



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01028**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/01/2021** BOPI nr. 1/2021

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

(73) Titular:  
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**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, No. 1, VOL. 1,  
PP. 31-42, 2015; A. JAMCKHORSHID, S. M.  
SADRAMELI, M. FARID, "A REVIEW OF  
MICROENCAPSULATION METHODS OF  
PHASE CHANGE MATERIALS (PCMs) AS  
A THERMAL ENERGY STORAGE (TES)  
MEDIUM", RENEWABLE AND  
SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS,  
VOL. 31, PP. 531-542, 2014**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A MICROCAPSULELOR DE ZnO  
CARE CONȚIN UN MATERIAL CU SCHIMBARE DE FAZĂ**



# RO 133424 B1

1           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  
3 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.

5           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  
7 temperatură și este capabil să stocheze și să elibereze o cantitate mare de energie la  
schimbarea de fază (topire/cristalizare).

9           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  
11 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  
13 chimică și necorozive; să nu fie periculoase, foarte inflamabile sau toxice; să aibă o cristali-  
zare/topire re-productibilă fără degradare după un număr mare de cicluri; un grad de sub-  
15 răcire 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  
17 redus.

19           Este cunoscută din articolul "**Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Materials  
for Energy Harvesting Applications**"-R.R. Piticescu, A. M. Motoc, A. I. Tudor, C. F.  
Rusti, R. M. Piticescu, M. D. Romero-Sanchez, *Int. Journal of Materials Chemistry and  
21 Physics*, vol. 1, No. 1 (2015), pp. 31-42, sinteza hidrotermală prin creșterea gradului de  
microcapsulare prin interacțiunile electrostatice cu grupările funcționale ale materialului PCM  
23 (Phase Change Material), fiind stabilit că sunt utilizate cristale hexagonale de ZnO tip wurtzit.

25           De asemenea, sunt cunoscute din articolul "**A review of microencapsulation  
methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium**  
-A.Jamekhorshid, S.M.Sadrameli, M.Farid - *Renewable and Sustainable Energy  
27 Reviews Vol. 31, March 2014, Pag. 531-542* metodele de microcapsulare, pentru produce-  
rea materialelor de schimbare a fazelor microcapsulate (MEPCM) cum ar fi, polimerizarea  
29 în suspensie, polimerizarea emulsiei și uscarea prin pulverizare.

31           Literatura de specialitate prezintă tabele cu substanțe, eutectice și amestecuri (acizi  
anorganici, organici și acizi grași), care au fost studiate de către diferiți cercetători pentru  
33 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  
35 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 ter-  
37 mice adecvate aplicației unde dorim să-l utilizăm se realizează prin analiza pe un calorimetru  
cu scanare diferențială.

39           Microîncapsularea este o tehnologie nouă în stocarea energiei termice, care are ca  
avantaje: depozitarea PCM-ului în capsule solide închise și prevenirea modificării compoziției  
41 acestuia prin crearea unei bariere între PCM și mediul, creșterea transferul de căldură prin  
mărirea suprafeței particulelor în raport cu volumul lor, creșterea stabilitate în cadrul ciclurilor  
43 de funcționare (deoarece separarea fazelor este limitată la distanțe microscopice).  
Microîncapsularea PCM a fost studiată de mai mulți cercetători care au pus în evidență  
45 avantajele și dezavantajele diferitelor geometrii ale încapsulării PCM cu diferite materiale și  
compatibilitatea acestora [Mehling H., Cabeza L. F., *Heat and cold storage with PCM. An  
47 up to date introduction into basics and applications. Springer. 2008, Zalba B., Marin*

# RO 133424 B1

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, 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, Khudhair, A. M., Farid, M. M., A review on energy conservation în building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Conversion and Management* 45 (2004) pag. 263-275].

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, așa cum reiese din prezentarea descrierii și a revendicării constă în obținerea în condiții controlate de hidroliză a a unor microcapsulelor de ZnO care conțin un material cu schimbare de fază.

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.

