



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00619**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/11/2020** BOPI nr. **11/2020**

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

(73) Titular:  
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 126613 (A0); JPS 62216919 (A);  
CN 104485886 (A)**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE NANOFUID MAGNETIC ÎN ULEI  
VEGETAL**



# RO 132439 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a nanofluidului magnetic în ulei vegetal,  
2 prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate prin metoda  
3 hidrotermală și stabilizate steric cu un înveliș polimeric hidrofob de polietilenă, într-un fluid  
4 purtător de tip ulei vegetal (ulei rafinat de floarea soarelui), pentru aplicații ca fluid izolator și  
5 agent de răcire în transformatoare de putere.

6 Se cunoaște: în transformatoarele de putere izolația electrică între diferitele părți ale  
7 acestuia și răcirea, respectiv îndepărtarea căldurii degajate de înfășurători și de miezul  
8 magnetic sunt asigurate de uleiurile izolante de tip uleiuri minerale.

9 Materialele/tehnice cunoscute de izolare și transfer de căldură în transformatoarele de  
10 putere includ uleiuri de natură minerală. De asemenea este cunoscută tehnologia de realizare  
11 a nanofluidelor magnetice pe bază de nanoparticule magnetice ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Fe, Co) obținute  
12 prin metoda coprecipitării chimice și dispersate în ulei mineral.

13 Materialele/tehnice cunoscute de izolare și transfer de căldură în transformatoarele de  
14 putere prezintă următoarele dezavantaje:

- 15 - uleiurile minerale nu sunt biodegradabile;
- 16 - uleiurile minerale sunt poluante pentru mediul înconjurător (apă și sol în cazul  
17 deversărilor accidentale);
- 18 - conțin compuși toxici volatili;
- 19 - sunt inflamabile;
- 20 - surse în curs de epuizare;
- 21 - metoda coprecipitare de obținere a nanoparticulelor necesită corectarea pH cu solvenți  
22 toxici;
- 23 - necesită etape numeroase de spălare;
- 24 - necesită etape costisitoare de epurare a apelor reziduale.

25 Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, așa cum reiese din prezenta-  
26 rea descrierii și a revendicării constă în obținerea unui nanofluid magnetic care conține  
27 nanoparticule de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  stabilizate printr-un procedeu care permite un control eficient al  
28 dimensiunii și distribuției granulometrice a particulelor și diminuarea poluării mediului  
29 înconjurător

30 Procedeu de obținere a nanofluidului magnetic (materialului) ca fluid izolator și agent  
31 de răcire pe bază de nanoparticule de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  stabilizate steric cu un înveliș polimeric hidrofob  
32 de polietilenă dispersate prin metoda ultrasonării, într-un fluid purtător de tip ulei vegetal (ulei  
33 rafinat de floarea-soarelui), conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că  
34 este realizat din următoarele etape:

35 - Sinteza nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  prin metoda hidrotermală: dizolvarea la temperatura  
36 camerei, într-un pahar Berzelius având capacitatea de 100 ml, a 0,3...0,5 g hidroxid de sodiu  
37 (NaOH) și 0,45...0,65 g dodecilsulfat de sodiu ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ) în 40 ...50 ml soluție de citrat  
38 trisodic ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ ) de concentrație (0,75...1,5 M) cu agitare magnetică timp de 10...20 min.  
39 La soluția obținută se adaugă 4...6 ml soluție de triclorură de fier ( $\text{FeCl}_3$ ) de concentrație  
40 (0,75...1,5 M) și 0,3...0,5 g oleat de sodiu ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$ ). Amestecul de reacție rezultat se agită  
41 10...15 min și se transferă într-o incintă de Teflon cu capacitatea de 75 ml. Incinta de teflon  
42 conținând amestecul de reacție se sigilează și se introduce în autoclavă la 150...180°C, timp  
43 de 18...24 h. După terminarea reacției amestecul rezultat se răcește la temperatura camerei,  
44 se separă prin decantare magnetică, se spală cu apă distilată și în final cu acetonă și se usucă  
45 în etuvă sub vid la temperatura de 80...100°C, timp de 2...4 h.

