



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00619

(22) Data de depozit: 07/09/2016

(41) Data publicării cererii:
30/03/2018 BOPI nr. 3/2018

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MĂLĂERU TEODORA,
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.22 A,
BL.II/30, SC.A, ET.10, AP.43, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;

• PĂTROI EROS ALEXANDRU,
STR.VATRA DORNEI NR.11, BL.18 B+C,
SC.2, ET.1, AP.49, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GEORGESCU GABRIELA, STR.SIBIU
NR.2, BL.OD 1, SC.2, ET.4, AP.56,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• MANTA EUGEN, STR.LIVIU REBREANU
NR.29, BL.M 36, SC.3, ET.7, AP.118,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• PĂTROI DELIA, STR.VATRA DORNEI
NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE NANOFLUID MAGNETIC ÎN ULEI
VEGETAL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui nanofluid magnetic, utilizat ca fluid izolator și agent de răcire la transformatoare de putere. Procedeu conform invenției constă în sinteza de nanoparticule magnetice de Fe_3O_4 prin metoda hidrotermală, stabilizarea sterică hidrofobă, prin acoperire cu un înveliș polimeric, prin metoda emulsionării cu ultrasunare, și dispersia în ulei a nanoparticulelor sintetizate acoperite, suspensia având concentrații volumice de 0,3...1,5% nanoparticule

magnetice, se ultrasonează timp de 4...8 h la temperatura camerei, rezultând un fluid magnetic având o magnetizație la saturație de 1,85...3,08 emu/g, magnetizație remanentă 0,72...0,90 emu/g și câmp coercitiv 235...268,9 Oe.

Revendicări: 1
Figuri: 3



Procedeu de obtinere nanofluid magnetic in ulei vegetal

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a nanofluidului magnetic in ulei vegetal, prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de Fe_3O_4 sintetizate prin metoda hidrotermala si stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofoab de polietilena, intr-un fluid purtator de tip ulei vegetal (ulei rafinat de floarea soarelui), pentru aplicatii ca fluid izolator si agent de racire in transformatoare de putere.

Se cunoaste: in transformatoarele de putere izolatia electrica intre diferitele parti ale acestuia si racirea, respectiv indepartarea caldurii degajate de infasuratori si de miezul magnetic sunt asigurate de uleiurile izolante de tip uleiuri minerale.

Materialele/tehnicele cunoscute de izolare si transfer de caldura in transformatoarele de putere includ uleiuri de natura minerala. De asemenea este cunoscuta tehnologia de realizare a nanofluidelor magnetice pe baza de nanoparticule magnetice (Fe_3O_4 , γFe_2O_3 , Fe, Co) obtinute prin metoda coprecipitarii chimice si dispersate in ulei mineral.

Materialele/tehnicele cunoscute de izolare si transfer de caldura in transformatoarele de putere prezinta urmatoarele dezavantaje:

- uleiurile minerale nu sunt biodegradabile,
- uleiurile minerale sunt poluante pentru mediul inconjurator (apa si sol in cazul deverserilor accidentale)
- contin compusi toxici volatili,
- sunt inflamabile
- surse in curs de epuizare,
- metoda coprecipitari de obtinere a nanoparticulelor necesita corectarea pH cu solventi toxici,
- necesita etape numeroase de spalare
- necesita etape costisitoare de epurare a apelor reziduale

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in realizarea unui procedeu tehnologic care sa permita obtinerea unui nanofluid magnetic care sa

indeplineasca functia de material izolator si agent de racire, sub forma de suspensii stabile, continand nanoparticule de Fe_3O_4 sintetizate prin metoda hidrotermala si stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofob de polietilena, dispersate prin metoda ultrasonari intr-un fluid purtator de tip ulei vegetal (ulei rafinat de floarea soarelui).