Procedeul conform invenției 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 exemplu: parafinele și cerurile de parafine comerciale, alcoolii grași, alcoolii zaharați, derivați ai acidului oleic sau stearic și combinații între ele), într-un înveliș pe bază de oxid de zinc (ZnO) nanostructurat, obținut prin sinteză hidrotermală.

În fig. 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 maximum 250°C, presiune maximum 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 minimum 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);

Cantitatea de azotat de zinc tetrahidratat, în greutate corespunzătoare raportului stoechiometric 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 sinteză hidrotermală, încălzită la temperatura de lucru timp de 2 h, 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 μm.

Granulele de PCM din clasa granulometrică 500...250 μm sunt obținute prin sitarea pe site de 500 μm și 250 μm a granulelor de PCM achiziționate.

# RO 133424 B1

1 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.

3 Suspensia omogenă este pulverizată în spray-dryer printr-o duză cu diametrul de  
5 1 mm, la o temperatură mai mică decât temperatura de topire a PCM, cu un debit mic de  
7 suspensie, la o presiune moderată a aerului de pulverizare și un flux maxim al aerului de  
9 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 obți-  
nere 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.

11 Prin aplicarea invenției, microîncapsularea se realizează într-o singură etapă, prin  
13 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.

15 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  
17 acestei tehnologii în domeniul tehnic propus.

Se dizolvă 128,49 g de azotat de zinc tetrahidratat în 3 L de apă distilată, sub agitare  
19 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  
21 din teflon al autoclavei de sinteză hidrotermală, încălzită la temperatura de 200°C timp de  
2 h, fără presiune suplimentară și evacuată în pâlnia de filtrare. Precipitatul obținut (care con-  
23 ține 40 g ZnO) este spălat și filtrat în 3 trepte: una cu apă distilată și două cu alcool etilic pen-  
tru îndepărtarea urmelor de apă. Diametrul mediu al particulelor de ZnO, determinat cu un  
25 granulometru cu laser, este de 400 nm. Granulele de ceară de palmier din clasa granulo-  
metrică 500...250  $\mu\text{m}$  sunt obținute prin sitarea granulelor de ceară de palmier achiziționate  
27 pe un sistem cu vibrație cu site de 500  $\mu\text{m}$  și 250  $\mu\text{m}$ . 40 g granule de ceară de palmier cu  
dimensiuni între 500...250  $\mu\text{m}$  împreună cu 20 g ZnO precipitat sunt dispersate sub agitare  
29 (200 rot/min) până la omogenizare în 150 mL alcool etilic. Suspensia omogenă este pulveri-  
zată în spray-dryer printr-o duză cu diametrul de 1 mm, la o temperatură de 45°C, cu un debit  
31 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  
33 ceară de palmier 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  
35 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  
37 de palmier sunt caracterizate chimic (analiză chimică volumetrică pentru determinare Zn),  
fizic (microscopie optică și pe microscopul electronic cu baleiaj SEM, analiza DSC pe calori-  
39 metrul cu scanare diferențială) și structural (analiză de difracție cu raze X). Fig. 2, 3, 4 și 5  
micrografiile optice și SEM, analiza EDAX semicantitativă pe SEM și analiza DSC ale  
41 microcapsulelor de ZnO care conțin ceară de palmier.

Fig. 1...5 reprezintă:

- 43 - fig. 1, flux tehnologic pentru obținerea microcapsulelor de ZnO care conțin PCM;
- fig. 2, analiza granulometrică a ZnO nanocristalin;
- 45 - fig. 3, microcapsule de ZnO cu conținut de ceară de palmier;
- fig. 4, analiza EDAX semicantitativă pe SEM pentru microcapsule de ZnO cu  
47 conținut de ceară de palmier;
- fig. 5, analiza DSC pentru determinarea proprietăților termice și stabilității  
49 microcapsulelor de ZnO cu conținut de ceară de palmier.

