



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01028

(22) Data de depozit: 05/12/2017

(41) Data publicării cererii:  
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,  
BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,  
RO

(72) Inventatori:  
• STANCIU PAUL, STR.RĂCARI NR.10,  
BL.41, AP.48, SECT.3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• PITICESCU RADU ROBERT, ȘOS.  
NICOLAE TITULESCU NR. 155, BL.21,  
SC. C. ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• MOTOC ADRIAN MIHAIL, STR. PAȘCANI  
NR.9, BL.TD35, SC.A, ET.10, AP.64,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) TEHNOLOGIE DE OBTINERE A MICROCAPSULELOR  
DE ZnO CARE CONȚIN UN MATERIAL CU SCHIMBARE  
DE FAZĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a microcapsulelor de ZnO care conțin un material cu schimbare de fază, utilizate în aplicații pentru stocarea căldurii. Procedeu, conform invenției, constă în microîncapsularea într-o singură etapă prin spray drying a unui material cu schimbare de fază (PCM) de tip ceară de palmier granule, cu temperatura de transformare în domeniul 25...60°C, într-un înveliș pe bază de ZnO

nanocristalin, realizat prin sinteză chimică hidrotermală, rezultând microcapsule de ZnO cu PCM cu o structură cristalină hexagonală tip wurtzit, având proprietăți antimicrobiene și antifungice.

Revendicări: 1  
Figuri: 5



## TEHNOLOGIE DE OBȚINERE A MICROCAPSULELOR DE ZnO CARE CONȚIN UN MATERIAL CU SCHIMBARE DE FAZĂ

Invenția se referă la o tehnologie de microîncapsulare (formarea microsferelor de dimensiuni mai mici de 1 mm), într-o singură etapă, prin spray drying, a materialului cu schimbare de fază (PCM) cu temperatura de transformare în domeniul 25 - 60°C, într-un înveliș pe bază de oxid de zinc (ZnO) nanostructurat, obținut prin sinteză hidrotermală.

Un material cu schimbare de fază, PCM (Phase Change Material) este o substanță cu o valoare mare a căldurii latente de topire, care se topește și se solidifică la o anumită temperatură și este capabil să stocheze și să elibereze o cantitate mare de energie la schimbarea de fază (topire/cristalizare).

Materialele cu schimbare de fază (PCM) ce urmează să fie utilizate în aplicații pentru stocarea căldurii trebuie să fie caracterizate de următoarele proprietăți: valoare ridicată a căldurii de topire și a căldurii specifice pe unitate de volum / greutate; un punct topire care se potrivește cu aplicația; presiune de vapori sub 1 bar la temperatura de lucru; stabilitate chimică și necorozive; să nu fie periculoase, foarte inflamabile sau toxice; să aibă o cristalizare/topire reproductibilă fără degradare după un număr mare de cicluri; un grad de subrăcire mic și rată ridicată de creștere a cristalelor; variație de volum mic în timpul procesului de schimbare de fază; conductivitate termică ridicată; să fie aprovizionate ușor și la un cost redus.

Literatura de specialitate [1-17] prezintă tabele cu substanțe, eutectice și amestecuri (acizi anorganici, organici și acizi grași), care au fost studiate de către diferiți cercetători pentru utilizarea lor ca PCM. Din studiul acestora rezultă că materialele cu potențial de utilizare în domeniul de temperatură 25 - 60°C sunt parafinele, cerurile de parafine, alcoolii grași, săruri și mixturi de săruri și eutectice. Săruri anorganice hidratate, mixturile și eutectice acestora nu sunt recomandate ca PCM-uri deoarece nu sunt stabile termic, după câteva cicluri de topire/recristalizare pierd molecule de H<sub>2</sub>O. Selectarea PCM-ului și testarea proprietăților termice adecvate aplicației unde dorim să-l utilizăm se realizează prin analiza pe un calorimetru cu scanare diferențială.

Microîncapsularea este o tehnologie nouă în stocarea energiei termice, care are ca avantaje: depozitarea PCM-ului în capsule solide închise și prevenirea modificării compoziției acestuia prin crearea unei bariere între PCM și mediul, creșterea transferului de căldură prin mărirea suprafeței particulelor în raport cu volumul lor, creșterea stabilitate în cadrul ciclurilor de funcționare (deoarece separarea fazelor este limitată la distanțe microscopice). Microîncapsularea PCM a fost studiată în mai mulți cercetători care au pus în evidență avantajele și dezavantajele

diferitelor geometrii ale încapsulare PCM cu diferite materiale și compatibilitatea acestora [4], [8], [9], [10].

