Estudo sobre a influência da estocagem na expectativa de vida útil da bateria chumbo-ácida regulada por válvula - VRLA

Alexandre Pinhel Soares¹, Maria de. Fátima N.C. Rosolem², Glauco R. dos Santos², Luiz A. Soares², Pamela T. Frare², Vitor T.Arioli², Raul F. Beck²

Eventualmente baterias chumbo-ácidas Resumo – reguladas por válvula (VRLAs) são adquiridas e não são colocadas em operação imediatamente, permanecendo estocadas em circuito aberto, sujeitas a perda de autonomia e de vida útil. Nesses casos a prática atual recomenda, por conservadorismo, que as baterias recebam recargas trimestrais, o que muitas vezes é inviável. Diante desse cenário, FURNAS, através do CPqD, decidiu verificar o real impacto da estocagem na expectativa de vida das baterias VRLAs visando estabelecer a pertinência da prática adotada ou estabelecer novos procedimentos. Foram avaliadas as influências do tempo, da temperatura do local de estocagem e da aplicação de recargas. Foi estudada também a aplicação de técnicas de medição de resistência interna da bateria (condutância e impedância) para acompanhamento dos processos de degradação e identificação da necessidade da aplicação de recargas. Como produtos finais foram desenvolvidos técnicas inéditas de diagnóstico que permitem acompanhamento mais correto do processo de estocagem.

Palavras-chave: Baterias chumbo-ácida regulada por válvula – VRLA, Estocagem, Medições de Condutância, Medições de Impedância, Teste de Capacidade

I. INTRODUÇÃO

A bateria VRLA possui a mesma composição da bateria ventilada, porém com o eletrólito imobilizado por meio de uma matriz à base de gel ou por separadores à base de microfibra de vidro (AGM).

Ambos os tipos (Gel e AGM) apresentam, durante o processo de carga e descarga, o mesmo princípio de funcionamento das baterias ventiladas, que se baseia na teoria do sulfato duplo que se refere à formação de sulfato de chumbo tanto nas placas positivas quanto nas negativas durante o processo de descarga.

Da mesma forma que na bateria ventilada, durante a carga, na VRLA também ocorre o processo de eletrólise da água, que provoca a evolução de oxigênio e hidrogênio nas superfícies das placas positivas e negativas. No entanto, a imobilização do eletrólito na bateria VRLA cria micro-canais que facilitam o transporte do oxigênio (que é gerado na superficie da placa positiva) até a superficie da placa negativa, reagindo com o chumbo e gerando água como produto final de reação.

Esse processo é conhecido como "ciclo interno de recombinação do oxigênio" e, além de consumir o oxigênio gerado internamente retornando-o à forma de água, diminui sensivelmente a evolução do hidrogênio em relação à bateria ventilada. Devido a este processo, a bateria VRLA não necessita de reposição de água e pode operar no mesmo ambiente que outros equipamentos eletrônicos, podendo ser instalada tanto na posição horizontal quanto na vertical.

A degradação observada durante a estocagem da bateria VRLA deve-se a dois processos internos: a autodescarga das placas positivas e negativas e a corrosão da grade positiva.

A. Autodescarga das Placas Positivas e Negativas

No processo de estocagem, as placas negativas (Pb - chumbo metálico) e positivas (PbO₂ - peróxido de chumbo) reagem com o eletrólito (H_2SO_4 - ácido sulfúrico) formando sulfato de chumbo (PbSO₄).

Este processo é conhecido como autodescarga e ocorre quando a bateria é mantida em condições de circuito aberto (sem aplicação de tensão). Nessa situação há uma alteração de suas características iniciais devido à ocorrência das reações descritas acima, isto é, a bateria sofre um processo espontâneo de descarga. Na prática há perda de capacidade da bateria, uma vez que parte dos materiais ativos das placas é consumido. A velocidade da autodescarga depende de vários fatores como pureza dos materiais, tipo de liga, aspectos construtivos, tecnologia e fatores externos como temperatura do ambiente de estocagem e aplicação de recargas periódicas [1].

B. Corrosão da Grade Positiva

A corrosão da grade positiva da bateria chumbo-ácida é inevitável e dá-se pela conversão do chumbo (Pb) em PbO₂.

