

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA

**FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI
INGINERIA MEDIULUI**

**CONTRIBUȚII LA OBTINEREA ȘI
CARACTERIZAREA FLUIDELOR MAGNETICE
- EMULSII CU CONȚINUT DE FLUIDE MAGNETICE -**

TEZĂ DE DOCTORAT

**Conducător științific
Prof. dr. ing. Zeno GROPȘIAN**

**Doctorand
Ing. Andra Dana TĂMAȘ**

BIBLIOTECA CENTRALĂ
nr. volum 666.721
an 369 lit E

**TIMIȘOARA
2004**

	INTRODUCERE	1
CAP. I.	FLUIDE MAGNETICE	2
I. 1.	GENERALITĂȚI	2
I. 2.	METODE DE OBȚINERE	4
I. 2. 1.	Metoda măcinării coloidale	4
I. 2. 2.	Metoda descompunerii termice a carbonililor	5
I. 2. 2. 1.	Sinteza sonochimică a coloizilor magnetici	10
I. 2. 3.	Metoda electrodepunerii	12
I. 2. 4.	Metoda electrocondensării	14
I. 2. 5.	Metoda coprecipitării chimice	15
I. 2. 5. 1.	Obținerea magnetitei prin oxidarea pulberilor de fier	16
I. 2. 5. 2.	Obținerea magnetitei prin precipitarea sărurilor fero-ferice	16
I. 2. 5. 3.	Obținerea magnetitei prin descompunerea unor săruri ale fierului	17
I. 2. 6.	Metoda schimbării lichidului de bază	17
I. 2. 7.	Metoda schimbării agentului de stabilizare	18
I. 2. 8.	Alte metode de obținere a particulelor magnetice	18
I. 2. 8. 1.	Prepararea fluidelor magnetice cu particule obținute în microemulsii	18
I. 2. 8. 2.	Obținerea magnetitei prin activarea magnetomecanică a hematitei	19
I. 2. 8. 3.	Prepararea nanoparticulelor magnetice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și Fe_3O_4 în matrici de silice	20
I. 3.	CONSIDERAȚII DE STABILITATE	23
I. 3. 1.	Stabilitatea în câmp magnetic	24
I. 3. 2.	Stabilitatea în câmp gravitațional	24
I. 3. 3.	Stabilizarea împotriva aglomerării magnetice	25
I. 3. 4.	Adsorbția la suprafață și stabilizarea sterică	25
I. 3. 5.	Stabilizanți de tip polimeric	28
I. 3. 6.	Stabilizarea dublă a particulelor magnetice	30
I. 4.	METODE DE ANALIZĂ	33
I. 4. 1.	Metode generale	33
I. 4. 1. 1.	Determinarea densității	34
I. 4. 1. 2.	Determinarea tensiunii superficiale	35
I. 4. 1. 3.	Determinarea magnetizației de saturație	36
I. 4. 1. 4.	Determinarea vâscozității dinamice	37
I. 4. 1. 5.	Determinarea forței de atracție magnetică	38
I. 4. 1. 6.	Determinarea experimentală a cantității de oleină liberă	40
I. 4. 2.	Caracterizarea prin spectroscopie de IR	49
I. 4. 2. 1.	Evidențierea oleinei legate și libere prin spectroscopie IR	50
I. 5.	PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE: densitate, dimensiunea particulelor, constanta dielectrică, proprietăți termice, tensiune superficială, viteza de evaporare, punct de inflamabilitate, magnetizație, vâscozitate	53
I. 6.	APLICAȚII ALE FLUIDELOR MAGNETICE	58
I. 6. 1.	Aplicații în tehnică	58
I. 6. 1. 1.	Etanșarea dinamică cu ferrofluide	58
I. 6. 1. 2.	Lăgărele ferrofluidice și lubrifierea ferrofluidică	59
I. 6. 1. 3.	Amortizarea cu sisteme ferrofluidice	59
I. 6. 1. 4.	Aparate de măsură, traductoare și senzori	60
I. 6. 1. 5.	Separarea magnetodensimetrică	60

I. 6. 1. 6.	Intensificarea transferului de căldură la fluide magnetice	61
I. 6. 1. 7.	Alte aplicații în tehnică	61
I. 6. 2.	Aplicații în biologie	62
I. 6. 3.	Aplicații în medicină	64
I. 7.	OBȚINEREA FLUIDELOR MAGNETICE	66
I. 7. 1.	Generalități	66
I. 7. 2.	Obținerea și stabilizarea magnetitei	67
I. 7. 3.	Purificarea magnetitei stabilizate	68
I. 7. 3. 1.	Spălarea cu apă	68
I. 7. 3. 2.	Extracția cu acetonă	70
I. 7. 4.	Dispersarea precipitatului magnetic	70
I. 7. 5.	Caracteristicile unor sortimente de fluid magnetic	71
I. 7. 6.	Concluzii	77
I. 8.	CONSIDERAȚII PRIVIND UTILIZAREA ACIZILOR OLEIC/ELAIDIC CA AGENȚI STABILIZANȚI AI FLUIDELOR MAGNETICE	78
I. 8. 1.	Caracterizarea generală a sistemului acid oleic/acid elaidic	78
I. 8. 2.	Utilizarea calorimetriei diferențiale (DSC) pentru caracterizarea amestecurilor de acid oleic/acid elaidic	82
I. 8. 2. 1.	Calorimetria diferențială – Generalități	82
I. 8. 2. 2.	Determinarea echilibrului de fază solid-lichid pentru amestecul acid oleic/acid elaidic prin metoda DSC	87
I. 8. 3.	Studiul comportării amestecului acid oleic/acid elaidic la stabilizarea fluidelor magnetice	92
I. 8. 4.	Concluzii	95
CAP. II.	EMULSII CU CONȚINUT DE FLUIDE MAGNETICE	96
II. 1.	EMULSII SIMPLE – GENERALITĂȚI	96
II. 1. 1.	Clasificarea emulsiilor	96
II. 1. 2.	Metode de obținere	97
II. 1. 3.	Stabilitatea emulsiilor	98
II. 1. 4.	Distrugerea emulsiilor	99
II. 1. 5.	Balanța hidrofil-lipofilă (HLB) a emulgatorilor	100
II. 1. 6.	Coalescența emulsiilor	103
II. 1. 7.	Inversia fazelor unei emulsii	104
II. 1. 8.	Reologia emulsiilor simple	105
II. 1. 9.	Emulsii magnetice	107
II. 2.	EMULSII MULTIPLE – GENERALITĂȚI	108
II. 2. 1.	Aplicații	109
II. 2. 2.	Metode de obținere	111
II. 2. 2. 1.	Emulsionarea într-o singură treaptă	111
II. 2. 2. 2.	Emulsionarea în două trepte	112
II. 2. 2. 3.	Procesul dispersiei lamelare a fazelor	113
II. 2. 2. 4.	Procesul dispersiei izotrope a fazei uleioase	114
II. 2. 2. 5.	Procesul inversiei de fază	114
II. 2. 2. 6.	Tehnica emulsionării prin membrană	114
II. 2. 3.	Factorii ce influențează prepararea emulsiilor multiple	115
II. 2. 4.	Considerații de stabilitate	118
II. 2. 5.	Agenți de stabilizare/Emulgatori	120

II. 2. 5. 1.	Stabilizarea cu emulgatori neionici	121
II. 2. 5. 2.	Stabilizarea cu surfactanți polimerici și polimeri sintetici amfifili	122
II. 2. 5. 3.	Efectul stabilizant al particulelor solide	123
II. 2. 5. 4.	Efectul stabilizant al creșterii vâscozității	124
II. 2. 6.	Destabilizarea emulsiilor multiple	125
II. 2. 7.	Reologia emulsiilor multiple	125
II. 3.	DETERMINĂRI EXPERIMENTALE REFERITOARE LA OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA EMULSIILOR	128
II. 3. 1.	Caracterizarea sistemului de agitare	128
II. 3. 2.	Aprecierea stabilității emulsiilor din studiul comportării reologice	135
II. 3. 2. 1.	Introducere	135
II. 3. 2. 2.	Influența regimului hidrodinamic	141
II. 3. 2. 3.	Influența naturii și concentrației emulgatorului lipofil	142
II. 3. 2. 4.	Influența temperaturii	146
II. 3. 2. 5.	Influența timpului de conservare	155
II. 3. 2. 6.	Influența raportului componentelor	158
II. 3. 2. 7.	Concluzii	163
II. 3. 3.	Aprecierea stabilității emulsiilor prin determinarea efectului fotorezistiv	164
II. 3. 3. 1.	Diagrame de stabilitate	164
II. 3. 3. 2.	Măsurarea efectului fotorezistiv. Introducere	167
II. 3. 3. 3.	Influența intensității câmpului magnetic	171
II. 3. 3. 4.	Influența naturii și concentrației emulgatorilor	174
II. 3. 3. 5.	Concluzii	177
CAP. III.	UTILIZAREA EMULSIILOR CU CONȚINUT DE FLUIDE MAGNETICE ÎN PROCESE DE TRANSFER DE MASĂ	178
III. 1.	EXTRACȚIE CU FLUIDE MAGNETICE	178
III. 2.	SEPARATORUL TIP TAMBUR ROTATIV	180
III. 2. 1.	Concluzii	184
III. 3.	SEPARATORUL TIP CLOPOT CU MAGNET INELAR	185
III. 3. 1.	Influența timpului de contact fluid magnetic/apă impurificată	187
III. 3. 2.	Influența raportului între faze (fluid magnetic/apă impurificată)	188
III. 3. 3.	Influența vitezei de trecere prin zona de separare	189
III. 3. 4.	Concluzii	190
III. 4.	SEPARAREA COMPONENTELOR ULEIOASE DIN APE IMPURIFICATE	190
III. 4. 1.	Concluzii	201
CAP. IV.	CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE	202
IV. 1.	CONCLUZII FINALE	202
IV. 2.	CONTRIBUȚII ORIGINALE	205
	BIBLIOGRAFIE	207

INTRODUCERE

Teza de doctorat intitulată **“Contribuții la obținerea și caracterizarea fluidelor magnetice – Emulsii cu conținut de fluide magnetice”** abordează complexa temă a ferrofluidelor, privită prin prisma utilizării lor în calitate de componentă uleioasă în diferite tipuri de emulsii sau în procese de transfer de masă (extracție).

În Cap.I **“Fluide magnetice”** s-a realizat un studiu de literatură referitor la obținerea, caracterizarea și descrierea principalelor aplicații ale ferrofluidelor în tehnică și medicină. De asemenea, în acest capitol este analizat aspectul stabilizării ferrofluidelor, a agenților stabilizanți folosiți uzual (în mod special sistemul acid oleic – acid elaidic) pentru care se utilizează metoda calorimetriei diferențiale DSC la stabilirea echilibrului solid-lichid.

Capitolul II **“Emulsii cu conținut de fluide magnetice”** este alcătuit dintr-o parte teoretică cuprinzând aspecte generale despre emulsiile simple, respectiv, multiple (metode de obținere, stabilitate, tipuri de emulgatori, proprietăți etc) și partea experimentală structurată pe două direcții ce se referă la metodele de apreciere a stabilității emulsiilor din studiul comportării reologice (deducerea ecuațiilor reologice) sau utilizând metode opto-electrice (determinarea efectului fotorezistiv).

Capitolul III **“Utilizarea emulsiilor cu conținut de fluide magnetice în procese de transfer de masă”** cuprinde studiul comparativ al unor separatoare pentru emulsii magnetice, obținute în procesul de extracție a unor componente uleioase din ape impurificate, utilizând ca solvent fluide magnetice. Se utilizează diferite tipuri de separatoare bazate pe magneți permanenți sau electromagneți (câmp magnetic variabil), determinând relațiile de interdependență între ferrofluid, magneți și condițiile hidrodinamice.

În Capitolul IV sunt prezentate concluziile desprinse din multitudinea direcțiilor de cercetare abordate și experimentările efectuate, precum și contribuțiile originale.

CAPITOLUL I – FLUIDE MAGNETICE

I. 1. GENERALITĂȚI

Ferofluidelor (lichidele magnetice) sunt dispersii de particule magnetice subdomenice, stabilizate chimic și dispersate într-un lichid de bază. Din acest motiv, fluidele magnetice sunt considerate sisteme macroscopice uniforme, bifazice. O primă fază – lichidul de bază – determină proprietățile chimice și mecanice ale sistemului, în timp ce a doua fază – substanța feromagnetică în stare dispersă – imprimă proprietățile magnetice.

Comportarea magnetică a unui ferofluid se datorează cuplajului particulelor magnetice individuale cu volumul substanțial de lichid înconjurător. Astfel, la aplicarea unui câmp magnetic, fiecare particulă magnetică coloidală (cu dimensiuni în jur de 10 nm) este supusă unei forțe îndreptată în direcția câmpului, această forță fiind transmisă volumului de lichid înconjurător dând naștere forței magnetice de volum.

Datorită prezenței unui număr de $\sim 10^{23}$ particule magnetice într-un m^3 de fluid, lichidele magnetice se comportă ca un mediu omogen și însumează proprietățile unui lichid cu acelea ale unui mediu magnetizabil. Proprietățile microstructurale, reologice, termice, electrice și optice ale fluidelor magnetice nu mai sunt identice cu ale lichidului de bază și, în plus, ele pot fi controlate de către câmpul magnetic exterior.

O problemă importantă ce trebuie avută în vedere la prepararea fluidelor magnetice este păstrarea unei omogenități macroscopice deoarece, sub influența forțelor externe, se produce separarea volumelor fazei disperse respectiv a mediului, ceea ce conduce la distrugerea sistemului.

Una dintre cele mai bune metode de preîntâmpinare a sedimentării – cea mecanică – presupune mărirea coeficientului de frecare al particulei în lichidul de bază. Acest lucru se poate realiza prin folosirea unor lichide cu proprietăți elastoplastice sau la concentrații ridicate ale fazei solide.

De mare importanță este și interacțiunea particulelor coloidale ale fazei solide. În general, materialele magnetice au proprietăți liofobe datorită excesului de energie liberă de la interfață. În plus, interacțiunile dipol-dipol între particulele magnetice sunt rezultatul momentului magnetic al fiecărei particule. Toți acești factori facilitează aglomerarea particulelor conducând fiecare la ruperea stabilității la sedimentare sau la schimbarea

proprietăților mecanice ale sistemului, în timp ce rolul procesului de difuziune este diminuat.

Pentru a păstra stabilitatea agregativă a fluidelor magnetice este necesară adsorbția unor molecule de surfactant pe suprafața particulelor solide. Straturile de surfactant adsorbit (funcție de structura și greutatea moleculară a agentului de stabilizare și de solvent, grosimea efectivă a acestuia variind între 3 și 100 nm) formează bariera de potențial care previne aglomerarea acestora. Grosimea stratului de stabilizant va fi suficientă pentru păstrarea la distanță a particulelor chiar și atunci când forțele Van der Waals și dipol-dipol sunt predominante. În plus, moleculele adsorbite vor asigura lipofilizarea particulelor și compatibilizarea lor cu mediul de dispersie.

- Particulele magnetice cele mai folosite la prepararea ferrofluidelor sunt:

- oxizi ai fierului (magnetită, bertolită sau maghemită);
- metale tranziționale (Fe, Co, Ni, Zn);
- ferite $M_{x+y}Fe_2O_4$; M: Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Ba; $x + y = 1$;
- compuși de tip Fe_3N [1,2], FeB [3], $Fe_5Y_3O_{12}$ [4].

Sunt preferați oxizii fierului datorită rezistenței la oxidare, în detrimentul metalelor tranziționale care posedă însă o magnetizație de saturație ridicată [5]. Feritele fac parte din categoria materialelor ferimagnetice. Magnetita, având compoziția $FeO \cdot Fe_2O_3$ prezintă structură cubică cristalină și e cea mai cunoscută ferită [6].

- Ca agenți stabilizanți se folosesc de obicei derivați chimici având o grupă COOH capabilă să se fixeze pe particula magnetică și un lanț hidrocarbonat ce permite dispersarea în lichidul de bază. Efecte stabilizante s-au obținut prin utilizarea:

- acizilor grași (oleic, lauric, stearic, erucic, linoleic) sau a sărurilor lor de Na, K, NH_4 ;
- nonilfenolilor polietoxilați (HLB = 7.5);
- trietanolaminelor sau produșilor de condensare ai acizilor alifatici C_{10-13} cu ciclohexilamina;
- esterilor glicolului cu acizi grași dibazici.

- Lichidele de bază uzuale sunt:

- hidrocarburi (benzen, toluen, xileni, hexan, heptan, n-decan etc);
- fracțiuni petroliere, diesteri (dioctil adipat, dioctil sebacat etc) [7];
- derivați clorurați (diclorețan, tetraclorură de carbon, triclorețilenă) sau fluorurați;
- alcooli C_{1-5} , etilenglicol, apă;
- uleiuri minerale, de parafină [8], hidraulice [9] sau siliconice, parafină [8].

I. 2. METODE DE OBTINERE

În general, metodele de preparare a ferrofluidelor sunt legate de metodele de obținere a particulelor magnetice de dimensiuni mici care trebuie ulterior stabilizate și dispersate.

I. 2. 1. METODA MĂCINĂRII COLOIDALE

În majoritatea cazurilor când se utilizează tehnica reducerii dimensiunilor (măcinării) în scopul preparării particulelor coloidale se folosesc ca materii prime pulberi feromagnetice cu granulație mare. Reducerea dimensiunilor se realizează prin mijloace mecanice într-un mediu care mai conține agentul stabilizant și lichidul de bază [10]. Plasticitatea, stabilitatea, rezistența, prezența microfisurilor și a defectelor în structura cristalină a materialului supus măcinării sunt de mare importanță în evoluția procesului.

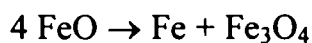
S-a demonstrat că natura mediului în care are loc măcinarea influențează rezistența și stabilitatea materiei prime. Surfactanții facilitează într-o măsură considerabilă procesul de reducere a dimensiunilor prin penetrarea în microfisurile existente pe suprafața materialului și distrugerea acestuia. În plus, scăderea durtății materiei prime în urma adsorbției surfactantului devine mult mai pronunțată.

Procedeul general de preparare a unui ferrofluid prin metoda dispersării mecanice constă în introducerea unui amestec compus din pulberea magnetică (cel mai obișnuit magnetită) cu dimensiuni de ordinul micronilor, lichidul de bază și agentul de dispersie într-o moară cu bile. Metoda necesită un timp lung de măcinare (~ 1000 ore) precum și consum mare de energie. Măcinarea materialelor feromagnetice este îngreunată în special de floclarea rezultată din atracția magnetică a particulelor peste care se suprapune interacțiunea moleculară datorată forțelor Van der Waals [11].

Eliminarea acestor inconveniente și reducerea timpului necesar operației se pot realiza prin utilizarea potrivită a unor compuși precursori nemagnetici. Compusul precursor nemagnetic (de preferat un suboxid de fier) este măcinat la dimensiuni coloidale și dispersat într-un lichid de bază. El este apoi transformat în forma magnetică chiar în suspensie, obținându-se astfel un ferrofluid stabil.

Precursorii nemagnetici pot include suboxizi de fier sau oxizi feroși. Cel mai utilizat precursor este wustita care este de fapt FeO cu un defect de structură. Ea poate fi reprezentată prin formula $Fe_{1-x}O$ (x variind între 0.01 și 0.2), compoziția de preferat fiind

Fe_{0,95}O - Fe_{0,85}O. Prin încălzirea fazei metastabile (obținută prin răcirea bruscă a wustitei de la temperaturi mai mari la temperatura camerei) la temperaturi sub temperatura eutectoidală are loc transformarea wustitei în două faze stabile termodinamic, α-Fe și magnetită, conform reacției:



Pentru obținerea ferrofluidelor pe această cale este necesar să se obțină wustita sub formă de particule solide foarte fine, pentru a reduce timpul de măcinare necesar dispersării acestora într-un mediu lichid. Condiția este îndeplinită prin reducerea hematitei la temperaturi joase (650°C) cu un amestec gazos conținând 50% CO și 50% CO₂. Amestecul de wustită, stabilizant și lichid de bază este supus procesului de măcinare pentru a obține o suspensie coloidală. În acest caz surfactantul are dublu rol: protejează wustita de oxidare și stabilizează ferrofluidul. Transformarea wustitei în formă feromagnetice se face prin încălzirea suspensiei coloidale la 200-250°C, luându-se măsuri pentru preîntâmpinarea distrugerii lichidului de bază sau a agentului stabilizant [10,11].

I. 2. 2. METODA DESCOMPUNERII TERMICE A CARBONILILOR

Această tehnică de preparare se bazează pe formarea particulelor feromagnetice ultradisperse prin descompunerea termică a carbonililor metalici în diverse medii organice lichide, în gaze sau în vid.

Carbonilii sunt compuși ai monoxidului de carbon cu metalele tranziționale. Proprietățile fizice ale carbonililor utilizați la obținerea materialelor feromagnetice necesare preparării fluidelor magnetice sunt redate în Tabelul I. 1. [10].

Tabelul I. 1. Proprietățile fizice ale carbonililor

Carbonil	Temperatura de descompunere, °C	Densitate, g/cm ³	Solvent
Fe(CO) ₅	60-250	1.47	Esteri, benzen
Fe ₂ (CO) ₉	95-100	2.08	" - "
Fe ₃ (CO) ₁₂	140	2.00	" - "
Co ₂ (CO) ₈	25-52	1.82	Benzen, alcool
Co ₄ (CO) ₁₂	60	-	Pentan, benzen
Ni(CO) ₄	180-200	1.35	Benzen

Proprietățile ferrofluidelor obținute sunt influențate de natura carbonilului, a mediului de reacție, a stabilizantului folosit și de temperatura de lucru.

Solventul trebuie să fie inert față de reactanți și produși și să dizolve atât compusul organometalic cât și stabilizantul. Pe de altă parte, el trebuie să fie mai puțin polar decât cea mai polară grupă a polimerului stabilizant pentru a nu substitui total polimerul adsorbit sub formă de film pe particula metalică. În plus, este necesar să dizolve suficient polimerul pentru a permite particulelor să crească.

Stabilizarea particulelor metalice se poate face cu polimeri sau agenți activi de suprafață. Polimerii facilitează formarea particulelor mici și, în plus, prin adsorbția pe particule conferă stabilitate agregativă soluției. Stabilizantii polimerici cei mai indicați sunt polimerii de adiție cu masa moleculară mai mare de 100.000. Aceștia posedă o catenă nepolară pe care sunt grefate grupe polare. Masa moleculară trebuie să fie suficient de mare pentru a permite mai multor grupe polare să se adsoarbă la suprafața metalului. Dacă interacțiunea metal-polimer este mai slabă, particula va fi înconjurată aproape total de solvent și poate lega alte particule formând agregate [10].

Întrucât descompunerea carbonililor este o reacție endotermă, deplasarea echilibrului va fi limitată de temperatura de fierbere a solventului ales [12].

Prepararea soluțiilor coloidale de cobalt

Această metodă constă în descompunerea termică a octocarbonilului de cobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, dizolvat într-o hidrocarbură, solvent al unui polimer bine ales, conținut în soluție. Încălzirea se face între 100 și 150°C când carbonilul se descompune rezultând un coloid negru și stabil de particule de Co, predominând (96-98%) structura cub centrat pe fețe [11].

Octocarbonilul de cobalt este un compus instabil ce se descompune lent la temperatura camerei. Prin încălzire la 100°C se descompune rapid cu generare de CO. Cinetica evoluției CO este deosebit de complexă și depinde de temperatura de reacție, de natura solventului și agentului activ de suprafață, de raportul masic al carbonilului și surfactantului, de concentrația inițială a soluției de carbonil. Inițial se constată o evoluție rapidă a CO corespunzând transformării octocarbonilului de cobalt, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ în dodecacarbonil de cobalt, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. După aceea viteza descompunerii scade și devine constantă. În final se constată din nou o creștere a vitezei de reacție datorită acțiunii catalitice a metalului format, urmată de o descreștere corespunzătoare terminării reacției [10,11,13].



Micrografia electronică a unui ferrofluid preparat prin această metodă indică un diametru al particulelor de aproximativ 20 nm și uniformitate în mărime. Prin variația concentrației reactivului, a compoziției materialului polimeric și a temperaturii, mărimea medie a particulelor poate fi ușor variată între 1 și 100 nm.

În Tabelul I. 2. este prezentată influența naturii polimerului stabilizant asupra dimensiunii particulelor de cobalt.

Tabelul I. 2. Efectul polimerilor asupra mărimii particulelor de Co obținute prin descompunerea $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [10]

Tipul polimerului	Masa moleculară	Intervalul de dimensiuni, nm
Fără polimer	-	100
Metil metacrilat-etil acrilat-vinilpirolidonă 33/66/1 0/90/10	300000 100000	15-40 6-25*
Policloropren	380000	30-60
Stiren-acrilonitril 100/0 92/8	476000 100000	10-30 6-13

* Solventul este clorbenzen, pentru celelalte toluen

Dimensiunea particulelor de cobalt este dependentă, de asemenea, și de concentrația grupelor polare din structura polimerului. La o concentrație foarte mare a grupelor polare particulele formate au dimensiuni mai mici de 10 nm.

Cele mai mici și mai monodisperse particule par a se forma în hidrocarburi aromatice, stabilizantul folosit fiind un agent activ de suprafață. O proprietate importantă a surfactantului este aceea că adună moleculele de carbonil în conglomerate. Forțele care mențin aceste conglomerate sunt de natură polară: grupa carbonil din compusul organometalic este ușor polarizabilă și interacționează cu grupa polară a agentului de suprafață. Descompunerea decurge în interiorul acestor conglomerate prin intermediari coordinativi, nesaturați, conducând în final la particule metalice.

Influența naturii agentului de suprafață la descompunerea carbonililor de cobalt în toluen este redată în Tabelul I. 3.

Tabelul I. 3. Influența surfactantului asupra calității particulelor de cobalt la descompunerea $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ în toluen [10]

Surfactant	Stabilitate coloidală	Intervalul de dimensiuni, nm
Sulfosuccinat de sodiu	+	6.8 ± 0.8
Sulfosuccinat de cesiu	+	9.2 ± 1.2
Octil-benzoil sulfonat de sodiu	-	-
Dodecil-benzoil sulfonat de sodiu	+	7.1 ± 1.6
Octil sulfonat de sodiu	-	-

Prepararea soluțiilor coloidale de fier

Metoda constă în dizolvarea carbonilor de fier ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ – pentacarbonil de fier, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ – enecarbonil de fier și $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ – dodecacarbonil de fier) într-un solvent, în prezența unor agenți stabilizanți (polimeri sau agenți activi de suprafață) și încălzire.

Prepararea fierului coloidal prin descompunerea termică a $\text{Fe}(\text{CO})_5$ are loc în soluție de polimer la 150°C , în atmosferă de argon sau azot. Polimerii utilizați precum și concentrațiile de fier obținute sunt redată în Tabelul I. 4.

Tabelul I. 4. Sistemele polimer-solvent pentru prepararea dispersiilor de fier [10]

Polimer	Solvent	Conținut de fier %
Butadienă-stiren	Decalină	4
Butadienă-stiren	Xilen	7
4-vinilpiridin-stiren (0.05:1)	o-diclorbenzen	2
4-vinilpiridin-stiren (0.1:1)	o-diclorbenzen	1.8

Dimensiunile particulelor obținute sunt dependente de compoziția polimerului și de concentrația fierului. Este posibilă, de asemenea, prepararea coloizilor cu dimensiunea medie a particulelor cuprinsă între 1.5 și 10 nm prin modificarea condițiilor de reacție (Tabelul I. 5.).

Tabelul I. 5. Efectul condițiilor de preparare asupra caracteristicilor particulelor [10]

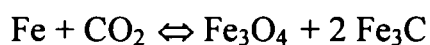
Debit			Dimensiunea particulei, nm	Conținut de fier, %	Greutate specifică	Magnetizație de saturație	
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ mg/min	N_2	Ar				$\times 10^{-4} \text{T}$	Per atom de Fe (μ_B)
	cm^3/min						
24	10	110	2-10	14.7	1.05	220	1.41
24	60	60	2-10	5.9	1.03	80	1.11

Nanoparticule de fier cu dimensiuni cuprinse între 3 și 20 nm pot fi obținute fie prin descompunerea termică, în plasmă, a unei soluții de Fe(CO)₅ în toluen [14] fie prin disocierea Fe(CO)₅ în jet de plasmă de argon [15, 16]. În cel de-al doilea caz, dispozitivul experimental permite obținerea unor temperaturi ale jetului de plasmă între 1600 și 4000 K.

La temperaturi în jur de 1700 K, disocierea termică a Fe(CO)₅ decurge conform reacției:

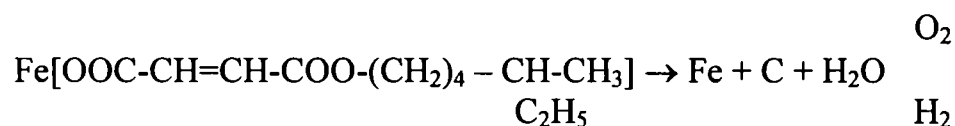


fiind posibile și câteva reacții secundare:



Gradul de disociere a Fe(CO)₅ crește proporțional cu temperatura jetului de plasmă respectiv cu scăderea presiunii monoxidului de carbon format. Reducerea cantității de carbură de fier se poate realiza prin crearea unei conexiuni între orbitalii 3d liberi ai atomilor de fier și azot, respectiv prin utilizarea unui amestec de gaze plasmatic (Ar + NH₃) [15].

Prin același procedeu al descompunerii termice în jet de plasmă de argon se pot obține, simultan, nanoparticule de fier și grafit. Compusul utilizat la disocierea termică este 2-etil-hexil maleat de fier, iar procesul decurge conform reacției:



Dimensiunea particulelor obținute este cuprinsă între 3 și 10 nm, cu o valoare medie de 6.3 nm și depinde de cantitatea de 2-etil-hexil maleat introdusă în jetul de plasmă de argon. Pulberea obținută se colectează în 2-etil-hexil sulfosuccinat de sodiu.

Se lucrează la presiuni de $3 \cdot 10^5$ N/m² și temperaturi între 1500 și 4000 K. În reacție, alături de grafitul cristalin, este posibilă și obținerea grafitului amorf dacă se utilizează viteze de răcire de ordinul $16 \cdot 10^4$ K/s [17].

Particule metalice de Fe au fost obținute prin încălzirea diferitelor cantități de Fe(CO)₅ și poliizobutenă în decalină, în atmosferă de azot, la aproximativ 445 K. Dimensiunea particulelor poate varia între 2 și 10 nm în funcție de raportul Fe(CO)₅ /polimer [18].

Prepararea soluțiilor coloidale de nichel

Particule metalice de nichel cu diametrul mediu între 5 și 6 nm pot fi obținute prin descompunerea în toluen a tetracarbonilului de nichel ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) sub acțiunea radiațiilor UV, în prezența unor surfactanți.

Principalul inconvenient al metodei îl constituie toxicitatea compușilor de nichel utilizați ca materie primă.

Metodele de preparare ale particulelor fin dispersate de “aliaj” sunt de mare interes deoarece pot potența controlul asupra anizotropiei magnetice cristaline, caracteristicilor termomagnetice și rezistenței la oxidare, prin intermediul compoziției [10].

Procedeul preparării fluidelor magnetice pe bază de “aliaj” fier-cobalt presupune două etape distincte:

- obținerea precursorului heteronuclear $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Co}(\text{CO})_4]$ prin amestecarea unei soluții metanolice de $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ și $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]$;
- descompunerea acestuia prin încălzire într-un solvent, în prezența unui agent activ de suprafață.

Se obține o suspensie coloidală de “aliaj” fier-cobalt în raport 1:1 dar care este sensibilă la oxidare [19].

În mod similar se procedează la sintetizarea particulelor de “aliaj” fier-nichel. Se obține mai întâi complexul organo-metalic $[\pi\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{NiFe}(\text{CO})_5]$ care este apoi descompus într-un lichid de bază (solvent) în prezența unui surfactant [20].

Fracția de volum a materialului magnetic în coloidul preparat este cuprinsă între 0.02 și 0.06%, majoritatea atomilor fiind în stare nemagnetică. Suspensia coloidală de “aliaj” fier-nichel este și ea sensibilă la oxidare, raportul atomilor fiind de 1:3 [10].

I. 2. 2. 1. Sinteza sonochimică a coloizilor magnetici

Ultrasunetele au fost folosite la prepararea metalelor amorfe, aliajelor, oxizilor metalici și nitruților metalice amorfe. Coloizii obținuți prin această metodă au o distribuție îngustă a dimensiunilor la nivelul câtorva nanometri și au o comportare superparamagnetică [21].

Sonochimia presupune existența fenomenului de cavitație acustică care, prin temperaturile și presiunile înalte rezultate, conduce la formarea, creșterea și distrugerea prin implozie a bulelor într-un lichid. Spargerea bulelor generează puncte fierbinți,

localizate, cu temperaturi tranzitorii de ~ 5000 K și viteze de răcire de 10^{10} K/s. În aceste condiții, compuşii organometalici volatili din interiorul bulelor de cavitație sunt descompuși la atomii metalici individuali. În alcani, în absența oricărui agent fixator de electroni, acești atomi se aglomerează pentru a produce diferite materiale nanostructurate cu porozitate ridicată, incluzând metale amorfe, aliaje și carburi. S-a descoperit că este posibilă stabilizarea acestor particule de dimensiuni nanometrice formate în timpul cavitației, prevenind astfel aglomerarea lor și permițând izolarea nanocoloizilor stabili [22].

Prin acest procedeu au fost sintetizate:

- soluții coloidale de Co în decalină stabilizate cu acid oleic;
- soluții coloidale de Fe_2O_3 sau Fe în hexadecan stabilizate cu acid oleic;
- dispersii coloidale de Fe metalic amorf în matrici polimerice.

Precursorul organometalic folosit la prepararea soluției coloidale de Co în decalină este $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$. Reacția decurge în prezența acidului oleic, la 0°C , timp de 3 ore, sub presiune de argon între 100 și 150 kPa utilizând ultrasunete de intensitate înaltă. Soluția obținută este apoi încălzită la 50°C pentru a înlătura precursorul organometalic nereacționat. La final se obține un coloid stabil, cu particule aciculare uniforme având dimensiuni în jur de $1\ \mu\text{m}$ [21].

Pentru prepararea soluției coloidale de Fe_2O_3 se supune acțiunii ultrasunetelor o soluție de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ și acid oleic în hexadecan, la 30°C , timp de 3 ore, la presiune atmosferică, în prezența aerului. Pentru îndepărtarea precursorului nedescompus soluția se încălzește la 50°C sub vid, rezultând un fluid magnetic stabil, cu particule având dimensiuni în jur de 8 nm [21,22].

Dispersiile coloidale de Fe metalic amorf în matrici polimerice au fost preparate prin descompunerea, prin metoda sonochimică, a $\text{Fe}(\text{CO})_5$ în două soluții de polimeri: polivinilpirolidonă (masă moleculară medie - 40.000) în octanol [22] respectiv acrilat de metil în N,N'- dimetilformamidă [21]. Reacțiile decurg în atmosferă de argon, la presiune și temperatură ambiantă, la intensități ale ultrasunetelor în jur de 20 kHz, în absența luminii pentru a se evita fotopolimerizarea. Particulele compozite polimetilacrilat – Fe au dimensiuni cuprinse între 0.6 și $4\ \mu\text{m}$, iar cele de tip polivinilpirolidonă – Fe valori între 3 și 8 nm. La temperatura camerei, curbele de magnetizație ale compozitelor polimetilacrilat – Fe nu ating valoarea de saturație nici la valori ale câmpului aplicat de 15.000 Gs. Nu apare de asemenea nici fenomenul de histereză ceea ce conduce la concluzia că prin metoda sonochimică se obțin coloizi de fier cu comportare superparamagnetică.

I. 2. 3. METODA ELECTRODEPUNERII

Procedeul electrolitic de preparare a materialelor magnetice fin dispersate se aplică doar la sintezele metalelor feromagnetice și a aliajelor acestora.

Metoda constă în depunerea electrolitică a particulelor fine de Fe, Co, Ni sau ale aliajelor acestora pe un catod de metal solid sau lichid, dintr-un electrolit conținând ionii respectivi. Catodul de metal lichid este dat de mercur, particulele fiind stabilizate în acest caz cu galiu, staniu, aliaje cu indiu, bismut sau litiu [6,23,24].

Metalele preparate prin electroliză pot fi depozitate pe catod sub forma unui strat dens, continuu, delimitând distinct cristalele de pulberile fin divizate. S-a stabilit experimental că structura acestor depozite depinde de densitatea de curent, compoziția electrolitului, prezența surfactanților, agitare etc [10].

Electroliza are loc într-un vas ce conține două straturi de lichid: stratul inferior este alcătuit din soluția apoasă de electrolit, iar cel superior dintr-o soluție diluată a unui surfactant în hidrocarburi (parafină lichidă, toluen, xileni) [10]. Funcție de modul de fixare al catodului se disting două variante constructive: catod vertical care se deplasează între cele două straturi, respectiv catod orizontal care se rotește la interfața electrolit-mediu organic.

Un astfel de dispozitiv a fost folosit pentru obținerea pulberilor de fier pe electrod de nichel. Condițiile optime de electroliză sunt [10]:

- electrolit: soluție apoasă de FeCl_3 , concentrația optimă – 30g/l;
- intervalul optim al concentrației de surfactant (acid oleic) în toluen: 0.35 ÷ 0.5%;
- intervalul optim de pH: 3.5 ÷ 4.5;
- temperatura electrolitului: 20 ÷ 30°C;
- densitatea de curent: 1.5 kA/m²;
- viteza de rotație a catodului: 50-80 rot/min.

Tot pe catod de nichel s-au sintetizat particule fin disperse de aliaj Fe-Co sau chiar Fe-Co-Ni (58-30-12%). În acest ultim caz, dimensiunea cristalelor obținute este dependentă de natura aditivilor introduși inițial în electrolit: tiouree (d = 18 nm), acid acetilsalicilic (d = 23 nm), acid sulfosalicilic (d = 42 nm).

Studiile experimentale au demonstrat că atunci când se dorește obținerea unui aliaj Fe-Co-Ni, cel mai indicat material pentru confecționarea catodului este argintul [10].

Prepararea unui fluid magnetic pe bază de particule de cobalt, prin metoda electrodepunerii, poate decurge în următoarele condiții [10]:

- electrolit: soluție apoasă de CoCl_2 , concentrația optimă – 30g/l;
- intervalul optim al concentrației de surfactant (acid oleic) în toluen sau o-xilen: 0.3 ÷ 0.4%;
- temperatura electrolitului: 15 ÷ 20°C;
- densitatea de curent: 2 kA/m^2 , creșterea peste 5 kA/m^2 conduce la oxidarea produsului de reacție;
- viteza de rotație a catodului: 40 ÷ 60 rot/min.

Este posibilă obținerea de fluide magnetice și prin utilizarea unui catod de metal lichid (Hg). Particularitatea acestei metode constă în faptul că metalul lichid servește și ca lichid de bază. Principala dificultate o constituie prevenirea creșterii necontrolate a particulelor. Pentru evitarea acesteia precum și pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ale fluidului se folosesc o serie de aditivi (Bi, Al, Cr, Mg, Ti, Sb, Sn).

S-au sintetizat în acest fel fluide magnetice pe bază de mercur conținând particule magnetice de Fe (electrolit- soluții saturate de FeSO_4 sau FeCl_2), Co (electrolit- soluție saturată de CoSO_4), aliaj Fe-Ni (electrolit- citrat de amoniu și fier + citrat de amoniu și Ni) [10,11].

Prin electroliza pe catod de mercur a unui electrolit ce conține săruri solubile bivalente ale Fe și Co se poate obține un fluid magnetic ce conține particule de tip Fe-Co-oxid de Fe și Co. Anodul poate fi consumabil (Fe pur, Co pur, aliaj Fe-Co) sau inert (Pt, Pb, grafit). Particulele electrodepuse de Fe și Co sunt așezate într-un mediu oxidant și reacționează cu oxigenul rezultând agregate compuse din particule magnetice monodomenice având miezul dintr-un aliaj Fe-Co și înconjurat de un strat de oxid de Fe și Co [25].

Particule de magnetită pot fi obținute prin reacții electrochimice, ionii de fier fiind produși de electrozii din oțel carbon. Au fost folosiți diverși electroliți – NaCl, CaCl_2 , MgCl_2 , CuCl_2 – la diferite temperaturi și tensiuni aplicate. S-a constatat că magnetita se poate forma în soluții de NaCl în prezența sau absența ionilor Mg^{2+} , în timp ce în apă și în soluții de CuCl_2 cantitatea de magnetită formată este nesemnificativă [26].

I. 2. 4. METODA ELECTROCONDENSĂRII

Prepararea dispersiilor metalice prin această metodă constă în evaporarea metalului sub acțiunea curentului electric, urmată de condensarea vaporilor formați sub formă de picături ultrafine. Pot fi obținuți în acest fel soli stabili având diametrul mediu al particulelor coloidale între 1 și 10 nm.

În faza de început metoda constă în trecerea unui curent continuu (110-120 V) prin doi electrozi formați din metalul care se dispersează, scufundați în lichidul de bază al suspensiei, astfel încât între electrozi să se formeze un arc electric continuu, la o densitate de curent mare (400-800 A/m²). Arcul electric se obține prin depărtarea treptată a electrozilor, dispersarea având loc prin acțiunea mecanică a acestuia asupra catodului. Dezavantajele metodei sunt stabilitatea limitată a suspensiei de particule precum și obținerea unor suspensii impurificate cu carbon în cazul dispersării în solvenți organici. Evitarea acestui dezavantaj se poate realiza prin înlocuirea electrozilor, confecționați anterior din metalul care urma a fi dispersat, cu electrozi de Al sau Fe și introducerea metalului care urmează a fi dispersat sub formă de granule sau șpan pe fundul vasului de electroliză. A doua modificare o constituie înlocuirea curentului continuu cu un curent alternativ de frecvență mai înaltă și înlocuirea arcului unic cu o serie de arcuri mici.

Prin această metodă se pot dispersa atât metale feromagnetice (Fe, Co, Ni) cât și metale neferomagnetice (Ag, Al, Bi, Cd, Cu, Mo, Zr, Pt, Sb, Sn, W) în alcooli, esteri, acetonă și hidrocarburi (benzen, toluen etc) [11].

În medii nepolare (benzen, toluen, hexan, ciclohexan, decalină) stabilitatea suspensiei se menține numai în prezența unui agent stabilizant care asigură liofilizarea particulelor coloidale formate. Uzual se folosesc sărurile de Al ale acizilor grași și acizilor naftenici, cele din urmă fiind și cele mai eficiente [10].

Obținerea fluidelor magnetice prin această tehnică se poate face prin două metode: o metodă directă în care surfactantul este introdus în sistem în timpul evaporării metalului și metoda peptizării în două trepte când se obțin mai întâi particulele ultrafine care vin apoi dispersate în soluția de surfactant [27].

Concentrația de particule rezultate depinde de conținutul de surfactant din soluție și de durata procesului de evaporare. Concentrația crește cu creșterea duratei însă aceasta nu trebuie să depășească 30 minute deoarece pot apărea descompuneri ale lichidului de bază.

Tehnica electrocondensării este avantajoasă din punct de vedere practic dacă se urmărește prepararea soluțiilor coloidale de materiale feromagnetice în apă, alcooli și

hidrocarburi. Posibilitatea dispersării particulelor de metal sau aliaj în condiții sterile precum și posibilitatea impunerii unei dimensiuni medii a particulelor permit utilizarea acestei metode în scopuri științifice și medicale.

Particule fine de Fe, Co, Ni sau aliaje ale acestora pot fi obținute și prin evaporarea metalului în vid, în atmosferă de gaz inert (He, Ar) [28-30].

Prin vaporizarea unor metale (Fe, Co, Ni) pe o spirală de wolfram, în argon, la un vid între 0.5 și 50 mmHg s-au obținut particule metalice cu dimensiuni între 10 și 100 nm. Prin aceeași tehnică și în condiții similare au fost preparate și particule de aliaj Fe-Co cu dimensiuni între 5 și 35 nm.

Particule de gadoliniu cu diametru între 8 și 75 nm, dispersate în mercur, au fost obținute prin condensarea vaporilor de metal într-un jet de argon urmată de dispersarea în mercur [10].

O variantă de preparare a magnetitei prin metoda electrodepunerii în arc electric presupune folosirea ca electroliți a soluțiilor 1M de NaCl sau KCl. Se folosesc doi electrozi constituiți din două filamente de Fe metalic având același diametru și distanța între ei de 3 cm. Se folosește curent alternativ de 50 Hz, tensiunea între cei doi electrozi fiind 100V. Sub 100V, electrozii se topesc în timpul electrodepunerii datorită condițiilor puternic exoterme, iar în electrolit se formează un precipitat magnetic negru. Acesta se separă de electrolit cu ajutorul unui magnet, se spală cu apă distilată și alcool absolut și se usucă sub vid la 50°C timp de 12 ore [31].

Condensarea vaporilor de metal se poate realiza și la suprafața unui lichid (lichidul de bază) care conține și stabilizant. Moleculele acestuia permit depunerea eficientă a atomilor metalici evaporați pe substratul lichid și în același timp se adsorb pe suprafața particulelor metalice care devin astfel lipofile.

Prin această tehnică au fost obținute particule de Fe- α cu dimensiuni de ~ 2 nm prin condensare pe o peliculă de alchil-naftalină, în prezența unui surfactant.

I. 2. 5. METODA COPRECIPITĂRII CHIMICE

Ferofluidelor obținute pe calea precipitării chimice sunt asemănătoare celor obținute pe cale mecanică.

Pentru obținerea unei dispersii de magnetită se procedează fie la oxidarea pulberii de fier, fie la precipitarea acesteia din soluții de săruri bi- și trivalente de fier în prezența unei baze în exces (de obicei soluții de NH₃ sau NaOH) [5,11].

I. 2. 5. 1. Obținerea magnetitei prin oxidarea pulberilor de fier

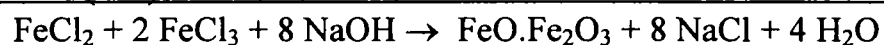
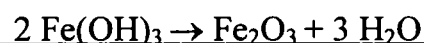
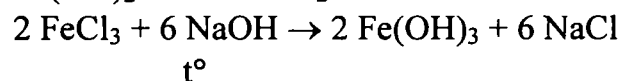
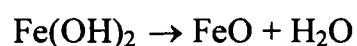
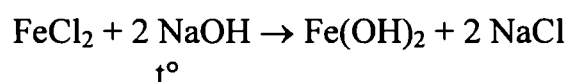
Pulberea de fier, conținând particule cu dimensiuni cuprinse în intervalul 300 ÷ 500 nm, se încălzește la 550°C în atmosferă oxidantă de CO₂ rezultând pulbere de magnetită (Fe₃O₄). Aceasta se dizolvă într-o soluție acidă pentru a forma ionii Fe²⁺ și Fe³⁺, se neutralizează cu o bază, precipitatul se spală și se usucă obținându-se o pulbere fină de Fe₃O₄ [32].

Pulberea de fier se oxidează complet la 500°C într-o atmosferă de oxigen-azot 50:50 (%vol.) rezultând Fe₂O₃ care se reduce la 800°C într-o atmosferă de hidrogen-oxigen 80:20 (%vol.) rezultând o pulbere de fier spongios conținând goluri și fisuri. Aceasta se dizolvă în soluție acidă și se supune vibrării cu ultrasunete. Pulberea rezultată se spală, se usucă și se încălzește la 550°C în atmosferă de CO₂ obținându-se o pulbere fină de Fe₃O₄ cu particule mai mici de 30 nm [33,34].

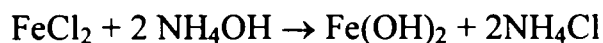
I. 2. 5. 2. Obținerea magnetitei prin precipitarea sărurilor fero-ferice

Procesul de preparare a unui fluid magnetic pe bază de magnetită prin această metodă constă în coprecipitarea particulelor fin dispersate dintr-o soluție de săruri bi- și trivalente de fier în mediu bazic [35-39], spălarea precipitatului obținut cu apă distilată până la pH 10 ÷ 12 urmată de adăosul de stabilizant și solvent organic la o temperatură între 90 și 110°C. Ultima operație cauzează transferul materialului magnetic din mediul apos în mediul organic, fenomen denumit peptizare. În consecință, amestecul rezultat se separă în două faze distincte: o soluție apoasă de săruri și o soluție de magnetită stabilizată, în solvent. Procesul de peptizare constă de fapt în modificarea suprafeței hidrofile de energie ridicată a particulelor într-o suprafață hidrofobă de energie scăzută ceea ce conduce la inversia udării. Este permis astfel transferul pulberii fin disperse din mediul apos în cel organic, evitându-se etapele de uscare și măcinare [10].

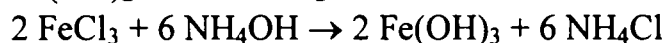
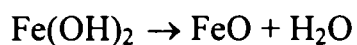
Procesul de precipitare decurge conform succesiunii de reacții:



în cazul utilizării ca agent precipitant a soluției de hidroxid de sodiu și:



t°



t°



în cazul utilizării soluției de amoniac. Clorura feroasă poate fi înlocuită cu sulfat feros.

În soluția apoasă de săruri ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} se introduc fie în raport stoichiometric fie se folosește un exces de 5 ÷ 10% sare de Fe^{2+} . Cantitatea recomandată de acid oleic variază între 1 și 20% în raport cu masa de magnetită ce urmează a fi stabilizată. Studiile experimentale au demonstrat că raportul masic optim $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{acid oleic}/\text{lichid de bază}$ pare a fi (65÷70)/(10÷15)/(15÷25) [10]. Diferențele apărute pot fi atribuite mărimii diferite a particulelor de magnetită care la rândul ei depinde de condițiile în care decurge precipitarea.

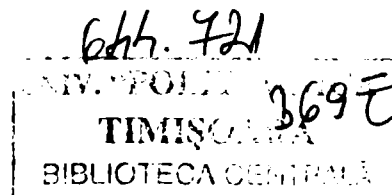
I. 2. 5. 3. Obținerea magnetitei prin descompunerea unor săruri ale fierului

O metodă simplă și convenabilă de preparare a magnetitei constă în încălzirea hidroxiacetatului de Fe(III) amorf la temperaturi mai mari de 250°C, în atmosferă de azot. Prin încălzire are loc degajare de NH_3 , CO_2 , acetonă și acid acetic, iar rata de formare a Fe(II) în hidroxiacetat crește cu creșterea temperaturii. De exemplu, la 382°C, conținutul de Fe(II) în produs era de 22.5%, iar conținutul total de fier era 72.1% [40].

I. 2. 6. METODA SCHIMBĂRII LICHIDULUI DE BAZĂ

Una dintre metodele de preparare a ferofluidelor este măcinarea mecanică a particulelor feromagnetice împreună cu solventul și agentul stabilizant.

Principala problemă care intervine este însă că nu toți solvenții și agenții stabilizanți sunt medii potrivite pentru măcinare. Materialele magnetice adecvate acestui scop sunt magnetita, feritele mangan-zinc, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și orice material magnetic solid care poate fi format în dimensiunile indicate. Stabilizanții uzuali sunt acizii carboxilici și sărurile lor metalice, iar ca lichide de bază se pot folosi hidrocarburi alifatiche (heptan, octan, decan, petrol), hidrocarburi halogenate (tetraclorură de carbon, tricloretilenă),



hidrocarburi aromatice (benzen, toluen). Un exemplu de lichid ce poate fi folosit ca lichid de bază dar este nepotrivit ca mediu de măcinare datorită volatilității ridicate este pentanul.

În acest scop s-a pus la punct o metodă de schimbare a lichidului de bază al unui ferrofluid. Metoda constă în procesul de floclare a particulelor individuale în agregate suficient de mari pentru a se produce sedimentarea. Metoda de floclare a unui ferrofluid cuprinde trei etape:

- introducerea agentului de floclare (un solvent diferit de lichidul de bază) în ferrofluid ceea ce conduce la floclarea reversibilă a particulelor și aglomerarea lor în agregate mari;
- separarea magnetică a particulelor;
- reintroducerea particulelor stabilizate în alt lichid de bază [6,11,41,42].

În acest mod este posibilă transferarea unor particule dintr-un fluid cu vâscozitate scăzută, rezistent la măcinare, într-un lichid de bază cu volatilitate redusă, foarte indicat pentru expunere în atmosferă o lungă perioadă de timp, precum și concentrarea particulelor într-un solvent dat evitând evaporarea și încălzirea [6].

I. 2. 7. METODA SCHIMBĂRII AGENTULUI DE STABILIZARE

Procesul implică fenomenul de floclare ireversibilă.

În cadrul metodei se utilizează mai întâi un prim dispersant care se adsoarbe numai fizic pe suprafața particulei. Ulterior, la adăugarea unui solvent diferit, se produce floclarea ireversibilă atunci când dispersantul este desorbit de pe suprafață. După spălare și încălzire, necesare pentru înlăturarea urmelor de solvent, se adaugă al doilea stabilizant care se adsoarbe chimic pe suprafața particulelor. Această etapă este însoțită, de obicei, de o scurtă perioadă de măcinare cu scopul de a stopa aglomerarea particulelor.

Noul lichid de bază poate fi similar sau poate avea proprietăți total diferite față de solventul inițial [43, 44], esențială fiind compatibilitatea noului surfactant cu viitorul lichid de bază.

I. 2. 8. ALTE METODE DE OBTINERE A PARTICULELOR MAGNETICE

I. 2. 8. 1. Prepararea fluidelor magnetice cu particule obținute în microemulsii

Prepararea particulelor magnetice utilizând microemulsii oferă avantajul obținerii particulelor mai mici (sub 10nm) și mult mai uniforme, comparativ cu metodele standard.

Procedura de bază constă în prepararea unei microemulsii tip apă în ulei (A/U) compusă din nanopicături de soluție apoasă de săruri ale Fe(II) și Fe(III) și surfactant dispersate într-un lichid organic. Reacția de formare a particulelor magnetice poate avea loc prin introducerea (barbotarea) în microemulsie a unui agent reducător (N_2) care să împiedice posibila oxidare a acestora și a unui agent de precipitare (NH_3) care să asigure alcalinitatea necesară precipitării. Reacția poate avea loc și prin amestecarea microemulsiei inițiale cu agentul de precipitare, conținut la rândul lui într-o microemulsie tip apă în ulei (A/U). După obținerea precipitatului magnetic și spălare cu acetonă, respectiv apă se realizează stabilizarea cu acid oleic urmată de dispersarea în lichidul de bază dorit.

Analizele de difracție ale particulelor obținute pun în evidență prezența unei faze magnetice (Fe_3O_4 sau $\gamma-Fe_2O_3$) și a uneia nemagnetice ce poate fi asociată cu $\alpha-FeOOH$. Prezența componentei nemagnetice poate avea două posibile explicații: a) în interiorul nanoparticulelor de soluție apoasă din microemulsie există o distribuție neuniformă a pH-ului și constantei dielectrice, ceea ce favorizează formarea fazelor amorse, respectiv b) existența efectelor de suprafață, datorită raportului mare între aria și volumul nanoparticulelor obținute, favorizează prezența fazelor insuficient cristalizate pe suprafața acestora [45].

În acest caz dimensiunea particulelor obținute depinde de raportul molar apă/surfactant. Prin această metodă au mai fost preparate particule de Pt, Au, boruri de Fe, Co, Ni, CdS [46].

I. 2. 8. 2. Obținerea magnetitei prin activarea magnetomecanică a hematitei

A fost realizată transformarea totală de fază a hematitei la magnetită prin procedeul activării magnetomecanice umede a hematitei, la temperatura camerei [47]. Se presupune că legăturile de oxigen de pe suprafața scindată a hematitei sunt distruse în timpul procesului de activare mecanică (măcinare intensă în mori cu bile feromagnetice cărora le este aplicat un câmp magnetic generat de magneți permanenți), iar oxigenul este îndepărtat în lichidul de dispersie (apă). Se pare că presiunea oxigenului precum și natura lichidului de dispersie polar, respectiv energia de măcinare, au o influență majoră asupra reușitei și duratei procesului. Toate experimentele realizate în aer, condiții uscate sau în prezența hidrocarburilor (benzen, antracen) arată că procesul de reducere al hematitei lipsește sau decurge foarte greu. S-a mai demonstrat că măcinarea cu energie joasă este cea mai potrivită pentru transformarea de fază deoarece procesul are mai mult o origine fizică decât una chimică.