# RO 133424 B1

## Revendicare

1

Procedeu de obținere a microcapsulelor de ZnO care conțin un material cu schimbare de fază , **caracterizat prin aceea că**, se dizolvă azotat de zinc tetrahidratat în apă distilată, sub agitare mecanică la 150...200 rot/min, la o temperatură de 50°C, se precipită soluția sub agitare la 200 rot/min cu apă amoniacală 25% CP până la un pH = 9, se introduce suspensia obținută într-o autoclavă de sinteză hidrotermală, se încălzește la temperatura de 200°C timp de 2 h, se spală precipitatul obținut și se filtrează în 3 trepte - una cu apă distilată și două cu alcool etilic pentru îndepărtarea urmelor de apă, apoi se sitează granulele de ceară de palmier din clasa granulometrică 500...250 μm împreună cu ZnO precipitat, se dispersează sub agitare la 200 rot/min până la omogenizarea alcoolului etilic, se pulverizează suspensia omogenă obținută 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, rezultând un amestec de microcapsule de ZnO care conțin ceară de palmier cu dimensiuni mai mari de 250 μm, un material cu temperatura de transformare în domeniul 25...60°C, cu o structură cristalină hexagonală tip wurtzit, cu proprietăți antimicrobiene și antifungice.

3

5

7

9

11

13

15

17

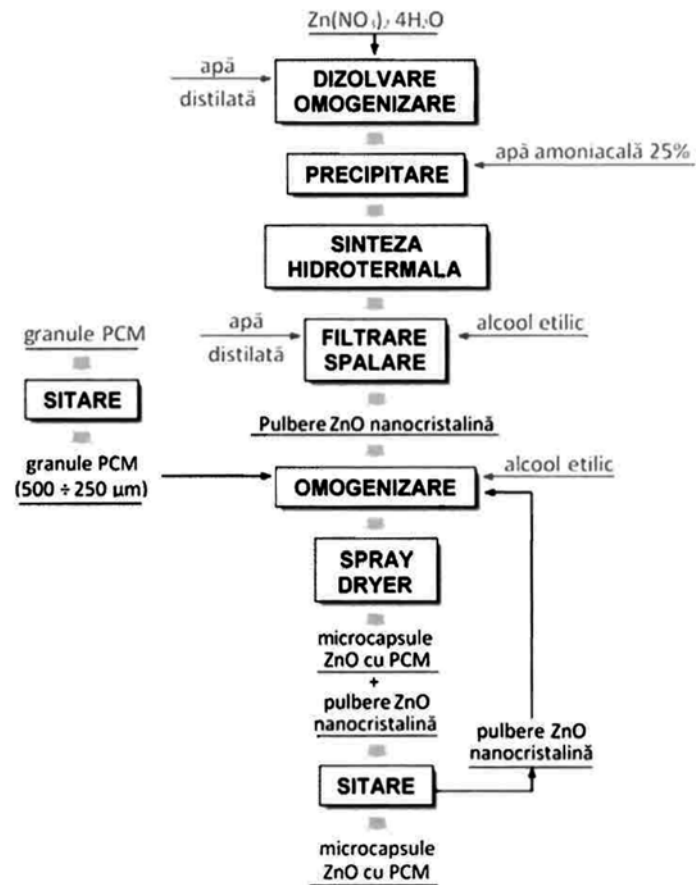
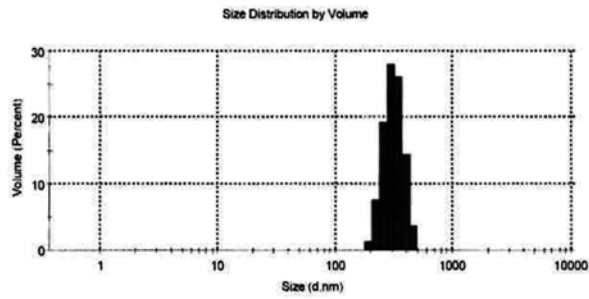


Fig. 1

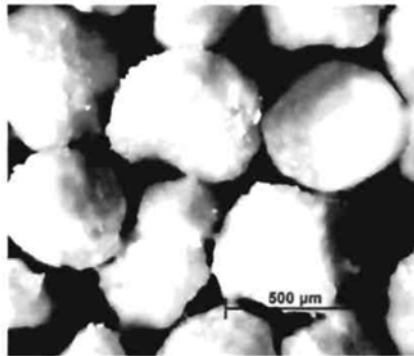
(51) Int.Cl.

