



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(11) Número de Publicação: **PT 1576679 E**

(51) Classificação Internacional:

H01M 4/20 (2006.01) **H01M 4/14** (2006.01)

H01M 4/16 (2006.01) **H01M 4/36** (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01) **H01M 4/62** (2006.01)

H01M 10/02 (2006.01)

(22) Data de pedido: **2003.12.19**

(30) Prioridade(s): **2002.12.24 DE 1026104**
2003.03.06 DE 1030984

(43) Data de publicação do pedido: **2005.09.21**

(45) Data e BPI da concessão: **2006.07.19**
011/2006

(73) Titular(es):

PENOX GMBH
DEUTZ-MÜLHEIMER STRASSE 173 51063 KÖLN
DE
WERNER NITSCHKE
DE

(72) Inventor(es):

WERNER NITSCHKE
IAN KLEIN
DE
DE

(74) Mandatário:

ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA
PT

(54) Epígrafe: **ADITIVO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL ACTIVO POSITIVO PARA ACUMULADORES DE CHUMBO, UM PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E SUA APLICAÇÃO**

(57) Resumo:

RESUMO**"ADITIVO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL ACTIVO POSITIVO
PARA ACUMULADORES DE CHUMBO, UM PROCESSO PARA
A SUA PREPARAÇÃO E SUA APLICAÇÃO"**

É descrito um aditivo para a preparação de material activo positivo para acumuladores de chumbo à base de sulfato de chumbo tetrabásico finamente disperso. O aditivo contém um sulfato de chumbo tetrabásico com uma dimensão média inferior a cerca de 3 μm assim como ácido silícico finamento para impedir a aglomeração das partículas do sulfato tetrabásico. Durante a maturação, este aditivo garante a formação da estrutura de um cristal de sulfato de chumbo tetrabásico com uma largura de banda muito estreita da dimensão de cristais e uma distribuição muito homogénea. Durante a subsequente formação electroquímica em dióxido de chumbo são originados acumuladores de chumbo com particular capacidade. A invenção relaciona-se adicionalmente com um processo para a preparação do aditivo de acordo com a invenção assim como a sua favorável aplicação no material positivo para a maturação e secagem de placas separadas e não separadas na preparação de acumuladores de chumbo.

DESCRIÇÃO**"ADITIVO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAL ACTIVO POSITIVO
PARA ACUMULADORES DE CHUMBO, UM PROCESSO PARA
A SUA PREPARAÇÃO E SUA APLICAÇÃO"**

A invenção relaciona-se com um aditivo para a preparação de material activo positivo para acumuladores de chumbo à base de sulfato de chumbo tetrabásico finamente disperso, um processo para a preparação deste aditivo bem como a aplicação do aditivo para a finalidade referida.

De acordo com o estado da técnica, na preparação de acumuladores de chumbo, após o empastamento das grelhas com o material activo positivo as placas positivas são maturadas e secas em câmaras de maturação e de secagem em cargas ou em contínuo. Os sulfatos de chumbo tribásico ($3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$) e/ou tetrabásico ($4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$) são formados por maturação a partir dos componentes principais sob forma de óxido de chumbo, água assim como sulfato de chumbo. As placas são fundamentalmente colocadas em pilhas sobre paletes sem separações. Menos frequentemente são colocadas sobre paletes sem separações ou em casos especiais de grelhas duplas com etiquetas exteriores são suspensas soltas em armações.

Para a maturação do sulfato de chumbo tribásico

com dimensão cristalina $< 10 \mu\text{m}$ é prática corrente maturar as placas durante um intervalo de tempo de 12 até 24 horas a cerca de 55°C com subsequente secagem. Consoante o óxido aplicado assim como a humidade residual requerida, a secagem realiza-se durante alguns dias.