Avantajul utilizării ZnO constă în sinteza facilă prin procedeul chimic hidrotermal în condiții controlate de hidroliză, care conduc la obținerea directă a ZnO nanocristalin cu proprietăți superficiale ridicate și proprietăți antimicrobiene / antifungice. ZnO cu structură cristalină hexagonală tip wurtzit prezintă suprafețe cu polarizare electrostatică mare datorită grupărilor polare  $Zn^{2+}$  și  $O^{2-}$  pe suprafețele cristaline (101) care pot crește gradul de microîncapsulare prin interacțiunile electrostatice cu grupările funcționale ale materialului PCM organic microîncapsulat [18].

Tehnologia are în vedere microîncapsularea, într-o singură etapă, prin spray drying, a materialului cu schimbare de fază (PCM), cu temperatura de transformare în domeniul 25 - 60°C (de ex. parafinele și cerurile de parafine comerciale, alcoolii grași, alcoolii zaharați, derivați ai acidului oleic sau stearic și combinații între ele), într-un înveliș pe baza de oxid de zinc (ZnO) nanostructurat, obținut prin sinteză hidrotermală.

În figura 1 este prezentat fluxul tehnologic pentru producerea microcapsulelor de ZnO care conțin un material cu schimbare de fază (PCM).

**Materii prime și materiale** necesare: azotat de zinc tetrahidratat,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , pur chimic; PCM cu temperatura de schimbare de fază în domeniul aplicației, foarte puțin solubil în alcool etilic, cu o densitate apropiată de cea a alcoolului etilic, sub formă de granule cu dimensiuni cuprinse între 1,5 mm și zeci de microni; apă amoniacală 25% CP, soluție cu 25%  $NH_3$ , pur chimic; alcool etilic, pur chimic; apă distilată.

**Instalația** pentru producerea microcapsulelor de ZnO care conțin PCM cuprinde: autoclavă pentru sinteză hidrotermală, corp inox cu vas intern din teflon, temperatură max. 250°C, presiune max. 100 atm, control automat al temperaturii; spray – dryer, sticlă, debit suspensie 5 - 30 ml/min, temperatură aer 40 - 100°C, debit aer 5 - 30 m<sup>3</sup>/h, presiune aer pulverizare 1 - 3,5 atm., lungimea traseului de pulverizare min 800 mm, sistem de filtrare pentru particule sub 10 μm; vase de sticlă termorezistentă de diferite capacități; plită electrică și agitator electromagnetic cu reglaj electronic al turației; pH-metru; sistem filtrare (vase, pâlnii, pompă de vid); sistem de sitare cu vibrații, (site de 500 μm și 250 μm);

#### **Modul de lucru**

Cantitatea de azotat de zinc tetrahidratat, în greutate corespunzătoare raportului stoichiometric necesar, cântărită la balanță, dizolvată în apă distilată sub agitare mecanică la cald, este precipitată sub agitare cu apă amoniacală 25% CP până la un pH = 9.

Suspensia obținută este introdusă în vasul din teflon al autoclavei de sinteza hidrotermală, încălzită la temperatura de lucru timp de 2 ore, fără presiune suplimentară și evacuată în pâlnia de filtrare.

Precipitatul obținut (care conține ZnO) este spălat și filtrat în 3 trepte: una cu apă distilată și două cu alcool etilic pentru îndepărtarea urmelor de apă. Diametrul mediu al particulelor de ZnO, determinat pe un granulometru cu laser, trebuie să fie mai mic decât 1  $\mu\text{m}$ .

Granulele de PCM din clasa granulometrică 500-250  $\mu\text{m}$  sunt obținute prin sitarea pe site de 500  $\mu\text{m}$  și 250  $\mu\text{m}$  a granulelor de PCM achiziționate.

Granulele de PCM cu dimensiuni între 500 – 250  $\mu\text{m}$  împreună cu precipitatul de ZnO, în raport de greutate 2:1, sunt dispersate sub agitare, în alcool etilic, până la omogenizare.

