

(11) Número de Publicação: **PT 1490299 E**

(51) Classificação Internacional:

C01B 31/04 (2006.01) **C01B 31/00** (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01) **H01M 4/04** (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01) **H01M 10/36** (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

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

(22) Data de pedido: **2003.02.12**

(30) Prioridade(s): **2002.03.01 CA 2374132**

(43) Data de publicação do pedido: **2004.12.29**

(45) Data e BPI da concessão: **2008.11.26**
026/2009

(73) Titular(es):

HYDRO QUEBEC

75 BOULEVARD RENÉ LÉVESQUE OUEST
MONTRÉAL H2Z 1A4, QUÉBEC

CA

(72) Inventor(es):

ABDELBAST GUERFI

CA

KARIM ZAGHIB

CA

MICHEL ARMAND

CA

CLAUDE GAGNON

CA

KIMIO KINOSHITA

US

(74) Mandatário:

ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA
RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA

PT

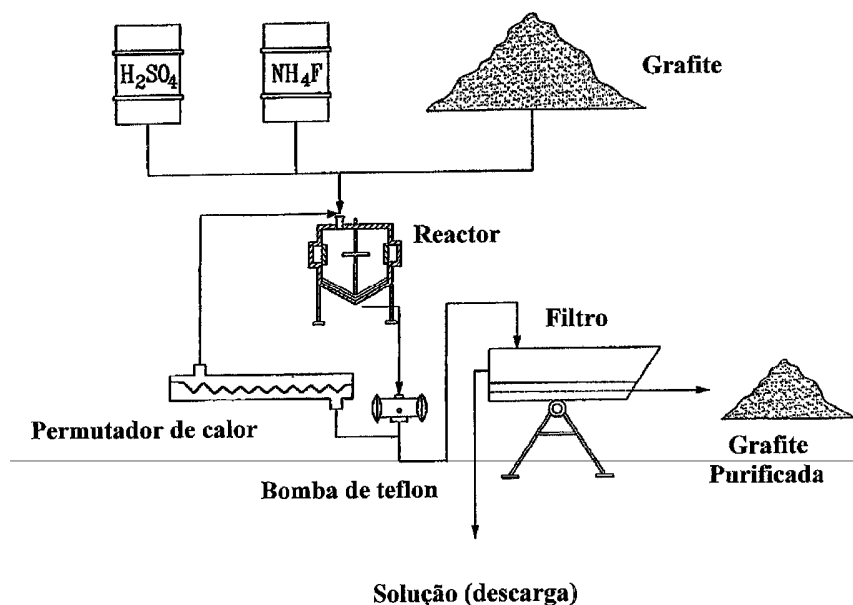
(54) Epígrafe: **PROCESSO DE PURIFICAÇÃO NA SUPERFÍCIE DE UMA GRAFITE CONTENDO IMPUREZAS COM O AUXÍLIO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DILUÍDA DE NH₄F E H₂SO₄**

(57) Resumo:

RESUMO

"Processo de purificação na superfície de uma grafite contendo impurezas com o auxílio de uma solução aquosa diluída de NH_4F e H_2SO_4 "

Processo de preparação de partículas de grafite purificadas na superfície a partir de partículas de uma grafite impura, este processo compreende, pelo menos, uma etapa de tratamento das partículas de grafite com o auxílio de uma solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F), estando H_2SO_4 e NH_4F cada um presente na solução aquosa diluída num teor em peso representando de 5 a 30% da massa total da solução aquosa diluída, representando a quantidade de solução aquosa diluída de 70 a 95% do peso das partículas de grafite submetidas a purificação.



DESCRIÇÃO

"Processo de purificação na superfície de uma grafite contendo impurezas com o auxílio de uma solução aquosa diluída de NH_4F e H_2SO_4 "

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção tem por objecto um processo particularmente eficaz de purificação da superfície de partículas de grafite e, mais particularmente, da superfície de partículas de grafite natural. Este processo, que permite a eliminação de impurezas tais como Si, Ca, S, Fe presentes na grafite natural, em concentrações que variam segundo a fonte de abastecimento, compreende uma etapa de tratamento das partículas de grafite com o auxílio de uma solução diluída de (H_2SO_4 e NH_4F), em condições reaccionais económicas. Este tratamento pode ser precedido por uma etapa de tratamento mecânico. A etapa de tratamento mecânico consiste num etapa de moagem das partículas de grafite natural até obter partículas com uma repartição granulométrica pré-determinada. As partículas de grafite assim purificadas na superfície são utilizáveis nomeadamente na preparação do eléctrodo à base de carbono-lítio.

ARTE ANTERIOR

O eléctrodo negativo à base de carbono-lítio suscitou recentemente um grande interesse tanto na comunidade científica como industrial. Com efeito, a utilização de um tal eléctrodo numa bateria recarregável permite resolver o problema crucial colocado pelo eléctrodo ao lítio metálico que se recarrega mal nos electrólitos líquidos devido ao crescimento de dendrites quando a densidade de carga (C/cm^2) e/ou a densidade de corrente (mA/cm^2) ultrapassam os valores limites que condicionam o bom funcionamento da bateria. Este problema maior atrasou o aparecimento das baterias de lítio de formatos clássicos (AA, C, D, etc.) destinadas ao grande público. A primeira pilha deste tipo foi comercializada no início dos anos 90 por Sony Energytech. Esta pilha é designada lítio-ião e compreende um eléctrodo negativo constituído por carbono-lítio.

O princípio de funcionamento deste eléctrodo repousa sobre a reversibilidade da inserção do lítio entre as camadas de carbono. Estas camadas são caracterizadas por uma forte anisotropia das forças de ligação carbono-carbono no interior das camadas (covalências muito fortes) e entre as camadas (muito fracas do tipo Van der Waals). Devido a isto, dado que o lítio é um catião de fraca dimensão, ele pode distribuir-se rapidamente entre as camadas 2D formando com elas ligações do tipo iónicas não conduzindo a modificações irreversíveis das ligações no interior das camadas. É observado apenas um ligeiro desvio entre as camadas, permitindo assim acomodar o lítio inserido.

É bem sabido que a reversibilidade da inserção electroquímica do lítio no carbono é tanto mais favorável quanto o catião Li^+ está desprovido da sua esfera de solvatação quando da sua transferência após a solução electrolítica para o interior do carbono sólido. Assim, a co-inserção do DMSO e do DME provoca um desvio mais importante dos planos (>300%) contribuindo assim para uma maior desorganização da estrutura hospedeira. O lítio assim inserido possui, além disso, uma massa e um volume aparentes maiores, o que reduz a sua mobilidade assim como a sua concentração máxima no interior dos planos. Além disso, em meio carbonato de propileno, o composto ternário é muito instável, reduzindo-se o solvente em propeno gasoso podendo provocar uma degradação violenta da bateria.

Mais recentemente, foi mostrado que os carbonos de cristalinidade imperfeita (turboestráticos) podiam inserir o lítio em meio PC ou PC-DME sem co-intercalação do solvente. A diferença de comportamento electroquímico de uma grafite de alta cristalinidade e de um carbono mal cristalizado tal como o coque tratado a uma temperatura inferior a 1800°C , poderia provir de uma sobretensão de libertação do propeno mais importante para o coque. No entanto, uma primeira etapa de descarga resulta na formação de uma película protectora na superfície dos grãos de carbono, produto da decomposição do solvente. Uma vez formada, esta película tem uma impedância suficiente para impedir a transferência de electrão necessária à progressão da redução do solvente. Mas, ela é no entanto condutora através dos iões Li^+ e em virtude disso

comporta-se como um electrólito sólido. É também altamente provável que esta película interfira na dessolvatação do ião Li^+ ao longo da sua transferência e/ou sua redução na superfície do carbono.

A electricidade consumida aquando desta etapa não pode ser restituída quando a corrente é invertida. O rendimento farádico do 1º ciclo é consequentemente baixo. A capacidade reversível medida quando dos ciclos seguintes está directamente associada à natureza do carbono e do tratamento a que foi sujeito assim como à natureza do electrólito.

A patente US-A-5882818 debruça-se sobre as grafites de 1-40 μm . Este estudo baseia-se sobre a relação entre a estrutura e a electroquímica. No entanto, não encontramos qualquer informação associada à pureza do pó de grafite ou ainda ao seu processo de obtenção.