I. 2. 8. 3. Prepararea nanoparticulelor magnetice γ -Fe₂O₃ și magnetită în matrici de silice

Au fost preparate nanoparticule monocristaline de γ -Fe₂O₃ cu dimensiuni cuprinse între 5 și 10 nm, în matrici de silice, utilizând procesul sol-gel [48]. Matricea poroasă de silice a fost preparată prin hidrolizele acide convenționale și policondensarea tetraetil ortosilicatlui. În această soluție a fost dizolvat omogen azotatul de Fe(III). După gelificare și uscare, gelul obținut a fost tratat termic în aer la temperaturi cuprinse între 700 și 900°C.

Un tip de coloid magnetic îl constituie și sferule de silice având ca miez alți oxizi ai fierului [49,50]. Aceștia se prepară prin hidroliza tetraetoxisilanului (TES) care polimerizează ulterior ca silice pe suprafața particulelor de magnetită. În timp ce această reacție are loc într-un amestec alcalin etanol/apă, punctul de sarcină zero al magnetitei trebuie să fie micșorat înainte ca particulele să poată fi dispersate în amestecul de reacție. Punctul de sarcină zero poate fi micșorat fie prin precipitarea unui strat foarte subțire de silice dintr-o soluție de silicat de sodiu metastabil fie prin adsorbția de acid citric.

Alte metode de învelire a particulelor de magnetită în silice presupun: a) tratarea dispersiei apoase de magnetită în N(CH₃)₄OH cu trimetoxisilan și polietilenglicol [51] sau b) dispersarea precipitatului magnetic în etanol sub acțiunea ultrasunetelor și tratarea soluției coloidale obținute cu 3-aminopropiltriethoxi-silan (NH₂(CH₃)₂Si(OC₂H₅)₃) sub agitare intensă timp de 7 ore [52]. Metoda poate fi aplicată și la acoperirea particulelor de fier: magnetita obținută prin coprecipitare în mediu bazic este tratată după răcire, sub agitare, cu o soluție apoasă de silicat de sodiu, la valori ale pH-ului între 8 și 11. Pentru precipitare completă soluția se încălzește la o temperatură mai mare de 80°C. Precipitatul obținut, uscat în aer la 100°C, este apoi redus cu hidrogen la 500-650°C, rezultând particule de fier cu dimensiuni de ordinul a 10 nm [53].

Ferofluidе având particule foarte fine de γ -Fe₂O₃ (~2 nm), cu aplicații biomedicale, pot fi obținute prin adăugarea la amestecul NH₄OH /FeCl₂ /FeCl₃ a sării trisodice a acidului citric (raportul molar citrat/ specii metalice poate varia între 0 și 10%) [54]. Precipitatul, constând din particule anionice de magnetită, se izolează prin centrifugare, iar după spălări cu apă distilată se tratează cu o soluție de HNO₃. Particulele de magnetită obținute după o a doua centrifugare sunt apoi oxidate la γ -Fe₂O₃, la 90°C timp de 30 de minute, de către azotatul feric Fe(NO₃)₃.

În scopul biocompatibilizării particulelor magnetice (magnetită – Fe₃O₄) acestea pot fi încapsulate eficient în particule de polistiren prin metoda polimerizării într-o

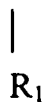
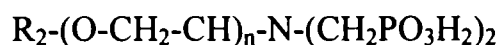
miniemulsie [55,56]. Într-o primă etapă se obține o dispersie stabilă de magnetită în stiren, fiind folosit un emulgator care să hidrofobizeze suprafața particulelor de magnetită și să prevină aglomerarea lor (acid oleoil sarcosinic). Dispersia obținută este apoi miniemulsionată în apă utilizând ca emulgator secundar dodecil sulfatul de sodiu. Reacția de polimerizare decurge timp de două ore la 75°C, inițiatorul folosit fiind 2,2'-azobis(2-metilbutironitril).

Obținerea magnetitei din goetite naturale sau sintetice se poate face prin încălzire la temperaturi mai mari de 600°C, în discuri preparate din halogenuri alcaline. La 600°C, atât oxidul tranzițional (protohematita) cât și maghemita rezultată din goetita sintetică în discuri de CsI au fost reduse la magnetită. În discuri de KI, magnetita poate fi obținută doar dacă temperatura de reducere este atinsă gradat, iar în cele de CsI se formează prin încălzirea directă a discurilor la 600°C [57].

Particule nanocristaline de magnetită au fost preparate printr-o reacție hidrotermică între FeSO₄, NaOH și Na₂S₂O₃ la 140°C. Sulfatul feros dizolvat în apă poate reacționa cu NaOH rezultând un gel de tip Fe(OH)₃ · nH₂O care este rapid convertit la Fe(OH)₃ prin oxidare cu oxigenul dizolvat în mediu alcalin. Prin adăugarea unei cantități mici de agent reducător Na₂S₂O₃ se limitează gradul de oxidare al Fe(OH)₂ exact la raportul Fe(III):Fe(II)= 2:1 (raport Na₂S₂O₃: FeSO₄ = 0.4). Valoarea pH-ului influențează și ea procesul de obținere al magnetitei. Este indicat ca raportul molar Fe(II): NaOH să fie 1:2, iar temperatura să fie menținută între 120-150°C [58].

Tot printr-o reacție hidrotermică, sub acțiunea microundelor, între sulfatul feros, clorura ferică și NaOH, la temperaturi cuprinse între 90 și 200°C, au fost obținute particule sferice, submicronice, de magnetită. Sistemul de microunde cu rol în accelerarea reacției operează la o frecvență de 2.45 GHz și o putere maximă de 1200 W. S-a ajuns la concluzia că raportul optim Fe(II): NaOH, pentru a controla oxidarea sărurilor feroase în mediu alcalin și a obține Fe₃O₄ în raport stoichiometric, este 0.133 [59].

Prepararea in situ a dispersiilor coloidale de magnetită în prezența polimerilor de tip polioxi-alchilen di-fosfonat de sodiu presupune următoarele etape: peste soluția apoasă de polimer (0-10 mmol/l) se adaugă prin picurare, sub curent de azot și agitare intensă, soluțiile apoase de fier bi- și trivalent. Amestecul se aduce la pH =10 cu NH₄OH. Precipitatul se spală repetat cu apă pentru îndepărtarea polimerului liber. Au fost folosiți următorii polimeri neionici solubili în apă [60]:



n:	20	50	70
R ₁ :	H; CH ₃	H	H; CH ₃
R ₂ :	CH ₃	H	CH ₃

Sinteza particulelor de oxizi de fier poate fi realizată prin hidroliza tri-n-butoxidului de fier într-o soluție de octanol și acetonitril. Morfologia particulelor formate depinde de compoziția amestecului de solvenți și de modul de adăugare al acestora (instantaneu sau continuu). Particulele sintetizate prin această metodă au magnetizație de saturație mai mare decât a magnetitei preparate clasic, atunci când au fost reduse la temperaturi mai mari de 573 K, în atmosferă de hidrogen [61].

În literatură există o mare varietate de metode de preparare a oxizilor de fier în general și a magnetitei în particular. Dintre acestea mai pot fi amintite: **a)** metoda iradierii cu radiații γ a solurilor de hidroxid feric [62]; **b)** obținerea de magnetită pornind de la $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Se ajunge inițial la $Fe(OH)_2$, acesta se convertește la cristale aciculare de $\gamma-FeOOH$. Urmează deshidratarea cristalelor la $\alpha-Fe_2O_3$ și apoi reducerea în mediu de hidrogen a Fe_2O_3 la magnetită [63]; **c)** printr-un proces hidrotermic la 130-150°C dintr-o soluție de clorură ferică și pulbere de fier în prezență de uree [64]; **d)** particule ultrafine de magnetită cu diametrul mediu între 4 ÷ 7 nm au fost obținute prin precipitare în soluții apoase de polivinil alcool, la valori ridicate ale pH-ului soluției. Cristalinitatea particulelor scade cu creșterea concentrației de polivinil alcool în timp ce dimensiunea acestora nu se modifică [65].

Feritele mixte de tip $M_{x+y}Fe_2O_4$ (M: Co, Ni, Zn, Mn, Cu, Ba; $x+y = 1$) reprezintă o clasă importantă de particule magnetice folosite la prepararea ferofluidelor. Prezintă o structură de spinel invers similară cu a magnetitei, însă procesul de obținere a lor e mult mai dificil datorită particularităților legate de controlul coprecipitării [66]. Reacția decurge în mediu alcalin (NaOH), la pH descrescător, prin introducerea soluțiilor sărurilor metalice corespunzătoare, agitare și încălzire. Stabilizarea precipitatului obținut se realizează cu acid oleic la temperaturi mai mari de 80°C, urmată de un tratament termic la 100°C.

Particule de ferite de cobalt, având dimensiunea medie între 2 și 5 nm, au fost preparate prin reacția clorurii feroase cu acetatul de cobalt în soluții micelare de dodecil

sulfat de sodiu; acestei soluții i se adaugă sub agitare metilamină, iar în timp se formează un precipitat negru, magnetic, de ferită de cobalt [67].

Feritele pe bază de mangan ($MnFe_2O_4$) prezintă câteva avantaje comparativ cu magnetita: (1) au un domeniu de magnetizație mai mare; (2) anizotropia magnetocristalină la temperatura camerei este cu un ordin de mărime mai mică; (3) prezintă o valoare mai mică a temperaturii Curie [68].

Sinteza ferrofluidelor monodisperse din fluide polidisperse este o metodă de sortare după dimensiuni, bazată pe dependența tranzițiilor de fază de dimensiunea particulelor. Studiul s-a efectuat pe fluide magnetice constituite din particule de γ - Fe_2O_3 având caracter anionic pe un interval larg de pH datorită adsorbției specifice a anionilor citrat pe suprafața oxidului. În aceste fluide magnetice, la $pH=7$, separarea fazelor poate fi indusă prin adaos de NaCl. La ferrofluidele monodisperse, tranzițiile de fază pot fi induse de creșterea tăriei ionice, scăderea temperaturii sau aplicarea unui câmp magnetic [69].

Ferrofluidele inverse sunt suspensii de particule nemagnetice într-un ferrofluid. Prepararea lor constă în dispersarea, prin intermediul ultrasunetelor, a unei cantități cunoscute de silice uscată, la $70^\circ C$, într-un ferrofluid pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată în decalină, ciclohexan sau n-hexadecan [70].

I. 3. CONSIDERAȚII DE STABILITATE

Proprietățile unui ferrofluid sunt profund afectate de mișcarea browniană a particulelor în suspensie precum și de faptul că fiecare particulă în parte este magnetizată. Din acest motiv, alături de componenta magnetică și lichidul de bază, a treia componentă esențială este stabilizantul care se adsoarbe pe suprafața particulelor și împiedică aglomerarea.

Asupra fiecărei particule magnetice dintr-un fluid magnetic pot acționa trei tipuri de energii:

- energie termică = $k \cdot T$
- energie magnetică = $\mu_0 \cdot M \cdot H \cdot V$
- energie gravitațională = $\Delta\rho \cdot V \cdot g \cdot h$

unde: k - constanta Boltzmann, $N \cdot m / K$; T - temperatura, K ; μ_0 - permeabilitatea vidului, $H \cdot m$, $V = \frac{\pi \cdot d^3}{6}$ volumul particulei de diametru d , m^3 ; H - intensitatea câmpului magnetic, A / m ; M - magnetizația fluidului, A / m ; h - distanța parcursă în câmp gravitațional, m .

Raportând cele trei energii una față de cealaltă se obțin valori adimensionale care pot oferi informații despre stabilitatea ferrofluidului [6].

I. 3. 1. STABILITATEA ÎN CÂMP MAGNETIC

Se referă la stabilitatea la sedimentare a particulelor într-un gradient de câmp datorită unei surse magnetice externe. Particulele sunt atrase în regiunile de intensitate ridicată ale câmpului magnetic în timp ce agitația termică se opune forței câmpului și furnizează mișcări statistice care permit particulei să “încerce” toate porțiunile volumului de fluid. Energia magnetică $\mu_0 \cdot M \cdot H \cdot V$ reprezintă lucrul reversibil necesar la deplasarea unei particule magnetizate dintr-un punct al fluidului în care câmpul are intensitatea H în alt punct al fluidului situat în afara câmpului.

Presupunând că o parte a volumului de fluid este localizată într-o regiune lipsită de prezența câmpului, atunci stabilitatea împotriva separării este favorizată de o valoare mare a raportului dintre energia termică și cea magnetică:

$$\frac{\text{energie termica}}{\text{energie magnetica}} = \frac{k \cdot T}{\mu_0 \cdot M \cdot H \cdot V} \geq 1 \quad (\text{I. 1.})$$

Din această relație se poate obține și dimensiunea maximă pe care o poate atinge particula magnetică fără a exista pericolul sedimentării în câmp magnetic:

$$d \leq \left(\frac{6k \cdot T}{\pi \cdot \mu_0 \cdot M \cdot H} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I. 2.})$$

I. 3. 2. STABILITATEA ÎN CÂMP GRAVITAȚIONAL

În acest caz, gravitația atrage în jos particula magnetică individuală în timp ce agitația termică tinde să o păstreze în interiorul matricii de fluid.

Influența relativă a gravitației asupra magnetismului este descrisă de raportul:

$$\frac{\text{energie gravitacionala}}{\text{energie magnetica}} = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot h}{\mu_0 \cdot M \cdot H} \quad (\text{I. 3.})$$

I. 3. 3. STABILIZAREA ÎMPOTRIVA AGLOMERĂRII MAGNETICE

Un ferrofluid tipic conține $\sim 10^{23}$ particule/m³ și coliziunile între particule sunt frecvente. De aceea, dacă particulele aderă una la alta, aglomerarea va fi rapidă. Deoarece fiecare particulă este permanent magnetizată, este necesară o energie maximă pentru separarea unei perechi de particule de diametru d :

$$E_{dd} = \frac{1}{12} \cdot \mu_0 \cdot M^2 \cdot V \quad (\text{I. 4.})$$

Din nou, agitația termică este utilă pentru distrugerea aglomeratelor, eficacitatea acesteia fiind redată de raportul:

$$\frac{\text{energie termica}}{\text{energie de contact dipol - dipol}} = \frac{12k \cdot T}{\mu_0 \cdot M^2 \cdot V} \quad (\text{I. 5.})$$

În consecință, pentru particule neaglomerate, acest raport trebuie să fie mai mare decât 1, iar dimensiunea particulelor este dată de relația:

$$d \leq \left(\frac{72k \cdot T}{\pi \cdot \mu_0 \cdot M^2} \right)^{1/3} \quad (\text{I. 6.})$$

I. 3. 4. ADSORBȚIA LA SUPRAFAȚĂ ȘI STABILIZAREA STERICĂ

Stabilitatea unui fluid magnetic e asigurată în principal de factorul electrostatic și factorul steric. Perturbarea acesteia și, în consecință, distrugerea sistemului coloidal pot fi cauzate de:

- sedimentarea particulelor, caracteristică sistemelor disperse grosiere;
- pierderea stabilității agregative datorită combinării particulelor, cauzată de coagularea fazei disperse ca urmare a forțelor de atracție moleculară, ce conduc la formarea unui sistem cu structură continuă constând în agregate mari (floculare).

În acest fel are loc separarea fazelor și deci distrugerea sistemului dispers.

Mecanismul care previne apropierea prea mare a particulelor, apropiere care ar face ca forțele de atracție Van der Waals să fie predominante, îl constituie repulsia sterică datorată prezenței moleculelor cu catenă lungă adsorbite pe suprafața particulei.

Efectul de stabilizare se explică prin faptul că moleculele de stabilizanti se adsorb pe suprafața particulei magnetice cu grupa polară, iar radicalul hidrocarbonat (ramura nepolară) este orientat la partea exterioară a acesteia, asigurând distanțarea lor și compatibilizarea cu mediul de dispersie.

Grupele polare adsorbite pot fi: carboxil, sulfosuccinat, fosfat, acid fosforic, acid polifosforic. Grupele polare reactive pot fi localizate la un capăt al dispersantului sau pot fi distribuite pe lungimea unui polimer. Ramificațiile trebuie să aibă minim 1÷2 nm lungime. Aceste stabilizări ocupă foarte mult din volum și limitează concentrația solidului magnetic din fluidul magnetic coloidal. Cozile moleculelor de dispersant trebuie bine fixate în lichidul de bază. O ramificație prezentă pe aceste molecule (pe capătul lor) previne asocierea speciei cu ea însăși și este de dorit. Acidul oleic este exemplul clasic al unui agent pentru dispersarea particulelor de magnetită în hidrocarburi, ramificarea fiind dată de dubla legătură din poziția 9 [6].

În prezența unui solvent străin, stratul protector adsorbit pe particulele magnetice reacționează în diferite moduri. Astfel, în cazul unei dispersii coloidale stabile de particule magnetice într-un lichid de bază, la care se adaugă o cantitate dintr-un al doilea solvent, pot apărea următoarele situații:

- dacă al doilea solvent e similar cu primul procesul de amestecare nu influențează stabilitatea particulelor coloidale, moleculele rămân adsorbite iar ramificațiile sunt în mișcare;
- dacă se adaugă un solvent polar la un fluid stabilizat cu acid oleic și având ca lichid de bază un solvent nepolar, particulele magnetice flocculează și sedimentează rapid. Prin adăugarea ulterioară la precipitatul magnetic a unei porțiuni din lichidul de bază inițial s-a observat o redispersare spontană a particulelor magnetice. Fenomenul se numește flocculare reversibilă și pune în evidență faptul că stratul adsorbit rămâne atașat de suprafața particulelor. Posibila structură a particulelor flocculate astfel se referă la strângerea “cozilor” libere sau la asocierea acestora cu particulele din vecinătate;
- în contrast cu cele precizate mai sus, unele sisteme desorb suprafața speciilor. Evident, în aceste cazuri, stratul de la suprafață este slab adsorbit fizic și se dizolvă în mediul creat de noul solvent. Prin tratarea particulelor sedimentate cu o nouă cantitate de solvent proaspăt nu s-a obținut o dispersie stabilă, floccularea fiind considerată ireversibilă.

Agenții de floclare sunt substanțe care determină moleculele de stabilizant să fie mai puțin compatibile cu mediul de dispersie, acestea fiind respinse cu tendință de restrângere către suprafața particulelor, în acest fel micșorându-se distanța între ele, fapt ce conduce la aglomerare și precipitarea lor.

Ca agenți de floclare pentru particule stabilizate cu acizi grași se pot folosi cetone (acetona), dar și alcoolii saturați (C_1-C_5).

În Fig. I.1. este redat sistemul de forțe ce acționează asupra particulelor magnetice stabilizate, luând în considerare forțele de respingere datorită stabilizantului (curba 1) și forțele Van der Waals de atracție (curba 2).

Se observă că, în absența agenților de floclare, forța de respingere datorită stabilizantului este mai mare decât forța Van der Waals, conducând la rezultantă cu maxim în domeniul pozitiv, pe când în prezența agentului de floclare scade forța de respingere și rezultanta se plasează cu maximum în domeniul negativ, favorizând coagularea [6,71].

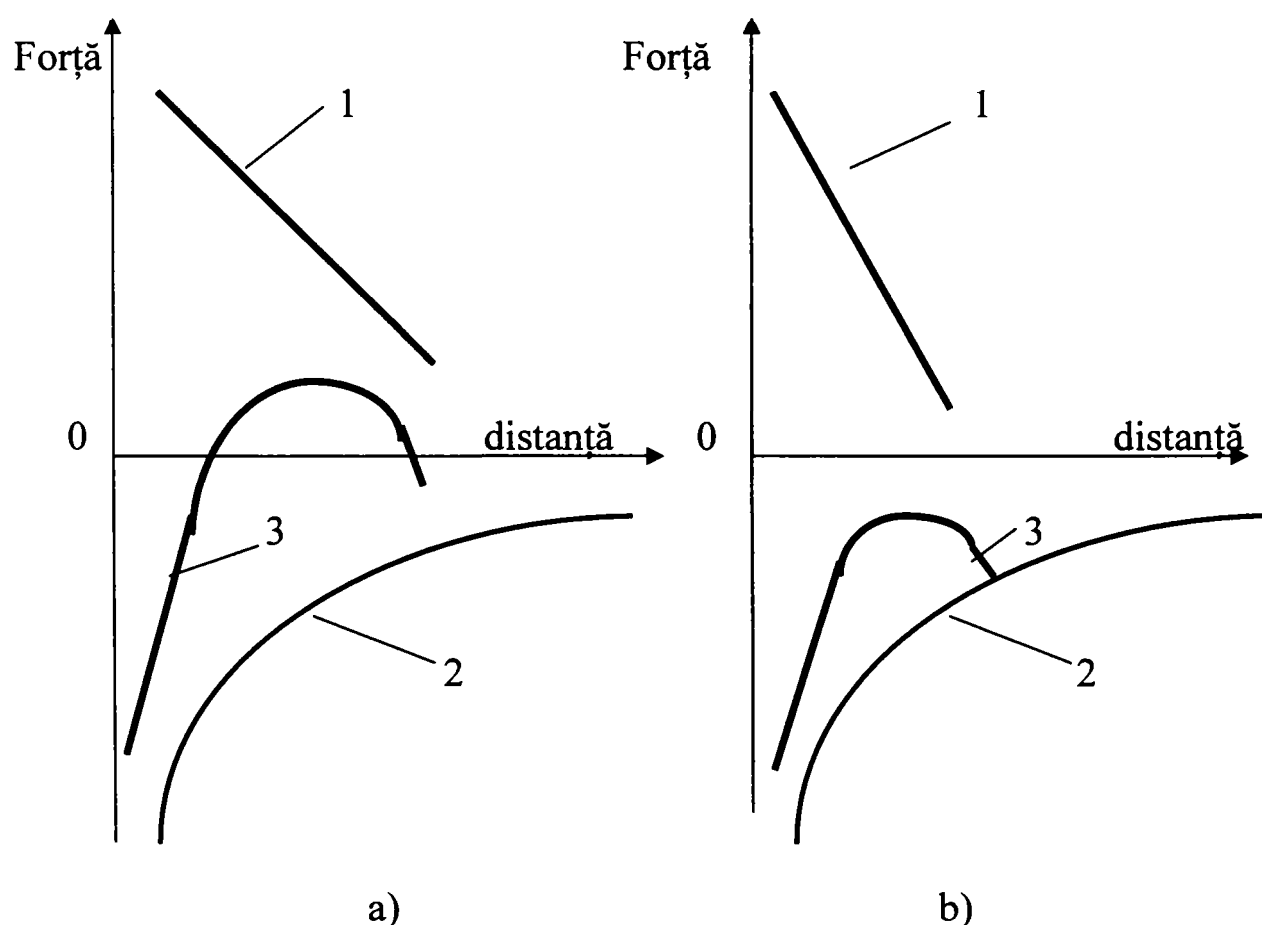


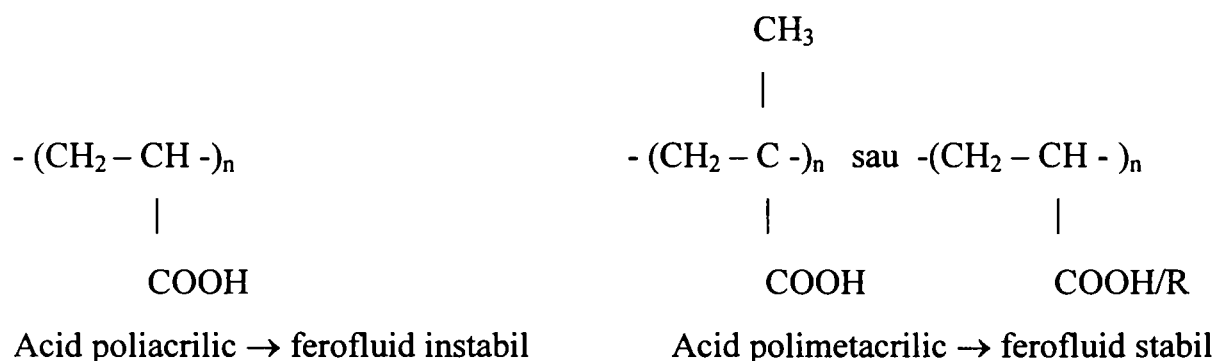
Fig. I. 1. Variația energiei în funcție de distanța între particule pentru fluide magnetice
 a) pentru fluidul magnetic, în absența agentului de floclare
 b) pentru fluidul magnetic, după tratare cu agent de floclare
 1- forța de respingere datorită agentului de stabilizare; 2- forța datorată atracției Van der Waals; 3- rezultanta celor două componente, având valoarea maximum pozitiv în cazul a) și negativ în cazul b)

Trebuie remarcat faptul că prin procesul de floclare este posibilă separarea ușoară a sistemului dispers, favorizată și de prezența câmpului magnetic, obținându-se o fază ce conține precipitatul magnetic stabilizat și o altă fază ce conține lichidul de dispersie și agentul de floclare.

I. 3. 5. STABILIZANȚI DE TIP POLIMERIC

Suspensii de nanoparticule de magnetită stabilizată cu surfactanți polimerici (în principal acid polimetacrilic) au fost preparate prin precipitare și ultrasonare. Stabilitatea pe termen lung a acestor ferrofluide a fost optimă la valori ale pH-ului în jur de 7 (apropiat de punctul isoelectric al magnetitei) și poate fi îmbunătățită pentru orice valori ale pH-ului prin creșterea concentrației de surfactant [72,73].

Ultrasonarea magnetitei în soluții apoase de acid poliacrilic nu conduce la o dispersie stabilă, în schimb poate fi obținută o dispersie stabilă dacă în jur de 25% din grupele COOH sunt esterificate. Grupele hidrofobe CH₃ din catena principală a acidului polimetacrilic joacă aparent același rol ca și esterificarea parțială:



Fluide magnetice având nanoparticule de magnetită acoperite cu un dublu strat de surfactant au fost preparate folosind acid 10-undecenoic sau acid undecanoic pentru primul sau pentru ambele straturi de stabilizant [74,75]. Grupele olefinice au fost introduse în interiorul structurii ca locuri pentru polimerizarea componentelor de la suprafață și creșterea stabilității fluidului. Fluidele magnetice au fost supuse diferitelor niveluri de radiații γ și s-a observat că poziția acidului gras nesaturat în dublul strat afectează gradul de polimerizare. Dacă se folosește doar acid 10-undecenoic în stratul primar, radiațiile γ conduc la o polimerizare a doar 50% din grupele olefinice; conversia completă are loc atunci când se folosește acid 10-undecenoic în ambele straturi. Un astfel de fluid magnetic prezintă o îmbunătățire considerabilă a stabilității la diluare cu apă. S-a demonstrat că

procesul de polimerizare depinde de doza de iradiere precum și de prezența acidului nesaturat în stratul primar sau secundar sau în ambele.

Lucrarea demonstrează că surfactanții nesaturați terminali din dublul strat ce înconjoară particulele magnetice pot fi polimerizați utilizând radiații γ în scopul preparării ferrofluidelor pe bază de apă; aceste fluide prezintă o stabilitate îmbunătățită împotriva floculării la diluție prin împiedecarea desorbției surfactanților de pe particule. Desorbția poate fi împiedecată prin existența unor legături covalente între surfactantul secundar și cel primar (polimerizare in situ). Polimerizări de succes ale grupelor olefinice din surfactanți au fost realizate utilizând:

- inițiere termică (persulfat de amoniu);
- iradieri UV ($\lambda = 254$ nm);
- iradieri γ (Co).

Nu au fost observate modificări ale proprietăților magnetice ale particulelor de magnetită în urma iradierii, curbele de magnetizație ale fluidului magnetic, înainte și după iradiere, au fost superpozabile și nu au prezentat modificări.

Dacă doar unul dintre straturi este nesaturat, eficacitatea polimerizării este controlată într-o oarecare măsură de mobilitatea moleculelor de surfactant în acest strat. Pe suprafața particulei, primului strat de surfactant îi sunt constrânse mișcările laterale fiind chemosorbit pe aceasta, în timp ce surfactantul secundar este adsorbit fizic prin legături de tip Van der Waals și este mult mai liber pentru a se mișca lateral în dublul strat [74,75].

Particule magnetice nanocompozite învelite în polietilenă cu masă moleculară scăzută (~ 700 g/mol) au fost sintetizate prin cristalizare indusă termic și ultrasonare. Particulele de polietilenă sunt apoi tratate cu acid DL-lactic pentru a le funcționa astfel încât să poată fi utilizate în aplicații biomedicale. Emulsia obținută prin amestecarea unui solvent (decalină, octametilciclotetrasiloxan) cu polietilenă și un oxid al fierului este încălzită la temperaturi foarte ridicate și apoi răcită brusc. Dimensiunea particulelor poate fi stabilită modificând natura solventului, concentrația polimerului și amplitudinea ultrasonării [76].

Prepararea particulelor magnetice polimerice poate fi realizată și printr-un proces de polimerizare în microemulsie inversă – monomerul (acrilamidă) și agentul de reticulare (N,N'-metilen bis(acrilamidă)) se adaugă suspensiei apoase de magnetită. Faza apoasă se dispersează într-o soluție de aerosol OT în toluen pentru a forma o microemulsie de tip A/U, în atmosferă de azot. Polimerizarea monomerilor se realizează cu 2,2'-

azobis(izobutironitril) sau dihidroclorură de 2,2'- azobis(2-aminopropan) la 60°C. După polimerizare, particulele magnetice polimerice sunt dispersate în apă prin metoda inversiei microemulsiei A/U în U/A. Acest lucru se realizează folosind un exces de apă. Toluenul și emulgatorul AOT sunt eliminate prin separare magnetică și spălări repetate [77].

I. 3. 6. STABILIZAREA DUBLĂ A PARTICULELOR MAGNETICE

Stabilizarea sterică cu un singur strat de stabilizant (acid oleic) s-a dovedit a fi eficientă doar în cazul lichidelor de bază de tip hidrocarburi nepolare. Dispersarea particulelor magnetice stabilizate cu acid oleic în alți solvenți polari sau slab polari necesită un al doilea strat de surfactant, compatibil cu aceste lichide de bază de tip apă [78], alcooli și cetone [78,79], diesteri [7], parafină sau ulei de parafină [8], ulei hidraulic [9] sau diverse ceruri biocompatibile. De exemplu, pentru fluide magnetice stabile pe bază de apă a fost folosit acidul dodecilbenzen sulfonic atât ca stabilizant primar (chemosorbit) cât și secundar (adsorbit fizic). De asemenea, acest acid poate fi folosit ca și surfactant secundar care permite redispersarea magnetitei în alcooli C₄ – C₈ (exceptând n-octanolul), cetone C₃ – C₇, diesteri și diverse uleiuri. Dispersarea particulelor de magnetită stabilizată cu acid oleic în diferite ceruri biocompatibile a fost realizată utilizând ceara de albine ca surfactant secundar [80].

În cazul dublei stabilizări cu acid dodecilbenzen sulfonic straturile de surfactant au compoziții identice iar stabilizarea este mixtă: sterică și electrostatică. Stratul secundar are grupele SO₃⁻ orientate spre mediul de dispersie și este acoperit cu ioni NH₄⁺ hidratați, iar gradul de stabilitate a fluidelor magnetice pe bază de apă depinde de pH-ul mediului [78].

O altă posibilitate de a obține fluide magnetice pe bază de alcooli C₃ – C₁₀ presupune parcurgerea următoarelor etape: coprecipitarea ionilor Fe²⁺ și Fe³⁺ în exces de NH₄OH la 80°C → nanoparticule de magnetită → stabilizare sterică primară (chemosorbția acidului oleic pur la 80°C) → separarea fazelor → decantarea magnetică a nanoparticulelor de magnetită monostabilizată de acidul oleic liber → flocularea/extracția particulelor stabilizate → dispersarea într-o hidrocarbură ușoară → extracția excesului de surfactant → fluid magnetic purificat nepolar → floclare → stabilizarea secundară (adsorbția fizică a acidului dodecilbensulfonic) urmată de redispersia particulelor de magnetită în alcooli de tip C₃-C₁₀ [78].

În acest caz straturile de surfactant au compoziții diferite. Cel de-al doilea strat, adsorbit fizic, are grupa $-\text{SO}_3\text{H}$ îndreptată spre mediul de dispersie. Solvatarea are loc datorită legăturilor de hidrogen dintre grupa $-\text{OH}$ a moleculelor de alcool și grupa $-\text{OH}$ din $-\text{SO}_3\text{H}$.

Principala dificultate în prepararea fluidelor magnetice constă în faptul că raportul dintre aria suprafeței particulelor și volumul acestora are valoare mare, iar particulele tind să se aglomereze pentru a-și reduce energia de suprafață. Mai mult, oxizii metalici au energii de suprafață extrem de mari ($> 100 \text{ dyn/cm}$). În plus, atracțiile magnetice dipol-dipol dintre particule măresc dificultățile de obținere a ferrofluidelor comparativ cu nanoparticulele nemagnetice [81].

Massart [69] a obținut lichide magnetice apoase stabile, alcaline sau acide, prin precipitare liberă. Natura contraionilor și pH-ul suspensiilor joacă un rol vital în stabilizarea particulelor magnetice încărcate electric prin interacțiuni între straturile duble electrice.

Stabilizarea fluidelor magnetice poate fi realizată prin acoperirea suprafeței particulelor cu surfactanți organici. Dacă două astfel de particule se apropie una de alta, surfactanții se întrepătrund iar particulele sunt supuse repulsiei sterice datorită unei creșteri a presiunii osmotice. Prin metoda DSC a fost evidențiată prezența unei tranziții de fază pentru particulele dublu stabilizate, ceea ce sugerează interpenetrarea parțială a catenelor hidrocarbonate ale primului respectiv al celui de-al doilea surfactant. Shimoizaka și colab. au fost primii care au propus principiul dublei stabilizări: s-au obținut în primă fază particule stabilizate cu acid oleic care sunt apoi redispersate în soluții apoase de dodecilbenzen sulfonat de sodiu, nonilfenoli polietoxilați sau di(2-etilhexil) adipat, presupunând astfel că surfactantul secundar învelește particulele acoperite cu primul surfactant pentru a forma un dublu strat structurat. În același scop, Khalafalla și Reimers respectiv Wooding și colab. au obținut fluide magnetice apoase, stabile, utilizând diverși acizi grași saturați și nesaturați ca surfactanți primari, respectiv, secundari [81].

Rețeta propusă de Wooding (precipitarea sărurilor de Fe(II) și Fe(III) cu NH_4OH la 60°C urmată de adăugarea în două trepte a surfactantului primar respectiv secundar) a suferit următoarele modificări:

- adăugarea în soluția apoasă inițială de săruri ale Fe(II) și Fe(III) a unei porțiuni din stabilizantul primar dizolvat în acetonă;
- creșterea temperaturii de precipitare de la 60°C la 80°C ;

- dublarea cantității de NH_4OH folosită la precipitare

Ca stabilizanți (atât primari cât și secundari) au fost folosiți acizii carboxilici $\text{C}_9\text{-C}_{13}$ [81].

S-a ajuns la concluzia că siguranța sintezei se îmbunătățește semnificativ cu prezența surfactantului primar în timpul procesului de precipitare. Acizii grași sunt puțin solubili în apă, iar solubilitatea lor este mărită de prezența acetonei care este un excelent solvent pentru acizii grași și e complet miscibilă cu apa. Îmbunătățirea solubilității mărește posibilitatea interacțiunilor directe dintre moleculele individuale ale acidului și cristalul de oxid de fier, ceea ce este deosebit de important pentru prevenirea aglomerărilor în primele stadii ale creșterii cristalelor. Sub agitare intensă la 80°C , evaporarea rapidă a acetonei asigură o arie mare de contact între particulele proaspăt precipitate și surfactant. Între timp, afinitatea extrem de ridicată între oxidul de fier și grupa carboxilică a surfactantului face posibilă nu doar orientarea surfactantului la interfață ci și o reacție de chemisorbție între particulă și suprafață. Odată surfactantul adsorbit pe particula de oxid de fier, numărul fețelor accesibile pentru o creștere ulterioară a cristalului scade, ceea ce determină o stopare a creșterii acestuia.

Microscopia de transmisie electronică indică o dimensiune și o distribuție a dimensiunilor particulelor coloidale similare pentru probele C_{10}/C_9 , $\text{C}_{10}/\text{C}_{11}$, $\text{C}_{10}/\text{C}_{13}$ indiferent de surfactantul secundar folosit.

Utilizând metoda DSC de analiză a diferitelor tipuri de fluide magnetice dublu stabilizate s-au constatat următoarele:

- curbele corespunzătoare fluidelor dublu stabilizate prezintă largi tranziții de fază endoterme (lățimi de $\sim 30^\circ\text{C}$) și picuri situate la temperaturi cu $5\text{-}20^\circ\text{C}$ mai mici decât punctele de topire ale acizilor stabilizanți puri. Temperatura de tranziție crește cu lungimea catenei acidului ($\sim 3.3^\circ\text{C}/\text{CH}_2$);
- valoarea energiei de tranziție variază între 15 și 30 J/g de particulă incluzând oxidul de fier și cei doi surfactanți primar respectiv secundar. Aceste tranziții de fază nu au fost detectate la acizii grași puri și nici la particulele stabilizate doar cu un singur surfactant, ceea ce duce la concluzia că aceste tranziții implică surfactanții secundari și se datorează posibilei interpenetrări parțiale ale catenelor celor doi surfactanți la interfață [81].

Stabilitatea fluidelor magnetice pe bază de alcooli $\text{C}_1 - \text{C}_4$ și acetonă depinde atât de balanța hidrofil-lipofilă (HLB) a solventului cât și de lungimea catenei alchil a

stabilizantului organic. Fluidele cele mai stabile au fost obținute atunci când valorile HLB ale solventului respectiv ale surfactantului sunt similare. Pentru a se putea obține o dispersie stabilă de magnetită în alcooli cu puncte de fierbere scăzute sau în acetonă este necesară o dublă stabilizare a particulelor solide. Astfel, magnetita obținută prin coprecipitare chimică este “învelită” într-un prim strat de surfactant care poate fi: acid oleic, oleat de sodiu, dodecilbenzen sulfonat de sodiu sau polioxietilen alchil eter acetat. După aceasta urmează dispersarea particulelor monostabilizate în cel de-al doilea stabilizant de tip cristal lichid (tip cianobifenil sau tip cianofenil ciclohexan).

Ionii carboxil se adsorb bine pe particulele de magnetită. Catenele hidrofobe ale primului surfactant se orientează spre cristalul lichid. Valoarea HLB pentru polioxietilen alchil eter este în jur de 8 și este mai mare decât la acidul oleic (1). Valoarea HLB pentru al doilea surfactant este cuprinsă între 7 și 9. Se presupune că grupa cian din cristalul lichid se orientează spre primul strat de surfactant și este adsorbită fizic. În același timp, catenele alchil se orientează spre alcool și/sau acetonă. Valorile HLB pentru alcoolii C₁- C₆ respectiv acetonă sunt cuprinse între 6.5 și 8.5 [79].

În 1981 a fost propusă o metodă de stabilizare a magnetitei prin sarcini electrice care presupune prepararea ferrofluidelor apoase fără utilizarea unui agent stabilizant organic. Magnetita este obținută prin precipitare din soluții apoase de clorură ferică respectiv feroasă în mediu de NH₄OH. Se poate obține un ferrofluid alcalin prin tratarea precipitatului gelatinos obținut cu soluție apoasă de hidroxid de tetrametilamoniu. Dacă precipitatul se tratează sub agitare cu acid percloric și apoi se centrifughează, se obține un sol acid. Sarcinile negative ale coloizilor din soluția alcalină și a celor pozitive din mediul acid se presupune că vor adsorbi ioni OH⁻ respectiv H₃O⁺, stabilizarea fiind produsă de către repulsia electrostatică dintre particule. La valori ale pH-ului între 5 și 9 coloizii coagulează datorită sarcinilor de suprafață insuficiente. Dimensiunea medie a particulelor obținute este în jur de 12 nm [6].

I. 4. METODE DE ANALIZĂ

I. 4. 1. METODE GENERALE

Câteva din metodele standard ce pot fi folosite la analizarea structurii coloidale a fluidelor magnetice sunt:

- magneto-granulometrie (MG);
- difracție de raze X (XRD);

- microscopie de transmisie electronică (TEM);
- analize termogravimetrice (TGA);
- microelectroforeză și spectroscopie de corelație fonică (PCS).

Prin această ultimă metodă a fost determinat diametrul mediu al particulelor magnetice respectiv diametrul hidrodinamic al acestora (care cuprinde și grosimea stratului de stabilizant) prin intermediul unui pendul torsional (TP). Avantajul metodei îl constituie posibilitatea aplicării și la analiza probelor concentrate, eliminând astfel riscul unei diluții care să inducă modificări în microstructura coloidală [82,83].

În ultima perioadă, se folosește spectroscopia acustică sau electroacustică pentru determinarea distribuției dimensiunilor particulelor și măsurarea potențialului zeta, în special în dispersiile foarte concentrate, fără a fi necesară diluarea acestora [84].

Grosimile stratului de surfactant adsorbit și a stratului de solvatare a particulelor magnetice dispersate în diverse lichide de bază pot fi estimate din viteza de sedimentare utilizând o ultracentrifugă analitică [85].

Proprietățile fluidelor magnetice precum și influența diluției și a acțiunii câmpului magnetic pot fi studiate și prin metode ultrasonice. Experimentele pot fi efectuate pe intervale largi de temperatură și la valori ale frecvenței cuprinse între 10 și 2000 MHz [86].

Interacțiunile între particulele magnetice pot conduce la câteva tipuri de agregate, de obicei de forma unor catene liniare paralele cu direcția câmpului magnetic. Dacă procesul de aglomerare este neglijabil, proprietățile fizice sunt determinate de orientarea momentului magnetic permanent al nanoparticulelor în prezența unui câmp exterior. Atât curbele de magnetizație cât și cele de magneto-birefrință pot oferi informații despre proprietățile macroscopice ale ferofluidelor (susceptibilitate inițială, magnetizație de saturație, diametrul magnetic mediu etc) precum și despre proprietățile microscopice ale acestora (prezența și tipul agregatelor) [87,88].

Aprecierea uzuală a calității unui fluid magnetic se realizează prin determinarea experimentală a următoarelor mărimi caracteristice: densitate, tensiune superficială magnetizație de saturație respectiv vâscozitate.

I. 4. 1. 1. Determinarea densității

Densitatea unui ferofluid depinde de concentrația particulelor magnetice și de natura lichidului de bază. Valoarea acesteia se poate determina cu picnometrul, balanța Mohr-Westphal sau areometrul.

Metoda picnometrului presupune determinarea masei unui volum exact măsurat de fluid magnetic. Pentru determinarea densității este necesar să se cunoască masa picnometrului gol m_0 , masa picnometrului umplut cu apă distilată m_a , respectiv cu fluid magnetic m_{FM} . În momentul în care se cunosc aceste mărimi densitatea ferofluidului se calculează cu relația:

$$\rho = \frac{m_{FM} - m_0}{m_a - m_0} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (\text{I. 7.})$$

Determinarea densității relative cu balanța Mohr-Westphal se bazează pe legea lui Arhimede. De un braț al balanței se suspendă un plutitor din sticlă cu volum perfect cunoscut (etalonat în prealabil) ce urmează a fi imersat în lichid, iar pe celălalt braț se realizează echilibrarea cu greutatea adecvate. Densitatea relativă este numeric egală cu suma greutăților folosite, ținând cont și de poziția acestora pe brațul balanței.

I. 4. 1. 2. Determinarea tensiunii superficiale

Tensiunea superficială a ferofluidelor depinde de natura stabilizantului și a lichidului de bază utilizat și variază direct proporțional cu concentrația particulelor magnetice.

Uzual, în laborator, pentru măsurarea tensiunii superficiale s-a utilizat atât metoda inelului, cât și metoda picăturilor (stalagmometru).

Metoda inelului face parte din metodele statice de determinare a tensiunii superficiale bazându-se pe determinarea forței necesare pentru a desprinde un inel de sârmă subțire, cu raza cunoscută, de pe suprafața lichidului studiat. Forța F necesară desprinderii este dată de relația:

$$F = 4\pi \cdot R \cdot \sigma \quad [\text{N}] \quad (\text{I. 8.})$$

unde R - raza medie a inelului (m), iar σ - tensiunea superficială (N/m).

Metoda picăturilor este o metodă dinamică și se bazează pe formarea și desprinderea picăturilor de lichid la extremitatea unui tub cilindric, îngust, vertical. În momentul desprinderii, greutatea picăturii este echilibrată de forțele de tensiune superficială, echilibru ce poate fi scris sub forma:

$$m \cdot g = 2\pi \cdot r \cdot \sigma \quad [\text{N}] \quad (\text{I. 9.})$$

unde m – este masa de lichid din picătură (kg), iar r – raza deschiderii (m). Metoda este folosită pentru determinări cu un tub etalonat (stalagmometru) cu lichide cu tensiuni superficiale cunoscute (de obicei apă distilată). Dacă V este volumul care se lasă să se scurgă sub forma de picături, volum determinat între două repere, și dacă, pentru lichidul magnetic cu densitatea ρ_{FM} și tensiunea superficială σ_{FM} se formează din acest volum n_{FM} picături, iar din apa distilată cu densitatea ρ , tensiunea superficială σ se formează n picături, putem scrie:

$$\sigma_{FM} = \sigma \cdot \frac{\rho_{FM}}{\rho} \cdot \frac{n}{n_{FM}} \quad [\text{N/m}] \quad (\text{I. 10.})$$

I. 4. 1. 3. Determinarea magnetizației de saturație

Magnetizația ferrofluidelor depinde de natura și concentrația particulelor magnetizabile dispersate, dependența fiind liniară pentru orice valoare a câmpului magnetizant. Pentru ferrofluidele uzuale valoarea acesteia variază între $10^{-2} \div 10^{-1}$ T ($1 \text{ T} = 10^4 \text{ Gs}$).

Valorile magnetizației de saturație și ale diametrului magnetic mediu pot fi determinate din curbele care redau dependența magnetizației M de intensitatea câmpului magnetic H . Construcția curbelor este posibilă folosind datele experimentale obținute cu ajutorul unui magnetometru cu probă vibrată [54,87] sau un magnetometru cu gradient alternativ [87]. Magnetometrul tip VSM 880 permite determinarea proprietăților magnetice (curba de magnetizație, susceptivitatea magnetică inițială, magnetizația de saturație, curba de histerezis) ale fluidelor complexe magnetizabile (ferofluide, suspensii magnetoreologice, emulsii, compozite fluide cu incluziuni nano- și micrometrice etc). Aparatul include un electromagnet convențional cu întrefier variabil. Capacitatea maximă este de ± 1.8 T pentru poli standard, dar poate atinge valori mai mari ale câmpului cu poli de dimensiuni mai reduse. Proba Hall este integrată în zona probei de măsură, ceea ce permite un răspuns continuu al valorii adevărate a câmpului care acționează asupra probei.

O altă alternativă de determinare a magnetizației de saturație o reprezintă metoda Gouy modificată [89]. O probă cilindrică de ferrofluid, având volumul V este suspendată printr-un fir inextensibil de brațul unei balanțe sau de un traductor tensiometric de forță. În zona ocupată de cilindrul cu ferrofluid se crează un câmp magnetic cu gradient uniform

($\frac{dH}{dz} = \text{constant}$) în așa fel încât intensitatea câmpului magnetic atât la capătul inferior al probei $H(z_1)$ cât și la cel superior $H(z_2)$ să fie suficientă pentru saturarea ferofluidului. În aceste condiții magnetizarea medie a probei M tinde către valoarea corespunzătoare saturației M_s . Prin urmare, forța măsurată cu ajutorul balanței va avea expresia (în SI):

$$F = \mu_0 \cdot S \int_{z_1}^{z_2} M \cdot \frac{dH}{dz} dz = \mu_0 \cdot V \cdot M_s \cdot \frac{dH}{dz} \quad [\text{N}] \quad (\text{I. 11.})$$

de unde rezultă magnetizația de saturație M_s (în A/m), $V = S \cdot (z_2 - z_1)$.

I. 4. 1. 4. Determinarea vâscozității dinamice

Vâscozitatea ferofluidelor este influențată de temperatură, concentrația, forma și dimensiunea particulelor magnetice precum și de vâscozitatea lichidului de bază. Principalele tipuri de aparate pentru determinarea acestei mărimi sunt:

- vâscozimetre cu tub capilar (Ubbelohde, Ostwald, Eigner, Kannon-Fenske);
- vâscozimetre cu bilă (Hoppler);
- vâscozimetre rotative (Couette, Rheotest -2);
- vâscozimetre vibratoare

Măsurarea vâscozității dinamice (η) cu vâscozimetrele cu tub capilar presupune stabilirea duratei de curgere a unui volum determinat de lichid dintr-un rezervor, printr-un orificiu calibrat. În aceste condiții, η poate fi exprimată sub forma:

$$\eta = \pi \cdot \Delta P \cdot R^4 \cdot t / 8V \cdot L = K \cdot t \quad [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (\text{I. 12.})$$

unde: ΔP – diferența de presiune la extremitățile tubului capilar (Pa); R , L – raza respectiv lungimea tubului (m); V – volumul total al lichidului (m^3); t – timpul necesar golirii rezervorului (s); K – constantă care depinde de geometria tubului și diferența de presiune.

În cazul vâscozimetrelor cu bilă, vâscozitatea se determină din timpul de cădere a unei bile de oțel sau sticlă, între două repere plasate pe un tub cilindric calibrat în care se află lichidul de analizat. Diametrul bilei trebuie astfel ales încât să asigure o curgere laminară a lichidului din fața bilei prin spațiul inelar dintre aceasta și tub.

Datorită culorii și opacității fluidelor magnetice, cele două repere și bila sunt greu de identificat, aceste tipuri de vâscozimetre având aplicabilitate redusă în acest caz.

Vâscozimetrele rotative permit determinarea vâscozității prin măsurarea momentului de torsiune a unui corp (cilindru, disc sau placă) care se rotește în lichidul studiat. Din punct de vedere constructiv, acest tip de vâscozimetre constă din doi cilindri concentrici, între care se introduce lichidul de studiat. Cilindrul interior se rotește coaxial cu cel exterior care este fix (Rheotest -2) sau invers (Couette). Folosirea sistemului Rheotest-2 permite determinarea tensiunii de forfecare τ , a vitezei de deformare γ și a vâscozității dinamice η conform relațiilor:

$$\tau = \alpha \cdot z \quad [\text{Pa}] \quad (\text{I. 13.})$$

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad [\text{Pa.s}] \quad (\text{I. 14.})$$

Constanta z depinde de geometria (razele) cilindrilor coaxiali, fiind obținută prin etalonare, iar α este indicația instrumentului de măsură în concordanță cu valoarea intensității curentului din traductorul mecano-electric al momentului de torsiune. Atât viteza de deformare cât și tensiunea de forfecare se pot exprima funcție de momentul M aferent rotirii cilindrului interior de rază R_1 și lungime L , cu viteza unghiulară ω :

$$\tau = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot R_1^2} \quad [\text{Pa}] \quad (\text{I. 15.})$$

$$\gamma = \omega \cdot \frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (\text{I. 16.})$$

R_2 - fiind raza cilindrului exterior fix [90].

Vâscozimetrele pe bază de vibrații (ultrasunete) măsoară vâscozitatea prin capacitatea mediilor vâscoase de a amortiza amplitudinea unor vibrații induse direct în mediul de lucru.

I. 4. 1. 5. Determinarea forței de atracție magnetică

Metoda de determinare a forței de atracție magnetică F_m este o metodă relativă pentru a compara magnetizația de saturație M_S a unui fluid în raport cu un fluid etalon, utilizând un magnet permanent cu proprietăți constante și o balanță de precizie. S-a utilizat un montaj alcătuit dintr-o balanță Mohr-Westphal modificată (Fig. I. 2.) de care se atârna proba cu fluid magnetic sau o balanță analitică (Fig. I. 3.).

Principiul ambelor metode constă în stabilirea forței gravitaționale F_g capabilă să echilibreze forța magnetică F_m .

În cazul utilizării balanței Mohr-Westphal, de brațul acesteia se fixează fiola de sticlă în care se introduce volumul cunoscut (5 cm^3) din fluidul magnetic ce urmează a fi analizat, iar sub aceasta se plasează magnetul (Fig. I. 2). În prima etapă se determină tara probei, cântărind fiola și volumul de fluid magnetic în absența câmpului magnetic. Măsurătorile ulterioare presupun stabilirea forței necesare pentru a desprinde fiola cu fluid magnetic de pe suprafața magnetului permanent. În acest scop balanța se echilibrează cu greutatea corespunzătoare, suma acestora reprezentând forța determinată de greutatea fiolei cu fluid magnetic și forța de atracție magnetică. Măsurătorile se repetă și pentru cazul în care între fiolă și magnetul etalon se plasează plăcuțe de sticlă de grosimi cunoscute pentru a reda forța de atracție în funcție de distanța față de magnet.

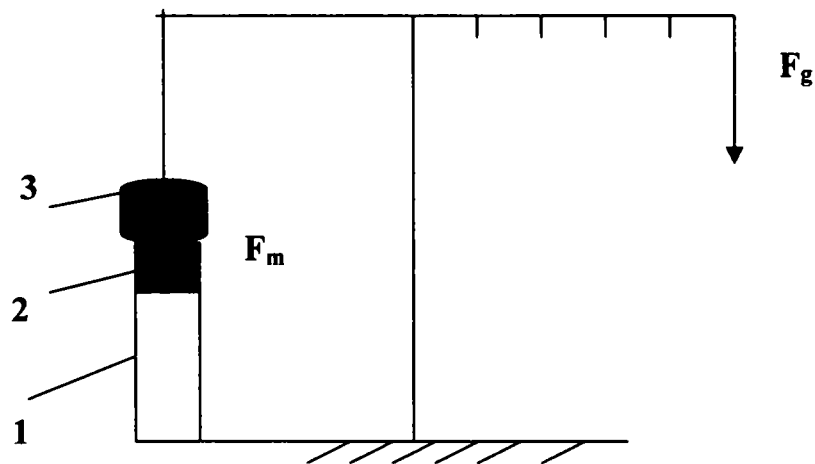


Fig. I. 2. Determinarea forței de atracție cu ajutorul balanței Mohr-Westphal modificate

1 – suport; 2 – magnet permanent etalon; 3 – probă cu fluid magnetic

Experimental, forța de atracție magnetică poate fi determinată și cu ajutorul unei balanțe analitice pe care a fost așezat același magnet etalon, iar în câmpul magnetic al acestuia se plasează fiola ce conține un volum cunoscut din fluidul magnetic de analizat (Fig. I. 3.).

Prin ridicarea treptată a fiolei suspendate cu un fir de suportul unui micrometru fixat independent de balanță, se realizează descărcarea balanței cu o forță corespunzătoare greutatei fiolei cu fluid și a forței de atracție magnetică. Această forță de atracție magnetică se poate pune în evidență prin reprezentarea grafică a greutatei indicate de balanță în funcție de poziția micrometrului ce indică înălțimea de ridicare a fiolei deasupra suprafeței de contact a magnetului.

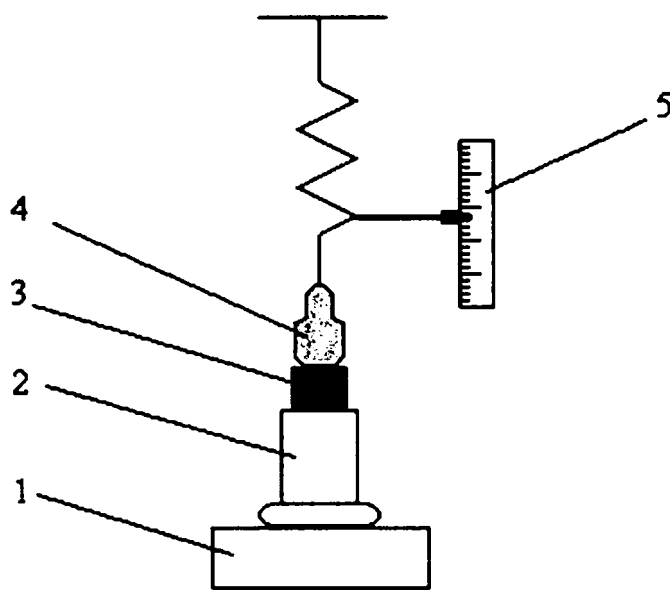


Fig. I. 3. Determinarea forței de atracție magnetică cu ajutorul balanței analitice

1 – balanță analitică; 2 – suport pentru magnet; 3 – magnet permanent etalon; 4 – probă cu fluid magnetic; 5 – micrometru.

I. 4. 1. 6. Determinarea experimentală a cantității de oleină liberă

În procesul de stabilizare a particulelor magnetice se lucrează, de obicei, cu o cantitate de agent stabilizant (acid oleic) care reprezintă aproximativ un sfert din cantitatea stoichiometrică de magnetită. Cu toate acestea, doar o parte din acidul oleic se adsorbe pe suprafața particulelor, restul aflându-se sub formă liberă.