**C09K 5/00** (2006.01);

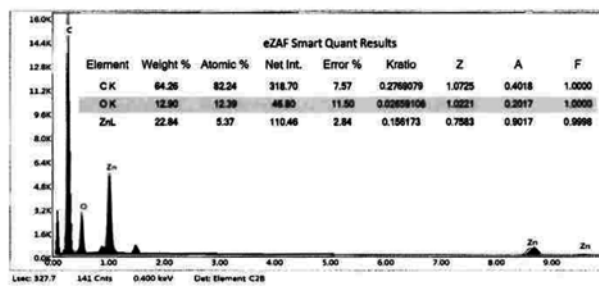
**C09K 5/16** (2006.01)



**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**

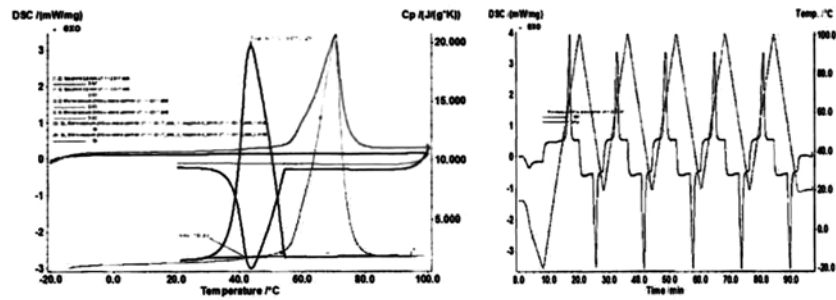


Fig. 5







(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01028**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/01/2021** BOPI nr. 1/2021

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

(73) Titular:  
• **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*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**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, No. 1, VOL. 1,  
PP. 31-42, 2015; A. JAMCKHORSHID, S. M.  
SADRAMELI, M. FARID, "A REVIEW OF  
MICROENCAPSULATION METHODS OF  
PHASE CHANGE MATERIALS (PCMs) AS  
A THERMAL ENERGY STORAGE (TES)  
MEDIUM", RENEWABLE AND  
SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS,  
VOL. 31, PP. 531-542, 2014**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A MICROCAPSULELOR DE ZnO  
CARE CONȚIN UN MATERIAL CU SCHIMBARE DE FAZĂ**



# RO 133424 B1

1           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  
3 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.

5           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  
7 temperatură și este capabil să stocheze și să elibereze o cantitate mare de energie la  
schimbarea de fază (topire/cristalizare).

9           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  
11 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  
13 chimică și necorozive; să nu fie periculoase, foarte inflamabile sau toxice; să aibă o cristali-  
zare/topire re-productibilă fără degradare după un număr mare de cicluri; un grad de sub-  
15 răcire 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  
17 redus.

19           Este cunoscută din articolul "**Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Materials  
for Energy Harvesting Applications**"-R.R. Piticescu, A. M. Motoc, A. I. Tudor, C. F.  
Rusti, R. M. Piticescu, M. D. Romero-Sanchez, *Int. Journal of Materials Chemistry and  
21 Physics*, vol. 1, No. 1 (2015), pp. 31-42, sinteza hidrotermală prin creșterea gradului de  
microcapsulare prin interacțiunile electrostatice cu grupările funcționale ale materialului PCM  
23 (Phase Change Material), fiind stabilit că sunt utilizate cristale hexagonale de ZnO tip wurtzit.

25           De asemenea, sunt cunoscute din articolul "**A review of microencapsulation  
methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium**  
-A.Jamekhorshid, S.M.Sadrameli, M.Farid - *Renewable and Sustainable Energy  
27 Reviews Vol. 31, March 2014, Pag. 531-542* metodele de microcapsulare, pentru produce-  
rea materialelor de schimbare a fazelor microcapsulate (MEPCM) cum ar fi, polimerizarea  
29 în suspensie, polimerizarea emulsiei și uscarea prin pulverizare.