A patente US-A-5756062 discute a modificação da superfície de uma grafite altamente purificada. A grafite utilizada não é contudo uma grafite bruta obtida directamente do minério. A modificação química da grafite é elaborada através de tratamentos à base de flúor, cloro ou fósforo.

A grafite utilizada convencionalmente como material de eléctrodo numa pilha lítio-ião é geralmente obtida de 2 fontes distintas, a saber, grafite sintética ou ainda grafite natural altamente purificada termicamente, preferivelmente a temperaturas superiores a 2500°C . Uma tal grafite, ainda que de excelente qualidade, é no entanto extremamente dispendiosa o que tem uma incidência directa sobre o produto final eventualmente vendido no mercado. Além disso, a grafite só é reduzida ao estado de pó após ter sido purificada ou sintetizada o que provoca determinados problemas quando do processo de moagem. Com efeito a homogeneidade da distribuição da espessura das partículas no pó é grandemente alterada dado que a grafite no estado puro é muito frágil. De facto, pode-se falar de distribuição relativamente não-homogénea. Se uma pilha é fabricada directamente com uma grafite tendo uma tal distribuição não-homogénea é evidente que a sua duração de vida será grandemente reduzida. A alternativa é então a de filtrar a fim de reter apenas as

partículas com o tamanho desejado o que conduz a etapas adicionais ao processo, e em último, a um aumento do custo do material daí resultante.

No pedido internacional de patente PCT/CA 01/00233, foi recentemente proposto um processo que permitisse a purificação nomeadamente na superfície de partículas de grafite por execução de um processo compreendendo, pelo menos, uma etapa de moagem da grafite até obter uma granulometria compreendida entre 1 e 50 μm , seguida de uma etapa de purificação das partículas obtidas por via química, de preferência por execução de um tratamento ácido com, de preferência, HF ou um derivado fluorado que permitisse a geração de HF no meio e/ou térmico com temperaturas tipicamente compreendidas entre 1000 e 3100°C. Este processo ainda que apresente vantagens importantes relativamente aos processos anteriores recomenda, como ilustrado pelos modos de realização referidos no pedido de patente PCT/CA 01/00233, a utilização de grandes quantidades de um reagente ácido. Estas quantidades, expressas em peso, são pelo menos 3 vezes superiores à das partículas de grafite a tratar. Este processo está associado com os custos de exploração relativamente elevados e os riscos de degradação da estrutura interna das partículas de grafite, como o que se produz quando de uma exfoliação.

Verificava-se assim a necessidade da disponibilização de um processo que permitisse a purificação na superfície de partículas de grafite em condições económicas de exploração e sem danificar a estrutura inicial da grafite. Numa execução preferencial, o processo deveria permitir a obtenção de um pó de grafite com uma distribuição granulométrica relativamente homogénea.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo de preparação de partículas de grafite de superfície purificadas a partir de partículas de grafite. Este processo compreende, pelo menos, uma etapa de tratamento das partículas de grafite a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 95°C, numa duração de 5 minutos a 6 horas, com o auxílio de

uma solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) na qual o teor total em peso de (H_2SO_4 e NH_4F) representa de 5 a 30% da massa total da solução aquosa diluída e a quantidade de solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e de NH_4F) utilizada para o tratamento representa de 70 a 95% em peso da massa total das partículas de grafite submetidas a purificação.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1/5 representa a montagem experimental utilizada para realizar o tratamento de purificação em conformidade com um modo de realização do presente pedido.

A Figura 2/5 representa a distribuição granulométrica realizada na grafite impura cujo tratamento está descrito no exemplo A adiante.

A Figura 3/5 representa a distribuição granulométrica realizada na grafite purificada obtida no fim do tratamento descrito no exemplo A adiante.

A Figura 4/5 representa a distribuição granulométrica realizada na grafite impura cujo tratamento está descrito no exemplo B adiante.

A Figura 5/5 representa a distribuição granulométrica realizada na grafite purificada obtida no fim do tratamento descrito no exemplo B adiante.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Um primeiro objecto da presente invenção é constituído por um processo de preparação de partículas de grafite purificadas na superfície a partir de partículas de grafite (de preferência de grafite natural) compreendendo impurezas, de um tamanho que se situa de preferência entre 1 e 375 μm , mais preferencialmente ainda entre 1 e 50 μm , compreendendo o dito processo pelo menos uma etapa de tratamento das ditas partículas de grafite a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 95°C, de preferência a uma temperatura compreendida entre 40 e 90°C, mais preferencialmente a uma temperatura de cerca de 60°C, durante uma duração de 5

minutos a 6 horas, de preferência durante uma duração de 10 minutos a 4 horas, com o auxílio de uma solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F), estando H_2SO_4 e NH_4F cada um presente na solução aquosa diluída com um teor em peso representando de 5 a 30% da massa total da solução aquosa diluída, representando a quantidade de solução aquosa diluída de 70 a 95% em peso, de preferência de 80 a 90% do peso das partículas de grafite submetidas a purificação, sendo o dito tratamento de preferência realizado num reactor, preferentemente na presença de uma agitação mecânica de preferência do tipo "planetary mixer", e sendo de preferência a solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) introduzida no meio reaccional ao mesmo tempo que as partículas de grafite submetidas a purificação.

Um segundo objecto da presente invenção é constituído por um processo de preparação de partículas de grafite purificadas na superfície a partir de partículas grafite (preferência de grafite natural) com um tamanho que se situa de preferência entre 1 e 375 μm , mais preferencialmente ainda entre 1 e 50 μm , compreendendo o dito processo:

a) uma etapa de preparação, de preferência à temperatura ambiente e sob agitação de preferência mecânica, de uma mistura reaccional contendo as ditas partículas de grafite (de preferência de grafite natural), NH_4F , H_2SO_4 (de preferência a 96%) e água, estando o H_2SO_4 e o NH_4F cada um presente na solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) formada com um teor em peso de 5 a 30%, representando a quantidade de solução aquosa diluída de 70 a 95% em peso, de preferência de 80 a 90% do peso das ditas partículas de grafite;

b) pelo menos uma etapa de tratamento da mistura preparada na etapa a) a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 95°C, de preferência a uma temperatura compreendida entre 40 e 90°C, durante uma duração de 5 minutos a 6 horas, de preferência durante uma duração de 10 minutos a 4 horas, com o auxílio da solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F), sendo o dito tratamento de preferência realizado na presença de uma agitação mecânica que é de preferência do tipo "planetary mixer";

c) uma etapa de separação, de preferência por filtração, da fase líquida e da fase sólida contidas na mistura tratada obtida na etapa b);

d) uma etapa de lavagem da fase sólida recuperada na etapa c) com o auxílio de um solvente, de preferência com o auxílio de um solvente aquoso que é preferencialmente água;

e) uma etapa de eliminação das impurezas extraídas da superfície da grafite presentes na fase líquida recuperada na etapa c) e/ou na solução de lavagem recuperada na etapa d); e

f) uma etapa opcional de reciclagem da fase líquida purificada recuperada na etapa e), preferencialmente após enriquecimento em H_2SO_4 e em NH_4F , na etapa a) e/ou na etapa b) do dito processo.

De acordo com um modo vantajoso de realização dos processos da invenção as partículas de grafite submetidas à purificação são obtidas por moagem de uma grafite até à obtenção de partículas de um tamanho que se situa entre cerca de 1 e 50 μm .

O teor total em peso de (H_2SO_4 e NH_4F) da solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) utilizada representa de 5 a 30% da massa total da solução diluída, ela é adicionada de preferência no início do tratamento de purificação, sob agitação mecânica, a mistura residual ácida é neutralizada de preferência *in situ*, de preferência por NaOH ou por diluição completa com o auxílio de H_2O , e a temperatura é de preferência mantida constante durante a execução do processo.

De acordo com um modo vantajoso, a estrutura cristalográfica da grafite é invariável antes e após lixiviação como o demonstra nomeadamente um controlo dos parâmetros cristalográficos L_c e L_a da grafite realizado respectivamente por difracção de raios X e por espectroscopia Raman.