Prin tratarea fluidului magnetic pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată într-un solvent nepolar, cu un agent floclant polar (acetonă) are loc aglomerarea particulelor magnetice și sedimentarea lor ulterioară sub acțiunea câmpului magnetic. Se obțin în final două faze: o fază solidă alcătuită din precipitatul magnetic stabilizat, respectiv cea de-a doua fază, lichidă, care cuprinde agentul floclant, lichidul de bază al fluidului inițial și oleina liberă. Pentru determinarea cantității de acid oleic liber (neadsorbit) se procedează la distilarea recuperativă a fazei lichide în vederea separării și refolosirii primelor două componente, urmată de analiza gravimetrică propriu-zisă.

Mod de lucru:

Un volum cunoscut de fluid magnetic (50cm^3) pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată în toluen, având densitatea $\rho = 1070 \text{ kg/m}^3$ și magnetizația de saturație $M_S = 170 \text{ Gs}$ a fost tratat cu acetonă, în raport 1:1.5. Pentru un contact cât mai bun între cele două faze este necesară agitarea intensă urmată de plasarea vasului pe un magnet permanent timp de 15 minute. În acest interval de timp are loc o separare a probei în două straturi distincte: un strat inferior ce conține precipitatul magnetic stabilizat și unul superior, limpezit, constituit din lichid brun-roșcat care conține acetonă, oleină liberă dizolvată și toluen (sau lichidul de bază al fluidului magnetic inițial).

Se colectează pe cât posibil întreaga cantitate de lichid separat și se filtrează pentru eliminarea eventualelor particule solide fine antrenate. Din lichidul obținut după filtrare se ia un volum cunoscut ($40\text{-}50 \text{ cm}^3$) și se introduce într-un vas pentru a realiza distilarea acetonei și a unei părți cât mai mari din toluen. La finalul distilării, vasul conținând $2\text{-}4 \text{ cm}^3$ lichid rezidual se răcește la temperatura ambiantă și se cântărește la balanța analitică.

Se introduce proba în etuva termostată la temperatura de 115°C pentru evaporarea urmelor de toluen și se cântărește la intervale de 30 minute. Acest procedeu se repetă până când nu se mai constată variații ale masei sau acestea sunt extrem de mici (în limita erorilor experimentale). Cantitatea rămasă se consideră a fi oleina liberă obținută prin destabilizarea magnetitei.

Precipitatul magnetic stabilizat, colectat după staționarea probei pe magnetul permanent, se tratează cu toluen și se supune redispersării sub agitare și distilării unei părți din toluen până se atinge concentrația dorită. Volumul de toluen ce trebuie adăugat și durata distilării se aleg astfel încât să se obțină un fluid magnetic având densitatea egală cu cea a fluidului de pornire. În cazul unei concentrări prea avansate se poate face o corecție a densității prin diluarea fluidului cu toluen.

Acest nou fluid obținut se tratează cu acetonă în raport 1:1.5, se agită intens și se lasă să staționeze pe magnet 15 minute. Lichidul separat la suprafața gumei magnetice are o culoare roșcată, mai puțin intensă decât cea a lichidului obținut la prima extracție. Asupra fluidului obținut din guma magnetică separată se repetă procesul de precipitare cu o nouă cantitate de acetonă. La acetonările III și IV se constată, de asemenea, o scădere a intensității culorii, ceea ce a condus la presupunerea că are loc o micșorare a cantității de oleină liberă dizolvată. Schema procesului de extracție este redată în Fig. I. 4.

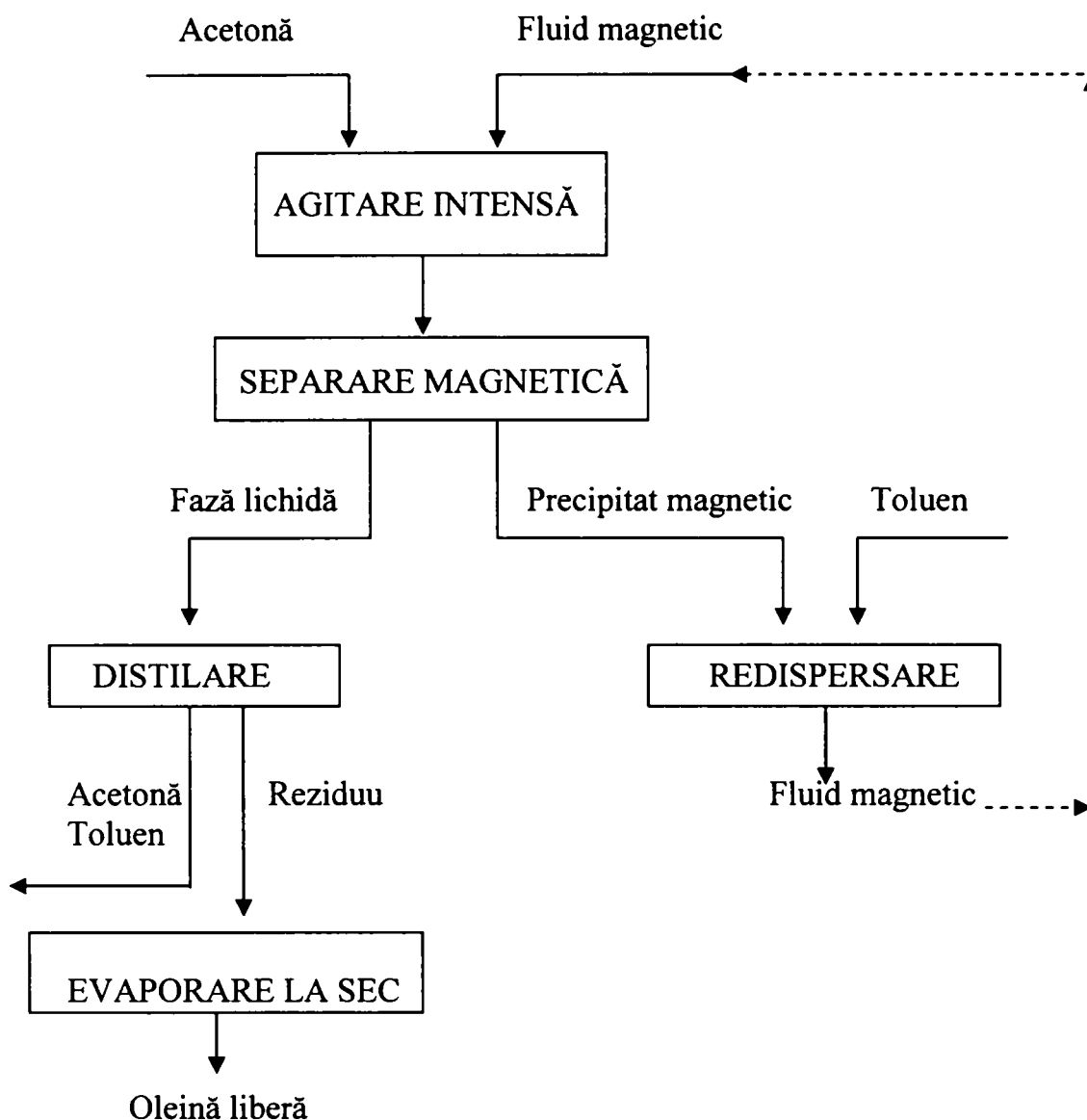


Fig. I. 4. Schema procesului de extracție a fluidului magnetic

Tabelul I. 6. Variațiile în timp ale masei reziduuului supus analizei gravimetrice

Timp, min.	Masa probelor			
	Extracție I	Extracție II	Extracție III	Extracție IV
0	1.0700	0.8850	0.5260	0.2500
30	0.7166	0.6980	0.3914	0.1921
60	0.6004	0.5758	0.2250	0.1112
90	0.5214	0.4689	0.1062	0.0724
120	0.4785	0.3827	0.0937	0.0685
150	0.4714	0.3010	0.0865	0.0677
180	0.4571	0.2276	0.0840	0.0677
210	0.4534	0.1793	0.0838	0.0677
240	0.4518	0.1552	0.0838	0.0677
270	0.4518*	0.1552*	0.0838*	0.0677*
% oleină îndepărtată (față de total)**	59.6	20.5	11.0	8.9

* se consideră cantitatea de oleină liberă existentă în fluidul magnetic supus extracției; ** procentele s-au calculat în raport cu suma celor patru cantități extrase

Din reprezentarea grafică a variației masei rezidului din extract în funcție de timp (Fig. I. 5.) se poate determina cantitatea de oleină liberă obținută prin destabilizarea magnetitei. Volumul inițial al fiecărui extract a fost de 40 cm³.

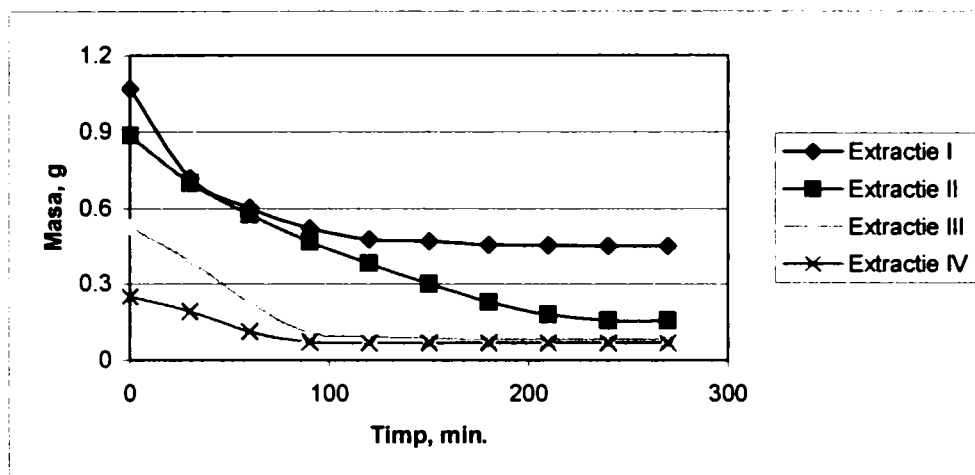


Fig. I. 5. Variația în timp a masei de reziduu conținut în extractele obținute la tratarea cu acetonă a unui ferofluid pe bază de toluen, (stabilizant - acid oleic)

Din graficul de mai sus se poate observa că, în primă fază, are loc o scădere mai accentuată a masei rezidului corespunzătoare eliminării componentelor volatile (urme de acetonă, toluen), urmând apoi o scădere mult mai lentă și în final păstrarea la valori constante a acesteia. Valorile constante ale masei, determinate experimental, pot fi considerate ca reprezentând cantitatea de oleină liberă existentă în extract după fiecare destabilizare a magnetitei.

Se observă, de asemenea, că eliminarea celei mai mari cantități de oleină liberă (~ 60% din totalul existent în cele 4 extracte) are loc după prima tratare cu acetonă iar odată cu creșterea numărului de extracții se constată micșorarea cantității de oleină liberă rezultate (Fig.I. 6.).

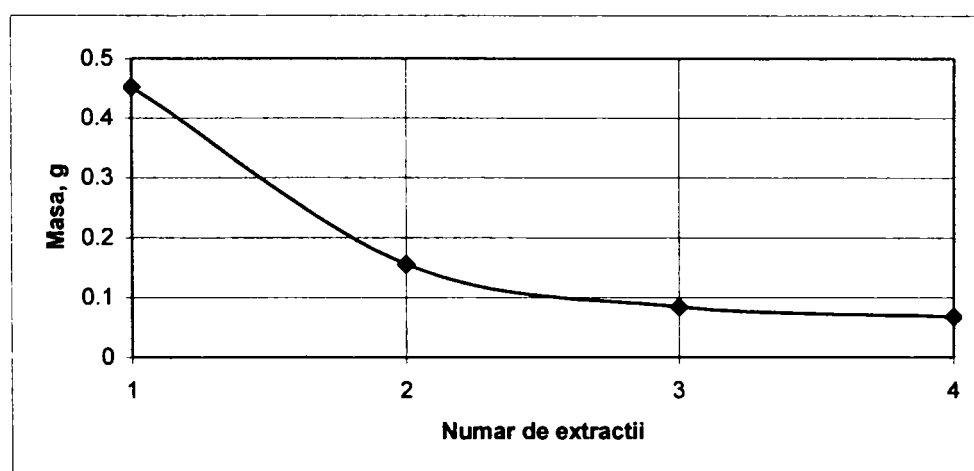


Fig. I. 6. Scăderea cantității de oleină obținută cu numărul de extracții

Această scădere reprezintă o confirmare cantitativă a aprecierilor calitative făcute asupra lichidului colectat după separarea magnetică: intensitatea culorii acestuia se estompează cu creșterea numărului de extracții deci de destabilizări ale componentei magnetice.

În aceleași condiții de lucru (etuvă termostată la 115°C, cântărire la intervale de 30 minute) s-a procedat la studierea comportării a trei probe de volume egale (2 cm³):

- I: fluid magnetic pe bază de toluen având densitatea $\rho_{FM} = 1070 \text{ kg/m}^3$;
- II: acid oleic folosit la stabilizarea particulelor de magnetită;
- III: amestec 1:1 fluid magnetic(I) : acid oleic(II) (prin introducerea suplimentară de oleină);

Modificarea în timp a masei celor trei probe este prezentată în Fig. I. 7. Se remarcă plasarea curbei corespunzătoare amestecului 1:1 ferofluid(I): acid oleic(II) între curbele ce redau variația în timp a masei pentru probele I și II.

De asemenea, se constată că masa probei II (acid oleic) se păstrează la valoare aproape constantă, ceea ce indică faptul că acidul oleic are o volatilitate extrem de scăzută și că, într-adevăr, componenta prezentă în reziduul din extract este chiar oleina liberă. În cazul probei I, după eliminarea toluenului, reziduul constă din magnetita stabilizată, iar la proba III apare în plus acidul oleic adăugat inițial în probă.

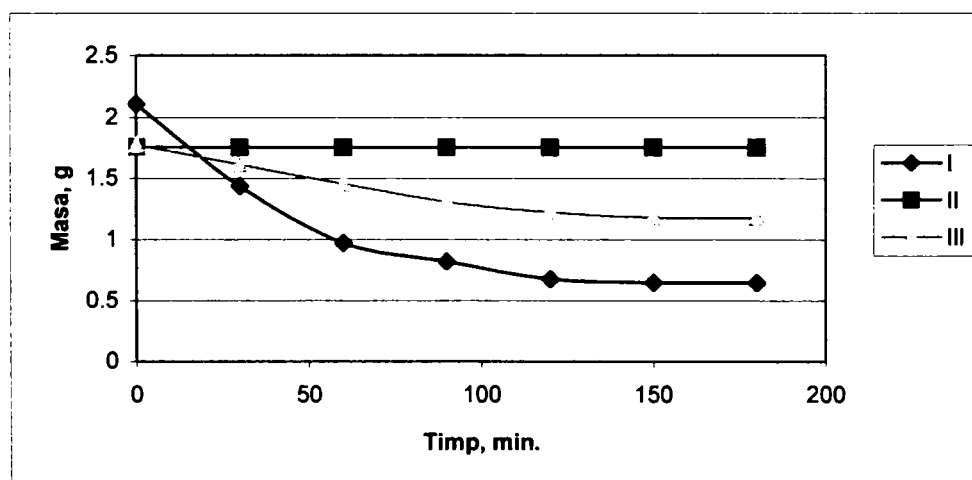


Fig. I. 7. Modificarea în timp a masei celor trei probe supuse analizei gravimetrice

Într-o nouă serie de determinări experimentale s-a urmărit stabilirea cantității de oleină liberă existentă inițial în fluidul magnetic pe bază de toluen (densitatea $\rho_{FM} = 1050 \text{ kg/m}^3$) comparativ cu ferofluid pe bază de benzen având aceeași densitate. Cele trei probe având ca lichid de bază benzenul au fost preparate prin metoda schimbării

lichidului de bază, redispersând succesiv precipitatul magnetic rezultat în urma tratării cu acetonă, pornind de la ferrofluid pe bază de toluen. A fost aleasă varianta redispersării magnetitei în benzen datorită punctului de fierbere mai scăzut (80.1°C) decât al toluenului (110°C) sau al petrolului ($150\div 200^{\circ}\text{C}$), ceea ce implică și evaporarea solventului la o temperatură mai mică (termostatarea etuvei a fost făcută la 85°C), la care și presiunea de vapori a oleinei este scăzută.

În Tabelul I. 8. sunt prezentate valorile presiunii de vapori ale acidului oleic la câteva temperaturi. Presiunea de vapori a fost calculată cu ajutorul ecuației Daubert [91]:

$$P = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T^E\right) \quad (\text{I. 17.})$$

În această ecuație, constantele A, B, C, D și E sunt specifice fiecărei substanțe (pentru acid oleic valorile sunt redată în Tabelul I. 7.), temperatura T este exprimată în K, iar presiunea de vapori rezultă în Pa.

Tabelul I. 7. Constantele ecuației Daubert (I. 17.) pentru acid oleic

A	B	C	D	E
$1.861 \cdot 10^2$	$-2.0315 \cdot 10^4$	$-2.2472 \cdot 10$	$6.1199 \cdot 10^{-6}$	2

Tabelul I. 8. Dependența presiunii de vapori a acidului oleic funcție de temperatură

Temperatura, K	293	353	383	413	633	635
Pa	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^{-2}$	1.34	13.4	$9.9 \cdot 10^4$	$10.4 \cdot 10^4$
mmHg	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$7.4 \cdot 10^2$	$7.8 \cdot 10^2$

În Fig. I. 8. este redată dependența $\lg P = f(T)$ pentru acidul oleic, pe un interval de temperatură apropiat de cel folosit în determinările experimentale.

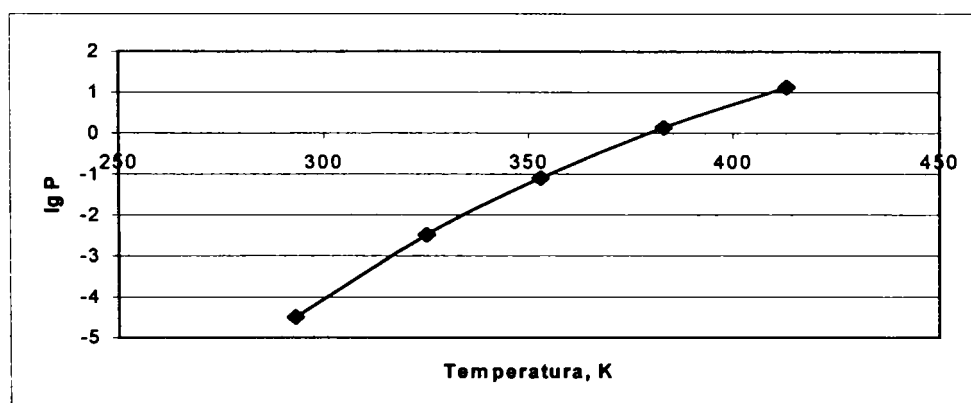


Fig. I. 8. Dependența $\lg P = f(T)$ pentru acid oleic

Se constată că pe intervalul la care s-a realizat evaporarea ($100\div 115^{\circ}\text{C}$), valorile presiunii de vapori sunt scăzute (10^{-2} mmHg), ceea ce conduce la o evaporare neglijabilă a oleinei în raport cu solventul. De asemenea, dependența $\lg P = f(T)$ este ușor nelineară comparativ cu cea redată de ecuațiile Clapeyron și Antoine datorită formei ecuației (I. 17.).

În Fig. I. 9 este prezentată variația masei rezidului în timp pentru cele patru extracte obținute.

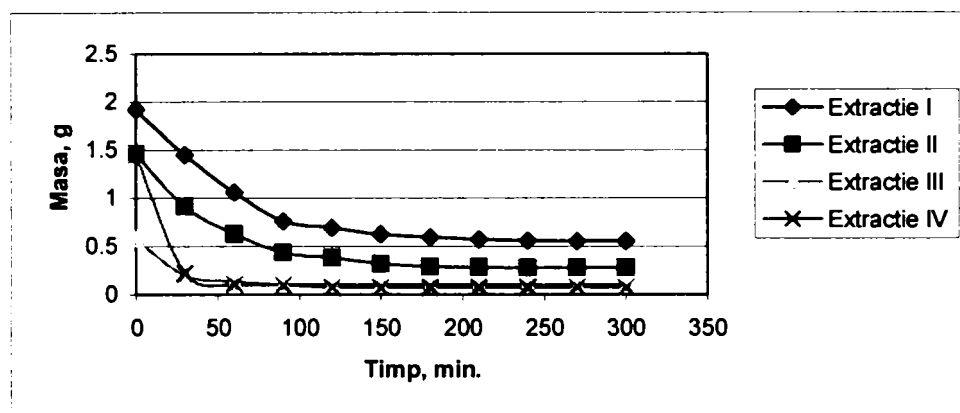


Fig. I. 9. Variația în timp a masei de reziduu conținut în extractele obținute la tratarea cu acetona a unui ferofluid pe bază de benzen, (stabilizant - acid oleic)

În Fig. I. 10 a fost reprezentat procentul cumulat de oleină liberă îndepărtată sub formă de extract din precipitatul magnetic stabilizat (% s-a calculat în raport cu suma celor 4 cantități extrase), în funcție de numărul ciclurilor de extracție.

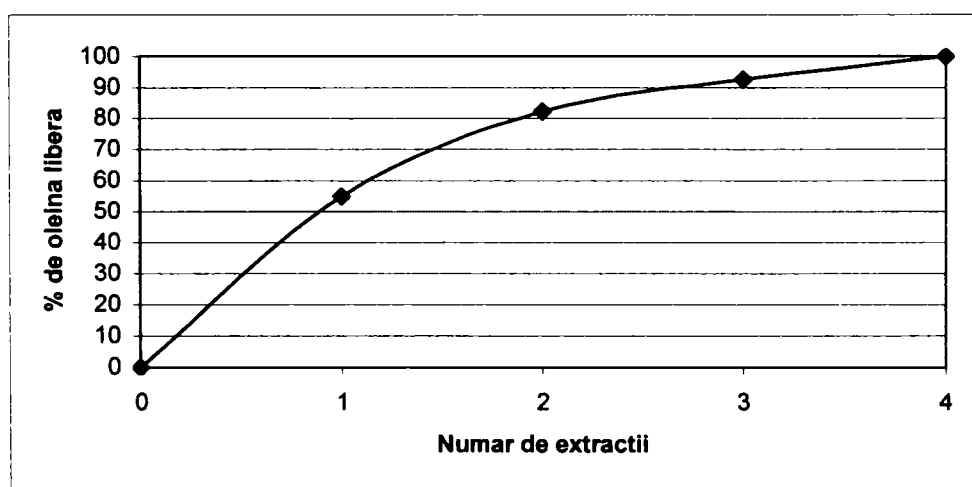


Fig. I. 10. Variația oleinei extrase (cumulat) în funcție de numărul ciclurilor

Din Fig. I. 9 și Fig. I. 10 se constată că atât în cazul redispersării precipitatului în benzen sau în toluen, eliminarea celei mai mari cantități de oleină se realizează după primele extracții, iar valoarea la care se stabilizează masa probei poate fi considerată ca

reprezentând oleina liberă prezentă în extract, după fiecare proces de floclare a magnetitei.

Determinarea experimentală a cantității de agent stabilizant neadsorbit pe particulele de magnetită dintr-un fluid magnetic a fost realizată și pe un ferrofluid pe bază de magnetită stabilizată cu acid elaidic și dispersată în toluen. Prepararea acestuia a fost făcută conform rețetei prezentate în paragraful I. 7. Și în acest caz este necesară dizolvarea la cald a stabilizantului în lichidul de bază dorit pentru a-i asigura o distribuție uniformă pe particule, cu atât mai mult cu cât acidul elaidic se află în stare solidă la temperatura ambiantă.

În primă fază are loc tratarea cu acetonă a fluidului magnetic urmată de agitare și separarea pe magnet. Lichidul colectat se supune distilării recuperative a acetonei și toluenului, iar apoi se introduce în etuva termostată la 115°C. Precipitatul rezultat nu se mai dispersează în toluen pentru a se prepara un alt ferrofluid ci se tratează cu un nou volum de acetonă, lichidul separat fiind supus aceluiași tratament.

În Fig. I. 11 este reprezentată modificarea masei reziduurilor din cele două extracte în funcție de timp. În ambele cazuri volumul de extract supus analizei a fost de 25 cm³.

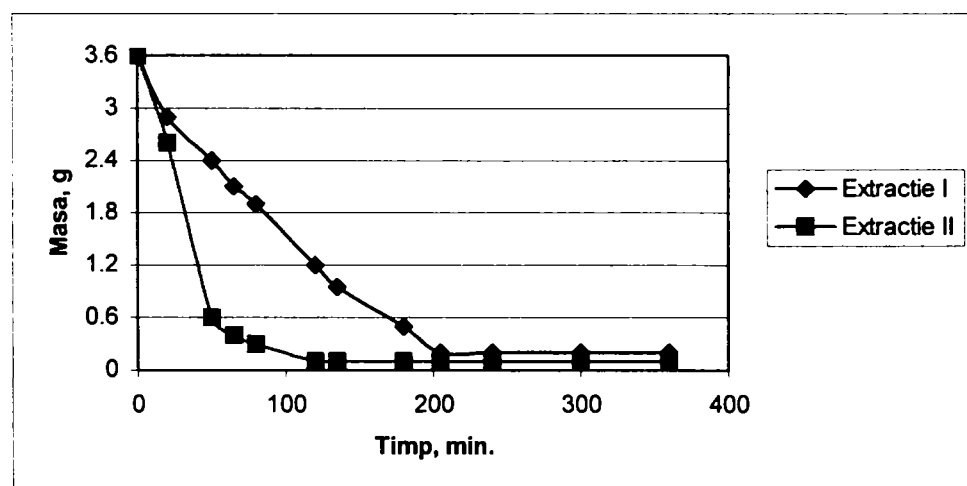


Fig. I. 11. Variația în timp a masei reziduurilor conținute în extractele rezultate la tratarea cu acetonă a unui ferrofluid stabilizat cu acid elaidic

Din această reprezentare se constată diferența mică între cantitatea de acid elaidic neadsorbit existentă în extractul rezultat după prima tratare cu acetonă a ferrofluidului și cea existentă în cel de-al doilea extract. Comparând valorile masei de oleină liberă conținută în extractele I și II rezultate după acetonările ferrofluidului stabilizat cu acid oleic (Fig. I. 5) cu valorile masei de acid elaidic neadsorbit din extractele I și II corespunzătoare (Fig. I. 11), se constată că, în ultimul caz, acestea sunt sensibil mai mici. Acest lucru ar putea sugera

legarea mai puternică a acidului elaidic de particulele magnetice și, implicit, o stabilizare mai eficientă a acestora.

Concluzii:

- Determinarea conținutului de oleină liberă arată faptul că acoperirea particulelor de magnetită cu agent stabilizant este completă, fapt ilustrat de excesul de oleină pus în evidență în cadrul determinărilor experimentale;
- În procesul de floclare se produce o rearanjare a moleculelor de stabilizant în jurul particulelor, fapt ce conduce la apariția unor cantități suplimentare de oleină liberă. De exemplu, pentru extracțiile prezentate în Tabelul I. 6 s-au obținut valorile (% din oleina introdusă inițial la stabilizare) redată în Tabelul I. 9. Acestea au fost obținute știind că s-a pornit de la un volum de 50 cm^3 fluid magnetic având densitatea $\rho_{\text{FM}} = 1070 \text{ kg/m}^3$ și concentrația componentei magnetice $\theta = 0.32 \text{ g Fe}_3\text{O}_4/\text{cm}^3$ ferrofluid. De asemenea, s-a avut în vedere și raportul oleină: magnetită = 1: 4 folosit, conform rețetei, în decursul preparării fluidului.

Tabelul I. 9. Procentul de oleină îndepărtată

Flocularea	% oleină
I	11.3
II	3.9
III	2.1
IV	1.7

Se poate considera că la prima floclare se îndepărtează oleina liberă folosită în exces în procesul de stabilizare.

- După cele 4 operații succesive de floclare-redispersare nu s-a remarcat alterarea caracteristicilor fluidelor magnetice prin apariția unor aglomerate.

I. 4. 2. CARACTERIZAREA PRIN SPECTROSCOPIE DE IR

Adsorbția acidului oleic pe suprafața oxidului de fier poate fi evidențiată prin spectroscopie IR. Pentru identificarea produșilor care pot apărea după interacțiunea magnetitei cu acidul oleic, probele de fluid magnetic au fost tratate mai întâi cu acetonă respectiv toluen. Precipitatul separat a fost folosit pentru determinarea conținutului de Fe^{2+} respectiv Fe^{3+} . S-a procedat la dizolvarea oxizilor de fier bi- și trivalent în acid sulfuric (1:3), în prezența câtorva picături de acid clorhidric, în atmosferă inertă. Din filtrat s-au îndepărtat acetona și toluenul prin evaporare, iar reziduiul organic a fost analizat prin spectroscopie de IR ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).

Spectrul de IR al reziduiului organic conține o bandă intensă la 1710 cm^{-1} corespunzătoare grupei carboxil din acidul oleic liber și o bandă la 1600 cm^{-1} care indică întinderea antisimetrică a grupei COO^- (acidul legat). Intensitatea benzii corespunzătoare grupei COO^- crește simultan cu micșorarea benzii corespunzătoare legăturii duble $\text{C}=\text{O}$ ceea ce arată că grupa carboxil a acidului trece gradat spre forma anionică. Astfel, acidul oleic de la suprafața magnetitei este parțial sub formă liberă și parțial legat prin legături chimice de aceasta. Unele picuri (la 1590 , 1550 și 1510 cm^{-1}) apar și la analiza unui fluid stocat mai mult de 700 de zile, în regiunea de absorbție ν_{COO^-} care aparent corespund unui amestec de carboxilați cu număr diferit de atomi de carbon, apăruti ca urmare a unei oxidări destructive a acidului oleic.

Modificările observate în spectrele IR ale fluidului magnetic respectiv reziduiul organic sunt însoțite de modificarea raportului $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$, cu tendință de creștere a intensității benzii ν_{COO^-} comparativ cu cea corespunzătoare $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ atunci când crește concentrația de Fe^{3+} [92].

Alte studii referitoare la interacțiunea magnetitei cu acidul oleic au demonstrat că reacția de complexare dintre atomul de fier și grupele carboxil ale acidului oleic este caracterizată de obicei de două benzi la 1425 cm^{-1} (ν_{COO^-})_s și 1520 cm^{-1} (ν_{COO^-})_{as}, în timp ce acidul oleic liber este observat în jur de $1700-1750 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)_s. Mai mult, studiile de IR indică prezența a două benzi, 1427 cm^{-1} (ν_{COO^-})_s și 1523 cm^{-1} (ν_{COO^-})_{as} atribuite acidului oleic imobilizat pe suprafața oxidului. Un pic slab la 1720 cm^{-1} a fost atribuit acidului oleic liber [93].

I. 4. 2. 1. Evidențierea oleinei legate și libere prin spectroscopie IR

În cadrul determinărilor experimentale care au urmărit caracterizarea fluidelor magnetice, s-a încercat evidențierea oleinei libere, respectiv, legate conținută de acestea, prin spectroscopie de IR.

Inițial a fost analizată o probă de ferrofluid pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată în toluen, prin spectroscopie de FTIR, utilizând dispozitivul de analizat probe prin reflexie (ATR). Prin suprapunerea spectrului corespunzător fluidului magnetic (1) cu cel al toluenului (2) se constată că, între benzile caracteristice toluenului, apare o bandă de intensitate mică la 1709.59 cm^{-1} (Fig. I.12). După concentrarea succesivă a ferrofluidului prin eliminarea toluenului și analiza probelor se constată o creștere a intensității benzii aflată la 1709.59 cm^{-1} în paralel cu creșterea gradului de concentrare (Fig. I. 13; 1: $c_1 = c_0$, 2: $c_2 = 2c_1$, 3: $c_3 = 4c_1$).

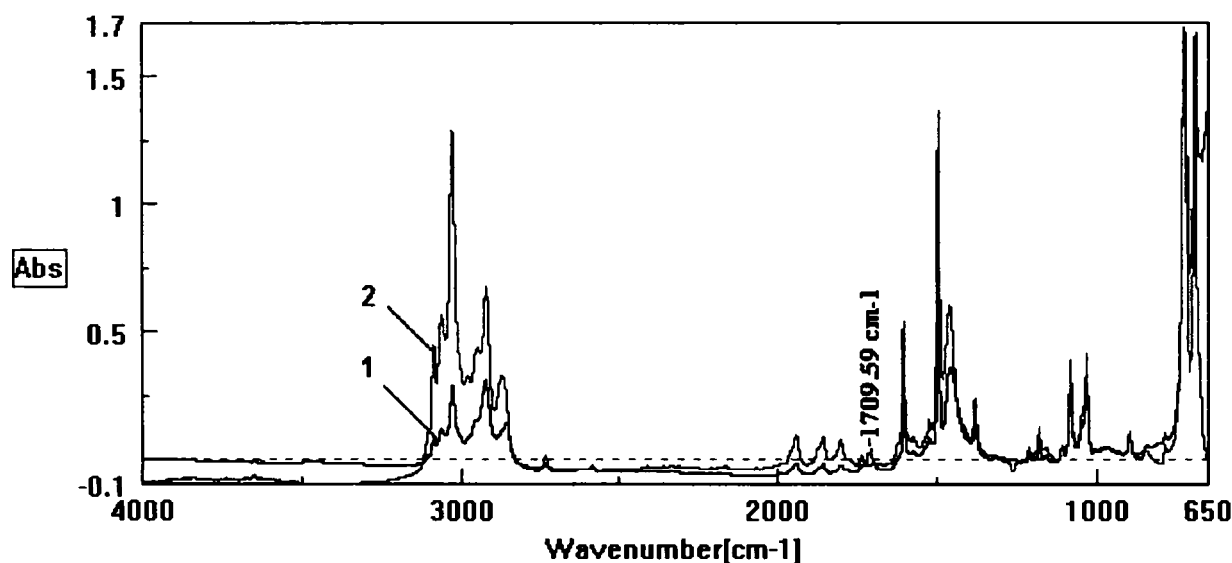


Fig. I. 12. Spectrele IR suprapuse pentru ferrofluid pe bază de toluen (1) și toluen (2)

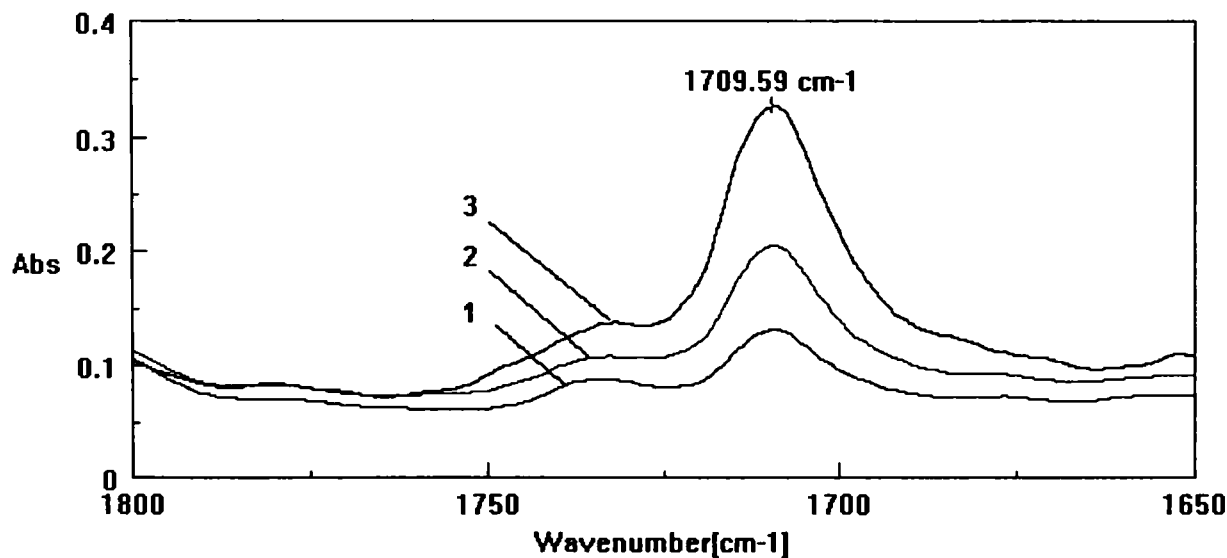


Fig. I. 13. Spectrele de IR pentru ferrofluid pe bază de toluen, la diferite grade de concentrare

Această bandă a fost identificată ca aparținând vibrației de valență a grupei carbonil din oleină, ceea ce demonstrează prezența acesteia în ferrofluid, în concordanță atât cu datele de literatură (paragraful I. 4. 2) cât și cu spectrul de IR al acidului oleic (pag.51 bis).

În continuare, fluidul magnetic analizat a fost tratat cu acetonă în vederea îndepărtării excesului de stabilizant (acid oleic). După floclarea magnetitei și separarea pe magnet au fost studiate cele două faze rezultate: extractul care conține acetonă, toluen și cea mai mare parte din excesul de stabilizant, respectiv, precipitatul magnetic stabilizat.

În cazul extractului, banda de absorbție a grupei carbonil din acetonă (1710.55 cm^{-1}) se suprapune peste banda oleinei fiind imposibilă vizualizarea prin spectroscopie de IR. Totuși, după evaporarea acetonei și a toluenului din extract, reziduul obținut prezintă o bandă largă la 1708.62 cm^{-1} care corespunde grupei carbonil din oleină (Fig. I. 14, curba 4). În aceeași figură se mai află, suprapuse, spectrele IR pentru acetonă (1), oleină (3) și cel corespunzător magnetitei precipitate și uscate în etuvă pentru îndepărtarea acetonei și a toluenului (2). În acest ultim caz se constată existența unei benzi la 1713.44 cm^{-1} corespunzătoare absorbției grupei C=O din oleină, ceea ce demonstrează prezența acesteia în precipitatul magnetic (posibil legată) chiar și după floclarea cu acetonă.

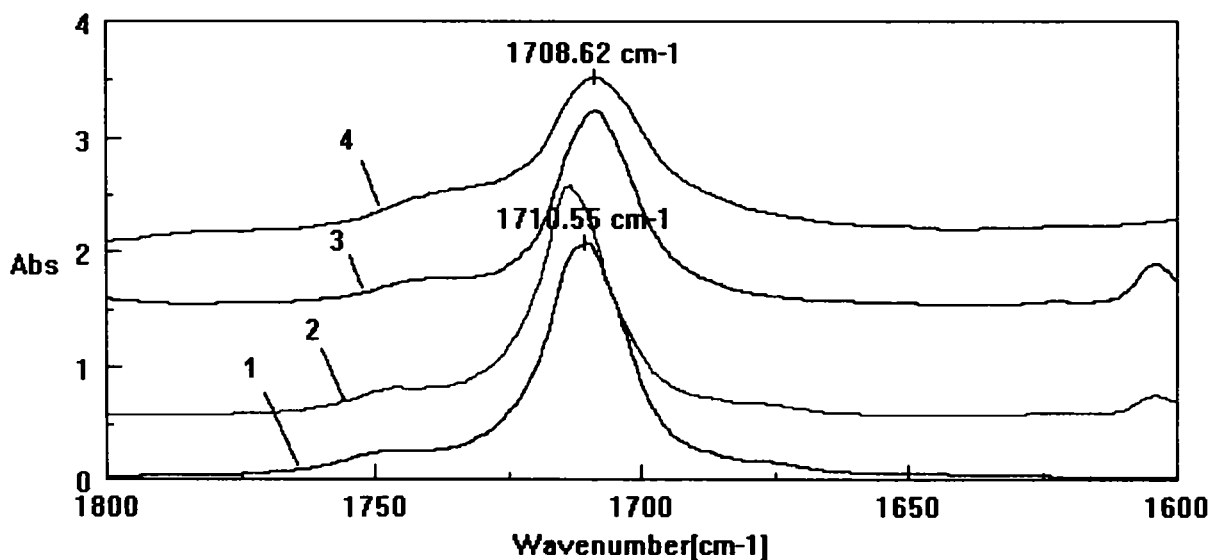
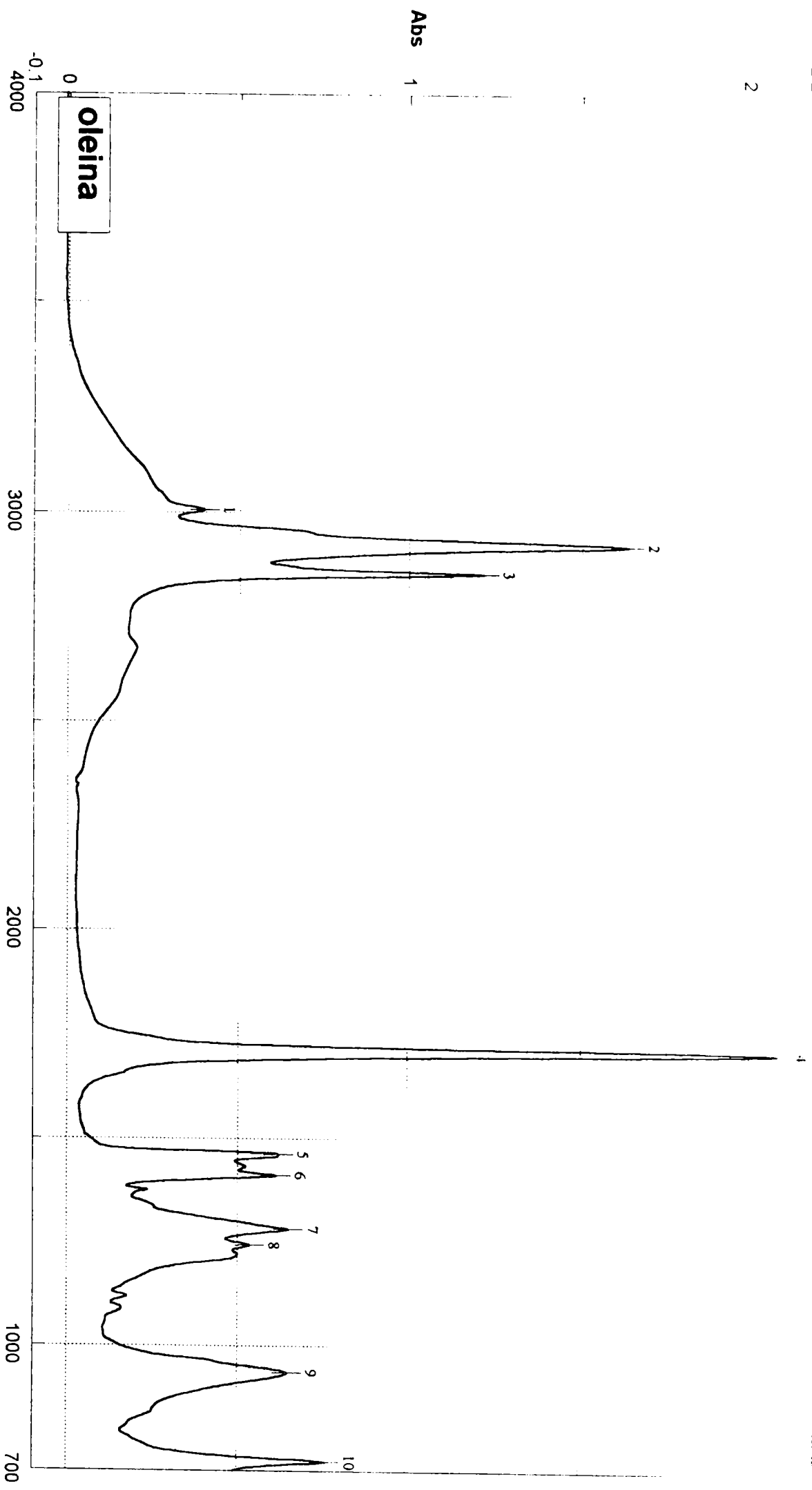


Fig. I. 14. Spectrele IR suprapuse pentru acetonă (1), oleină (3), precipitat magnetic (2) și extract (4)

În scopul identificării unor benzi de absorbție care ar putea demonstra că o parte din oleina folosită la stabilizarea magnetitei se regăsește pe suprafața acesteia și după tratarea cu acetonă, s-au reluat studiile pe un ferrofluid având hexanul ca lichid de bază. Prepararea acestuia s-a realizat prin dispersarea magnetitei uscate (obținută anterior) în hexan, sub agitare, la temperatura de 70°C .



Result of Peak Picking

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1:	3005.52	0.3937	2:	2921.63	1.6355	3:	2853.17	1.2143	4:	1707.66	2.086
5:	1462.74	0.6209	6:	1412.60	0.6133	7:	1284.36	0.6515	8:	1244.83	0.535
9:	935.31	0.6473	10:	722.21	0.7637						

51 bis

BUPT

Din Fig. I. 15 care prezintă spectrele IR suprapuse pentru hexan (1) și fluid magnetic pe bază de hexan (2) se poate observa că fluidul prezintă o bandă de absorbție la 1522.52 cm^{-1} care, conform [93] ar aparține acidului oleic “imobilizat” pe suprafața oxidului, respectiv, un mic umăr la 1714.3 cm^{-1} care ar putea corespunde unui eventual rest de acid oleic liber.

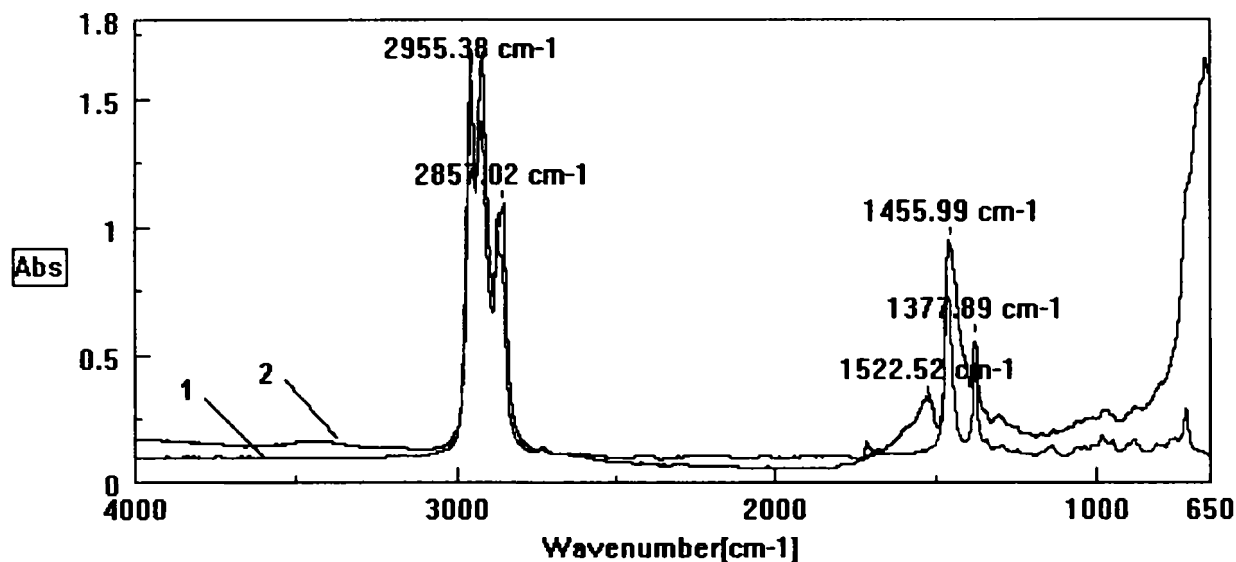


Fig. I. 15. Spectrele IR suprapuse pentru hexan (1) și fluid magnetic pe bază de hexan (2)

Pentru fluidul magnetic pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată în toluen s-au reluat studiile utilizând tehnica de lucru în cuve de 0.023 cm grosime. Și în acest caz a fost observată o bandă de absorbție de intensitate scăzută la 1709.59 cm^{-1} (Fig. I. 16) corespunzătoare grupei carbonil din oleină, fără a fi însă posibilă decelarea altor benzi specifice.

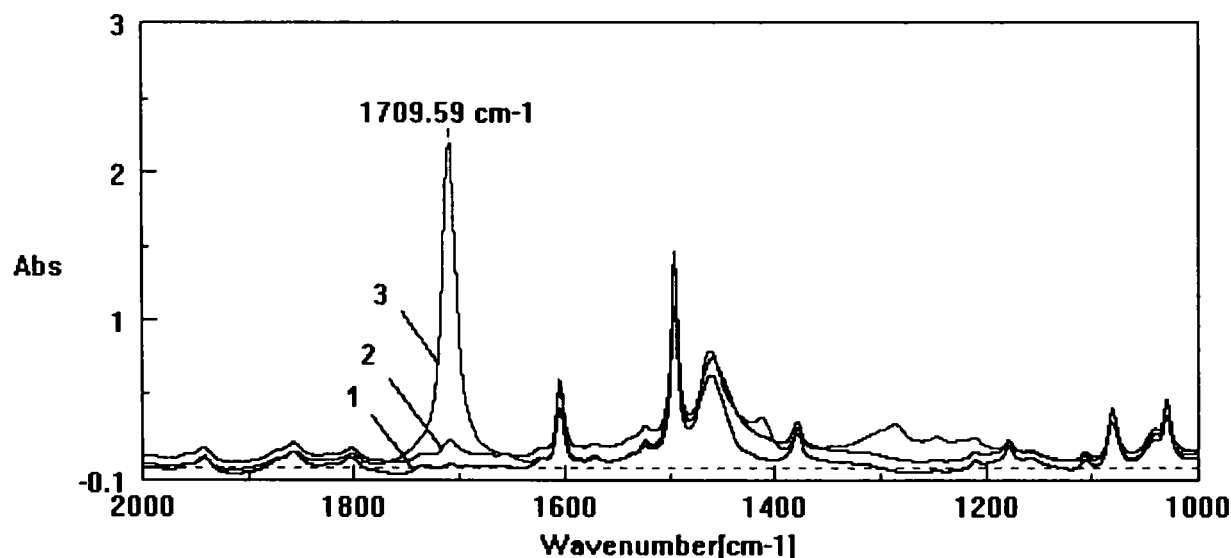


Fig. I. 16. Spectrele IR suprapuse pentru toluen (1), fluid magnetic pe bază de toluen (2) și amestec toluen-oleină (3)

I. 5. PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE

Caracteristicile fizico-chimice ale fluidelor magnetice sunt imprimate de natura mediului de dispersie: apă, hidrocarburi alifaticе și aromatice, hidrocarburi clorurate și fluorurate, uleiuri minerale și siliconice, diesteri ai acizilor organici.

Densitatea este funcție de concentrația particulelor magnetice și de natura lichidului de bază și variază puțin cu temperatura [94].

Dimensiunea particulelor magnetice prezintă importanță deoarece furnizează date cu privire la comportarea probabilă a fluidelor magnetice în condiții de lucru specifice și se determină direct prin micrografie electronică. Un studiu comparativ de micrografie electronică relevă că majoritatea particulelor se găsesc sub formă de agregate, cu un număr de particule constitutive cuprins între 2 și 16, având diametrul între 6 și 9 nm. La ferrofluidul pe bază de apă particulele se asociază mai pronunțat în formațiuni multicomponente, din cauza interacțiunilor mai pregnante în mediul de dispersie polar.

Constanta dielectrică a fluidelor magnetice prezintă în general valori caracteristice lichidelor organice nepolare și variază liniar cu concentrația masică a particulelor de oxizi ai fierului. Rezistivitatea relativă a fluidelor pe bază de magnetită este invers proporțională cu concentrația fluidului [95].

Proprietățile termice depind în special de natura lichidului de dispersie a particulelor coloidale magnetice [96]. Valorile căldurilor specifice și ale coeficienților de dilatare volumică pentru diferite tipuri de ferrofluide sunt redată în tabelul I. 10.

Tabelul I. 10. Proprietăți termice ale ferrofluidelor

Mediu de dispersie	Căldura specifică, J/kg grd	Coeficient de dilatare volumică* x10 ⁵ , grd ⁻¹
Hidrocarburi	1718	109-159
Fluorocarburii	1969	126
Ulei siliconic	3729	90
Apă	4190	21

* la ~ 20°C

Tensiunea superficială condiționează proprietățile de udare și de etalare a ferrofluidelor fiind funcție de natura solventului și a stabilizantului utilizat și variază liniar, direct proporțional cu concentrația de particule magnetice [95]. Valoarea ei este cuprinsă în general între 0.02-0.05 N/m.

Viteza de evaporare reprezintă o caracteristică tehnică de mare importanță fiind hotărâtoare la selectarea ferrofluidelor pentru diferite aplicații și depinde în principal de

natura lichidului de bază. În câmp gravitațional rata de evaporare crește cu creșterea volatilității lichidului de bază. În câmp magnetic uniform are loc o mărire a vitezei de evaporare la toate tipurile de ferrofluide, indiferent de natura mediului de dispersie. Acest fenomen se poate explica printr-un efect de concentrare a ferrofluidului, sub acțiunea combinată a câmpului magnetic și gravitațional, la partea inferioară a coloanei de lichid, ducând la o diluare a concentrației de particule în partea superioară și la interfața lichid-aer (în cazul aplicării câmpului magnetic la partea inferioară a coloanei de fluid magnetic).

Punctul de inflamabilitate al fluidelor magnetice trebuie corelat cu tensiunea de vapori a lichidului de bază. Se constată o creștere a punctului de inflamabilitate cu scăderea cotei părți de lichid de bază. Lichidele magnetice pe bază de lichide cu tensiune de vapori mai scăzută au puncte de inflamabilitate mult mai ridicate [11,97].

Magnetizația de echilibru; superparamagnetism. Particulele dintr-un ferrofluid coloidal, fiecare având propriul moment magnetic \mathbf{m} , sunt similare cu moleculele unui gaz paramagnetic. În absența unui câmp magnetic exterior, particulele sunt orientate la întâmplare, iar fluidul nu are o magnetizație netă. Pentru valori normale ale intensității câmpului, tendința momentelor dipol de a se alinia pe direcția câmpului este parțial împiedecată de agitația termică. Dacă se mărește intensitatea câmpului, particulele se aliniază din ce în ce mai mult pe direcția acestuia. La intensități de câmp foarte mari particulele pot fi complet aliniate, iar magnetizația își atinge valoarea de saturație [6].

Magnetizația M a unui ferrofluid are direcția câmpului aplicat, iar mărimea sa este suma momentelor magnetice ale particulelor suspendate în unitatea de volum de fluid magnetic:

$$\mu_0 \cdot M = n \cdot \bar{m} \quad (\text{I.18.})$$

unde: μ_0 - permeabilitatea vidului, H/m; n – număr de particule magnetice/m³ fluid; \bar{m} - componenta momentului magnetic mediu pentru o particulă, de-a lungul direcției câmpului. În același mod, magnetizația de saturație M_S a ferrofluidului se poate corela cu momentul magnetic m al unei particule individuale conform relației:

$$\mu_0 \cdot M_S = n \cdot m \quad (\text{I. 19.})$$

și cu magnetizația de saturație M_d a solidului magnetic, respectiv fracția volumică Φ a acestuia, după expresia:

$$M_S = \Phi \cdot M_d \quad (\text{I. 20.})$$

Magnetizația ferrofluidelor depinde exclusiv de concentrația particulelor magnetizabile dispersate, dependența fiind liniară pentru orice valoare a câmpului magnetizant, ceea ce denotă lipsa interacțiunilor magnetice dipol-dipol decelabile între particule. Pentru probe de ferrofluid pe bază de petrol, se observă abateri de la liniaritate pentru concentrații mari, ceea ce evidențiază existența unor interacțiuni magnetice, datorate densităților de împachetare ridicate ale particulelor magnetice [98].

Proprietățile magnetice ale magnetitei sunt sensibile la tratamente termice. Încălzirea acesteia în aer conduce la creșterea dimensiunii particulelor și la o conversie gradată la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și apoi la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pe măsura măririi temperaturii ($t < 300^\circ\text{C}$). Conversia completă a magnetitei la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are loc în cazul încălzirii acesteia la temperaturi mai ridicate ($\sim 550^\circ\text{C}$) [99].

Vâscozitatea fluidelor magnetice este influențată de temperatură, interacțiunile dintre particule [100], concentrația (magnetizația), forma și dimensiunea acestora, precum și vâscozitatea lichidului de bază [88]. Această caracteristică nu prezintă inconveniente până la valori ale magnetizației de 600 Gs pentru fluidele pe bază de petrol, respectiv 500 Gs pentru cele pe bază de ulei mineral. Peste aceste valori vâscozitatea crește semnificativ, ducând la limitarea aplicațiilor. Saltul foarte pronunțat al vâscozității la fluidele concentrate se datorează interacțiunilor magnetice dipol-dipol între particule care conduc la un fenomen de asociere, rezultând formațiuni de volum mărit [101,102]. Vâscozitatea ferrofluidelor descrește considerabil cu temperatura, variația fiind mai accentuată la fluidele cu concentrație ridicată. Într-un câmp magnetic exterior, vâscozitatea ferrofluidelor este funcție de mărimea și direcția câmpului [98,102,103].

