	0,0	47,8
		40% Prod	42,3	0,0	56,1
	2 pasos	EP	27,0	3,9	67,9
		20% Prod	20,8	3,0	75,8
		40% Prod	19,1	13,0	65,9

De acuerdo a la bibliografía, la densidad del ácido empleada durante el proceso de formación determina la estructura cristalina del dióxido de plomo (BODE, 1977). De forma tal, que a menores densidades de ácido se forma preferencialmente la modificación α , y para mayores densidades la modificación β . En la tabla 12, se observa para todos los modelos estudiados que el componente principal de las placas formadas es la modificación β del dióxido de plomo, por lo que probablemente el método y/o la carga suministrada durante la formación no son factores determinantes en la formación selectiva de alguna modificación en particular, y tal vez, son las características físico-químicas de las placas antes de la formación las que constituyen un factor determinante de la estructura cristalina del dióxido de plomo.

8.4. FACTORES DE CAPACIDAD

Los factores de capacidad son de gran utilidad porque sirven de referencia cuando se requiere establecer el tipo y cantidad de placas para nuevos diseños de acumuladores. En las tablas 13-17 se presentan los valores de los factores de capacidad de reserva y de capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas para los diferentes modelos de baterías estudiados.

Tabla 13. Factores de Capacidad para el modelo NS40.

Condiciones de Formación		Ciclo	Factor de Capacidad de reserva (g/min)		Factor de Capacidad 20 horas (g/Ah)	
Método	Carga					
1 paso	EP	1	6,228	0,073	7,71	█ 0,26
		2	5,878	0,071		
		3	5,100	0,060		
	20% Prod	1	4,958	0,058	7,83	█ 0,27
		2	4,950	0,059		
		3	4,829	0,056		
	40% Prod	1	4,897	0,058	7,79	█ 0,32
		2	4,782	0,057		
		3	4,716	0,055		
2 pasos	EP	1	8,86	0,13	8,30	█ 0,35
		2	7,84	0,12		
		3	6,393	0,092		
	20% Prod	1	5,909	0,074	7,73	█ 0,26
		2	5,680	0,071		
		3	5,181	0,063		
	40% Prod	1	5,811	0,087	7,71	█ 0,32
		2	5,262	0,071		
		3	5,101	0,074		

En la tabla 13, se observa que los valores del factor de capacidad de reserva para el modelo NS40, se encuentran en el intervalo 4,7-8,9 g/min y del factor de capacidad 20 horas, en el intervalo 7,7-8,3 g/Ah.

Tabla 14. Factores de Capacidad para el modelo 22GR.

Condiciones de Formación		Ciclo	Factor de Capacidad de reserva (g/min)		Factor de Capacidad 20 horas (g/Ah)	
Método	Carga					
1 paso	EP	1	6,523	0,095	7,45	█ 0,20
		2	4,257	0,061		
		3	3,931	0,057		
	20% Prod	1	6,249	0,091	7,41	█ 0,20
		2	4,208	0,061		
		3	4,127	0,061		
	40% Prod	1	4,856	0,070	7,33	█ 0,20
		2	4,345	0,064		
		3	4,208	0,061		
2 pasos	EP	1	8,01	0,12	7,26	█ 0,20
		2	4,278	0,063		
		3	3,889	0,056		
	20% Prod	1	4,816	0,070	7,03	█ 0,16
		2	4,020	0,059		
		3	3,995	0,058		
	40% Prod	1	4,326	0,063	6,92	█ 0,19
		2	4,000	0,059		
		3	4,069	0,059		

En la tabla 14, se observa que el factor de capacidad de reserva para baterías del tipo 22GR se encuentra en el intervalo 3,9-8,0 g/min, mientras que el factor de capacidad 20 horas se encuentra en el intervalo 6,9-7,4 g/Ah.

Tabla 15. Factores de Capacidad para el modelo 24E.