Suspensia omogenă este pulverizată în spray-dryer printr-o duză cu diametrul de 1 mm, la o temperatură mai mică decât temperatura de topire a PCM, cu un debit mic de suspensie, la o presiune moderată a aerului de pulverizare și un flux maxim al aerului de ventilație. Rezultă un amestec de microcapsule de ZnO cu PCM cu dimensiuni mai mari de 250  $\mu\text{m}$  și pulbere ZnO nanocristalină cu dimensiuni mai mici de 1  $\mu\text{m}$ . Prin sitare pe sita de 250  $\mu\text{m}$  se separă fracția de pulbere ZnO nanocristalină, care este recirculată la faza de obținere a suspensiei omogene de microcapsule de ZnO cu PCM și pulbere ZnO nanocristalină.

Microcapsulele de ZnO care conțin PCM sunt caracterizate chimic, fizic și structural.

Prezenta invenție se referă la o tehnologie de obținere a microcapsulelor de ZnO care conțin un material cu schimbare de fază.

Prin aplicarea invenției, microîncapsularea se realizează într-o singură etapă, prin spray drying, a materialului cu schimbare de fază (PCM), cu temperatura de transformare în domeniul 25 - 60°C, într-un înveliș pe bază de ZnO nanostructurat, obținut prin sinteză hidrotermală.

Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, tehnologie de obținere a microcapsulelor de ZnO care conțin ceară de palmier, fără ca acestea să limiteze utilizarea acestei tehnologii în domeniul tehnic propus:

**Exemplul 1.**

Se dizolvă 128,49 grame de azotat de zinc tetrahidratat în 3L de apă distilată, sub agitare mecanică (150 – 200 rot/min), la cald (50). Soluția este precipitată sub agitare (200 rot/min) cu apă amoniacală 25% CP până la un pH = 9. Suspensia obținută este introdusă în vasul din teflon al autoclavei de sinteza hidrotermală, încălzită la temperatura de 200°C timp de 2 ore, fără presiune suplimentară și evacuată în pâlnia de filtrare. Precipitatul obținut (care conține 40 g ZnO) este spălat și filtrat în 3 trepte: una cu apă distilată și două cu alcool etilic pentru îndepărtarea urmelor de apă. Diametrul mediu al particulelor de ZnO, determinat cu un granulometru cu laser, este de 400 nm. Granulele de ceară de palmier din clasa granulometrică 500 – 250 μm sunt obținute prin sitarea granulelor de ceară de palmier achiziționate pe un sistem cu vibrație cu site de 500 μm și 250 μm. 40 g granule de ceară de palmier cu dimensiuni între 500 – 250 μm împreună cu 20 g ZnO precipitat sunt dispersate sub agitare (200 rot/min) până la omogenizare în 150 mL alcool etilic. Suspensia omogenă este pulverizată în spray-dryer printr-o duză cu diametrul de 1 mm, la o temperatură de 45°C, cu un debit mic de suspensie de 10 mL/min, la o presiune a aerului de pulverizare de 2,5 atm și un flux al aerului de ventilație de 30 m<sup>3</sup>/h. Rezultă un amestec de microcapsule de ZnO care conțin ceară de palmier cu dimensiuni mai mari de 250 μm și pulbere ZnO nanocristalină cu dimensiuni mai mici de 1 μm. Prin sitare pe sita de 250 μm se separă fracția de pulbere ZnO nanocristalină, care este recirculată la faza de obținere a suspensiei omogene de granule de ceară de palmier cu pulbere ZnO nanocristalină. Microcapsulele de ZnO care conțin ceară de palmier sunt caracterizate chimic (analiză chimică volumetrică pentru determinare Zn), fizic (microscopie optică și pe microscopul electronic cu baleiaj SEM, analiza DSC pe calorimetrul cu scanare diferențială) și structural (analiză de difracție cu raze X). Figurile 2, 3, 4 și 5 micrografiile optice și SEM, analiza EDAX semicantitativă pe SEM și analiza DSC ale microcapsulelor de ZnO care conțin ceară de palmier.

Figurile atașate reprezintă:

Figura 1 Flux tehnologic pentru obținerea microcapsulelor de ZnO care conțin PCM;

Figura 2 Analiza granulometrică a ZnO nanocristalin

Figura 3 Microcapsule de ZnO cu conținut de ceară de palmier;

Figura 4 Analiza EDAX semicantitativă pe SEM pentru microcapsule de ZnO cu conținut de ceară de palmier;

Figura 5 Analiza DSC pentru determinarea proprietăților termice și stabilității microcapsulelor de ZnO cu conținut de ceară de palmier.