As grafites que são preferivelmente utilizadas, sós ou em mistura, no quadro dos processos da invenção são:

- a grafite do tipo StratminGraphite (Canada), rica em cálcio;
- a grafite do tipo chinesa, rica em silício;
- a grafite do tipo Lac Knife (Canadá), rica em enxofre; e
- a grafite do tipo brasileira, rica em impurezas do tipo ferro e qualquer fonte mundial.

De acordo com um outro modo preferível de realização, as etapas (a) e (b) são efectuadas em condições próprias para dar partículas de grafite com uma ou diversas das propriedades adicionais seguintes:

- uma distância interplanar d_{002} medida por raios-X, variando entre 3,35Å e 3,38Å;
- uma superfície específica variando entre 0,4 e 55 m²/g; e
- uma taxa de pureza medida por retrodifusão com os electrões secundários variando entre 98,5% e 99,99%.

A purificação é preferencialmente efectuada num banho, de preferência num banho aquoso.

De acordo com uma variante preferível, as partículas de grafite purificadas obtidas ao longo do dito processo são, numa etapa suplementar, condicionadas sob a forma de um ânodo de carbono para gerador electroquímico recarregável compreendendo um metal alcalino ou alcalino-terroso. De preferência, o metal é o lítio.

O ânodo pode preferivelmente ser preparado misturando as partículas de grafite com um ligante e com um solvente, depois espalhando a mistura obtida sobre um colector metálico.

A purificação quanto a ela, efectua-se de forma a eliminar as ditas impurezas e os sítios de corrosão apenas na superfície.

De preferência, é adicionado no meio reaccional um ácido oxidante do tipo HNO₃ para obter grafite exfoliada e purificada (na superfície) numa única etapa.

No âmbito da execução deste processo, H_2SO_4 está presente na solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) à razão de, pelo menos, 80% em peso da massa total de (H_2SO_4 e NH_4F) e NH_4F está presente na solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) à razão de no máximo 20% em peso da massa total de (H_2SO_4 e NH_4F).

De forma ainda mais preferível, o gradiente temperatura/tempo, ao longo do tratamento, está compreendido entre 10 e 90°C por hora.

O processo da presente invenção permite obter partículas de grafite natural não purificada com um tamanho compreendido entre cerca de 1 e 50 μm e cujas superfícies não compreendem qualquer impureza ou qualquer ponto de corrosão.

Ânodos de carbono podem ser elaborados a partir de partículas de grafite susceptíveis de serem obtidas por um dos processos da invenção.

Os ânodos preferenciais são os obtidos por intermédio de partículas de grafite natural moídas e purificadas compreendendo pelo menos uma das propriedades adicionais seguintes:

- uma distância interplanar d_{002} obtida por raios-X, variando entre 3,35 e 3,38;
- uma superfície específica variando entre 0,4 e 55 m^2/g ; e
- uma taxa de pureza medida por retrodifusão com os electrões secundários variando entre 98,5% e 99,99%.

Os ânodos pré-citados podem ser utilizados nas pilhas electroquímicas.

De entre as pilhas particularmente eficientes podem-se mencionar as do tipo lítio-ião.

A presente invenção que se refere a um novo processo de purificação da superfície das partículas de grafite constitui um aperfeiçoamento do processo descrito de forma genérica no pedido PCT/CA 01/00233.

Enquanto que o pedido PCT/CA 01/00233 ilustra a execução do método de purificação da grafite pela utilização de condições energéticas e reaccionais fortes, a saber uma temperatura de tratamento da ordem de 90 a 250°C e uma duração de tratamento ácido de pelo menos 180 minutos, verificou-se de forma surpreendente que a selecção de determinados parâmetros operativos diferentes daqueles previamente identificados como preferenciais permitia obter melhores rendimentos de purificação, e melhor ainda em condições económicas mais interessantes.

Foi assim elaborado um novo método para produzir grafite purificada sob forma de pequenas partículas utilizáveis numa pilha electroquímica, por exemplo, do tipo lítio-ião, tendo simultaneamente uma distribuição de espessuras relativamente homogénea. Uma tal grafite pode igualmente ser utilizada noutros tipos de aplicações como condutor electrónico num cátodo (pilhas) ou em pilhas de combustão no domínio nuclear.

A presente invenção refere um método de purificação química das impurezas que se encontram na superfície de uma grafite impura tal como uma grafite natural, lá onde se formará a película de passivação. O presente método permite retirar as impurezas que são susceptíveis de prejudicar a formação da película de passivação e o ciclo do ânodo de carbono-lítio. O processo de moagem é realizado antes da purificação dado que permite obter um melhor controlo do tamanho e da distribuição das partículas, logo um pó mais homogéneo que não necessita de filtração para retirar as partículas demasiado grossas ou demasiado finas.

A etapa subsequente de purificação visa essencialmente retirar da superfície das partículas de grafite as impurezas que geram uma condutividade electrónica, tais como os compostos compreendendo silício e ferro. Estes compostos provocam igualmente a dopagem ou a redução pelo lítio dos compostos que o contêm.

Estes fenómenos não devem de forma nenhuma estar presentes, ou pelo menos devem ser fortemente minimizados, na película de passivação que se formará na superfície do eléctrodo, dado que conduzem a uma degradação da eficácia da

pilha e em último caso um curto-circuito. Ao contrário, a presença na superfície de impurezas que favorecem a condutividade iónica, tal como o fluoreto de cálcio, não influencia negativamente os desempenhos do eléctrodo de grafite devido ao seu forte carácter iónico pouco favorável a uma condutividade de natureza electrónica.

As impurezas presentes num minério de grafite são geralmente as seguintes (por ordem decrescente): $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{S} > \text{Al}$. Tal como mencionado anteriormente os compostos compreendendo silício devem ser eliminados dado que, por um lado, o lítio reduz ou dopa os compostos compreendendo silício (por exemplo SiO_2 , SiO e Si metal) e, por outro lado, os compostos de silício são condutores electrónicos. Esta última propriedade é totalmente incompatível com as propriedades da película de passivação, que representa um elemento-chave para um bom ânodo carbono-lítio caracterizado por uma longa duração de vida.

Um primeiro modo de realização da invenção consiste num processo de preparação de partículas de grafite purificadas na superfície a partir de partículas de grafite (de preferência de grafite natural) compreendendo impurezas, de um tamanho que se situa de preferência entre 1 e 375 μm , mais preferencialmente ainda entre 1 e 50 μm . Este processo compreende pelo menos uma etapa de tratamento das ditas partículas de grafite a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 95°C, de preferência a uma temperatura compreendida entre 40 e 90°C, mais preferencialmente ainda de cerca de 60°C, durante uma duração de 5 minutos a 6 horas, de preferência durante uma duração de 10 minutos a 4 horas, com o auxílio de uma solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F), estando H_2SO_4 e NH_4F cada um presente na solução aquosa diluída com um teor em peso representando de 5 a 30% da massa total da solução aquosa diluída, representando a quantidade de solução aquosa diluída de 70 a 95% em peso, de preferência de 80 a 90% do peso das partículas de grafite submetidas a purificação, sendo o dito tratamento de preferência realizado num reactor, preferivelmente na presença de uma agitação mecânica de preferência do tipo "planetary mixer", e sendo de preferência a solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F)

introduzida no meio reaccional ao mesmo tempo que as partículas de grafite submetidas a purificação.

