

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713611-0 A2**

(22) Data de Depósito: 20/06/2007
(43) Data da Publicação: 16/10/2012
(RPI 2180)



(51) *Int.Cl.:*

H01M 4/20
H01M 10/06
H01M 10/12
H01M 4/14

(54) **Título:** ARRANJO E MÉTODO PARA AQUECIMENTO DE OBJETOS METÁLICOS

(30) **Prioridade Unionista:** 20/06/2006 US 60/814,906, 19/04/2007 US 60/907,859, 19/04/2007 US 60/907,859, 20/06/2006 US 60/814,906

(73) **Titular(es):** Teck Cominco Metals Ltd.

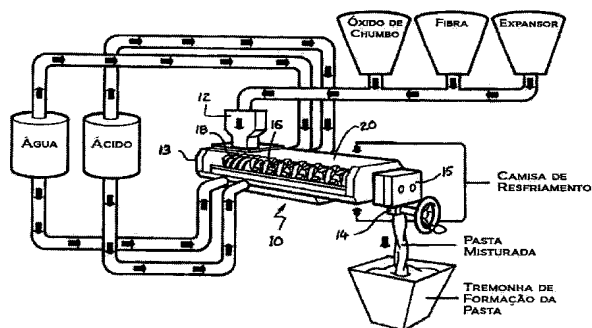
(72) **Inventor(es):** Clark, Douglas, G., Dewar, Malcom, John, Fritts, Robert, W., Saleh, Victor, Nasri, Vincze, Albert, M.

(74) **Procurador(es):** Magnus Aspeby e Claudio Szabas

(86) **Pedido Internacional:** PCT CA2007001103 de 20/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/147249de 27/12/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO E DISPOSITIVO PARA CONTINUAMENTE MISTURAR PASTAS DE BATERIA. A presente invenção se refere a um processo e dispositivo para continuamente misturar e aplicar pasta a grades de bateria, para uso em sistemas de bateria ácido-chumbo, em que óxido de chumbo particulado, água e ácido sulfúrico são reagidos em um misturador alongado, tendo uma proporção de mistura para transporte de cerca de 65:35 a 80:20, com controlada temperatura reacional, para proporcionar uma temperatura de saída do produto numa faixa superior de 60°C a cerca de 80°C. Alguns aditivos, incluindo fibras de reforço, podem ser adicionados numa quantidade de até 0,6% em peso em relação ao óxido de chumbo e podem ser adicionados carbono e pó de carbono, numa quantidade de até 6% em peso, em relação ao óxido de chumbo.



**"MÉTODO E DISPOSITIVO PARA CONTINUAMENTE MISTURAR PASTAS DE
BATERIA"**

Campo Técnico da Invenção

5 A presente invenção se refere à aplicação de uma
pasta eletroliticamente ativa a grades de bateria e, mais
particularmente, se refere a um método e dispositivo para
continuamente misturar e produzir uma pasta
eletroliticamente ativa, para contínua aplicação a uma
10 grade de bateria, numa forma descontínua ou contínua, para
uso em sistemas de bateria ácido-chumbo.

Descrição do Estado da Técnica Correlacionado

As Patentes US Nos. 6.886.439 e 7.007.579,
concedidas, respectivamente, em 03 de Maio de 2005 e 07 de
15 Março de 2006, à Teck Cominco Metals Ltd., divulgam um
método e dispositivo para continuamente produzir placas de
eletrodos positivos e negativos, a partir de malhas
contínuas de metal recém revestidas de pasta, com uma pasta
eletroliticamente ativa, sem o uso de barreiras de papel,
20 para a produção de placas de bateria para uso em baterias
do tipo ácido-chumbo, em que ambas as patentes são aqui
incorporadas por meio dessas referências.

A produção em batelada de pasta de bateria, que,
tipicamente, requer 20 ou mais minutos de mistura,
25 inerentemente resulta na falta de uniformidade de
viscosidade e de composição do ingrediente. Devido às
técnicas convencionais de mistura em batelada, o
aquecimento exotérmico resultante das reações químicas

dentro da pasta é difícil de controlar, produzindo altas temperaturas localizadas de pasta. Os processos executados em batelada, tipicamente, são operados à temperatura de cerca de 60°C, com aplicação da pasta à temperatura de
5 cerca de 49°C.

É comum que o óxido de chumbo transportado pelos diversos meios na fabricação de baterias de ácido-chumbo se torne aglomerado e tendo formação de crostas, antes de entrar no sistema de mistura da pasta. Esses aglomerados
10 aleatórios podem ser provenientes de material friável ou material de choque duro, de incrustações de tubulações ou de equipamentos ou de material úmido e reagido em estado próximo do clínquer, pelo fato de que o contato do óxido de chumbo com a água se deve a vazamentos no sistema ou à
15 presença de condensação. O material aglomerado não pode ser facilmente selecionado ou separado da corrente do produto, uma vez que qualquer dispositivo de remoção é rapidamente obstruído pela inerente pegajosidade do pó, causando aumento dos problemas de manutenção e aumento do tempo de
20 parada. Os processos convencionais de mistura em batelada raramente quebram essas aglomerações e mesmo quando isso acontece, os pedaços não são suficientemente pequenos para passar através das subseqüentes operações de formação de pasta, sem causar obstrução e interrupção. Essas partículas
25 não apenas interrompem a operação normal, como, também, podem acentuadamente aumentar a quantidade de escória produzida.

Tentativas têm sido feitas por mais de 35 anos

para produzir continuamente uma pasta de bateria, preferivelmente, baseado na necessidade, de adquirir os benefícios implícitos de um processo contínuo, entretanto, sem sucesso. Os problemas da mistura em batelada resultam na falta de um teor de água uniforme na pasta, necessário para uma desejada densidade, viscosidade e cisalhamento da pasta, de modo a permitir a aplicação da pasta em placas de bateria, de uma maneira consistente e reproduzível. Uma inadequada ação de mistura tem resultado numa reação química retardada e incompleta dentro dos misturadores, com a concretização da reação na pasta do produto exteriormente aos misturadores, a menos que as velocidades de alimentação sejam extremamente baixas.

A Patente U.S. Nos. 3.576.675, concedida em 27 de Abril de 1971 à Ford Motor Company, divulga um método e dispositivo para mistura e produção contínua de uma pasta de bateria, em que a velocidade de alimentação do óxido de chumbo particulado seco alimentado a uma carcaça de misturador é monitorada, e quantidades de água e ácido sulfúrico são seqüencialmente injetadas dentro do misturador, em função do peso do óxido de chumbo. O dispositivo de mistura inclui um par de eixos rotativos paralelos, tendo pás de mistura montadas no mesmo, separadas por discos de controle de fluxo estacionários alternados, para dirigir os constituintes da pasta radialmente ao longo da carcaça do misturador, numa ação de rolamento lento quando do movimento na carcaça. Entretanto, por não atender à longa necessidade sentida para uma

mistura e produção contínua de pastas de bateria, no que se refere à consistência da composição e viscosidade, a tecnologia da Patente U.S. No. 3.576.675 não foi comercialmente usada.

- 5 Determinadas fibras, como fibras de polímero ou fibras modacrílicas são, tipicamente, adicionadas à pasta de bateria numa quantidade de cerca de 0,03% a 0,15% de óxido de chumbo, para melhorar a resistência mecânica da placa e reduzir a formação de fissuras da massa ativa.
- 10 Algumas fibras são difíceis de dispersar, resultando numa fraca resistência da placa, assim como, em problemas na máquina de formação de pasta devido à aglomeração da fibra. Além disso, efeitos negativos incluem o tracionamento e distorção de grânulos das placas durante subsequente
- 15 manipulação. Esses problemas se tornam exagerados na medida em que maiores quantidades de fibra são adicionadas. As fibras longas, desejáveis para melhor resistência, são ainda mais difíceis de mistura nos sistemas em batelada e, portanto, são evitadas pelos fabricantes de baterias. As
- 20 fibras de polipropileno são, particularmente, difíceis de mistura na pasta nos sistemas em batelada e, portanto, raramente são usadas.

O carbono particulado, na forma de pó de carbono orgânico, pó de carbono ativado, ou de pó, flocos ou

25 esferas de grafite, podem ser adicionados com outros constituintes, tais como, agentes de expansão à base de carbono, para melhorar a condutividade de placas negativas de bateria em tipos de bateria de ácido-chumbo (SLI,

industrial, etc.). Atualmente, o carbono é adicionado em um nível de 0,3% a 1% em peso, em relação ao peso de óxido de chumbo. Em alguns casos, um nível mais alto de carbono seria desejável, mas isso não é praticamente possível nos sistemas convencionais em batelada pelo fato de que o carbono não pode ser adequadamente incorporado e disperso em uma mistura homogênea, devido à ampla diferença de densidade entre o óxido de chumbo e o carbono e devido à aglomeração e incrustação do carbono, o que resulta em pastas inaceitáveis.