No domínio de temperatura de 60 até 70°C realiza-se uma transição de fases na formação do sulfato tribásico para a formação do sulfato tetrabásico dependente das condições químicas e físicas. Para a maturação em sulfato de chumbo tetrabásico as placas são maturadas, de acordo com a prática corrente, durante algumas horas em vapor de água a uma temperatura normalmente $> 80^\circ\text{C}$ e subsequentemente seca, como para as placas tribásicas maturadas. Uma desvantagem importante para o tipo desta maturação sob vapor de água é a formação de cristais grosseiros de sulfato de chumbo tetrabásico, em que podem surgir cristais de dimensão $> 50 \mu\text{m}$.

O material activo maturado das placas positivas é transformado durante a formação electroquímica subsequente em dióxido de chumbo. A transformação dos sulfatos de chumbo básicos configura-se mais dispendiosa e prolongada com o aumento da dimensão dos cristais. O teor energético eléctrico necessário para a transformação de uma estrutura cristalina grosseira é 25% superior à necessária para uma estrutura cristalina de reduzida dimensão. Deve entender-se por "estrutura cristalina de reduzida dimensão" um material em que a dimensão de cristal é $< 10 \mu\text{m}$. Numa estrutura

cristalina grosseira os cristais são > 30 µm. Adicionalmente, para a formação completa devem ser introduzidos tempos de referência. Devido à aplicação de teores energéticos superiores e à necessidade de introduzir tempos de referência, a formação de sulfato de chumbo tetrabásico de cristais grosseiros deve de uma forma geral tomar em consideração um tempo nitidamente mais prolongado.

A maturação em sulfatos de chumbo tetrabásicos é vantajosa para acumuladores de chumbo com ligas isentas de antimónio para as grelhas positivas. Os acumuladores de chumbo com ligas isentas de antimónio para grelhas positivas e tetrabásicas maturadas, materiais activos positivos, apresentam uma capacidade estável para uma carga cíclica e possuem um tempo de duração nitidamente acrescido. Os acumuladores de chumbo com ligas contendo antimónio das grelhas positivas são progressivamente substituídos por grelhas isentas de antimónio, dado que estes acumuladores de chumbo adicionalmente apresentam uma capacidade à armazenagem superior assim como um consumo de água nitidamente mais reduzido.

Por este motivo existe um grande interesse em processos assim como possibilidades de maturação de placas positivas para obtenção de sulfato de chumbo tetrabásico de dimensão cristalina reduzida. De acordo com o estado da técnica são considerados dois processos para este objectivo:

De acordo com uma prática de produção corrente, as placas são maturadas inicialmente tribásicas e secas com vantagem sob uma humidade residual inferior a 0,5% em peso. De seguida realiza-se um tratamento com vapor de água durante várias horas a temperaturas geralmente > a 80°C. Durante esta fase, o sulfato de chumbo tribásico é transformado em sulfato de chumbo tetrabásico. A dimensão dos cristais permanece aproximadamente inalterada, desde que a humidade durante o tratamento das placas com vapor de água não ultrapasse 2% em peso. Em placas demasiado húmidas ocorre um desenvolvimento de sulfato de chumbo tetrabásico cristalino grosseiro. Num processo realizado organizadamente, após uma subsequente nova secagem obtêm-se placas de sulfato de chumbo tetrabásico com cristais de dimensão reduzida. Uma grande desvantagem deste processo consiste no seu tempo demasiado prolongado. Adicionalmente a ligação pasta-grelha é de qualidade inferior às placas positivas maturadas directamente em vapor de água para obtenção de sulfato de chumbo tetrabásico de cristais grosseiros. A dimensão dos cristais de sulfato de chumbo tetrabásico não pode ser controlada e situa-se em cristais de dimensão < 3 µm. Este facto, numa descarga total cíclica de acumuladores de chumbo húmidos, pode levar a um dano irreparável dos eléctrodos positivos e desta forma à redução do tempo de utilização dos acumuladores de chumbo.