Quando a placa positiva é fabricada, entre a grade de chumbo (Pb) e o material ativo (PbO₂) é formada uma densa camada também de PbO₂ que inicialmente protege a grade de corrosões futuras. Na figura 1 a área à esquerda representa a grade positiva, enquanto o material ativo é mostrado à direita. Por baixo dos poros do dióxido de chumbo que constitui o material ativo, uma densa

¹Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL e consta dos Anais do V Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (V CITENEL), realizado em Belém/PA, no período de 22 a 24 de junho de 2009.

¹ Furnas Centrais Elétricas S.A. (pinhel@furnas.com.br).

² Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações - CPqD (mfatima@cpqd.com.br, Glauco@cpqd.com.br, lsoares@cpqd.com.br, pfrare@cpqd.com.br,raul@cpqd.com.br, varioli@cpqd.com.br)

camada, também de PbO2, cobre a superfície da grade. Esta camada é formada pela corrosão do chumbo e protege a grade positiva. Entretanto, o PbO₂ (camada protetora ou de passivação) e o chumbo (grade) não podem coexistir lado a lado por razões termodinâmicas, e uma fina camada de um material oxidado (PbO_x) sempre será formada entre a grade e a camada protetora (PbO₂). A proteção da grade contra corrosão deixa de existir quando a camada de PbOx entra em contato com o ácido e forma PbSO₄. A camada de PbO₂/PbO_x gradualmente penetra dentro da grade positiva sendo que a velocidade desta reação em estado sólido é muito lenta. No entanto, quando a espessura desta camada protetora excede um determinado valor (o PbO₂ ocupa um volume maior do que o chumbo), formam-se pequenas fissuras, permitindo novamente o início do processo corrosivo.



Figura 1: Esquema representativo da corrosão da grade positiva

Como resultado, em condições normais de tensão de flutuação, a corrosão prossegue a uma velocidade constante de 0.005 a 0.05mm por ano, sendo necessário um fluxo contínuo de corrente anódica (corrente de corrosão) para estabilizar novamente a camada de corrosão. Ao final da vida útil da bateria o chumbo das grades positivas terá se transformado em PbO_2 e as placas perderão sustentação.

A situação se agrava quando a bateria permanece em circuito aberto pois sem corrente fluindo na placa positiva, a camada protetora de PbO_2 é dissolvida, acelerando a corrosão do chumbo da grade positiva que se transforma em PbO ou PbO_x que, na presença do ácido sulfúrico, formam sulfato de chumbo.

Desta forma quando a bateria está armazenada em circuito aberto, além da autodescarga irá ocorrer à corrosão da grade positiva.

C. Contexto de realização da pesquisa

Este trabalho é resultado do P&D intitulado "Pesquisa do Impacto da Estocagem na Expectativa de Vida Útil da Bateria Chumbo-ácida Regulada por Válvula", realizado entre Furnas e o CPqD no ciclo 2003/2004, sob N° 0005.2005.

II. DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

A. Metodologia

Seleção das amostras

Foram selecionados cinco modelos de baterias dos principais fornecedores brasileiros, sendo quatro nacionais e um chinês, representando assim a realidade do mercado nacional e o uso no Setor Elétrico. Dois modelos foram do tipo Gel e três AGM. Todos singelos (2V) e com capacidade de 200A.h representando a faixa de 200-1000A.h, que é largamente utilizada no Setor Elétrico. Totalizaram 85 amostras (17 de cada fabricante).

Planejamento

Visando imparcialidade, nesta pesquisa os fabricantes foram nomeados de F1 a F5 sendo que de F1 a F3, as baterias foram do tipo AGM e F4 e F5 do tipo Gel.

Foi avaliada a influência do tempo de estocagem, da temperatura do local de estocagem (25°C, 35°C e sem controle) e os efeitos das recargas de equalização (trimestrais e semestrais).

As amostras de cada fabricante foram subdividas em 9 lotes, sendo que cada lote conteve duas amostras, com exceção do lote 9 que conteve uma amostra. Em cada lote foram aplicadas condições de estocagem diferentes, conforme apresentado a seguir:

- L1: Temp. controlada em 25°C, sem recarga;
- L2: Sem controle de temp., sem recarga;
- L3: Temp. controlada em 35°C, sem recarga;
- L4: Temp. controlada em 25°C, com recarga trimestral;
- L5: Flutuação com temp. controlada em 25°C;
- L6: Temp. controlada em 25°C, com recarga semestral;
- L7: Sem controle de temp., com recarga trimestral;
- L8: Sem controle de temp., com recarga semestral; L9: Inspeção interna e análises de materiais.
- 1.). Inspeçao interna e ananses de materiais.