Existem diversos diferentes tipos de baterias de ácido-chumbo e diversas e diferentes aplicações. Devido à diversidade do produto, alguns fabricantes de baterias utilizam diversos e diferentes tipos de aditivos. Um desses aditivos inclui os cristais semeados de sulfato de chumbo tetra-básico, que são disponíveis em diversas formas. Esses aditivos encurtam o processo de cura e garantem uma adequada cura e conversão do material ativo em um desejado cristal de sulfato de chumbo tetra-básico, produzido em um adequado tamanho, formato e distribuição de cristal. Essa controlada morfologia do cristal adiciona resistência à massa ativa da placa de bateria e aumenta o tempo de vida do produto. Os aditivos ajudam a semear o crescimento dos cristais de sulfato de chumbo tetra-básico, proporcionando pontos de semeadura para o crescimento desses cristais. Em misturadores normais do tipo batelada, a distribuição é inferior à desejada, deixando grandes áreas desprovidas de sementes, enquanto outras áreas são ricas de sementes, o

que resulta em reações de crescimento bastante grandes e as reações químicas sendo exauridas, antes de a reação poder completar a formação de cristais, conforme desejado. Isso provoca variações na percentagem global dos cristais de sulfato de chumbo tetra-básico, afetando o tamanho e a estrutura dos cristais.

A presença de pequenas quantidades de sulfato de chumbo tetra-básico nas pastas de bateria, normalmente, é desejada como uma semente no estágio de cura do processo de produção de bateria. O sulfato de chumbo tetra-básico não pode ser facilmente produzido ou controlado em processos de batelada e, conseqüentemente, é adicionado à pasta em processos convencionais de batelada.

Resumo da Invenção

Constitui um principal objetivo da presente invenção continuamente misturar e produzir pastas eletroquimicamente ativas, de composição, distribuição de água e fluidez uniformes, com controlado tamanho máximo de partícula e, dessa forma, com capacidade de revestir grades de bateria de modo mais uniforme, com aperfeiçoadas tolerâncias de peso.

Constitui outro objetivo da presente invenção, continuamente misturar e produzir uma pasta eletroquimicamente ativa, dentro de uma estreita faixa de temperatura, para controle da velocidade de reação química exotérmica e das características físicas dos constituintes da pasta e para a produção, quando desejado, de pasta de sulfato de chumbo tetra-básico.

Outro objetivo da invenção é continuamente produzir uma pasta de bateria contendo um aumento de quantidade de fibras de reforço uniformemente dispersas, para aumento da resistência da pasta e contendo ainda pó de carbono ou pó, flocos ou esferas de grafite, para melhoria da condutividade.

Um adicional objetivo da invenção é a provisão de um processo contínuo de mistura de pasta, através do qual uma mistura substancialmente completa e capacidade de regular temperaturas de mistura em uma ampla faixa, possibilita a redução ou a eliminação de tempos de cura instantâneos e reduzir ou totalmente eliminar temperaturas de processo de cura instantânea, com uma redução da duração do processo de cura para a placa acabada revestida de pasta.

Em seu amplo aspecto, o método da presente invenção para continuamente produzir pastas em um processo de produção contínua de placas de bateria revestidas de pasta, compreende continuamente alimentar óxido de chumbo particulado a um reator misturador alongado, tendo uma pluralidade de pás de mistura e pás de transporte em série, injetando continuamente água e ácido sulfúrico, em seguida ao óxido de chumbo, no reator misturador, misturando e reagindo o ácido sulfúrico com o óxido de chumbo particulado umedecido, de modo a formar uma mistura, para passagem através do reator alongado, durante um controlado período de tempo de retenção no misturador, sob predeterminadas condições de mistura e transporte, pelo que

a mistura é submetida a uma proporção de mistura para transporte no reator misturador de cerca de 65:35 a 80:20, preferivelmente, cerca de 75:25, controlando a temperatura da mistura do óxido de chumbo, água e ácido sulfúrico ao
5 passar através do reator alongado, por toda a extensão do reator, com uma temperatura máxima do produto de descarga na faixa acima de 60°C a cerca de 80°C, preferivelmente, cerca de 68° a 79°C, pelo que a velocidade de reação do ácido sulfúrico com o óxido de chumbo, além das
10 características de tamanho de partícula, homogeneidade, consistência, densidade, plasticidade e porosidade do produto reacional, são controladas.

O tempo de retenção controlado no reator misturador se situa na faixa de cerca de 30 a 45 segundos,
15 sob condições de mistura, numa velocidade de rotação de cerca de 100 a 150 rotações por minuto (RPM).

O reator misturador para continuamente produzir pastas de bateria compreende uma carcaça alongada, tendo uma entrada de alimentação em uma extremidade para
20 recebimento de material alimentado de óxido de chumbo particulado, e uma saída de descarga na extremidade oposta para continuamente descarregar a pasta de chumbo, um par de eixos opostos rotativamente montados na dita carcaça, se estendendo a partir da entrada de alimentação para a saída
25 de descarga, uma seção espiralada ou helicoidal formada sobre cada eixo, para transporte para frente do material alimentado de óxido de chumbo dentro do reator misturador, e uma seção de mistura formada sobre cada eixo, se

estendendo a partir da seção helicoidal para a saída de descarga, cada dita seção de mistura compreendendo uma pluralidade de pás de mistura e pás de transporte em série, numa proporção de 65:35 a 80:20 das pás de mistura para as

5 pás de transporte, ditas pás de mistura e pás de transporte apresentando um afastamento de 1,52 mm, para o avanço do dito material de pasta radialmente ao longo e através da carcaça para a saída de descarga, ao mesmo tempo em que, simultaneamente, reduz o tamanho do material alimentado de

10 óxido de chumbo particulado para um tamanho inferior a 1,52 mm.

A pasta de bateria produzida continuamente pelo método da invenção apresenta um tamanho máximo de partícula inferior a 1,52 mm e um tamanho de cristal de sulfato de

15 chumbo na faixa de 2 a 5 microns, numa forma substancialmente tri-básica. Preferivelmente, a pasta também contém pelo menos um dentre pó de carbono, pó de carbono ativado, pó de grafite, flocos de grafite ou esferas de grafite, numa quantidade de até 6% em peso do

20 óxido de chumbo alimentado e uniformemente disperso dentro da pasta e fibras de polímero, fibras de vidro ou fibras de celulose, numa quantidade de até cerca de 0,6% em peso do óxido de chumbo alimentado e uniformemente disperso dentro da pasta.

25 Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 é uma ilustração esquemática, em perspectiva, de um fluxograma do processo da invenção.

A figura 2 é uma ilustração esquemática do

dispositivo da presente invenção.

A figura 3 é uma micrografia com ampliação de 1000x, de uma pasta de óxido de chumbo não-formada e curada, ativa e positiva, de batelada comercial.

5 A figura 4 é uma micrografia com ampliação de 1000x, de uma pasta de óxido de chumbo não-formada e curada, ativa e positiva, produzida de acordo com o processo da presente invenção, mas com mistura lenta, com uma velocidade de 75 rpm.

10 A figura 5 é uma micrografia com ampliação de 1000x, de uma pasta de óxido de chumbo não-formada e curada, ativa e positiva, produzida de acordo com o processo da presente invenção, mas com mistura moderada, com uma velocidade de 100 rpm.

15 A figura 6 é uma micrografia com ampliação de 1000x, de uma pasta de óxido de chumbo não-formada e curada, ativa e positiva, produzida de acordo com o processo da presente invenção, mas com mistura rápida, com uma velocidade de 150 rpm.

20 A figura 7 é uma micrografia com ampliação de 1000x, de uma pasta de óxido de chumbo não-formada e curada, positiva, tendo 0,3% em peso de fibra de polipropileno.

A figura 8 é uma micrografia com ampliação de
25 1000x, de uma pasta de óxido de chumbo não-formada e curada, positiva, tendo 0,3% em peso de fibra modacrílica.

A figura 9 é um gráfico de distribuição de concentração de carbono, tomado da Tabela 1, para uma

concentração de carbono de 4%, em comparação a uma distribuição normal de 3σ .

A figura 10 é um gráfico de distribuição de concentração de carbono, tomado da Tabela 1, para uma
5 concentração de carbono de 6%, em comparação a uma distribuição normal de 3σ .

Descrição de Modalidade Preferida

A figura 1 ilustra, esquematicamente, e em perspectiva, o fluxograma da invenção, mostrando uma adição
10 seqüencial de água e ácido ao misturador tubular (10), tendo uma entrada de alimentação superior (12) em uma extremidade (13), para recebimento de óxido de chumbo particulado, fibra e carbono, com um dispositivo expensor.