Um segundo modo preferencial de realização da invenção é constituído por um processo de preparação de partículas de grafite purificadas na superfície a partir de partículas de grafite (preferência de grafite natural) compreendendo impurezas, com um tamanho que se situa de preferência entre cerca de 1 e 375 μm , mais preferencialmente ainda entre 1 e 50 μm , compreendendo o dito processo:

a) uma etapa de preparação, de preferência à temperatura ambiente e sob agitação de preferência mecânica, de uma mistura reaccional contendo as ditas partículas de grafite (de preferência de grafite natural), NH_4F , H_2SO_4 (de preferência a 96%) e água, estando o H_2SO_4 e o NH_4F cada um presente na solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) formada com um teor em peso de 5 a 30%, representando a quantidade de solução aquosa diluída de 70 a 95% em peso, de preferência de 80 a 90% do peso das ditas partículas de grafite;

b) pelo menos uma etapa de tratamento da mistura preparada na etapa a) a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 95°C, de preferência a uma temperatura compreendida entre 40 e 90°C, mais preferencialmente ainda a uma temperatura de cerca de 60°C, durante uma duração de 5 minutos a 6 horas, de preferência durante uma duração de 10 minutos a 4 horas, com o auxílio da solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) formada, sendo o dito tratamento de preferência realizado na presença de uma agitação mecânica que é de preferência do tipo "planetary mixer";

c) uma etapa de separação, de preferência por filtração, da fase líquida e da fase sólida contidas na mistura tratada obtida na etapa b);

d) uma etapa de lavagem da fase sólida recuperada na etapa c) com o auxílio de um solvente, de preferência com o auxílio de um solvente aquoso que é preferencialmente água;

e) uma etapa de eliminação das impurezas extraídas da superfície da grafite presentes na fase líquida recuperada na etapa c) e/ou na solução de lavagem recuperada na etapa d); e

f) uma etapa de reciclagem da fase líquida purificada recuperada na etapa e), preferencialmente após enriquecimento em H_2SO_4 e em NH_4F , na etapa a) e/ou na etapa b) do dito processo.

De forma preferencial, H_2SO_4 está presente na solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) à razão de, pelo menos, 80% em peso da massa total de (H_2SO_4 e NH_4F) e NH_4F está presente na solução aquosa à razão de no máximo 20% em peso da massa total de (H_2SO_4 e NH_4F).

O presente método de purificação não modifica o tamanho dos grãos tal como determinado pelo processo de moagem. Não existe assim aglomeração de partículas. Estas partículas são então livres e formam assim uma mistura homogênea com o ligante a fim de obter um eléctrodo de boa qualidade (rugosidade, espessura, porosidade, etc.)

A etapa de moagem pode ser feita de acordo com qualquer técnica conhecida pelo perito na matéria. Tais técnicas incluem, nomeadamente, a moagem por jacto ("jet milling"), a moagem por ar ("air milling) e a moagem por esferas ("ball milling").

Os exemplos seguintes são fornecidos a fim de evidenciar os desempenhos e vantagens do processo da presente invenção, nomeadamente em relação ao processo descrito no pedido PCT/CA 01/00233. Não deverão de forma nenhuma ser interpretados como trazendo uma qualquer limitação ao campo do objecto da presente invenção.

Exemplo de acordo com o processo descrito em PCT/CA 01/00233

Exemplo 1

São moídas 30 gramas de uma grafite natural StratminGraphite (Lac des îles - Québec) com partículas de tamanho inicial de 375 μm por um processo "air milling" até

que as partículas atinjam uma espessura de 10 μm . O tamanho médio das partículas obtido ($D_{50\%}$) é de 10,52 μm . A distribuição gaussiana da grafite tem um único máximo sem nenhum ressalto. A distribuição granulométrica foi determinada com o auxílio de analisador de partículas MicrotracTM fabricado e vendido por Leeds & Northrup. O metanol foi utilizado como líquido portador. Subsequentemente, a grafite moída é lixiviada num reactor cheio de 106,5 ml de um banho aquoso de HF a 30%. A temperatura da mistura é fixada em 90°C e o tempo de lixiviação é de 180 minutos. A grafite é em seguida filtrada, lavada abundantemente e o pó é seco durante 24 horas a 120°C.

O pó de grafite obtido é analisado em retrodifusão associada com o EDX. Não foi observada qualquer exfoliação das partículas. Além disso, a análise por EDX mostra que a maioria das impurezas restantes é constituída por cálcio. A pureza desta amostra é de 99,6%, tal como obtido pelo método de análise das cinzas residuais das impurezas.

Esta grafite é misturada com o ligante polivinilideno fluorado (PVDF) (Kruha : KF-1700) e a n-metilpirrolidona num *ratio* mássico 90:10. Esta mistura é aplicada num colector de cobre pelo método Doctor BladeTM.

O eléctrodo de grafite assim obtido é seco sob vácuo a 120°C durante 24 horas e depois montado numa pilha botão do tipo 2035. É utilizado um separador CelgardTM 2300 embebido do electrólito 1M LiPF_6 + EC/DMC : 50/50 (carbonato de etileno + dimetilcarbonato). O lítio metálico é utilizado como referência e como contra-eléctrodo.

Os testes electroquímicos foram conduzidos à temperatura ambiente. As curvas de descarga - carga foram obtidas entre 0 e 25 Volts em C/24. O primeiro rendimento coulômbico é de 85%, o que é superior à grafite comercial utilizada nas baterias lítio-ião (tipicamente 81%). A capacidade reversível é de 365 mAh/g equivalente a $x = 0,98$ no Li_xC_6 . Este valor obtido é muito próximo do valor teórico da grafite (372 mAh/g). Não se verifica nenhum efeito negativo associado com a presença das impurezas residuais de Ca.

Exemplo 2

São moídas 30 gramas de uma grafite natural StratminGraphite (Lac des îles - Québec) com partículas de tamanho inicial de 375 μm por um processo "air milling" até que as partículas atinjam uma espessura de 10 μm . A grafite é em seguida lixiviada. A grafite é em seguida lixiviada num banho constituído por 106,5 ml de uma mistura aquosa compreendendo 30% H_2SO_4 e 30% HF. Depois, 106,5 ml da mistura de ácido são aquecidos a 90°C e são então adicionadas 30 g de grafite na solução. A grafite é lixiviada durante 180 minutos no reactor. O sólido é em seguida filtrado, lavado abundantemente e seco a 120°C durante 24 horas. O tamanho (D50%) das partículas obtidas é de 10,92 μm , e isto antes e depois da purificação. A distribuição gaussiana da grafite apresenta um único máximo sem qualquer ressalto.

A análise das impurezas desta grafite por EDX mostra a presença maioritária dos elementos Ca e F. A análise das cinzas residuais das impurezas presentes dentro e na superfície da grafite mostra uma pureza de 99,68%. A preparação do eléctrodo e os testes electroquímicos fazem-se em conformidade com o procedimento descrito no exemplo 1.

A eficácia coulômbica do primeiro ciclo é de 90%. A plataforma irreversível da película de passivação forma-se normalmente cerca dos 800 mV. Tal significa que os elementos Ca, F ou CaF_2 não influenciaram a formação da película de passivação. A capacidade reversível da grafite é de 356 mAh/g, seja o equivalente de $x = 0,96$ na formação Li_xC_6 .

Exemplo 3

São tratados 30 g de uma grafite natural StratminGraphite (Lac des îles - Québec) de forma idêntica à descrita no exemplo 2 com excepção da concentração ácida de HF que, no banho aquoso, é agora de 20%. A análise das impurezas desta grafite por EDX mostra a presença maioritária dos elementos Ca e F. A análise das cinzas residuais das impurezas presentes dentro e na superfície da grafite mostra uma pureza de 99,75%. A preparação do eléctrodo e os testes

electroquímicos são idênticos aos procedimentos descritos no exemplo 1.

A eficácia coulômbica do primeiro ciclo é de 89%. A plataforma irreversível da película de passivação forma-se normalmente cerca dos 800 mV. Tal significa que os elementos Ca, F ou CaF_2 não influenciaram. A capacidade reversível da grafite é de 365 mAh/g, seja o equivalente de $x = 0,98$ segundo a formação Li_xC_6 .

Exemplo 4

São tratados 30 g de uma grafite natural StratminGraphite (Lac des îles - Québec) de forma idêntica à descrita no exemplo 2, com excepção da concentração ácida que é agora, no banho aquoso, de 10% em HF. A preparação do eléctrodo e os testes electroquímicos são idênticos aos procedimentos descritos no exemplo 1.

A eficácia coulômbica do primeiro ciclo é de 75%. A capacidade irreversível de 106,7 mAh/g é muito elevada comparada com a do gráfico do exemplo 2 e 3, lixiviada com, respectivamente, HF 30% e HF 20%. A capacidade reversível da grafite é de 318 mAh/g e o equivalente a $x = 0,85$ segundo a formação Li_xC_6 .