Condiciones de Formación		Ciclo	Factor de Capacidad de reserva (g/min)		Factor de Capacidad 20 horas (g/Ah)	
Método	Carga					
1 paso	EP	1	5,549	0,082	8,63	█ 0,32
		2	4,617	0,068		
		3	4,443	0,062		
	20% Prod	1	5,215	0,076	8,35	█ 0,31
		2	4,703	0,066		
		3	4,470	0,062		
	40% Prod	1	5,247	0,078	8,49	█ 0,32
		2	4,652	0,067		
		3	4,694	0,066		
2 pasos	EP	1	8,11	0,12	8,16	█ 0,25
		2	7,72	0,11		
		3	6,042	0,089		
	20% Prod	1	5,051	0,073	8,14	█ 0,31
		2	4,432	0,065		
		3	4,407	0,062		
	40% Prod	1	4,870	0,059	8,13	█ 0,25
		2	4,446	0,056		
		3	4,384	0,053		

En la tabla 15, se presentan los valores del factor de capacidad para las baterías del modelo 24E. Se observa, que para el factor de capacidad de reserva los valores se encuentran en el intervalo 4,4-8,1 g/min, y para el factor de capacidad 20 horas en el intervalo 8,1-8,6 g/Ah.

Tabla 16. Factores de Capacidad para el modelo 43GR.

Condiciones de Formación		Ciclo	Factor de Capacidad de reserva (g/min)		Factor de Capacidad 20 horas (g/Ah)	
Método	Carga					
1 paso	EP	1	4,689	0,068	8,87	0,16
		2	4,177	0,063		
		3	4,110	0,060		
	20% Prod	1	4,424	0,054	8,13	0,20
		2	4,084	0,053		
		3	4,024	0,049		
	40% Prod	1	4,592	0,067	8,73	0,27
		2	4,165	0,062		
		3	4,231	0,061		
2 pasos	EP	1	4,992	0,062	6,88	0,17
		2	4,196	0,052		
		3	3,743	0,045		
	20% Prod	1	4,638	0,070	6,882	0,038
		2	3,876	0,058		
		3	3,832	0,055		
	40% Prod	1	4,177	0,052	6,73	0,12
		2	3,932	0,051		
		3	3,836	0,046		

En la tabla 16, se presentan los valores de los factores de capacidad para las baterías del modelo 43GR. Se observa, que los valores del factor de capacidad de reserva se encuentran en el intervalo 3,7-4,9 g/min, y para el factor de capacidad 20 horas en el intervalo 6,7-8,9 g/Ah.

Tabla 17. Factores de Capacidad para el modelo 45FMR.

Condiciones de Formación		Ciclo	Factor de Capacidad de reserva (g/min)		Factor de Capacidad 20 horas (g/Ah)	
Método	Carga					
1 paso	EP	1	6,926	0,097	8,91	0,28
		2	5,121	0,072		
		3	5,157	0,077		
	20% Prod	1	5,625	0,080	8,88	0,28
		2	5,041	0,070		
		3	5,363	0,081		
	40% Prod	1	5,630	0,080	8,81	0,28
		2	5,197	0,072		
		3	5,311	0,083		
2 pasos	EP	1	5,397	0,063	9,00	0,23
		2	5,217	0,062		
		3	5,088	0,061		
	20% Prod	1	5,183	0,074	8,98	0,28
		2	5,168	0,073		
		3	5,067	0,072		
	40% Prod	1	5,190	0,074	8,56	0,27
		2	5,177	0,073		
		3	5,027	0,071		

En la tabla 17, se observa que para el modelo 45FMR, los valores del factor de capacidad de reserva se encuentran en el intervalo 5,0-6,9 g/min, mientras que para el factor de capacidad 20 horas se encuentran en el intervalo 8,6-9,0 g/Ah.

En general, el rango de variación del factor de capacidad de reserva es más amplio que el del factor de capacidad 20 horas, debido a que el ensayo de capacidad de reserva es influenciado, a diferencia del ensayo de capacidad 20 horas, por la capacidad del material activo de entregar energía y por la resistencia eléctrica de las baterías. Se observa que los valores del factor de capacidad de reserva disminuyen con el ciclaje y con la carga suministrada. Dicho comportamiento corresponde con el esperado, debido a que en cualquiera de los

casos aumenta la cantidad de masa activa en la celda y por tanto la capacidad útil de la misma. En cuanto al método de formación, se observa que las baterías del modelo NS40 presentan valores más bajos del factor de capacidad de reserva cuando se forman en un paso, por lo que el material activo es más eficiente en estos modelos. Para el modelo 45FMR, se obtienen valores más bajos cuando las baterías se forman en dos pasos, por lo que en este caso el material activo es menos eficiente. Para los modelos 22GR, 24E y 43GR no se observa alguna tendencia en particular con respecto al método de formación, por lo que la eficiencia del material activo se encuentra determinada por la combinación método-carga suministrada.