Avaliações de capacidade

Um dos parâmetros que é afetado pela estocagem da bateria é sua capacidade. Neste trabalho utilizaram-se as seguintes denominações:

• Capacidade remanescente: capacidade obtida após as amostras permanecerem estocadas por um determinado período. Este parâmetro apresenta a variação da capacidade da bateria após o processo de estocagem (neste ensaio a bateria não passa pelo processo de recarga);

• Capacidade recuperada: capacidade obtida após o ensaio de capacidade remanescente mediante processo de recarga, isto é, ao final do ensaio de capacidade remanescente as amostras foram recarregadas (na tensão de equalização determinada pelo fabricante) e novamente descarregadas, desta forma foi avaliado a capacidade que a bateria conseguiu recuperar.

Todos os ensaios de capacidades foram realizados em regime de descarga de 5 horas até a tensão final de descarga de 1,75V. Inicialmente, quando as amostras foram recebidas, realizaram-se ensaios de capacidade para determinação da capacidade inicial individual. Ao vencimento de cada período de estocagem (3, 6, 9, 12 e 24 meses) foram levantadas as capacidades remanescentes e recuperada para cada amostra.

Local de estocagem sem controle de temperatura

O ambiente sem controle de temperatura simulou um almoxarifado típico. O local selecionado situou-se dentro das instalações do CPqD, em Campinas, São Paulo. A figura 2 mostra o perfil de temperatura registrado nesse local durante um ano. A temperatura média foi $24^{\circ}C \pm$



Figura 2: Perfil do Local de Estocagem sem Controle de Temperatura

Medições de condutância e impedância

Para avaliar se a degradação durante a estocagem pode ser monitorada por outros métodos além do teste de capacidade, realizou-se mensalmente em todas as amostras medições de tensão em circuito aberto, condutância e impedância.

As medições de condutância e impedância informam a resistência ôhmica interna da bateria que depende da capacidade, modelo, e características dos componentes (placas, pólos, barras, separadores, eletrólito etc). Ao longo da vida útil alguns processos (corrosão, sulfatação etc) modificam a resistência interna de forma que, por comparação com os registros obtidos em uma bateria nova (valor de referência – VR), consegue-se estimar a magnitude da degradação [2] - [5].

Os parâmetros que definem o grau de degradação são fornecidos pelo fabricante do instrumento de medição, mas segundo Norma IEEE 1188-2005 [6], quando um elemento ou monobloco apresentar valores de resistência ôhmica \pm 20% em relação ao valor médio, há indicação de que providências deverão ser tomadas. Os parâmetros de avaliação são:

- Condutância

- Superiores a 80% do VR bom;
- Entre 60 a 80% do VR alerta;
- Inferior a 60% do VR crítico.
- Impedância
- Até 118% do VR bom;
- Entre 118 a 125% do VR alerta;
- Superior a 125% do VR crítico.

B. Resultados

Capacidade remanescente

A figura 3 apresenta as capacidades remanescentes das amostras dos lotes L1, L2 e L3 após 12 e 24 meses de estocagem. As amostras A1 foram analisadas aos 12 meses e as A2 aos 24 meses. Pelos gráficos percebe-se uma redução da capacidade remanescente com o tempo de estocagem e com o aumento da temperatura, confirmando a autodescarga inerente à estocagem e sua correlação com o aumento da temperatura.

Para as baterias chumbo-ácidas, o aumento da temperatura provoca a aceleração das velocidades de suas reações, aumentando assim a intensidade da autodescarga das placas positivas e negativas, bem como a corrosão da grade positiva, por esta razão as amostras de L3 apresentaram valores de capacidades remanescentes inferiores às demais.

Em relação ao comportamento entre os fabricantes, nas condições de temperatura controlada à 25°C e ambiente sem controle de temperatura, verificou-se que F4 e F5 (Gel) apresentaram capacidades remanescentes menores do que F1, F2 e F3 (AGM) indicando o efeito da tecnologia de imobilização do eletrólito na magnitude da autodescarga. Já na temperatura de 35°C não se observou diferenças significativas entre os tipos de tecnologias.