Exemplo 5

São tratadas 30 g de uma grafite natural StratminGraphite (Lac des îles - Québec) de forma idêntica à descrita no exemplo 2, com excepção da mistura H_2SO_4 -HF na qual HF é substituído por NH_4F . A solução aquosa de H_2SO_4 e NH_4F , compreende assim 30% de H_2SO_4 e 30% de NH_4F .

O teor em mistura aquosa de (H_2SO_4 e NH_4F) representa, como nos exemplos anteriores, cerca de 3 vezes a massa dos grânulos de grafite tratados. O tratamento com o auxílio da solução ácida é realizado a 90°C durante 3 horas.

A análise das impurezas desta grafite por EDX mostra a presença maioritária dos elementos Ca e F. A análise das cinzas residuais das impurezas nesta grafite mostra uma

pureza de 99,64%. A preparação do eléctrodo e os testes electroquímicos são idênticos aos procedimentos descritos no exemplo 1.

A eficácia coulômbica do primeiro ciclo é de 90%. A capacidade irreversível da grafite é de 44 mAh/g. A capacidade reversível é de 352 mAh/g equivalente a $x = 0,96$ segundo a formação Li_xC_6 .

Exemplo 6

30 gramas de uma grafite natural StratminGraphite (Lac des îles - Québec) constituída por partículas com uma espessura de 10 μm são lixiviadas em duas etapas. Em primeiro lugar, com uma solução aquosa 30% HCL, depois com uma solução aquosa a 30% HF. Para cada uma das lixiviações, são aquecidos a 90°C 106,5 ml da solução ácida e são então adicionadas 30 g de grafite. A grafite é lixiviada durante 180 minutos no reactor, o sólido é filtrado, lavado abundantemente e seco a 120°C durante 24 horas.

O tamanho (D50%) é de 10,02 μm . A distribuição gaussiana da grafite tem um único máximo sem qualquer ressalto.

A análise das impurezas desta grafite por EDX mostra a ausência total de Si e Ca. O elemento maioritário obtido como impureza é o enxofre. Uma análise das cinzas residuais das impurezas na grafite mostra uma pureza de 99,99%. A preparação do eléctrodo e os testes electroquímicos são idênticos aos procedimentos descritos no exemplo 1.

A eficácia coulômbica do primeiro ciclo é de 88%. A plataforma irreversível da película de passivação é formado normalmente cerca dos 800 mVolts. Pode-se assim concluir que a presença do enxofre não tem efeitos nefastos quando da formação da película de passivação. A capacidade reversível da grafite é de 357 mAh/g e o equivalente de $x = 0,96$ na formação Li_xC_6 .

Exemplos de execução do processo de purificação de acordo com a presente invenção

Para cada ensaio, são colocadas num reactor 150 g de uma grafite originária do Brasil, quer dizer, rica em impurezas (por quantidade decrescente de importância) do tipo Al, Si e Fe. O tamanho médio das partículas de grafite (D50) é de 20 μm . A lixiviação desenvolve-se em 4 horas. Uma amostra de 50 g é retirada após 1, 2 e 4 horas para ver a evolução cinética. Uma análise das cinzas sobre cada amostra é então completada. Os resultados destas análises são apresentados nos parágrafos que se seguem.

Primeiramente, foi testada a diferentes temperaturas uma solução aquosa compreendendo 1,5% em peso de NH_4F e 15% em peso de H_2SO_4 . A percentagem de solução aquosa de NH_4F e de H_2SO_4 utilizada representa 20% em peso da massa de grafite tratada. Os resultados são apresentados no quadro que se segue. Cada amostra analisada é identificada por um número de ensaio.

Ensaio	NH_4F	H_2SO_4	T		% Cinzas			
	(%)	(%)	(°C)	Tempo	0 h	1 h	2 h	4 h
1-3	1,5	15	20		1,88	0,31	0,25	0,22
4-6	1,5	15	60		1,88	0,08	0,05	0,03
7-9	1,5	15	90		1,88	0,01	0,01	0,01

A 90°C, a reacção é muito rápida, mesmo com concentrações de NH_4F baixas. Pode ver-se que a reacção está praticamente completa a 60°C. Ao aumentar as concentrações em NH_4F os resultados seguintes foram obtidos a 60° e 20°C. Constata-se, de forma surpreendente, que o nível procurado para a purificação na superfície das partículas de grafite, quer dizer, uma taxa de impurezas inferior ou igual a 0,03%, é atingido actuando a uma temperatura inferior a 90°C e que é de preferência da ordem de 60°C.

Ensaio	NH ₄ F	H ₂ SO ₄	T		% cinzas			
	(%)	(%)	(°C)	Tempo	0 h	1 h	2 h	4 h
10-12	2,5	15	60		1,88	0,09	0,06	0,02
13-15	15	15	20		1,88	0,09	0,05	0,03
16-18	5	5	60		1,88	0,08	0,06	0,05

Comparando os ensaios 12 e 18, ambos realizados a 60°C, verifica-se que a diminuição da concentração de ácido tem um impacto importante. Com efeito, a % residual de cinzas é mais elevada com mais NH₄F e menos H₂SO₄. O ensaio 15, a 20°C mostra que, mesmo com uma forte concentração dos dois reagentes, a reacção nem sempre está completa após 4 horas.

Verifica-se assim de forma surpreendente que se obtêm desempenhos particularmente interessantes realizando o tratamento de purificação com baixas quantidades de uma solução aquosa fracamente ácida e a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e cerca de 60°C.

Verifica-se igualmente de forma surpreendente que se pode diminuir muito sensivelmente a duração do tratamento quando se trabalha com temperaturas próximas de 90°C.

Exemplos de execução do processo de acordo com a invenção com partículas de grafite de forma esférica

Exemplo A

A montagem experimental utilizada está representada na Figura 1. Ela compreende nomeadamente um reactor em polipropileno, um permutador em grafite e uma bomba em teflon. Devido à presença de gás tóxico HF, são utilizados equipamentos especiais de segurança tais como uma máscara «full-face» com cartucho para o HF, um avental, botas e luvas de borracha.

Primeiramente colocam-se 85,6 litros de água no reservatório, depois adicionam-se 16,15 kg de H₂SO₄ (96%). Se o ácido disponível não estiver a 96%, ajusta-se consequentemente o volume de água para obter uma solução

final a 15% em H_2SO_4 . Por exemplo, para 15,8 kg de um ácido a 98% adicionam-se 86 litros de água e para 15,8 kg de um ácido a 93% adicionam-se 85,1 litros de água. A adição de água deverá ser realizada lentamente para evitar uma reacção demasiado violenta.

Uma quantidade de 1,55 kg de NH_4F é então adicionada ao ácido sulfúrico. Aquece-se então a solução a 90°C com o permutador de grafite. Depois são adicionados 20 quilogramas de grafite Chinesa esférica obtida por «Mechano-fusion (Hozokawa)» e com um tamanho de $12\ \mu\text{m}$ na solução e a mistura obtida é agitada.

O meio operacional é mantido a 90°C durante 1 hora, depois a parte sólida é filtrada e lavada com uma grande quantidade de água. A solução recuperada é então neutralizada com cal.

Como o mostram os resultados experimentais relatados nas Figuras 2 e 3 anexas, a pureza total das partículas de grafite que era antes do tratamento de 96,9%, atingem após tratamento de acordo com o processo da invenção o valor de 99,4%.

Exemplo B

Utiliza-se a mesma montagem e os mesmos equipamentos de segurança que no exemplo A. A mesma sequência operacional é repetida com uma segunda amostra de 20 kg e com partículas de grafite com um tamanho de $20\ \mu\text{m}$ obtidas por Mechano-fusion (Hozokawa).

Como o mostram os resultados experimentais relatados nas Figuras 4 e 5 juntas, a pureza total das partículas de grafite que era antes do tratamento de 97%, atingem após tratamento de acordo com o processo da invenção o valor de 99,1%.

Ainda que a presente invenção tenha sido descrita com o auxílio de execuções específicas, entende-se que as diversas variações e modificações se podem adaptar às ditas execuções, e o presente pedido visa cobrir tais modificações, utilizações ou adaptações da presente invenção seguindo, em geral, os princípios da invenção e incluindo qualquer

variação da presente descrição que se torne conhecida ou convencional no campo de actividade no qual se encontra a presente invenção e que se pode aplicar aos elementos essenciais mencionados acima, de acordo com o teor das reivindicações seguintes.