Procedeul de obtinere a nanofluidului magnetic (materialului) ca fluid izolator si agent de racire pe baza de nanoparticule de Fe_3O_4 stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofob de polietilena dispersate prin metoda ultrasonari, intr-un fluid purtator de tip ulei vegetal (ulei rafinat de floarea soarelui), conform inventiei, inlatura dezavantajele de mai sus prin aceea ca este realizat din urmatoarele etape:

1) Sinteza nanoparticulelor de Fe_3O_4 prin metoda hidrotermala: dizolvarea la temperatura camerei, intr-un pahar Berzelius avand capacitatea de 100 ml, a 0.3 - 0.5 g hidroxid de sodiu (NaOH) si 0.45 - 0.65 g dodecilsulfat de sodiu ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) in 40 - 50 ml solutie de citrat trisodic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) de concentratie (0.75 - 1.5M) cu agitare magnetica timp de 10 - 20 minut. La solutia obtinuta se adauga 4 - 6 ml solutie de tricolorura de fier (FeCl_3) de concentratie (0.75 - 1.5 M) si 0.3 - 0.5 g oleat de sodiu ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$). Amestecul de reactie rezultat se agita 10 - 15 minute si se transfera intr-o incinta de Teflon cu capacitatea de 75 ml. Incinta de teflon continand amestecul de reactie se sigileaza si se introduce in Autoclava la 150 - 180°C, timp de 18 - 24 h. Dupa terminarea reactiei amestecul rezultat se raceste la temperatura camerei, se separa prin decantare magnetica, se spala cu apa distilata si in final cu acetona si se usuca in etuva sub vid la temperatura de 80 - 100°C, timp de 2 - 4 h.

2) Stabilizarea sterica hidrofoba a nanoparticulelor de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal prin acoperire cu invelis polimeric de tip polietilena prin metoda emulsifierii cu ultrasonare: se realizeaza 20 - 40 ml solutie de polietilena intr-un solvent decahidronaftalina ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$), de concentratie 0.5 - 0.8% si se incalzeste la 120 - 160°C. La solutia obtinuta se adauga 1 - 2.5 g nanoparticulele magnetice (Fe_3O_4) obtinute prin metoda hidrotermala si se ultrasoneaza timp de 20 - 30 minute. Apoi la amestecul rezultat se adauga 20 - 30 ml de etilen glicol monobutil

eter ($C_4H_9OCH_2CH_2OH$) incalzit la $140 - 160^{\circ}C$ si se ultrasoneaza din nou timp de 20 – 30 minute. Dupa aceea amestecul se raceste pe baia de gheata timp de 30 - 60 minute. Emulsia rezultata se centrifugheaza cu o viteza de 500 – 1000 RPM pentru izolarea nanoparticulelor din solvent. In final nanoparticulele acoperite cu polietilena se spala cu acetona si se usuca sub vid la temperatura camerei.

3) Dispersia nanoparticulelor de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal si acoperire cu invelis polimeric de tip polietilena in ulei vegetal: se cantareste nanoparticulele de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal si acoperire cu invelis polimeric de tip polietilena intr-un pahar Berzelius de 50 ml si se adauga peste acestea un volum corespunzator de ulei vegetal (ulei rafinat de floarea soarelui) pentru a forma suspensii cu concentratii volumice de nanoparticule magnetice de 0.3 – 1.5 %. In final suspensia se ultrasoneaza timp de 4 – 8 h la temperatura camerei.

Procedeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- procedeu simplu de realizat;
- control eficient al dimensiunii si distributiei granulometrice a nanoparticulelor magnetice;
- eliminarea utilizarii de solventi toxici;
- consum energetic mai redus;
- sunt biodegradabile aproape de 100%;
- reduce costurile tratamentelor de intretinere;
- creste durata de viata in exploatare;
- creste eficienta energetica;
- reduce pericolul de explozie;
- creste siguranta personalului de exploatare;
- diminuarea poluarii mediului inconjurator.

Inventia este prezentata in continuare prin doua exemple de realizare a procedurii de obtinere, in legatura cu figura 1...3 care reprezinta:

- Fig. 1 – Fluxul tehnologic;
- Fig. 2 – Microscopie electronica cu baleiaj (SEM);
- Fig. 3 – Ciclul de histerezis (metoda VSM)

Procedeu de obtinere a nanofluidului magnetic in ulei vegetal conform inventiei, este prezentat, prin doua exemple de realizare, conform figurii 1 care reprezinta fluxul tehnologic pentru realizarea nanofluidului magnetic in ulei vegetal, prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de Fe_3O_4 sintetizate prin metoda hidrotermala si stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofob de polietilena.