A figura 2 ilustra, esquematicamente, em maiores
15 detalhes, o reator misturador tubular alongado (10) da invenção, tendo a entrada de alimentação superior (12) numa extremidade (13) para recebimento do óxido de chumbo particulado e a extremidade inferior (14) na extremidade de descarga oposta (15) para descarga contínua da pasta de
20 chumbo. Um par de eixos ilustrados pela referência numérica (16), um dos quais sendo mostrado, é montado para rotação longitudinal em torno do reator misturador tubular (10), a partir da entrada de alimentação (12) para a saída de descarga (14). Montada sobre cada eixo (16) na extremidade
25 de entrada (13) se dispõe uma seção espiralada propulsora (18), para transporte do material de alimentação para frente, dentro do reator misturador (10), na direção da extremidade de descarga (15). Uma seção de mistura (20), se

estendendo da seção espiralada propulsora (18) para a extremidade de descarga (15), compreende pás planas "F" e pás helicoidais "H", com pás helicoidais reversas "RH" na extremidade de descarga (15). As pás planas F são pás de
5 mistura e as pás helicoidais H são pás de transporte, provendo uma proporção de mistura para transporte na seção de mistura (20) de cerca de 65:35 a 80:20, preferivelmente, cerca de 75:25, quando comparado ao estado da técnica conhecido, tipicamente, usando uma proporção de mistura
10 para transporte de 25:75 ou de 50:50. A rotação sincronizada dos eixos (16) por meio de acionamento de engrenagem (não mostrado) gira as pás opostas descritas acima, de modo a dirigir o material de pasta radialmente ao longo da carcaça e prover a mistura com uma ação rápida de
15 trituração. Foi descoberto que um período de tempo de retenção no reator misturador de cerca de 30 a 45 segundos, com a mistura e cisalhamento sendo providas pelas disposições das pás acima, sob controle de temperatura, proporciona um ótimo tamanho e estrutura do cristal.

20 A intensidade da mistura é significativa. Foi descoberto que a agitação e cisalhamento providos pela rotação das pás na seção de mistura a uma velocidade de cerca de 100 a 150 rpm, correspondente ao tempo de retenção no reator misturador de cerca de 45 a 30 segundos,
25 proporciona uma pasta de chumbo termicamente estável de desejada composição. Isso se dispõe ao contrário da mistura convencional em batelada, a qual, tipicamente, requer 20 ou mais minutos de tempo de mistura.

A água na quantidade de 9 a 15% em peso, em relação ao peso de óxido de chumbo, pode ser adicionada com o óxido de chumbo na entrada de alimentação (12) ou, separadamente, ao reator misturador, na entrada (22), na
5 proximidade da entrada de alimentação (12), para rápida mistura com óxido de chumbo e umedecimento do mesmo. Ácido sulfúrico tendo um peso específico de 1,325, na quantidade de 7% a 16% em peso de óxido de chumbo para produção de sulfato de chumbo tri-básico, é alimentado a jusante da
10 alimentação da água, preferivelmente, em duas ou mais entradas (24, 26), de modo a minimizar a reatividade localizada e evitar uma sulfatação pesada ou a formação de sulfato mono-básico.

Fibras, tais como, fibras de polipropileno,
15 fibras modacrílicas, fibras de celulose e de vidro podem ser adicionadas numa quantidade de até 0,6% em peso de óxido de chumbo, com um aumento de cerca de 5 vezes do teor de fibra, comparado com a quantidade misturável do processo de mistura em batelada, com um aumento da extensão da fibra
20 de até 3/16 polegadas para a fibra modacrílica e de 1/8 polegadas para a fibra de polipropileno. A mistura contínua com quantidades aumentadas de fibras maiores, através do processo de mistura contínua, proporciona excelente dispersão das fibras, resultando na produção de placas de
25 bateria fisicamente mais fortes, com prolongado período de tempo de vida. Uma dispersão excelente das fibras resulta na necessidade de menos fibras realmente necessárias para obtenção dos resultados desejados, dessa forma,

proporcionando uma economia de custo.

Pó de carbono na forma de carbono orgânico, pó de carbono, pó de carbono ativado, pó de grafite, flocos de grafite ou esferas de grafite podem ser adicionados em
5 quantidades de até 6% em peso, relativo ao óxido de chumbo, com excelente dispersão do carbono, um aumento de 6 vezes no teor de carbono, comparado aos teores típicos de carbono de até 1% em peso nas misturas feitas em batelada, sem ocorrência de perda, aglomeração ou formação de incrustação
10 do carbono. A mistura homogênea em batelada do carbono em níveis que excedem a 1% em peso tem sido muito difícil, devido à aglomeração e incrustação do carbono e devido à diferença das densidades inerentes de óxido de chumbo e carbono.

15 A temperatura do reator pode ser rigidamente controlada em um elevado nível, para proporcionar uma desejada quantidade de sulfato de chumbo tetra-básico ($4\text{PbO} - \text{PbSO}_4$), para atuação como semente no processo de cura. A formação e presença de sulfato de chumbo tetra-básico no
20 processo sob condições de rápida mistura e alta temperatura elimina a necessidade de adição de aditivos dispendiosos, ao mesmo tempo em que reduz o subsequente tempo de cura. Caso seja desejado, o sulfato de chumbo tetra-básico pode ser adicionado como uma semente com a alimentação de óxido
25 de chumbo.

As camisas de água superiores (de topo) (30) e (32) e as camisas de água inferiores (da base) (34) e (36) que recebem a água de resfriamento sob pressão, são

controladas para manter a mistura sob uma determinada temperatura durante a passagem pelo reator misturador (10), para descarga da pasta sob uma temperatura na faixa acima de 60°C a 80°C, preferivelmente, cerca de 68° a 79°C. A
5 temperatura operacional do processo, tipicamente, atinge cerca de 68° a 69°C dentro de 5 segundos e permanece nessa faixa de 68° a 69°C até a descarga e aplicação da pasta em eletrodos da grade da bateria. Temperaturas acima de 70°C foram encontradas como proporcionando reação exotérmica,
10 com crescimento e formação de estrutura de cristal de sulfato de chumbo tetra-básico, que atua como uma semente para acelerar o processo de cura de placa de bateria, se desejado.

O processo da invenção será agora descrito
15 fazendo-se referência aos seguintes testes exemplificativos.

Um reator misturador tipo tambor tendo um diâmetro interno de 5", com comprimento interno do tambor de 37,13", apresenta um eixo (16) axialmente articulado ao
20 mesmo, com uma hélice de avanço de alimentação de 2,00" de diâmetro na seção espiralada de eixo de alimentação (18) e pás de 1,00", F, H e RH montadas sobre o eixo (18), separadas axialmente por espaçadores de 0,03". O conjunto montado de 28 pás, dividido em 6 pás helicoidais e 21 pás
25 planas, 28 espaçadores e 4 hélices, apresentou um comprimento total de 36,88".

As pás foram giradas a uma velocidade de 150 rpm, por um período de tempo de retenção no reator misturador de

30 segundos, e com um rendimento de cerca de 125 libras/min. Velocidades mais lentas, como, por exemplo, de 75 rpm, resultaram em aquecimento localizado com a produção de pequenas partículas indesejáveis.

5 Óxido de chumbo particulado tendo um tamanho médio de partícula de cerca de 1 micron, foi alimentado sob uma velocidade uniforme dentro da entrada de alimentação (12). Embora a alimentação sólida seja aqui referida como óxido de chumbo, a alimentação de óxido de chumbo pode
10 conter até 25 a 30% em peso de chumbo metálico, o balanço sendo essencialmente de óxido de chumbo, com menores quantidades de fibra inerte para reforçar a pasta. Água foi adicionada numa quantidade de cerca de 12 lbs de água por 100 lbs de óxido de chumbo, alimentada dentro da entrada
15 (12) do reator misturador (10). Ácido sulfúrico tendo um S.G. de 1,325, foi adicionado na quantidade de 13 lbs por 100 lbs de alimentação de óxido de chumbo. Os constituintes foram transportados pelas hélices propulsoras de alimentação dentro do reator misturador (10), para
20 realização de uma mistura intensa do óxido de chumbo com água e ácido sulfúrico, por um predeterminado período de tempo de retenção no reator de cerca de 30 segundos, sob condições controladas de temperatura, de modo a obter um tamanho e estrutura ótima de cristal com o equilíbrio da
25 temperatura. O monitoramento do produto de descarga final de pasta não mostrou nenhuma mudança de temperatura, o que indicou que as reações químicas foram completadas.

O produto de pasta descarregado sob uma

temperatura média de cerca de 68°C foi aplicado a grades de chumbo expandidas, produzidas pelo processo divulgado na Patente U.S. No. 6.884.439 e curado à temperatura de 40°C durante 24 horas, em cada das seguintes umidades relativas
5 de 100%, 80% e 50%, para um total de 72 horas de cura.

As placas revestidas de pasta foram formadas durante cerca de 30 horas, sob 1,2 Ampères/placa, para uma capacidade teórica de 200% de pasta positiva.

As placas formadas foram submetidas a ciclos em
10 profundidade de descarga de 100% para 30 ciclos com uma recarga, após cada descarga, de 115% (Ampère.hora) da descarga anterior. A capacidade das placas foi comparável às placas comerciais, com uma variação de capacidade de 48% a 52% durante os primeiros ciclos. A capacidade em 30
15 ciclos foi ainda de 45% a 48%, o que para uma placa comercial poderia ser considerado um desempenho bastante satisfatório. No decorrer de 30 ciclos, as placas foram removidas e examinadas, muito embora, a capacidade ainda fosse bastante satisfatória. A adesão da pasta à grade foi
20 aferida como excelente, com uma forte ligação. O grânulo ainda se manteve firme e resistiu à ruptura, uma boa indicação de que a placa ficou muitos ciclos sem apresentar deficiência.