**Bibliografie**

- [1] Dinçer I., Rosen M. A., Thermal energy storage. Systems and applications. John Wiley & Sons. 2002.
- [2] Hadorn J. C., Thermal energy storage for solar and low energy buildings. Universitat de Lleida. 2005.
- [3] Paksoy H. O., Thermal Energy Storage For Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies And Design. Kluwer Academic Publishers Group. 2007.
- [4] Mehling H., Cabeza L. F., Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications. Springer. 2008.
- [5] Cabeza L. F., Storage techniques with Phase Change Materials. In: Thermal energy storage for solar and low energy buildings (Ed. J. C. Hadorn). Universitat de Lleida. 2005, 77-105.
- [6] Mehling H., Cabeza L. F., Phase Change Materials and Their Basic Properties. In: Thermal Energy Storage For Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies And Design (Ed. H. O. Paksoy). Kluwer Academic Publishers Group. 2007, pp. 257-278.
- [7] Mehling H., Cabeza L. F., Yamaha, M., Phase Change Materials: Application Fundamentals. In: Thermal Energy Storage For Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies And Design (Ed. H. O. Paksoy). Kluwer Academic Publishers Group. 2007, pp. 279-314.
- [8] Zalba B., Marín J. M., Cabeza L. F., Mehling H., Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. Applied Thermal Engineering 23 (2003) 251–283.
- [9] Farid M. M., Khudhair A. M., Razack S. A. K., Al-Hallaj S., A review on phase change energy storage: materials and applications. Energy Conversion and Management 45 (2004) 1597–1615.
- [10] Khudhair, A. M., Farid, M. M., A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. Energy Conversion and Management 45 (2004) 263–275.
- [11] Tyagi V. V., Buddhi D., PCM thermal storage in buildings: A state of art. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 1146–1166.
- [12] Kenisarin M., Mahkamov K., Solar energy storage using phase change materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 1913–1965.

- [13] Sharma A., Tyagi V. V., Chen C. R., Buddhi D., Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 318–345.
- [14] Zhu N., Ma, Z., Wang S., Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials: A review. *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 3169–3181.
- [15] Wang X., Zhang Y., Xiao W., Zeng R., Zhang Q., Di H., Review on thermal performance of phase change energy storage building envelope. *Chinese Science Bulletin* 54 (2009) 920-928.
- [16] Abhat A., Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials, *Solar Energy* 30 (1983) 313-332.
- [17] C. Vélez, M. Khayet , J.M. Ortiz de Zárate, Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes: n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane, *Applied Energy* 143 (2015) 383–394
- [18] R.R. Piticescu, A. M. Motoc, A. I. Tudor, C. F. Rusti, R. M. Piticescu, M. D. Romero-Sanchez, Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Materials for Energy Harvesting Applications; *Int. Journal of Materials Chemistry and Physics*, vol. 1, No. 1 (2015), pp. 31-42

**REVENDICĂRI**

1. Tehnologie de obținere a microcapsulelor de ZnO care conțin un material cu schimbare de fază (PCM), **caracterizată prin aceea că materialul cu temperatura de transformare în domeniul 25 - 60°C, este acoperit cu oxid de zinc (ZnO) nanocristalin**, cu proprietăți antimicrobiene și antifungice, cu structură cristalină hexagonală tip wurtzit, care prezintă suprafețe cu polarizare electrostatică mare datorită grupărilor polare  $Zn^{2+}$  și  $O^{2-}$  pe suprafețele cristaline (101), care pot crește gradul de microîncapsulare prin interacțiunile electrostatice cu grupările funcționale ale materialului PCM organic microîncapsulat. Oxidul de zinc nanocristalin este obținut prin sinteză chimică hidrotermală.