Lisboa, 2009-01-27

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de partículas de grafite purificadas na superfície a partir de partículas de grafite compreendendo impurezas, compreendendo o dito processo pelo menos uma etapa de tratamento das ditas partículas de grafite com o auxílio de uma solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F), na qual o teor total em peso de (H_2SO_4 e NH_4F) representa de 5 a 30% da massa total da solução aquosa diluída e a quantidade de solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) utilizada para o tratamento representa de 70 a 95% em peso da massa total das partículas de grafite submetidas a purificação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual as partículas de grafite a purificar são partículas de uma grafite natural.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, no qual as partículas de grafite têm um tamanho que se situa entre cerca de 1 e 375 μm .

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, no qual o tamanho das partículas de grafite a purificar está compreendido entre 1 e 50 μm .

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, no qual a etapa de tratamento das partículas de grafite é realizada a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 95°C.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, no qual o tratamento é realizado a uma temperatura entre 40°C e 90°C.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, no qual o tratamento das partículas de grafite é realizado a uma temperatura de cerca de 60°C.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, no qual o tratamento das partículas de grafite é realizado durante uma duração de 5 minutos a 6 horas.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, no qual o tratamento das partículas de grafite é realizado durante uma duração de 10 minutos a 4 horas.

10. Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1 a 9, no qual a quantidade de solução aquosa diluída utilizada na etapa de tratamento representa de 80 a 90% do peso total das partículas de grafite submetidas à purificação.

11. Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1 a 10, realizado num reactor em presença de uma agitação mecânica.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, no qual a agitação mecânica é do tipo "planetary mixer".

13. Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1 a 12, no qual a solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) é introduzida no meio reaccional ao mesmo tempo que as partículas de grafite submetidas a purificação.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender:

a) uma etapa de preparação de uma mistura reaccional contendo as ditas partículas de grafite impura, NH_4F , H_2SO_4 e água, estando a mistura (H_2SO_4 e o NH_4F) presente na solução aquosa diluída formada com um teor em peso de 5 a 30% e representando a quantidade de solução aquosa diluída de 70 a 95% do peso total das ditas partículas de grafite;

b) pelo menos uma etapa de tratamento da mistura preparada na etapa a) a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 95°C , durante uma duração de 5 minutos a 6 horas com o auxílio da solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F);

c) uma etapa de separação, de preferência por filtração, da fase líquida e da fase sólida contidas na mistura tratada obtida na etapa b);

d) uma etapa de lavagem com o auxílio de um solvente da fase sólida recuperada na etapa c); e

e) uma etapa de eliminação das impurezas extraídas da superfície da grafite e presentes na fase líquida recuperada

na etapa c) e/ou das impurezas presentes na solução de lavagem recuperada na etapa d).

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, que compreende uma etapa adicional de reciclagem da fase líquida purificada recuperada na etapa e), na etapa a) e/ou na etapa b) do dito processo.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14 ou 15, para a preparação de partículas de grafite natural purificadas na superfície.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 16, no qual as partículas de grafite a purificar têm um tamanho que se situa entre cerca de 1 e 375 μm .

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, no qual as partículas de grafite a purificar têm um tamanho compreendido entre 1 e 50 μm .

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 18, no qual a etapa a) é realizada à temperatura ambiente e sob agitação mecânica.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 19, no qual a quantidade de solução aquosa ácida diluída (H_2SO_4 e NH_4F) adicionada na etapa a) representa de 80 a 90% do peso total das ditas partículas de grafite.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 20, no qual o tratamento da mistura preparada na etapa a) é realizado a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 95°C.

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 21, no qual a etapa a) e/ou a etapa b) tem (têm) uma duração de 5 minutos a 6 horas.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, no qual a duração é de 10 minutos a 4 horas.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 23, no qual a etapa b) é realizada em presença de uma agitação mecânica.

25. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 24, no qual o solvente, utilizado na etapa d) de lavagem da fase sólida, é água.

26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 25, no qual a fase líquida purificada recuperada na etapa a) é enriquecida em H_2SO_4 e em NH_4F na etapa a) e/ou na etapa b) do dito processo, antes da reciclagem.

27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, no qual as partículas de grafite submetidas a purificação foram obtidas por moagem de uma grafite até à obtenção de partículas com um tamanho que se situa entre cerca de 1 e 50 μm .

28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 27, compreendendo pelo menos uma das características seguintes: - a solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) utilizada compreende de 5 a 30% de H_2SO_4 e de 5 a 30% de NH_4F ; - a solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) utilizada é adicionada no início do tratamento de purificação, sob agitação mecânica; - a mistura residual ácida é neutralizada de preferência *in situ* por utilização de NaOH ou por diluição completa com o auxílio de H_2O ; e - a temperatura é mantida constante durante toda a duração da execução do dito processo.

29. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 28, caracterizado por a estrutura cristalográfica da grafite ser invariável antes e após lixiviação, como o demonstra um controlo dos parâmetros cristalográficos L_c e L_a da grafite realizado respectivamente por difracção de raios X e/ou por espectroscopia Raman.

30. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 29, caracterizado por a grafite ser seleccionada de entre o grupo constituído pelas grafites do

tipo StratminGraphite (Canada), ricas em cálcio, as grafites do tipo chinesa ricas em silício; as grafites do tipo Lac Knife (Canada) ricas em enxofre, as grafites do tipo brasileira ricas em impurezas do tipo ferro e por qualquer fonte natural de grafite disponível.

31. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 30, caracterizado por etapas (a) e (b) serem efectuadas em condições próprias para dar partículas de grafite com pelo menos uma ou das propriedades adicionais seguintes:

- uma distância interplanar d_{002} medida por raios-X, variando entre 3,35Å e 3,38Å, estando compreendidos os limites;
- uma superfície específica variando entre 0,4 e 55 m²/g, estando compreendidos os limites; e
- uma taxa de pureza medida por retrodifusão com os electrões secundários variando entre 98,5% e 99,99%, estando compreendidos os limites;

32. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 31, caracterizado por a purificação ser efectuada num banho, de preferência num banho aquoso.

33. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 32, caracterizado por as partículas de grafite purificadas obtidas ao longo do dito processo serem, numa etapa suplementar, condicionadas sob forma de um ânodo de carbono para gerador electroquímico recarregável compreendendo um metal alcalino ou alcalino-terroso.

34. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado por o metal ser o lítio.

35. Processo de acordo com a reivindicação 33 ou 34, caracterizado por se preparar o ânodo misturando as partículas de grafite com um ligante e com um solvente e por se espalhar a mistura obtida num colector metálico.

36. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 35, caracterizado por a purificação se

efectuar de forma a eliminar as ditas impurezas e os pontos de corrosão apenas na superfície.