Exemplu 1. Procedeu de obtinere a nanofluidului magnetic in ulei vegetal prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de Fe_3O_4 sintetizate prin metoda hidrotermala si stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofob de polietilena conform inventiei, se realizeaza in trei etape astfel:

Etapa 1. Sinteza nanoparticulelor de Fe_3O_4 prin metoda hidrotermala: intr-un pahar Berzelius avand capacitatea de 100 ml se introduc 0.3 - 0.5 g hidroxid de sodiu (NaOH), 0.45 - 0.65 g dodecilsulfat de sodiu ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) si 40 - 50 ml solutie de concentratie (0.75 - 1.5M) citrat trisodic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) si sunt dizolvate la temperatura camerei, cu agitare magnetica timp de 10 - 20 minute. La solutia obtinuta se adauga 4 - 6 ml solutie de tricolorura de fier (FeCl_3) de concentratie (0.75 - 1.5 M) si 0.3 - 0.5 g oleat de sodiu ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$). Amestecul de reactie rezultat este agitat timp de 10 - 15 minute pentru omogenizare si apoi este transferat intr-o incinta de Teflon cu capacitatea de 75 ml. Incinta de teflon continand amestecul de reactie este sigilata, introdusa in Autoclava si mentinuta la temperatura de 150 - 180°C, timp de 18 - 24 h. Dupa terminarea reactiei amestecul rezultat este racit la temperatura camerei, separat prin decantare magnetica, spalat cu apa distilata si in final cu acetona si uscat in etuva sub vid la temperatura de 80 - 100°C, timp de 2 - 4 h.

Etapa 2. Stabilizarea sterica hidrofoba a nanoparticulelor de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal prin acoperire cu invelis polimeric de tip polietilena prin metoda emulsifierii cu ultrasonare: intr-un pahar Berzelius avand capacitatea de 100 ml se introduce 20 - 40 ml solutie de polietilena intr-un solvent decahidronaftalina ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$) de concentratie 0.5 - 0.8% si este incalzita la temperatura de 120 - 160°C, timp de 5 - 10 min. La solutia obtinuta sunt adaugate 1 - 2.5 g nanoparticulele magnetice (Fe_3O_4) obtinute prin metoda hidrotermala si

amestecul realizat este ultrasonat timp de 20 – 30 minute, la temperatura camerei. La amestecul ultrasonat rezultat este adaugat un volum de 20 - 30 ml de etilen glicol monobutil eter ($C_4H_9OCH_2CH_2OH$) incalzit la $140 - 160^{\circ}C$ si este ultrasonat din nou timp de 20 – 30 minute. Dupa aceea amestecul realizat este racit pe baia de gheata timp de 30 - 60 minute. Emulsia rezultata este centrifugata cu o viteza de 500 – 1000 RPM pentru izolarea nanoparticulelor din solvent. In final nanoparticulele acoperite cu polietilena sunt spalate cu acetona si usucate sub vid la temperatura camerei.

Etapa 3. Dispersia nanoparticulelor de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal si acoperire cu invelis polimeric de tip polietilena in ulei vegetal: intr-un pahar Berzelius de 50 ml este cantarita cantitatea corespunzatoare de nanoparticulele de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal si acoperite cu invelis polimeric de tip polietilena si peste acestea, este adaugat un volum corespunzator de ulei vegetal (ulei rafinat de floarea soarelui) pentru a forma suspensii cu concentratii volumice de nanoparticule magnetice de 0.3 – 1.5 %. In final suspensia este ultrasonata timp de 4 – 8 h, la temperatura camerei.

Exemplu 2.

Procedeeul de obtinere a nanofluidului magnetic in ulei vegetal prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de Fe_3O_4 sintetizate prin metoda hidrotermala si stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofob de polietilena conform inventiei, se realizeaza in trei etape astfel:

Etapa 1. Sinteza nanoparticulelor de Fe_3O_4 prin metoda hidrotermala: intr-un pahar Berzelius avand capacitatea de 100 ml se introduc 0.35 g hidroxid de sodiu (NaOH), 0.5 g dodecilsulfat de sodiu ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) si 40 ml solutie citrat trisodic ($C_6H_5O_7Na_3$) de concentratie (1 M) si sunt dizolvate la temperatura camerei, cu agitare magnetica timp de 15 minute. La solutia obtinuta se adauga 5 ml solutie de triclorura de fier ($FeCl_3$) de concentratie (1 M) si 0.3 g oleat de sodiu ($C_{18}H_{33}NaO_2$). Amestecul de reactie rezultat este agitat timp de 15 minute pentru omogenizare si apoi este transferat intr-o incinta de Teflon cu capacitatea de 75 ml. Incinta de teflon continand amestecul de reactie este sigilata, introdusa in Autoclava si mentinuta la temperatura de $160^{\circ}C$, timp de 20 h. Dupa

terminarea reactiei amestecul rezultat este racit la temperatura camerei, separat prin decantare magnetica, spalat cu apa distilata si in final cu acetona si uscat in etuva sub vid la temperatura de 80°C , timp de 4 h.

Etapa 2. Stabilizarea sterica hidrofoba a nanoparticulelor de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal prin acoperire cu invelis polimeric de tip polietilena prin metoda emulsifierii cu ultrasonare: intr-un pahar Berzelius avand capacitatea de 100 ml se introduce 30 ml solutie de polietilena intr-un solvent decahidronaftalina ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$) de concentratie 0.5 % si este incalzita la temperatura de 150°C , timp de 10 min. La solutia obtinuta sunt adaugate 1.5 g nanoparticulele magnetice (Fe_3O_4) obtinute prin metoda hidrotermala si amestecul realizat este ultrasonat timp de 30 minute, la temperatura camerei. La amestecul ultrasonat rezultat este adaugat un volum de 30 ml de etilenglicol monobutil eter ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) incalzit la 150°C si este ultrasonat din nou timp de 30 minute. Dupa aceea amestecul realizat este racit pe baia de gheata timp de 40 minute. Emulsia rezultata este centrifugata cu o viteza de 700 RPM pentru izolarea nanoparticulelor din solvent. In final nanoparticulele acoperite cu polietilena sunt spalate cu acetona si uscate sub vid la temperatura camerei.

Etapa 3. Dispersia nanoparticulelor de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal si acoperire cu invelis polimeric de tip polietilena in ulei vegetal.

Intr-un pahar Berzelius de 50 ml este cantarita cantitatea corespunzatoare de nanoparticulele de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal si acoperite cu invelis polimeric de tip polietilena si peste acestea, este adaugat un volum corespunzator de ulei vegetal (ulei rafinat de floarea soarelui) pentru a forma suspensii cu concentratii volumice de nanoparticule magnetice de 0.6 %. In final suspensia este ultrasonata timp de 6 h, la temperatura camerei.

Parametri utilizati in procedeul de obtinere a nanofluidului magnetic in ulei vegetal prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de Fe_3O_4 sintetizate prin metoda hidrotermala si stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofob de polietilena, asociati cu caracteristicile acestora, sunt prezentati in tabelul de mai jos.

Natura	Temp.	Timp	Analiza	Analiza	Analiza
--------	-------	------	---------	---------	---------

probei	($^{\circ}\text{C}$)	de reactie (h)	structural *(RDX)	morfologica (SEM)	proprietatilor magnetice (VSM) (emu/g)
Nanoparticule magnetice Fe_3O_4	150 - 180	18 - 24	structura cristalografica cubica, dimensiunea medie de cristalit 9.34 nm	Nanoparticule sferice sub forma de aglomerari cu dimensiunea 8 – 10 nm	21 - 33
Natura probei	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Timp ultrasonare (min.)	Analiza structural (RDX)	Analiza morfologica (SEM)	Analiza proprietatilor magnetice (VSM)
Nanoparticule magnetice Fe_3O_4 stabilizate hidrofob cu invelis de polietilena	120 - 160	20 - 30	structura cristalografica cubica, dimensiunea medie de cristalit 9.64 nm	Nanoparticule sferice sub forma de aglomerari cu dimensiunea 9 – 11nm	27 - 35
Natura probei	Timp ultrasonare (h)	Densitate (g/cm^3)	Conductivitate termica ($\text{W}/\text{g.K}$)	vascozitate (20°C) (Pa.s)	Analiza proprietatilor magnetice (VSM)
Nanofluid	4 - 8	0.9334	0.34 –	0.06 -0.08	$M_s = 1.85 -$

magnetic in ulei vegetal	– 0.9346	0.36		3.08 emu/g, $M_r = 0.72 -$ 0.90 mu/g, $H_c = 235 -$ 268.9 Oe
--------------------------------	-------------	------	--	--

Procedeul conform inventiei prevede folosirea ca materie prima, a clorurii ferice, dodecil sulfat de sodiu, citrat trisodic, oleat de sodiu, polietilena (masa moleculara 5000), decahidronaftalina, etilen glicol monobutil eter, ulei vegetal (ulei rafinat de floarea soarelui).