Capacidade recuperada

Em conjunto com a análise da capacidade remanescente estudou-se também a capacidade recuperada, isto é, o quanto a bateria consegue recuperar após a aplicação de uma recarga.

As amostras que sofreram recargas trimestrais (lotes L4 e L7) e semestrais (L6 e L8) mostraram mesmo nível de recuperação da capacidade (\geq 96%) em relação às que foram recarregadas em 12 meses [7]. A figura 4 mostra as capacidades recuperadas das amostras A1 dos lotes L1, L2, L3 (24 meses de estocagem com recarga aos 12 meses). Novamente percebe-se o efeito da temperatura (lote L3) e a ausência de diferenças significativas entre os lotes L1 e L2 (temperatura controlada em 25°C e no ambiente sem controle de temperatura).

Pode-se observar que as amostras A2 (que ficaram estocadas por 24 meses sem recarga anual) dos lotes L1 e L2 (25°C e sem controle de temperatura) apresentaram capacidades recuperadas na faixa de 91 a 106%. Já as amostras A2 do lote L3 (35°C) apresentaram capacidades recuperadas na faixa de 89 a 99%. A recuperação das amostras A1 (recarga aos 12 meses) após 24 meses foi de

2°C, porém houve ocorrências abaixo de 15°C e acima de 35°C.

83 a 110% para L1, 88 a 105% para L2 e 75 a 96% para o L3. Observa-se também que os índices de recuperação de capacidade após 24 meses de estocagem são similares ao índice de recuperação após 12 meses de estocagem.

Ressalta-se que, segundo a NBR14204 [8], a bateria é considerada em final de vida útil quando sua capacidade atingir o valor de 80% em relação à capacidade nominal. O fabricante com pior desempenho no lote L3 apresentou uma capacidade recuperada de 75,8% aos 24 meses. Pelo critério descrito acima esse elemento estaria inutilizado.

Apesar das amostras de tecnologia Gel (F4 e F5) terem apresentado menores capacidades remanescentes (autodescargas maiores), elas recuperaram tanta carga quanto as amostras de tecnologia AGM (F1, F2 e F3).

Flutuação

As amostras de L5 (que permaneceram em flutuação durante 12 meses) apresentaram valores de capacidade superiores a 100%, resultado este compatível com a condição de ensaio, uma vez que neste período a bateria não sofreu autodescarga.

Medições de tensão, condutância e impedância

A tensão de circuito aberto depende da concentração do eletrólito (ácido sulfúrico - H_2SO_4). No processo de estocagem tanto a placa negativa (Pb) como a positiva (PbO₂) reagem com o eletrólito formando sulfato de chumbo (PbSO₄) e modificando a tensão de circuito aberto. Como pode ser observado na figura 6, com o aumento do tempo de estocagem há uma diminuição gradativa da tensão, fato este observado para todos os fabricantes.

Quanto maior a diminuição da tensão de circuito aberto, mais rápido estará ocorrendo o processo de autodescarga, com maior perda de capacidade [9]. Conforme apresentado na figura 5 as amostras que apresentaram maior diminuição da tensão são as L3, que foram armazenadas na temperatura de 35°C, fato este coerente com os resultados da avaliação da capacidade remanescente. No entanto não foi observada diferença significativa entre os lotes que estão sendo armazenados na temperatura de 25°C e os armazenados no local sem controle de temperatura (L1 e L2). Em relação ao comportamento entre os fabricantes, verificou-se que F4 e F5 (Gel) apresentaram maiores variações das tensões que F1, F2 e F3 (AGM), resultado este coerente com os obtidos na avaliação da capacidade remanescente.

Os comportamentos das amostras A2 dos lotes L1, L2 e L3 foram monitorados por 24 meses e apresentaram variações lineares da condutância e da impedância, sem cortes abruptos.

Como mostram as figuras 6 e 7, com o aumento do tempo de estocagem a condutância das amostras diminui e a impedância aumenta, comportamento este esperado, uma vez que a estocagem da bateria chumbo-ácida provocará um processo de degradação interna de suas placas, alterando sua resistência interna.