Num segundo processo conhecido, durante o processo de preparação é previamente adicionado sulfato de chumbo tetrabásico moído finamente ao material positivo activo. A

maturação realiza-se de forma idêntica como na maturação referida para o sulfato de chumbo tetrabásico de cristais grosseiros sob vapor de água e preferencialmente a temperaturas superiores a 80°C. Os cristais de sulfato de chumbo tetrabásico finamente moído de diâmetro < 1 µm adicionado actuam como formadores de germes e proporcionam individualmente a cada placa um desenvolvimento do cristal alvo para obtenção de uma estrutura cristalina tetrabásica de cristais reduzidos. Este processo é realizado preferencialmente de uma forma contínua.

A desvantagem deste processo é a necessidade de separar as placas, por exemplo, por suspensão de placas duplas com espaçadores ou por uma membrana climática entre placas separadas. É actualmente prática corrente na preparação de placas de acumuladores de chumbo, empilhar estas após o empastamento sem grades espaçadoras sendo a sua maturação realizada empilhada. Da necessidade de uma separação das placas resulta desta forma um dispêndio adicional. As instalações e técnicas actuais de preparação de placas não são rentáveis sem dispositivos ou consideráveis alterações inovadoras. A separação das placas por espaços ou membranas climáticas conduz a uma maior necessidade de espaço, com o que a capacidade volumétrica de placas para câmaras de maturação e secagem é consideravelmente reduzida.

Na conferência *"Battery Conference on Applications and Advances 1999, 14th annual"* em Long Beach,

Califórnia, EUA de 12 até 15 de Janeiro de 1999, foi publicada a aplicação de diversos aditivos para incrementar a capacidade e o prolongamento do tempo de duração de acumuladores de chumbo. Dentre estes aditivos foi descrito um aditivo inorgânico constituído principalmente por ácido silícico em pastas de eléctrodos à base de sulfato de chumbo tetrabásico.

No Journal of Power Sources, vol.59, nº1, 4 Março 1996, páginas 31-43 assim como no Journal of Power Sources, vol.14, nº4, Abril 1985, páginas 305-319 foi igualmente publicada a actividade de diversos aditivos sobre eléctrodos positivos para acumuladores de chumbo. É descrita, por exemplo, a aplicação de sílica gel como aditivo para alteração da porosidade em pastas de eléctrodos positivos.

As publicações de patente japonesas JP 63 006 743 A e JP 5 242 887 A descrevem a preparação de placas de eléctrodos positivos para acumuladores de chumbo, em que o material activo pastoso é obtido por mistura de óxidos de chumbo (como Pb_3O_4) com sulfato de chumbo tribásico e ácido silícico finamente disperso.

Na US-A-4 415 410 é publicado um processo para a preparação de placas de baterias ou eléctrodos de sulfato de chumbo tetrabásico, em que na pasta dos eléctrodos é adicionado óxido de chumbo sob forma de pó ao sulfato de chumbo tetrabásico.

A publicação de patente europeia *EP-A-0 592 028* descreve um processo para a preparação de placas de eléctrodos para acumuladores de chumbo, em que uma mistura precursora contendo óxidos de chumbo (como Pb_3O_4), chumbo metálico e sulfatos de chumbo é tratada de uma forma tal que a pasta de eléctrodos obtida desta forma contém sulfato de chumbo tribásico e tetrabásico.

O objecto da invenção é ultrapassar conjuntamente com os problemas referidos no estado da técnica, particularmente apresentar uma proposta técnica, como se podem maturar placas empilhadas resultando sulfato de chumbo tetrabásico de cristalinidade fina.

De acordo com a invenção, este objecto é resolvido por um aditivo para a preparação do material activo positivo para acumuladores de chumbo à base de sulfato de chumbo tetrabásico finamente disperso, caracterizado por conter um sulfato de chumbo tetrabásico de uma dimensão de partícula média inferior a cerca de 3 μm assim como ácido silícico finamente disperso para impedir a aglomeração de partículas do sulfato de chumbo tetrabásico.