46 -Stabilizarea sterică hidrofobă a nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate hidrotermal prin  
47 acoperire cu înveliș polimeric de tip polietilenă prin metoda emulsifierii cu ultrasonare: se  
realizează 20...40 ml soluție de polietilenă într-un solvent decahidronaftalină ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ), de

# RO 132439 B1

concentrație 0,5...0,8% și se încălzește la 120...160°C. La soluția obținută se adaugă 1...2,5 g nanoparticulele magnetice ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) obținute prin metoda hidrotermală și se ultrasonează timp de 20...30 min. Apoi la amestecul rezultat se adaugă 20...30 ml de etilen glicol monobutil eter ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) încălzit la 140...160°C și se ultrasonează din nou timp de 20...30 min. După aceea amestecul se răcește pe baia de gheață timp de 30...60 min. Emulsia rezultată se centrifughează cu o viteză de 500...1000 RPM pentru izolarea nanoparticulelor din solvent. În final nanoparticulele acoperite cu polietilenă se spală cu acetona și se usucă sub vid la temperatura camerei.

- Dispersia nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate hidrotermal și acoperite cu înveliș polimeric de tip polietilenă în ulei vegetal: se cântărește nanoparticulele de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate hidrotermal și acoperite cu înveliș polimeric de tip polietilenă într-un pahar Berzelius de 50 ml și se adaugă peste acestea un volum corespunzător de ulei vegetal (ulei rafinat de floarea-soarelui) pentru a forma suspensii cu concentrații volumice de nanoparticule magnetice de 0,3...1,5%. În final suspensia se ultrasonează timp de 4...8 h la temperatura camerei.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- procedeu simplu de realizat;  
- control eficient al dimensiunii și distribuției granulometrice a nanoparticulelor magnetice;

- eliminarea utilizării de solvenți toxici;

- consum energetic mai redus;

- sunt biodegradabile aproape de 100%;

- reduce costurile tratamentelor de întreținere;

- crește durata de viață în exploatare;

- crește eficiența energetică;

- reduce pericolul de explozie;

- crește siguranța personalului de exploatare;

- diminuarea poluării mediului înconjurător.

Invenția este prezentată în continuare prin două exemple de realizare a procedurii de obținere, în legătură cu fig. 1...3 care reprezintă:

- fig. 1, fluxul tehnologic;

- fig. 2, microscopie electronică cu baleiaj (SEM);

- fig. 3, ciclul de histerezis (metoda VSM).

Procedeu de obținere a nanofluidului magnetic în ulei vegetal conform invenției, este prezentat, prin două exemple de realizare, conform fig. 1 care reprezintă fluxul tehnologic pentru realizarea nanofluidului magnetic în ulei vegetal, prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate prin metoda hidrotermală și stabilizate steric cu un înveliș polimeric hidrofob de polietilenă.

## Exemplul 1

Procedeu de obținere a nanofluidului magnetic în ulei vegetal prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate prin metoda hidrotermală și stabilizate steric cu un înveliș polimeric hidrofob de polietilenă conform invenției, se realizează în trei etape astfel:

**Etapa 1.** Sinteza nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  prin metoda hidrotermală: într-un pahar Berzelius având capacitatea de 100 ml se introduc 0,3...0,5 g hidroxid de sodiu (NaOH), 0,45...0,65 g dodecilsulfat de sodiu ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ) și 40...50 ml soluție de concentrație (0,75...1,5 M) citrat trisodic ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ ) și sunt dizolvate la temperatura camerei, cu agitare magnetică timp de 10...20 min. La soluția obținută se adaugă 4...6 ml soluție de tricolorura de fier ( $\text{FeCl}_3$ ) de concentrație (0,75...1,5 M) și 0,3...0,5 g oleat de sodiu ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$ ). Amestecul de

# RO 132439 B1

1 reacție rezultat este agitat timp de 10...15 min pentru omogenizare și apoi este transferat într-o  
incintă de Teflon cu capacitatea de 75 ml. Incinta de teflon conținând amestecul de reacție este  
3 sigilată, introdusă în autoclavă și menținută la temperatura de 150...180°C, timp de 18...24 h.  
După terminarea reacției amestecul rezultat este răcit la temperatura camerei, separat prin  
5 decantare magnetică, spălat cu apă distilată și în final cu acetonă și uscat în etuvă sub vid la  
temperatura de 80...100°C, timp de 2...4 h.