31           Literatura de specialitate prezintă tabele cu substanțe, eutectice și amestecuri (acizi  
anorganici, organici și acizi grași), care au fost studiate de către diferiți cercetători pentru  
33 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  
35 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 ter-  
37 mice adecvate aplicației unde dorim să-l utilizăm se realizează prin analiza pe un calorimetru  
cu scanare diferențială.

39           Microîncapsularea este o tehnologie nouă în stocarea energiei termice, care are ca  
avantaje: depozitarea PCM-ului în capsule solide închise și prevenirea modificării compoziției  
41 acestuia prin crearea unei bariere între PCM și mediul, creșterea transferul de căldură prin  
mărirea suprafeței particulelor în raport cu volumul lor, creșterea stabilitate în cadrul ciclurilor  
43 de funcționare (deoarece separarea fazelor este limitată la distanțe microscopice).  
Microîncapsularea PCM a fost studiată de mai mulți cercetători care au pus în evidență  
45 avantajele și dezavantajele diferitelor geometrii ale încapsulării PCM cu diferite materiale și  
compatibilitatea acestora [Mehling H., Cabeza L. F., *Heat and cold storage with PCM. An  
47 up to date introduction into basics and applications*. Springer. 2008, Zalba B., Marin

# RO 133424 B1

<b>J. M, Cabeza L. F., Mehling H., Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. Applied Thermal Engi-neering 23 (2003) 251-283, 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, Khudhair, A. M., Farid, M. M., A review on energy conservation în building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. Energy Conversion and Management 45 (2004) pag. 263-275].</b>	1 3 5 7
Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, așa cum reiese din prezentarea descrierii și a revendicării constă în obținerea în condiții controlate de hidroliză a a unor microcapsulelor de ZnO care conțin un material cu schimbare de fază.	9
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.	11 13 15 17
Procedeul conform invenției 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 exemplu: parafinele și cerurile de parafine comerciale, alcoolii grași, alcoolii zaharați, derivați ai acidului oleic sau stearic și combinații între ele), într-un înveliș pe bază de oxid de zinc (ZnO) nanostructurat, obținut prin sinteză hidrotermală.	19 21
În fig. 1, este prezentat fluxul tehnologic pentru producerea microcapsulelor de ZnO care conțin un material cu schimbare de fază (PCM).	23
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.	25 27 29
Instalația pentru producerea microcapsulelor de ZnO care conțin PCM cuprinde: autoclavă pentru sinteză hidrotermală, corp inox cu vas intern din teflon, temperatură maximum 250°C, presiune maximum 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 minimum 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);	31 33 35 37
Cantitatea de azotat de zinc tetrahidratat, în greutate corespunzătoare raportului stoechiometric 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.	39
Suspensia obținută este introdusă în vasul din teflon al autoclavei de sinteză hidrotermală, încălzită la temperatura de lucru timp de 2 h, fără presiune suplimentară și evacuată în pâlnia de filtrare.	41 43
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 μm.	45
Granulele de PCM din clasa granulometrică 500...250 μm sunt obținute prin sitarea pe site de 500 μm și 250 μm a granulelor de PCM achiziționate.	47

# RO 133424 B1

1 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.

3 Suspensia omogenă este pulverizată în spray-dryer printr-o duză cu diametrul de  
5 1 mm, la o temperatură mai mică decât temperatura de topire a PCM, cu un debit mic de  
7 suspensie, la o presiune moderată a aerului de pulverizare și un flux maxim al aerului de  
9 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 obți-  
nere 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.

11 Prin aplicarea invenției, microîncapsularea se realizează într-o singură etapă, prin  
13 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.

15 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  
17 acestei tehnologii în domeniul tehnic propus.