Na aplicação do aditivo de acordo com a invenção foi evidenciado que podem ser atingidos particularmente efeitos e vantagens muito satisfatórios se a dimensão média das partículas do sulfato de chumbo tetrabásico possuir particularmente um teor inferior a 1,5 μm . O domínio de cerca de 0,2 até 0,9 μm foi considerado muito vantajoso. O

valor inferior a 0,2 μm não proporciona nenhuma vantagem económica. Com o aumento da dimensão média da partícula, o teor de aditivo deve ser aumentado, de forma a que também neste caso por motivos económicos se deveria impedir ultrapassar este valor mais elevado.

Deve ser evitada preferencialmente uma dimensão de partícula demasiado fina do ácido silícico. Evidenciou-se que os ácidos silícicos finamente dispersos comerciais são particularmente vantajosos, se a sua superfície específica BET for inferior a 300 m^2/g , particularmente inferior a 150 m^2/g . Na designação dos tipos, os ácidos silícicos finamente dispersos comerciais são geralmente classificados por indicação da superfície específica. Pode ser efectuada principalmente uma correlação entre as indicações da superfície específica do ácido silícico finamente disperso e as respectivas dimensões de partícula no domínio alcalino presente na preparação dos materiais activos.

Neste tipo de considerações, a dimensão média das partículas dos ácidos silícicos finamente dispersos aplicados situa-se por conveniência no domínio entre cerca de 10 e 120 nm, particularmente entre cerca de 20 e 80 nm, em que é particularmente vantajoso o domínio entre cerca de 40 até 60 nm. Se o valor for inferior a cerca de 10 nm, não resulta a acção requerida no que se refere ao impedimento da aglomeração das partículas do sulfato de chumbo tetrabásico. Em princípio, o valor de 120 nm poderia ser

ultrapassado em casos isolados, embora os efeitos dos valores requeridos no domínio referido de cerca de 40 até 60 nm sejam os mais satisfatórios.

Se as partículas forem demasiado pequenas, resulta que durante a maturação ocorra uma distribuição granular alargada dos cristais de sulfato de chumbo tetrabásico de dimensão cristalina diferenciada. Na aplicação desse tipo de ácidos silícicos não pode ser impedida uma dimensão de partículas dos cristais de sulfato de chumbo tetrabásico superior a 10 μm . Estes estão presentes em parte distribuídos isoladamente, em parte em cavidades e podem atingir dimensões de cristais como se encontram de uma forma geral, em placas maturadas de cristais demasiado grosseiros. No domínio de dimensão de partículas de particularmente cerca de 20 até 80 nm referido e mais particularmente de cerca de 40 até 60 nm, é impedida a aglomeração dos germes tetrabásicos finamente moídos. Adicionalmente é garantido que durante a maturação são obtidas estruturas cristalinas homogéneas de sulfato de chumbo tetrabásico de cristais finos. A dimensão final dos cristais de sulfato de chumbo tetrabásico é controlada pelo teor do micro-sulfato adicionado. Devido a questões económicas mostrou-se ser vantajoso para acumuladores de chumbo com ácido sulfúrico livre como electrólito, fixar o teor de uma forma tal que é atingida uma estrutura cristalina tetrabásica de pequenos cristais com dimensão cristalina com uma largura de banda de 5 até 10 μm . Para uma distribuição deste tipo é possível uma formação