7 **Etapa 2.** Stabilizarea sterică hidrofobă a nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate  
hidrotermal prin acoperire cu înveliș polimeric de tip polietilenă prin metoda emulsifierii cu  
9 ultrasonare: într-un pahar Berzelius având capacitatea de 100 ml se introduce 20...40 ml soluție  
de polietilenă într-un solvent decahidronaftalina ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ) de concentrație 0,5...0,8% și este  
11 încălzită la temperatura de 120...160°C, timp de 5...10 min. La soluția obținută sunt adăugate  
1...2,5 g nanoparticulele magnetice ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) obținute prin metoda hidrotermală și amestecul  
13 realizat este ultrasonat timp de 20...30 min, la temperatura camerei. La amestecul ultrasonat  
rezultat este adăugat un volum de 20...30 ml de etilen glicol monobutil eter ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )  
15 încălzit la 140...160°C și este ultrasonat din nou timp de 20...30 min. După aceea amestecul  
realizat este răcit pe baia de gheață timp de 30...60 min. Emulsia rezultată este centrifugată cu  
17 o viteză de 500...1000 RPM pentru izolarea nanoparticulelor din solvent. În final nanoparticulele  
acoperite cu polietilenă sunt spălate cu acetonă și uscate sub vid la temperatura camerei.

19 **Etapa 3.** Dispersia nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate hidrotermal și acoperite cu  
înveliș polimeric de tip polietilenă în ulei vegetal: într-un pahar Berzelius de 50 ml este cântărită  
21 cantitatea corespunzătoare de nanoparticulele de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate hidrotermal și acoperite cu  
înveliș polimeric de tip polietilenă și peste acestea, este adăugat un volum corespunzător de  
23 ulei vegetal (ulei rafinat de floarea-soarelui) pentru a forma suspensii cu concentrații volumice  
de nanoparticule magnetice de 0,3...1,5 %. În final suspensia este ultrasonată timp de 4...8 h,  
25 la temperatura camerei.

## Exemplu 2

27 Procedul de obținere a nanofluidului magnetic în ulei vegetal prin dispersia cu  
ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate prin metoda hidrotermală și  
29 stabilizate steric cu un înveliș polimeric hidrofob de polietilenă conform invenției, se realizează  
în trei etape astfel:

31 **Etapa 1.** Sinteza nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  prin metoda hidrotermală: într-un pahar  
Berzelius având capacitatea de 100 ml se introduc 0,35 g hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$ ), 0,5 g  
33 dodecilsulfat de sodiu ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ) și 40 ml soluție citrat trisodic ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ ) de concentrație  
(1 M) și sunt dizolvate la temperatura camerei, cu agitare magnetică timp de 15 min. La soluția  
35 obținută se adaugă 5 ml soluție de triclorura de fier ( $\text{FeCl}_3$ ) de concentrație (1 M) și 0,3 g oleat  
de sodiu ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$ ). Amestecul de reacție rezultat este agitat timp de 15 min pentru  
37 omogenizare și apoi este transferat într-o incintă de Teflon cu capacitatea de 75 ml. Incinta de  
teflon conținând amestecul de reacție este sigilată, introdusă în autoclavă și menținută la  
39 temperatura de 160°C, timp de 20 h. După terminarea reacției amestecul rezultat este răcit la  
temperatura camerei, separat prin decantare magnetică, spălat cu apă distilată și în final cu  
41 acetonă și uscat în etuvă sub vid la temperatura de 80°C, timp de 4 h.

43 **Etapa 2.** Stabilizarea sterică hidrofobă a nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate hidro-  
termal prin acoperire cu înveliș polimeric de tip polietilenă prin metoda emulsifierii cu  
45 ultrasonare: într-un pahar Berzelius având capacitatea de 100 ml se introduce 30 ml soluție de  
polietilenă într-un solvent decahidronaftalină ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ) de concentrație 0,5% și este încălzită la  
temperatura de 150°C, timp de 10 min. La soluția obținută sunt adăugate 1,5 g nanoparticulele  
47 magnetice ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) obținute prin metoda hidrotermală și amestecul realizat este ultrasonat timp  
de 30 min, la temperatura camerei. La amestecul ultrasonat rezultat este adăugat un volum de

# RO 132439 B1

30 ml de etilenglicol monobutil eter ( $C_4H_9OCH_2CH_2OH$ ) încălzit la  $150^\circ C$  și este ultrasonat din nou timp de 30 min. După aceea amestecul realizat este răcit pe baia de gheață timp de 40 min. Emulsia rezultată este centrifugată cu o viteză de 700 RPM pentru izolarea nanoparticulelor din solvent. În final nanoparticulele acoperite cu polietilenă sunt spălate cu acetonă și uscate sub vid la temperatura camerei.