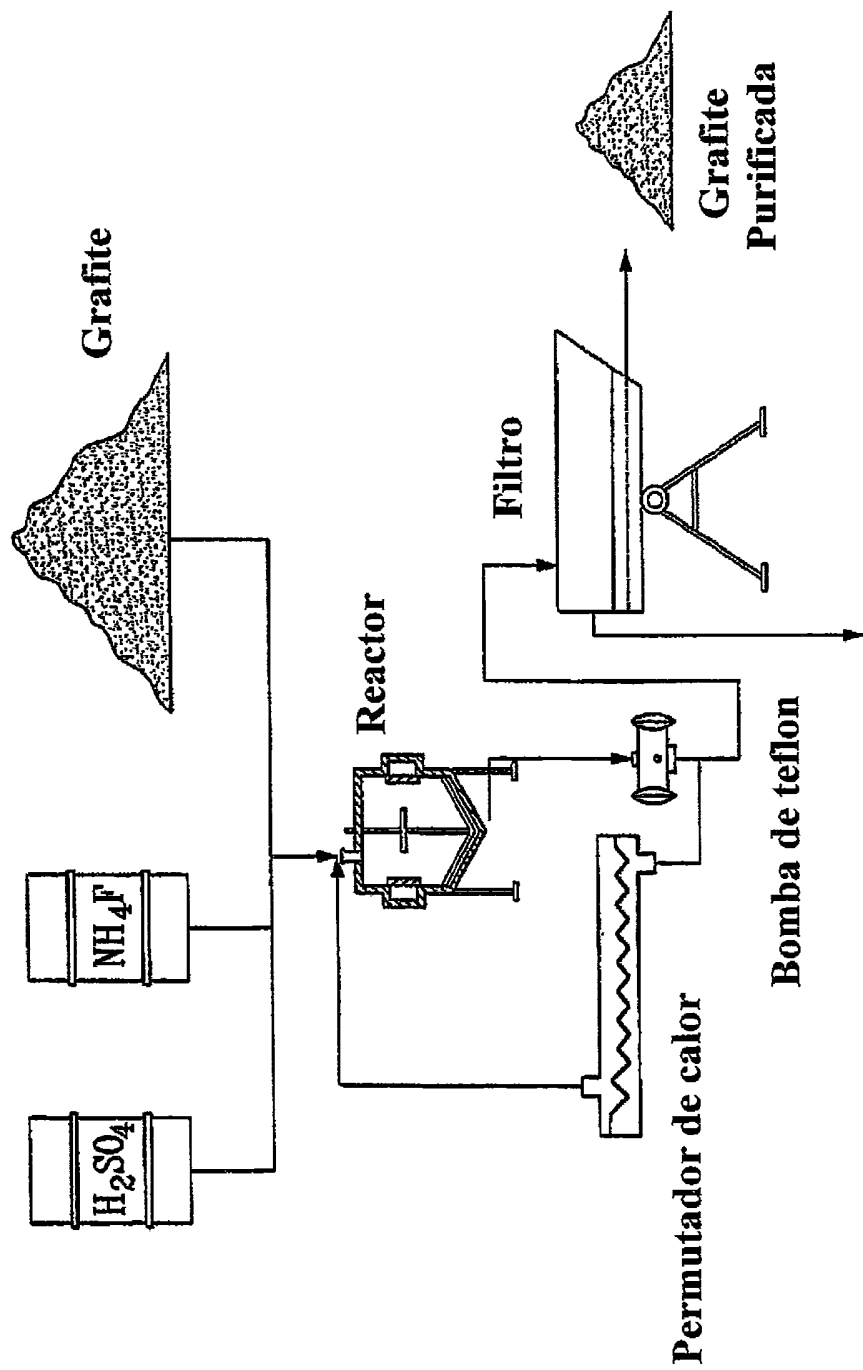
37. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 36, no qual um ácido oxidante é adicionado ao meio reaccional para obter, numa só etapa, grafite exfoliada e purificada na superfície.

38. Processo de acordo com a reivindicação 37, no qual o ácido oxidante é do tipo HNO_3 .

39. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 38, no qual H_2SO_4 está presente na solução aquosa diluída (H_2SO_4 e NH_4F) à razão de pelo menos 80% em peso da massa total de (H_2SO_4 e NH_4F) e NH_4F está presente na solução aquosa diluída de (H_2SO_4 e NH_4F) à razão de no máximo 20% em peso da massa total de (H_2SO_4 e NH_4F).

40. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 39, no qual ao longo do tratamento o gradiente de temperatura/tempo está compreendido entre 10 e 90°C por hora.

Lisboa, 2009-01-27



Solução (descarga)