O exposto a seguir proporciona comparações de
25 morfologia entre a pasta de um processo convencional de batelada e aquele da presente invenção.

Uma micrografia de um material ativo positivo não-formado tomada de uma placa de bateria comercial é

apresentada na figura 3. O termo "formada" em referência à pasta é bem conhecido no segmento da indústria de baterias. Este termo se refere ao processo de formação, pelo que as placas curadas são expostas ao ácido para a formação química do PbO_2 . O termo "não-formada" referido na presente descrição, significa a pasta que não foi exposta ao ácido da bateria. A micrografia revelou que os principais compostos do material ativo não-formado foram o sulfato de chumbo tri-básico ($3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o óxido de chumbo vermelho. Algumas partículas de chumbo metálico residual foram também observadas. Diversos grandes cristais de sulfato de chumbo tetra-básico são visíveis e a micrografia mostrou que os cristais de sulfato de chumbo tri-básico foram bem desenvolvidos, com um tamanho de cerca de $1 \times 3 \mu$, indicando que essa placa foi bem curada.

Com referência à figura 4, que é uma micrografia de uma pasta produzida de acordo com a presente invenção, mas, com uma velocidade de rotação de apenas 75 rpm, com um período de tempo de retenção de cerca de 60 segundos (Pasta No. 1), numerosas partículas metálicas brilhantes podem ser observadas, indicando que a oxidação da pasta não foi totalmente realizada. Os cristais tri-básicos foram relativamente pequenos, comparado com aqueles nas placas das baterias comerciais. Uma percentagem bastante alta de material ativo se apresentou na forma de partículas de tamanho sub-mícron e substância amorfa.

Um padrão de difração por raios X da pasta confirmou que o material ativo continha óxido de chumbo

vermelho, sulfato tri-básico e chumbo metálico. Também indicou que o material ativo não-formado continha alguns compostos de carbonato de chumbo.

5 A quantidade excessiva de chumbo metálico e os pequenos subdesenvolvidos cristais de sulfato de chumbo tri-básico foram, provavelmente, o resultado da insuficiente mistura na velocidade de 75 rpm. Essa pasta não é considerada comercialmente útil.

10 Com referência agora à figura 5, a qual é uma micrografia de pasta produzida de acordo com a presente invenção, numa velocidade de mistura de 100 rpm durante um tempo de retenção de 45 segundos (Pasta No. 2), os cristais de sulfato de chumbo tri-básico mostraram uma aspecto de maiores e mais numerosos, se comparados com aqueles
15 mostrados na figura 4.

A micrografia da figura 6, que é uma micrografia de pasta produzida de acordo com a presente invenção, numa velocidade de mistura de 150 rpm durante um tempo de retenção de 30 segundos (pasta No. 3), indicou que o
20 material ativo nessa placa foi quase idêntico aquele da placa mostrado na figura 5. Entretanto, uma análise de chumbo livre dessa pasta indicou um teor de chumbo livre mais baixo e mais desejável, de cerca de 0,5%, em comparação com o material processado em 100 rpm.

25 Os resultados mostraram que os dois materiais ativos não-formados das figuras 5 e 6 foram comparáveis ao material ativo não-formado da figura 3, de baterias comerciais.

O carbono adicionado como pó de grafite em quantidades de 4% em peso e 6% em peso de óxido de chumbo no processo da invenção, numa proporção de mistura para transporte de 75:25, com uma temperatura de descarga de 5 79°C e uma velocidade de 150 rpm, por um período de tempo de retenção de 30 segundos, produziu a análise de distribuição de carbono mostrada na Tabela 1 abaixo, em que a percentagem de carbono medida é baseada no peso da pasta, a qual inclui água, ácido, fibra e óxido de chumbo e o 10 carbono alvo é baseado somente no peso do óxido de chumbo. Dez amostras de 2 gramas foram tomadas de cada experimento relativo às quantidades de 4% e 6%, e independentemente avaliadas usando o Método de Teste conforme a Norma ASTM E1019. As concentrações de carbono das amostras testadas de 15 ambos os experimentos indicaram uma pasta bem misturada. As figuras 9 e 10 representam gráficos de distribuição de concentração de carbono em comparação com uma distribuição normal 3σ . Esses resultados indicam uma distribuição bastante estreita, a qual por inferência, significa que a 20 pasta de bateria continuamente produzida é bem e homogeneamente misturada pelo processo contínuo, em comparação com a pasta de bateria produzida por um processo tipo batelada. A mistura completa e uniforme do carbono até um nível de 6% em peso do óxido de chumbo, até o presente, 25 impossível de ser feita além de 1% em peso do óxido de chumbo pelo processo tipo batelada, é um indicador de mistura completa de outros aditivos, incluindo o sulfato de chumbo tetra-básico, fibras de reforço e agentes de

expansão.

Tabela 1

Amostra	Alvo: 4% de Carbono por Peso de Óxido; % de Carbono Medido	Alvo: 6% de Carbono por Peso de Óxido; % de Carbono Medido
1	3,29	5,82
2	3,33	5,18
3	3,24	5,26
4	3,52	5,15
5	3,21	5,26
6	3,28	5,10
7	3,20	5,09
8	3,32	5,20
9	3,38	5,05
10	<u>3,27</u>	<u>5,15</u>
Média	3,30 (aprox. 4% de óxido)	5,23 (aprox. 6% de óxido)

Fibras de polipropileno tendo uma extensão de 1/8 polegadas e fibras modacrílicas tendo uma extensão de 3/16 polegadas foram misturadas com a pasta de óxido de chumbo numa quantidade de 0,3% em peso de óxido de chumbo. A figura 7 mostra a distribuição uniforme de 0,3% em peso de fibra de polipropileno e a figura 8 mostra a distribuição uniforme de 0,3% em peso de fibra modacrílica.

O processo contínuo da invenção permite a distribuição uniforme de uma variedade de fibras de aumentada extensão, com diferentes diâmetros de fibra e aumentada concentração para adequar a aplicação. A distribuição uniforme de fibras em uma mistura de pasta

evita a aglomeração das fibras, o que poderia resultar em tempos de parada dispendiosos, ao mesmo tempo em que aumenta a resistência e o tempo de vida das placas de bateria.

5 O processo e dispositivo para a invenção, de continuamente produzir pastas de baterias, proporciona importantes vantagens em relação aos processos tipo batelada. Enquanto o processo tipo batelada tende a perder água devido à evaporação na quantidade de 3 a 5% do teor de
10 água durante o processamento, com efeitos adversos sobre o teor de chumbo livre e sobre a viscosidade e cisalhamento da pasta, o processo de mistura contínua com condições operacionais em estado uniforme em um sistema fechado não apresenta perda de umidade, minimizando os problemas
15 ambientais. Fibras inertes adicionadas para a melhoria da coesão e resistência da pasta são bem dispersas, se comparado com a fraca dispersão normalmente obtida com o processo tipo batelada. A distribuição uniforme dos constituintes, conforme verificado pelos gráficos de
20 distribuição de carbono, impede a aglomeração das fibras, eliminando, substancialmente, os problemas de formação de pasta, que podem causar tempos de parada na linha de produção geradores de alto custo. Uma variedade de sistema de fibras pode ser usada, permitindo o uso de produtos
25 menos custosos, tais como, as fibras de vidro e fibras de polipropileno de diferentes diâmetros, extensões e concentrações, para adequar a desejada aplicação. O pó de carbono pode ser misturado uniformemente com o óxido de

chumbo, em altas concentrações, de até 6% em peso de óxido de chumbo. A formação de aglomerados de pasta de chumbo seca, normalmente formados na borda dos vasos misturadores tipo batelada, é minimizada ou eliminada no reator

5 misturador contínuo da presente invenção, dessa forma, evitando zonas secas na pasta e facilitando a manutenção periódica e limpeza do misturador. O método de produção contínua de pasta irá quebrar o material aglomerado ou

10 incrustado em pedaços menores que um afastamento de 0,060 polegadas (1,52 mm) dos cames, pás e anéis ligantes de cisalhamento da mistura, dentro da porção de mistura do processo. Esse condicionamento da quebra dos aglomerados e

15 incrustações de material no método contínuo de formação de pasta reduz a proporção de falha e tempo de parada nas operações seguintes de formação de pasta, particularmente, quando usado em máquinas de formação de pasta de orifício

20 fixo, de esteira de aço e tambor metálico, eliminando, dessa forma, substancialmente, a aglomeração do material superdimensionado na esteira plana da máquina de formação de pasta. O crescimento de cristal uniforme e da estrutura

do cristal do sulfato de chumbo, controlado pela mistura contínua da pasta homogênea sob condições de mistura e cisalhamento ajustáveis e de parâmetros de temperatura, produziu um tamanho de cristal de sulfato de chumbo na

25 faixa de 2 a 5 microns, na forma substancialmente tri-básica, com cerca de 3 a 5% em peso de chumbo metálico e uma quantidade controlada de sulfato de chumbo tetra-básico, com um consistente teor de umidade para um melhor

enchimento da grade, melhoria da grade para a intensidade adesiva do material ativo e intensidade coesiva da placa, reduzida formação de fissuras na pasta e maior superfície reativa através da porosidade do volume e controle do tamanho do poro.