Nanofluidului magnetic in ulei vegetal prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de Fe_3O_4 sintetizate prin metoda hidrotermala si stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofoab de polietilena conform inventiei, are aplicatii ca fluid de izolator si agent de transfer termic in echipamente electroenergetice (transformatoare electrice de putere)

Nanofluidul magnetic in ulei vegetal obtinut prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de Fe_3O_4 sintetizate prin metoda hidrotermala si stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofoab de polietilena este caracterizat prin microscopie electronica cu baleiaj SEM conform fig.2., magnetometrie cu proba vibranta (VSM) conform fig.3.

Compozitia nanofluidului magnetic in ulei vegetal obtinut conform inventiei, prin metoda dispersiei prin ultrasonare a nanoparticulelor magnetice de Fe_3O_4 sintetizate prin metoda hidrotermala si stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofoab de polietilena, prezinta: sistem de cristalizare cubic, parametri de retea $a = b = c = 0.8401$ nm, dimensiunea medie de cristalit $D = 9.34 - 9.64$ nm, densitate $0.9334g/cm^3 - 0.9346 g/cm^3$, conductivitate termica ($20^{\circ}C$) = $0.34 - 0.36$ W/m.K, viscozitate ($20^{\circ}C$) = $0.06 - 0.08$ Pa.s, magnetizatia la saturatie $1.85 - 3.08$ emu/g, magnetizatia remanenta $0.72 - 0.90$ emu/g, camp coercitiv $235 - 268.9$ Oe.

Revendicare

Procedeu de obtinere a compozitiei nanofluidului magnetic in ulei vegetal pe baza de nanoparticulelor magnetice de Fe_3O_4 sintetizate prin metoda hidrotermala si stabilizate steric cu un invelis polimeric hidrofob de polietilena caracterizat prin aceea ca consta in: - sinteza de nanoparticule magnetice de Fe_3O_4 prin dizolvarea intr-un pahar Berzelius avand capacitatea de 100 ml la temperatura camerei, cu agitare magnetica timp de 15 minute a 0.35 g hidroxid de sodiu (NaOH), 0.5 g dodecilsulfat de sodiu ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) si 40 ml solutie citrat trisodic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) de concentratie (1 M); dupa aceea amestecul se agita timp de 10 – 15 minute pentru omogenizare si apoi se transfera intr-o incinta de Teflon cu capacitatea de 75 ml; incinta de teflon continand amestecul de reactie se sigileaza, se introduce in autoclava si se mentine la temperatura de 150 - 180°C, timp de 18 - 24 h; dupa terminarea reactiei amestecul de reactie rezultat se raceste la temperatura camerei, se separa prin decantare magnetica, se spalata cu apa distilata si in final cu acetona si se usuca in etuva sub vid la temperatura de 80 – 100°C, timp de 2 - 4 h; - stabilizarea sterica hidrofoba a nanoparticulelor de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal prin acoperire cu invelis polimeric de tip polietilena prin introducerea intr-un pahar Berzelius prin avand capacitatea de 100 ml a 20 – 40 ml solutie de polietilena intr-un solvent decahidronaftalina ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$) avand concentratia de 0.5 – 0.8% si se incalzeste la temperatura de 120 -160°C, timp de 5 – 10 min; la solutia obtinuta se adauga 1 – 2.5 g nanoparticulele magnetice (Fe_3O_4) obtinute prin metoda hidrotermala si amestecul realizat se ultrasoneaza timp de 20 – 30 minute, la temperatura camerei; la amestecul ultrasonat rezultat se adauga un volum de 20 - 30 ml de etilen glicol monobutil eter ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) incalzit la 140 – 160°C si se ultrasoneaza din nou timp de 20 – 30 minute; dupa aceea amestecul realizat se raceste pe baia de gheata timp de 30 - 60 minute; emulsia rezultata se centrifugheaza cu o viteza de 500 – 1000 RPM pentru izolarea nanoparticulelor din solvent; in final nanoparticulele acoperite cu polietilena se spala cu acetona si se usuca sub vid la temperatura camerei.;- dispersia nanoparticulelor de Fe_3O_4