## FIGURI

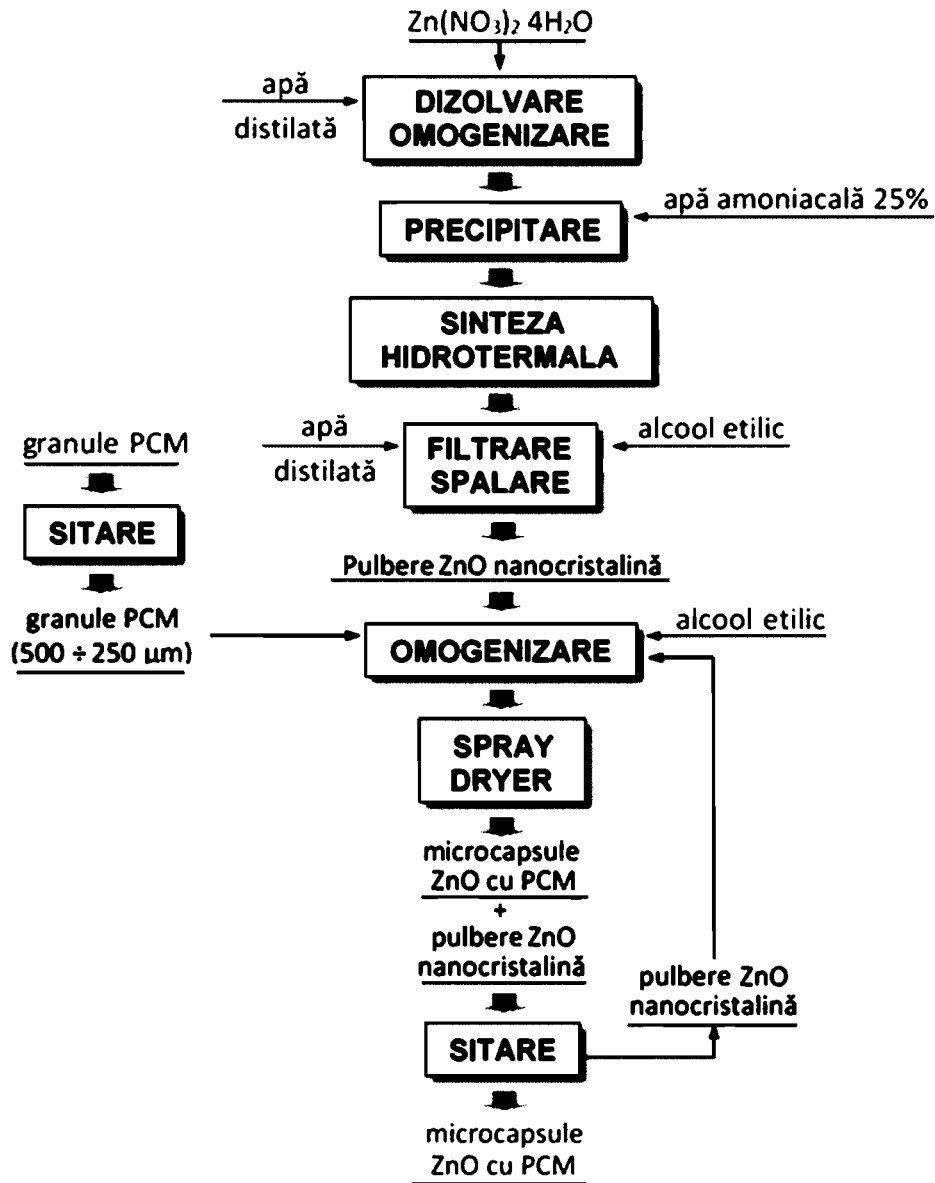


Figura 1 Flux tehnologic pentru obținerea microcapsulelor de ZnO care conțin PCM

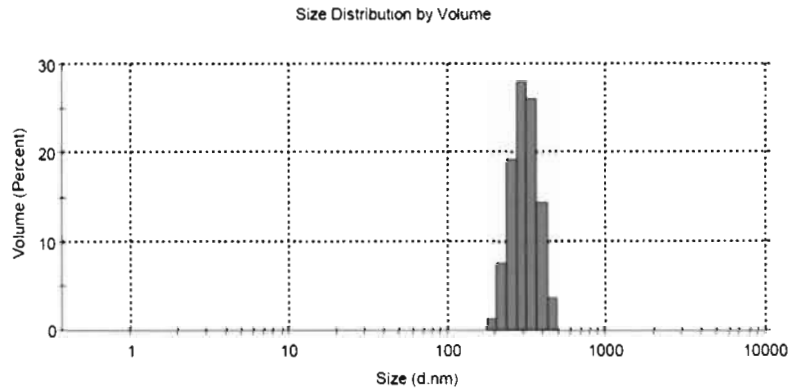


Figura 2 Analiza granulometrică a ZnO nanocristalin

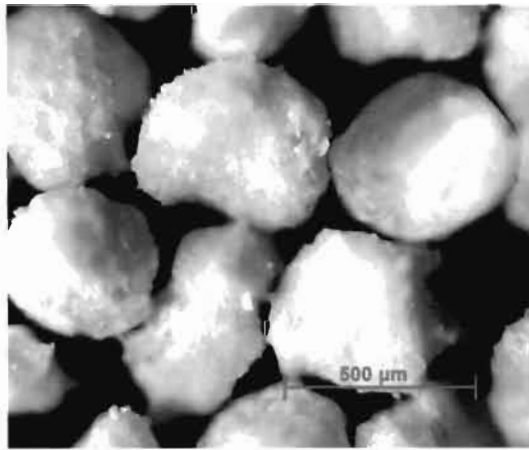


Figura 3. Microcapsule de ZnO cu conținut de ceară de palmier