simples. Para acumuladores de chumbo fechados com um electrólito determinado em geles ou material de vidro microporoso pode ser vantajosa uma transposição para dimensões mais reduzidas de cristais com acréscimo do teor de micro-sulfato. Como valores de referência podem ser controladas as dimensões de cristais do sulfato de chumbo tetrabásico após a maturação dos materiais activos no domínio de cerca de 2 até 10 μm , por adição de cerca de 0,5 até 3,0% em peso da suspensão de acordo com a invenção. Devido a questões económicas é proposto fixar o teor de suspensão de forma que para (a) acumuladores de chumbo húmidos se obtenha dimensões de cristais de cerca de 5 até 10 μm por adição de cerca de 0,5 até 2,0% de suspensão e para (b) baterias fechadas de cerca de 2 até 5 μm por adição de cerca de 2 até 3% em peso. Consequentemente o efeito requerido é controlado pelo teor de micro-sulfato adicionado e não por parâmetros processuais de acordo com procedimentos correntes (temperatura, humidade e tempo).

No domínio da invenção, no que se refere à selecção do ácido silícico finamente disperso, não é solicitada ao especialista nenhuma restrição importante. São contudo preferencialmente aplicados ácidos silícicos pirogénicos, ou seja de qualidades "hidrófobas" e/ou "hidrófilas".

Não existe nenhuma limitação crítica no que se refere à proporção de teores de sulfato de chumbo básico e ácido silícico finamente disperso no aditivo de acordo com a invenção. Evidentemente que o teor de ácido silícico

finamente disperso deve ser seleccionado com teor tão elevado que o efeito requerido do impedimento de aglomeração das partículas do sulfato de chumbo tetrabásico se realize no domínio requerido. De uma forma conveniente, a composição do aditivo de acordo com a invenção é regulada de forma que esteja presente cerca de 0,01 até 10% em peso, particularmente cerca de 0,02 até 5% em peso de ácido silícico finamente disperso referido ao peso total de sulfato de chumbo tetrabásico e ácido silícico finamente disperso. Mais particularmente é seleccionado o domínio de cerca de 0,05 até 0,5% em peso. Para o valor inferior a 0,01% em peso de ácido silícico finamente disperso a aglomeração já não é impedida suficientemente. Para um valor superior a 10% em peso já não resulta nenhum acréscimo do efeito requerido.

De acordo com o processo de acordo com a invenção descrito posteriormente, o aditivo é obtido sob forma de uma suspensão aquosa. Esta é preferida em propostas de aplicação posteriormente referidas. É igualmente possível secar a suspensão aquosa obtida obtendo-se um pó, em que este é obtido preferencialmente por secagem da suspensão aquosa por pulverização. Provou-se ser vantajosa a aplicação da suspensão aquosa referida sem secagem, apresentando um teor de sólidos de cerca de 10 até 70% em peso, particularmente de cerca de 20 até 50% em peso. Se o valor máximo de 70% em peso for ultrapassado o processamento uniforme no material activo positivo é dificultado ou posto em causa. A uniformidade ou homogeneidade do material

activo positivo acabado é necessária afim de, através de uma maturação, atingir uma distribuição granular homogénea com uma largura de banda estreita. Teoricamente, o limite inferior do teor de sólidos da suspensão aquosa de acordo com a invenção apenas é limitado pela composição da pasta referida ao teor de água.

O objecto da invenção é adicionalmente um processo para a preparação do aditivo de acordo com a invenção, como foi referido anteriormente. Este processo é caracterizado por o sulfato de chumbo tetrabásico em meio aquoso ser moído por via húmida até uma dimensão de partícula inferior a 3 μm , sendo adicionado ácido silícico finamente disperso da arte anteriormente descrita ao sulfato de chumbo tetrabásico moído ou a moer. A moagem por via húmida realiza-se preferencialmente em moínhos de bolas com agitador, particularmente em moínhos de bolas com agitador fechados. Os moínhos de bolas com agitador fechados apresentam a vantagem de a energia de moagem ser aplicada optimizada.