sintetizate hidrotermal si acoperire cu invelis polimeric de tip polietilena in ulei vegetal prin cantarirea intr-un pahar Berzelius de 50 ml a nanoparticulele de Fe_3O_4 sintetizate hidrotermal si acoperire cu invelis polimeric de tip polietilena peste care se adauga un volum corespunzator de ulei vegetal pentru a se forma suspensii cu concentratii volumice de nanoparticule magnetice de 0.3 – 1.5 %; in final suspensia se ultrasoneaza timp de 4 – 8 h la temperatura camerei.

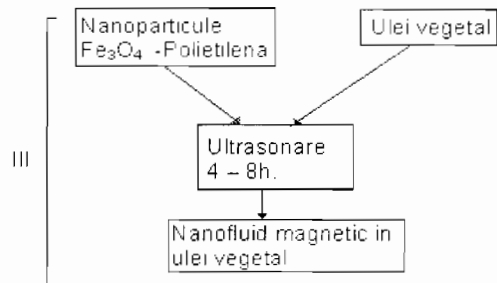
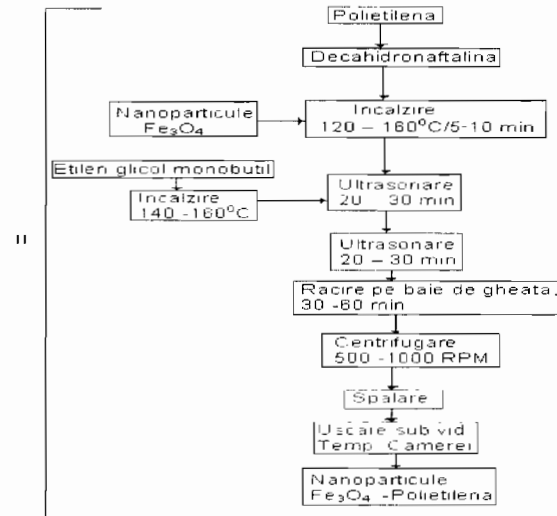
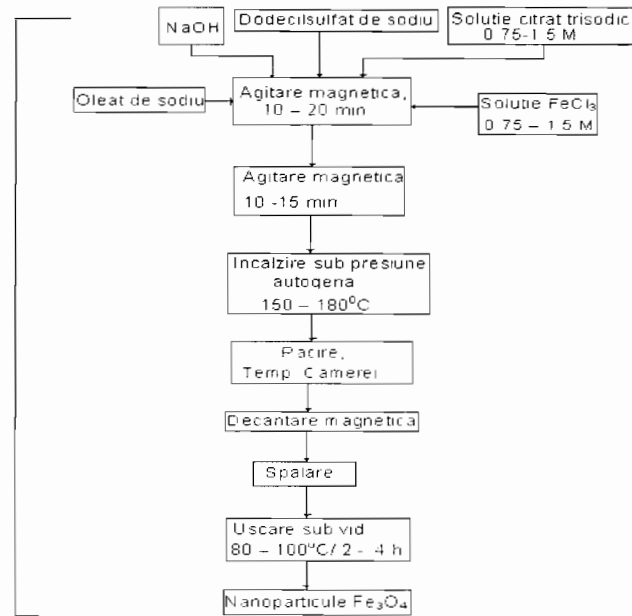