O produto da pasta alcançou rapidamente a temperatura de equilíbrio, com reações químicas e crescimento do cristal alcançando a concretização em 30 a 45 segundos de tempo reacional, durante a passagem através do reator misturador, comparado a 20 minutos em um vaso convencional de mistura por batelada operando numa faixa de temperatura mais baixa, resultando numa manutenção mais breve e em custos de energia e de operação mais baixos.

As baterias SLI construídas com placas de eletrodo revestidas de pasta produzida continuamente, tendo uma temperatura de saída de 79°C e linhas de produção padrão, atenderam ou excederam os padrões industriais para os Testes *Cold Crank Amp* e *Reserve Capacity*. Testes de ciclagem a quente conforme a Norma J240, para baterias do Grupo 65, excederam a 3.000 ciclos. Após 5 ciclos de profundidade de descarga de 100% de capacidade de reserva, nenhuma perda de capacidade foi observada.

Deverá ser entendido que outras modalidades e exemplos da invenção serão facilmente evidentes para um especialista versado na técnica, pelo que o escopo e o alcance da invenção são definidos nas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir continuamente pasta de
bateria para uso em um processo de produção contínua de
5 placas de bateria contendo pasta, **caracterizado** pelo fato
de compreender a alimentação de óxido de chumbo particulado
a um reator misturador alongado, o qual apresenta uma
pluralidade de pás de mistura e pás de transporte em série,
injetando continuamente água e ácido sulfúrico após o óxido
10 de chumbo no reator misturador, misturando e reagindo o
ácido sulfúrico com o óxido de chumbo particulado
umedecido, de modo a formar uma mistura para passagem
através do reator misturador alongado, durante um período
de tempo de retenção controlado no reator misturador sob
15 predeterminadas condições de mistura e de transporte, pelo
que a mistura é submetida a uma proporção de mistura para
transporte no reator misturador de cerca de 65:35 a 80:20,
com controle da temperatura da mistura de óxido de chumbo,
água e ácido sulfúrico na medida em que a mesma passa
20 através do reator alongado, ao longo da profundidade do
reator misturador para uma temperatura máxima de saída de
um produto de descarga na faixa de acima de 60°C a cerca de
80°C, pelo que os aspectos de velocidade de reação do ácido
sulfúrico com o óxido de chumbo para a produção de sulfato
25 de chumbo, além do tamanho de partícula, homogeneidade,
consistência, densidade, plasticidade e porosidade do
produto reacional são controlados.

2. Método, conforme reivindicado na reivindicação

1, **caracterizado** pelo fato de que a mistura é submetida a uma proporção de mistura para transporte no reator misturador de cerca de 75:25, que o produto de descarga apresenta uma temperatura na faixa de cerca de 68°C a 79°C, que o período de tempo de retenção controlado no reator misturador se situa na faixa de 30 a 45 segundos e que o reator misturador é operado na faixa de cerca de 100 a 150 rpm.

3. Método, conforme reivindicado nas reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que fibras de reforço tendo as características de fibras de polímero, fibras de polipropileno, fibras modacrílicas, fibras de vidro ou fibras de celulose são adicionadas com o óxido de chumbo numa quantidade de até 0,6% em peso do óxido de chumbo e uniformemente dispersas dentro da pasta, dessa forma, intensificando a resistência da pasta e a adesão ao metal da grade.

4. Método, conforme reivindicado nas reivindicações 1, 2 ou 3, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um dentre pó de carbono, pó de carbono ativado, pó de grafite, flocos de grafite ou esferas de grafite, é adicionado numa quantidade de até 6% em peso do óxido de chumbo e uniformemente disperso dentro da pasta.

5. Método, conforme reivindicado na reivindicação 1, 2, 3 ou 4, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura é controlada para proporcionar uma temperatura de saída máxima do produto de descarga de cerca de 68-69°C.

6. Método, conforme reivindicado nas reivindicações 1, 2, 3 ou 4, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura é controlada para prover uma temperatura de saída máxima do produto de descarga acima de 70°C, para a formação e crescimento de sulfato de chumbo tetra-básico, pelo que o produto de descarga contém cristais de sulfato de chumbo tetra-básico.

7. Método, conforme reivindicado nas reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 6, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura da mistura ao passar através do reator misturador numa velocidade de 150 rpm, por um período de tempo de retenção de 30 segundos, é controlada para produzir uma temperatura de saída do produto de descarga de cerca de 79°C.

8. Método, conforme reivindicado nas reivindicações 1-7, **caracterizado** pelo fato de, adicionalmente, compreender semear o óxido de chumbo particulado alimentado com sulfato de chumbo tetra-básico, pelo que o produto de descarga contém cristais de sulfato de chumbo tetra-básico.

9. Método, conforme reivindicado nas reivindicações 5, 6, 7 ou 8, **caracterizado** pelo fato de, adicionalmente, compreender continuamente aplicar um produto reacional de pasta de bateria a grades de bateria.

10. Método, conforme reivindicado nas reivindicações 1-9, **caracterizado** pelo fato de prover um afastamento entre o reator misturador alongado e as pás de mistura e as pás de transporte, de não mais que 1,52 mm,

pelo que os materiais alimentados são reduzidos para um tamanho inferior a 1,52 mm.

11. Pasta de bateria continuamente produzida pelo método de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, **caracterizada** pelo fato de apresentar um tamanho máximo de partícula inferior a 1,52 mm e um tamanho de cristal de sulfato de chumbo na faixa de 2 a 5 microns, numa forma substancialmente tri-básica.

12. Pasta de bateria continuamente produzida pelo método de acordo com as reivindicações 1, 6, 7 ou 8, **caracterizada** pelo fato de apresentar um tamanho máximo de partícula inferior a 1,52 mm e um tamanho de cristal de sulfato de chumbo na faixa de 2 a 5 microns, com uma controlada quantidade de sulfato de chumbo tetra-básico.

13. Pasta de bateria, conforme reivindicada nas reivindicações 11 ou 12, **caracterizada** pelo fato de que quaisquer fibras de polímero, fibras de polipropileno, fibras modacrílicas, fibras de vidro, fibras de celulose, pó de carbono, pó de carbono ativado, pó de grafite, flocos de grafite ou esferas de grafite, apresentam uma distribuição de homogeneidade comparável à distribuição normal 3σ .

14. Bateria de ácido de chumbo, **caracterizada** pelo fato de apresentar uma pluralidade de eletrodos de bateria revestidos pela pasta de bateria, a qual é produzida continuamente, conforme reivindicado nas reivindicações 11, 12 ou 13.

15. Reator misturador para produzir continuamente

pasta para placas de bateria, **caracterizado** pelo fato de compreender uma carcaça alongada, a qual apresenta uma entrada de alimentação em uma extremidade para recebimento de material alimentado de óxido de chumbo particulado e uma saída de descarga na extremidade oposta para continuamente descarregar a pasta de chumbo, um par de eixos opostos rotativamente montados na dita carcaça que se estendem a partir da entrada de alimentação para a saída de descarga, para rotação em uma velocidade na faixa de cerca de 100 a cerca de 150 rpm, uma seção espiralada ou helicoidal formada sobre cada eixo para transportar para frente o material alimentado de óxido de chumbo dentro do reator misturador, e uma seção de mistura formada sobre cada eixo, que se estende da seção helicoidal para a saída de descarga, cada dita seção de mistura compreendendo uma pluralidade de pás de mistura e pás de transporte em série, numa proporção de 65:35 a 80:20 das pás de mistura para as pás de transporte, ditas pás de mistura e pás de transporte apresentando um afastamento de 1,52 mm, para o avanço do dito material de pasta radialmente ao longo e através da carcaça para a saída de descarga, por um período de tempo de retenção na carcaça de cerca de 30 a cerca de 45 segundos, ao mesmo tempo em que, simultaneamente, reduz o tamanho do material alimentado de óxido de chumbo particulado para um tamanho inferior a 1,52 mm.