În absența câmpului magnetic vâscozitatea unei suspensii feromagnetice este mai mare decât cea a lichidului de bază și este însoțită de o creștere a cantității de energie disipată în timpul curgerii vâscoase datorită prezenței particulelor suspendate în lichid.

Necesitatea cunoașterii vâscozității fluidelor magnetice a condus la elaborarea mai multor modele matematice cu aplicabilități mai mult sau mai puțin limitate [6]:

- modelul Einstein (1906, 1911) redă dependența vâscozității ferrofluidului (η) de vâscozitatea lichidului de bază (η_0) și de fracția de solid (Φ). Relația este valabilă doar la valori mici ale concentrației de particule magnetice.

$$\eta / \eta_0 = 1 + \frac{5}{2} \cdot \Phi \quad (\text{I. 21.})$$

- modelul Rosensweig, Nestor și Timmins (1965) este aplicabil în cazul concentrațiilor ridicate de solid magnetic; a, b – constante

$$\eta/\eta_0 = 1/(1 + a \cdot \Phi + b \cdot \Phi^2) \quad (\text{I. 22.})$$

Pentru valori Φ scăzute, forma expresiei (I. 22) devine identică cu (I. 21), iar $a = -5/2$. La o concentrație oarecare Φ_c corespunzătoare împachetării optime a particulelor de formă sferică, raportul η/η_0 tinde la zero iar constanta b devine egală cu $(\frac{5}{2} \cdot \Phi_c - 1) \cdot \Phi_c^{-2}$.

- modelul Vand

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = (2.5 \cdot \Phi + 2.7 \cdot \Phi^2) \cdot (1 - 0.609 \cdot \Phi)^{-1} \quad (\text{I. 23.})$$

Dezavantajul folosirii acestor relații provine din neglijarea polidispersității particulelor. O formulă care ține cont de acest aspect este relația Chong [104]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = [1 + 0.75 \cdot \Phi / (\Phi_m - \Phi)]^2 \quad (\text{I. 24.})$$

unde Φ_m este concentrația finală corespunzătoare împachetării dense a particulelor.

La aplicarea unui câmp magnetic omogen asupra unei probe de fluid supusă unei viteze de deformare, particulele magnetice din fluid tind să rămână aliniată rigid pe direcția câmpului [105]. Dacă vorticitatea fluidului și câmpul magnetic sunt paralele particulele se pot roti liber iar magnetismul nu exercită nici o influență asupra vâscozității, fiind valabilă ecuația stabilită de modelul Einstein. Dacă direcțiile sunt perpendiculare, contribuția componentei magnetice este maximă [6].

Fluidele magnetice pe bază de apă, hidrocarburi, diesteri prezintă un comportament newtonian în absența unui câmp magnetic. Aceleași proprietăți le prezintă lichidele pe bază de hidrocarburi în câmp magnetic, în timp ce fluidele pe bază de apă și diesteri au comportare pseudoplastică (rata de creștere a vâscozității aparente este influențată de mărimea câmpului magnetic și de viteza de deformare). Diferența de afinitate a stabilizantului particulelor magnetice față de lichidul de bază pare a fi unul din motivele pentru care, în prezența câmpului magnetic, fluidele magnetice au comportare reologică diferită, funcție de natura solventului [106].

În absența câmpului magnetic, fluidele pe bază de magnetită au comportare newtoniană [107]. Dependența vâscozității dinamice de concentrația acestora este redată de legea Brinkman-Roscoe:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 - \varphi_g)^{-2.5} \quad (\text{I. 25.})$$

η - vâscozitatea dinamică a fluidului magnetic; η_0 - vâscozitatea dinamică a lichidului de bază, φ_g - concentrația volumică a particulelor coloidale.

În prezența unui câmp magnetic, începând de la valori ale intensității acestuia de $2.4 \cdot 10^4$ A/m, fluidele magnetice au comportare nenewtoniană (plastic Bingham), descrisă de relația:

$$\tau - \tau_0 = \eta \cdot \gamma \quad (\text{I. 26.})$$

Puțin peste $2.4 \cdot 10^4$ A/m, τ_0 lipsește, urmând ca la o creștere în continuare a intensității acesta să crească rapid. Valoarea intensității câmpului la care apare τ_0 depinde în mică măsură de concentrație [107].

Dependența vâscozității limită ($\gamma \rightarrow \infty$) de concentrație, în câmp magnetic intens poate fi descrisă de:

$$\eta(H \rightarrow \infty) = \eta_0 \cdot (1 + 4\varphi_g) \quad (\text{I. 27.})$$

O relație analoagă, pentru particule orientabile (când $B \perp v$ și $B \perp \Omega$, B- inducție magnetică, v-viteza fluidului magnetic, Ω - vorticitate) este:

$$\eta(H \rightarrow \infty) = \eta(H \rightarrow 0) \cdot (1 - \varphi_g)^{-1.5} \quad (\text{I. 28.})$$

Utilizând analiza dimensională, Rosensweig a prezis vâscozitatea unui fluid magnetic pe bază de diesteri în prezența câmpului magnetic. El a arătat că dependența de câmp a vâscozității poate fi descrisă de raportul $\frac{\gamma \cdot \eta_0}{M \cdot H}$ (raportul între efectul hidrodinamic și cel magnetic).

γ - viteza de deformare, η_0 - vâscozitatea lichidului de bază, M- magnetizația fluidului magnetic, H- intensitatea câmpului magnetic.

Dacă raportul este cuprins între 10^{-6} și 10^{-4} , vâscozitatea fluidului depinde de câmp. Pentru rapoarte peste 10^{-4} și sub 10^{-6} (ex. în cazul unui câmp foarte intens) vâscozitatea fluidului magnetic e independentă de câmpul aplicat.

Deoarece în aceste fluide magnetice densitatea numerică a particulelor este foarte ridicată, interacțiunile magnetice tip dipol între particule pot cauza formarea structurilor, ceea ce poate conduce la o comportare tixotropică a acestora [108].

I. 6. APLICAȚII ALE FLUIDELOR MAGNETICE

Majoritatea aplicațiilor curente ale ferrofluidelor se bazează pe posibilitatea de a poziționa și controla magnetic materialele magnetice prin crearea unui câmp magnetic, de distribuție potrivită a fluxului [11]. Fluidele magnetice au fost preparate pentru prima dată în anul 1960 la NASA, în cadrul cercetărilor de tehnologie spațială, pentru a pune la punct un sistem de curgere controlată a combustibililor fluizi în condiții de imponderabilitate.

I. 6. 1. APLICAȚII ÎN TEHNICĂ

I. 6. 1. 1. Etanșarea dinamică cu ferrofluide

Ferrofluidele oferă posibilitatea înlocuirii forțelor centrifuge din etanșoarele centrifugale cu forțe magnetice, realizându-se astfel etanșoarele ferrofluidice. Într-un etanșor ferrofluidic un câmp magnetic poziționează ferrofluidul în golul dintre suprafețele elementelor mobile și elementelor staționare [3]. Forțele magnetice fiind independente de viteza de rotație, etanșoarele ferrofluidice oferă o etanșeitate perfectă de la viteză zero la aproape orice viteză [11,109]. Se pot realiza ermetizări fără scăpări la turații ale arborelui de la zero la câteva zeci de mii de rotații pe minut, atât la vid ($\sim 10^{-6}$ mmHg) cât și la presiune (~ 20 atm) [110,111].

Performanțele unei etanșări magnetofluidice depind în cea mai mare măsură de proprietățile fizico-chimice ale fluidului magnetic utilizat. În mod curent se lucrează cu fluide magnetice având particule de magnetită, la care magnetizația de saturație variază între 100 și 120 kA/m, caracterizate de volatilități și vâscozități cât mai mici [112].

Un etanșor ferrofluidic tipic este alcătuit dintr-un ansamblu de trepte etanșoare, fiecare fiind capabilă de a rezista la o diferență de presiune de câteva atmosfere. Treptele etanșoare sunt inele de ferrofluid determinate de structura de focalizare magnetică, realizată fie pe piesele polare ale magnetului permanent, încorporate în carcasa staționară, fie pe axul rotitor [11,113]. S-a studiat de asemenea și un mecanism de etanșare cu autoinjectarea

fluidului magnetic, la care fluidul este "capturat" la capetele dispozitivului înainte asamblării acestuia [114].

O parte din aplicațiile etanșoarelor ferrofluidice pot fi schematizate astfel:

- în tehnica vidului, la manipularea în camerele de sudură cu jet de plasmă, la etanșarea pompelor și motoarelor, la sistemele de obturare și la transmisiile planetare, la detectoarele de radiații din camerele vidate [115-117];
- în industria metalurgică la sistemele de creștere a cristalelor, permițând translarea etanșată a axului de tragere a cristalelor, în instalațiile de topire și turnare în vid [116];
- în tehnica nucleară, la acceleratoarele de particule sau detectoarele de radiații;
- în industriile chimică, alimentară, farmaceutică previn procesele de amestecare și contaminare [115];
- în electrotehnică la etanșarea întrerupătoarelor, potențioanelor, motoarelor electrice;
- în tehnica laser pentru prelungirea vieții ferestrelor laserilor sau chiar utilizarea ferrofluidelor ca ferestre sau diafragme pentru laserii de înaltă putere [11].

I. 6. 1. 2. Lagărele ferrofluidice și lubrifierea ferrofluidică

Construcția de lagăre și tehnica lubrifierii exploatează și ele posibilitatea de poziționare a ferrofluidelor în câmpuri magnetice de structură potrivită.

Funcția de lubrifiere a ferrofluidelor a fost făcută posibilă odată cu realizarea de suspensii magnetice ultrastabile în mai multe sortimente de uleiuri [11]. Lubrifierea reprezintă o tehnică inedită, oferind posibilitatea poziționării ferrofluidului exact în locul unde se impune procesul de lubrifiere [110,118]. Este aplicabilă în cazul lubrifierii rulmenților, pinioanelor și a ansamblelor osie-bucșe ale mașinilor ce lucrează în condiții grele.

I. 6. 1. 3. Amortizarea cu sisteme ferrofluidice

Principalul scop al amortizării este realizarea unei forțe de frânare proporțională cu viteza relativă a unor componente în mișcare. Amortizoarele ferrofluidice au avantajul că nu posedă componente supuse uzurii mecanice, pot funcționa practic nelimitat, fără întreținere și nu necesită consum de energie [109,110,119]. Ferrofluidele pot fi folosite și în construcția aparatelor de măsură, în scopul prevenirii oscilațiilor elementelor mobile [120].

I. 6. 1. 4. Aparate de măsură, traductoare și senzori

Aplicațiile din acest domeniu pot fi împărțite în trei grupe:

- fluidul magnetic este acționat prima dată pe cale nemagnetică, urmând apoi să fie determinat magnetic. În această clasă sunt incluse traductoarele de presiune [121-123] și clinometrele magnetofluidice [121];
- fluidul magnetic este poziționat magnetic și îndeplinește o funcție bazată pe proprietățile secundare. Aici pot fi amintite traductoarele electroacustice, aparatele de măsură, senzorii magnetooptici, tehnicile de vizualizare a structurilor magnetice [121], accelerometre ferrofluidice [11,109,121];
- fluidul magnetic este poziționat magnetic iar mișcarea acestuia este indusă de un câmp magnetic. Sunt incluse aici tehnicile de afișaj precum și utilizarea ferrofluidelor ca substanțe de contrast în medicină și biologie [121].

Tot în această clasă mai pot fi incluse traductoarele de accelerație și vibrații [124], limitatorul de vibrații cu fluid magnetic, senzorul magnetofluidic pentru controlul calității în procese de preparare [125].

I. 6. 1. 5. Separarea magnetodensimetrică [126-128]

Se bazează pe efectul de levitație a corpurilor nemagnetice sau slab magnetice în ferrofluide, sub acțiunea unui câmp magnetic exterior [110]. Valoarea unghiului dintre gradientul câmpului magnetic și direcția accelerației gravitaționale permite diverse metode de separare numite generic magnetohidrostatice [129]. Levitația de ordinul I este dată de forțele care apar atunci când un corp de natură nemagnetică este scufundat într-un ferrofluid aflat în prezența unui câmp magnetic neuniform. Separatoarele densitometrice cu fluid magnetic se bazează pe posibilitatea de modificare continuă, între limite largi, a forței de levitație magnetofluidică de ordinul I, atât prin magnetizația lichidului, cât și prin intensitatea și gradientul câmpului magnetic din întrefier [130].

Separările efective au fost efectuate asupra unor amestecuri de granule din plumb, bismut, cupru, zinc, staniu, aluminiu, sticlă, având dimensiunile cuprinse între 2-10 mm. Granulele pot proveni din deșeuri electrotehnice [131], din amestecurile diferitelor aliaje cu sticla. Această metodă se pretează la separarea mineralelor utile (cuart de PbS), recuperarea titanului din deșeuri cu 0.56% TiO₂ [129].

I. 6. 1. 6. Intensificarea transferului de căldură la fluide magnetice

Fluidele magnetice se pot realiza pe baza unor compuși cu bune proprietăți de purtători de căldură astfel încât componenta magnetică să imprime proprietăți suplimentare favorabile transferului de căldură (posibilități de acționare sub influența câmpului magnetic, alături de intensificarea absorbției radiațiilor).

Intensificarea transferului de căldură este determinată de mărirea turbulenței produsă prin creșterea vitezei, utilizarea agitării mecanice sau a pulsațiilor. În cazul fluidelor magnetice mărirea turbulenței se poate realiza prin utilizarea unor pulsații ca urmare a modificării câmpului electromagnetic de o frecvență dată [132].

În acest sens s-a urmărit mărirea coeficienților de transfer termic ce apar la încălzirea fluidelor magnetice în contact cu o suprafață caldă, în prezența unor pulsații realizate prin intermediul unui electromagnet în al cărui câmp magnetic a fost plasat sistemul încălzitor. Dacă câmpul magnetic este variabil în timp, grupuri locale din fluidul magnetic vor efectua mișcări de oscilație și de rotație, ceea ce conduce la reducerea grosimii stratului limită și îmbunătățirea transferului de căldură, valorile cele mai bune obținându-se pentru frecvența de 30Hz.

I. 6. 1. 7. Alte aplicații în tehnică

Ferofluidele și câmpul magnetic permit finisări uniforme ale sticlelor borosilicice; în prezența câmpului magnetic rata de îndepărtare este constantă, se obțin suprafețe uniforme, iar valoarea minimă a rugozităților este 0.1 μm ; în absența câmpului, rata de îndepărtare scade cu timpul de șlefuire, iar suprafețele prezintă un număr mare de zgârieturi [133].

Fluide magnetice abrazive și un polizor flotant s-au folosit la șlefuirea tablelor de oțel inoxidabil. În acest caz: a) rata de îndepărtare este de trei ori mai mare decât la polizarea tradițională și crește cu intensitatea câmpului magnetic; b) rugozitatea obținută este similară cu cea a metodei clasice; c) diferența ratei de îndepărtare la utilizarea ferofluidelor respectiv a apei crește cu concentrația granulelor abrazive [134].

Pentru finisarea interioară a țevelor ramificate și de diametru mic se utilizează două tipuri de polizări cu fluid magnetic: cu bile rotative sau cu bile oscilante; în cazul primului procedeu se obține o rată de îndepărtare de 20 $\mu\text{m}/\text{min}$, abrazivul utilizat fiind SiC [135].

A fost construit un senzor de presiune ce conține o membrană de fluid magnetic, având o sensibilitate extrem de mare (10^{-2} Pa) și o curbă de calibrare liniară; membrana ferrofluidică acționează ca o valvă de siguranță fără modificarea curbei de calibrare. Măsurarea presiunilor scăzute este limitată de tensiunea de vapori a lichidului de bază, iar cea pentru valori mari este determinată de compresibilitatea ferrofluidului. Comportarea acestui senzor permite măsurări dinamice și la frecvențe mai mari de 100 Hz [136].

Ferofluidurile și un câmp magnetic pot fi folosite pentru recuperarea unor fluide (petrol, bitumuri etc) din unele medii poroase [137] și ca agenți de udare care se adsorb selectiv pe suprafețele materialelor pentru a le modifica anumite proprietăți. Procesul de adsorbție al ferofluidurilor se bazează pe principii similare celui de adsorbție a agenților de flotație [138].

Fluidele magnetice se întâlnesc și în traductoarele inductive folosite în diverse aplicații: măsurarea și controlul distribuțiilor presiunii în profile aerodinamice, a debitelor volumice mici și foarte mici, a gradului de porozitate al pieselor turnate [139].

Lichidele magnetice își pot găsi aplicații și în: a) separarea minereurilor și a amestecurilor de solide pe baza densităților de masă diferite [140]; b) operații de transfer de căldură și de masă (în special procese de extracție); c) reducerea frânărilor pentru controlul regulat al mișcării fluidului; d) fluidizarea particulelor nemagnetice în prezența unui câmp magnetic uniform [71].

Ferofluidurile sunt utilizate și în procese de separare. Se pot folosi lichide concentrate sau magnetită stabilizată dar nedispersată pentru extracția unor fracțiuni petroliere din ape reziduale [141]. Acestea se pun în contact cu mediul apos impurificat, iar sistemul format se supune acțiunii unui câmp magnetic. Funcție de densitatea fazelor și de direcția câmpului se produce separarea eficientă a fazelor. S-a studiat și posibilitatea folosirii fluidelor la decontaminarea apelor radioactive.

I. 6. 2. APLICAȚII ÎN BIOLOGIE

Suplimentarea mediilor de cultură cu ferofluiduri ca și orientarea particulelor de magnetită și/sau a fierului chelat într-un câmp electromagnetic conduc la o intensificare a ritmului de creștere și/sau la modificarea procesului de organogeneză. Efectul acestora depinde de compoziție (mai ales de raportul Fe(II):Fe(III)), de lichidul de bază, de genotipul analizat, de vârstă și activitatea biologică [142].

Implicarea ferrofluidelor în amplificarea efectului fitohormonal sau în suplinirea acestuia a fost demonstrată în diferite experimente efectuate la: *Chrysanthemum hortorum*, *Ipomaea batatas*, *Mammillaria duwei*. Dezvoltarea *Mammillariei duwei*, replantată într-un mediu de cultură suplimentat cu ferrofluid îmbunătățește ritmul de creștere al tulpinii și rădăcinilor și asigură o dezvoltare echilibrată a tulpinii [143]. În cazul tulpinilor de *Mammillaria duwei*, câmpul geomagnetic dublu stimulează ritmul de creștere, dezvoltarea fiind mai precoce cu 20-30 zile față de cazul suplimentării cu hormoni de creștere. Suplimentarea mediului cu ferrofluid pe bază de acid oleic și $\text{Fe(II):Fe(III)} = 1:2$, în câmp geomagnetic natural, favorizează creșterea în timp ce fluidele pe bază de petrol cu $\text{Fe(II):Fe(III)} = 1:1$ o inhibă. Dezvoltarea *Droserei rotundifolia* este stimulată de adaosul de ferrofluid pe bază de acid oleic cu $\text{Fe(II):Fe(III)} = 4:1$ și defavorizată de fluidele cu petrol și $\text{Fe(II):Fe(III)} = 1:1$, în câmp geomagnetic dublu și/sau natural [144].

Efectele radioprotectoare ale ferrofluidelor s-au studiat pe semințe germinate de *Nigella damascena*. La iradiere, în prezența unui fluid pe bază de petrol sau a unui ferrofluid complex cu acid oleic, acestea reduc aberațiile cromozomiale și inițiază fenomenul de regenerare (vindecare) [143].

Pentru speciile cu ritm de creștere foarte lent (*Aztekium ritteri*, 1mm/an), în vederea accelerării acestuia s-a trecut la cultura in vitro. Plantulele neoformate in vitro au fost transferate pe un mediu suplimentat cu ferrofluid pe bază de acid oleic, în vederea înrădăcinării. Diferențele în ritmul de creștere devin semnificative după 70 zile. După 100 zile, plantulele ce au avut inițial 3 mm în diametru și 2 mm în înălțime au ajuns la valori ale diametrului de 6.3 ± 0.5 mm și ale înălțimii de 5.1 ± 0.2 mm, comparativ cu cele fără fluid magnetic (4.5 ± 0.2 mm, respectiv 3.5 ± 0.3 mm). După 100 zile, procesul de înrădăcinare a fost de 83% pentru 30 mg/l ferrofluid și 100% pentru 1380 mg/l. Numărul de rădăcini/plantă a fost mai mare în mediul cu concentrație mai mică de fluid (7.5 ± 0.5 rădăcini/plantă) comparativ cu 5.8 ± 0.3 rădăcini/plantă la concentrații mari [145]. Rezultate similare au fost obținute și în cazul speciei *Drosera rotundifolia* [146].

Procesele de organogeneză sunt favorizate și ele de prezența fluidelor magnetice în mediile de cultură, rezultatul orientării particulelor de magnetită în câmp electromagnetic fiind dependent de tipul fluidului. Cele mai bune rezultate au fost înregistrate la utilizarea unui fluid complex ($\text{Mn:Zn:Fe(III)} = 0.2 : 0.3 : 1.0$) respectiv 75% înmugurire după 75 zile, 3.3 ± 0.4 muguri/plantulă. Orientarea spre sud a particulelor de magnetită stimulează

procesul de organogeneză, în timp ce orientarea spre nord produce o inhibare totală sau parțială funcție de tipul fluidului.

S-a înregistrat și un efect remanent al ferrofluidelor, după transferul plantulelor neoformate in vitro în alte medii de cultură (fără hormoni și fluid magnetic). Acest fenomen se datorează, probabil, modificării ireversibile a activității metabolice a plantulelor [147].

S-au studiat și efectele ferrofluidelor in vivo asupra plantelor de tutun [148] în condiții de hipogravitație, precum și a celor de mac [149]. Efectul acestora a fost favorabil la concentrații ridicate de particule magnetice ($15 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$).

Ferofluidelor combinate cu alte substanțe (citochine cu nucleu purinice, gibereline, etilenă, procaine) prezintă diverse efecte: mărirea conținutului de proteine, stimularea creșterii mugurilor, stimularea sintezei proteinelor [150], a germinației, maturizarea fructelor. Utilizarea emulsiilor multiple cu conținut de ferofluid la suplimentarea mediilor de cultură poate prezenta efecte pozitive în ritmul de creștere, procesele de organogeneză sau în activitatea metabolică datorită faptului că permit solubilizarea selectivă a diferitelor ingrediente (sucroză, vitamine, stimulatori de creștere etc) [151].

I. 6. 3. APLICAȚII ÎN MEDICINĂ

Complecșii fierului cu dextranul sunt utilizați în tratamentul deficienței fierului. În această formă, fierul este relativ netoxic și are abilitatea legării medicamentelor și direcționarea lor spre organul bolnav. Particulele de magnetită pot fi folosite și ca purtători de medicamente. Este posibilă legarea și încapsularea proteinelor și medicamentelor fără pierderea activității lor biologice, urmată de eliberarea lor, de exemplu sub acțiunea căldurii. Aceste sisteme magnetice pot fi folosite în tratamentul trombozelor coronariene și în ocлюзиile arteriale periferice sau la localizarea chemoterapiei (melanoame periferice, sarcomuri ale țesuturilor) [152,153].

Expunerea țesuturilor canceroase la temperaturi ridicate ($> 42 \text{ }^\circ\text{C}$) reduce în general viabilitatea celulelor canceroase și crește sensibilitatea la radiații și la chemoterapie. Această metodă, denumită hipertermie, se bazează pe utilizarea suspensiilor magnetice în scopul absorbției selective a energiei radiațiilor electromagnetice de înaltă frecvență. În acest scop s-a studiat posibilitatea utilizării oxizilor de fier coloidal, superparamagnetic, stabiliți cu dextran [154,155] S-a preferat însă magnetita datorită biocompatibilității sale.

Particulele feromagnetice pot fi folosite pentru concentrarea celulelor de *Mycobacterium tuberculosis* din probe de spută, intensificând sensibilitatea bacterioscopiei microscopice fluorescente. Utilizarea hidrosolului îmbunătățește sensibilitatea identificării rapide a bacteriei cu 83% față de tehnica standard, eficiența identificării fiind cu 29.4% mai bună decât la metoda de lungă durată [156].

O posibilă aplicație a ferrofluidelor este folosirea lor în cazul pacienților cu diferite tipuri de fistula. Canalul acesteia a fost închis prin injectarea unei compoziții ferrofluid-medicament și fixarea ei cu un magnet inelar [154]. Suspensiile magnetice pot fi folosite și pentru obturarea selectivă a vaselor sanguine din organele sau țesuturile afectate de tumori, în vederea necrozării acestora.

S-a studiat efectul pe care îl prezintă ferrofluidele asupra vindecării leziunilor pielii și cicatrizării acestora, în cazul cailor, porcilor guinea și a câinilor. Cu ferrofluide procesul de vindecare începe mai rapid; după 6 zile începe regenerarea țesutului conjunctiv și o reconstituire rapidă a celulelor epidermice; după 9 zile regenerarea pielii a fost finalizată, aceasta căpătând un aspect normal. Leziunile tratate cu *Manis pulvis* s-au vindecat după 12 zile [157].

Particulele superparamagnetice se pot folosi și ca agenți de contrast în rezonanța magnetică nucleară. Se aplică la vizualizări ale ficatului, tractului gastrointestinal și genitourinar sau în detectarea tumorilor de mici dimensiuni [158].

Ferrofluidelor mai pot fi folosite în bioseparări, la purificarea materialelor biologice sau în identificarea cantităților foarte mici de organisme, celule sau material genomic. Biosepararea prin tehnici magnetice se referă la: limfocite umane, celule tumorale, endoteliale, plasmatică sau cele din măduva spinării [159].

Magnetoproteolipozomii, obținuți prin "îmbrăcarea" particulelor de magnetită cu un strat dublu de fosfolipide, au fost folosiți la membranele enzimatică purificate în bioreactoare controlate magnetic. La temperaturi de până la 60°C, enzimele fixate pe magnetoproteolipozomi par a fi mai rezistente la tratamentele termice.

A fost construit și un dispozitiv pe bază de fluid magnetic pentru un aparat ventricular, care permite o dimensiune mai mică a pompelor de sânge și în același timp o creștere a eficienței sale. Acesta intră în componența diferitelor tipuri de stimulatori cardiace. Aparatul constă din miezuri de fier și bobine de excitație care împreună formează un circuit magnetic, cu un întrefier în care se găsește fluid magnetic. Fluidul utilizat trebuie să aibă o magnetizație de saturație ridicată [160].

I. 7. OBȚINEREA FLUIDELOR MAGNETICE

I. 7. 1. GENERALITĂȚI

Ferofluidelor utilizate la prepararea emulsiilor magnetice simple sau multiple precum și la alte determinări experimentale conțin magnetită stabilizată cu acid oleic/acid elaidic și dispersată în diferite lichide de bază. Uzual, s-au folosit ca medii de dispersie petrolul și toluenul datorită proprietăților fizico-chimice prezentate.

Schema de principiu după care se realizează prepararea unui fluid magnetic este redată în Figura I. 17.

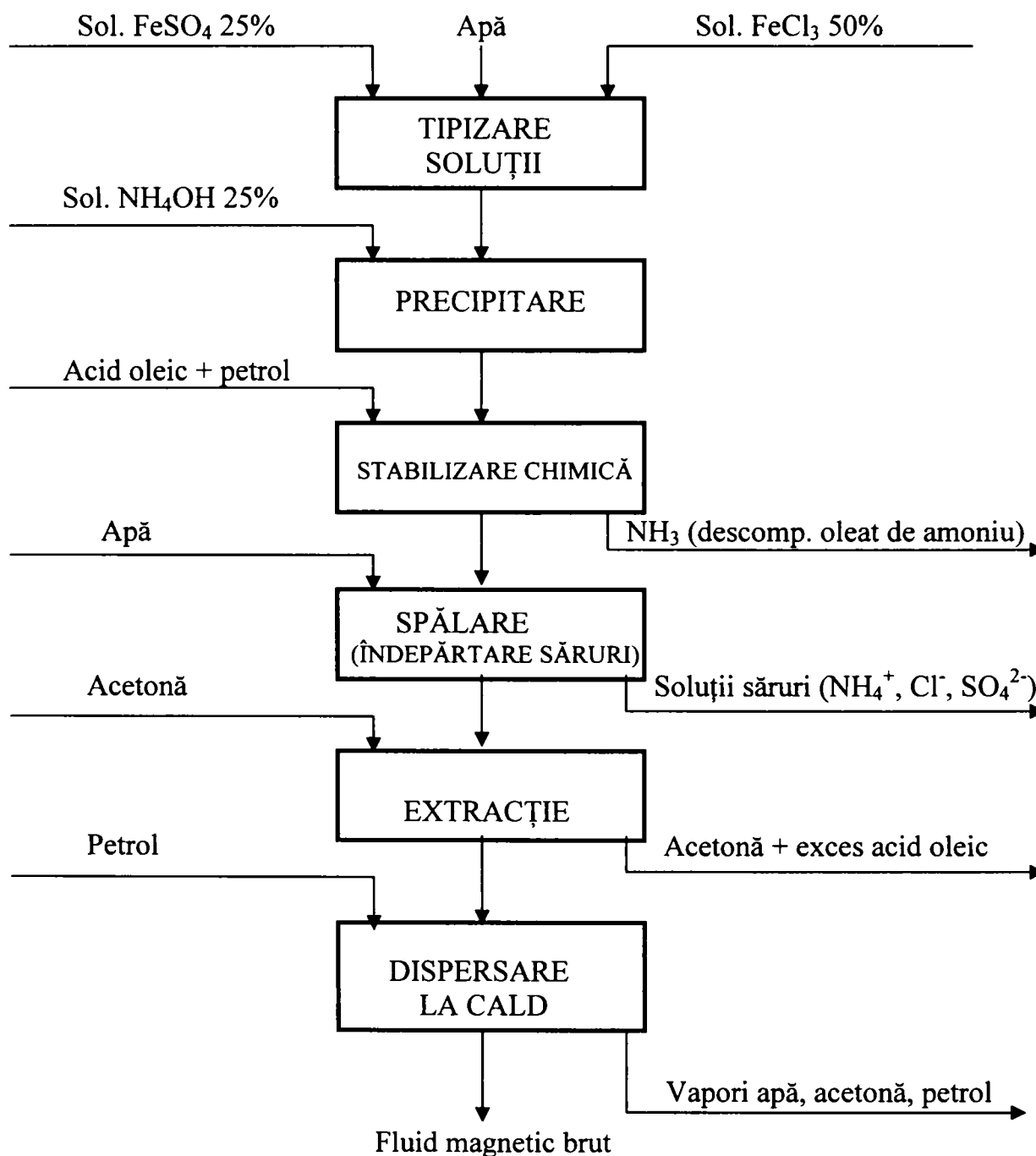


Fig. I. 17. Fazele procesului de obținere a fluidelor magnetice

I. 7. 2. OBȚINEREA ȘI STABILIZAREA MAGNETITEI

Prepararea fluidului magnetic pornește de la obținerea magnetitei prin precipitare din soluții bi- și trivalente de fier în prezența unei baze aflate în exces. Astfel, în vasul de reacție plasat într-o baie de încălzire cu etilenglicol, se adaugă, sub agitare moderată, soluție apoasă FeSO_4 25% și soluție apoasă FeCl_3 50%, raportul între ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} fiind cel stoichiometric (1:2). S-a urmărit evoluția temperaturii în decursul procesului de preparare, dependența acesteia de timp fiind redată în Fig. I. 18. Amestecul obținut se încălzește (segmentele AB și BC), iar în jurul temperaturii de 65°C se adaugă soluție de NH_4OH 25%, într-un exces de 50% comparativ cu valoarea stoichiometrică, sub agitare intensă. După finalizarea adăugării soluției de hidroxid alcalin se observă o creștere mai rapidă a temperaturii masei de reacție, procesul fiind exoterm (palierul CD).

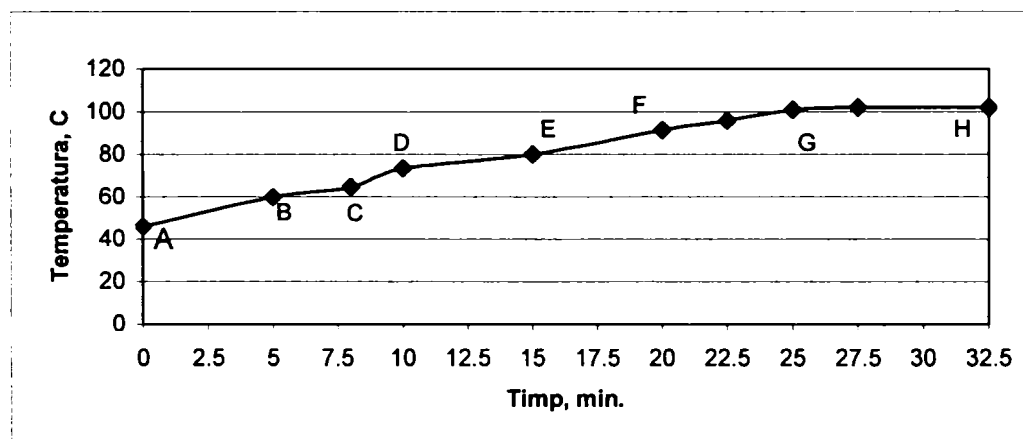
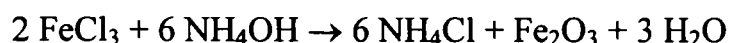
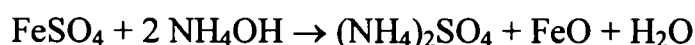
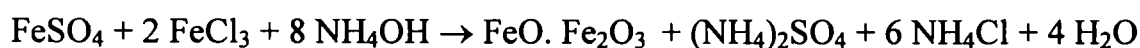


Fig. I. 18. Variația temperaturii în timpul procesului de preparare

Procesul de precipitare decurge conform următoarelor reacții:



procesul global putând fi redat sub forma:



Pentru a limita creșterea particulelor, stabilizarea a fost realizată cu amestec acid oleic- petrol sau acid oleic – toluen, preîncălzit la $80 \div 90^\circ\text{C}$. Cantitatea de acid oleic folosit ca stabilizant se calculează funcție de masa de magnetită ce urmează a fi obținută, de obicei, stabilizantul reprezentând 25% din cantitatea stoichiometrică de magnetită. Se preferă solubilizarea acidului oleic în lichidul de bază preconizat pentru a asigura

micșorarea vâscozității și astfel o mai bună dispunere a stabilizantului pe suprafața particulelor de magnetită, impurificarea fiind minimă.

În urma adăugării acidului oleic se formează oleatul de amoniu, care prin încălzire ($t_{\max.} = 102^{\circ}\text{C}$) se descompune (palierul GH) și astfel, magnetita stabilizată se separă de faza apoasă sub forma unui aglomerat lipicios (“gumă magnetică”). Dacă s-ar folosi la precipitare NaOH, descompunerea oleatului de sodiu format ar necesita o temperatură de descompunere mai mare, fiind preferată, din acest motiv, varianta cu NH_4OH .

I. 7. 3. PURIFICAREA MAGNETITEI STABILIZATE

Magnetita stabilizată brută obținută anterior poate să înglobeze ionii rezultați în procesul de precipitare (Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , oleină liberă). Pentru îndepărtarea ionilor se realizează spălarea cu apă, iar pentru eliminarea excesului de oleină se procedează la extracția cu acetonă.

I. 7. 3. 1. Spălarea cu apă

Precipitatul magnetic obținut este spălat în continuare, succesiv, cu volume egale de apă, respectiv apă distilată, încălzite la cca. 60°C pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu formate și înglobate în precipitat.

Eficacitatea procesului de spălare se poate aprecia prin măsurarea conductivității soluțiilor de săruri rezultate după fiecare spălare. Procesul de spălare trebuie continuat până la obținerea unei conductivități a soluției cât mai apropiate de cea a apei distilate.

Procesul de îndepărtare a ionilor impurificatori din guma magnetică este îngreunat de caracterul consistent/ lipicios al acesteia. Din acest motiv, este de preferat obținerea prin precipitare și stabilizare a unui precipitat magnetic afânat și neaderent care să poată fi spălat pe un filtru deschis. În acest scop se realizează stabilizarea prin hidrofobizare în absența lichidului de bază și apoi aglomerarea materialului magnetic prin punți hidrofobe[161].

Evaluarea concentrației ionilor impurificatori în apa de spălare a fost apreciată atât prin măsurarea conductivității electrice (a) cât și prin determinarea chimică a conținutului de cloruri (b).

(a). Asupra precipitatului magnetic obținut în urma procesului de sinteză s-au efectuat mai multe spălări cu același volum de apă (cca. 300 cm^3 apă/100 g magnetită), fiecare operație constând într-o agitare de aproximativ 5 minute urmată de sedimentarea

sub influența câmpului magnetic și decantare, apoi măsurarea conductivității cu un conductometru tip OK- 102/1 (Radelkis Budapesta).

Primele 4 operații de spălare au fost efectuate cu apă de la rețea încălzită la 60°C, iar următoarele 5 cu apă distilată la aceeași temperatură. Se ajunge astfel la valori ale concentrației ionilor impurificatori care nu periclitează stabilitatea precipitatului magnetic.

Scăderea conductivității în funcție de numărul ciclurilor de spălare este redată în Fig. I. 19.

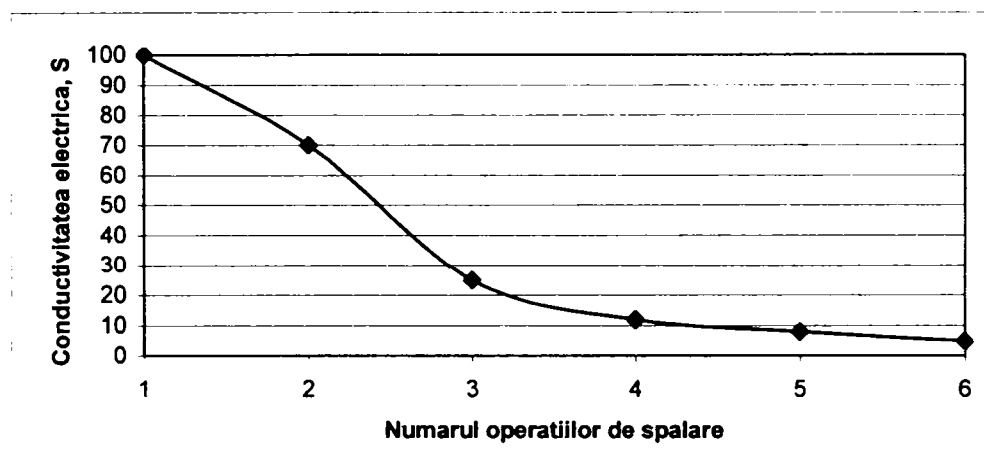


Fig. I. 19. Variația conductivității soluțiilor funcție de numărul spălărilor

Pentru ultimele spălări, conductivitatea electrică se găsește în domeniul $10^2 \div 10^4 \mu\text{S}$ (Tabelul I. 11.).

Tabelul I. 11. Valorile conductivității electrice ale soluțiilor rezultate la ultimele trei spălări ale precipitatului

Numărul operației de spălare	Conductivitatea electrică, μS
7	8000
8	1750
9	180

(b). Determinarea cantitativă a sărurilor impurificatoare extrase în apa de spălare a fost efectuată prin titrare cu soluție AgNO_3 0.1N a ionului Cl^- corespunzător clorurii de amoniu formate în reacția de precipitare a magnetitei. Spălarea s-a realizat într-o instalație cuprinzând un sistem melcat ce a permis o bună amestecare a magnetitei cu apa de spălare. Alimentarea/evacuarea apei s-a făcut în sistem discontinuu păstrând același raport între apa de spălare și cantitatea de magnetită (300 cm^3 apă/100 g magnetită).

Conținutul de clorură de amoniu în apa de spălare ($\text{mg NH}_4\text{Cl} / 100 \text{ cm}^3$ soluție) pentru fiecare operație de spălare este redat în Fig. I. 20. Și în acest caz, se observă o scădere mai accentuată în cadrul primelor extracții, după care micșorarea este mai lentă.

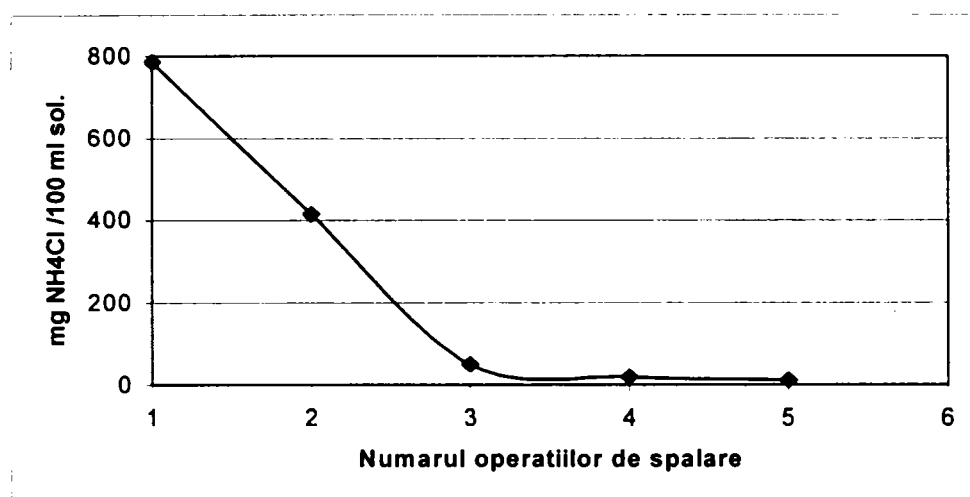


Fig. I. 20. Variația conținutului de clorură de amoniu îndepărtată din precipitat funcție de numărul operațiilor de spălare

I. 7. 3. 2. Extracția cu acetonă

Excesul de acid oleic se îndepărtează prin spălare-extracție cu acetonă. Peste guma magnetică decantată sub acțiunea câmpului magnetic după spălările cu apă, se adaugă, sub agitare, acetonă. În general, se practică 2-3 spălări, volumele de acetonă folosite fiind aproximativ egale cu volumul precipitatului. Acetona colectată după spălare se supune distilării recuperative, iar precipitatul magnetic urmează a fi dispersat în lichidul de bază dorit.

Precipitatul mai conține înglobate mici cantități de apă și acetonă care trebuie îndepărtate. Cel mai convenabil se poate îndepărta apa și acetona, prin distilare cu ajutorul unui solvent (benzen, toluen), urmată de separarea straturilor nemiscibile și recircularea solventului până nu se mai sesizează modificarea volumului apei separate.

I. 7. 4. DISPERSAREA PRECIPITATULUI MAGNETIC

Dispersarea se realizează în cantitatea preconizată de lichid de bază (calculată în concordanță cu concentrația estimată pentru fluidul magnetic) sub agitare și încălzire la reflux. S-a realizat concomitent agitarea și încălzirea probei cu un agitator magnetic.

Aproximativ 3-5 % din cantitatea de precipitat magnetic rămâne nedispersată, ca urmare a îndepărtării stabilizantului și aglomerării particulelor de magnetită. Se impune astfel separarea particulelor grosiere și a aglomeratelor, realizată prin sedimentarea

magnetică și filtrarea ferrofluidului brut. Fluidul magnetic purificat se tipizează la concentrația preconizată, prin diluare cu lichid de bază.

Din fluidul magnetic purificat, prin tratare cu acetonă, se poate realiza flocularea și separarea magnetitei stabilizate, respectiv se poate efectua redispersarea acesteia într-un alt lichid de bază la concentrație stabilită.

I. 7. 5. CARACTERISTICILE UNOR SORTIMENTE DE FLUID MAGNETIC

Pentru fluidele magnetice pe bază de petrol (FM-P), obținute prin metoda descrisă mai sus și utilizate pentru procese de extracție, au fost determinate următoarele caracteristici:

Densitate: la temperatura de 20°C, valoarea densității a fost $\rho_{FM} = 1060 \text{ kg/m}^3$; determinarea s-a efectuat utilizând metoda picnometrului;

Concentrație: corespunzător densității $\rho_{FM} = 1060 \text{ kg/m}^3$, valoarea concentrației de componentă magnetică (magnetită) este $\theta = 0.27 \text{ g Fe}_3\text{O}_4/\text{cm}^3$ fluid magnetic;

Pentru ferrofluidele pe bază de petrol, dependența concentrației θ în funcție de densitatea relativă d este redată în Fig. I. 21.

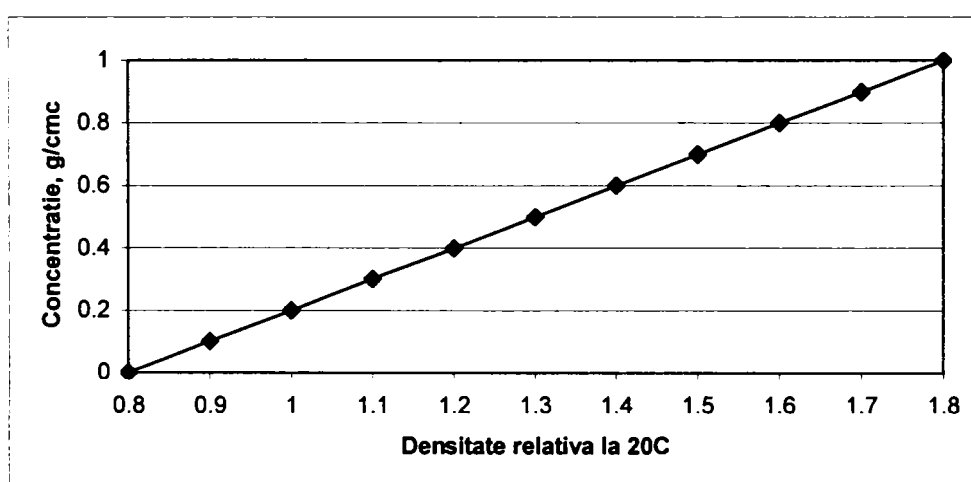


Fig. I. 21. Dependența concentrației fluidului magnetic (θ) în funcție de densitatea relativă (d)

Tensiune superficială: $\sigma = 23 \text{ dyn/cm}$ ($\sigma = 23 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$), valoare determinată prin metoda inelului;

Magnetizație de saturație: pentru concentrația $\theta = 0.27 \text{ g Fe}_3\text{O}_4/\text{cm}^3$ fluid magnetic, magnetizația de saturație are valoarea $M_s = 220 \text{ Gs}$ ($M_s = 220 \cdot 10^{-4} \text{ T}$). Determinarea acestei mărimi a fost realizată prin metoda Gouy. În principiu, pentru fluidele magnetice pe bază de petrol, magnetizația de saturație M_s se corelează cu densitatea fluidului magnetic, ρ_{FM} și a petrolului, ρ_p prin relația:

$$M_s = 0.84 \cdot (\rho_{FM} - \rho_p) \quad [\text{Gs}] \quad (\text{I.29.})$$

Dependența magnetizației de saturație M_s , funcție de densitatea relativă d este ilustrată în Fig. I. 22.

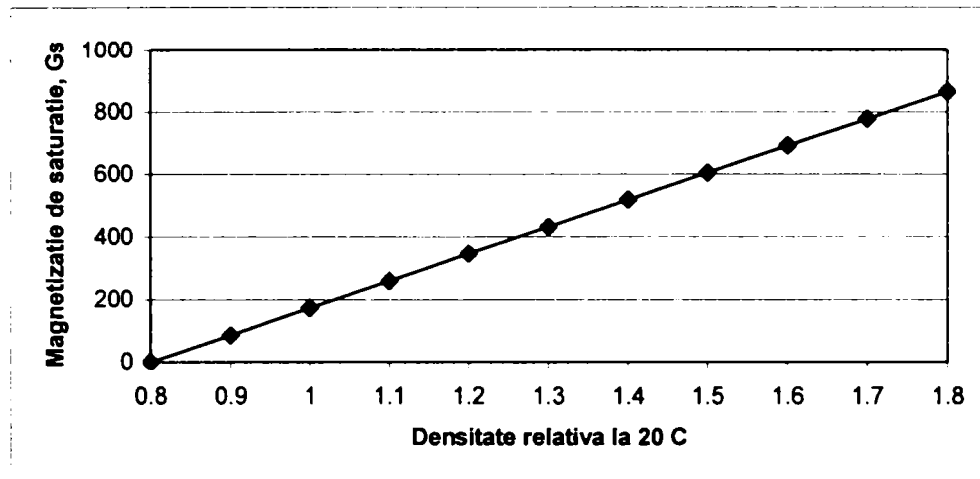


Fig. I. 22. Magnetizația de saturație (M_s) în funcție de densitatea relativă (d)

- **Vâscozitatea dinamică:** a fost determinată utilizând vâscozimetrul rotațional Rheotest 2, în condiții de termostatare (vezi I. 4.). Atât petrolul, utilizat ca lichid de bază, cât și ferrofluidul au comportare newtoniană, ecuația reologică fiind de forma (vezi I. 5.):

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad [\text{Pa}] \quad (\text{I. 30.})$$

Studiul comportării reologice a fost realizat asupra unui fluid magnetic pe bază de petrol având densitatea $\rho_{FM} = 1030 \text{ kg/m}^3$. În Fig. I. 23 este redată dependența dintre tensiunea de forfecare τ și viteza de deformare γ , la diferite valori ale temperaturii.

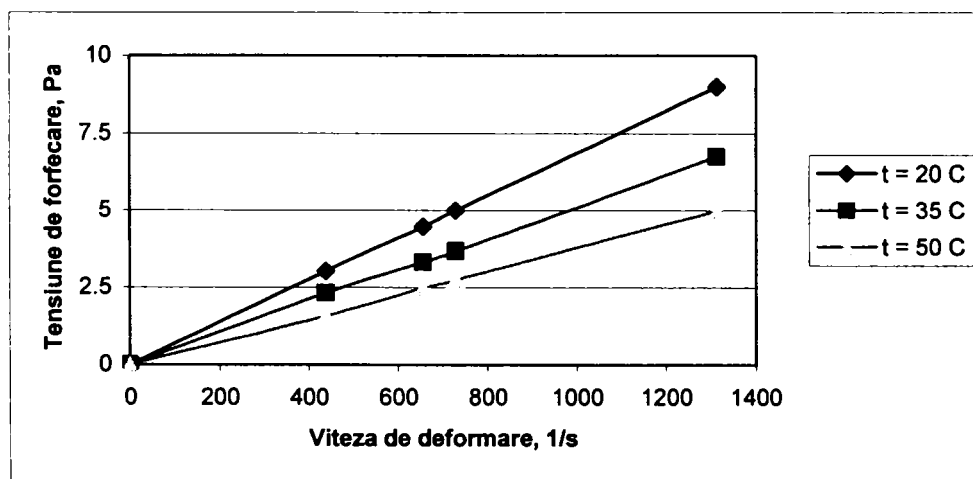


Fig. I. 23. Dependența $\tau = f(\gamma)$ pentru ferrofluid cu densitatea $\rho_{FM} = 1030 \text{ kg/m}^3$

Din aceste dependențe au fost deduse ecuațiile reologice pentru fiecare din cele 3 temperaturi, forma acestora fiind prezentată în Tabelul I. 12.

Tabelul I. 12. Forma ecuațiilor reologice pentru fluid magnetic cu $\rho_{FM} = 1030 \text{ kg/m}^3$

Temperatura, °C	Ecuația reologică
20	$\tau = 0.00685 \cdot \gamma$
35	$\tau = 0.00510 \cdot \gamma$
50	$\tau = 0.00390 \cdot \gamma$

După cum se poate constata din valorile tabelate, creșterea temperaturii are un efect favorabil asupra proprietăților de curgere, mai exact asupra scăderii vâscozității dinamice. De asemenea, mărirea temperaturii are ca efect și modificarea energiei de activare a sistemului datorită intensificării mobilității moleculelor. Fenomenul este descris de ecuația tip Arrhenius:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (\text{I. 31.})$$

unde: **A** – coeficient preexponențial, având dimensiunea vâscozității dinamice, Pa.s; **E_a** –energia de activare a curgerii vâscoase, J/mol; **R** – constanta generală a gazelor, J/mol K; **T** – temperatura absolută, K [90, p.171].

Pentru a calcula energia de activare, a fost reprezentată grafic dependența **ln η = f(1/T)** rezultată din forma logaritmată a ecuației (I. 31.) (Fig. I. 24.).

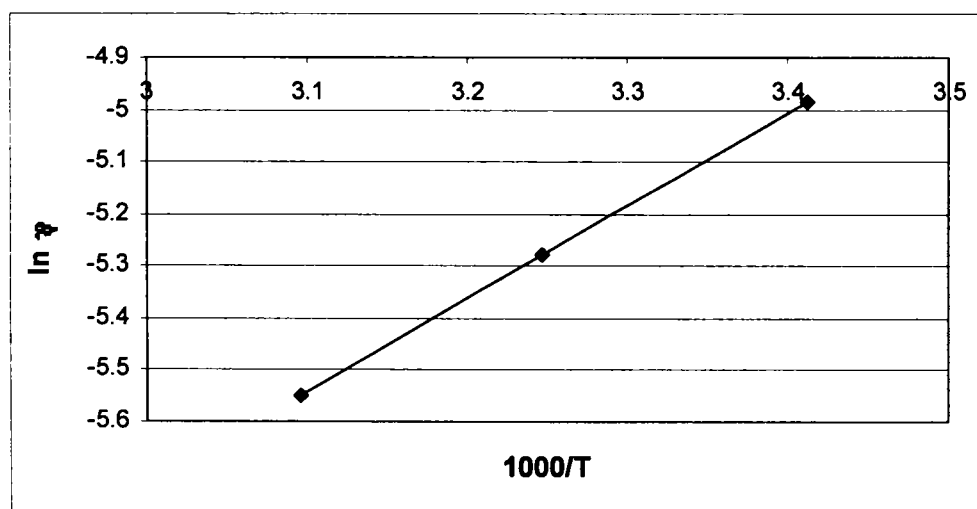


Fig. I. 24. Dependența $\ln \eta = f(1/T)$ pentru ferrofluid cu densitatea $\rho_{FM} = 1030 \text{ kg/m}^3$

În aceste condiții, forma particulară a ecuației (I. 31.) devine:

$$\eta = 1.58 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{1780}{T}} \quad (\text{I. 32.})$$

iar valoarea energiei de activare a curgerii vâscoase este $E_a = 14.8$ kJ/mol.

Forța de atracție magnetică: măsurătorile au fost efectuate utilizând balanța Mohr-Westphal modificată și un magnet permanent etalon având diametrul $d = 24$ mm și înălțimea $h = 9$ mm. Astfel, pentru un volum de fluid magnetic de 5 cm^3 , s-a calculat raportul dintre forța de atracție magnetică F_m necesară pentru a desprinde fiola cu ferrofluid de pe magnet și forța gravitațională F_g capabilă să o echilibreze pe aceasta. Modificarea acestui raport funcție de distanța față de magnetul etalon este redată în Fig. I. 25.

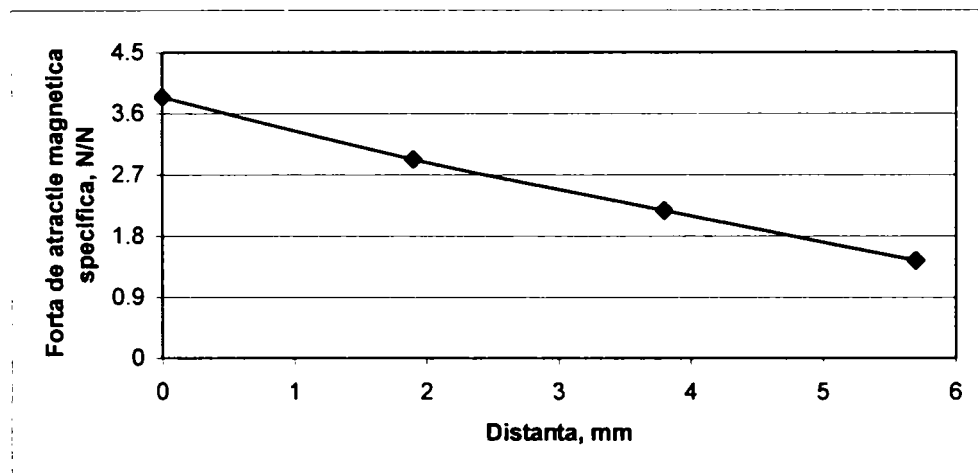


Fig. I. 25. Dependența forței de atracție magnetică specifică de distanța față de magnetul etalon, pentru ferrofluid cu densitatea $\rho_{FM} = 1060 \text{ kg/m}^3$

Pentru caracterizarea fluidelor magnetice studiate s-a procedat atât la determinarea densității acestora prin metoda picnometrului cât și la măsurarea forței de atracție magnetică specifică dintre ferrofluid și câmpul magnetic generat de un magnet etalon.