Subsequentemente são referidas mais pormenorizadamente o processo de acordo com a invenção bem como as aplicações vantajosas do aditivo de acordo com a invenção, também do ponto de vista de vantagens a atingir:

De acordo com a invenção, é obtida uma suspensão, no que se segue designada por "micro-sulfato", por moagem de sulfato de chumbo tetrabásico em meio aquoso com adição

de ácido silícico finamente disperso especial. Procede-se à moagem de um sulfato de chumbo tetrabásico comercial ou de um sulfato de chumbo tetrabásico obtido a partir de placas tetrabásicas maturadas como produto inicial num processo de moagem por via húmida, por exemplo, com moínhos de bolas com agitador, particularmente sob forma fechada, preferencialmente resultando uma dimensão cristalina média inferior a 1 μm .

Um factor importante é manter o parâmetro adicional referente ao "ácido silícico". O ácido silícico deve ser finamente disperso. Preferencialmente terá carácter hidrófobo. É preferido o ácido silícico pirogénico referido. O ácido silícico pirogénico apresenta a particular vantagem de apresentar uma pureza requerida, de forma que não haja perturbação do funcionamento do acumulador de chumbo devido a produtos estranhos. É vantajoso adicionar o ácido silícico finamente disperso ao sulfato de chumbo tetrabásico a moer. É aliás também possível uma adição posterior num dispositivo de dosagem adequada. Isto vai contudo conduzir a um dispêndio adicional e a um prolongamento do tempo total do processo.

Na preparação dos acumuladores de chumbo, existe tecnicamente vantagem de aplicar as suspensões obtidas no processo de moagem por via húmida como suplemento ao processo de mistura dos materiais positivos activos. Desta forma a suspensão pode ser facilmente adicionada ao processo de mistura por meio de um simples dispositivo de

dosagem. É possível uma secagem e obtenção de um pó a partir da suspensão, o que faz sentido em certos casos de aplicação, particularmente no domínio da secagem por pulverização. Como consequência do dispêndio adicional e do cumprimento dos procedimentos de protecção no trabalho, de uma forma geral não é aconselhável a obtenção de um pó relativamente à aplicação de uma suspensão aquosa, devido a possíveis cargas de poeira.

Tal como foi anteriormente referido, para o objecto de acordo com a invenção, é satisfatória a teoria subsequente de acordo com a invenção segundo a qual é aplicado o ácido silícico finamente disperso, particularmente sob forma hidrófoba e/ou hidrófila, particularmente na forma pirogénica em combinação com sulfato de chumbo tetrabásico finamente disperso com uma dimensão média de partícula inferior a 3 μm e a estes dois componentes é adicionado um material activo positivo para acumuladores de chumbo. Os dois componentes são preferencialmente adicionados sucessivamente ao material activo positivo para acumuladores de chumbo, sendo particularmente preferido adicionar inicialmente ao material positivo o sulfato de chumbo tetrabásico finamente disperso e subsequentemente o ácido silícico finamente disperso. Um procedimento deste tipo requer de uma forma geral uma adição suplementar de ácido silícico finamente disperso.

Durante o processo de mistura, após adição da suspensão obtida de acordo com a invenção ao material

positivo activo, na maturação subsequente é obtido, nas formas de realização posteriormente referidas, um sulfato de chumbo tetrabásico de cristais particularmente reduzidos. Daqui resulta a vantagem de se poder aplicar os sistemas existentes sem alterações na aplicação do aditivo de acordo com a invenção. É preferido aplicar o aditivo acima descrito ao material activo positivo para a maturação e secagem de placas separadas e não separadas na preparação de acumuladores de chumbo. É particularmente vantajosa a maturação de das placas empilhadas horizontalmente, verticalmente ou pendentes, por acção de vapor a uma temperatura superior a cerca de 60°C, particularmente a uma temperatura de cerca de 80 até 95°C, durante cerca de 1 hora. São igualmente atingidos resultados satisfatórios se a maturação das placas for realizada empilhadas horizontalmente, verticalmente ou pendentes, em câmaras de carga ou sob acção de vapor a temperaturas inferiores a cerca de 60°C e durante 12 até 24 horas.