FLUXO DO PROCESSO

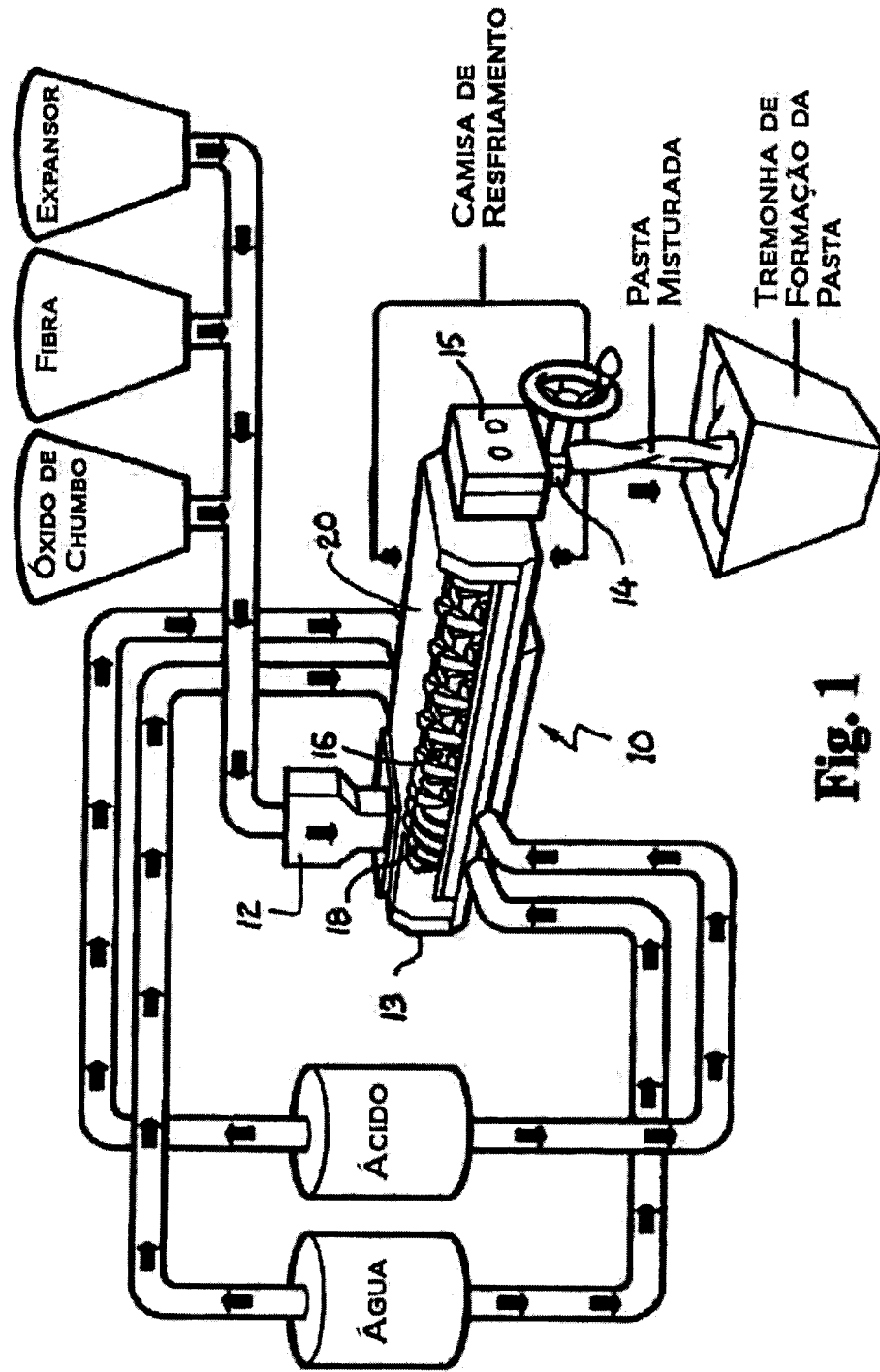
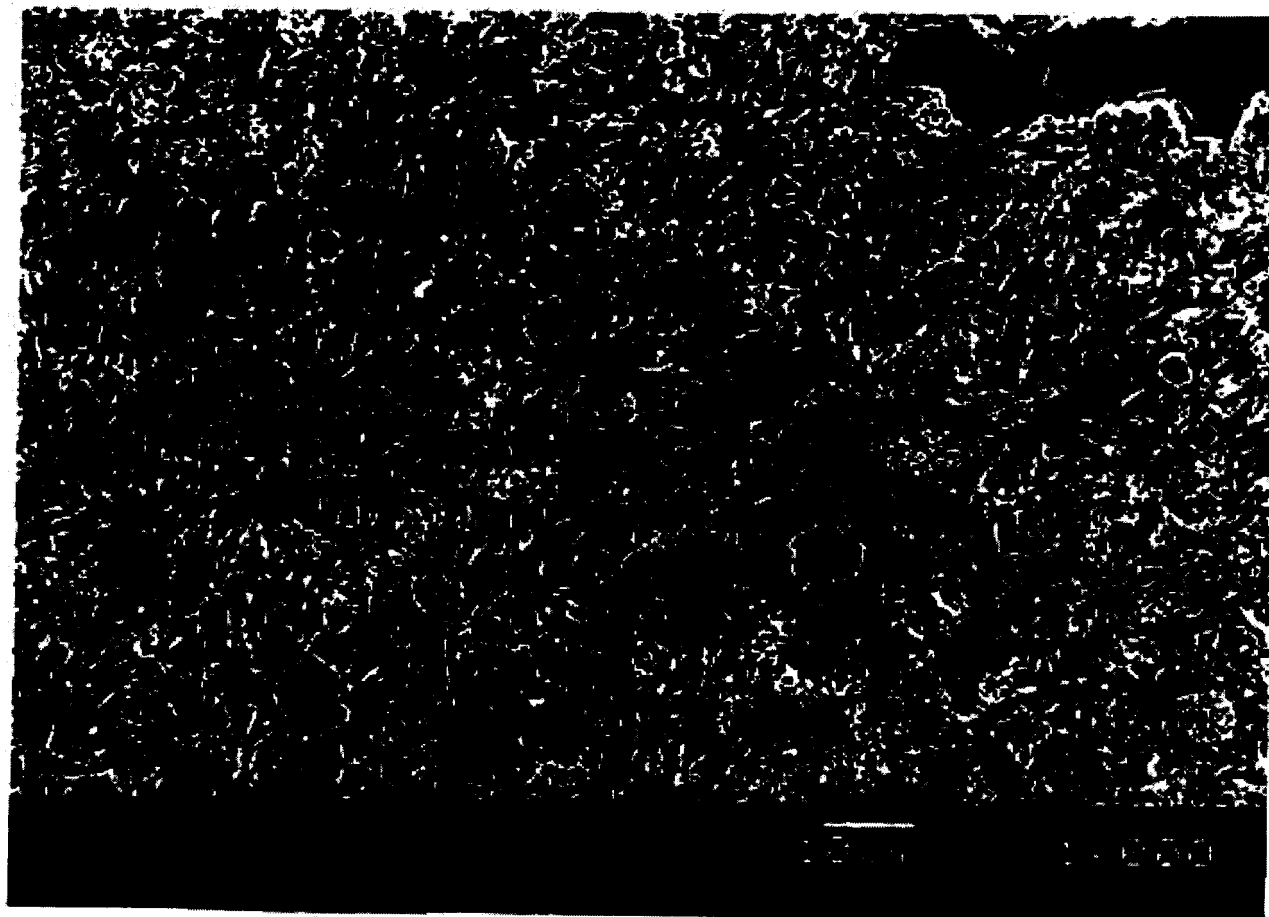
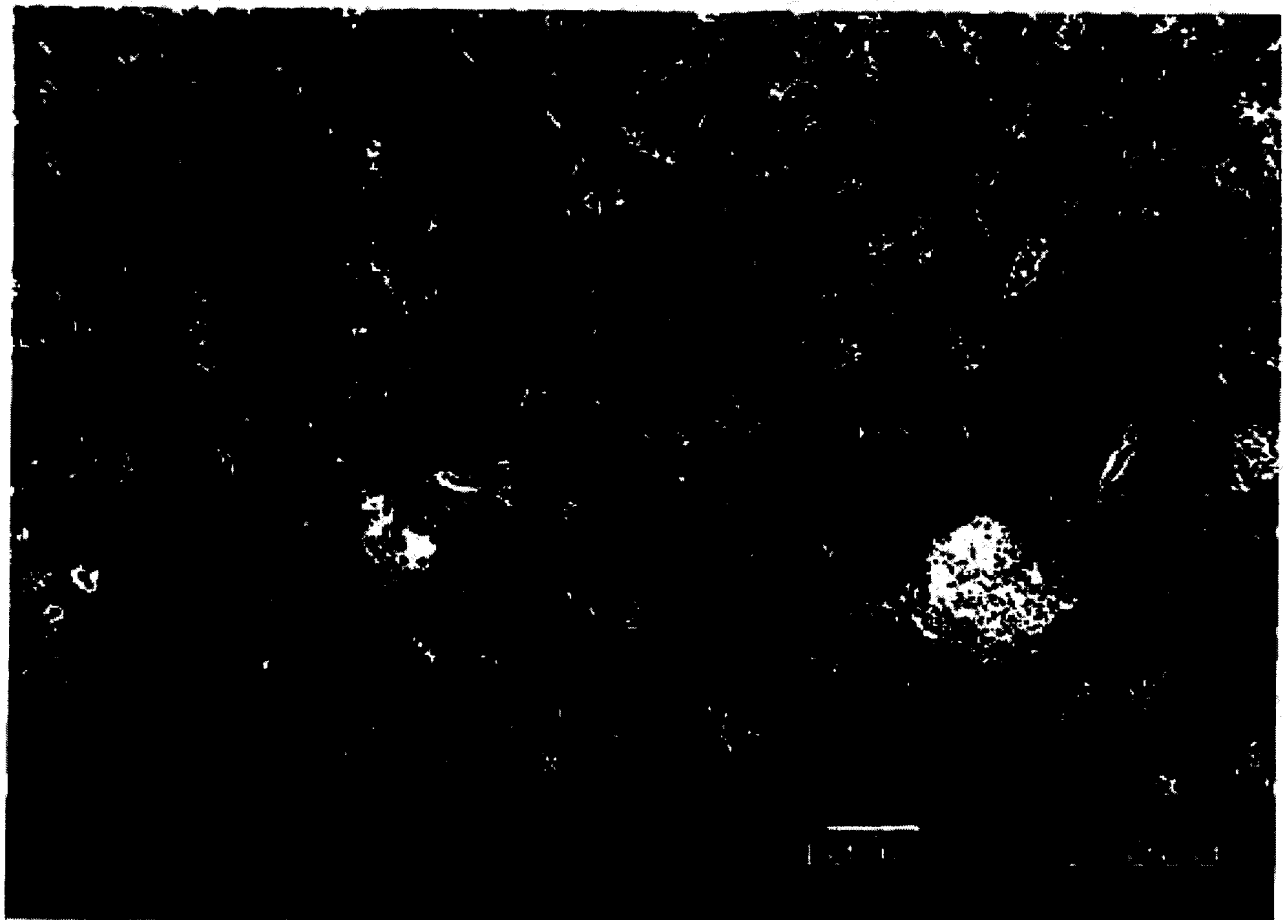