S-a urmărit modul în care densitatea fluidului, respectiv, concentrația masică a acestuia influențează forța de atracție magnetică specifică.

În acest scop, pornind de la fluid magnetic pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată în toluen, s-au obținut, prin diluție progresivă tot cu toluen, fluide magnetice mai diluate, pentru care s-a determinat forța de atracție magnetică specifică F_m/F_g . Caracteristicile fluidelor diluate (concentrație și densitate) și forța de atracție magnetică sunt redate în Tabelul I. 13. Forța de atracție magnetică relativă precum și concentrația relativă s-au calculat pentru probele 2-5, în raport cu proba 1.

Tabelul I. 13. Forța de atracție magnetică

Nr.crt.	Concentrația fluidului magnetic		Densitate, kg/m ³	Forța de atracție magnetică	
	kg Fe ₃ O ₄ / m ³ fluid	Relativă		F _m /F _g	Relativă
1	185	1.00	980	1.580	1.00
2	159	0.86	965	1.215	0.77
3	138	0.75	953	0.960	0.61
4	124	0.67	940	0.857	0.54
5	111	0.60	928	0.775	0.49

Dependența forței de atracție magnetică specifică a ferofluidului funcție de densitatea acestuia este redată în Fig. I. 26.

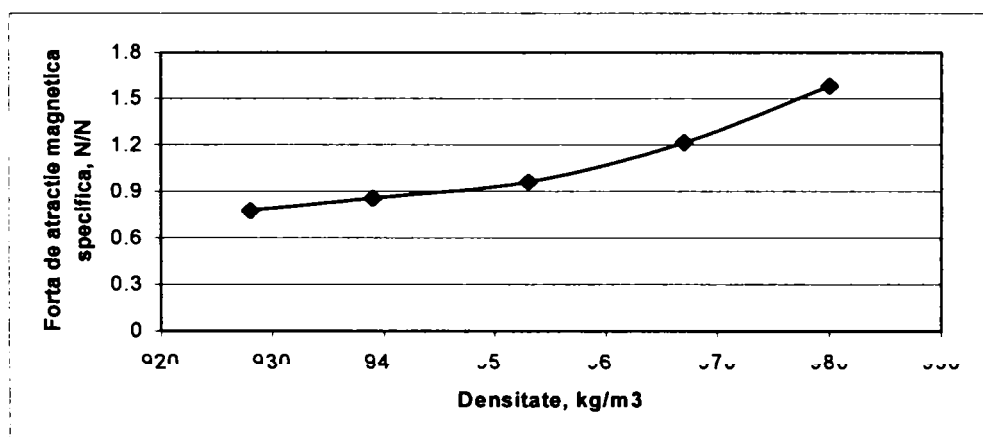


Fig. I. 26. Dependența forței de atracție magnetică specifică în funcție de densitate

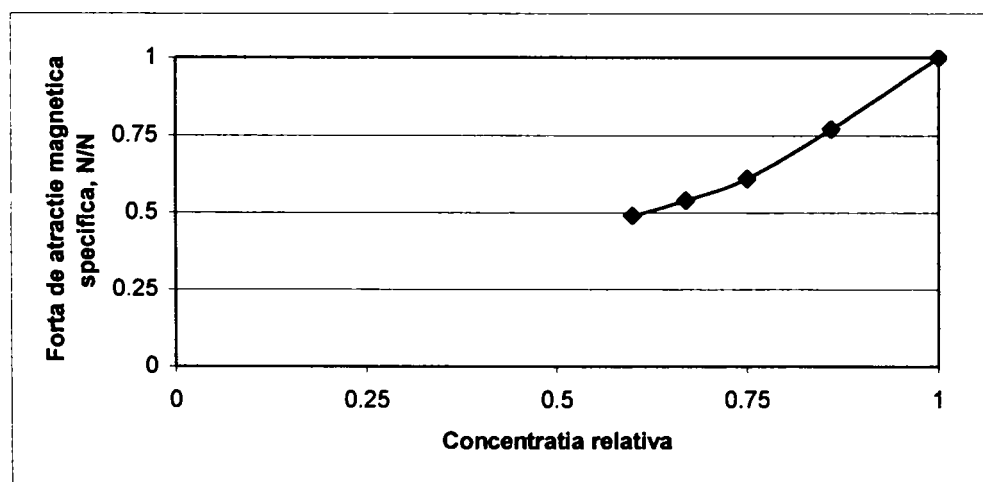


Fig. I. 27. Dependența forței de atracție magnetică specifică în funcție de concentrația relativă

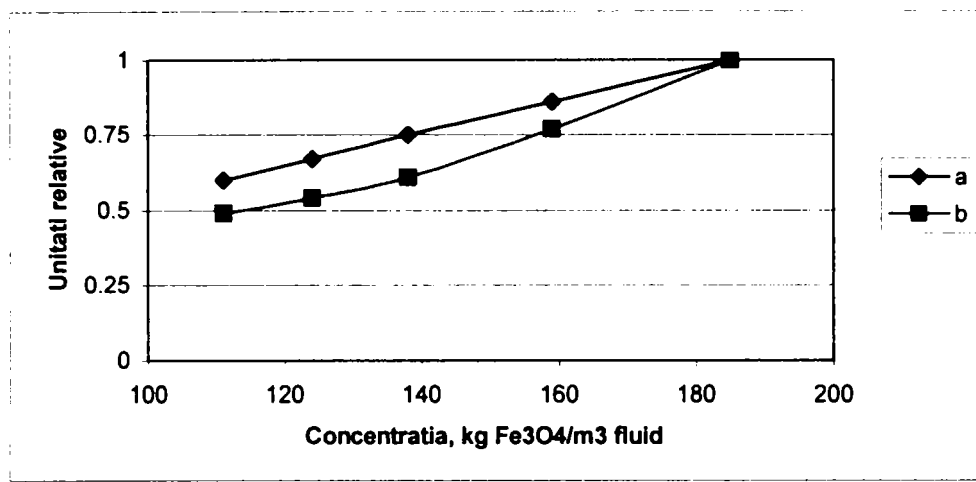


Fig. I. 28. Dependenta concentrației relative (a) și a forței de atracție relative (b) funcție de concentrația ferrofluidului

Influența intensității câmpului magnetic asupra forței de atracție magnetică specifică a fost studiată pentru ferrofluide pe bază de petrol având densități (magnetizații de saturație) diferite.

Instalația experimentală este similară cu cea descrisă în Fig. I. 3. (paragraful I.4.1.5), magnetul permanent etalon fiind înlocuit cu o bobină electromagnetică conectată la o sursă stabilizată de curent astfel încât, prin modificarea tensiunii, se poate obține intensitatea dorită a câmpului magnetic. Dependenta raportului F_m/F_g funcție de tensiunea aplicată este redată în Fig. I. 29.

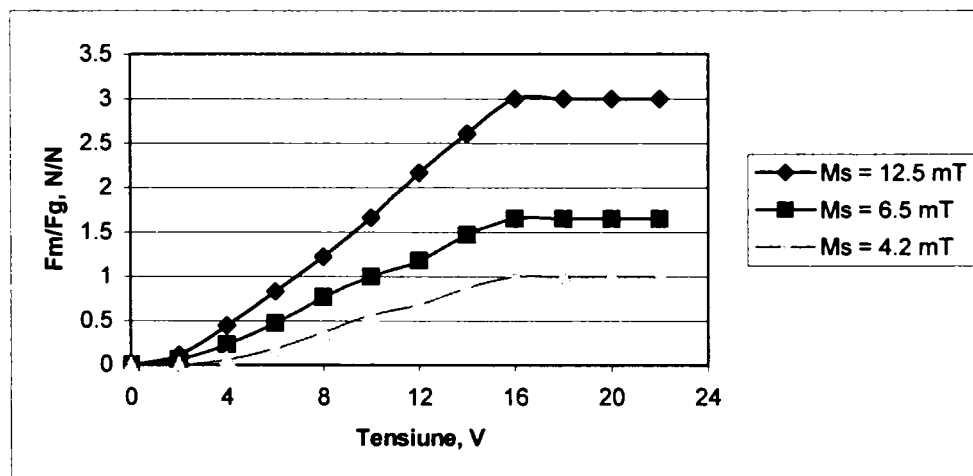


Fig. I. 29. Dependenta forței de atracție magnetică specifică funcție de tensiunea aplicată bobinei electromagnetului

I. 7. 6. CONCLUZII

Din Fig. I. 28. se observă o scădere mai pronunțată a forței de atracție relativă comparativ cu concentrația relativă, odată cu creșterea concentrației ferrofluidului.

Din Fig. I. 29 se constată o creștere a forței de atracție magnetică specifică cu creșterea magnetizației fluidului. De asemenea, se observă mărirea, până la un anumit prag al tensiunii, a raportului F_m/F_g , după care valoarea acestuia rămâne constantă indiferent de valoarea tensiunii aplicate.

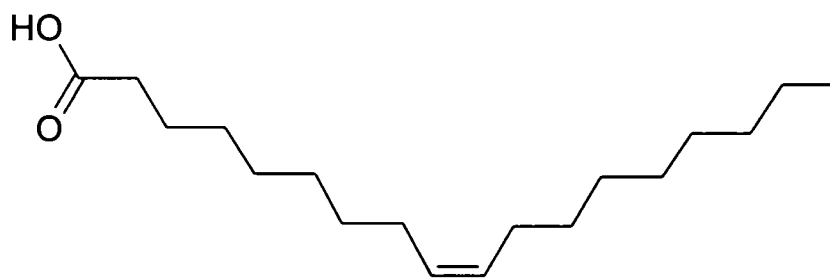
I. 8. CONSIDERAȚII PRIVIND UTILIZAREA ACIZILOR OLEIC/ELAIDIC CA AGENȚI STABILIZANȚI AI FLUIDELOR MAGNETICE

I. 8. 1. CARACTERIZARE GENERALĂ A SISTEMULUI ACID OLEIC/ACID ELAIDIC

ACID OLEIC (acid cis-9-octadecenoic)

Formula moleculară: $C_{18}H_{34}O_2$

Structura chimică:



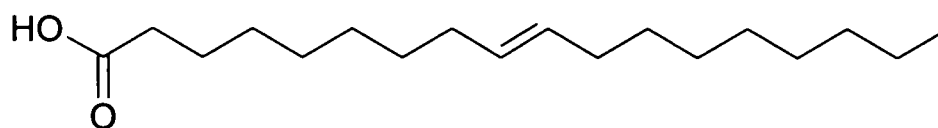
Alte denumiri: acid cis-octadec-9-enoic; acid cis-oleic; 9- octadecenoic acid (Z).

Greutate moleculară, kg/kmol: 282.47

ACID ELAIDIC (acid trans-9-octadecenoic)

Formula moleculară: $C_{18}H_{34}O_2$

Structura chimică:



Alte denumiri: acid trans-octadec-9-enoic; acid trans-oleic; acid (E)- oleic.

Greutate moleculară, kg/kmol: 282.47

Izomerie: diastereoizomer cu acidul oleic (acid cis-9-octadecenoic) și izomer de poziție cu acidul vaccenic (acid cis-11-octadecenoic) respectiv acidul petroselic (acid cis-6-octadecenoic) [162].

Principalele proprietăți fizico – chimice ale celor doi acizi sunt prezentate în Tabelul I.14.

Tabelul I. 14. Proprietăți fizico-chimice comparative ale acizilor oleic/elaidic

Proprietatea	Unitatea de măsură	Acid oleic	Acid elaidic
Aspect	-	Lichid uleios, incolor	Solid sub formă de foițe albe
Interval de topire	°C	13.5 (alfa); 16.3 (beta)	51-52
Punct de fierbere	°C (mmHg)	334.7 (400)	288 (100)
Densitate la 20°C	g/cm ³	0.890	0.851
Indice de refracție	-	$n_D^{60} = 1.4449$	$n_D^{100} = 1.4308$
Solubilitate	-	Insolubili în apă, solubilitate infinită în alcool și eter [163,164]	
Moment dipol	Debye (°C)	1.43 (25); 1.51 (60) [165]	1.54(44); 1.60(60) [165]

Alte proprietăți ale acizilor oleic/elaidic

ACID OLEIC:

Vâscozitate, mPa.s (°C): 27.64 (25)

Căldură specifică, J/g (°C): 2.046 (50)

Surse naturale: acidul oleic se regăsește în stare naturală, în anumite proporții, în grăsimi și uleiuri. Astfel, în uleiul de măsline procentul de acid oleic variază între 69 și 84%, iar în uleiul de sămburi de măsline între 80 și 90% [166]. Procente ridicate (între 69 și 81%) ale acestui acid se regăsesc și în uleiul de mahon. În cantități mai mici a fost identificat în uleiul de floarea-soarelui (30.3%), ulei din semințe de struguri (32.3%), ulei de canola, porumb.

ACID ELAIDIC:

Presiune de vapori, mmHg	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
Temperatura, °C	171.3	206.7	223.5	242.3	260.8	273	288	312	337	362

Parametrii ecuației Antoine: $\log P = A - \frac{B}{T + C}$ [167]

unde: P – presiunea de vapori (bar); T- temperatura (K); A, B, C- constante

Temperatura, K	A	B	C
444.4 – 635.0	6.96673	4531.994	15.886

Date termodinamice [167]:

Valoarea entalpiei, kJ/mol	Observații
$\Delta H_f^0, liq = -769.0$	-
$\Delta H_{combust}^0 = -11040.4$	Fază solidă, la 293K
$\Delta H^0 = -120.2 \pm 2.0$	Pentru reacția de hidrogenare în fază lichidă, în hexan

Surse naturale: în stare naturală acidul elaidic se găsește în diferite proporții împreună cu alți acizi trans 18:1. Astfel, izomerii trans 18:1, având dubla legătură în pozițiile 9, 10, 11 sau 12 sunt predominanți în uleiurile vegetale parțial hidrogenate, ponderea fiind între 10 și 22% pentru fiecare tip de acid. Unul din uleiurile cu conținut mai ridicat de acid elaidic este uleiul de camelie (*Camellia/Thea japonica*). Alte surse de acid elaidic sunt untul, laptele și grăsimile din carnea de vacă și de oaie, ponderea acestuia fiind cuprinsă între 2 și 8%.

Metode de obținere:

- în reacția de hidrogenare a acidului oleic la alcoolul corespunzător pe catalizatori sol-gel de tip ruteniu-alumină și ruteniu-staniu-alumină, s-a observat că, în plus față de activitatea de hidrogenare, catalizatorul ruteniu-staniu-alumină inițiază și transformarea formei cis a acizilor nesaturați în forma trans [168,169];
- din acid oleic, folosind catalizatori obținuți prin policondensarea melaminei sau a anhidridei ftalice pe diferite silicageluri [170] sau în prezența acidului p-toluensulfonic [171];
- din acid oleic, în prezența Se elementar (cenușiu-negru) sau a compușilor săi (SeO_2 , H_2SeO_3 , H_2SeO_4 reduși la Se elementar), la 150-220°C, în atmosferă de bioxid de carbon. Procentul de catalizator folosit variază între 0.1 și 1%, randamentul reacției fiind de aproximativ 67%. În condiții identice s-a încercat izomerizarea acidului oleic la acid elaidic în prezența telurului și a compușilor săi (TeO_2 , H_2TeO_4) fără a se obține însă izomeri în stare solidă a căror săruri de plumb să fie insolubile în alcool (cum e cazul sărurilor de plumb ale acidului elaidic) [172-175];
- din acid oleic, ulei de măsline sau ulei de soia [176]. Acestea se încălzesc la 220°C în atmosferă de azot (pentru distrugerea peroxizilor), urmată de tratarea cu cloroform sau

acetat de etil și $\text{SO}_2(\text{l})$ timp de aproximativ 2.5 ore la 110-115°C. Dacă se pornește de la ulei de măsline, prin răcire la -15°C se obține 49% produs elaidizat (solid). În cazul folosirii uleiului de soia, prin răcire la -48°C se separă 26% produs elaidizat. Este de asemenea posibilă înlocuirea $\text{SO}_2(\text{l})$ cu o soluție apoasă concentrată de bisulfid de sodiu, la 175°C, pornind de la acid oleic [177];

- printr-o reacție de trans-reducere stereospecifică a alchinei corespunzătoare. Reacția decurge în tetrahidrofuran, sub presiune, într-o autoclavă la temperatura camerei, în prezența unui catalizator de tip Li-NH_3 . Randamentul se situează la ~ 97.5% [175];
- din acid oleic, component al uleiului de palmier, folosind ca și catalizator Ni-Raney (3%). Reacția decurge la 15-18 mmHg și 250°C [178];
- din acid oleic dizolvat în două părți alcool etilic care se tratează la 0°C, timp de 24 ore, cu azotit de etil (10% față de cantitatea de acid oleic). Masa cristalină separată se filtrează și este recristalizată din alcool etilic, rezultând, cu un randament de 50-55%, produsul elaidizat [179];
- din acid oleic pur sau cel conținut de uleiul de susan, floarea-soarelui, semințe de struguri, prin izomerizare catalică sub acțiunea unor compuși cu caracter radicalic (NO) [180-184]. Catalizatorul poate fi obținut din reacția acidului azotic concentrat cu un exces ușor de azotit de potasiu [184] sau sodiu [185,186] sau cu un exces considerabil de cupru metalic [187]. Reacția decurge la o temperatură în jur de 5°C și o durată între 12 și 24 ore. Elaidizatul solid obținut se cristalizează în acetonă la -5°C și, după o staționare de 10-15 ore, se obține acid elaidic cu un randament între 11 și 22%;
- din acid oleic folosind drept catalizatori diverși tioli. Reacția decurge în soluție apoasă neutră, la temperaturi moderate și concentrații relativ scăzute ale tiolilor (5-20 mechiv/l). Reactantul cationic $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ s-a dovedit a fi cel mai eficient [188].

Reacții de identificare: în cazul cromatografiei pe hârtie, prin tratarea succesivă a acestuia cu fenilhidrazină, colorant Rhodamine B și soluție apoasă de azotat de argint, se obțin culori caracteristice (roșu intens) atât pentru acidul elaidic cât și pentru acidul oleic. Prin spălare cu apă și tratare cu $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ acidul oleic dă o colorație albastru intens, iar acidul elaidic, mai lent, spoturi albastru pal [189].

Prin metoda metoximercurării s-a ajuns la concluzia că acidul elaidic reacționează de patru ori mai lent decât acidul oleic cu $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ în alcool etilic sau metilic, la 24°C [190].

Metode de separare: separarea acizilor grași saturați și nesaturați, respectiv a izomerilor geometrici cis/trans, poate fi realizată prin tehnici selective și de mare sensibilitate cum ar fi electroforeza capilară și HPLC. Rezoluții mai bune ale picurilor în cazul separării acid oleic/ acid elaidic pot fi obținute prin HPLC comparativ cu electroforeza capilară, dar la timpi de retenție mult mai lungi. Izomerul cis eluează mai rapid decât cel trans [191].

Separarea mai eficientă a izomerilor geometrici cis/trans se poate obține prin metoda HPLC cu ioni de argint, utilizând coloane cu silicagel funcționalizat cu grupe de acid fenilsulfonic în care protonii acidului sulfonic au fost înlocuiți cu ioni Ag^+ [192,193].

Diagrame de fază: comportarea amestecurilor de acizi grași este caracterizată de o scădere considerabilă a punctelor individuale de topire sau solidificare. Cele mai multe amestecuri binare au diagrame de fază cu punct de eutectic. Funcție de tipurile de acizi combinați se disting 3 grupe: amestecuri de acizi grași saturați; amestecuri de acizi grași saturați și nesaturați; amestecuri de acizi grași nesaturați. Comun pentru toate diagramele (acestea redând dependența punctului de topire funcție de procente masă de componentă cu punct de topire mai ridicat) este faptul că punctul de eutectic se situează în regiunea cuprinsă între 0 și 30% masă din compoziția componentei cu punct de topire mai ridicat. Excepție fac amestecul acid heptadecanoic/acid hexadecanoic care are eutecticul la 60% și amestecul acid linolenic/acid linoleic care nu formează eutectic.

Pentru amestecul acid oleic/acid elaidic punctul de eutectic are coordonatele: p.t.= 10-11°C și compoziția 8.2% acid elaidic + 91.8% acid oleic [164].

I. 8. 2. UTILIZAREA CALORIMETRIEI DIFERENȚIALE (DSC) PENTRU CARACTERIZAREA AMESTECURILOR DE ACID OLEIC/ELAIDIC

I. 8. 2. 1. Calorimetria diferențială - Generalități

Calorimetria diferențială (DSC) este o metodă de analiză care face parte din grupul de tehnici intitulate analize termice bazându-se pe detectarea modificărilor în conținutul de căldură (entalpie) sau a căldurii specifice a unei probe în funcție de temperatură. La creșterea temperaturii probei, suplimentarea de energie termică poate induce procese fizice sau chimice în interiorul probei (topiri sau descompuneri însoțite de o modificare a entalpiei, a căldurii latente de fuziune sau a căldurii de reacție). Aceste modificări de

entalpie pot fi detectate prin analize termice și sunt în legătură cu procesele ce au loc în probă.

Se permite astfel măsurarea cantității de energie (căldură) absorbită sau degajată de o probă atunci când aceasta este încălzită, răcită sau păstrată la temperatură constantă.

Căldura suplimentară necesară probei pentru a o menține la temperatură constantă este funcție de modificările chimice sau fizice care intervin, mai precis dacă procesul este endoterm sau exoterm.

Aplicațiile tipice ale acestei metode includ următoarele determinări:

- puncte de topire și călduri de topire;
- studii de cristalizare și stabilirea temperaturilor de cristalizare, a gradului de cristalinitate;
- capacități calorice;
- identificarea transformărilor de fază, temperaturi de descompunere și de tranziție;
- entalpii de topire;
- studii cinetice (estimarea energiei de activare).

Instalațiile utilizate sunt alcătuite dintr-un cuptor de încălzire (sau răcire) a probei cu viteză controlată și un traductor care monitorizează modificările din substanță. În cazul DSC, traductorul poate fi un termocuplu care generează un semnal electric ce este amplificat, stocat împreună cu răspunsul direct de temperatură din partea probei și înregistrat.

Cantitatea de energie care trebuie suplimentată sau îndepărtată din probă pentru a menține nulă diferența de temperatură dintre proba analizată și cea de referință reprezintă parametrul experimental care apare pe ordonata curbei de analiză termică. Proba și martorul sunt plasate în medii identice, cuve metalice care conțin fiecare un termometru cu rezistență de platină (sau termocuplu) și un încălzitor. Temperaturile celor două termometre sunt comparate, iar puterea electrică furnizată fiecărui încălzitor ajustată astfel încât atât temperaturile probei cât și ale referinței rămân egale cu temperatura programată.

Semnalul de pe ordonată și anume viteza de absorbție a energiei de către probă este proporțional cu căldura specifică a probei deoarece aceasta, la orice temperatură, determină cantitatea de energie termică necesară modificării temperaturii probei cu o anumită valoare. Orice tranziție însoțită de o schimbare a căldurii specifice produce o discontinuitate în semnalul fluxului termic iar modificările exoterme sau endoterme de entalpie dau picuri a căror arie este proporțională cu modificarea entalpiei totale.

În principiu, metoda DSC compară viteza fluxului termic prin proba de analizat și printr-un material inert care sunt încălzite sau răcite cu aceeași viteză. Modificările din probă care sunt asociate cu absorbție sau degajare de căldură cauzează o schimbare în fluxul termic diferențial care este apoi înregistrat ca un pic [194].

Obișnuit se utilizează:

- calorimetria diferențială cu compensare de putere;
- calorimetria diferențială cu flux termic.

Calorimetria diferențială cu compensare de putere

În acest caz, temperatura din jurul probei rămâne constantă. Calorimetrul cuprinde două sisteme de măsură identice: două microcuptoare, fiecare fiind echipat cu un senzor de temperatură. Un sistem conține proba de analizat iar celălalt referința. Se măsoară diferența de temperatură între cele două sisteme. Fiecare microcuptor este încălzit individual astfel încât ele respectă programul dat temperatură-timp.

În calorimetrele cu compensare efectul căldurii de măsurat – de obicei o modificare de temperatură – este “suprimat”. În acest scop, o cantitate egală și cunoscută de energie de semn contrar este adăugată sau eliminată sub formă de căldură. Posibilitățile de realizare sunt: compensarea cu ajutorul căldurii unei tranziții de fază sau cu energie electrică. Avantajul calorimetrelor cu compensare rezidă în condițiile cvasi-izoterme existente în timpul măsurătorilor.

În cazul unei simetrii termice ideale între cele două sisteme de măsură este necesară aceeași putere de încălzire pentru probă respectiv pentru referință. Apariția unui proces exoterm sau endoterm în interiorul probei conduce la o deviație a temperaturii între cele două microcuptoare. Aceasta activează proporțional un regulator astfel încât căldura electrică necesară probei este micșorată sau mărită cu exact aceeași cantitate generată sau consumată în timpul tranziției.

Este important de precizat că semnalul măsurat reprezintă diferența remanentă de temperatură între cele două microcuptoare. Temperaturile individuale nu pot fi egale cu exactitate deoarece regulatorul proporțional este activat doar dacă există o diferență de temperatură. Cu alte cuvinte, diferența de temperatură dintre probă și referință este în același timp deviația de la valoarea programată care activează circuitul de control și semnalul măsurat cu care puterea de încălzire compensatorie este proporțională. Aceasta înseamnă că și în cazul DSC cu compensare de putere există o diferență de temperatură între probă și referință ca și în cazul DSC cu flux de căldură. Spre deosebire de ultima

variantă, în cazul DSC cu compensare de putere, această diferență de temperatură este redusă prin intermediul regulatorului.

Sistemul de măsurare în cazul DSC cu compensare de putere este disponibil pentru temperaturi cuprinse între -175°C și 725°C . Viteza maximă de încălzire este în jur de $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$, iar constanta de timp 2 secunde.

Calorimetria diferențială cu flux termic

În calorimetrele în care modificările de temperatură ale substanței din interior trebuie măsurate, schimbul termic cu mediul înconjurător este păstrat la valori mici pentru a maximiza semnalul ΔT . Semnalul măsurat descrie intensitatea schimbului termic și este proporțional cu fluxul termic (nu cu cantitatea de căldură).

Există două tipuri de calorimetrie diferențială cu flux termic funcție de tipul sistemului de măsură: a) tip disc și b) tip cilindru.

Deși în ambele tipuri de calorimetrie diferențială semnalul măsurat reprezintă diferența de temperatură generată de instrumente, fluxurile termice diferențiale de la cuptor spre probă respectiv referință sunt măsurate în moduri complet diferite. DSC cu flux termic înregistrează întreaga diferență de temperatură dintre probă și referință, în timp ce DSC cu compensare de putere suprimă această diferență la o fracție care e folosită ca semnal de măsură.

Avantajele DSC cu compensare de putere comparativ cu DSC cu flux termic:

- masa scăzută a microcuptorului permite un răspuns aproape instantaneu la modificarea probei;
- reacția fluxurilor termice este rapidă și larg compensată. Cu alte cuvinte, între două microcuptoare există doar diferențe mici de temperatură, ceea ce înseamnă că factorul de calibrare e practic independent de intensitatea și cinetica reacției probei;
- energia totală de compensare este egală cu căldura de reacție;
- dependența de temperatură a proprietăților circuitului electric este cunoscută și repetabilă.

Prin metoda DSC, difractometrie de raze X, spectroscopie de IR cu transformată Fourier și microscopie optică au fost studiate transformările polimorfe din acidul elaidic, fiind izolată o fază polimorfă cu $p.t.= 44.5^{\circ}\text{C}$ și entalpie de fuziune egală cu

53.6 kJ/mol [195]. Amestecurile binare acid elaidic/acid stearic (AE/AS) și acid elaidic/acid oleic (AE/AO) prezintă natură eutectică, compoziția celor două eutectice fiind 92%AE + 8%AS respectiv 15%AE + 85%AO. Aceste rezultate indică faptul că acidul elaidic nu este miscibil cu izomerii acid stearic și acid oleic. Mai mult, efectele amestecării acizilor elaidic și stearic asupra transformării fracțiunilor cristaline ale acidului oleic (α și β) arată că moleculele de acid elaidic sunt încorporate în rețelele cristalului de acid oleic ca impurități mult mai ușor decât moleculele de acid stearic.

Prin aceeași metodă a calorimetriei diferențiale (DSC) Cedeno și colab. [196] au studiat și procesul de topire a acidului oleic pur. Curba obținută în cursul procesului de încălzire prezintă două picuri, fiind detectată prezența unui proces endoterm înaintea topirii propriu-zise. Acest proces poate fi asociat unei tranziții de fază solid-solid, fiind cunoscut faptul că acidul oleic prezintă două forme α și β . Solidificarea rapidă a acidului oleic generează un solid cristalin care se transformă la aproximativ -50°C într-o fază de temperatură ridicată ($H = 5.0 \text{ J/g}$). Această tranziție solid-solid este un proces reversibil deoarece și în cursul procesului de răcire, în aceeași zonă de temperatură, a fost detectat un pic exoterm de intensitate similară. Curba DSC corespunzătoare răcirii acidului oleic prezintă, între 0 și -20°C , două picuri exoterme foarte bine definite. Cel mai intens dintre acestea trebuie asociat cu procesul de solidificare ($H = -61.0 \text{ J/g}$), iar celălalt detectează o reorganizare moleculară a stării lichide ($H = -10.5 \text{ J/g}$).

Metoda DSC a mai fost utilizată în următoarele direcții [197-201]:

- studiul polimorfismului;
- măsurarea căldurii de reacție în polimerizările sau condensarea la presiune ridicată;
- studiul stabilității oxidative a uleiurilor și grăsimilor;
- analizarea stabilității în UV a polimerilor;
- analiza materialelor catalitice și a adsorbanților;
- studiul procesului de îmbătrânire a polimerilor sau oligomerilor reactivi;
- studiul procesului de fotooxidare decurgând în condiții rapide;
- studii de termomicroscopie prin cuplare cu metode optice;
- estimarea legăturilor de hidrogen la cărbune.

I. 8. 2. 2. Determinarea echilibrului de fază solid – lichid pentru amestecul acid oleic/elaidic prin metoda DSC

Cei doi acizi grași sau amestecurile lor folosite la stabilizarea magnetitei au proprietăți fizice diferite. Deoarece diferența între punctele de topire ale celor doi izomeri este mare s-a încercat construirea diagramei de fază solid-lichid pentru amestecul acid oleic-acid elaidic cunoscând faptul că la cristalizarea sistemului se formează un eutectic.

Întrucât calorimetria diferențială DSC permite determinarea punctelor de topire și a efectului termic precum și identificarea transformărilor de stare de fază și de stare fizică, s-a apelat la aceasta pentru stabilirea punctelor de topire ale celor doi acizi și ale amestecurilor lor cu diferite compoziții, datele experimentale fiind utilizate ulterior la construirea curbei de topire – solidificare [202].

Probele au fost cântărite cu ajutorul unei balanțe analitice. Amestecurile binare au fost preparate în patru raporturi masice diferite, aproximativ 1: 3, 1: 1.5, 1: 0.8 și 1: 0.33, unde raportul 1: 3 reprezintă 25% masă din componentul cu punct de topire mai ridicat (acid elaidic) și 75% masă component cu punct de topire mai scăzut (acid oleic).

Cei doi acizi grași folosiți au următoarele proveniențe:

- acid elaidic de puritate 99% de la firma Sigma - Germania;
- acid oleic de la firma Reanal – Ungaria sau Merck – Germania.

A fost utilizat un aparat DSC 204 produs al companiei Netzsch.

Masa probelor supuse analizei a variat între 7.5 și 20 mg. S-a procedat la răcirea cu azot lichid urmată de încălzirea controlată a acestora în intervalul de temperatură $-100^{\circ}\text{C} \div 100^{\circ}\text{C}$, cu viteza $10^{\circ}/\text{min}$. Întregul proces a decurs în atmosferă de azot pentru a se preveni degradarea termică a probelor.

Întrucât acidul elaidic se află în stare solidă la temperatura ambiantă iar acidul oleic este lichid, trebuie realizată o omogenizare a celor doi compuși. În acest scop, cântărirea inițială s-a realizat în creuzete de porțelan, urmată de o încălzire la $\sim 60^{\circ}\text{C}$ și amestecare. Urmează apoi cântărirea unei cantități cuprinse între 5 și 20 mg de probă lichidă în capsule speciale de aluminiu de puritate mai mare de 99%, capsule care se închid etanș cu ajutorul unei prese. Pentru a preîntâmpina deformarea capsulei în timpul determinării experimentale capacul capsulei se perforază. Introducerea probei în aparat se realizează la temperatura camerei.

Pentru fiecare compoziție în parte au fost obținute diagrame care redau dependența căldurii absorbite la încălzire (mW/mg) funcție de temperatură (°C), (Fig. I. 30 - I. 35).

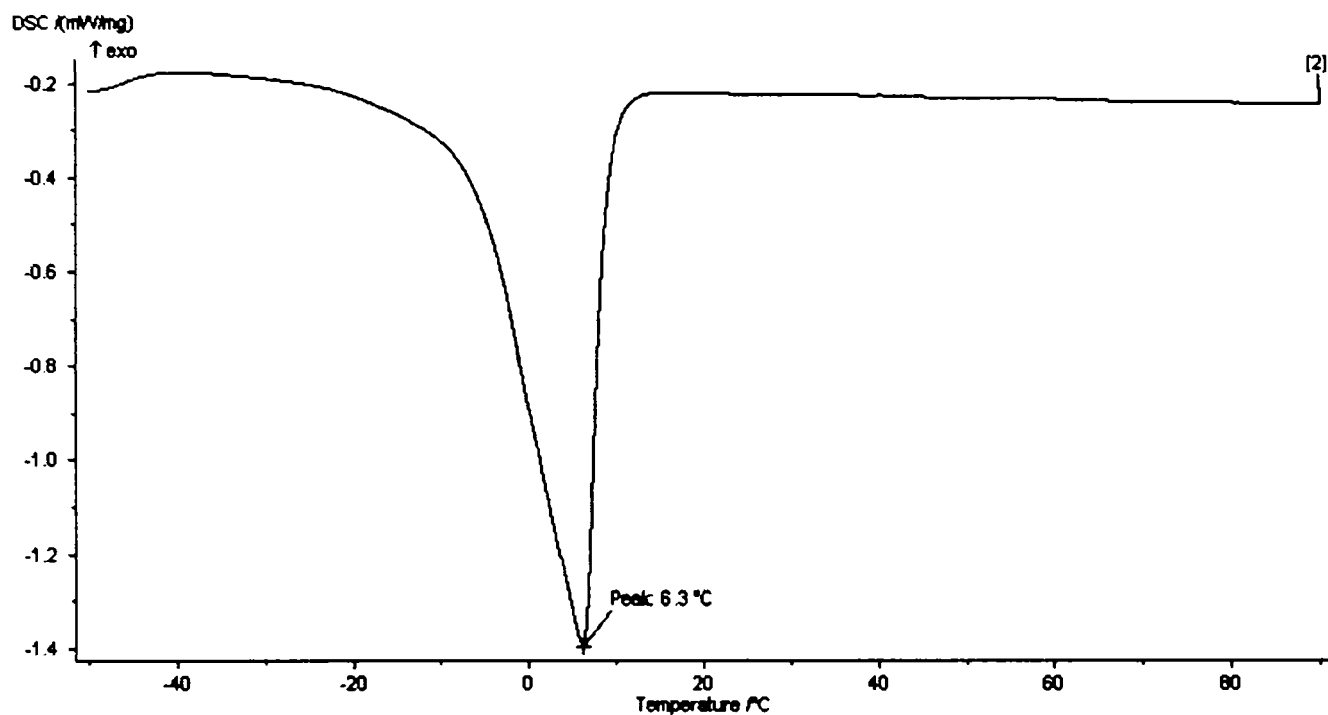


Fig. I. 30. Dependența căldurii absorbite funcție de temperatură pentru compoziția 0% acid elaidic + 100% acid oleic

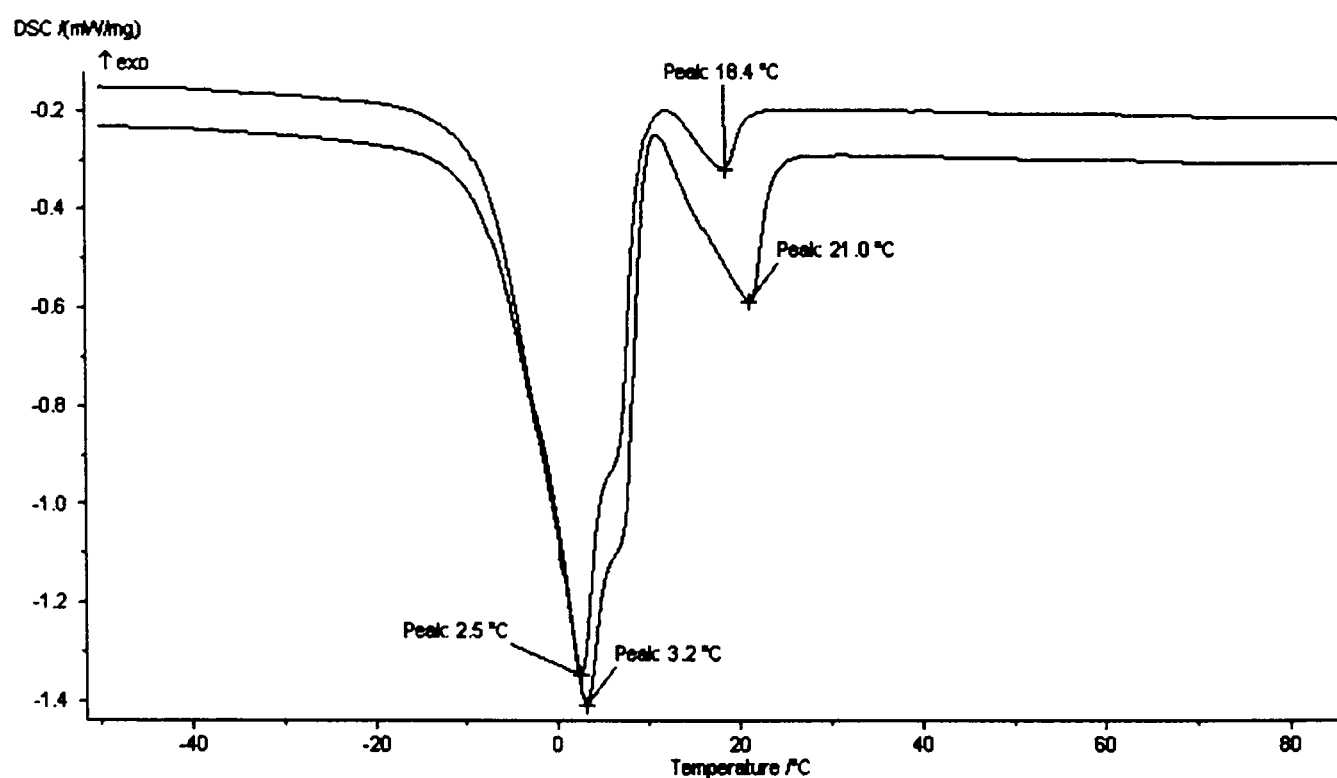


Fig. I. 31. Dependența căldurii absorbite funcție de temperatură pentru compozițiile 25% acid elaidic + 75% acid oleic (curba superioară) și 21.8% acid elaidic + 78.2% acid oleic (curba inferioară)

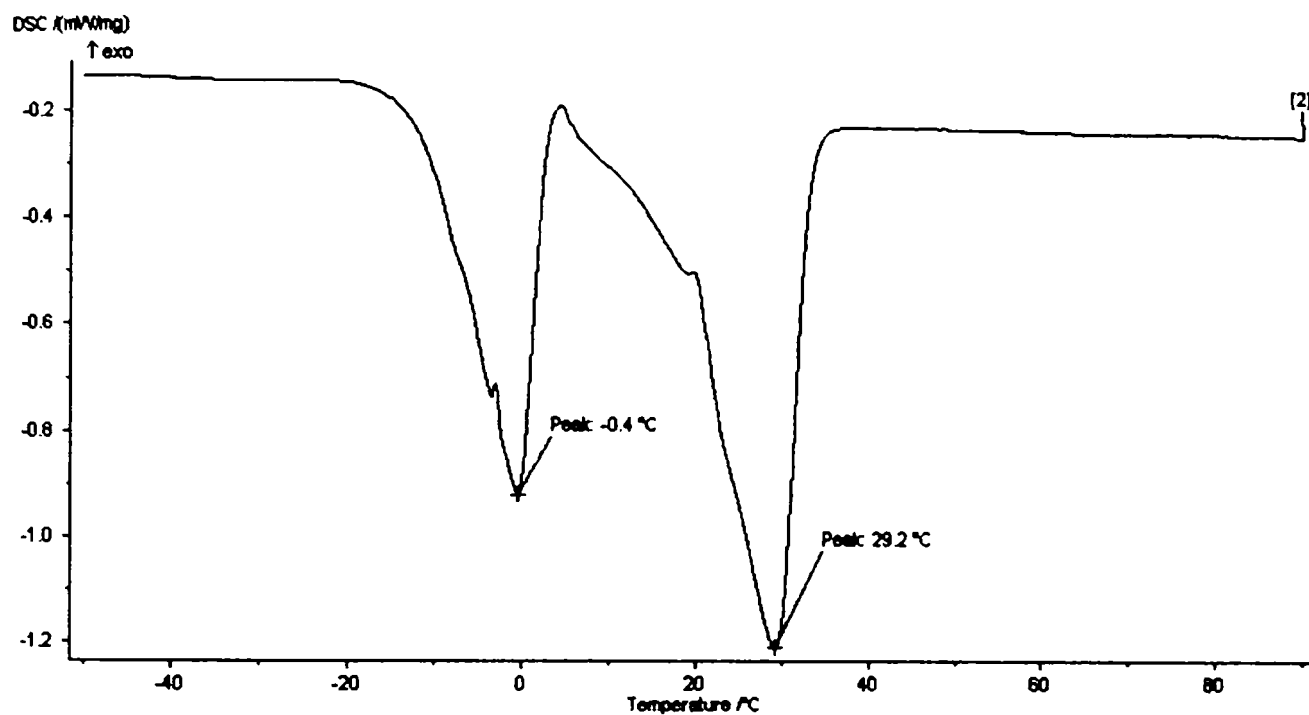


Fig. I. 32. Dependența căldurii absorbite funcție de temperatură pentru amestecul 39.8% acid elaidic + 60.2% acid oleic

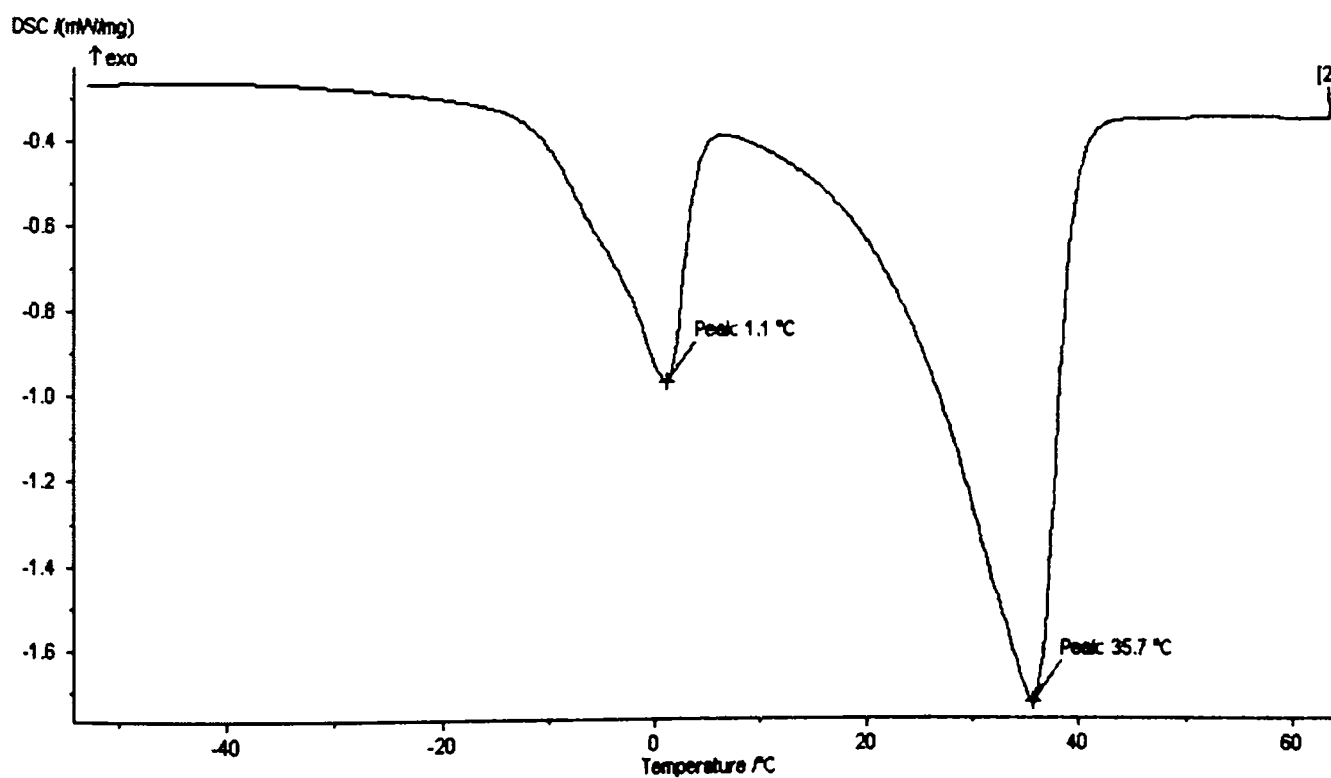


Fig. I. 33. Dependența căldurii absorbite funcție de temperatură pentru amestecul 55.7% acid elaidic + 44.3% acid oleic

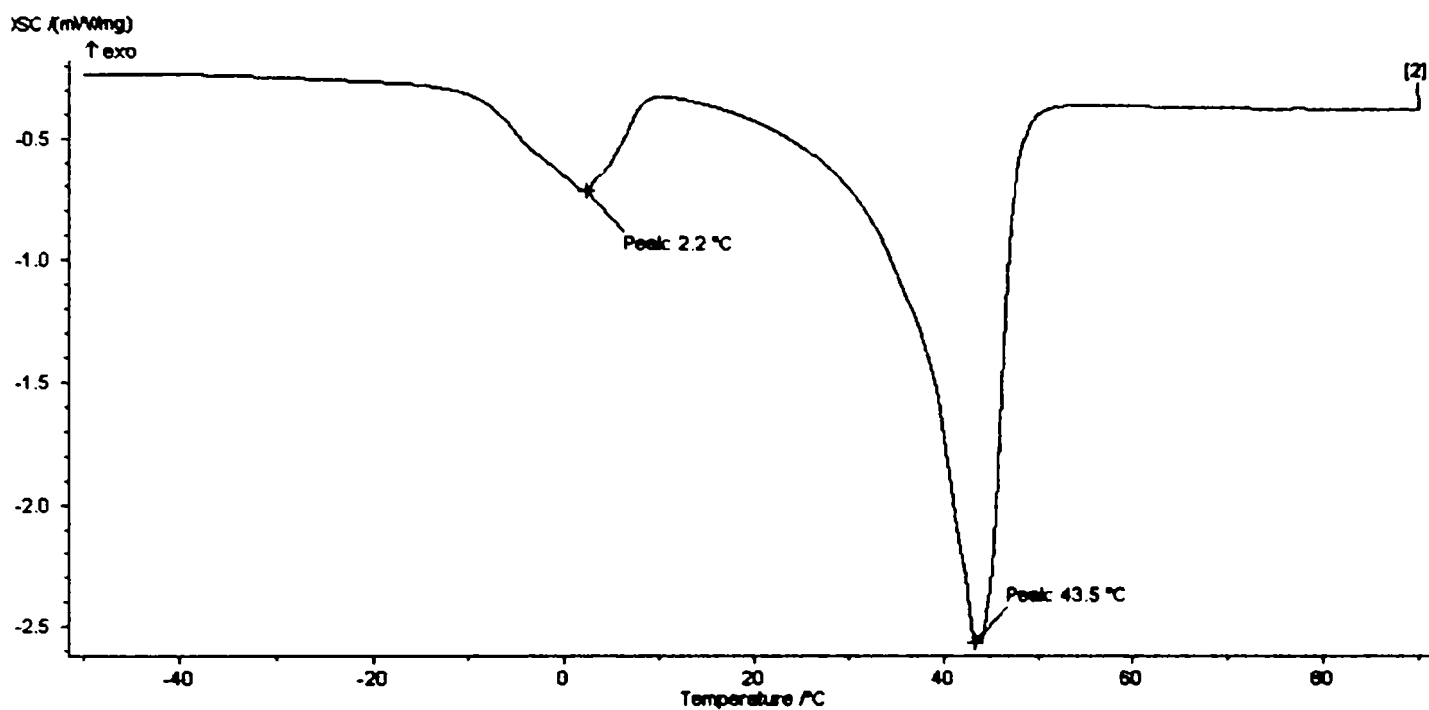


Fig. I. 34. Dependența căldurii absorbite funcție de temperatură pentru compoziția 75% acid elaidic + 25% acid oleic

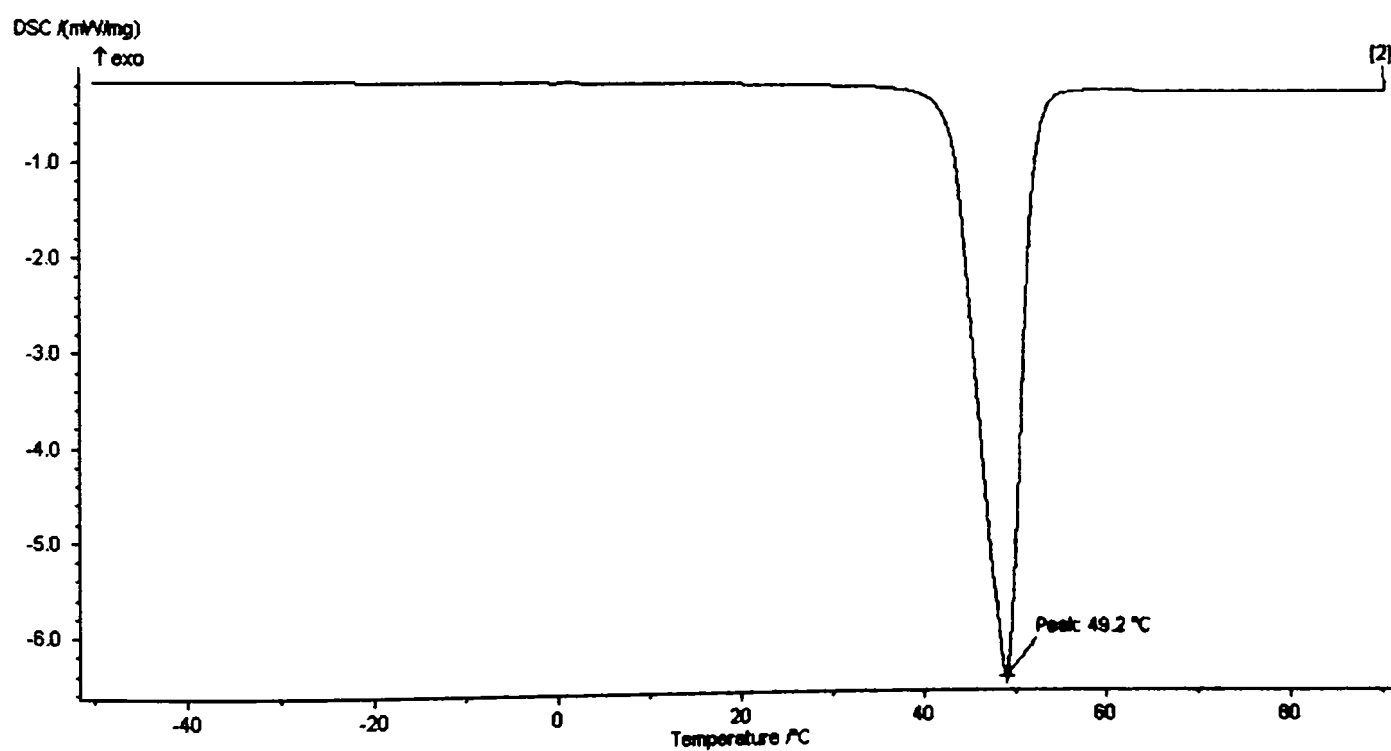


Fig. I. 35. Dependența căldurii absorbite funcție de temperatură pentru compoziția 100% acid elaidic + 0% acid oleic

Se observă că, exceptând curbele corespunzătoare componentelor unitare, în procesul de încălzire, prima transformare care apare la temperatură mai mică este determinată de prezența eutecticului, iar cea de-a doua corespunde temperaturii de topire a amestecului, aflată pe porțiunea de curbă cuprinsă între temperatura eutecticului și temperatura de topire a acidului elaidic.

Pentru toate probele curbele au alură asemănătoare, valorile temperaturilor de topire ale amestecurilor fiind influențate de compoziția acestora și sunt cuprinse în intervalul de temperatură eutectic - temperatură de topire a acidului elaidic.

Efectul termic corespunzător eutecticului se plasează pentru amestecurile analizate la valoarea medie $t_{\text{eutectic}} = 1.3 \pm 0.9^{\circ}\text{C}$.

Rezultatele experimentale obținute atât pentru componentele individuale cât și pentru amestecuri ale acestora sunt redată în Tabelul I. 15.

Cu valorile compoziției și a temperaturilor de topire s-a reprezentat grafic porțiunea de curbă pentru domeniul aflat în dreapta eutecticului (Figura I. 36.).

Ecuția analitică a temperaturii de topire funcție de compoziție pentru această curbă este:

$$t = 93.3 \cdot x^{0.264} - 43.8 \quad (\text{I. 33.})$$

unde t – temperatura $^{\circ}\text{C}$, iar x - fracția masică de acid elaidic din amestec. Valoarea coeficientului de corelare este $r^2 = 0.998$.

Tabelul I. 15. Punctele de topire ale amestecurilor acid elaidic-acid oleic

Nr. crt.	Compoziție amestec, % masă		Punct de topire, $^{\circ}\text{C}$
	Acid elaidic	Acid oleic	
1	0	100	6.3
2	25	75	18.4
3	39.8	60.2	29.2
4	55.7	44.3	35.7
5	75	25	43.5
6	100	0	49.2

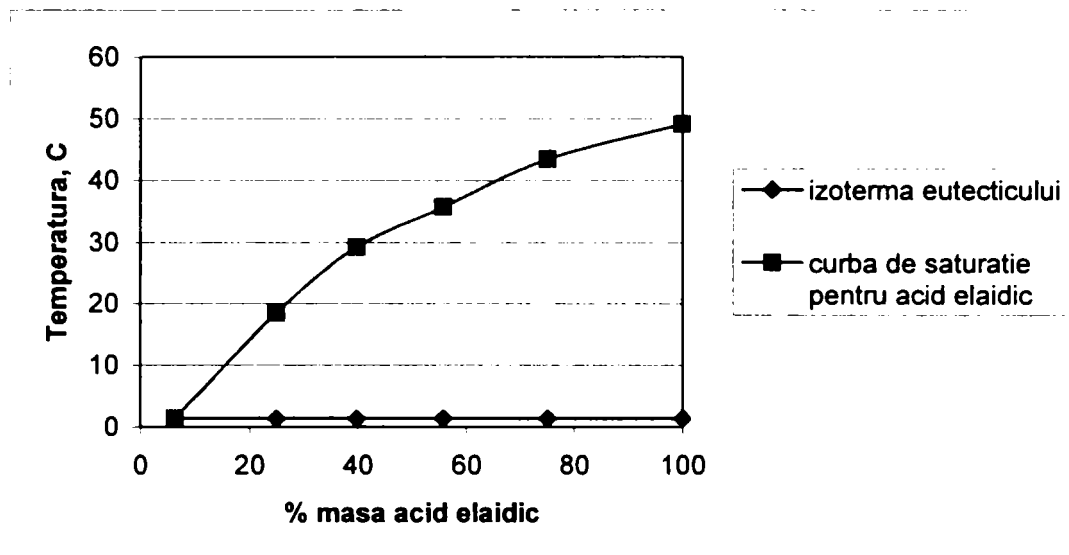


Fig. I. 36. Diagrama de fază solid –lichid pentru amestecul acid elaidic- acid oleic

În acest fel, din intersecția curbei cu izoterma corespunzătoare temperaturii eutecticului rezultă compoziția acestuia: 6.5% acid elaidic + 93.5% acid oleic.