Se observa, que el factor de capacidad 20 horas se encuentra en el rango 6,7-9,0 g/Ah. Para un mismo modelo, el valor permanece prácticamente constante y las diferencias no superan el 5%. Esto se debe probablemente a que durante este ensayo la resistencia tiene una influencia despreciable y es afectado únicamente por la capacidad del material activo para entregar energía eléctrica. Con respecto al método de formación, se observa que las baterías de los modelos 22GR, 24E y 43GR presentan valores más bajos cuando la formación procede en dos pasos, por lo que la utilización del material activo es menos eficiente, mientras que para el resto de los modelos no se observa ninguna tendencia.

8.5. ANÁLISIS DE VARIANZA

En la tabla 18, se muestran los valores del factor F_0 que permiten establecer si las diferencias en los resultados pueden atribuirse al perfil de carga empleado o se deben a errores experimentales (Montgomery, 1991).

Tabla 18. Análisis de varianza.

MODELO	CICLO	Factor Fo	
		Capacidad de reserva	Capacidad 20 horas
NS40	1	86,9	3,8
	2	10,9	
	3	14,3	
22GR	1	6,6	3,1
	2	1,7	
	3	2,1	
24E	1	19,1	5,5
	2	96,2	
	3	3,9	
43GR	1	17,0	36,9
	2	2,2	
	3	9,5	
45FMR	1	43,0	4,4
	2	0,8	
	3	2,6	

Se observa, que los modelos 22GR, 43GR y 45FMR presentan valores del factor Fo inferiores a $F_{\alpha}(2,4)$, lo que indica que las diferencias en los ensayos de capacidad de reserva podrían ser causados por la dispersión de la muestra y no por diferencias en el perfil de carga. Sin embargo, para los modelos 43GR Y 45FMR esto ocurre solamente durante el segundo ciclo, por lo que podría decirse que la diferencia entre los resultados es atribuible al perfil de formación porque la dispersión de la muestra se reduce con el ciclaje. Por otra parte, para el modelo 22GR, ocurre que la dispersión de la muestra se presenta en el segundo y tercer ciclo, por lo que es necesario realizar experiencias adicionales bajo las mismas condiciones que permitan establecer con claridad el origen de las diferencias y así obtener resultados concluyentes.

Este análisis puede realizarse gráficamente, a fin de observar de forma más clara la dispersión de la muestra. En las figuras 21-23 se grafican los resultados de capacidad de reserva y sus promedios para cada uno de los perfiles de carga estudiados para el modelo 22GR.

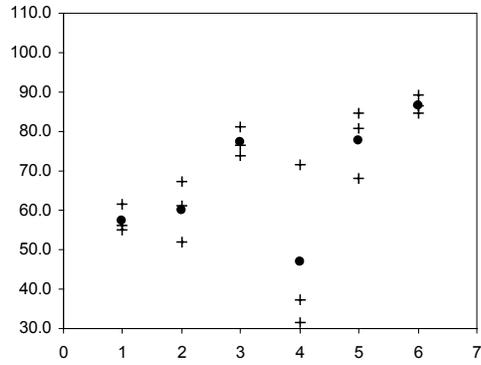


Figura 21. Dispersión en la Capacidad de reserva durante el primer ciclo para baterías del modelo 22GR.

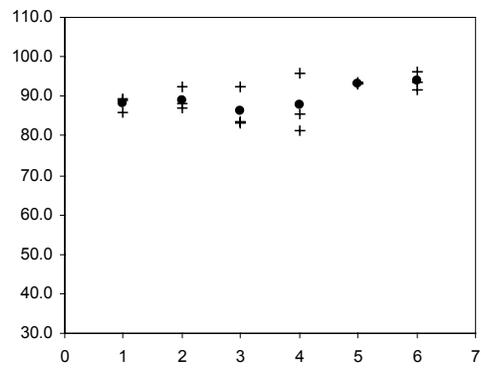


Figura 22. Dispersión en la Capacidad de reserva durante el segundo ciclo para baterías del modelo 22GR.