Verificou-se que F4 e F5 (Gel) apresentaram maiores variações de condutância e impedância que F1, F2 e F3

(AGM), resultado este coerente com os obtidos na avaliação da capacidade remanescente.

Correlações

O conjunto de análises permitiu a elaboração da tabela I, que consolida de forma objetiva e sintética os resultados do projeto para um horizonte de estocagem de dois anos. Essa tabela apresenta os tipos de baterias VRLA que espelham a realidade do Setor Elétrico no Brasil, classificando-as pela forma de imobilização do eletrólito e pela geometria e composição das placas positivas.

Os valores listados nas técnicas de condutância e impedância são limiares a partir dos quais se recomenda a recarga das baterias. Nessa abordagem a manutenção é preditiva, não havendo periodicidade fixa, sendo a recarga determinada pelo estado. Pode ser empregada em caso de dúvida quanto ao fabricante ou quanto à história prévia do material.

Os valores listados nas técnicas de recarga indicam periodicidades para alcance das respectivas capacidades, trata-se portanto de uma abordagem de manutenção preventiva. Por exemplo, para se extrair máxima capacidade de uma bateria VRLA Gel com placa positiva tubular com baixo teor de antimônio, deve-se fazer pelo menos uma recarga aos 12 meses antes de colocá-la em operação. Um resultado um pouco melhor foi alcançado pela bateria VRLA AGM com placa positiva com baixo teor de cálcio que necessitaria de recarga somente ao término de dois anos.

Já as baterias VRLA com placa positiva com cálcio padrão (tanto Gel como AGM) podem não retornar ao estado ideal, mesmo com recargas trimestrais.

Explica-se a obtenção de capacidades superiores a 100% pelo fato da finalização da formação do material ativo ocorrer após a fabricação das baterias (e após o levantamento dos valores de referência).

Cabe ressaltar que o parâmetro de degradação por estocagem em circuito aberto deve ser levado em consideração com outros aspectos da bateria, não podendo ser considerado como único critério de escolha.

•				
Técnicas	Gel com placa positiva tubular		AGM com placa positiva plana	
	Pb/Sb Baixo teor	Pb/Ca Padrão	Pb/Ca Padrão	Pb/Ca Baixo teor
Medição de Condutância	80%	70%	95%	85%
Medição de Impedância	120%	140%	103%	110%
Recarga Trimestral	>100%	95-100%	95-100%	>100%
Recarga Semestral	>100%	95-100%	<95%	>100%
Recarga Anual	>100%	95-100%	<95%	>100%
Recarga após dois anos	95-100%	<95%	<95%	>100%

Tabela I: Sumário para tomada de decisão (dois anos em local com temperatura na faixa de: 15°C a 35°C, com média em 24°C ± 2°C.).

Pb/Ca baixo teor – Placa positiva de chumbo com 0,02% - 0,05% de Cálcio na liga. Pb/Ca padrão – Placa positiva de chumbo com 0,06% - 0,12% de Cálcio na liga. Pb/Sb baixo teor – Placa positiva de chumbo com 0,5 - 3,5% de Antimônio na liga







Figura 3: Capacidade remanescente após estocagem por 12 e 24 meses sem realização de recargas, nos três cenários de temperatura.



Figura 4: Capacidade recuperada após estocagem por 12 e 24 meses sem realização de recargas intermediárias (3 e 6 meses) nos três cenários de temperatura.







Figura 6: Variação da condutância durante a estocagem por 24 meses.



Figura 7: Variação da impedância durante a estocagem por 24 meses.

III. CONCLUSÕES

Amostras estocadas à 35° C apresentaram o dobro de perda de capacidade das que foram estocadas à 25° C e sem controle de temperatura. Entre essas últimas não há diferença significativa na perda de capacidade, desde que a temperatura do local de estocagem mantenha-se entre 15° C e 35° C, com média em 24° C± 2° C.

Por conservadorismo os fabricantes recomendam que as baterias estocadas sejam recarregadas a cada 3 meses, implicando elevados custos de manutenção para o proprietário ou a perda da garantia da bateria. No entanto pelos resultados obtidos, se o local de estocagem for apropriado e dependendo do tipo da bateria, a estocagem pode durar até 24 meses sem recarga.