**Etapa 3.** Dispersia nanoparticulelor de  $Fe_3O_4$  sintetizate hidrotermal și acoperire cu înveliș polimeric de tip polietilenă în ulei vegetal. Într-un pahar Berzelius de 50 ml este cântărită cantitatea corespunzătoare de nanoparticulele de  $Fe_3O_4$  sintetizate hidrotermal și acoperite cu înveliș polimeric de tip polietilenă și peste acestea, este adăugat un volum corespunzător de ulei vegetal (ulei rafinat de floarea-soarelui) pentru a forma suspensii cu concentrații volumice de nanoparticule magnetice de 0,6 %. În final suspensia este ultrasonată timp de 6 h, la temperatura camerei.

Parametri utilizați în procedeul de obținere a nanofluidului magnetic în ulei vegetal prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor magnetice de  $Fe_3O_4$  sintetizate prin metoda hidrotermală și stabilizate steric cu un înveliș polimeric hidrofob de polietilenă, asociați cu caracteristicile acestora, sunt prezentați în tabelul de mai jos.

Natura probei	Temp.( $^\circ C$ )	Timp de reacție (h)	Analiza structurală *(RDX)	Analiza morfologică (SEM)	Analiza proprietăților magnetice (VSM) (emu/g)
Nanoparticule magnetice $Fe_3O_4$	150-180	18-24	structura cristalografică cubică, dimensiunea medie de cristalit 9,34 nm	Nanoparticule sferice sub formă de aglomerări cu dimensiunea 8-10 nm	21-33
Natura probei	Temp. ( $^\circ C$ )	Timp ultrasonare (min.)	Analiza structurală (RDX)	Analiza morfologică (SEM)	Analiza proprietăților magnetice (VSM)(emu/g)
Nanoparticule magnetice $Fe_3O_4$ stabilizate hidrofob cu înveliș de polietilenă	120-160	20-30	structura cristalografică cubică, dimensiunea medie de cristalit 9,64 nm	Nanoparticule sferice sub formă de aglomerări cu dimensiunea 9-11 nm	27-35
Natura probei	Timp ultrasonare (h)	Densitate ( $g/cm^3$ )	Conductivitate termică (W/g.K)	Vâscozitate ( $20^\circ C$ ) (Pa.s)	Analiza proprietăților magnetice (VSM)
Nanofluid magnetic în ulei vegetal	4-8	0,9334-0,9346	0,34-0,36	0,06-0,08	$M_s = 1,85-3,08$ emu/g, $M_r = 0,73-9,90$ emu/g, $H_c = 235-268,9$ Oe

# RO 132439 B1

1           Procedeul conform invenției prevede folosirea ca materie primă, a clorurii ferice, dodecil  
sulfat de sodiu, citrat trisodic, oleat de sodiu, polietilenă (masa moleculară 5000), decahidro-  
3           naftalină, etilenglicol monobutil eter, ulei vegetal (ulei rafinat de floarea- soarelui).

5           Nanofluidului magnetic în ulei vegetal prin dispersia cu ultrasunete a nanoparticulelor  
magnetice de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate prin metoda hidrotermală și stabilizate steric cu un înveliș  
7           polimeric hidrofob de polietilenă conform invenției, are aplicații ca fluid de izolator și agent de  
transfer termic în echipamente electroenergetice (transformatoare electrice de putere).

9           Nanofluidul magnetic în ulei vegetal obținut prin dispersia cu ultrasunete a nanoparti-  
culelor magnetice de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate prin metoda hidrotermală și stabilizate steric cu un înveliș  
11          polimeric hidrofob de polietilenă este caracterizat prin microscopie electronică cu baleiaj SEM  
conform fig. 2, magnetometrie cu proba vibrantă (VSM) conform fig. 3.