Concluzii:

- prin metoda DSC au fost determinate punctele de topire ale amestecurilor acid elaidic-acid oleic cu compoziții diferite;
- a fost construită curba de echilibru lichid – solid și s-a stabilit ecuația acesteia;
- a fost determinată compoziția eutecticului.

I. 8. 3. STUDIUL COMPORTĂRII AMESTECULUI ACID ELAIDIC- ACID OLEIC LA STABILIZAREA FLUIDELOR MAGNETICE

Deoarece dimensiunea particulelor magnetice obținute în cursul procesului de precipitare în mediu bazic este foarte mică (cca.10 nm), acestea sunt supuse unei agitații termice intense precum și interacțiunilor de tip dipol-dipol, fenomene ce au ca rezultat aglomerarea și sedimentarea particulelor. Pentru evitarea acestui neajuns se realizează stabilizarea precipitatului magnetic urmată de dispersarea acestuia într-un lichid de bază.

Ca stabilizanți se pot folosi compuși având o grupare polară (COOH) și un lanț hidrocarbonat care au rolul de a compatibiliza microparticulele magnetice cu lichidul de bază. Cei mai folosiți sunt acizii grași nesaturați, din care se evidențiază acidul oleic.

Întrucât acidul oleic (cis C_{18:1}) este diastereoizomer cu acidul elaidic (trans C_{18:1}) au fost efectuate cercetări asupra efectului de stabilizare a celor doi acizi și ale amestecurilor lor.

Determinările experimentale au urmărit compararea stabilității în timp a fluidelor magnetice obținute prin stabilizare cu cei doi izomeri sau cu amestecurile lor [213].

Prin metoda coprecipitării în mediu bazic au fost preparate fluide magnetice pe bază de magnetită stabilizată în mod diferit (cu diferiți stabilizanți) și dispersată în toluen. Procesul de stabilizare se realizează imediat după precipitare, la temperaturi cuprinse între 30 și 65°C și constă în formarea inițială a sării de amoniu a acidului utilizat ca stabilizant urmată de descompunerea acesteia prin încălzire (~ 100°C).

Astfel, stabilizarea a fost realizată cu acid oleic, acid elaidic și amestecuri cu diferite compoziții.

Aprecierea stabilității s-a realizat comparativ prin măsurarea forței de atracție magnetică ce apare între un volum determinat din fluidul magnetic și un magnet permanent considerat etalon. Forța de atracție magnetică corespunzătoare unității de volum este dată de relația:

$$F_m = \mu \cdot M_s \cdot \nabla H \quad [N] \quad (I. 34.)$$

unde μ - permeabilitatea mediului, M_s - magnetizația de saturație a ferofluidului, ∇H - gradientul câmpului magnetic.

Într-un strat de fluid magnetic cu înălțime definită pot să apară, în funcție de stabilitatea acestuia, stratificări cauzate de formarea unor aglomerate cu tendință de sedimentare. Astfel, forța de atracție magnetică sau modificarea acesteia în timp pentru probe prelevate de la înălțimi diferite ale straturilor de fluid, este o măsură a stabilității.

Păstrarea constantă a valorii forței de atracție în timp indică o bună stabilitate a fluidului magnetic. Apariția unor diferențe între forțele de atracție ale probelor colectate de la baza și de la suprafața stratului indică un proces de aglomerare și sedimentare.

Experimental, forța de atracție magnetică s-a determinat cu ajutorul unei balanțe digitale pe care a fost așezat magnetul etalon, iar fiola cu proba aflată inițial pe acesta a fost ridicată treptat. La desprinderea fiolei de pe magnet se produce o micșorare a forței de apăsare atât datorită greutateii fiolei-probă cât și a forței de atracție magnet-probă. Această forță de atracție este dependentă de distanța magnet-probă și este maximă în momentul desprinderii. Se calculează forța de atracție specifică prin raportarea la greutatea probei și se consideră valoarea maximă pentru a fi supusă comparației (Figura I. 37 și Figura I. 38.).

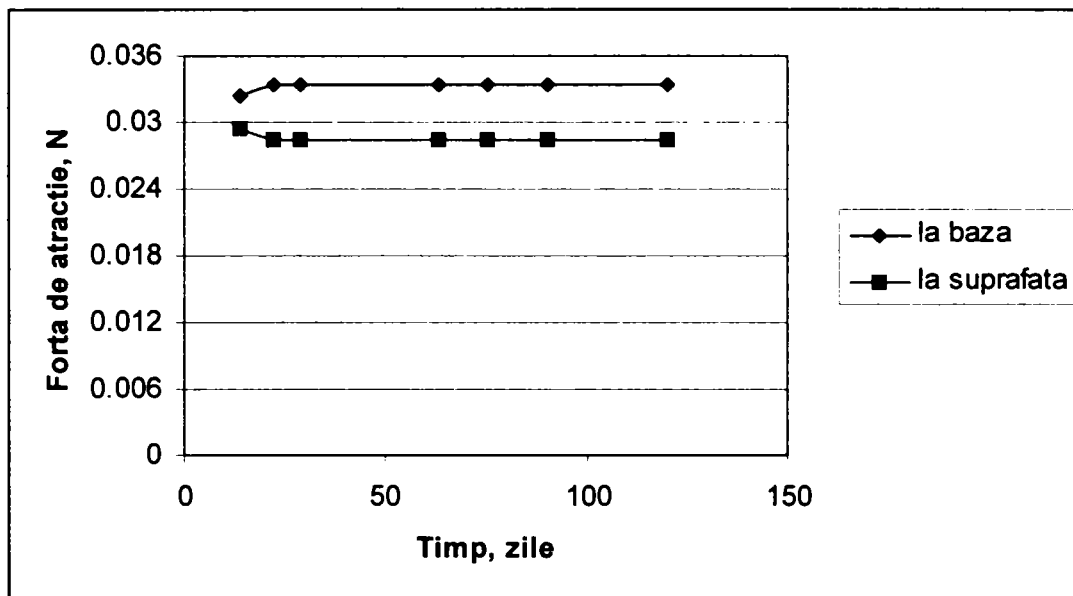


Fig. I. 37. Variația în timp a forței de atracție pentru un fluid stabilizat cu acid oleic

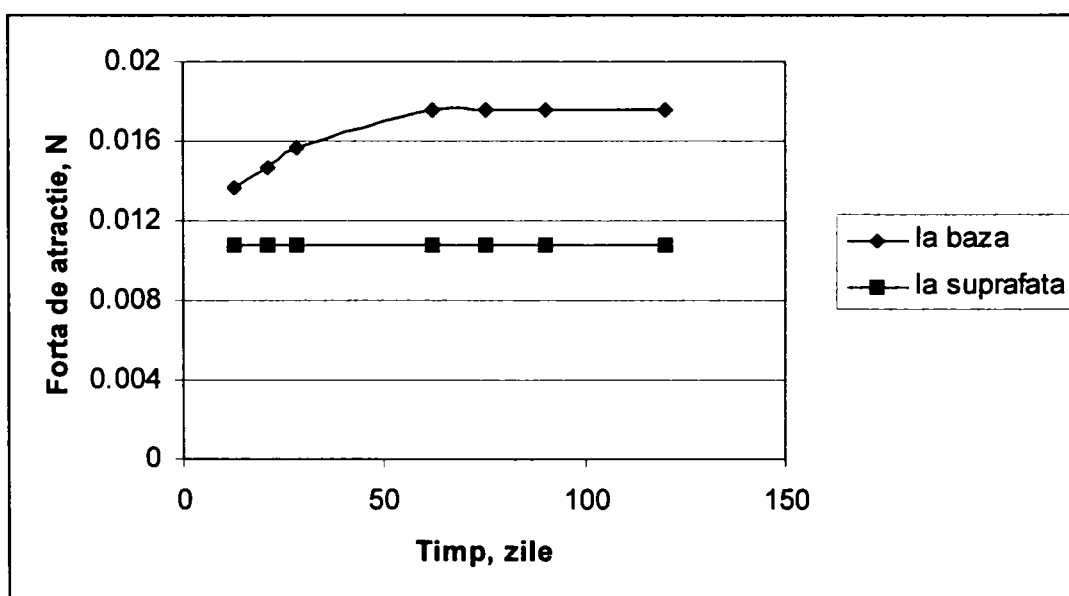


Fig. I. 38. Variația în timp a forței de atracție pentru un fluid stabilizat cu acid elaidic

I. 8. 4. CONCLUZII

- Forța de atracție a straturilor de la suprafața probei rămâne constantă în timp, fapt ce pune în evidență o bună stabilitate;
- Straturile de la bază prezintă inițial o forță de atracție crescătoare fapt ce pune în evidență unele procese de sedimentare, după care și aici apare un palier constant indicând stabilitatea în timp;
- La proba de fluid magnetic stabilizat cu acid oleic s-au constatat valori constante ale forței de atracție în timp fapt ce pune în evidență stabilitatea fluidului magnetic;
- La ambele tipuri de stabilizare se creează o diferență între forța de atracție a stratului superior și cel de la bază, valoarea relativă a acesteia fiind mai mare la stabilizarea cu acid elaidic.

CAPITOLUL II – EMULSII CU CONȚINUT DE FLUIDE MAGNETICE

II. 1. EMULSII SIMPLE– GENERALITĂȚI

Emulsiile sunt sisteme disperse formate din două lichide nemiscibile din care unul este dispersat sub formă de picături în cel de-al doilea care devine astfel mediul de dispersie. Emulsiile au fost definite de P.Becher [203] care precizează că sunt “sisteme heterogene compuse din cel puțin un lichid nemiscibil dispersat intim în altul, sub forma unor picături al căror diametru nu depășește în general $0.1\mu\text{m}$ ”. Există și cazuri în care dimensiunea picăturilor fazei dispersate, denumită și fază internă, este cuprinsă în intervalul $0.1-10\mu\text{m}$, caz în care picăturile sunt ușor vizibile la microscop.

Emulsiile diferă de celelalte sisteme disperse coloidale printr-un domeniu larg de mărime a particulelor disperse. Mărimea picăturilor influențează aspectul acestora:

Mărimea picăturilor	Aspectul emulsiei
Macropicături	două faze distincte
Picături mai mari de $1\mu\text{m}$	emulsie alb- lăptoasă
Picături între 1 și $0.1\mu\text{m}$	emulsie alb-albăstruie
Picături între 0.1 și $0.005\mu\text{m}$	emulsie semitransparentă (translucidă)
Micropicături de $0.005\mu\text{m}$ și mai mici	emulsie transparentă

II. 1. 1. CLASIFICAREA EMULSIILOR

Clasificarea emulsiilor se poate face fie după polaritatea fazei dispersate și a mediului de dispersie, fie după concentrația fazei dispersate în sistemul dat.

Astfel, în acord cu primul criteriu există emulsii ale unui lichid nepolar sau slab polar într-un lichid polar (emulsii de tip ulei în apă U/A sau emulsii directe) și emulsii ale unui lichid polar într-unul nepolar (emulsii de tip apă în ulei A/U sau emulsii indirecte). Tipul unei emulsii se poate stabili ușor prin determinarea proprietăților mediului de dispersie. Se pot lua în considerare:

- capacitatea emulsiilor de a umecta o suprafață hidrofobă;
- posibilitatea de a fi diluată cu apă;

- c) capacitatea de a se colora când în mediul de dispersie se dizolvă un colorant;
- d) conductibilitatea electrică.

În conformitate cu cel de-al doilea criteriu, emulsiile se împart în: foarte diluate, diluate, concentrate și puternic concentrate sau “gelificate”.

Emulsiile foarte diluate sunt sisteme disperse care conțin până la 0.2% din volumul fazei dispersate. La o astfel de diluție, probabilitatea ciocnirii și deci a contopirii picăturilor este foarte redusă, fapt pentru care emulsiile respective se caracterizează printr-o stabilitate relativă apreciabilă, chiar în absența oricărui stabilizator.

Emulsiile diluate sunt sisteme disperse lichid-lichid care conțin până la 2% din volumul fazei dispersate. Au gradul de dispersie cel mai mare și, de obicei, se formează fără introducerea în sistem a unui agent de emulsionare.

Emulsiile concentrate sunt sisteme lichid-lichid al căror conținut în faza dispersată atinge 74% din volum. Orice încercare de a depăși fracția de volum a fazei interne de 0.74 conduce la inversia sau spargerea emulsiei. Deoarece emulsiile concentrate sunt de regulă obținute prin dispersare, picăturile sunt neuniforme, cu mărimea cuprinsă între 0.1 și 1 μm și chiar mai mult.

Emulsiile puternic concentrate (gelificate) sunt sisteme lichid-lichid al căror conținut în faza dispersată este mai mare de 74% din volum. Din considerente geometrice se consideră că o astfel de emulsie nu poate fi formată din picături sferice de același diametru. Existența lor se explică fie prin polidispersia sistemului - picăturile mici ocupând golurile mari – fie prin deformarea poliedrică a picăturilor, când sistemul se caracterizează printr-o structură celulară.

II. 1. 2. METODE DE OBTINERE

Analog cu sistemele ultramicroeterogene, emulsiile pot fi obținute pe două căi: condensare, respectiv, dispersare.

Metoda condensării este mai avantajoasă din punct de vedere energetic deoarece în timpul procesului are loc micșorarea suprafeței specifice ceea ce determină scăderea energiei libere a sistemului, în timp ce la dispersare, suprafața specifică și energia liberă a sistemului cresc sensibil pe baza energiei furnizate sistemului din exterior [204]. Dintre procedeele de condensare mai utilizat este cel al înlocuirii solventului.

De regulă însă, emulsiile se obțin prin dispersarea unui lichid în celălalt – procedeu numit emulsionare – procesul putând fi realizat prin metode mecanice, electrice sau folosind ultrasunetele.

Lucrul mecanic cheltuit la dispersarea unui lichid în altul conduce la creșterea energiei interfaciale a sistemului deoarece procesul nu este spontan ci provocat. Valoarea acestei energii este egală cu produsul a doi factori, tensiunea superficială σ și suprafața de separare a fazelor S :

$$W = \sigma \cdot S \quad (\text{II. 1.})$$

Micșorarea energiei superficiale W prin scăderea suprafeței de separație a fazelor S conduce la mărirea particulelor fazei disperse și deci la separarea lor mai ușoară sub influența gravitației sau a forței centrifuge. În acest caz, singura posibilitate rămâne scăderea tensiunii superficiale σ , care se realizează cu ajutorul emulgatorilor. Datorită acestui fapt, emulsionarea este mult ușurată deoarece, pentru formarea aceleiași suprafețe între faze, se consumă o cantitate mai mică de lucru mecanic [205]. De asemenea, este necesar ca emulgatorii să formeze un înveliș protector stabil care împiedică contopirea picăturilor.

II. 1. 3. STABILITATEA EMULSIILOR

Ca și sistemele microeterogene și toate sistemele coloidale, emulsiile sunt agregativ instabile, posedând un exces de energie liberă la interfață [206]. Instabilitatea se manifestă prin formarea spontană a agregatelor de picături cu producerea fenomenului de coalescență. Acesta poate conduce eventual la completa distrugere a emulsiei și separarea ei în două straturi: un strat format din lichidul care a fost dispersat și un altul constituit din lichidul ce a format mediul de dispersie.

Stabilitatea emulsiilor depinde de numeroși factori, fizici și chimici, care nu pot fi ușor delimitați. Ea este condiționată de două forțe contrare: forța datorată tensiunii superficiale care tinde să producă coalescența particulelor dispersate și forța datorată energiei de coeziune a peliculei emulgatorului care împiedică coalescența. Chiar dacă se stabilește un echilibru între cele două forțe, o serie de factori cum ar fi temperatura, electroliții, îmbătrânirea, l-ar putea distruge [207,208].

Factorii de stabilitate ai emulsiilor sunt legați de cele două faze ale acestora, de agentul de emulsionare și de condițiile de preparare. Aceștia pot fi sistematizați după cum urmează [207]:

- a) faza internă: constituenții chimici, mărimea particulelor și distribuția lor după mărime, vâscozitatea, concentrația, tensiunea interfacială;
- b) faza externă: vâscozitatea, polaritatea și constituenții chimici;
- c) agentul de emulsionare: proprietățile fizice și grosimea filmului din jurul particulelor, constituenții chimici și concentrația, solubilitatea în faza continuă, pH-ul fazelor;
- d) condițiile de preparare: temperatura, presiunea, intensitatea agitării.

Ușurința obținerii și stabilitatea emulsiilor sunt foarte mult influențate de structura moleculară a lichidelor ce se emulsionează. Componentele nepolare nu dau emulsii stabile. Introducerea în moleculă a grupelor polare duce la compuși care se emulsionează bine. Pe suprafața picăturii sferice de emulsie se produce orientarea moleculelor disperse, care se situează cu radicalul polar în direcția apei și cu cel nepolar (radicalul hidrocarbonat) ancorat în restul lichidului nemiscibil cu apa. Radicalii polari din apă se hidratează creând o legătură între suprafață și mediu și stabilizând în acest mod sistemul. Emulsionarea se face cu atât mai bine cu cât tensiunea superficială la limita de separație este mai mică [209].

Introducerea unui agent tensioactiv într-un sistem compus dintr-o fază uleioasă și una apoasă are drept efect scăderea tensiunii interfaciale dintre faze. Se are în vedere formarea unui film de adsorbție la interfață, descris de ecuația Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (\text{II. 2.})$$

unde Γ - excesul de compus tensioactiv la interfață, c - concentrația acestuia, σ - tensiunea interfacială, T - temperatura. Excesul superficial este cu atât mai mare cu cât scăderea tensiunii interfaciale este mai mare. Emulsia va fi stabilă când constanta de echilibru pentru adsorbția compusului tensioactiv pe picătură este mare în comparație cu constanta de formare a micelilor.

II. 1. 4. DISTRUGEREA EMULSIILOR

Emulsiile se distrug în timp prin separarea gravitațională a straturilor de lichid fără schimbarea gradului de dispersie sau prin contopirea picăturilor într-o masă continuă de lichid (coalescență). Procesul de distrugere a emulsiilor poate fi accelerat prin toate

modalitățile care duc la scăderea rezistenței peliculei de protecție datorită emulgatorilor. Sunt indicate următoarele metode:

- a) adăugarea de substanțe care se adsorb la suprafața de separație a picăturilor de emulsie, distrugând rezistența peliculei prin inversarea tipului emulsiei;
- b) distrugerea peliculei cu agenți chimici;
- c) creșterea temperaturii;
- d) acțiunea mecanică (ex. centrifugarea);
- e) trecerea unui curent continuu sau alternativ.

II. 1. 5. BALANȚA HIDROFIL-LIPOFILĂ (HLB) A EMULGATORILOR

Emulgatorii sunt substanțe superficial active care, dispunându-se sub formă de strat la limita de separație a două lichide, cu radicalul hidrofil (polar) în faza apoasă și cu cel hidrofob (nepolar) în ulei, scad tensiunea interfacială, formând o peliculă rezistentă în jurul picăturilor de substanță emulsionată și astfel aceasta aderă puternic la moleculele mediului de dispersie [209].

Pe lângă reducerea tensiunii interfaciale, emulgatorii influențează fenomenele de rupere și de coalescență a picăturilor cu consecințe asupra amestecării conținutului acestora, introduc forțe suplimentare la suprafața picăturilor care pot reduce circulația internă și rigidizează interfața. Deoarece prezența emulgatorilor în sisteme disperse lichid-lichid afectează hidrodinamica contactării interfazice este influențată și viteza transferului de masă [210].

Se disting două tipuri de stabilizatori superficiali: emulgatorii amfifili respectiv cei macromoleculari. Emulgatorii din prima categorie prezintă solubilități diferite în cele două faze și, în anumite condiții, sunt capabili să formeze emulsii fără lucru mecanic extern (emulsionare spontană). Emulgatorii macromoleculari sunt incapabili să producă emulsii spontane și acționează prin formarea unui film de adsorbție la suprafața picăturilor.

Stabilitatea sistemelor disperse lichid-lichid de tipul emulsiilor este asigurată de sarcina electrică superficială a picăturilor care poate fi mărită prin ionizare, adsorbție sau contact fricțional. Dispersiile hidrofobe pot fi stabilizate electric prin adsorbția selectivă a ionilor din soluția în care se formează sau prin disociere superficială. După încărcarea suprafeței are loc atracția ionilor de semn contrar din soluție, luând naștere un strat dublu electric în vecinătatea particulelor, care este factor de stabilizare. De asemenea, poate avea

loc adsorbția de molecule hidrofili care asigură o stabilitate sterică, fenomen cunoscut drept acțiune protectoare.

Factorii sterici de stabilizare intervin în cazul emulsiilor stabilizate cu emulgatori neionici sau pulberi fin divizate, care acționează la interfața picăturilor ca o “barieră mecanică” împiedicând coalescența. Studiile asupra mecanismului de formare a structurilor straturilor interfaciale au condus la ideea că această barieră este constituită, de fapt, dintr-o microemulsie formată spontan la interfața ulei/apă în prezența substanței tensioactive.

Acțiunea emulgatorilor solizi se bazează pe un mecanism deosebit. Aceștia aderă, când sunt fin divizați, pe picăturile emulsiilor micșorând suprafața lor efectivă după capacitatea de udare. Pentru ca o pulbere să poată fi emulgator, unghiul de racord ulei-pulbere trebuie să aibă o valoare intermediară cuprinsă între 0° și 90° sau între 90° și 180° , aceasta pentru ca mediul emulsiei să nu se etaleze pe suprafața pulberii. Tipul emulsiei rezultate cu emulgatorii solizi depinde de valoarea mai mică sau mai mare de $\pi/2$ a unghiului de mai sus și mecanismul formării emulsiei respective. Stabilizarea mecanică cu pulberi, care, deși formează emulsii mai grosiere (cu o suprafață specifică mai mică), este deosebit de eficace putând conduce la o stabilizare chiar și pe timp nedefinit (stabilitate termodinamică absolută).

Acțiunea protectoare a straturilor de adsorbție care se formează la suprafața picăturilor de emulsie poate fi pusă în legătură cu proprietățile lor vâscoelastice. Din acest motiv, stratul de adsorbție sau filmul monomolecular trebuie să posede:

- o elasticitate suficient de mare pentru a rezista șocurilor provocate de ciocnirea picăturilor;
- o anumită mobilitate a moleculelor în film, respectiv proprietăți vâscoase, care să permită refacerea stratului protector dacă acesta s-a rupt în anumite porțiuni în urma unui șoc.

Evaluarea acțiunii pe care se presupune că o prezintă surfactantul poate fi făcută prin cunoașterea cât mai exactă a balanței hidrofil-lipofile, contribuind totodată la controlul analitic al emulsionanților.

O metodă de succes este atribuirea unor valori numerice surfactanților, prin aceasta realizând un sistem de clasificare în legătură cu comportamentul și solubilitatea în apă. Această metodă numită HLB după termenul balanță hidrofil-lipofilă se bazează pe premiza că toți surfactanții prezintă grupe hidrofili și lipofili într-o singură moleculă și că proporția între cele două grupe pentru surfactanții neionici este un indiciu al comportamentului ce se

așteaptă din partea produsului. Valoarea HLB este utilă deoarece permite evaluarea acțiunii pe care se presupune că o prezintă surfactantul [211].

Griffin [212] a fost primul autor care a reușit să reprezinte numeric proporția dintre grupele hidrofile (polare) și grupele lipofile (nepolare) aflate în interiorul aceleiași molecule de surfactant.

Valoarea HLB reprezintă funcția directă a părții hidrofile din molecula surfactantului. Ea este crescătoare dacă fracțiunea hidrofilă e predominantă, respectiv descrescătoare dacă molecula e mai mult lipofilă decât hidrofilă. În jurul valorii 10 există un echilibru între caracterul lipofil respectiv hidrofil. Valorile inferioare lui 10 conferă surfactanților un caracter predominant lipofil, valorile mai mari indică o predominanță hidrofilă.

Un dezavantaj al conceptului HLB constă în faptul că nu se ia în considerare influența temperaturii, însă criteriul HLB variază cu temperatura întrucât solubilitățile relative ale grupelor hidrofile și lipofile sunt dependente de aceasta. Variația solubilității cu temperatura este pronunțată pentru emulsionanții neionici a căror solubilitate în apă depinde de legăturile de hidrogen. La temperaturi ridicate legăturile de hidrogen sunt slăbite – prin forțele termice – și emulsionantul devine mai puțin solubil în apă. Astfel, emulsionanții comuni neionici sunt solubili în apă la temperaturi coborâte, stabilizând emulsii de tip U/A, în schimb la temperaturi mai ridicate devin solubili în faza “ulei”, când stabilizează emulsii A/U. Temperatura la care emulsionantul se transformă dintr-un stabilizator U/A în unul de tip A/U se numește temperatura de inversie a fazei –PIT- (phase inversion temperature). Se observă că acest criteriu, PIT, reprezintă temperatura la care caracterele hidrofile și lipofile sunt perfect contrabalansate.

Scala HLB poate fi corelată de asemenea cu concentrația critică micelară (CCM), caracteristică importantă a surfactanților folosiți drept emulsionanți [204].

Stabilitatea unei emulsii poate fi legată de proprietățile reciproce de împrăștiere între diferitele faze ale acesteia. Becker [213] a cercetat relația între HLB-ul emulgatorilor și efectul lor asupra coeficientului de împrăștiere S' a diferitelor lichide, stabilind că variației acestuia într-un sistem special ulei-apă trebuie să îi fie asociată o valoare negativă:

$$S' = \sigma_B - \sigma_A - \sigma_{AB} \quad (\text{II. 3.})$$

unde σ_A și σ_B reprezintă tensiunile superficiale ale lichidelor A și B, iar σ_{AB} tensiunea interfacială.

De asemenea, s-a demonstrat că există o corelare liniară între coeficientul de împrăștiere și HLB, stabilitatea maximă apărând, de obicei, la o valoare HLB corespunzătoare unui $S' < 0$.

Între valoarea HLB și coeficientul de distribuție ($\frac{c_a}{c_u}$) a emulgatorului între fazele apoasă și uleioasă ale unei emulsii a fost stabilită următoarea relație [214]:

$$HLB = 7 + 0.36 \ln \frac{c_a}{c_u} \quad (\text{II. 4.})$$

în care c_a , c_u reprezintă concentrația emulgatorului în apă respectiv în ulei [215]. Dacă

$c_a > c_u$ atunci $\ln \frac{c_a}{c_u} > 0$ și emulgatorul este specific emulsiilor de tip U/A. Dacă $c_u > c_a$

atunci $\ln \frac{c_a}{c_u} < 0$ și emulgatorul este specific emulsiilor de tip A/U.

II. 1. 6. COALESCENȚA EMULSIILOR

Contopirea picăturilor dintr-o emulsie – coalescența - este un fenomen spontan care conduce în final la stratificarea lichidelor componente, adică la spargerea emulsiei.

Mecanismul coalescenței picăturilor poate fi considerat ca fiind descris de următoarele etape [210]:

- a) apropierea picăturii de interfață cu producerea unei interacțiuni hidrodinamice prin formarea unei ondulații;
- b) deformarea ondulației cu formarea unui film de grosime mai mult sau mai puțin uniformă;
- c) modificarea grosimii filmului sau ruperea acestuia;
- d) completa tragere a picăturii în faza omogenă sau deformarea parțială cu formarea altor picături secundare.

Experimental [210] s-a constatat că în sistemele fără emulgator, picăturile de fază organică formate în faza apoasă suferă coalescența la interfața apă/fază organică prin mai multe etape de variație a mărimii acestora. Fenomenul este cunoscut sub denumirea de coalescență parțială la suprafețe plane și este dependent de trei factori:

- a) numărul pașilor de coalescență;
- b) evoluția raportului mărimii picăturii față de valoarea inițială;

c) intervalul de timp între două etape succesive de coalescență.

În prezența surfactanților acest fenomen apare modificat, timpul de coalescență în prezența emulgatorului fiind cu un ordin de mărime mai mare decât în absența sa.

O mărime importantă din punct de vedere al stabilității emulsiilor este viteza de coalescență. Dacă faza dispersă are volumul φ repartizat în n picături, volumul mediu al unei picături va fi $V = \frac{\varphi}{n}$, iar viteza de coalescență v se definește drept variația volumului mediu al picăturii în unitatea de timp:

$$v = \frac{dV}{dt} \quad (\text{II. 5.})$$

În procesul de emulsionare a două lichide se formează întotdeauna, simultan, ambele tipuri de emulsii (U/A și A/U). Faptul că stabilă este numai una din ele – care se obține final ca rezultat al emulsionării – se explică prin diferența vitezelor de coalescență, v_1 fiind viteza de coalescență a emulsiei de tip U/A, iar v_2 viteza de coalescență a emulsiei de tip A/U. Dacă $\frac{v_2}{v_1} \gg 1$ se obține emulsia U/A, viteza v_2 de coalescență a emulsiei inverse fiind mai mare în comparație cu v_1 . Similar, când $\frac{v_2}{v_1} \ll 1$ se obține emulsia A/U.

II. 1. 7. INVERSIA FAZELOR UNEI EMULSII

Un fenomen caracteristic emulsiilor este cel al inversării fazelor: cele două lichide – faza dispersă și mediul de dispersie – își pot schimba locul între ele. Inversiunea de datorează faptului că, în anumite condiții, viteza de coalescență a uneia din emulsii crește mult [212].

Pentru definirea deosebirii dintre spargerea unei emulsii și inversiunea ei – ambele procese fiind determinate de același fenomen de coalescență – trebuie comparate vitezele de coalescență ale emulsiei U/A (v_1) respectiv A/U (v_2). Dacă ambele viteze de coalescență sunt mari, în sistem nu e stabilă nici una dintre cele două tipuri de emulsii și se produce spargerea. Când $v_1 > v_2$ emulsia U/A inițială se inversează deoarece cealaltă (A/U) este mai stabilă.

În fenomenul de spargere - desfacere a emulsiei trebuie deosebite două procese, diferite din punct de vedere cinetic:

- a) alipirea sau flocularea picăturilor în agregate care, dacă densitatea fazei disperse este mai mică decât a mediului, se ridică la suprafață. Picăturile din agregat își conservă dimensiunea inițială, fiind separate una de alta prin pelicule a căror grosime este de circa 100Å sau mai mare;
- b) ruperea peliculelor, provocându-se coalescența picăturilor din interiorul agregatului, acest proces ducând la spargerea emulsiei în cele două lichide (dezemulsionarea)[211].

II. 1. 8. REOLOGIA EMULSIILOR SIMPLE

Determinarea proprietăților reologice ale emulsiilor constituie nu numai unul din cele mai bune mijloace de studiu al influenței parametrilor de preparare și a procedeelelor de fabricație ci și o metodă de control a reproductibilității metodelor de obținere. În plus, este recunoscut faptul că măsurătorile reologice reprezintă una din cele mai sensibile metode de apreciere a modificărilor ce se produc în emulsii în decursul stocării acestora.

Emulsiile, din punct de vedere reologic, prezintă proprietăți de curgere deosebite, în special cele preparate cu adaos de agenți de vâscozitate care ei înșiși au proprietăți newtoniene.

Vâscozitatea unei emulsii simple este influențată de mai mulți parametri:

- a) *vâscozitatea fazei externe* – vâscozitatea unei emulsii este direct proporțională cu vâscozitatea fazei externe (η_0), aceasta din urmă reprezentând de fapt vâscozitatea lichidului care conține și diverși aditivi (emulgatori, solide fin divizate, agenți de îngroșare etc). Dacă faza externă e caracterizată de un comportament newtonian, emulsia posedă de asemenea un comportament newtonian, chiar dacă este foarte diluată;
- b) *vâscozitatea fazei interne* - teoretic, valoarea vâscozității fazei interne η_i influențează vâscozitatea unei emulsii deoarece particulele dispersate nu se comportă ca sfere rigide, consecință a formării unui film interfacial cu proprietăți vâscoelastice. Pentru sisteme foarte diluate, vâscozitatea relativă η_{rel} poate fi scrisă sub forma [216]:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + a \cdot \left(\frac{\eta_i + \frac{2}{5} \cdot \eta_0}{\eta_i + \eta_0} \right) \cdot \varphi \quad (\text{II. 6.})$$

unde: **a**- constantă, **φ** - fracția volumică a fazei dispersate pe unitatea de volum de dispersie.

c) *concentrația fazei interne* - vâscozitatea unei dispersii foarte diluate ($\varphi < 0.02$), în care picăturile sunt în totalitate sferice, nedeformabile, de aceeași dimensiune și care nu reacționează între ele, se exprimă prin relația Einstein:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \varphi) \quad (\text{II. 7.})$$

unde: α - constantă. Ecuația mai poate fi scrisă și sub forma:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{sp} = \alpha \cdot \varphi \quad (\text{II. 8.})$$

η_{sp} fiind vâscozitatea specifică. Deoarece majoritatea emulsiilor sunt caracterizate de valori φ mult mai mari decât 0.02 vâscozitatea specifică se poate calcula cu expresia:

$$\eta_{sp} = a \cdot \varphi + b \cdot \varphi^2 + c \cdot \varphi^3 + \dots \quad (\text{II. 9.})$$

a, b, c - fiind constante determinate experimental.

Alți factori ce acționează asupra fazei continue și concură la creșterea vâscozității totale a sistemului sunt frecvența ciocnirilor între picături respectiv volumul efectiv ocupat de flocoanele rezultate ca urmare a intensificării interacțiunilor între picături, datorate creșterii concentrației φ . În acest caz curgerea nu mai este newtoniană ci devine pseudoplastică, chiar dacă faza continuă este alcătuită dintr-un fluid newtonian. Dependența $\eta = f(\varphi)$ poate fi redată și de ecuația [216]:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{k \cdot \varphi} \quad (\text{II. 10.})$$

k fiind un coeficient exponențial.

d) *mărimea particulelor fazei disperse* - emulsiile de tip A/U, având aceeași concentrație a fazei interne, dar grade diferite de dispersie, sunt cu atât mai vâscoase cu cât dispersia este mai fină. Efectul diametrului mediu asupra vâscozității sistemelor U/A este mai puțin pronunțat și nu se mai manifestă decât pentru valori $\varphi > 0.5$. Această diferență între emulsiile A/U și U/A poate fi atribuită proprietăților reologice ale filmului interfacial care este mult mai rigid în emulsiile A/U și permite obținerea de picături nedeformabile la viteze de forfecare crescătoare.

e) *influența emulgatorilor și a filmului interfacial* – prin formarea unui film la interfața din jurul picăturilor dispersate, emulgatorii influențează proprietățile reologice ale emulsiilor. Agenții emulgatori intervin în valoarea vâscozității prin constituția chimică și concentrația lor, solubilitatea în faza continuă și faza externă, pH-ul fazei lichide, proprietățile fizico-chimice ale filmului particulelor, deformația particulelor, influența atracției între particule, efectul electrovâscos.

Concentrația de emulgator influențează formarea emulsiei și proprietățile ei reologice prin două mecanisme opuse: acesta micșorează concentrația volumică a fazei interne, când are loc agregarea, prin influența sa asupra mărimii particulelor, respectiv crește fracția volumică a fazei interne prin efectul său asupra concentrației moleculelor de emulgator. Vâscozitatea este dependentă și de coeficientul de distribuție apă/ulei a emulgatorului. Inițial, emulgatorul se dizolvă preferențial după solubilitatea sa mai pronunțată în apă sau ulei. Apoi începe distribuția între celelalte două faze, care este dependentă de concentrația utilizată, producând inversarea fazelor și modificarea vâscozității. Valoarea HLB a emulgatorilor folosiți influențează vâscozitatea emulsiei, în sensul că aceasta scade cu creșterea valorii HLB, iar curgerea este pseudoplastică [216].

f) influența altor aditivi de formulare – aceștia se utilizează în scopul creșterii stabilității la conservare și/sau reglării consistenței emulsiilor funcție de domeniul de utilizare.

- hidrocoloizii – contribuie la stabilizarea emulsiilor prin alte mecanisme decât cele legate de formarea filmului interfacial. Aceste mecanisme sunt creșterea vâscozității fazei continue și formarea agregatelor, prin adsorbția aceleiași macromolecule pe suprafața particulelor vecine care sunt astfel legate între ele prin punți hidrocarbonate. S-a ajuns la concluzia că, pentru emulsiile U/A, o mare parte a capacității stabilizante a polimerilor hidrofili și a influenței lor asupra proprietăților reologice ale preparatelor se datorează acțiunii floculante (vâscozitate de structură) și nu numai creșterii vâscozității fazei continue η_0 ;
- factorii de consistență (alcooli grași C_{14} - C_{18}) - asociați cu emulgatorii, alcoolii grași joacă, în egală măsură, un rol în formarea filmului interfacial precum și la obținerea unei structuri tip gel cu proprietăți vâscoelastice în faza continuă apoasă. Proprietățile reologice și stabilitatea emulsiilor sunt influențate semnificativ și de lungimea catenei alcoolului gras, respectiv dacă acesta se folosește pur sau în amestec.

II. 1. 9. EMULSII MAGNETICE

Emulsiile magnetice sau magnetofluidice sunt sisteme coloidale obținute prin dispersarea unui fluid magnetic în apă [217] sau alte fluide nemagnetice (hexan, acid oleic, glicerină/soluție apoasă de glicerină etc) [218,219].

Modul de obținere este analog cu cel folosit la prepararea emulsiilor simple ulei în apă (U/A), stabilizarea fiind realizată cu agenți activi de suprafață cu conținut predominant de grupe hidrofile (lauril sulfat de sodiu, nonilfenol etoxilat etc) [93,220-224]. O altă

variantă de obținere presupune amestecarea unui monomer polimerizabil (amestec stiren: acrilat de butil = 65:35) cu fluidul magnetic și o soluție apoasă de terțbutil hidroperoxid, urmată de polimerizare [225].

În absența câmpului magnetic, picăturile de fluid au formă sferică și sunt uniform distribuite în volumul emulsiei. Prin aplicarea unui câmp picăturile devin alungite, fenomenul fiind determinat de raportul dintre forțele magnetice și cele ale tensiunii superficiale. Peste anumite valori ale intensității câmpului picăturile alungite formează agregate de catene orientate pe direcția acestuia [220,221,226].

Originea comportării nenevtoniene a emulsiilor magnetice provine din faptul că, în prezența câmpului magnetic, picăturile se deformează iar axele principale de deformare tind să se alinieze pe o direcție intermediară între sensul de curgere și direcția câmpului magnetic, funcție de valoarea magnetizației picăturilor și de intensitatea curgerii [227]. De asemenea, s-a constatat o creștere de aproximativ 10-15 ori a vâscozității efective a unui fluid magnetic emulsionat în interiorul unui fluid nemagnetic la aplicarea unui câmp magnetic extern [218].

II. 2. EMULSII MULTIPLE –GENERALITĂȚI

Emulsiile duble (multiple) sunt sisteme complexe de lichide dispersate cunoscute și sub denumirea de “emulsii de emulsii”, în care picăturile unui lichid dispersat sunt mai departe dispersate într-un alt lichid [228]. Picăturile fazei interne dispersate în emulsia dublă sunt separate de faza lichidă externă printr-un strat al altei faze.

În 1925, au apărut primele studii despre emulsii multiple pe baza observațiilor referitoare la existența unei dispersii de tip multiplu apărută în timpul inversiei emulsiilor simple. Termenul de “emulsie multiplă” a fost apoi atribuit oricăror două faze lichide separate de un alt strat de lichid nemiscibil [229].

Există mai multe tipuri de emulsii duble. Unele conțin un singur compartiment intern în timp ce altele prezintă mai multe picături interne și sunt numite emulsii “cu compartimente multiple”. Termenul de “emulsie multiplă” a fost introdus deoarece, la microscop, acestea apar ca faze multiple dispersate una în alta. Un termen mai potrivit și mai corect pentru aceste sisteme ar putea fi acela de “emulsii emulsionate”.

Emulsiile duble, atât de tip apă/ulei/apă (A/U/A) cât și de tip ulei/apă/ulei (U/A/U), mai sunt cunoscute și sub denumirea de membrane emulsionate lichide -MEL (membrane lichide cu surfactant). Pentru sistemele A/U/A membrana lichidă este faza organică care separă cele două faze apoase, iar în sistemele U/A/U membrana lichidă este faza apoasă care separă cele două faze organice [210].

II. 2. 1. APLICAȚII

Cele mai importante aplicații ale emulsiilor multiple sunt în agricultură, farmacie, cosmetică, în industriile alimentară și chimică, precum și în biotehnologii. În cele mai multe cazuri emulsiile multiple se utilizează la:

- eliminarea lentă și continuă a componentei active din faza internă în faza continuă. Eliminarea componentei active din faza apoasă internă a unei emulsii A/U/A depinde de natura compusului, de pH-ul fazei apoase interne respectiv externe, precum și de coeficientul de partiție al componentei între faza internă apoasă și cea uleioasă [230-232];
- încorporarea medicamentelor sensibile (insulină, acid ascorbic, proteine), a medicamentelor cu gust neplăcut sau a celor cu efecte secundare nedorite [233]. Principiul este de a izola, în faza internă a unei emulsii multiple, molecule care pot fi degradate de alte molecule prezente în compoziție sau de agenți exteriori (aer, lumină);
- protejarea nutrienților alimentari reactivi sau a aromelor volatile precum și controlul eliberării lor [229]. Deoarece pentru a prepara o emulsie A/U/A este necesară o cantitate mai mică de fază uleioasă comparativ cu cea necesară la obținerea unei emulsii simple U/A cu aceeași fracție volumică de fază dispersată, emulsiile multiple pot fi folosite la obținerea unor produse alimentare cu conținut scăzut de calorii (maioneze, sosuri etc);
- îmbunătățirea dizolvării sau solubilizării materialelor insolubile. Materialele vor fi dizolvate parțial în faza internă, parțial la interfața internă și ocazional la interfața externă;
- protejarea împotriva oxidării a moleculelor active și sensibile din faza externă.

De la descoperirea lor de către Li (1968) și până în prezent, membranele emulsionate lichide (MEL) s-au dovedit utile atât în procese de separare, cât și în sinteze chimice, picătura de microemulsie putând fi privită ca un microreactor în care este posibilă o anumită reacție chimică [210].

Dintre aplicațiile practice ale extracției cu membrane lichide emulsionate mai pot fi amintite [210]:

- **Recuperarea substanțelor organice**

- fracționarea hidrocarburilor;
- îndepărtarea fenolului și a derivaților acestuia;
- recuperarea ureei, aminelor și a acizilor organici (acetic, citric, lactic, oxalic, tartric și succinic);
- separarea unor amestecuri organice (hidrocarburi).

- **Recuperarea ionilor metalici**

- recuperarea ionilor metalici și a sărurilor metalelor alcaline și alcalino-pământoase (Na^+ , K^+ , MgCl_2 , NaCl etc.);
- recuperarea metalelor tranziționale: Cr(VI) aflat ca ioni de CrO_4^- sau $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II);

Eficacitatea extracției ionilor metalici depinde de vâscozitatea membranei lichide, mai ales când difuzia prin membrană este etapa determinantă de viteză a procesului de transfer.

Folosirea procedurii cu membrane emulsionate lichide este mai puțin indicat pentru recuperarea ionilor de galiu (Ga) și indiu (In) fie datorită fluxului mic de ioni care se poate obține, fie datorită instabilității membranelor lichide folosite. Instabilitatea membranei lichide se datorează formării spontane a unei emulsii de tip apă în ulei.

- recuperarea ionilor de mercur, ai lantanidelor și actinidelor;

În 1983, Boyadzhiev și Bezenshek au utilizat o combinație a acidului oleic cu acid linoleic pentru a obține o membrană emulsionată lichidă pentru extracția mercurului (Hg^{2+}). Larson și Wienck (1992) au folosit ca membrană lichidă o microemulsie conținând Aliquat 336 și triizooctilamină pentru a recupera mercurul din soluții conținând ioni halogenură.

- **Aplicații în ingineria biochimică**

- separarea și recuperarea amino-acizilor: histamină (Takeshima și colab., 1990), L-lisina (Boyadzhiev și Atanassova, 1991), L-fenilalanina (Thien și colab., 1988 respectiv Ihm și colab., 1990);
- recuperarea unor acizi carboxilici proveniți din procese de fermentație;
- separarea penicilinei;
- recuperarea proteinelor;

- **Aplicații medicale**

- îndepărtarea colesterolului din sânge/ detoxifierea sângelui;
- “transportori” pentru agenții anticancerigeni, antibiotice, antiinflamatoare și analgezice;
- “transportori” ai insulinei pentru administrarea acestora pe cale orală.

II. 2. 2. METODE DE OBȚINERE

Inițial, pentru obținerea emulsiilor multiple s-a folosit un singur tip de emulgatori și preparare într-o singură fază (proces de inversie). Stabilitatea acestora a fost însă modestă fiind dificil de controlat distribuția emulgatorilor la cele două interfețe, principalul factor de destabilizare putând fi migrarea rapidă a emulgatorilor între faze [229].

II. 2. 2. 1. Emulsionarea într-o singură treaptă

Mecanismul formării emulsiei A/U/A prin agitare mecanică poate fi considerat din punct de vedere calitativ ca o deformare puternică a fazei uleioase dispersate sub acțiunea agitării intense a mediului de dispersie apos.

Picăturile alungite ale fazei uleioase într-un sistem supus agitării intense au posibilitatea de a forma structuri veziculare de-a lungul principalelor linii de curgere, ca rezultat al curgerii turbulente a mediului de dispersie apos. Tensiunea interfacială scăzută între cele două faze lichide datorită prezenței emulgatorilor poate de asemenea iniția alungirea picăturilor de-a lungul liniilor de curgere a mediului de dispersie. Astfel, este posibilă apariția neprevăzută a emulsiilor multiple în decursul procedurii de preparare a emulsiilor simple atunci când sistemul conține mai mult de două tipuri de emulgator.

S-a explicat astfel [229] că o emulsie dublă este o emulsie de tranziție ce derivă dintr-o situație temporară în care surfactantul hidrofil este inițial localizat în faza uleioasă, inversia de fază fiind indusă de modificările de solubilitate ale emulgatorilor în sistemele de tip emulsie.

În scopul obținerii unei emulsii duble printr-un procedeu într-o singură treaptă trebuie menținut un anumit raport minim între partea hidrofobă și hidrofilă. Este necesar ca procesul într-o singură treaptă să fie însoțit de o agitare mecanică intensă a fazei apoase ce conține emulgatorul hidrofil cu faza uleioasă conținând o cantitate ridicată de surfactant

hidrofob. Este indicat de asemenea ca raportul masic emulgator hidrofob/ hidrofil să fie mai mare ca 6 [229].

S-a confirmat experimental [229] că dezvoltarea emulsiilor U/A/U precede inversia de fază a emulsiilor A/U și că inversia de fază de la emulsii tip A/U la U/A induce formarea emulsiilor multiple A/U/A.

II. 2. 2. 2. Emulsionarea în două trepte

În ultimul timp s-a trecut la prepararea emulsiilor multiple în două etape distincte. În prima fază are loc o omogenizare, la turație ridicată, a apei adăugată peste faza uleioasă și emulgatorii hidrofobi, obținându-se o emulsie primară stabilă de tip apă-ulei (A/U). În treapta a doua, emulsia apă-ulei se adaugă sub agitare lentă la faza apoasă externă care conține și emulgatorii hidrofilii. Deși este o metodă simplă, etapa a doua de preparare include o fază critică de emulsionare. Distribuția dimensiunii picăturilor unei emulsii duble tipice este cuprinsă în intervalul 10-50 μm .

Eficiența formării emulsiilor multiple în două trepte depinde de efectul distrugător al celei de-a doua emulsionări asupra multiplexelor picături de ulei. Atunci când continuitatea stratului uleios ce înconjoară picăturile de apă ale fazei interne se rupe, apa din faza internă se unește cu cea din faza externă și, în locul emulsiei A/U/A se formează o emulsie simplă U/A.

Distrugerea continuității stratului uleios poate avea loc în următoarele cazuri [234]:

- a doua etapă de amestecare este foarte intensă;
- stratul interfacial este discontinuu în jurul picăturilor interne de apă iar adsorbția emulgatorului lipofil este incompletă;
- emulgatorul hidrofil solubilizează emulgatorul lipofil și în acest mod dispare interfața primară.

Fiecare parametru al procesului de emulsionare are o influență asupra caracteristicilor sistemului, însă această influență este mai mare la emulsiile multiple [229]. La prepararea emulsiilor A/U/A, prima etapă necesită condiții similare cu cele existente la toate emulsiile A/U: temperatură ridicată ($\sim 70^\circ\text{C}$), agitare intensă (~ 1500 rot/min) și durate între 25 și 35 de minute, până la răcire la temperatura ambiantă.

Pe durata celei de-a doua etape, pentru a evita spargerea picăturilor de ulei, trebuie avute în vedere mai multe aspecte: introducerea emulsiei primare în faza externă ce conține al doilea emulgator trebuie realizată la temperatura camerei, lent și progresiv (~ 1 oră),

agitarea trebuie să fie mai puțin intensă, în general sub 1500 rot/min. Este recomandată continuarea agitării încă aproximativ 20 de minute după adăugarea completă a emulsiei primare. Este posibilă prepararea unei emulsii multiple și cu o viteză ridicată de agitare într-o perioadă scurtă de timp (câteva minute), însă metoda este dificil de controlat.

S-a constatat că factorii care influențează obținerea emulsiilor multiple în două etape distincte sunt în strânsă legătură cu raportul final dintre concentrația emulgatorului lipofil și cea a emulgatorului hidrofil [229]. De exemplu, s-a ajuns la concluzia că, pentru a obține un randament de 90% sau mai mare la prepararea emulsiilor A/U/A, este necesară o cantitate de emulgator lipofil de cel puțin două ori mai mare decât cea de emulgator hidrofil.

Principalul avantaj al preparării emulsiilor multiple în două etape îl reprezintă posibilitatea controlării întregului proces și, cel puțin teoretic, posibilitatea controlării cantității de fază internă. Dezavantajul metodei îl constituie reproductibilitatea dificilă, deoarece a doua etapă de emulsionare este etapa critică. În cazul emulsiilor A/U/A, emulsia primară A/U, mai vâscoasă, este dificil de dispersat. În această fază, există riscul spargerii picăturilor de ulei și amestecarea fazei apoase interne cu cea externă. Această metodă este cel mai des folosită la prepararea emulsiilor U/A/U.

În literatură au fost prezentate și alte metode mai sofisticate de preparare din care pot fi amintite: “procesul dispersiei lamelare a fazelor” respectiv “procesul dispersiei izotrope a fazei uleioase”.

II. 2. 2. 3. Procesul dispersiei lamelare a fazelor [228,229]

Această metodă poate fi folosită doar dacă constituenții formează o fază lamelară prin amestecare cu apa în diferite proporții. Avantajul principal al metodei constă în necesitatea unei singure etape de emulsionare. Faza formată de un raport ideal între emulgatorul lipofil și cel hidrofil în apă este termodinamic stabilă și poate fi obținută ușor și rapid. Principala limitare a metodei derivă din faptul că cei mai mulți emulgatori nu formează faze lamelare. Dacă fazele lamelare totuși există, valoarea HLB a amestecului poate fi uneori prea mare ceea ce este dezavantajos pentru stabilitatea emulsiei multiple. În plus, cantitatea de fază uleioasă încorporată în faza lamelară este întotdeauna mică, foarte rar mai mare de 10%. Un alt dezavantaj al procesului îl reprezintă posibilitatea redusă de a controla rata de încapsulare a substanțelor active.

II. 2. 2. 4. Procesul dispersiei izotrope a fazei uleioase [228]

Pentru această metodă este preferată și terminologia de “emulsionarea microemulsiilor”. Ideea este de a dispersa o fază uleioasă în apă cu surfactant și de a se forma o fază L_2 . Aceasta este mai departe emulsionată cu apă pentru a se obține emulsia dublă. Problema este că nu există o evidență a faptului că formarea microstructurilor prin această metodă conduce într-adevăr la formarea emulsiilor multiple. Mai mult, nu există o confirmare a faptului că faza internă de tip L_2 se păstrează și după a doua emulsionare. În aceste condiții se pare că procesul este o emulsionare tipică în două trepte care conduce la emulsii duble cu picături relativ mari.

II. 2. 2. 5. Procesul inversiei de fază [229]

Procedeu presupune tot existența a două etape însă, uzual dar incorect, este denumit inversie de fază. Singura diferență între acest procedeu de preparare și metoda în două etape o constituie încorporarea fazei externe în emulsia primară (cazul inversiei fazelor) comparativ cu încorporarea emulsiei primare în faza externă (cazul preparării în două etape).

Avantajul metodei este ușurința în realizare, principalele dezavantaje fiind necesitatea existenței a două trepte de emulsionare, respectiv apariția ocazională a unor emulsii simple în emulsiile multiple. Într-adevăr, un exces foarte mic de apă este suficient pentru a transforma emulsia multiplă într-o emulsie simplă de tip U/A, iar adăugarea unei cantități insuficiente de apă conduce la o emulsie de tip A/U.

II. 2. 2. 6. Tehnica emulsionării prin membrană

Metoda [228] permite formarea micropicăturilor monodisperse de lichid care conțin micropicături de apă pentru a prepara o emulsie de tip apă-ulei-apă A/U/A. Faza internă apoasă este amestecată mai întâi cu faza uleioasă conținând emulgatorul lipofil. Amestecul este supus ultrasunetelor pentru a forma o emulsie apă-ulei (A/U) și se introduce la partea superioară a unui aparat special. Faza apoasă externă care conține emulgatorul hidrofil este introdusă continuu la partea inferioară a aparatului. Prin introducerea unui gaz (azot) la partea superioară a dispozitivului se inițiază permeația picăturilor de emulsie A/U prin porii unei membrane de sticlă spre camera de emulsionare unde se obține emulsia A/U/A

care este progresiv îndepărtată din aparat. Acest proces pare a fi cel mai utilizat pe scară industrială.

La prepararea unor emulsii A/U/A au fost folosite și membrane de sticlă microporoase, având un interval îngust al dimensiunii porilor [235]. Acest parametru influențează major distribuția dimensiunii picăturilor de emulsie.

În literatură [229] a fost descris și un proces mecanic într-o singură etapă, cu agitare continuă. Procesul presupune amestecarea în cantități egale a fazei apoase ce conține o cantitate foarte mică de emulgator hidrofil cu faza uleioasă care conține un procent ridicat de emulgator lipofil. Amestecarea se realizează sub agitare intensă. Obținerea emulsiilor multiple prin această metodă este foarte rapidă și se datorează deformării fazei uleioase dispersate sub influența vitezei ridicate de amestecare a fluidului apos în care se realizează dispersia. Această deformare va induce o anumită concavitate pe suprafața picăturilor uleioase determinând formarea unei structuri veziculare.

II. 2. 3. FACTORII CE INFLUENȚEAZĂ PREPARAREA EMULSIILOR MULTIPLE

- **Natura fazei uleioase**

Natura fazei uleioase poate avea un efect semnificativ asupra formării și comportării emulsiilor multiple. Ca și în cazul emulsiilor simple, unele caracteristici ale fazei uleioase, cum ar fi vâscozitatea și polaritatea, vor determina distribuția inițială a dimensiunii picăturilor și stabilitatea emulsiei. Întrucât faza uleioasă din emulsiile multiple este principalul constituent al membranei ce desparte fazele internă respectiv externă, natura acesteia poate influența rata de eliberare a componentei active nu doar prin modificările de vâscozitate ci și prin distribuția dimensiunii picăturilor.

Pentru aplicații în industria alimentară și farmaceutică fazele uleioase folosite sunt în număr limitat. În cele mai multe cazuri acestea se bazează pe trigliceride nesaturate de origine vegetală sau animală cum ar fi ulei de arahide, măsline, susan, porumb, migdale, soia, bumbac, floarea soarelui etc [229]. Este de preferat înlocuirea trigliceridelor cu catenă lungă, sensibile la hidroliză și la oxidare, cu trigliceride cu catenă de lungime medie, saturate integral. Acestea sunt mai ușor emulsionabile și necesită o amestecare mai puțin intensă.

În industria cosmetică varietatea de faze uleioase este mai mare. Se folosesc acizi grași cu catenă lungă, alcoolii grași, esterii (isopropil miristat), ulei de jojoba, precum și diferiți alți compuși: diferite ceruri, steroli, uleiuri de parafină.

În agricultură și în industrie pot fi utilizate diverse hidrocarburi simple sau halogenate, compuși aromatici, uleiuri siliconice.

- **Fracția volumică a fazelor**

S-a demonstrat experimental că fracția volumică a apei din emulsia primară A/U nu are un efect semnificativ asupra randamentului de obținere a emulsiei multiple sau asupra constantei de permeabilitate.