Fig.1

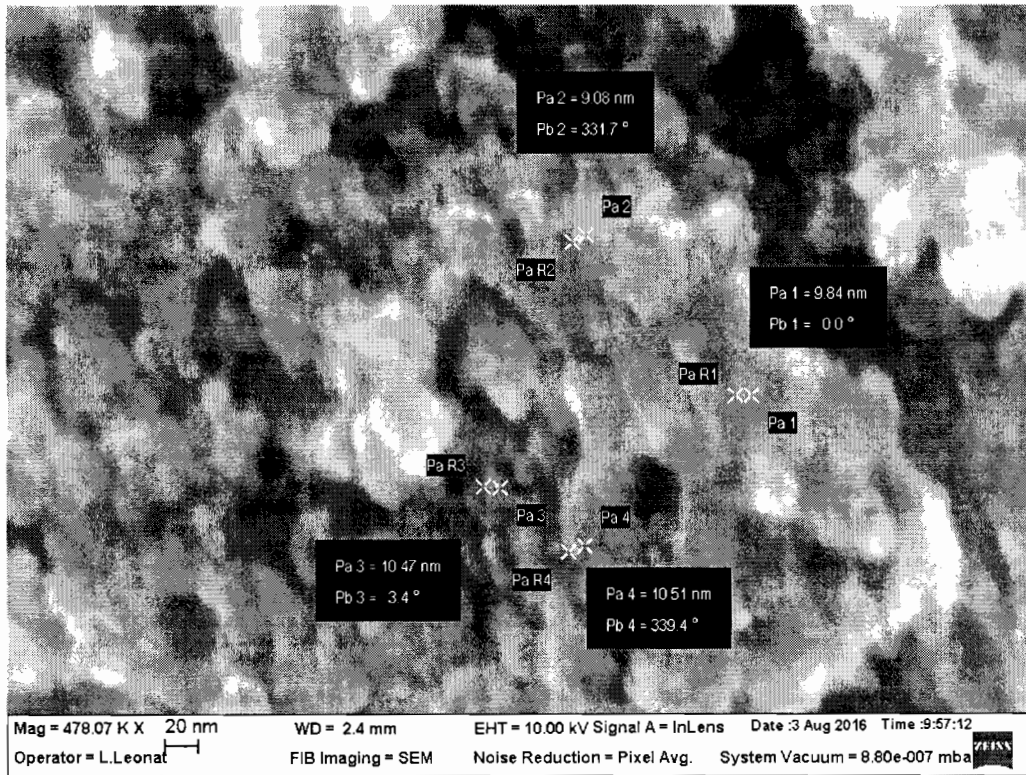


Fig.2

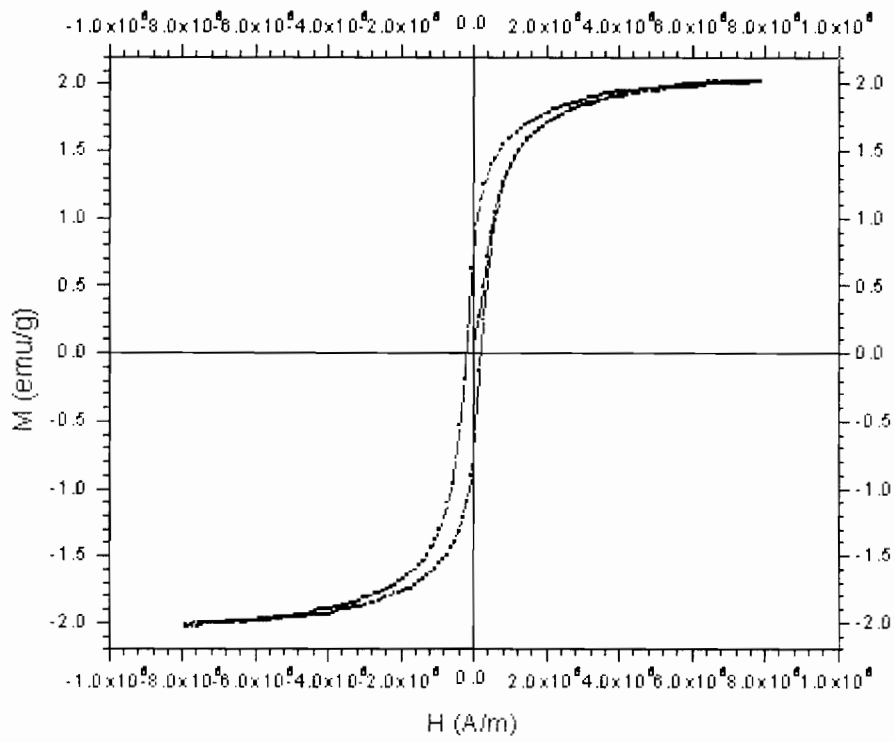


Fig.3