Fig. 1



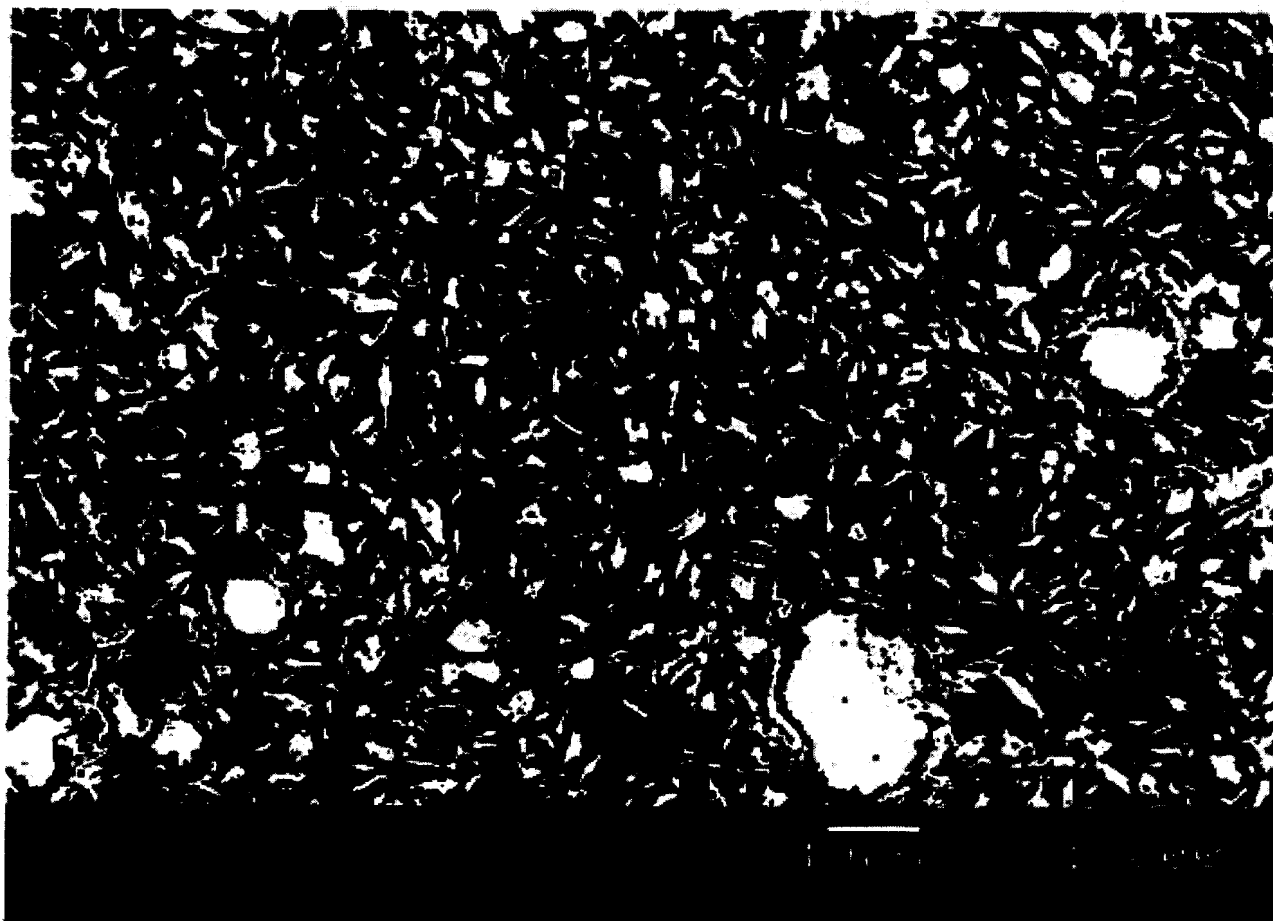
Material ativo para uma placa comercial positiva não-formada (1000x)

Fig. 3



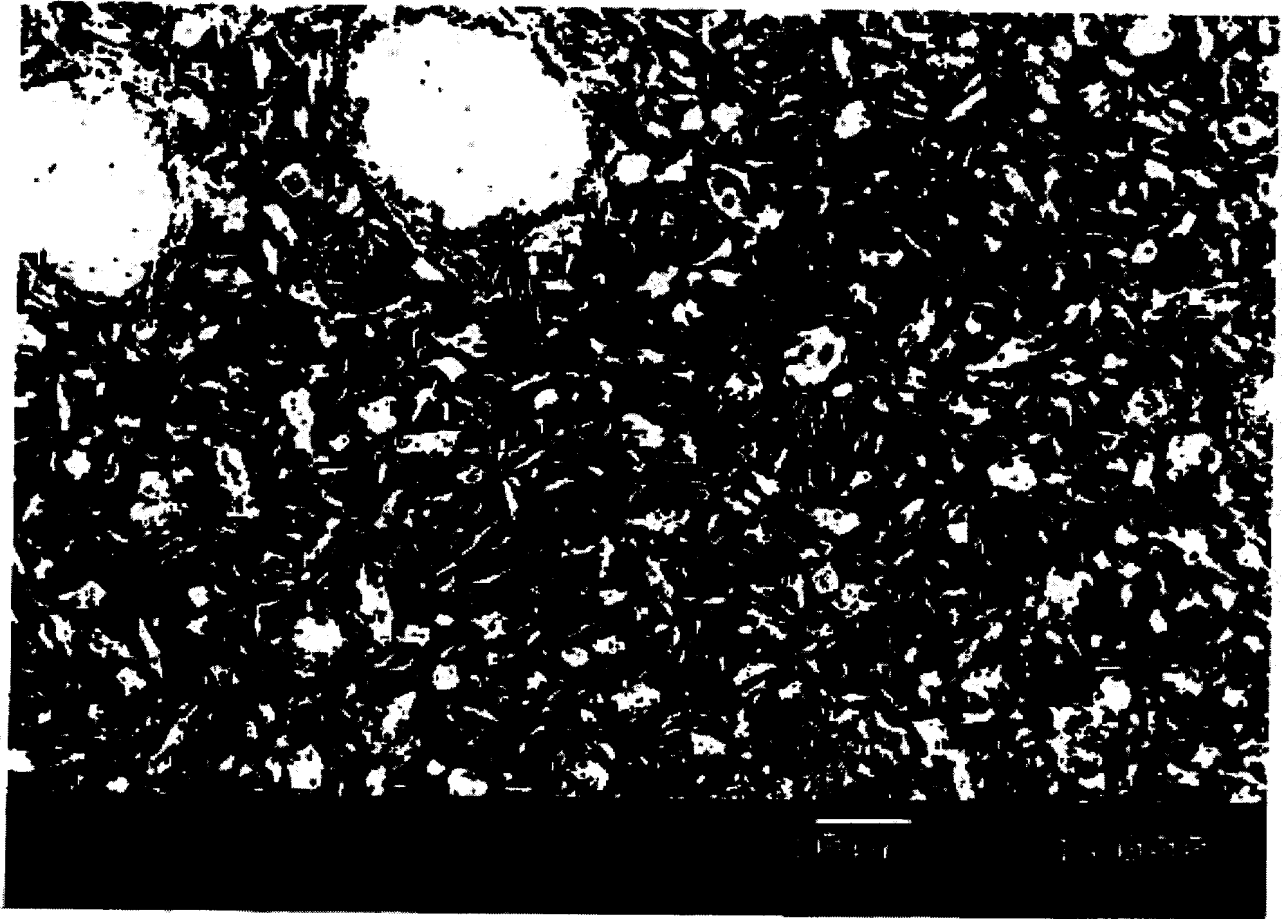
Material ativo positivo não-formado na placa com Pasta #1 (1000x)