Fracția volumică a emulsiei primare din emulsia multiplă finală are un efect “interesant” asupra randamentului de obținere: la valori mai mici de 40%, randamentul crește cu creșterea fracției volumice, în timp ce la valori mai mari de 40% influența este ne semnificativă [229].

Emulsii A/U/A stabile pot fi preparate doar dacă se utilizează o fracție volumică internă cuprinsă între 40 și 70%. Valoarea poate fi chiar mai mare de 70%, putându-se ajunge până la 90%. Pentru fracții volumice foarte ridicate se produce o compactare intensă a picăturilor uleioase și, în unele cazuri, picăturile sferice devin deformate și poliedrice. Acestea conferă emulsiei o comportare reologică specifică. Oricum, dacă compoziția nu este echilibrată, o fază volumică ridicată poate conduce la o emulsie simplă A/U în timpul celei de-a doua etape de emulsionare. Această instabilitate poate fi evitată prin mărirea concentrației de emulgator hidrofил [228] și/sau prin creșterea polarității acestuia.

- **Natura aditivilor**

Macromoleculele hidrofиле cum ar fi proteinele, aminoacizii, carboxivinil derivații, celuloza și derivații acesteia din faza internă apoasă, pot mări stabilitatea sistemului. Această creștere a stabilității este atribuită complexării interfaciale între macromolecule și emulgator la interfața apă/ulei.

În același mod, agenții de îngroșare (gelatină, gumă xantanică, celuloză, polivinil pirolidonă) din faza apoasă externă, pot fi folosiți pentru creșterea vâscozității și, implicit, a stabilității emulsiilor. Îmbunătățirea stabilității poate fi realizată și prin încorporarea, în faza uleioasă, a unei sări de aluminiu sau a unor alcooli grași [229].

- **Natura și raportul emulgatorilor**

Studiile au arătat [236] că emulgatorii cu masă moleculară scăzută migrează de la interfața apă-ulei spre fazele uleioase și modifică valoarea HLB specifică fiecărei faze. În

cele mai multe cazuri emulgatorii fazei interne sunt folosiți în exces comparativ cu cei ai fazei externe. Natura emulgatorilor influențează de asemenea numărul “compartimentelor” și volumul pe care îl ocupă faza internă.

Trebuie reținut și faptul că emulsiile duble “goale” se comportă diferit față de cele care conțin compuși activi (electroliți, proteine, zaharuri, medicamente) datorită gradientilor presiunii osmotice între faza externă și cea internă. În plus, multe din ingredientele active prezintă o anumită hidrofobicitate și unele proprietăți tensioactive. Astfel de molecule (peptide, pesticide, medicamente) vor migra din interior și vor fi adsorbite la interfață modificând balanța HLB a emulgatorilor. Emulgatorii din jurul picăturilor de apă sau de ulei nu le vor acoperi integral pe acestea iar stabilitatea va fi afectată.

Emulsia primară necesită o cantitate mărită de emulgator comparativ cu cea necesară pentru formarea emulsiei multiple, din două motive:

- suprafața picăturilor emulsiei primare A/U este mai mare decât cea a picăturilor emulsiei multiple A/U/A;
- o cantitate în exces de emulgator secundar solubilizează moleculele primului emulgator, acesta dispare de la prima interfață și, în consecință, emulsia multiplă nu mai e mult timp stabilă.

De obicei, în scopul stabilizării emulsiilor A/U/A, cantitatea de emulgator secundar care dispersează emulsia primară în faza continuă este cam 1/5 din cantitatea de emulgator primar [229]. De asemenea, dacă concentrația de emulgator hidrofil este mare, acesta migrează și poate fi solubilizat în micellele celui de-al doilea emulgator. Reducerea concentrației de emulgator prezent la interfața A/U conduce la ruperea stratului uleios, are loc pierderea picăturilor apoase interne și se obține o emulsie U/A.

• **Regimul hidrodinamic**

Este de preferat o viteză mare de agitare în timpul procesului de obținere a emulsiei primare și o viteză scăzută în cea de-a doua etapă. Dacă picăturile de emulsie sunt supuse unei viteze intense de amestecare o perioadă mai lungă de timp, ele se vor alungi și se vor rupe în picături mai mici, astfel încât numărul picăturilor multiple se micșorează [229]. Dacă viteza de amestecare este insuficientă picăturile vor fi mai mari ceea ce facilitează ecremarea și/sau coalescența.

- **Temperatura**

Trebuie controlată precis în timpul preparării. În general, cu emulgatori clasici, temperaturile de lucru sunt 70°C pentru emulsia primară și 25°C pentru emulsia multiplă. Dacă se folosesc anumiți emulgatori polimerici, prima etapă poate decurge la temperatura camerei, ceea ce poate fi un avantaj dacă se dorește încorporarea unor substanțe termolabile. În decursul procesului de emulsionare, temperatura influențează tensiunea interfacială, lipofilitatea emulgatorului și miscibilitatea celor două faze [229]. Aceasta explică de ce temperatura minimă de lucru trebuie să fie suficient de mare pentru a asigura dispersarea cât mai bună a emulgatorului lipofil într-un solvent nepolar și pentru a micșora tensiunea interfacială în scopul obținerii unor picături mici, semn al stabilității emulsiei.

II. 2. 4. CONSIDERAȚII DE STABILITATE

Din punct de vedere al caracteristicilor structurale, stabilitatea emulsiilor A/U/A este legată de durabilitatea stratului uleios care separă compartimentele apoase interne de faza apoasă externă și se poate comporta ca o membrană [229].

Emulsiile duble care conțin emulgatori cu masă moleculară mică (așa numiții emulgatori monomerici) sunt de cele mai multe ori instabile termodinamic, în principal datorită celei de-a doua etape de emulsionare când, date fiind condițiile de amestecare, se obțin picături cu dimensiuni mari. Agregarea, floclarea și coalescența (care pot apărea în faza internă și între picăturile emulsiei multiple) sunt factorii majori care afectează stabilitatea emulsiilor prin spargerea picăturilor și separarea fazelor [228].

O problemă mai deosebită din punct de vedere al stabilității o ridică emulsiile care conțin în faza apoasă internă compuși activi solubili. Datorită diferenței de presiune osmotică, printr-un mecanism de difuzie controlată, componenta activă tinde să migreze spre interfața externă, cel mai adesea printr-un mecanism numit “transport micelar reversibil” [228]. Din acest motiv este aproape imposibil de controlat procesul de difuziune al moleculelor de apă și de emulgatori și de reținere a componentei active în interiorul fazei apoase o perioadă mai lungă de timp. Încercarea de a folosi un emulgator cu valoare HLB mai mare pentru faza externă sau de a-i mări concentrația înrăutățește situația în sensul că eliberarea componentei active decurge mult mai rapid.

Totuși, prezența electroliților (NaCl, MgSO₄) în faza internă apoasă, mărește stabilitatea sistemului datorită fenomenului de desalifiere. În acest caz există o competiție pentru moleculele de apă între electrolit și emulgatorul lipofil. Acesta din urmă va deveni

mai puțin hidrofil și va fi expulzat spre interfață. Rezultatul va fi formarea unui strat interfacial rigid ce se va constitui într-o barieră mecanică mai eficace [229].

Studiile recente [228] au identificat două tipuri de instabilitate termodinamică responsabilă pentru evoluția emulsiilor multiple. Mecanismele studiate rezultă din comportarea diferită a componentelor încorporate în acestea.

Primul presupune coalescența picăturilor interne mici cu interfața picăturilor externe, proces care se datorează rupturii filmului apos subțire format între faza continuă externă și micile picături interne de apă. Acest tip de instabilitate transformă ireversibil o emulsie dublă într-una simplă, iar mecanismul este potrivit pentru eliberarea substanțelor hidrosolubile.

Al doilea mecanism constă în coalescența picăturilor mici de fază internă în interiorul globulei de fază uleioasă. Primul tip de instabilitate are ca rezultat o eliberare completă a picăturilor interioare spre faza externă, în timp ce al doilea tip nu. Al doilea mecanism conduce la o creștere a diametrului mediu a picăturilor fazei interne și implicit o scădere a numărului acestora. Viteza de eliminare a picăturilor interne datorită instabilității emulsiei este legată direct de concentrația surfactantului hidrofil din faza externă. Funcție de valoarea acestei concentrații, emulsiile duble pot fi destabilizate într-un interval de timp larg, de la câteva minute până la câteva luni.

În concluzie, se pare că există trei factori determinanți care influențează stabilitatea emulsiilor multiple [237]:

- efectele presiunii osmotice între cele două faze apoase;
- interacțiunea între emulgatorii cu valori HLB scăzute respectiv mari la interfața externă ulei – apă U/A;
- interacțiunea dintre un eventual îngroșător polimeric și emulgatorul hidrofil în faza externă.

Studiul stabilității emulsiilor multiple A/U/A presupune și investigarea interfeței dintre faza apoasă internă și faza uleioasă (interfața primară) precum și efectul concentrației emulgatorului adsorbit pe această interfață. În urma dizolvării în diverse faze uleioase a unor cantități crescânde de emulgatori lipofili și a dispersării acestora în apă a fost pusă în evidență [238] existența a două tipuri de comportări la interfață. Astfel, dependențele tensiunii interfaciale σ de concentrația c a emulgatorului pot fi clasificate în două categorii.

Prima categorie se caracterizează printr-o scădere bruscă a tensiunii σ cu creșterea concentrației, urmată de o modificare a pantei la o anumită valoare dată a concentrației. Creșterea în continuare a concentrației nu mai modifică valoarea tensiunii interfaciale.

Al doilea tip de comportare presupune scăderea lentă a tensiunii interfaciale cu creșterea concentrației pe intervale largi.

Ținând cont de rezultatele obținute s-a stabilit că doar acei emulgatori care conduc la o dependență $\sigma = f(c)$ din prima categorie sunt capabili să stabilizeze interfața primară și implicit emulsiile multiple A/U/A și că acest lucru se poate realiza la concentrații mici de emulgator [239].

II. 2. 5. AGENȚI DE STABILIZARE/ EMULGATORI

Emulsiile duble sunt alcătuite din două interfețe diferite care necesită două tipuri diferite de emulgatori. În emulsiile ulei-apă-ulei (U/A/U) primul set de emulgatori, pentru interfața internă, trebuie să fie de natură hidrofilă în timp ce al doilea set, pentru interfața externă, trebuie să fie hidrofobi. La emulsiile apă-ulei-apă (A/U/A) succesiunea emulgatorilor este inversă: faza internă necesită emulgatori hidrofobi, iar cea externă hidrofilă. În cele mai multe cazuri este recomandat un amestec de doi sau mai mulți emulgatori din fiecare set pentru o mai bună stabilizare.

O îmbunătățire semnificativă a stabilității unei emulsii A/U/A a fost sesizată și în cazul combinării emulgatorului lipofil neionic din faza internă cu ser de albumină bovină (BSA), cele două componente având acțiune sinergică [240].

Pentru explicarea efectului pe care surfactantul lipofil îl are asupra distrugerii prin umflare a emulsiilor multiple A/U/A au fost propuse două mecanisme. Ambele implică migrarea acestuia de la o interfață la alta și, probabil, au loc succesiv. Surfactantul lipofil poate difuza de la prima spre a doua interfață rigidizând astfel membrana sau, dinspre faza uleioasă spre prima interfață, rezultând o întârziere a coalescenței picăturilor de apă în timpul umflării, fenomen datorat curgerii apei din faza externă apoasă spre faza apoasă internă.

Concentrația emulgatorului lipofil joacă un rol important atât în emulsia primară cât și în cea multiplă. Astfel, în cazul emulsiei primare, la concentrații ale surfactantului lipofil sub 2%, valorile diametrului mediu al globulelor de apă variază invers cu concentrația acestuia. Peste 2%, indiferent de valoarea concentrației, valorile diametrului mediu sunt aproximativ constante. Concluzia ce se desprinde este că, probabil, sub 2%

dimensiunea globulelor apoase depinde de concentrația surfactantului, iar peste 2% depinde de viteza de agitare folosită la prepararea emulsiei primare.

În faza uleioasă din interiorul globulelor de emulsie multiplă realitatea este mai complexă: la concentrații între 2 și 4% diametrul scade cu creșterea concentrației. O explicație ar putea fi că atunci când concentrația surfactantului lipofil este sub 2% acesta este imobilizat în totalitate la interfață (nu există exces de surfactant în faza uleioasă) în timp ce concentrația surfactantului hidrofil este suficientă doar pentru saturarea interfeței secundare. La concentrații ale surfactantului lipofil între 2 și 4% diametrul scade până la o valoare constantă, probabil datorită faptului că surfactantul lipofil se mută progresiv spre interfața secundară în timpul celei de-a doua etape de preparare când are și un efect sinergistic cu surfactantul hidrofil. La concentrații mai mari de 4% dimensiunea globulelor uleioase rămâne stabilă, datorită agitării din a doua etapă de preparare [241].

II. 2. 5. 1. Stabilizarea cu emulgatori neionici

Exceptând industria chimică, emulgatorii neionici sunt preferați în industriile cosmetică, alimentară și farmaceutică deoarece, pe lângă performanțele bune în ceea ce privește stabilitatea emulsiilor prezintă și o toleranță foarte bună. Din această categorie, cei mai utilizați sunt cei care au în componență o legătură esterică cu un acid gras C18 saturat sau nesaturat. Mai puțin folosiți sunt emulgatorii cu legătură eterică (alcooli grași etoxilați), fosfolipidele și combinațiile de tip cazeină/dextran [229].

Existența catenelor polioxietilenice în surfactanții neionici de tip Span și Tween furnizează condiții favorabile pentru formarea filmului interfacial, stabilizarea prin formarea unei faze de tip cristal lichid la interfață și emulsionarea spontană [242].

Utilizarea surfactanților neionici clasici pe bază de etilenoxid – propilenoxid are și unele dezavantaje. Cel mai important îl reprezintă faptul că deseori are loc desorbția surfactanților de la interfață. Acest lucru este posibil datorită polarității și solubilității similare a grupelor alchilenoxid. În plus, solvatarea unităților etilenoxid depinde de tăria ionică a mediului și de temperatură. Pe de altă parte, unitățile propilenoxid au solubilitate scăzută în hidrocarburi, în special în cele alifatiche.

Emulsiile A/U/A obținute folosind emulgatori neionici lipofili din clasa esterilor glicerinei sunt mai stabile decât cele la care s-au folosit esteri ai sorbitanului. În ceea ce privește influența gradului de esterificare a sorbitanului asupra stabilității emulsiilor s-a ajuns la două concluzii: prezența unui număr mic de catene (100) conduce la dispariția

interacțiunilor de tip Van der Waals, iar un număr prea mare de catene (220) duce la mărirea spațiului dintre emulgatori și la scăderea numărului de legături de hidrogen. O combinație de catene saturate și nesaturate asigură o stabilitate mult mai bună emulsiilor preparate. Acest lucru ar putea fi explicat printr-o creștere a interacțiunilor lipofile dezvoltate de legăturile π și forțele Van der Waals.

Influența emulgatorului hidrofil se manifestă prin aceea că produșii cu catene alchil saturate dau emulsii mai stabile comparativ cu cei nesaturați. De asemenea, pentru același grad de nesaturare al catenei alchil eterii stabilizează mai bine decât esterii. Alcoolii grași saturați polietoxilați dezvoltă un film interfacial puternic care poate fi corelat cu formarea unor cristale lichide [243].

II. 2. 5. 2. Stabilizarea cu surfactanți polimerici și polimeri sintetici amfifili

Surfactanții polimerici sunt compuși neionici cu masă moleculară medie care utilizează mecanisme sterice pentru stabilizarea emulsiilor și dispersiilor. Aceștia creează condițiile necesare stabilizării sterice prin:

- o acoperire mai completă a suprafeței care să prevină contactul între ariile neprotejate;
- absența desorbției catenelor adiționate în timpul coliziunii;
- număr maxim de configurații posibile pentru stabilizare în absența coliziunilor;
- o bună solvatare a catenelor stabilizante de către faza continuă.

Cel mai simplu tip de surfactant polimeric este un homopolimer format prin “repetarea” aceluiași unități: polietilen oxid (PEO), polivinil pirolidonă (PVP) și acid poliacrilic (PAA). Acești homopolimeri sunt hidrofilii și au activitate de suprafață mică la interfața U/A. Pentru creșterea activității de suprafață trebuie introduse unele grupe hidrofobe pe catena hidrofilă. Cei mai convenabili surfactanți polimerici sunt cei de tip bloc (A/B sau A/B/A) și copolimeri grefați de tip (BA_n) [229].

În cazul emulgatorilor pentru emulsii U/A, catena B trebuie să aibă afinitate ridicată pentru faza uleioasă, iar catena A să fie solubilă în mediu apos și puternic solvatată de moleculele de apă. Afinitatea catenei B pentru faza uleioasă asigură “ancorarea” puternică a catenei la suprafață și aceasta previne orice apropiere a picăturilor de ulei, împiedecând astfel floclarea și/sau coalescența. Cele mai utilizate combinații sunt: polistiren/alcool polivinilic, polistiren/polietilen oxid, polietilen oxid/polistiren/polietilen oxid, polietilen oxid/polibutilen oxid/polietilen oxid [229].

Pentru emulsii A/U catena B trebuie să aibă afinitate pentru picăturile de apă, în timp ce catena A trebuie să fie solubilă în faza uleioasă și puternic solvatată de moleculele de ulei. Cel mai utilizat emulgator este cel de tip acid polihidroxistearic/polietilen oxid/acid polihidroxistearic (PHS/PEO/PHS).

Au fost obținute [229] emulsii duble stabile bazate pe diferiți bloc copolimeri ai polietilen respectiv polipropilen oxizilor. Aceștia au fost utilizați în diverse proporții cu alte combinații (acid poliacrilic, esteri ai sorbitanului simpli sau etoxilați) atât în faza internă apoasă cât și în faza uleioasă.

Emulgatorii siliconici îmbunătățesc stabilitatea emulsiei prin formarea pe picături a unui film gros, rigid și bine definit [244].

S-a încercat [229] o îmbunătățire a stabilității emulsiilor duble printr-o “perfecționare” a învelișului interfacial cu o metodă neconvențională, utilizând emulgatori monomerici. Așa numiții “emulgatori polimerizabili” au fost adsorbiți pe interfața externă și polimerizați in situ, pe suprafața acesteia formându-se un film gros de surfactant polimeric. Procedul este complicat și scump, iar rezultatele nu au fost cele scontate. Nu s-a putut stabili suficient de clar dacă performanțele modeste în ceea ce privește stabilitatea se datorează procesului insuficient de polimerizare sau alinierii deficitare a emulgatorilor polimerizați.

Macromoleculele de biopolimeri adsorbite pe interfețe facilitează o mai bună acoperire a acestora comparativ cu emulgatorii monomerici. Macromoleculele amfile formează, în cele mai multe cazuri, filme groase și flexibile care sunt puternic legate de faza dispersă respectiv dispersată. Acești polimeri adsorbiți măresc stabilitatea sterică și s-au dovedit a fi buni emulgatori mai ales în coloizii alimentare. Cei mai utilizați sunt: polizaharidele, gelatina, proteinele din zer, cazeina, albumina din serul uman sau bovin etc [245]. Folosirea proteinelor nu înlătură necesitatea prezenței emulgatorilor lipofili, însă micșorează substanțial concentrația acestora și îmbunătățește stabilitatea emulsiei.

II. 2. 5. 3. Efectul stabilizant al particulelor solide

Acest tip de stabilizare a fost aplicat și pentru emulsii de tip A/U/A utilizând particule de celuloză coloidală microcristalină la ambele interfețe [246]. Picăturile de emulsie obținute au fost mici iar stabilitatea relativ bună. Se presupune că surfactantul stabilizează direct interfața apă/ulei prin adsorbție pe aceasta respectiv indirect prin

facilitarea udării celulozei microcristaline de către ulei. Creșterea concentrației de stabilizant în una dintre faze conduce la mărirea dimensiunii picăturilor emulsiei.

La prepararea emulsiilor multiple de tip A/U/A respectiv U/A/U a fost utilizată și silicea coloidală [247]. S-a folosit un tip de silice hidrofobă în cazul preparării emulsiei primare A/U pentru emulsia multiplă A/U/A, respectiv silice hidrofilă la obținerea emulsiei primare U/A din emulsia multiplă U/A/U. Deoarece destabilizarea emulsiilor cauzată de difuzia surfactantului a fost eliminată, emulsiile astfel preparate sunt mai stabile și nu prezintă variații ale dimensiunii picăturilor din emulsia secundară nici după 6 luni.

Emulsii multiple U/A/U foarte stabile pot fi preparate prin folosirea în faza uleioasă externă a montmorilonitului organofil [248]. În aceste condiții, vâscozitatea emulsiei preparate crește cu creșterea concentrației de montmorilonit, respectiv de surfactant lipofil neionic.

II. 2. 5. 4. Efectul stabilizant al creșterii vâscozității

Prin restricționarea mobilității componentei active aflată în interiorul unei emulsii duble se va micșora rata de eliberare a acesteia prin membrana uleioasă și vor fi încetinite coalescența respectiv ecremarea emulsiei. Această restricționare poate fi realizată prin mai multe metode:

- creșterea vâscozității fazei apoase interne prin adăugarea unor gume/hidrocoloizi;
- creșterea vâscozității fazei uleioase prin adaos de săruri ale unor acizi grași;
- îngroșarea sau gelifierea fazei apoase externe cu ajutorul unor gume.

Ultima variantă este aplicabilă doar produselor cosmetice unde se folosesc emulsiile semisolide. Dimensiunea picăturilor emulsiilor multiple ce conțin agent de gelifiere scade cu creșterea concentrației acestuia, în schimb pentru emulsiile care au în compoziție agent de îngroșare dimensiunea picăturilor este independentă de concentrație [233,249].

Din studiile de turbiditate efectuate pentru a caracteriza stabilitatea unor emulsii [250] a fost demonstrată existența unei dependențe liniare între extincție și conținutul de fază dispersată.

Se poate concluziona că stabilitatea emulsiilor multiple A/U/A crește cu creșterea vâscozității membranei și a concentrației de surfactant lipofil, însă se micșorează cu mărirea concentrației de componentă activă conținută în faza internă apoasă [251].

II. 2. 6. DESTABILIZAREA EMULSIILOR MULTIPLE

Emulsiile multiple A/U/A pot fi deteriorate prin câteva mecanisme posibile:

- coalescența picăturilor fazei apoase interne;
- coalescența picăturilor de ulei care pot sau nu să conțină picături de apă;
- ruperea membranei uleioase care separă faza apoasă internă de cea externă, ceea ce conduce la contopirea acestora;
- transferul apei spre și dinspre faza internă apoasă prin stratul uleios, fenomen ce produce “umflarea” emulsiei.

Procentul de spargere a unei emulsii depinde de concentrația componentului din faza internă și de timpul de agitare. Creșterea acestei concentrații conduce la mărirea diferenței între potențialul chimic al apei din faza internă respectiv externă, având ca rezultat creșterea presiunii osmotice a fazei interne. Permeația apei dinspre exterior spre interior cauzează “umflarea” emulsiei, membrana devine din ce în ce mai subțire și spargerea emulsiei ia amploare. Pe de altă parte, atunci când concentrația componentei interne este mare grosimea dublului strat electric de la interfața picăturilor interne devine mai subțire, iar acest fenomen contribuie și el la micșorarea stabilității emulsiei. De asemenea, s-a stabilit experimental [251] că procentul de spargere a emulsiei crește cu creșterea diferenței de pH între cele două faze apoase.

Mărirea vâscozității membranei este benefică, în sensul că mărește stabilitatea filmului și diminuează procesul de “umflare” a emulsiei dar are ca rezultat și o scăderea a ratei de eliminare a componentei active.

Procentul de distrugere a emulsiei simple A/U scade cu creșterea vitezei de agitare și a timpului de preparare, însă se mărește cu intensificarea agitării în cazul dispersării emulsiei simple preparate anterior, în faza apoasă externă [252].

II. 2. 7. REOLOGIA EMULSIILOR MULTIPLE

Studiile reologice pot furniza informații utile în ceea ce privește stabilitatea și microstructura internă a emulsiilor duble.

Caracterizarea proprietăților mecanice ale membranei uleioase din emulsiile A/U/A a condus la concluzia că modulul de elasticitate al acesteia precum și tensiunea interfacială cresc cu concentrația surfactantului lipofil. Din studierea modului de spargere a picăturilor unei emulsii multiple supuse unei viteze de deformare s-a concluzionat că emulsiile A/U/A

par a avea proprietăți reologice similare cu cele ale emulsiilor simple U/A cu același procent de fază dispersă [253]. Parametrii cei mai importanți care afectează comportarea reologică sunt calitatea și concentrația surfactantului lipofil, natura fazei uleioase, respectiv diferența de concentrație în substanțe solubile între faza apoasă internă și cea externă [254]. De asemenea, s-a observat că valorile vâscozității maxime cresc cu mărirea concentrației de emulgator lipofil respectiv cu creșterea concentrației de substanțe active din faza internă apoasă.

Studiile reologice asupra emulsiilor duble U/A/U au demonstrat că emulsiile simple U/A din componența lor au o comportare newtoniană la concentrații ale fazei disperse mai mari de 45% vol. și nenevtoniană sub această valoare, iar toate emulsiile duble U/A/U au comportare nenevtoniană.

Comportarea reologică a emulsiilor duble A/U/A este similară cu a fluidelor tixotrope negative, mai ales la valori mici ale vitezei de deformare. Prin mărirea timpului de forfecare sau a vitezei de deformare a fost observată [228] o creștere a tensiunii de forfecare ceea ce induce o inversie de fază spre o emulsie simplă A/U sau semisolidă. Adăosul de electroliți cauzează creșterea vâscozității emulsiilor A/U/A, iar tipul de curgere se modifică de la newtoniană la pseudoplastică [252].

Emulsiile A/U/A cu un volum relativ scăzut al fazei dispersate ($\Phi < 0.35$) se pot comporta ca dispersii newtoniene, în schimb cele cu volum mai mare nu prezintă curgere newtoniană.

O relație cantitativă între fracția volumică Φ și vâscozitatea relativă η_r a fost stabilită de către Mooney [229], α și λ fiind doi coeficienți numiți factor de formă respectiv de aglomerare.

$$\ln \eta_r = \frac{\alpha \cdot \Phi}{1 - \lambda \cdot \Phi} \quad (\text{II. 11.})$$

Vâscozitatea emulsiilor multiple se micșorează cu trecerea timpului ca rezultat al ruperii stratului uleios de la suprafața globulelor fazei apoase interne urmată de amestecarea acesteia cu faza apoasă externă [255].

Condițiile de forfecare conduc la deformarea picăturilor de emulsie, subțierea straturilor interfaciale și transferul apei prin faza uleioasă, dinspre faza apoasă externă spre cea internă. Acest proces poate fi inițiat de gradientul de presiune osmotică dintre cele

două compartimente ale fazei apoase. Frația volumică a fazei apoase interne crește brusc și are loc coalescența picăturilor de ulei. Faza finală a procesului constă în obținerea unei emulsii de tip A/U cu un raport volumic mai mare al fazei apoase [256]. Această emulsie prezintă o tixotropie negativă, fără diferențe semnificative în comportarea reologică. Nu a fost observat fenomenul de inversie la emulsiile stocate la temperatura camerei, fără tratament reologic [233,257,258].

Pentru diferite tipuri de emulsii multiple, aplicarea unei viteze de deformare este capabilă să inducă modificări structurale ireversibile. Pentru un set de emulsii multiple care se deosebesc prin natura hidrofilă a emulgatorului au fost obținute [229] trei tipuri de reograme care redau dependența tensiunii de forfecare τ funcție de viteza de deformare γ , reograme care indică o comportare plastică a emulsiilor multiple. Poziția curbelor $\tau = f(\gamma)$ pentru valori crescătoare ale vitezei de deformare, respectiv pentru valori descrescătoare ale acesteia poate oferi informații referitoare la modificările de structură ale emulsiilor multiple.

În cazul în care cele două curbe obținute atât la mărirea cât și la micșorarea solicitării se suprapun înseamnă că aceasta nu induce modificări structurale ireversibile.

Prezența unei bucle de histerezis presupune apariția unor modificări structurale ireversibile. Astfel, în cazul în care curba $\tau = f(\gamma)$ pentru valori γ crescătoare se află deasupra celei pentru valori γ descrescătoare, are loc o spargere a picăturilor multiple fără a se produce fenomenul de inversie. Valoarea maximă a efortului unitar produce o scădere a fracției volumice, fapt ce conduce la micșorarea vâscozității. Dacă curba $\tau = f(\gamma)$ pentru valori γ crescătoare se află sub cea pentru valori γ descrescătoare se presupune că are loc o inversie de fază [229].

Aceleași evoluții au fost sesizate [229] și după o perioadă de conservare de 30 de zile. Din acest motiv se poate aprecia că, în unele cazuri, supunerea la deformare poate fi un mijloc artificial de inducere a fenomenului de “îmbătrânire” a emulsiilor.

II. 3. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE REFERITOARE LA OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA EMULSIILOR

Pentru realizarea determinărilor experimentale au fost preparate seturi de emulsii simple de tip ulei în apă (U/A) și s-a studiat stabilitatea acestora în câmp gravitațional și/sau magnetic.

Obținerea emulsiilor de tip U/A s-a realizat prin dispersarea, sub agitare intensă, a fazei uleioase (organice) în faza apoasă, în prezența sau în absența unor emulgatori.

Componentele organice care au constituit faza uleioasă a acestor emulsii simple au fost produse petroliere (petrol, motorină), hidrocarburi (benzen, toluen, hexan, xileni), fluide magnetice, ulei de transformator și plastifianți de tip dioctilftalat sau dioctilsebacat.

Emulgatorii folosiți fac parte din clasa esterilor sorbitanului (SPAN), au caracter lipofil și, funcție de tipul acidului gras folosit la esterificare, valori ale balanței hidrofil-lipofil (HLB) cuprinse între 1.8 și 8.6.

II. 3. 1. CARACTERIZAREA SISTEMULUI DE AGITARE

Pentru prepararea emulsiilor, un rol foarte important îl are procesul de agitare atât prin intensitatea lui cât și prin tipul de agitator utilizat. Prin energia mecanică transmisă din exterior spre sistemul ce urmează a fi emulsionat se realizează dispersarea fazei lichide în micropicături, forța dezvoltată în timpul agitării trebuind să fie superioară forței corespunzătoare tensiunii superficiale/interfaciale.

În laborator, la prepararea emulsiilor simple ulei/apă (U/A) s-au utilizat agitatoare cu două rânduri de palete înclinate la 45° și decalate la distanțe diferite. Diametrul agitatoarelor precum și lățimea paletelor au, de asemenea, valori diferite. Pe fiecare paletă sunt prevăzute orificii cu diametrul cuprins între 4.5 și 5 mm, raportul S_0/S între secțiunea orificiilor S_0 și a paletelor S având valori în intervalul $0.1 \div 0.3$. Rolul acestora este de a asigura o distribuție mai bună a lichidului în procesul de agitare, de a permite diminuarea presiunii dinamice în timpul agitării și micșorarea rezistenței hidraulice, facilitând trecerea unei părți din lichid în spatele paletelor.

Pentru agitare a fost utilizat un vas cilindric prevăzut cu șicane spărgătoare de valuri, montate vertical și decalate cu un anumit unghi pentru a crește turbulența din recipient și a favoriza eficiența amestecării.

Stabilirea ecuațiilor criteriale ale sistemului vas-agitator s-a realizat pe o instalație experimentală care permite măsurarea turației n , a momentului de torsiune M_t , deci a forței de rezistență F_{rez} și a puterii consumate în timpul agitării P , prin adaptarea sistemului la vâscozimetrul rotațional Rheotest-2. Cu aceste mărimi determinate experimental se pot calcula criteriile Reynolds (**Re**) și Euler (**Eu**) la agitare și corelarea dependenței existente între acestea. Relația de dependență este:

$$Eu = c \cdot Re^{-m} \quad (II. 12)$$

unde:

$$Re = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho}{\eta} \quad Eu = \frac{P}{\rho \cdot n^3 \cdot d^5} \quad (II. 13)$$

$$P = 2\pi \cdot n \cdot M_t \quad M_t = F_{rez} \cdot \frac{d}{2}$$

c, m - constante caracteristice ansamblului agitator – vas de amestecare

n - turația agitatorului, 1/s

P - puterea consumată, W

d - diametrul agitatorului, m

M_t - momentul de torsiune, N m

ρ - densitatea mediului, kg/m³

F_{rez} - forța de rezistență la agitare, N

η - vâscozitatea mediului, Pa s

Constantele c și m se obțin din reprezentarea grafică $\lg Eu = f(\lg Re)$ a ecuației logaritmice $\lg Eu = \lg c - m \cdot \lg Re$

În continuare se prezintă câteva din determinările experimentale pentru caracterizarea sistemelor agitator – vas utilizate:

Sistemul A₁ cuprinde:

- vas cu diametrul $D = 80$ mm și înălțimea $H = 160$ mm, prevăzut cu două șicane paralelipedice $3 \times 6 \times 100$ mm, amplasate vertical și decalate la 180° ;
- agitator cu diametrul $d = 45$ mm, $D/d = 1.78$, lățimea paletelor $l = 19$ mm, distanța între rândurile de paletă $h' = 13$ mm, fiecare paletă fiind prevăzută cu câte 3 orificii cu $d_0 = 4.5$ mm, $S_0/S = 0.1$.

Sistemul A₂ cuprinde:

- vas cu diametrul $D = 80$ mm și înălțimea $H = 160$ mm, prevăzut cu patru șicane paralelipipedice $3 \times 6 \times 100$ mm, amplasate vertical și decalate la 90° ;
- agitator cu diametrul $d = 45$ mm, $D/d = 1.78$, lățimea paletelor $l = 19$ mm, distanța între rândurile de paletă $h' = 13$ mm, fiecare paletă fiind prevăzută cu câte 3 orificii cu $d_0 = 4.5$ mm, $S_0/S = 0.1$.

Atât la sistemul A₁ cât și la sistemul A₂ s-a lucrat cu un raport $H_0/H = 0.375$, H_0 fiind nivelul lichidului din vas.

Tabelul II. 1. Valorile obținute experimental pentru determinarea constantelor ecuației criteriale la sistemul de agitare A₁

Nr. det	Turație n, 1/s	$F_{rez} 10^3$, N	$M_t 10^4$, N m	$P 10^4$, W	Re	lg Re	Eu	lg Eu
1	1.35	14.24	2.78	23.57	2730	3.44	5.10	0.708
2	2.025	26.87	5.24	66.64	4100	3.61	4.48	0.651
3	2.25	32.34	6.30	89	4560	3.66	4.31	0.635
4	4.05	90.43	17.63	448.4	8200	3.91	3.66	0.563

Tabelul II. 2. Valorile obținute experimental pentru determinarea constantelor ecuației criteriale la sistemul de agitare A₂

Nr. det	Turație n, 1/s	$F_{rez} 10^3$, N	$M_t 10^4$, N m	$P 10^4$, W	Re	lg Re	Eu	lg Eu
1	1.35	15.84	3.09	26.2	2730	3.44	5.77	0.761
2	2.025	30.65	5.98	76	4100	3.61	4.96	0.695
3	2.25	36.68	7.15	101	4560	3.66	4.80	0.682
4	4.05	99.20	19.34	491.9	8200	3.91	4.00	0.603

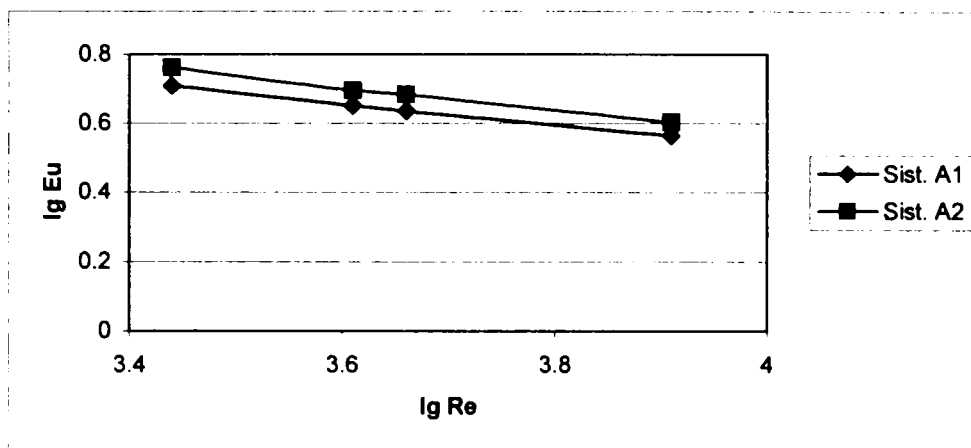


Fig. II. 1. Dependența $\lg Eu = f(\lg Re)$ pentru sistemele de agitare A_1 și A_2

Forma ecuațiilor criteriale, determinată din dependența $\lg Eu = f(\lg Re)$ pentru cele două cazuri prezentate mai sus, este redată în Tabelul II. 3:

Tabelul II. 3. Forma particulară a ecuațiilor criteriale pentru sistemele A_1 și A_2

Nr.crt.	Număr de șicane	Unghi de decalaj	Ecuția criterială $Eu = c \cdot Re^{-m}$
1	2	180°	$Eu = 81.3 \cdot Re^{-0.35}$
2	4	90°	$Eu = 91.2 \cdot Re^{-0.35}$

Din expresia ecuațiilor criteriale se poate constata că dublarea numărului de șicane conduce la creșterea valorii criteriului Eu , deci a puterii P , fără a influența însă panta dreptelor.

Având în vedere că în timpul emulsionării, prin adăugarea componentelor, crește volumul fazei lichide, determinarea ecuațiilor criteriale a fost efectuată și pentru înălțimi diferite H_0 ale lichidului din vas ($H_0/H = 0.26$ echivalent situației inițiale și $H_0/H = 0.52$ corespunzător lichidului final emulsionat).

De asemenea, determinările experimentale au fost efectuate utilizând ca mediu lichid apă sau ulei (densitate $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ și vâscozitate dinamică $\eta = 0.08 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ la 20°C).

Sistemul B cuprinde:

- vas cu diametrul $D = 90 \text{ mm}$ și înălțimea $H = 120 \text{ mm}$, prevăzut cu două șicane paralelipedice $3 \times 6 \times 100 \text{ mm}$, amplasate vertical și decalate la 180° ;

- agitator cu diametrul $d = 55$ mm, $D/d = 1.64$, lățimea paletelor $l = 20$ mm, distanța între rândurile de paletă $h' = 19$ mm, fiecare paletă fiind prevăzută cu câte 5 orificii cu $d_0 = 5$ mm, $S_0/S = 0.3$.

Valorile determinate experimental corespunzătoare sistemului de agitare B, în cazul utilizării apei, la înălțimi diferite ale acestuia în vas, sunt redate în Tabelul II. 4 ($H_0/H = 0.26$) respectiv Tabelul II. 5 ($H_0/H = 0.52$).

Tabelul II. 4. Valorile obținute experimental pentru determinarea constantelor ecuației criteriale la sistemul de agitare B, pentru apă și $H_0/H = 0.26$

Nr. det	Turație n, 1/s	$F_{rez} 10^3$, N	$M_t 10^4$, N m	$P 10^4$, W	Re	lg Re	Eu	lg Eu
1	1.35	15.40	3.00	25.43	4084	3.61	2.054	0.312
2	2.025	16.40	3.20	40.69	6126	3.79	0.974	-0.012
3	2.25	17.00	3.31	46.77	6806	3.83	0.816	-0.088
4	4.05	32.30	6.30	160.23	12251	4.09	0.380	-0.420

Tabelul II. 5. Valorile obținute experimental pentru determinarea constantelor ecuației criteriale la sistemul de agitare B, pentru apă și $H_0/H = 0.52$

Nr. det	Turație n, 1/s	$F_{rez} 10^3$, N	$M_t 10^4$, N m	$P 10^4$, W	Re	lg Re	Eu	lg Eu
1	1.35	15.84	3.09	26.20	4084	3.61	2.116	0.325
2	2.025	27.35	5.33	67.78	6126	3.79	1.622	0.210
3	2.25	31.78	6.20	87.60	6806	3.83	1.528	0.184
4	4.05	66.86	13.04	331.66	12251	4.09	0.992	-0.0035

Valorile determinate experimental corespunzătoare sistemului de agitare B, în cazul utilizării uleiului, la înălțimi diferite ale acestuia în vas, sunt redate în Tabelul II. 6 ($H_0/H = 0.26$) și Tabelul II. 7 ($H_0/H = 0.52$).

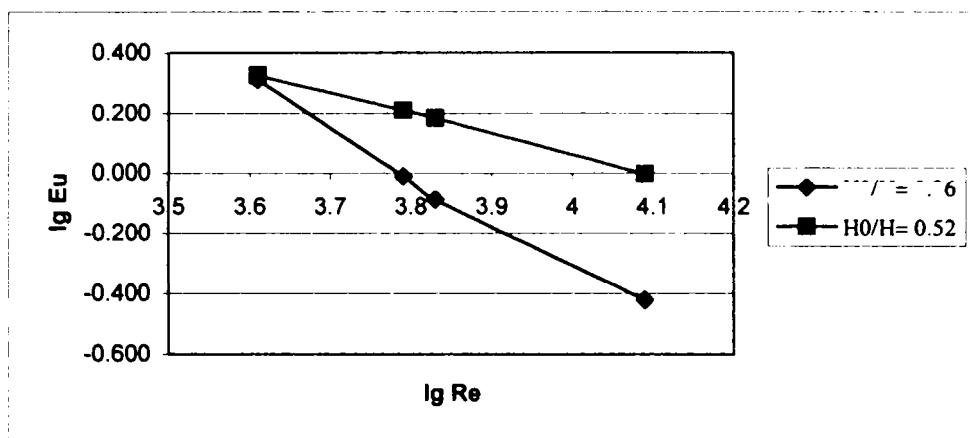


Fig. II. 2. Dependența $\lg Eu = f(\lg Re)$ pentru sistemul de agitare B în cazul apei, la înălțimi diferite ale lichidului

Tabelul II. 6. Valorile obținute experimental pentru determinarea constantelor ecuației criteriale la sistemul de agitare B, pentru ulei și $H_0/H = 0.26$

Nr. det	Turație n, 1/s	$F_{rez} 10^3$, N	$M_t 10^4$, N m	$P 10^4$, W	Re	lg Re	Eu	lg Eu
1	1.125	16.44	3.20	22.62	38.45	1.585	3.49	0.543
2	1.35	19.17	3.74	31.72	46.15	1.664	2.83	0.452
3	2.025	21.91	4.27	54.33	69.22	1.840	1.58	0.198
4	2.25	27.39	5.34	75.49	76.91	1.886	1.34	0.128
5	4.05	45.56	9.08	231.06	138.44	2.141	0.76	-0.117

Tabelul II. 7. Valorile obținute experimental pentru determinarea constantelor ecuației criteriale la sistemul de agitare B, pentru ulei și $H_0/H = 0.52$

Nr. det	Turație n, 1/s	$F_{rez} 10^3$, N	$M_t 10^4$, N m	$P 10^4$, W	Re	lg Re	Eu	lg Eu
1	1.125	16.44	3.20	22.62	38.45	1.585	4.66	0.668
2	1.35	19.17	3.74	31.72	46.15	1.664	3.96	0.598
3	2.025	21.91	4.27	54.33	69.22	1.840	2.84	0.454
4	2.25	27.39	5.34	75.49	76.91	1.886	2.53	0.404
5	4.05	45.56	9.08	231.06	138.44	2.141	1.76	0.245

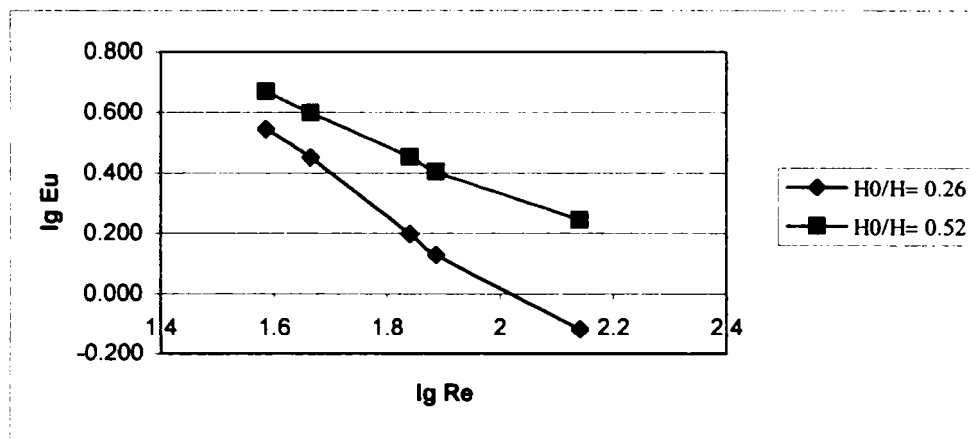


Fig. II. 3. Dependența $\lg Eu = f(\lg Re)$ pentru sistemul de agitare B în cazul uleiului, la înălțimi diferite ale lichidului

Forma ecuațiilor criteriale, determinată din dependența $\lg Eu = f(\lg Re)$ pentru cele patru cazuri prezentate mai sus, este redată în Tabelul II. 8.

Tabelul II. 8. Forma particulară a ecuațiilor criteriale pentru sistemul vas-agitator B

Nr.crt.	Tipul lichidului	Coeficient de umplere, ϕ	Ecuația criterială $Eu = c \cdot Re^{-m}$
1	Apă	0.26	$Eu = 5,25 \cdot 10^5 \cdot Re^{-1.51}$
2		0.52	$Eu = 6,46 \cdot 10^2 \cdot Re^{-0.69}$
3	Ulei	0.26	$Eu = 2,82 \cdot 10^2 \cdot Re^{-1.21}$
4		0.52	$Eu = 7,41 \cdot 10 \cdot Re^{-0.77}$

Din expresia ecuațiilor criteriale se observă că mărirea înălțimii lichidului conduce atât la scăderea a exponentului m (de ~ 2.2 ori pentru apă și ~ 1.6 ori pentru ulei) cât și a constantei c (de ~ 800 ori în cazul apei și ~ 3.8 ori pentru ulei), din relația criterială (II. 12).

II. 3. 2. APRECIEREA STABILITĂȚII EMULSIILOR DIN STUDIUL COMPORTĂRII REOLOGICE

II. 3. 2. 1. Introducere

Emulsiile multiple de tip apă/ulei/apă (A/U/A) sunt sisteme în care coexistă simultan faza apoasă dispersată în ulei (A/U) și faza uleioasă dispersată în apă.

În aceste sisteme se permite introducerea unor ingrediente (agenți de stabilizare, substanțe utile, conservanți, corectori de pH etc) în funcție de compatibilitatea cu sistemul apos sau cel uleios. Emulsiile multiple pot fi utilizate în domeniul farmaceutic, alimentar sau tehnic (lubrifieri, amortizări). În acest sens, ca fază uleioasă s-au folosit uleiul de parafină, respectiv, fluidele magnetice pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată în petrol, având concentrații respectiv magnetizații de saturație diferite.

Pentru realizarea emulsiilor este necesar să se utilizeze atât emulgatori lipofili cât și hidrofilii. Efectul global al sistemului de emulgatori se poate reda prin balanța hidrofil-lipofilă (HLB_{am}), calculată cu ecuația Frenkel [2]:

$$HLB_{am} = \frac{HLB_1 \cdot \varphi \cdot w_1 + HLB_2 \cdot w_2}{\varphi \cdot w_1 + w_2} \quad (II. 14)$$

unde: HLB_1, HLB_2 – valorile balanței hidrofil-lipofile a emulgatorilor

w_1, w_2 – concentrațiile emulgatorilor

φ – fracția volumică a emulsiei primare în emulsia multiplă.

Emulsiile multiple au fost preparate în două etape distincte, schema fazelor fiind redată în Fig. II. 4.

Obținerea emulsiei primare A/U constă în amestecarea fazei uleioase (20 ÷ 40%) cu ingredientele compatibile și emulgatorul lipofil (3-5%) sub agitare intensă ($Re = 10^4 \div 10^5$), urmată de introducerea treptată a apei calde ($t = 60 \div 80^\circ C$). Timpul necesar preparării emulsiei primare A/U este cuprins între 20 și 25 de minute.

A doua etapă de emulsionare se realizează la temperatura camerei și constă în prepararea emulsiei multiple propriu-zise (A/U/A). La emulsia primară obținută anterior se adaugă, în condiții de agitare moderată ($Re < 10^4$), soluția apoasă care conține ingredientele hidrosolubile precum și emulgatorul hidrofil (1 ÷ 2%). Agitarea se continuă încă 20 de minute după adăugarea completă a soluției apoase externe în emulsia primară apă - ulei A/U.

Pentru realizarea optimă a dispersării fazelor este necesară o energie mecanică din exterior care să depășească lucrul mecanic corespunzător tensiunii interfaciale a picăturilor, energie care este cu atât mai mare cu cât diametrul picăturilor formate este mai mic.

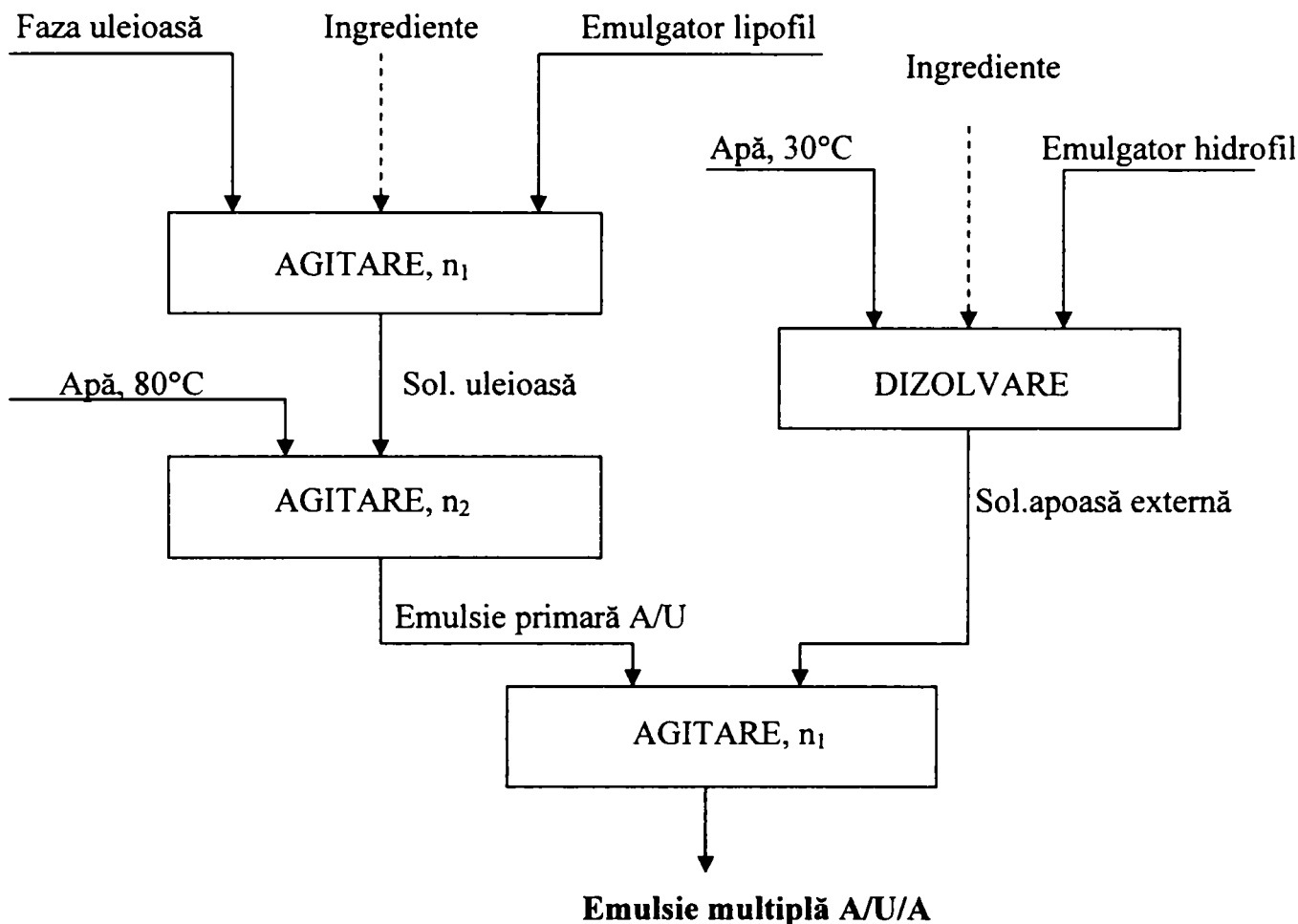


Fig. II. 4. Schema fazelor pentru obținerea emulsiilor multiple [259-262]

Un rol la fel de important pentru obținerea unor picături cât mai mici și mai omogene îl are, alături de intensitatea agitării, și durata acestui proces.

Vasul utilizat la prepararea emulsiei multiple A/U/A are formă cilindrică, volumul 700 cm³ și diametrul interior 80 mm. Pe generatoarea interioară a acestuia au fost montate spărgătoare de valuri (lamele paralelipipedice 3 x 6x 100mm, decalate la 180°).

Amestecarea fazelor se realizează cu un agitator cu două rânduri de palete înclinate la 45°, având diametrul 45 mm și lățimea 20 mm. Pe fiecare paletă sunt prevăzute 3 orificii cu diametrul 5 mm pentru a asigura o distribuție mai bună a lichidului în procesul de agitare și a permite micșorarea presiunii dinamice în timpul agitării, respectiv, scăderea rezistenței hidraulice. Înclinarea paletelor are rolul de a asigura nu numai circulația fluidului în plan orizontal ci și circulația acestuia prin curenți verticali, rezultați ca urmare a descompunerii forței dezvoltate de paletă în componente radiale și axiale. Impactul între

jetul de fluid expulzat de palete și suprafețele spărgătoarelor de valuri asigură divizarea avansată a picăturilor.

În cadrul determinărilor experimentale s-au utilizat:

- Ulei de parafină: densitate $\rho = 860 \text{ kg/m}^3$
vâscozitate dinamică $\eta^{20^\circ\text{C}} = 110\div 135 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
indice de refracție $n^{20^\circ} = 1.473$
- Fluide magnetice pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată în petrol:
densitate $\rho = 1060 \text{ kg/m}^3$
concentrația de magnetită $\theta = 0.28 \text{ g/cm}^3$
magnetizația de saturație: $M_s = 220 \text{ Gs} = 22 \text{ mT}$
vâscozitate dinamică $\eta^{20^\circ\text{C}} = 4\div 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
- Emulgatori lipofili:
Sorbitan monolaurat (Span 20); HLB= 8.6
Sorbitan monopalmitat (Span 40); HLB= 6.7
Sorbitan monostearat (Span 60); HLB= 4.7
Sorbitan monooleat (Span 80); HLB= 4.3
- Emulgatori hidrofilii:
Sorbitan monolaurat polietoxilat (Tween 20); HLB= 16.7
Sorbitan monopalmitat polietoxilat (Tween 40); HLB= 15.6
Sorbitan tristearat polietoxilat (Tween 65); HLB= 10.5
Polietilenglicol hexadecil eter (Brij 58); HLB= 15.7

În emulsiile având ca fază uleioasă uleiul de parafină s-a mai utilizat ca stabilizator sulfatul de magneziu hidratat iar ca și conservant o soluție apoasă 0.1% de p-hidroxibenzoat de metil și p-hidroxibenzoat de propil în raport 3:1.

În cursul determinărilor experimentale a fost urmărit efectul:

- concentrației fazei uleioase;
- intensității regimului hidrodinamic;
- naturii și concentrației emulgatorilor;

asupra stabilității emulsiilor multiple. Stabilitatea acestora a fost apreciată prin studiul comportării lor în câmp gravitațional și centrifugal, respectiv, prin determinarea unor caracteristici reologice.

Aprecierea cantitativă a stabilității se poate efectua prin studiul comportării reologice și analiza ecuațiilor reologice determinate după un anumit timp de conservare a emulsiilor.

Caracterizarea reologică a fost realizată cu ajutorul vâscozimetrului rotațional Rheotest-2 care permite măsurarea momentului de torsiune ce apare datorită stratului inelar de substanță introdus între un cilindru fix și altul rotit cu turație cunoscută. Momentul de torsiune este corelat cu tensiunea de forfecare τ_f , iar turația și grosimea stratului inelar determină viteza de deformare γ . Măsurătorile au fost efectuate în condiții de termostatare.