13          Compoziția nanofluidului magnetic în ulei vegetal obținut conform invenției, prin metoda  
dispersiei prin ultrasonare a nanoparticulelor magnetice de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate prin metoda  
15          hidrotermală și stabilizate steric cu un înveliș polimeric hidrofob de polietilenă, prezintă: sistem  
de cristalizare cubic, parametri de rețea  $a = b = c = 0,8401$  nm, dimensiunea medie de cristalit  
17           $D = 9,34...9,64$  nm, densitate  $0,9334...0,9346$  g/cm<sup>3</sup>, conductivitate termică (20°C) =  $0,34...0,36$   
W/m·K, vâscozitate (20°C) =  $0,06...0,08$  Pa·s, magnetizația la saturație  $1,85...3,08$  emu/g,  
magnetizația remanentă  $0,72...0,90$  emu/g, câmp coercitiv  $235...268,9$  Oe.

# RO 132439 B1

## Revendicări

1

1. Procedeu de obținere a unui nanofluid magnetic prin metoda hidrotermală, **caracterizat prin aceea că** cuprinde următoarele etape: 3

- sinteza hidrotermală a nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  care ulterior se separă prin decantare magnetică, se usucă la o temperatură cuprinsă între  $80\text{...}100^\circ\text{C}$ , timp de  $2\text{...}4$  h; 5

- stabilizarea sterică hidrofobă a nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate prin acoperire cu înveliș polimeric de tip polietilenă, care ulterior se usucă sub vid la temperatura camerei; 7

- dispersia nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizate hidrotermal și acoperite cu înveliș polimeric de tip polietilenă în ulei vegetal pentru a se forma suspensii cu concentrații volumice de nanoparticule magnetice de  $0,3\text{...}1,5\%$ , suspensia obținută se ultrasonează timp de  $4\text{...}8$  h la temperatura camerei. 11

2. Procedeu de obținere a unui nanofluid magnetic conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, fluidul magnetic rezultat are o magnetizație la saturație de  $1,85\text{...}3,08$  emu/g și o magnetizație remanentă cuprinsă între  $0,72\text{...}0,90$  emu/g. 13 15

(51) Int.Cl.

**C09K 5/20** (2006.01),

**C10G 32/02** (2006.01),

**B82Y 40/00** (2011.01)

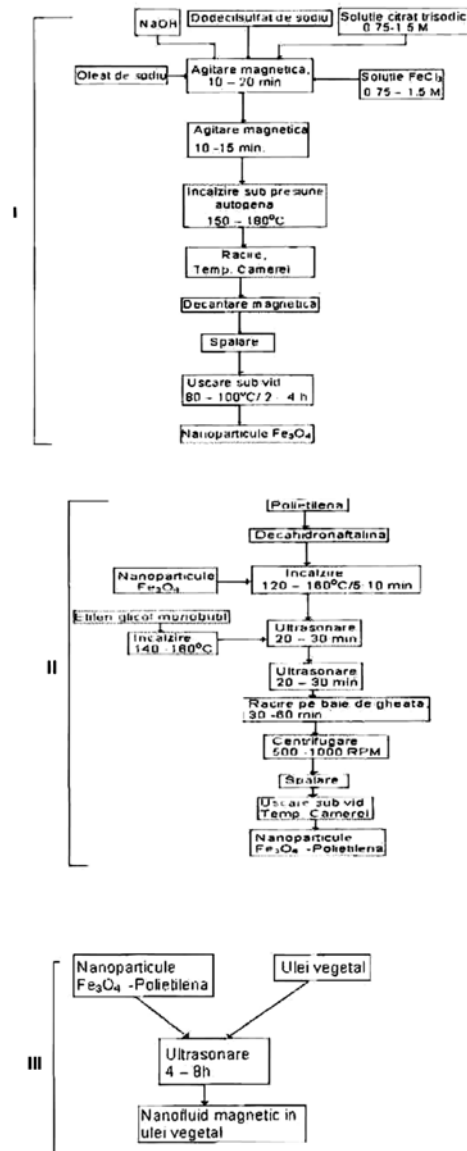


Fig. 1



(51) Int.Cl.