As diferenças observadas entre resultados de amostras de mesmos fabricantes sugerem não homogeneidade entre os elementos produzidos, refletindo talvez imprecisões nos processos fabris. Dessa forma não há sustentação para uma decisão genérica, sendo a alternativa mais prudente a adoção de monitoração por condutância ou impedância durante a estocagem, de acordo com a tabela I uma vez que a leitura de tensão, isoladamente, mostrou-se insuficiente para a determinação da perda de capacidade durante a estocagem.

Em situações onde a monitoração seja considerada desinteressante economicamente, sugere-se periodicidade de recarga conforme a tabela I. Nesse caso há periodicidades específicas conforme o tipo de bateria e as metas de recuperação de capacidade. Essa abordagem permite preservação dos ativos com o mínimo de atividades e custos, pois não há gastos com levantamento de dados nem análises, porém deve-se levar em consideração a possibilidade de não homogeneidade de recarga entre os elementos.

Pretendeu-se com essa pesquisa contribuir, de forma inovadora, com a Engenharia de Manutenção dos sistemas elétricos e eletroeletrônicos a partir do aumento da confiabilidade das baterias, porém com técnicas de baixo custo. Espera-se que essas ações repercutam positivamente por toda cadeia produtiva, já que as baterias estão presentes na retaguarda de grande parte dos sistemas tecnológicos.

Deve-se atentar para o fato de que esse estudo não se aplica à baterias compostas por elementos monobloco (tensões múltiplas de 2V).

Deve-se ressaltar também que o parâmetro de degradação por estocagem em circuito aberto deve ser levado em consideração com outros aspectos da utilização da bateria (como a compensação de tensão de flutuação devido à temperatura, por exemplo), não devendo ser considerado como único critério de seleção do fabricante.

Por fim cabe mencionar que essa pesquisa é uma iniciativa sócio-ambiental da Engenharia de Manutenção de FURNAS com intuito de, ao maximizar a vida útil das baterias, contribuir com a redução de resíduos agressivos ao Meio Ambiente.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- D. Berndt "Maintenance-Free Batteries" A Handbook of Battery Technology, 3rd edition, 2001.
- [2] M.F.N.C. Rosolem, R.F. Beck, P.E. Cardoso e L.A. Soares "Evaluation of the Relationship Between Conductance and Capacity Measurements of VRLA Batteries in Brazil"; INTELEC 2004 -Chicago, USA.
- [3] C.M.M. Pena, C.A. Trajano, M.F.N.C. Rosolem, R.F. Beck, P.E. Cardoso e L.A. Soares, "Metodologia Alternativa para Determinação da Expectativa de Vida Útil de Baterias Chumbo-Ácidas", XVII Sendi - 2006 - Belo Horizonte, Brasil.
- [4] M.F.N.C. Rosolem, R.F. Beck, P.E. Cardoso e L.A. Soares, "Avaliação de Baterias por Resistência Interna: 10 anos de Pesquisas e Resultados" - I SESIE - 2006 - Campinas/SP, Brasil.
- [5] C.M.M. Pena, C.A. Trajano, M.F.N.C. Rosolem, R. F. Beck, P.E. Cardoso e L.A. Soares. – "Metodologias de Baixo Risco para Avaliação de Baterias Chumbo-Ácidas Estacionárias Reguladas por Válvula Instaladas em Subestações da Chesf", XIX SNPTEE - 2007 - Rio de Janeiro/RJ, Brasil.
- [6] IEEE Std 1188-2005 IEEE Recommended Practice for Maintenance, Testing, and Replacement of Valve – Regulated Lead-Acid (VRLA) Batteries for Stationary Applications, emissão 2005.
- [7] A.P. Soares, M.F.N.C. Rosolem, R. F. Beck, L.A. Soares, G.S. Ribeiro, V.T. Arioli, e P.T. Frare - "Storage Impact in VRLA Batteries Life"; INTELEC 2008 - San Diego/CA, USA.
- [8] NBR 14204 Acumulador Chumbo-ácido Estacionário Regulado por Válvula – Especificação, emissão 2002.
- [9] K.R. Bullock, M.C. Weeks, C.S.C. Bose and K. A. Murugesamoorthi "A predictive model of the reliabilities and the distributions of the acid concentrations, open-circuit voltages and capacities of valve-regulated lead/acid batteries during storage", Journal of Power Sources 64 (1997) p.139-145.