Fig. 4



Material ativo positivo não-formado na placa com Pasta #2 (1000x)

Fig. 5



Material ativo não-formado na placa com Pasta #3 (1000x)

Fig. 6

Fig. 7



FIBRAS DE POLIPROPILENO, 0.3% EM PESO



FIBRAS ACRÍLICAS, 0.3% EM PESO

Fig. 8

Fig. 9

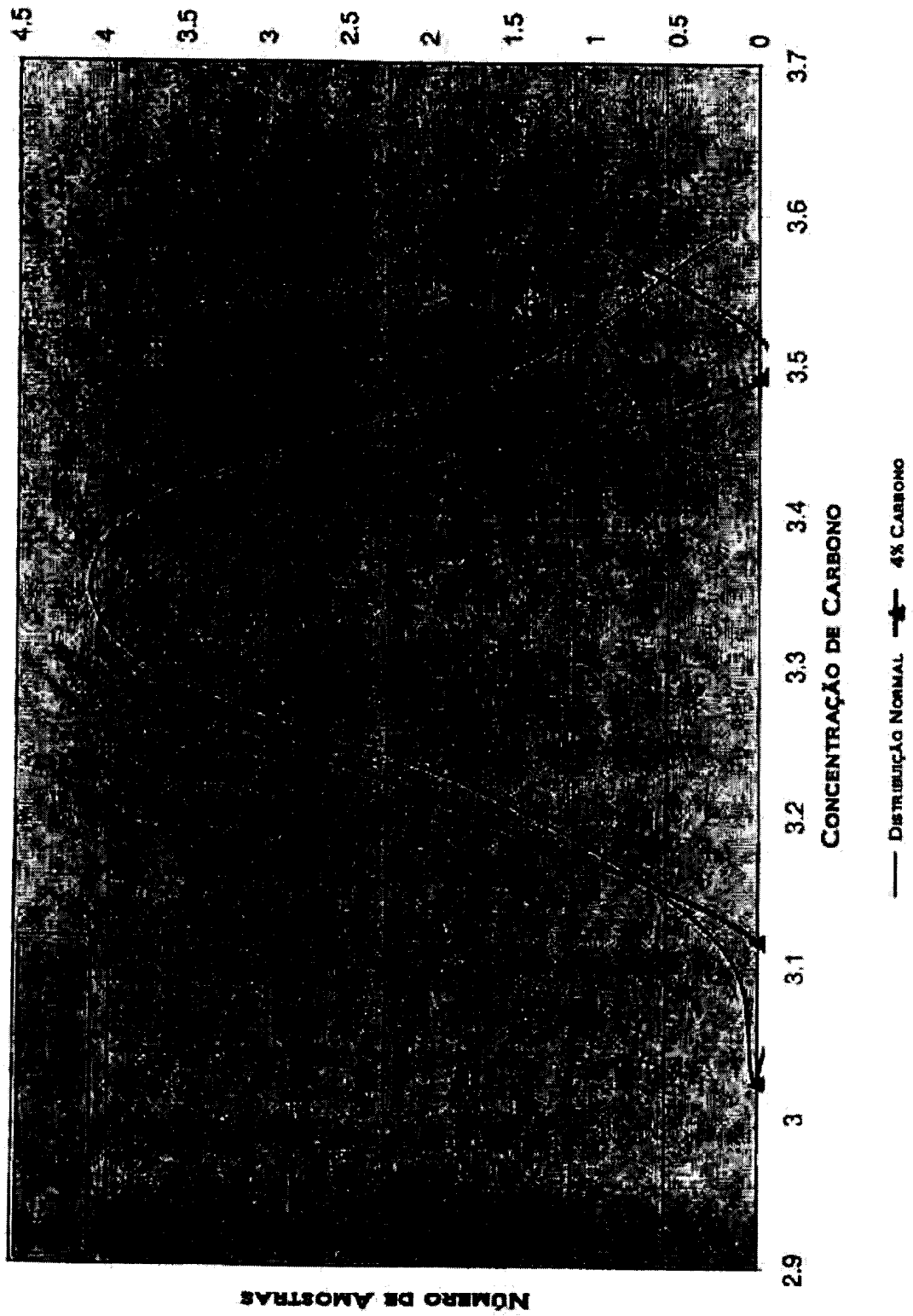
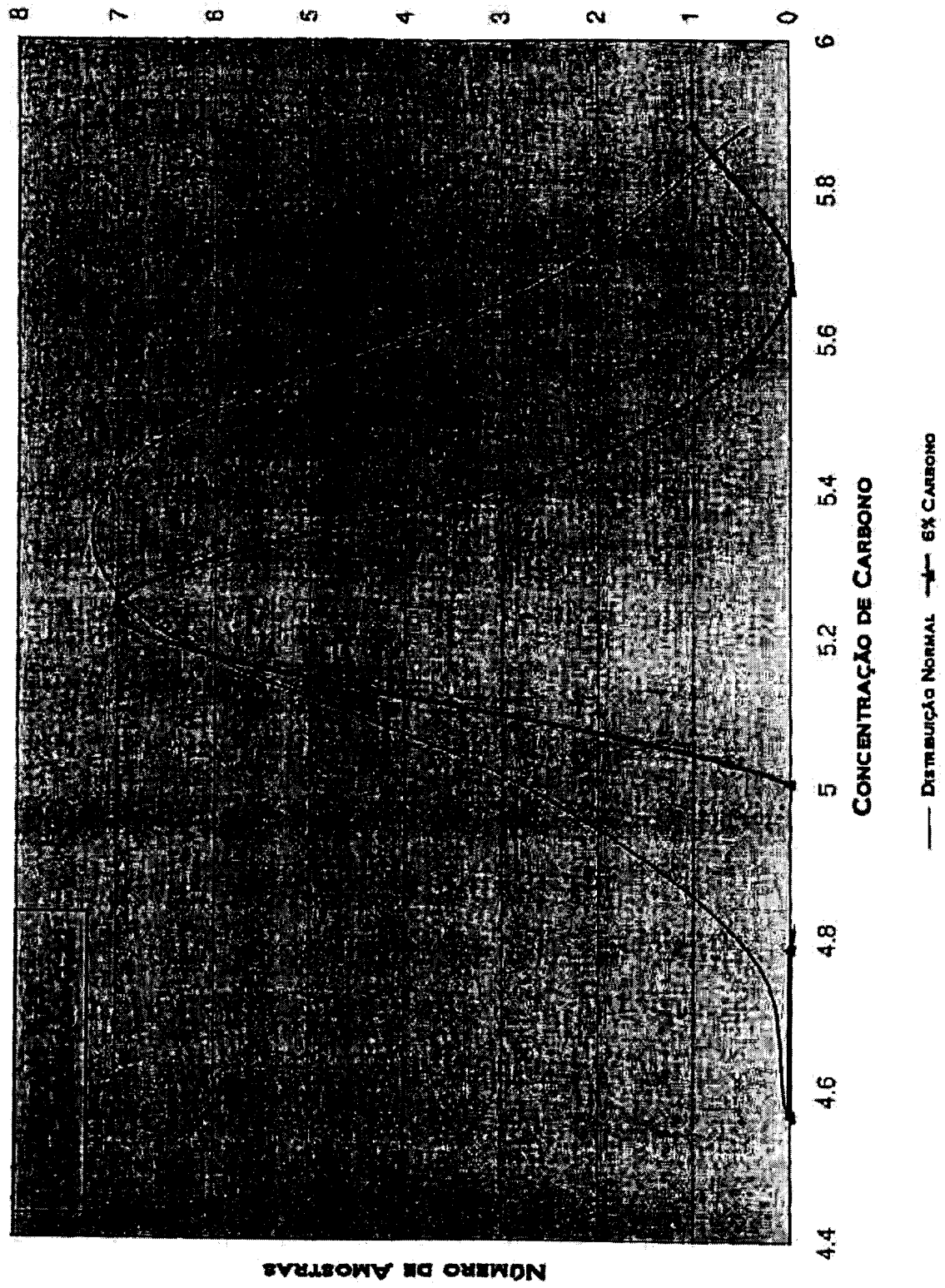


Fig. 10



RESUMO**"MÉTODO E DISPOSITIVO PARA CONTINUAMENTE MISTURAR PASTAS DE BATERIA"**

5

A presente invenção se refere a um processo e dispositivo para continuamente misturar e aplicar pasta a grades de bateria, para uso em sistemas de bateria ácido-chumbo, em que óxido de chumbo particulado, água e ácido sulfúrico são reagidos em um misturador alongado, tendo uma proporção de mistura para transporte de cerca de 65:35 a 80:20, com controlada temperatura reacional, para proporcionar uma temperatura de saída do produto numa faixa superior de 60°C a cerca de 80°C. Alguns aditivos, incluindo fibras de reforço, podem ser adicionados numa quantidade de até 0,6% em peso em relação ao óxido de chumbo e podem ser adicionados carbono e pó de carbono, numa quantidade de até 6% em peso, em relação ao óxido de chumbo.