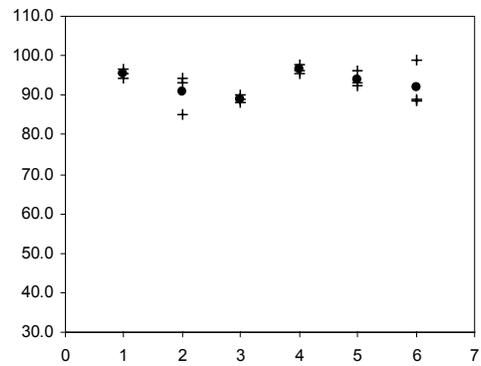


Figura 23. Dispersión en la Capacidad de reserva durante el tercer ciclo para baterías del modelo 22GR.

En las gráficas, los puntos indican los valores promedios, mientras que las

cruces representan los resultados individuales del ensayo de capacidad de reserva; en la tabla 19 se indican las condiciones de formación para cada uno de los perfiles.

Tabla 19. Condiciones de formación de los perfiles de carga.

Perfil	Condiciones de Formación	
	Método	Carga
1	1 paso	EP
2		20% Prod
3		40% Prod
4	2 pasos	EP
5		20% Prod
6		40% Prod

En la figura 21, los rangos en el cuál se ubican los resultados se encuentran bien diferenciados, por lo que la diferencias en los resultados, como se mencionó anteriormente pueden atribuirse a los perfiles de carga. Por el contrario, en las figuras 22 y 23, se observa que los rangos se solapan, por lo que no es posible garantizar que las diferencias en los resultados se deban únicamente al perfil de carga, y que probablemente la dispersión en la muestras se origine en errores experimentales.

8.6. PERFIL ÓPTIMO

En la tabla 20, se muestra la puntuación para cada uno de los perfiles de formación empleados.

Tabla 20. Determinación del perfil óptimo para los distintos modelos.

Perfil	Condiciones de Formación		MODELO				
	Método	Carga	NS40	22GR	24E	43GR	45FMR
1	1 paso	EP	0,30	0,32	0,42	0,53	0,20
2		20% Prod	0,60	0,25	0,62	0,60	0,15
3		40% Prod	0,55	0,20	0,20	0,32	0,20
4	2 pasos	EP	0,20	0,32	0,45	0,78	0,20
5		20% Prod	0,15	0,38	0,63	0,85	0,15
6		40% Prod	0,10	0,22	0,58	0,80	0,45

En la tabla 20, se observa que el perfil de formación más favorable para baterías del tipo NS40 es el perfil 2, en el cual las baterías se forman en un paso y con una carga del 20% adicional a producción. En este grupo, las baterías cumplen con los requisitos esperados de todos los ensayos, con el mínimo gasto energético y practicidad en la operación.

Para baterías del tipo 22GR, el perfil que proporciona los mejores resultados es el perfil 5, en el cuál las baterías se forman en dos pasos y con el 20% adicional a producción. Con éste, las baterías cumplen con los requisitos de capacidad de reserva a partir del segundo ciclo y rendimiento en el arranque con el mínimo gasto energético.

Para el modelo 24E, se observa que el perfil 2 es tan favorable como el perfil 5, en los cuales las baterías se forman con el 20% adicional a producción en un paso y dos pasos, respectivamente. En éstos, las baterías cumplen con los requisitos de capacidad de reserva en el tercer ciclo (perfil 2) y a partir del segundo ciclo (perfil 5), y de capacidad 20 horas. Se observa que no cumplen con el requisito de rendimiento en el arranque, pero como se mencionó anteriormente, dicho ensayo es importante pero no es un parámetro determinante en la selección del perfil más adecuado.

El perfil más favorable para baterías del tipo 43GR es el perfil 5, en el cual las baterías se forman en dos pasos con el 20% adicional a producción. Con éste,

las baterías cumplen con los requisitos de todos los ensayos sin requerir ser sometidas a ciclaje y con un aprovechamiento energético óptimo.

En la tabla 20, se observa que el perfil de carga más adecuado es el perfil 6, en el cuál las baterías se cargan en dos pasos y con el 40% adicional a producción. En éste, las baterías cumplen únicamente con los requisitos de los ensayos de capacidad 20 horas y rendimiento en el arranque.

9. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en las experiencias realizadas es posible establecer las siguientes conclusiones:

- ❖ El perfil de carga óptimo para baterías del tipo NS40 es aquel en el que la formación se realiza en un paso con el 20% adicional a producción.
- ❖ El perfil de carga óptimo para baterías del tipo 22GR es aquel en el que la formación se realiza en dos pasos y con el 20% adicional a producción.
- ❖ Para baterías del tipo 24E, se obtienen dos perfiles de carga igualmente favorables. Éstos corresponden a aquellos perfiles en los cuales las baterías se forman con el 20% adicional a producción, bien sea en uno o dos pasos.
- ❖ El perfil de carga óptimo para baterías del tipo 43GR es aquel en el que la formación se realiza en dos pasos y con el 20% adicional a producción.
- ❖ El perfil de carga óptimo para baterías del tipo 45FMR es aquel en el que la formación se realiza en dos pasos y con el 40% adicional a producción.
- ❖ Las distintas tendencias en los resultados de las pruebas de desempeño, entre un modelo y otro , se deben a la geometría y volumen de electrolito por celda, ya que las características del material activo sin formar se mantienen uniformes.
- ❖ Cuando la temperatura máxima durante la formación es superior a 75°C, las baterías presentan resultados menos favorables en comparación con aquellas cuya temperatura es inferior a dicho valor.

- ❖ Todas las baterías, excepto 45FMR, presentan un desempeño eléctrico óptimo cuando se cargan con el 20% adicional al equivalente a producción.
- ❖ En los modelos NS40, 22GR, 24E y 45FMR, el método de formación y la carga suministrada, no influyen en el desempeño de las baterías durante el ensayo de capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas.
- ❖ La caída prematura en la capacidad, que se observa, durante los ensayos de capacidad de reserva para baterías con daños internos se refleja también durante el ensayo de capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas.
- ❖ La eficiencia del material activo tiende al aumento conforme aumentan los ciclos y la carga suministrada.
- ❖ Las diferencias en los resultados de capacidad de reserva y capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas para los modelos NS40, 24E, 43GR y 45FMR se deben al perfil de carga empleado y no a errores experimentales.
- ❖ El perfil de carga no es un factor determinante en la formación selectiva de las modificaciones α y β del dióxido de plomo.

10. RECOMENDACIONES

Para estudiar con mayor profundidad la influencia del método y/o carga empleados durante el proceso de formación en el desempeño de las baterías, se plantean las siguientes recomendaciones:

- ❖ Realizar estudios relativos a la distribución del tamaño de partículas en óxido de plomo y morfología de los cristales en el material activo, a fin de relacionar dichas propiedades con el desempeño de las baterías.
- ❖ Revisar el requisito de capacidad de reserva para las baterías del modelo 45FMR, y de capacidad 20 horas para el modelo 22GR, ya que dichos prototipos no suministran la capacidad esperada.
- ❖ Realizar experiencias adicionales de capacidad nominal bajo el régimen de 20 horas para el modelo 43GR, debido a que es el único modelo para el cual resultados son más altos cuando las baterías se forman en dos pasos.
- ❖ Realizar nuevas experiencias de capacidad de reserva para el modelo 22GR que permitan minimizar la dispersión de la muestra.
- ❖ Hacer estudios que permitan establecer el rango de temperatura en el cuál deben formarse las baterías, ya que bajas temperaturas proveen una formación incompleta y altas temperaturas ocasionan daños internos a las mismas.
- ❖ Evaluar perfiles controlados por temperatura o suministrando reposos a fin de evitar daños en las baterías causados por altas temperatura.
- ❖ Evaluar programas de formación escalonados, por pulsos y de voltaje constante para complementar los resultados de este estudio.

11. **BIBLIOGRAFÍA**

- ❖ Babor, Josep H. “Química General Moderna”. Editorial Marín. Barcelona, España. 1974.
- ❖ Bernt, D. “Maintenance Free Batteries”. Research Studies Press LTD. Gran Bretaña, Inlaterra. 1993.
- ❖ Bode, Hans. “Lead – Acid Batteries”. The Electrochemical Society Inc. Pinceton New Jersey, USA. 1977.
- ❖ Gross, Sidney. “Proceedings of the Simposium on: Battery Desing and Optimization” . The Electrochemical Society, Inc. Washington, USA. 1979.
- ❖ Microsoft Corporation. “Electroquímica”, Enciclopedia Microsoft® Encarta® 99. 1993-1998.
- ❖ Montgomery, Douglas. “Diseño y Análisis de Experimentos”. Grupo Editorial Iberoamérica. USA. 1991.
- ❖ “Normas de Calidad Duncan”. Caracas, Venezuela. 2001.
- ❖ Orsino. “Storage Battery Manufacturing Manual III”. 1986.
- ❖ Revista “Batteries International”. “Let’s Learn... About formation”. Columna “Let’s Learn!”. Issue 25, Octubre de 1995.
- ❖ Vinal, George. “Storage Batteries”. John Wiley & Sons, Inc. Cuarta Edición. New York, USA. 1955. Cuarta Edición.