Se dizolvă 128,49 g de azotat de zinc tetrahidratat în 3 L de apă distilată, sub agitare  
19 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  
21 din teflon al autoclavei de sinteză hidrotermală, încălzită la temperatura de 200°C timp de  
2 h, fără presiune suplimentară și evacuată în pâlnia de filtrare. Precipitatul obținut (care con-  
23 ține 40 g ZnO) este spălat și filtrat în 3 trepte: una cu apă distilată și două cu alcool etilic pen-  
tru îndepărtarea urmelor de apă. Diametrul mediu al particulelor de ZnO, determinat cu un  
25 granulometru cu laser, este de 400 nm. Granulele de ceară de palmier din clasa granulo-  
metrică 500...250  $\mu\text{m}$  sunt obținute prin sitarea granulelor de ceară de palmier achiziționate  
27 pe un sistem cu vibrație cu site de 500  $\mu\text{m}$  și 250  $\mu\text{m}$ . 40 g granule de ceară de palmier cu  
dimensiuni între 500...250  $\mu\text{m}$  împreună cu 20 g ZnO precipitat sunt dispersate sub agitare  
29 (200 rot/min) până la omogenizare în 150 mL alcool etilic. Suspensia omogenă este pulveri-  
zată în spray-dryer printr-o duză cu diametrul de 1 mm, la o temperatură de 45°C, cu un debit  
31 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  
33 ceară de palmier 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  
35 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  
37 de palmier sunt caracterizate chimic (analiză chimică volumetrică pentru determinare Zn),  
fizic (microscopie optică și pe microscopul electronic cu baleiaj SEM, analiza DSC pe calori-  
39 metrul cu scanare diferențială) și structural (analiză de difracție cu raze X). Fig. 2, 3, 4 și 5  
micrografiile optice și SEM, analiza EDAX semicantitativă pe SEM și analiza DSC ale  
41 microcapsulelor de ZnO care conțin ceară de palmier.

Fig. 1...5 reprezintă:

- 43 - fig. 1, flux tehnologic pentru obținerea microcapsulelor de ZnO care conțin PCM;
- fig. 2, analiza granulometrică a ZnO nanocristalin;
- 45 - fig. 3, microcapsule de ZnO cu conținut de ceară de palmier;
- fig. 4, analiza EDAX semicantitativă pe SEM pentru microcapsule de ZnO cu  
47 conținut de ceară de palmier;
- fig. 5, analiza DSC pentru determinarea proprietăților termice și stabilității  
49 microcapsulelor de ZnO cu conținut de ceară de palmier.

# RO 133424 B1

## Revendicare

	1
Procedeu de obținere a microcapsulelor de ZnO care conțin un material cu schimbare de fază , <b>caracterizat prin aceea că</b> , se dizolvă azotat de zinc tetrahidratat în apă distilată, sub agitare mecanică la 150...200 rot/min, la o temperatură de 50°C, se precipită soluția sub agitare la 200 rot/min cu apă amoniacală 25% CP până la un pH = 9, se introduce suspensia obținută într-o autoclavă de sinteză hidrotermală, se încălzește la temperatura de 200°C timp de 2 h, se spală precipitatul obținut și se filtrează în 3 trepte - una cu apă distilată și două cu alcool etilic pentru îndepărtarea urmelor de apă, apoi se sitează granulele de ceară de palmier din clasa granulometrică 500...250 μm împreună cu ZnO precipitat, se dispersează sub agitare la 200 rot/min până la omogenizarea alcoolului etilic, se pulverizează suspensia omogenă obținută 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, rezultând un amestec de microcapsule de ZnO care conțin ceară de palmier cu dimensiuni mai mari de 250 μm, un material cu temperatura de transformare în domeniul 25...60°C, cu o structură cristalină hexagonală tip wurtzit, cu proprietăți antimicrobiene și antifungice.	3 5 7 9 11 13 15 17