A maturação das placas pode contudo ser realizada também por um processo de maturação e secagem contínuo. São atingidos resultados particularmente satisfatórios se a maturação das placas for realizada em pilhas horizontais, verticais ou pendentes, por um processo de maturação e secagem contínuo com acção de vapor durante cerca de 1 hora a cerca de 80 até 95°C. No processo contínuo de maturação e secagem descrito é particularmente preferido que a maturação e a secagem sejam realizadas por secagem em passos múltiplos com elevação de temperatura. Verificou-se

ser particularmente vantajoso que a secagem com elevação de temperatura seja realizada iniciado-se a cerca de 50°C e seja elevada até cerca de 90°C, durante cerca de 1 até 4 horas, particularmente durante cerca de 2 até 3 horas.

A boa capacidade de distribuição dos germes tetrabásicos no material activo positivo devido ao ácido silícico finamente disperso leva durante a maturação a uma estrutura cristalina tetrabásica, caracterizada por uma largura de banda particularmente estreita de dimensões de cristais e cuja composição é muito homogénea. Isto é válido para placas empilhadas como também para placas soltas durante a maturação. Devido à largura de banda estreita de dimensões de cristais tetrabásicos obtém-se uma superfície mais elevada para volume de poros igual, ou seja, atinge-se um volume de poro mais elevado para superfície igual de cristais tetrabásicos. A vantagem consiste num acréscimo da incorporação de ácido sulfúrico nos poros livres da placa. Os valores da capacidade eléctrica são desta forma melhorados. Para o utilizador de micro-sulfato, a possibilidade de economizar material activo para valores de capacidade iguais dos acumuladores de chumbo resulta numa vantagem mais económica.

Na aplicação da teoria de acordo com a invenção é abrangido o espectro total da técnica de sistemas actuais e do decurso dos processos correntes. As linhas de empastamento actuais com os sistemas de empilhagem subsequentes bem como todas as câmaras de maturação e secagem correntes

são aplicáveis sem modificação. Adicionalmente poder-se-á no futuro implantar uma técnica de maturação e secagem contínua num intervalo de tempo total de cerca de 3 até 4 horas. Em todos os casos de aplicação referidos é obtido como produto final sulfatos tetrabásicos de pequenos cristais com dimensões de cristal inferior a 10 μm . As placas obtidas desta forma são igualmente simples de obter, tal como acabadas a partir de sulfatos de chumbo tribásicos.

Lisboa, 16 de Setembro de 2006

REIVINDICAÇÕES

1. Aditivo para a preparação de materiais activos positivos para acumuladores de chumbo à base de sulfato de chumbo tetrabásico finamente disperso, caracterizado por o aditivo conter um sulfato de chumbo tetrabásico com uma dimensão média de partícula inferior a cerca de 3 μm assim como ácido silícico finamente disperso para impedir a aglomeração das partículas do sulfato de chumbo tetrabásico.

2. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o ácido silícico finamente disperso ser hidrófobo e/ou hidrófilo.

3. Aditivo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o ácido silícico finamente disperso ser pirogénico.

4. Aditivo de acordo com uma das reivindicações 1 até 3, caracterizado por a dimensão média das partículas do sulfato de chumbo tetrabásico ser inferior a cerca de 1,5 μm e particularmente entre cerca de 0,2 e 0,9 μm .

5. Aditivo de acordo com pelo menos uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o ácido silícico finamente disperso apresentar uma superfície específica BET inferior a cerca de 300 m^2/g , particularmente inferior a cerca de 150 m^2/g .

6. Aditivo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 até 4, caracterizado por o ácido silícico finamente disperso apresentar uma dimensão média de partícula de cerca de 10 até 120 nm, particularmente de cerca de 20 até 80 nm.

7. Aditivo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por a dimensão média da partícula do ácido silícico finamente disperso se situar entre cerca de 40 e 60 nm.