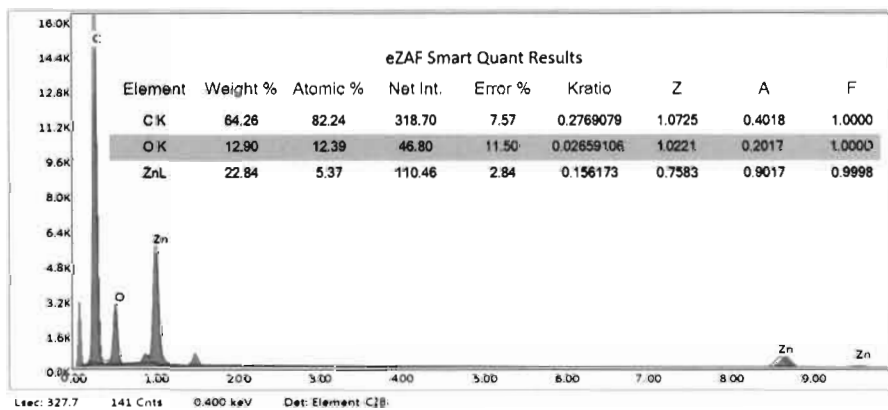


Figura 4. Analiza EDAX semicantitativă pe SEM pentru microcapsule de ZnO cu conținut de ceară de palmier

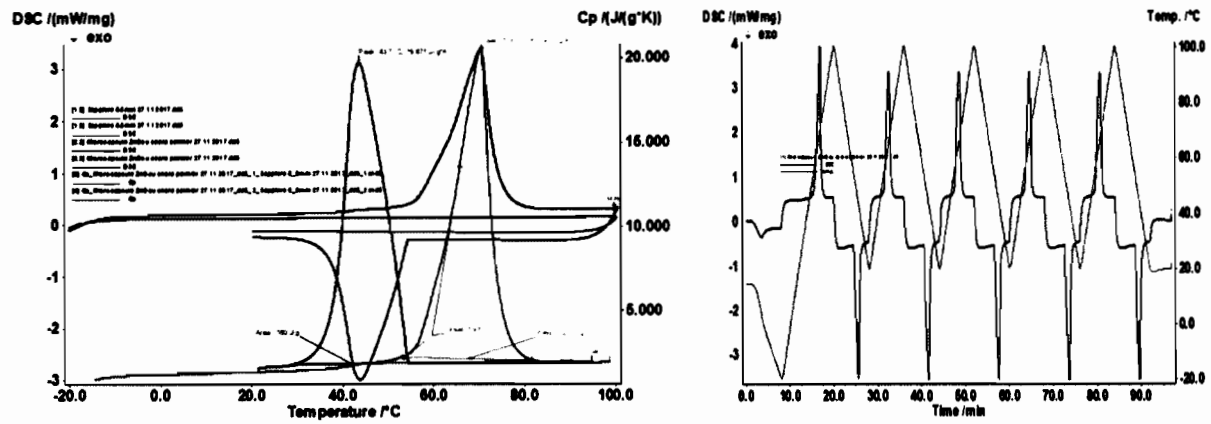


Figura 5 Analiza DSC pentru determinarea proprietăților termice și stabilității microcapsulelor de ZnO cu conținut de ceară de palmier