FE-1

- MICROTRAC -
- X100 ANALISADOR DE PARTÍCULA -

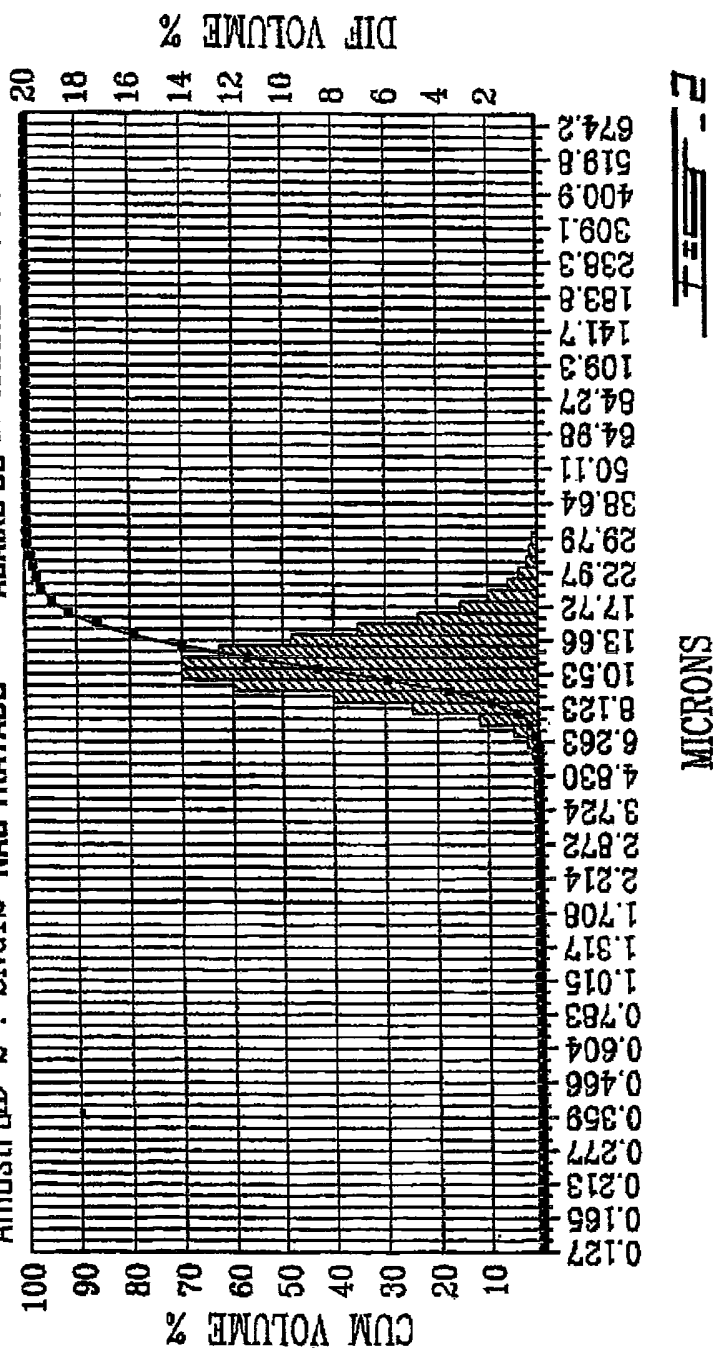
Distr/Progr : Volume/Geom/8rt2

Amostrad 1 : T-457

Amostrad 2 : SNG12 NÃO TRATADO

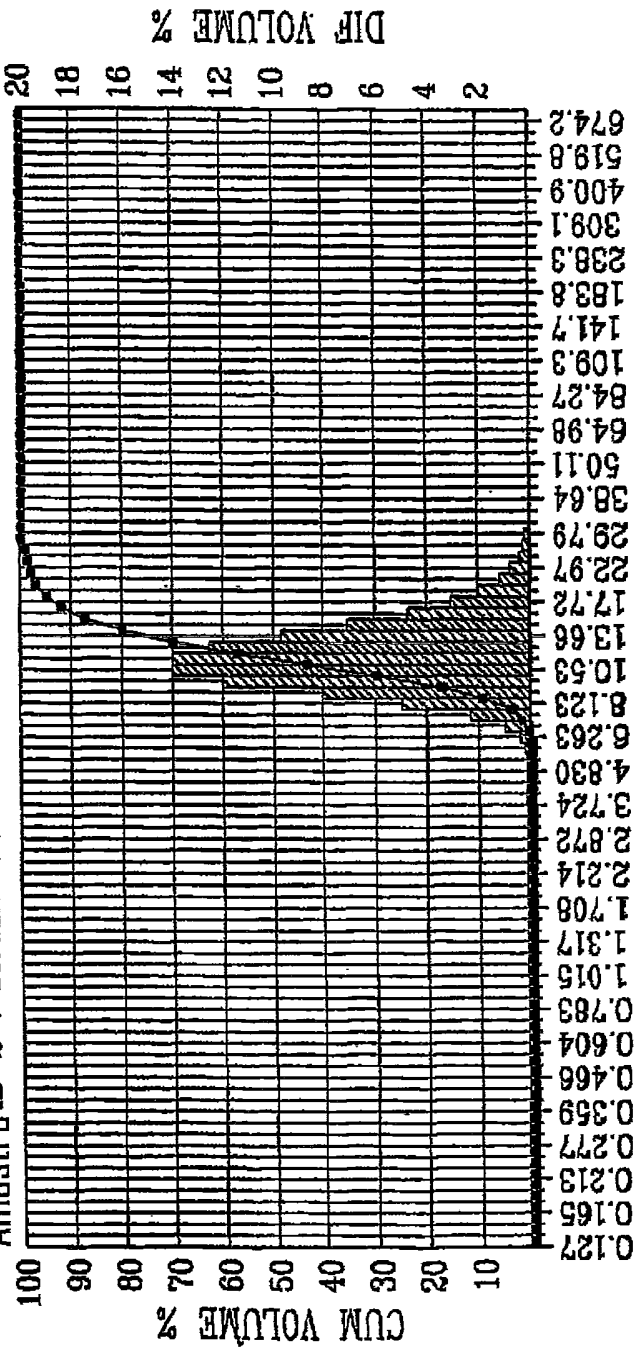
ACIMA DO Residual : 0.00/NR

ABAIXO DO Residual : 0.00



— MICROTRAC —
— X100 ANALISADOR DE PARTICULA —

Distr/Progr : Volume/Geom/8rt2
AmostraID 1 : T-457
AmostraID 2 : SNG12- LIXIVIA
ACIMA DO Residual : 0.00/NR
ABAIXO DO Residual : 0.00

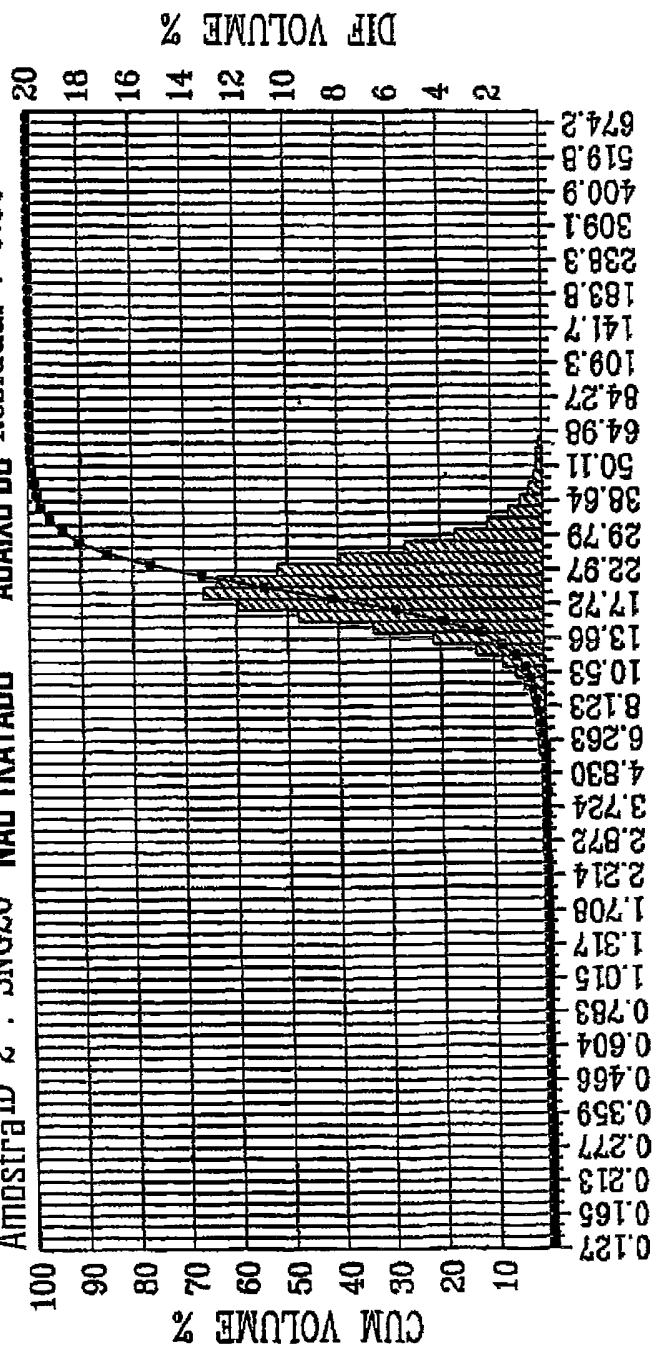


MICRONS

- MICROTRAC -
- X100 ANALISADOR DE PARTÍCULA -

Distr/Progr : Volume/Geom/8rt2
 AmostraID 1 : T-457
 AmostraID 2 : SNG20 NÃO TRATADO

ACIMA DO Residual : 0.00/NR
 ABAIXO DO Residual : 0.00



MICRONS

T-457 - 4

- MICROTRAC -
- X100 ANALISADOR DE PARTÍCULA -

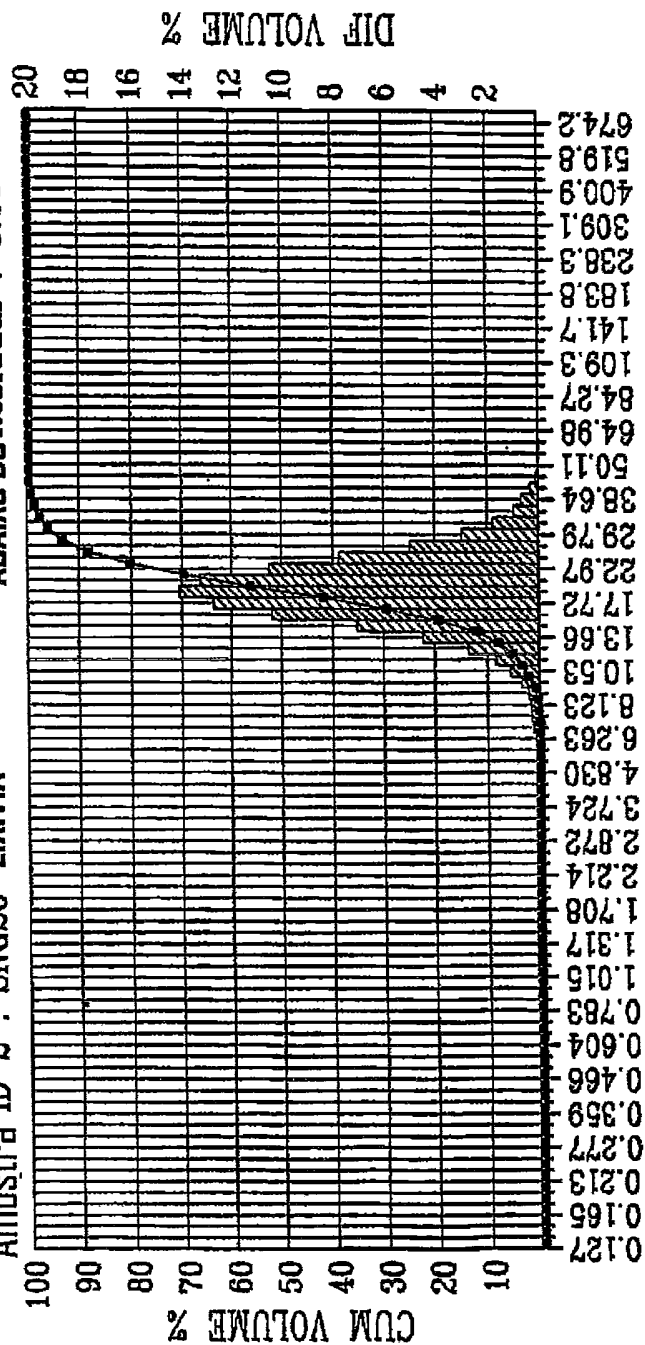
Distr/Progr : Volume/Geom/8rt2

Amostra ID 1 : T-457

Amostra ID 2 : SNG20-LIXIVIA

ACIMA DO Residual : 0.00/NR

ABAIXO DO Residual : 0.00



MICRONS