8. Aditivo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 até 7, caracterizado por o aditivo conter cerca de 0,01 até 10% em peso, particularmente cerca de 0,02 até 5% em peso de ácido silícico finamente disperso referido ao peso total de sulfato de chumbo tetrabásico e de ácido silícico finamente disperso.

9. Aditivo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o ácido silícico finamente disperso possuir um teor de cerca de 0,05 até 0,5% em peso.

10. Aditivo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 até 9, caracterizado por o aditivo se encontrar sob forma de uma suspensão aquosa.

11. Aditivo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por a suspensão aquosa apresentar um teor de

sólidos de cerca de 10 até 70% em peso, particularmente de cerca de 20 até 50% em peso.

12. Processo para a preparação de um aditivo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores 1 até 11, caracterizado por se proceder a uma moagem por via húmida de um sulfato de chumbo tetrabásico em meio aquoso para obter uma dimensão de partícula inferior a cerca de 3 µm, em que é adicionado ácido silícico finamente disperso, particularmente sob forma hidrófila e/ou hidrófoba ao sulfato de chumbo tetrabásico moído ou a moer.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o ácido silícico ser ácido silícico pirogénico.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por o sulfato de chumbo tetrabásico ser moído por via húmida em moínhos de bolas com agitador, particularmente em moínhos de bolas com agitador fechados.

15. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 12 até 14, caracterizado por a suspensão aquosa contida no produto moído ser transformado em pó por secagem.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por a suspensão aquosa ser seca por pulverização.

17. Aplicação do aditivo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores 1 até 13 no material activo positivo para maturação e secagem de placas separadas e não separadas na preparação de acumuladores de chumbo.

18. Aplicação de acordo com a reivindicação 17, caracterizada por a maturação ser realizada em placas empilhadas horizontalmente, verticalmente ou penden-tes, com acção de vapor a uma temperatura superior a cerca de 60°C, particularmente a uma temperatura entre 80 e 95°C, durante cerca de 1 hora.

19. Aplicação de acordo com a reivindicação 17, caracterizada por a maturação ser realizada em placas empilhadas horizontalmente, verticalmente ou penden-tes em câmaras de carga ou sob acção de vapor a temperaturas inferiores a cerca de 60°C e durante 12 a 24 horas.

20. Aplicação de acordo com a reivindicação 17, caracterizada por a maturação ser realizada em placas empilhadas horizontalmente, verticalmente ou penden-tes, por um processo contínuo de maturação e secagem com acção de vapor durante cerca de 1 hora a cerca de 80 até 95°C.

21. Aplicação de acordo com a reivindicação 20, caracterizada por a secagem das placas ser realizada empilhadas horizontalmente, verticalmente ou penden-tes, num processo contínuo de maturação e secagem com uma secagem por passos múltiplos com elevação de temperatura.

22. Aplicação de acordo com a reivindicação 21, caracterizada por a secagem ser realizada com elevação da temperatura, iniciada a cerca de 50°C e elevando até cerca de 90°C, durante cerca de 1 até 4 horas, particularmente cerca de 2 até 3 horas.

23. Aplicação de ácido silícico finamente disperso, particularmente sob forma hidrófila e/ou hidrófoba, em combinação com sulfato de chumbo tetrabásico finamente disperso de dimensão de partícula média inferior a cerca de 3 µm, em que estes dois componentes são adicionados a um material activo positivo para acumuladores de chumbo.

24. Aplicação de acordo com a reivindicação 23, caracterizada por os dois componentes serem adicionados sucessivamente ao material activo positivo para acumuladores de chumbo.

25. Aplicação de acordo com a reivindicação 23 ou 24, caracterizada por inicialmente ser adicionado ao material activo positivo para acumuladores de chumbo o sulfato de chumbo tetrabásico finamente disperso e subsequentemente o ácido silícico finamente disperso.