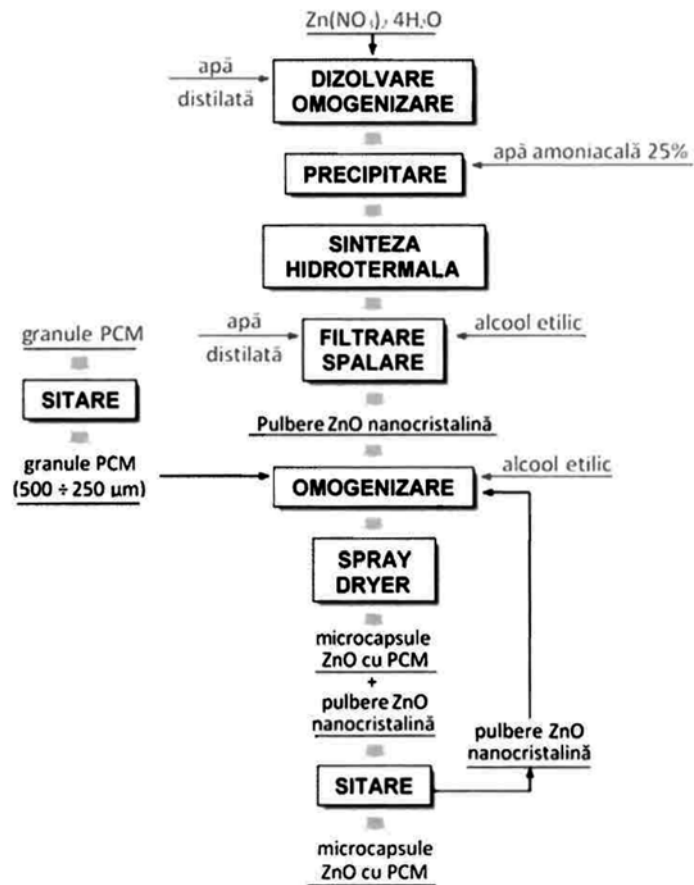
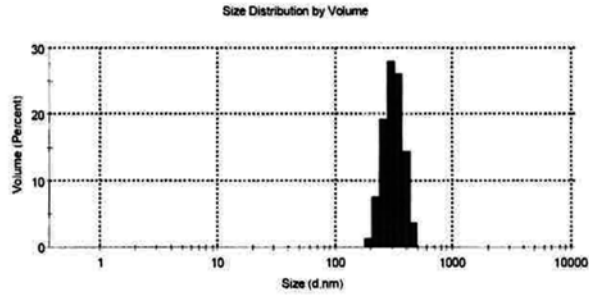


Fig. 1

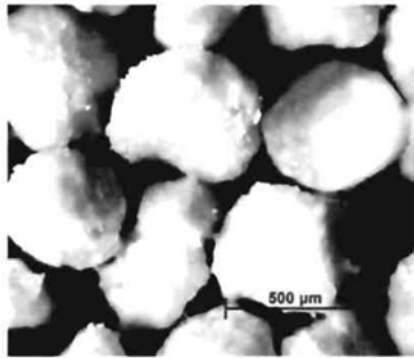
(51) Int.Cl.

**C09K 5/00** (2006.01);

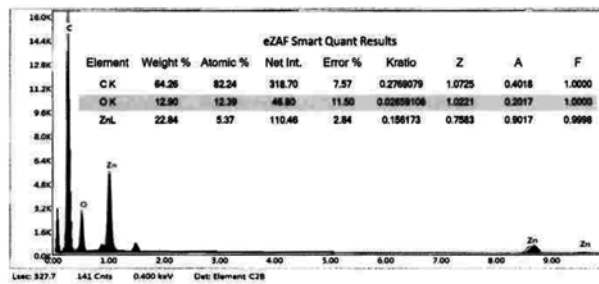
**C09K 5/16** (2006.01)



**Fig. 2**



**Fig. 3**

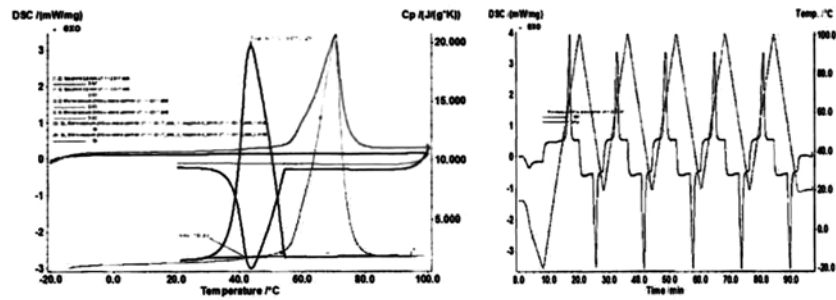


**Fig. 4**

(51) Int.Cl.

**C09K 5/00** (2006.01),

**C09K 5/16** (2006.01)



**Fig. 5**



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 31/2021