**C09K 5/20** (2006.01);

**C10G 32/02** (2006.01);

**B82Y 40/00** (2011.01)

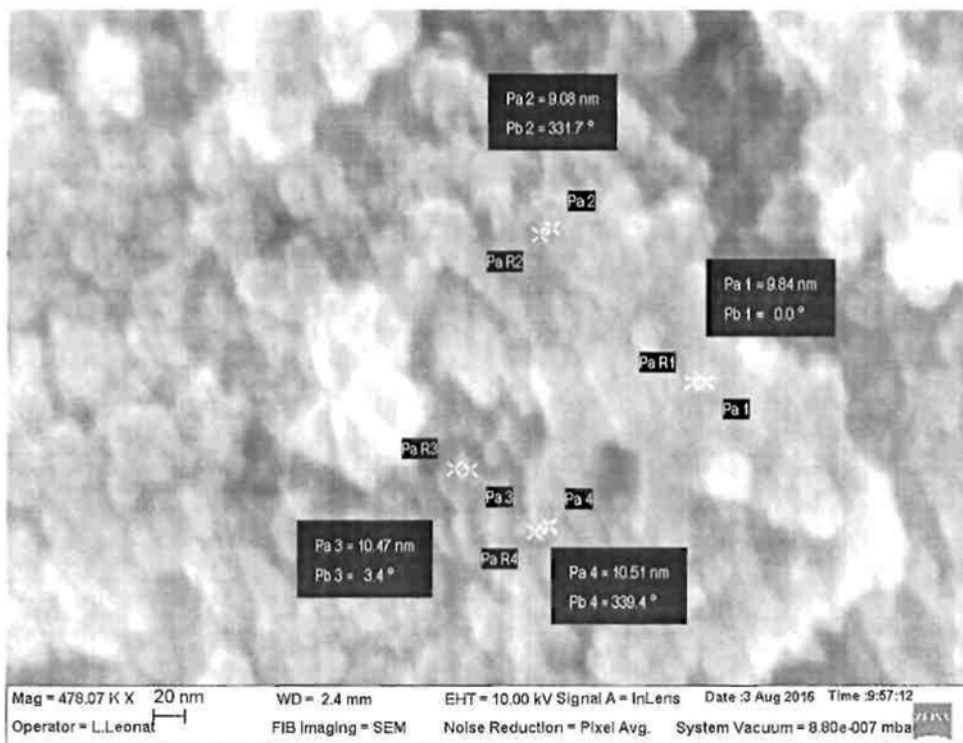


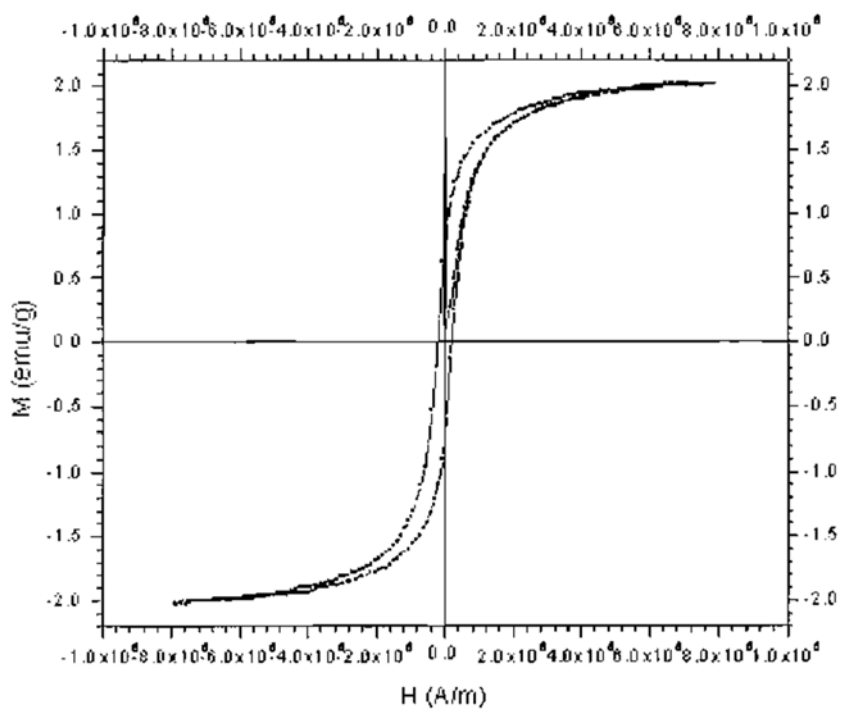
Fig. 2

(51) Int.Cl.

**C09K 5/20** (2006.01);

**C10G 32/02** (2006.01);

**B82Y 40/00** (2011.01)



**Fig. 3**



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 482/2020