12. ANEXOS

A1. PERFIL ÓPTIMO

A continuación, se muestra para el modelo NS40, la matriz empleada en la determinación del perfil de carga óptimo.

<i>Condiciones de Formación</i>	<i>Parámetro</i>					<i>Total</i>
	<i>CR</i>	<i>C20h</i>	<i>RA</i>	<i>Carga</i>	<i>Met</i>	
1 paso - EP	0	0	1	1	1	0,30
1 paso - 20% Prod	1	0	1	0,5	1	0,60
1 paso - 40% Prod	1	0	1	0	1	0,55
2 pasos - EP	0	0	1	1	0	0,20
2 pasos - 20% Prod	0	0	1	0,5	0	0,15
2 pasos - 40% Prod	0	0	1	0	0	0,10

Figura 24. Determinación del perfil de carga óptimo para baterías del modelo NS40.

A2. ANÁLISIS DE VARIANZA (Montgomery, 1991)

El procedimiento apropiado para probar la igualdad de varias medias es el análisis de varianza, y es probablemente la técnica más útil en el campo de la inferencia estadística.

Supongamos que se desea comparar a tratamientos o niveles de un factor único. La respuesta que se observa en cada uno de los a tratamientos es una variable aleatoria. Los datos aparecerían como en la tabla 21. Una entrada de la citada tabla (por ejemplo, y_{ij} representa la j -ésima observación del tratamiento i). En general, habrá n observaciones del tratamiento i .

Tabla 21. Datos típicos para un experimento unifactorial.

Tratamiento (nivel)	Observaciones				Totales	Promedios
1	Y_{11}	Y_{12}	...	Y_{1n}	Y_1	\bar{Y}_1
2	Y_{21}	Y_{22}	...	Y_{2n}	Y_2	\bar{Y}_2
.
.
.
a	Y_{a1}	Y_{a2}	...	Y_{an}	Y_a	\bar{Y}_a
					$Y_{..}$	$\bar{Y}_{..}$

Este modelo se denomina análisis de varianza de *clasificación en un sentido* porque sólo se investiga un factor. Además se requiere que el experimento se realice en orden aleatorio, de manera que el medio ambiente en el que se usan los tratamientos sea lo más uniforme posible. Por tanto, este diseño experimental es un diseño *completamente aleatorizado*. Las conclusiones no pueden hacerse extensivas a tratamientos similares que no hayan sido considerados específicamente.

Interesa probar la igualdad de las medias de los a tratamientos, es decir, hay que observar que si $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_a$ es verdadera, todos los tratamientos tienen la media común μ . Por tanto, es posible hablar de probar la igualdad de las medias de los tratamientos, o bien de probar que los efectos de tratamiento son cero. Se rechaza H_0 si $F_o > F_\alpha(a-1, N-a)$, donde F_α se calcula a partir de las tablas de *Puntos porcentuales de la distribución F*. El procedimiento de prueba se resume en la tabla 22.

Tabla 22. Tabla de análisis de varianza.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Fo
Entre tratamientos	$SS_{\text{Tratamientos}}$	$a - 1$	$MS_{\text{Tratamientos}}$	$F_o = \frac{MS_{\text{Tratamientos}}}{MS_E}$
Error	SS_E	$N - a$	MS_E	
Total	SS_T	$N - 1$		

Donde las cantidades especificadas en la tabla 22 se calculan mediante las siguientes fórmulas:

$$SS_{\text{Tratamientos}} = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i..}^2}{n} - \frac{Y^2_{..}}{N} \quad (\text{XV})$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 - \frac{Y^2_{..}}{N} \quad (\text{XVI})$$

$$SS_E = SS_T - SS_{\text{Tratamientos}} \quad (\text{XVII})$$

$$MS_{\text{Tratamientos}} = \frac{SS_{\text{Tratamientos}}}{a - 1} \quad (\text{XVIII})$$

$$MS_E = \frac{SS_E}{N - a} \quad (\text{XIX})$$

Para efectos de éste trabajo se empleará en el cálculo de F_α un valor de $\alpha=0.1$, de forma tal, que los resultados proporcionan un límite de confianza del 90%.