Emulsiile multiple studiate au comportare nenevtoniană cu prag inițial, dependența $\tau = f(\gamma)$ fiind de tip plastic (Fig. II. 5) și prezentând ecuația reologică generală:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \gamma^n \quad (\text{II. 15})$$

τ_0 – pragul inițial; K – constantă

n- coeficient al comportării nenevtoniene; n = 1 – tip plastic ideal, n < 1 – tip plastic real, n > 1 - dilatant

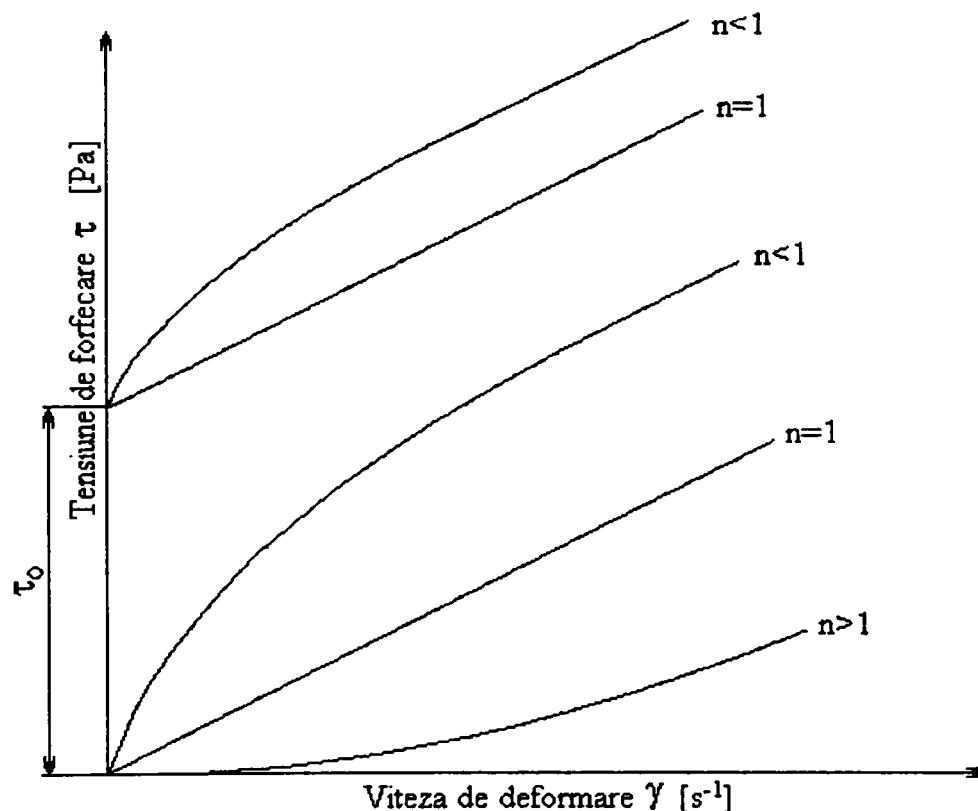


Fig. II. 5. Tipuri de reograme

Compoziția emulsiilor multiple A/U/A având ca fază uleioasă uleiul de parafină este redată în Tabelul II. 9 [259].

În Fig. II.6 este redată comportarea reologică a emulsiei multiple A1 proaspăt preparată și după 6 luni de conservare, la temperatura camerei. Nu s-au constatat separări ale fazelor și nici a tipului de comportament reologic ci doar o mică scădere a consistenței, fapt ilustrat prin micșorarea constantei K și a pragului inițial τ_0 .

Tabelul II. 9. Compoziția emulsiilor multiple pe bază de ulei de parafină

Emulsia multiplă	Faza uleioasă (U)	% U	Emulgatori		
			Lipofil, 4%	Hidrofil, 1%	HLB _{am}
A ₁	Ulei de parafină	20	Span 80	Brij 58	7.0
A ₂	Ulei de parafină	20	Span 60	Brij 58	7.3

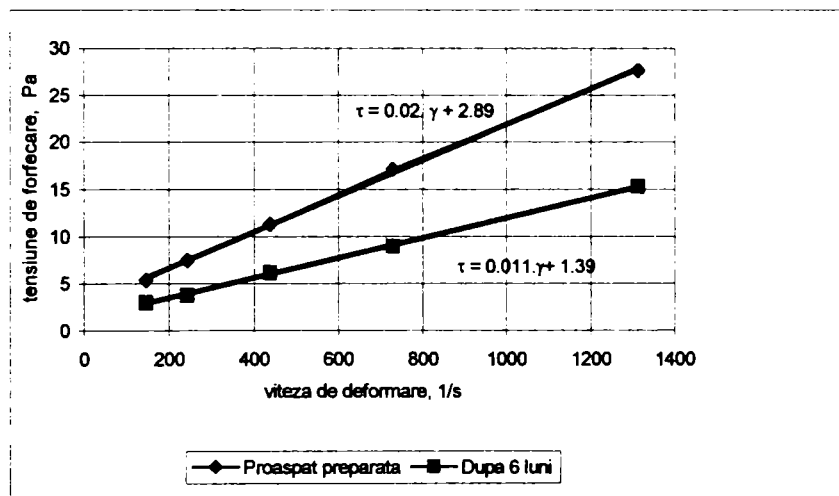


Fig. II. 6. Dependența tensiunii de forfecare τ în funcție de viteza de deformare γ , pentru emulsia pe bază de ulei de parafină (A₁), la 20°C

În Fig. II.7 este redată dependența $\tau = f(\gamma)$ pentru emulsiile multiple A₁ respectiv A₂, proaspăt preparate, la temperatura de 20°C [259].

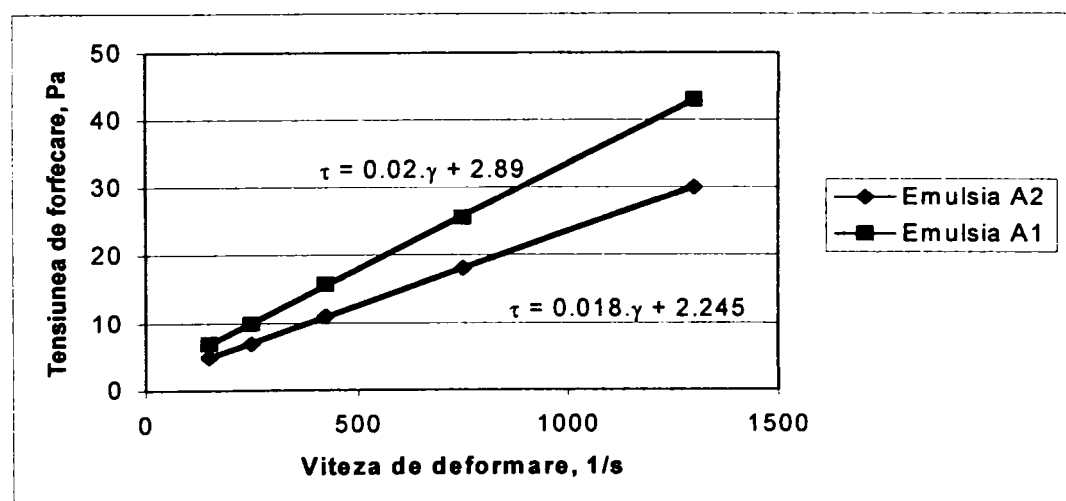


Fig. II. 7. Dependența tensiunii de forfecare τ în funcție de viteza de deformare γ , pentru emulsiile pe bază de ulei de parafină (A₁, A₂), la 20°C

Din panta și ordonata la origine a acestor dependențe s-au stabilit ecuațiile reologice redată în Tabelul II. 10.

Tabelul II. 10. Ecuațiile reologice ale emulsiilor multiple pe bază de ulei de parafină

Emulsia multiplă	Ecuația reologică	Observații
A ₁	$\tau = 2.89 + 0.020 \cdot \gamma$	Proaspăt preparată
A ₁	$\tau = 1.39 + 0.011 \cdot \gamma$	După 6 luni de conservare
A ₂	$\tau = 2.245 + 0.018 \cdot \gamma$	Proaspăt preparată

Conservarea pentru o perioadă mai lungă de timp a emulsiei A₁ la temperatura camerei conduce la scăderea efortului unitar τ (de exemplu, la viteza de deformare $\gamma = 800$ 1/s scăderea este de 45%) [259].

Din analiza ecuațiilor reologice corespunzătoare emulsiilor A₁ și A₂ proaspăt preparate se poate observa că ambele au comportare nenevtoniană similară cu a fluidelor Bingham. Creșterea valorii HLB pentru emulgatorul lipofil, respectiv, pentru amestecul de emulgatori conduce la o scădere a vâscozității emulsiei multiple, scădere evidențiată atât de valoarea pragului inițial τ_0 cât și de valoarea pantei dreptei $\tau = f(\gamma)$. Este confirmată astfel importanța naturii emulgatorului lipofil din componența emulsiei primare A/U [260].

Investigațiile asupra emulsiilor multiple pe bază de fluid magnetic au fost extinse pe mai multe direcții. Toate emulsiile au avut ca fază uleioasă fluide magnetice pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată în petrol.

Pe parcursul determinărilor experimentale s-a urmărit influența:

- regimului hidrodinamic de agitare;
- naturii și concentrației emulgatorului lipofil;
- concentrației respectiv magnetizației de saturație a fluidului magnetic;
- modificării temperaturii și a timpului de conservare

asupra stabilității emulsiilor multiple.

Primul set de emulsii multiple preparat are ca fază uleioasă fluid magnetic pe bază de petrol cu magnetizația de saturație $M_s = 22$ mT, compozițiile integrale fiind redată în Tabelul II. 11. Procentul fazei uleioase în toate emulsiile este de 25%.

Tabelul II. 11. Compoziția emulsiilor multiple pe bază de fluid magnetic

Denumire emulsie	Emulgator lipofil (1)	% emulgator lipofil	Emulgator hidrofil (2)	% emulgator hidrofil	Turație, rot/min	HLB ₁	HLB ₂	HLB _{am}
B ₁	Span 60	4	Tween 65	1	900	5	10.5	6.3
B ₂	Span 60	4	Tween 65	1	1200	5	10.5	6.3
B ₃	Span 60	4	Tween 65	1	1500	5	10.5	6.3
C ₁	Span 85	4	Tween 65	1	900	1.8	10.5	3.9
C ₂	Span 85	4	Tween 65	1	1200	1.8	10.5	3.9
C ₃	Span 85	4	Tween 65	1	1500	1.8	10.5	3.9
D	Span 85	2	Tween 65	1	1200	1.8	10.5	5.1
E	Span 85	3	Tween 65	1	1200	1.8	10.5	4.3
G	Span 80	2.5	Tween 40	0.2	1200	4.3	15.6	5.3

II. 3. 2. 2. Influența regimului hidrodinamic

Studiul influenței regimului hidrodinamic asupra stabilității emulsiilor multiple pe bază de fluide magnetice s-a realizat pe emulsiile C₁, C₂ și C₃ după 100 de ore de conservare la temperatura camerei. Cele trei emulsii multiple diferă prin turația la care s-a făcut adăugarea soluției apoase de emulgator hidrofil, emulsiile primare fiind preparate la aceeași intensitate a agitării (n = 1500 rot/min).

Valorile experimentale ale tensiunii de forfecare la diferite valori ale vitezei de deformare precum și ecuațiile reologice corespunzătoare celor trei emulsii sunt redată în Tabelul II. 12.

Tabelul II. 12. Comportarea reologică a emulsiilor multiple C₁, C₂, C₃ preparate la diferite turații

Viteza de deformare $\dot{\gamma}$, 1/s	Tensiunea de forfecare τ , Pa		
	Emulsie C ₁	Emulsie C ₂	Emulsie C ₃
3	8.61	9.33	11.27
5.4	10.84	10.17	12.83
9	13.24	12.95	14.45
16.2	17.25	16.85	17.11
27	21.67	21.27	20.69
48.6	29.04	28.75	26.47
81	38.06	37.94	32.83
145.8	52.19	52.37	43.46
Ec. reologică	$\tau = 3.81 + 2.58 \cdot \dot{\gamma}^{0.588}$ $r^2 = 0.9995$	$\tau = 4.58 + 2.14 \cdot \dot{\gamma}^{0.623}$ $r^2 = 0.9996$	$\tau = 7.79 + 1.79 \cdot \dot{\gamma}^{0.6}$ $r^2 = 0.9998$

Din analiza valorilor experimentale ale tensiunii de forfecare și din ecuațiile reologice se poate concluziona că o creștere a turației de la 900 rot/min la 1200 rot/min nu modifică mult consistența emulsiei, în schimb o mărire la 1500 rot/min conduce la scăderea vâscozității acesteia, fapt explicabil prin diametrul mai mic al micropicăturilor și distribuția mai omogenă [262].

II. 3. 2. 3. Influența naturii și concentrației emulgatorului lipofil

Pentru studierea influenței naturii emulgatorului lipofil asupra stabilității emulsiilor multiple pe bază de fluid magnetic s-a procedat la înlocuirea emulgatorului Span 60 (setul de emulsii B) din emulsia primară A/U cu Span 85 (setul de emulsii C). În urma acestei înlocuiri are loc o scădere a valorii balanței hidrofil-lipofile a amestecului de emulgatori de la valoarea 6.3 corespunzătoare emulsiei multiple cu Span 60 la valoarea 3.9 corespunzătoare emulsiei multiple cu Span 85, în condițiile în care procentul de emulgator lipofil a rămas același (4%).

Determinările au fost efectuate asupra emulsiilor B₁ și C₁ după un timp de 75 de ore de conservare la temperatura camerei. Măsurătorile reologice au fost realizate în condiții de termostatare, la 25°C, valorile tensiunii de forfecare fiind redată în Tabelul II.13.

Tabelul II. 13. Comportarea reologică a emulsiilor multiple B₁* și C₁**

Viteza de deformare $\dot{\gamma}$, 1/s	3	5.4	9	16.2	27	48.6	81	145.8
Tensiunea de forfecare, Pa (B ₁)	6.20	6.46	7.90	10.44	13.30	17.25	21.64	28.91
Tensiunea de forfecare, Pa (C ₁)	8.61	10.86	13.24	17.30	21.67	29.04	38.06	52.20
$\ln \dot{\gamma}$	1.098	1.686	2.197	2.785	3.296	3.884	4.394	4.982
$\ln(\tau - \tau_0)$ (B ₁)	0.788	0.900	1.361	1.862	2.230	2.584	2.870	3.125
$\ln(\tau - \tau_0)$ (C ₁)	0.747	1.472	1.908	2.379	2.719	3.115	3.452	3.822

*Emulgator lipofil Span 60; ** Emulgator lipofil Span 85

Pentru aceste determinări, pragul inițial τ_0 a fost stabilit ca având valorile:

$$\tau_{0(B1)} = 4 \text{ Pa} \quad \tau_{0(C1)} = 6.5 \text{ Pa}$$

Reprezentând grafic dependența $\ln(\tau - \tau_0) = f(\ln \dot{\gamma})$ pentru emulsiile multiple B₁ și C₁ se observă o diferență mică între alura celor două curbe, fapt ce confirmă o bună stabilitate a ambelor emulsii.

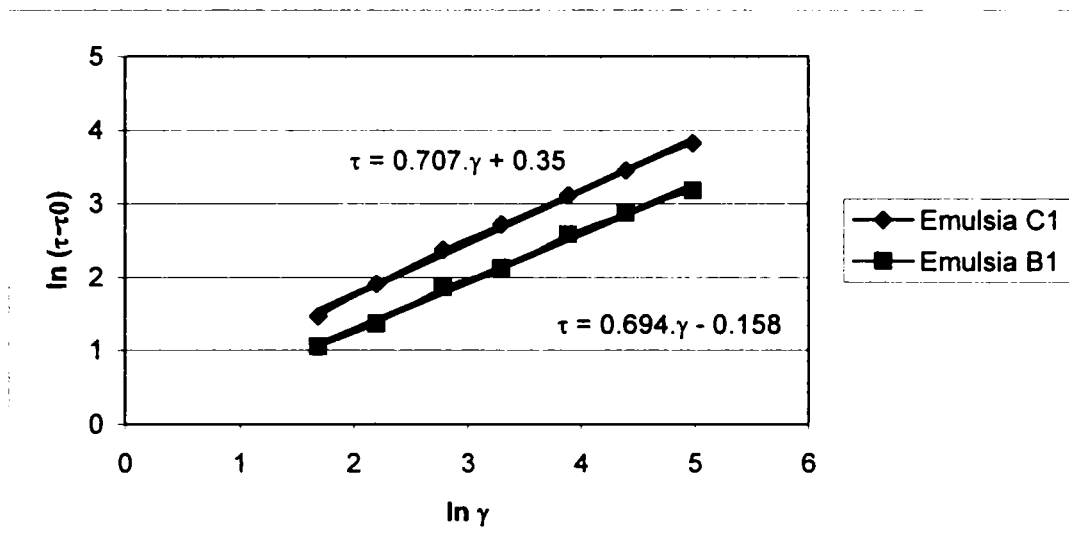


Fig. II. 8. Dependența $\ln(\tau-\tau_0) = f(\ln\gamma)$ pentru emulsiile multiple B_1 și C_1 la $t = 25^\circ\text{C}$, după 75 ore de conservare

Tabelul II. 14. Ecuațiile reologice ale emulsiilor multiple B_1 și C_1

Emulsia multiplă	Ecuația reologică	Observații
B_1	$\tau = 4.0 + 0.854 \cdot \gamma^{0.694}$	Emulgator lipofil Span 60 $HLB_{am} = 6.3$
C_1	$\tau = 6.5 + 1.419 \cdot \gamma^{0.707}$	Emulgator lipofil Span 85 $HLB_{am} = 3.9$

Din analiza ecuațiilor reologice ale emulsiilor B_1 și C_1 se poate observa că ambele au comportare nenenewtoniană similară cu a fluidelor plastice reale ($n < 1$).

Folosirea unui emulgator lipofil în emulsia primară A/U cu o valoare HLB mai mică, fapt ce implică și scăderea valorii HLB pentru amestecul de emulgatori, conduce la creșterea consistenței emulsiei multiple A/U/A, creștere sesizată la toți cei trei parametri din ecuația reologică, dar mai ales la pragul inițial τ_0 și constanta K.

Pentru a studia modul în care concentrația emulgatorului lipofil din emulsia primară A/U influențează stabilitatea emulsiei multiple A/U/A au fost selectate emulsiile C_2 , E și D în care concentrația de Span 85 a fost stabilită 4; 3 și 2%. După cum se poate vedea și din datele cuprinse în Tabelul II. 11, creșterea procentului de emulgator lipofil din emulsia primară A/U conduce la scăderea valorii HLB a amestecului de emulgatori.

Calculul valorii HLB_{am} s-a făcut cu ajutorul relației Frenkel (II. 14), în care fracția volumică a emulsiei primare în emulsia multiplă este 0.8.

Determinările experimentale au fost efectuate asupra emulsiilor multiple C₂, E și D după un timp de conservare de 200 de ore la temperatura camerei. Stabilirea dependenței dintre tensiunea de forfecare τ și viteza de deformare γ a fost realizată la $t = 25^\circ\text{C}$, valorile celor două mărimi fiind redată în Tabelul II. 15.

Pentru aceste determinări, pragul inițial τ_0 determinat din dependența $\tau = f(\gamma)$ pentru fiecare din cele 3 emulsii multiple (Fig. II.9), a fost:

$$\tau_{0(D)} = 6 \text{ Pa} \quad \tau_{0(E)} = 7.5 \text{ Pa} \quad \tau_{0(C_2)} = 7 \text{ Pa}$$

Tabelul II. 15. Comportarea reologică a emulsiilor multiple cu conținut diferit de emulgator lipofil (C₂, E și D)*

Viteza de deformare γ , 1/s	3	5.4	9	16.2	27	48.6	81	145.8
Tensiunea de forfecare, Pa (D)	8.06	9.56	11.56	14.48	18.38	24.56	32.10	45.08
Tensiunea de forfecare, Pa (E)	9.8	12.43	14.71	18.61	23.49	31.44	41.07	56.53
Tensiunea de forfecare, Pa (C ₂)	8.51	9.86	12.15	15.72	19.78	26.85	35.23	48.72
$\ln\gamma$	1.098	1.686	2.197	2.785	3.296	3.884	4.394	4.982
$\ln(\tau-\tau_0)$ (D)	0.723	1.270	1.715	2.138	2.516	2.921	3.262	3.665
$\ln(\tau-\tau_0)$ (E)	0.833	1.595	1.975	2.408	2.772	3.175	3.514	3.892
$\ln(\tau-\tau_0)$ (C ₂)	0.412	1.051	1.639	2.166	2.548	2.988	3.340	3.730

* C₂ – 4%; E – 3%; D – 2%

Reprezentând grafic dependența $\ln(\tau-\tau_0) = f(\ln\gamma)$ pentru emulsiile multiple C₂, D și E se observă o diferență mică între alura celor trei curbe, fapt ce confirmă o bună stabilitate a tuturor celor trei emulsii (Fig. II. 10).

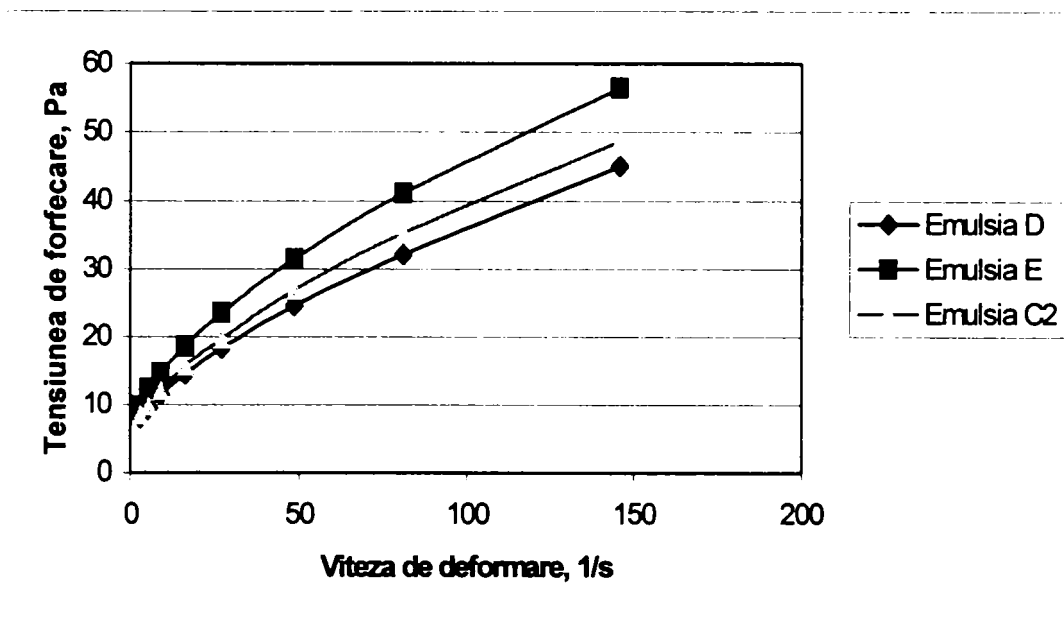


Fig. II. 9. Dependența tensiunii de forfecare τ funcție de viteza de deformare γ pentru emulsiile C₂, D și E, după 200 ore de conservare, la $t = 25^\circ\text{C}$

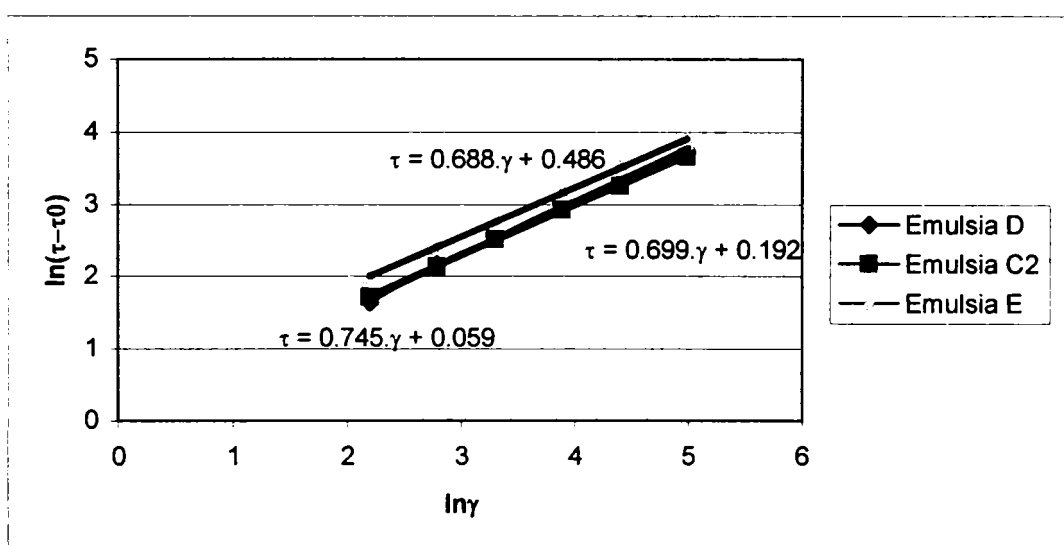


Fig. II. 10. Dependența $\ln(\tau - \tau_0) = f(\ln\gamma)$ pentru emulsiile multiple C₂, D și E la $t = 25^\circ\text{C}$, după 200 ore de conservare

Din ordonata la origine și panta celor trei drepte care redau dependența $\ln(\tau - \tau_0) = f(\ln\gamma)$ s-au determinat ecuațiile reologice ce caracterizează emulsiile multiple C₂, D și E (Tabelul II.16).

Din analiza ecuațiilor reologice ale emulsiilor C₂, D și E se poate observa că toate trei au comportare nenevtoniană similară cu a fluidelor plastice reale ($n < 1$).

Tabelul II. 16. Ecuțiile reologice ale emulsiilor multiple C₂, D și E

Emulsia multiplă	Ecuția reologică	Observații
C ₂	$\tau = 7.0 + 1.212 \cdot \gamma^{0.699}$	Span 85; 4%; HLB _{am} = 3.9
E	$\tau = 7.5 + 1.626 \cdot \gamma^{0.688}$	Span 85; 3%; HLB _{am} = 4.3
D	$\tau = 6.0 + 1.061 \cdot \gamma^{0.745}$	Span 85; 2%; HLB _{am} = 5.1

Se observă de asemenea că emulsia multiplă care conține 3% emulgator lipofil în emulsia primară A/U prezintă consistența cea mai mare comparativ cu emulsiile care conțin 2 respectiv 4%. Acest fapt este ilustrat atât de valoarea pragului inițial τ_0 cât și de valoarea constantei **K**. În schimb, exponentul **n** are valoarea cea mai mică din setul celor trei emulsii multiple analizate.

II. 3. 2. 4. Influența temperaturii

Studiul influenței pe care modificarea temperaturii o are asupra proprietăților de curgere, respectiv, a stabilității emulsiilor multiple a fost realizat inițial pe emulsia C₂. Emulsia a fost supusă determinărilor experimentale după 100 de ore de la preparare, în acest interval fiind păstrată la temperatura camerei ($t \sim 25^\circ\text{C}$). Măsurătorile reologice au fost realizate în condiții de termostatare, la 25, 30, 40, 50 și 60°C, valorile corespunzătoare ale tensiunii de forfecare fiind prezentate în Tabelul II. 17.

Tabelul II. 17. Valorile tensiunii de forfecare funcție de temperatură pentru emulsia multiplă C₂

Viteza de deformare, 1/s	Tensiunea de forfecare, Pa				
	t = 25°C	t = 30°C	t = 40°C	t = 50°C	t = 60°C
3	9.42	8.67	7.98	7.74	7.51
5.4	10.81	9.83	9.71	9.13	7.97
9	13.18	12.43	10.8	10.52	9.83
16.2	16.94	15.5	13.47	12.43	11.44
27	21.27	20	16.6	14.91	13.58
48.6	28.9	26.7	22.14	18.84	16.36
81	37.97	34.9	29.01	24.04	20.11
145.8	52.37	48.5	40.75	32.48	26.88

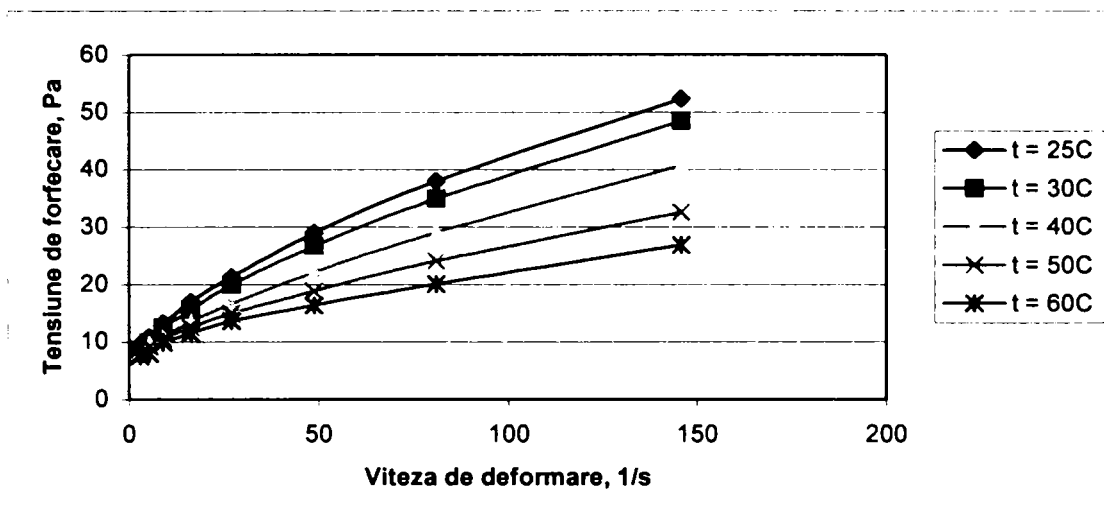


Fig. II. 11. Dependența tensiunii de forfecare τ funcție de viteza de deformare γ pentru emulsia C_2 , la diferite temperaturi

Pentru aceste determinări, se redă și corelarea $\ln(\tau - \tau_0) = f(\ln \gamma)$, cu valorile pragului inițial τ_0 determinate din dependența $\tau = f(\gamma)$ (Fig. II.11), valori precizate în Tabelul II.18, pentru fiecare din cele 5 temperaturi.

Tabelul II. 18. Comportarea reologică funcție de temperatură a emulsiei multiple C_2 *

$\ln \gamma$	$\ln(\tau - \tau_0)$				
	$t = 25^\circ\text{C}$ $\tau_0 = 7.5 \text{ Pa}$	$t = 30^\circ\text{C}$ $\tau_0 = 7.0 \text{ Pa}$	$t = 40^\circ\text{C}$ $\tau_0 = 6.5 \text{ Pa}$	$t = 50^\circ\text{C}$ $\tau_0 = 6.0 \text{ Pa}$	$t = 60^\circ\text{C}$ $\tau_0 = 5.5 \text{ Pa}$
1.098	0.652	0.513	0.392	0.554	0.698
1.686	1.197	1.040	1.166	1.141	0.904
2.197	1.737	1.692	1.459	1.508	1.465
2.785	2.245	2.140	1.942	1.861	1.782
3.296	2.622	2.565	2.312	2.187	2.089
3.884	3.063	2.981	2.750	2.552	2.385
4.394	3.417	3.329	3.114	2.892	2.682
4.982	3.804	3.726	3.534	3.276	3.062

* 4% emulgator lipofil Span 85; 1% emulgator hidrofil Tween 65; $n = 1200 \text{ rot/min}$.

Prin reprezentarea grafică a dependenței $\ln(\tau - \tau_0) = f(\ln \gamma)$ se obțin drepte (Fig.II.12) din a căror pantă și ordonate la origine se pot scrie ecuațiile reologice redată în Tabelul II.19.

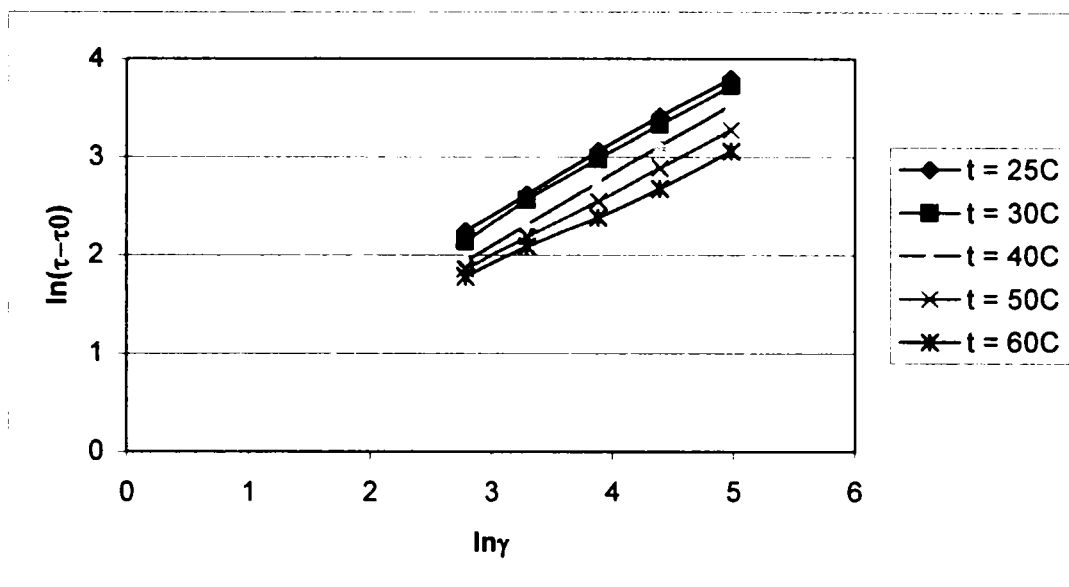


Fig. II. 12. Dependența $\ln(\tau-\tau_0) = f(\ln\gamma)$ pentru emulsia multiplă C_2 la diferite temperaturi

Tabelul II. 19. Ecuațiile reologice ale emulsiei multiple C_2^* la diferite temperaturi, deduse din dependența $\ln(\tau-\tau_0) = f(\ln\gamma)$

Temperatura, °C	Ecuația reologică	r^2
25	$\tau = 7.5 + 1.316 \cdot \gamma^{0.712}$	0.9992
30	$\tau = 7.0 + 1.194 \cdot \gamma^{0.716}$	0.9983
40	$\tau = 6.5 + 0.926 \cdot \gamma^{0.726}$	0.9999
50	$\tau = 6.0 + 1.066 \cdot \gamma^{0.644}$	0.9998
60	$\tau = 5.5 + 1.196 \cdot \gamma^{0.574}$	0.9982

* 4% emulgator lipofil Span 85; 1% emulgator hidrofil Tween 65; $n = 1200$ rot/min.

După cum se observă atât din curbele din Fig. II.11 cât și din ecuațiile reologice (Tabelul II.19) creșterea temperaturii conduce la scăderea consistenței emulsiei multiple, fapt ilustrat de micșorarea pragului inițial τ_0 . Se observă, de asemenea, păstrarea la valori relativ apropiate a coeficientului preexponențial K și chiar a exponentului n , ceea ce demonstrează că mărirea temperaturii nu afectează în mod semnificativ stabilitatea emulsiei.

Calculând analitic, cu ajutorul ecuațiilor obținute din dependența $\ln(\tau-\tau_0) = f(\ln\gamma)$, valorile tensiunii de forfecare pentru trei valori oarecare ale vitezei de deformare au fost obținute valorile din Tabelul II. 20. Se observă o corelare foarte bună între valorile determinate experimental și cele calculate analitic prin această metodă.

Tabelul II. 20. Valorile comparative ale tensiunii de forfecare determinate experimental și calculate analitic, pentru emulsia multiplă C₂

Viteza de deformare $\dot{\gamma}$, 1/s	Temperatura °C	Tensiunea de forfecare τ , Pa	
		Valoare experimentală	Valoare analitică I
9	25	13.18	13.79
	30	12.43	12.76
	40	10.80	11.06
	50	10.52	10.39
	60	9.83	9.72
48.6	25	28.90	28.40
	30	26.70	26.26
	40	22.14	22.03
	50	18.84	19.00
	60	16.36	16.61
145.8	25	52.37	53.19
	30	48.50	49.29
	40	40.75	40.97
	50	32.48	32.38
	60	26.88	26.38

* 4% emulgator lipofil Span 85; 1% emulgator hidrofil Tween 65; n = 1200 rot/min.

Ulterior, interpretarea rezultatelor obținute în urma determinărilor experimentale asupra emulsiei multiple C₂ a fost realizată și prin utilizarea programului “Table Curve 2D v4”. Acest program asigură trasarea graficului care redă dependența $y = f(x)$, alegerea tipului de ecuație care descrie această dependență, stabilirea coeficienților ecuației precum și valoarea coeficientului de corelare r^2 . Din determinările preliminare a rezultat că emulsiile studiate au o comportare nenenewtoniană. Ținând seama de tipurile comportamentelor reologice ale substanțelor nenenewtoniene (pseudoplastice, dilatante) și din reprezentările grafice directe a rezultat că cel mai apropiat tip de ecuație este cel care redă dependența nenenewtoniană cu prag inițial $\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$. Deci, au fost alese ecuații de tipul $y = a + b \cdot x^c$, ecuații care au fost verificate cu precizie foarte bună (Tabelul II.21).

Tabelul II. 21. Ecuațiile reologice ale emulsiei multiple C₂ la diferite temperaturi, deduse din dependența $\tau = f(\dot{\gamma})$ (Program “Table Curve”)

Temperatura, °C	Ecuația reologică	r ²
25	$\tau = 5.052 + 2.057 \cdot \dot{\gamma}^{0.63}$	0.9998
30	$\tau = 4.618 + 1.928 \cdot \dot{\gamma}^{0.627}$	0.9998
40	$\tau = 5.845 + 1.097 \cdot \dot{\gamma}^{0.694}$	0.9998
50	$\tau = 5.751 + 1.124 \cdot \dot{\gamma}^{0.635}$	0.9996
60	$\tau = 5.300 + 1.167 \cdot \dot{\gamma}^{0.584}$	0.9979

* 4% emulgator lipofil Span 85; 1% emulgator hidrofil Tween 65; n = 1200 rot/min.

Cu ajutorul ecuațiilor obținute mai sus au fost calculate analitic mărimile tensiunii de forfecare pentru trei valori ale vitezei de deformare. Și în acest caz valorile analitice sunt foarte apropiate de cele determinate experimental (Tab.II.22), fapt explicabil datorită coeficientului de corelare r² foarte apropiat de unitate (Tabelul II. 21).

Tabelul II. 22. Valorile comparative ale tensiunii de forfecare determinate experimental și calculate analitic (Program “Table Curve”), pentru emulsia multiplă C₂

Viteza de deformare $\dot{\gamma}$, 1/s	Temperatura, °C	Tensiunea de forfecare τ , Pa	
		Valoare experimentală	Valoare analitică
9	25	13.18	13.26
	30	12.43	12.26
	40	10.80	10.88
	50	10.52	10.29
48.6	25	28.90	28.81
	30	26.70	26.63
	40	22.14	22.09
	50	18.84	18.99
145.8	25	52.37	52.52
	30	48.50	48.45
	40	40.75	40.67
	50	32.48	32.34

Influența variației temperaturii a fost studiată și pentru emulsia multiplă D ce conține doar 2% emulgator lipofil în emulsia primară A/U. Măsurătorile s-au efectuat la două valori ale temperaturii (25 respectiv 40°C) după anumite intervale de conservare la temperatura camerei ($t = 25^{\circ}\text{C}$).

Valorile experimentale ale tensiunii de forfecare τ sunt redate în Tabelul II. 23.

Din valorile tabelate ale tensiunii de forfecare se poate observa o micșorare normală a vâscozității emulsiei cu creșterea temperaturii pentru fiecare din cei trei timpi de conservare. De asemenea, se sesizează o scădere a consistenței emulsiei pe măsură ce timpul de conservare se mărește.

Prin reprezentarea grafică a tensiunii de forfecare τ în funcție de viteza de deformare γ , pentru diferite valori ale temperaturii și duratei de conservare, se obțin curbele caracteristice din Fig. II. 13.

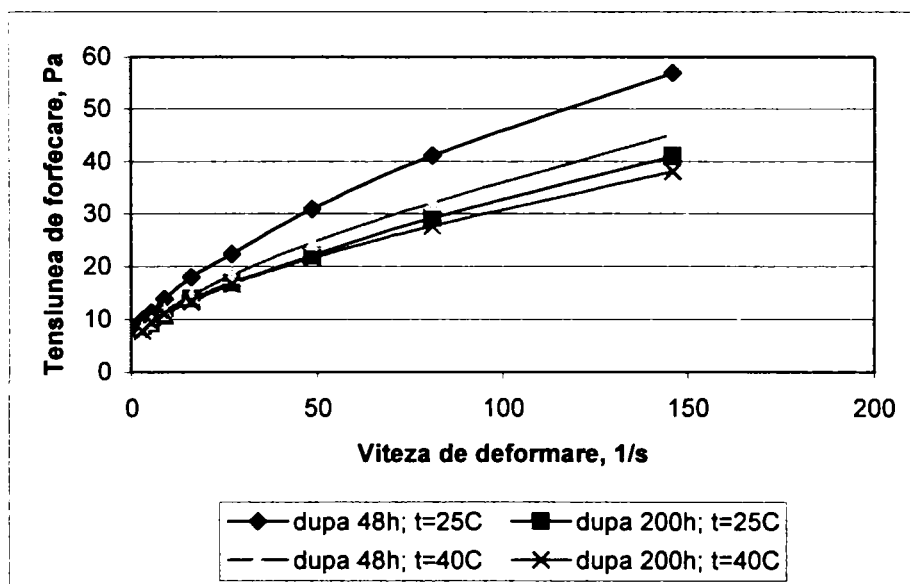


Fig. II. 13. Dependenta tensiunii de forfecare τ funcție de viteza de deformare γ pentru emulsia D, la diferite temperaturi și timpi de conservare

Utilizând programul “Table Curve 2D v4” s-a stabilit pentru fiecare din curbe o ecuație polinomială de tip $y = a + b \cdot x^c$, valorile coeficienților a, b, c corespunzători precum și valorile coeficienților de corelare r^2 fiind prezentate în Tabelul II. 24.

Calculând analitic cu ajutorul ecuațiilor obținute valorile tensiunii de forfecare pentru valori diferite ale vitezei de deformare au fost obținute valori comparabile cu cele măsurate experimental. Acest lucru confirmă constatările anterioare și anume că mărirea temperaturii conduce la scăderea vâscozității emulsiei multiple.

Tabelul II. 23. Comportarea reologică a emulsiei D¹ funcție de temperatură

Timp de conservare, ore	Viteza de deformare $\dot{\gamma}$, 1/s	Tensiunea de forfecare τ , Pa	
		t = 25°C	t = 40°C
48	3	9.83	8.55
	5.4	11.27	9.13
	9	13.87	10.69
	16.2	18.03	13.87
	27	22.43	16.88
	48.6	30.92	22.08
	81	41.04	29.19
	145.8	57.00	40.92
120	3	8.67	7.80
	5.4	10.81	9.77
	9	12.60	11.15
	16.2	14.91	13.58
	27	19.07	16.82
	48.6	25.95	21.27
	81	34.00	28.32
	145.8	47.28	38.73
200	3	8.06	7.73
	5.4	9.56	9.38
	9	11.56	11.04
	16.2	14.48	13.35
	27	18.38	16.65
	48.6	24.56	21.62
	81	32.10	27.66
	145.8	45.08	38.09

* 2% emulgator lipofil Span 85; 1% emulgator hidrofil Tween 65; n = 1200 rot/min.

Tabelul II. 24. Ecuțiile reologice ale emulsiei D la două temperaturi, după trei intervale de conservare

Timp de conservare, ore	Ecuția reologică			
	t = 25°C	r ²	t = 40°C	r ²
48	$\tau = 5.84 + 1.48 \cdot \gamma^{0.669}$	0.9998	$\tau = 5.90 + 1.10 \cdot \gamma^{0.694}$	0.9995
120	$\tau = 5.33 + 2.08 \cdot \gamma^{0.645}$	0.9994	$\tau = 5.58 + 1.29 \cdot \gamma^{0.651}$	0.9992
200	$\tau = 4.91 + 1.56 \cdot \gamma^{0.651}$	0.9999	$\tau = 5.06 + 1.46 \cdot \gamma^{0.625}$	0.9997

Creșterea temperaturii conduce la intensificarea mobilității micropicăturilor ceea ce influențează energia de activare a sistemului, fenomenul fiind explicat prin ecuații de tip Arrhenius. Aceste relații pot fi aplicate atât vâscozității dinamice (relația I. 31, paragraful I. 7.) cât și efectului cumulativ exprimat prin tensiunea de forfecare:

$$\tau = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (\text{II. 16})$$

unde A' este coeficient preexponențial având dimensiunea tensiunii de forfecare τ , Pa.

Studiul influenței temperaturii asupra energiei de activare a sistemului s-a realizat atât în cazul unei emulsii multiple (G) cât și asupra emulsiei primare G₀ din structura acesteia [263]. Emulsia primară cuprinde 25% fluid magnetic pe bază de petrol, 2.5% emulgator lipofil (Span 80) și 72.5% apă. Emulsia multiplă G este constituită din 80% emulsie primară, 0.2% emulgator hidrofil (Tween 40), restul fiind apă. Condițiile de preparare sunt identice cu cele ale emulsiilor prezentate în Tabelul II. 11.

Din dependența $\tau = f(\gamma)$ la diferite temperaturi au fost determinate ecuațiile reologice cuprinse în Tabelul II. 25.

Tabelul II. 25. Ecuțiile reologice ale emulsiei primare G₀ și multiple G [263]

Temperatură, °C	Ecuțiile reologice	
	Emulsie primară	Emulsie multiplă
20	$\tau = 5.0 + 0.31 \cdot \gamma^{0.77}$	$\tau = 6.4 + 0.58 \cdot \gamma^{0.70}$
30	$\tau = 5.0 + 0.26 \cdot \gamma^{0.78}$	$\tau = 5.6 + 0.59 \cdot \gamma^{0.68}$
40	$\tau = 5.0 + 0.25 \cdot \gamma^{0.76}$	$\tau = 4.5 + 0.54 \cdot \gamma^{0.67}$

Se poate observa că, pentru fiecare valoare a temperaturii, consistența emulsiei multiple este mai mare decât cea a emulsiei primare. De exemplu, la $t_1 = 20^\circ\text{C}$, dependența $\tau = f(\dot{\gamma})$ este redată în Figura II. 14.

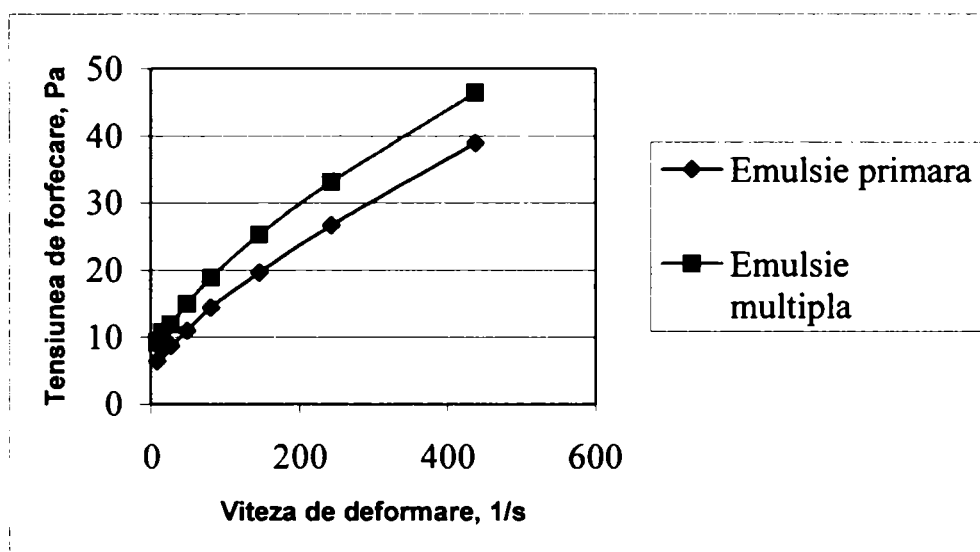


Fig. II. 14. Dependența tensiunii de forfecare τ funcție de viteza de deformare $\dot{\gamma}$ pentru emulsiile G_0 și G

Pentru calcularea energiei de activare a fost reprezentată grafic dependența $\ln \tau = f(1/T)$ rezultată din forma logaritmată a ecuației (II.16), utilizând valorile tensiunii de forfecare corespunzătoare vitezelor de deformare $\dot{\gamma}_1 = 81\text{s}^{-1}$ și $\dot{\gamma}_2 = 243\text{s}^{-1}$.

Formele particulare ale ecuației (II.16), pentru emulsia primară respectiv cea multiplă sunt prezentate în Tabelul II. 26.

Tabelul II. 26. Formele particulare ale ecuației (II.16) pentru emulsia multiplă G

Viteza de deformare, s^{-1}	Ecuația (II.16)		Energia de activare, kJ/mol	
	Emulsia primară	Emulsia multiplă	Emulsia primară	Emulsia multiplă
81	$\tau = 0.656 \cdot \exp\left(\frac{904}{T}\right)$	$\tau = 0.573 \cdot \exp\left(\frac{1027}{T}\right)$	7.5	8.5
243	$\tau = 0.633 \cdot \exp\left(\frac{1095}{T}\right)$	$\tau = 0.622 \cdot \exp\left(\frac{1168}{T}\right)$	9.1	9.7

II. 3. 2. 5. Influența timpului de conservare

Această influență a fost studiată pentru emulsiile multiple D și E, care se diferențiază prin procentul de emulgator lipofil Span 85: D- 2%; E – 3%.

Pentru emulsia D valorile experimentale ale tensiunii de forfecare sunt redată în Tabelul II.23. Din reprezentarea grafică a tensiunilor de forfecare funcție de viteza de deformare (Fig. II.13) au fost obținute valorile pragului inițial τ_0 pentru fiecare din cei trei timpi de conservare. Pentru măsurătorile efectuate la $t = 25^\circ\text{C}$ valorile corespunzătoare sunt redată în Tabelul II. 27.

Tabelul II. 27. Comportarea reologică a emulsiei multiple D la trei timpi de conservare

$\ln \gamma$	$\ln (\tau-\tau_0)$		
	48 ore; $\tau_0 = 6.1 \text{ Pa}$	120 ore; $\tau_0 = 5.9 \text{ Pa}$	200 ore; $\tau_0 = 4.9 \text{ Pa}$
1.098	1.316	1.019	1.150
1.686	1.643	1.591	1.539
2.197	2.050	1.902	1.896
2.785	2.479	2.198	2.260
3.296	2.793	2.578	2.601
3.884	3.212	2.998	2.978
4.394	3.554	3.336	3.303
4.982	3.930	3.723	3.693

Reprezentând grafic dependența $\ln(\tau-\tau_0) = f(\ln\gamma)$ se obțin 3 drepte (Fig.II.15) corespunzătoare celor trei durate de conservare. Din ecuațiile acestor drepte se determină constanta preexponențială **K** și coeficientul exponențial **n**, ecuațiile reologice obținute din acestea fiind prezentate în Tabelul II. 28.

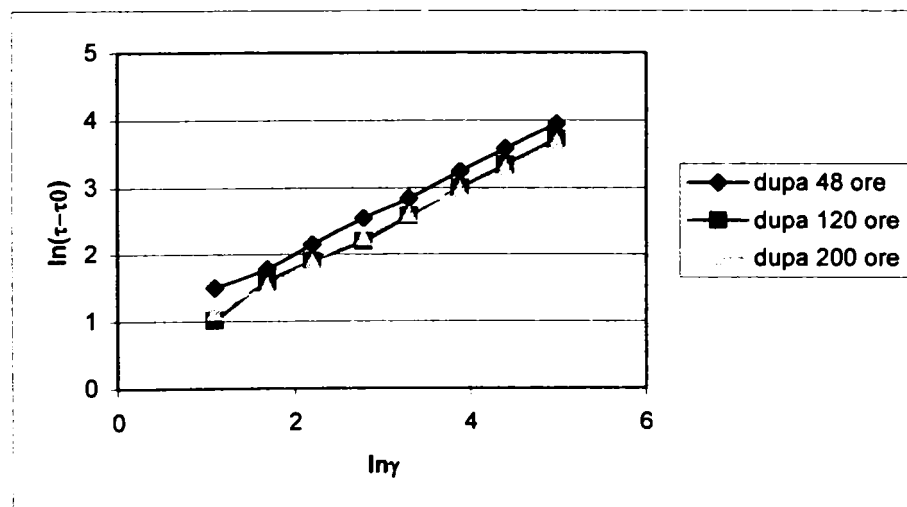


Fig. II. 15. Dependența $\ln(\tau-\tau_0) = f(\ln\gamma)$ pentru emulsia multiplă D la diferite durate de conservare

După cum se observă atât din datele experimentale (Tabelul II.23) cât și din ecuațiile reologice (Tabelul II. 28) vâscozitatea emulsiei multiple D se micșorează ușor cu creșterea timpului de conservare. Din punct de vedere al stabilității la conservare nu s-au constatat separări ale fazelor nici la timpi de conservare mai mari (de ordinul săptămânilor).

Tabelul II. 28. Ecuațiile reologice ale emulsiei D^{*} pentru timpi de conservare diferiți deduse din dependența $\ln(\tau - \tau_0) = f(\ln\gamma)$

Timp de conservare, ore	Ecuația reologică
48	$\tau = 6.1 + 1.72 \cdot \gamma^{0.684}$
120	$\tau = 5.9 + 1.43 \cdot \gamma^{0.677}$
200	$\tau = 4.9 + 1.56 \cdot \gamma^{0.652}$

* 2% emulgator lipofil Span 85; 1% emulgator hidrofil Tween 65; n = 1200 rot/min.

Calculând analitic, cu ajutorul ecuațiilor din Tabelul II. 28, valorile tensiunii de forfecare pentru diferite viteze de deformare se observă o corelare foarte bună între datele experimentale și cele analitice. De exemplu, pentru viteza de deformare $\gamma = 9 \text{ s}^{-1}$, dependența celor două perechi de valori funcție de timpul de conservare este redată în Figura II. 16.

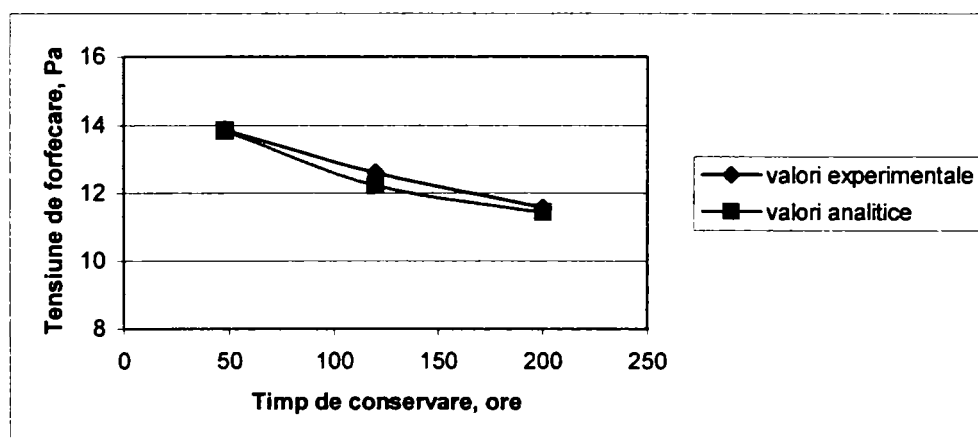


Fig. II. 16. Dependența de timp a tensiunii de forfecare determinată experimental respectiv analitic, pentru emulsia D, la $\gamma = 9 \text{ s}^{-1}$

Modul în care durata de conservare influențează stabilitatea emulsiilor multiple a fost studiat și pentru emulsia multiplă E. Atât păstrarea cât și măsurătorile reologice au fost realizate la temperatura $t = 25^\circ\text{C}$, sistemul de cilindri coaxiali utilizat fiind S/S₁.

Valorile tensiunii de forfecare τ corespunzătoare diferitelor valori ale vitezei de deformare γ , pentru doi timpi de conservare, sunt redată în Tabelul II. 29.

Tabelul II. 29. Comportarea reologică a emulsiei E' la diferite durate de conservare

Viteza de deformare, 1/s	Tensiunea de forfecare, Pa	
	<i>Timp de conservare, ore</i>	
	<i>200</i>	<i>300</i>
3	9.80	9.62
5.4	12.43	12.37
9	14.71	14.60
16.2	18.61	18.15
27	23.49	21.96
48.6	31.44	28.96
81	41.07	37.60
145.8	56.53	51.38

* 3% emulgator lipofil Span 85; 1% emulgator hidrofil Tween 65; n = 1200 rot/min.

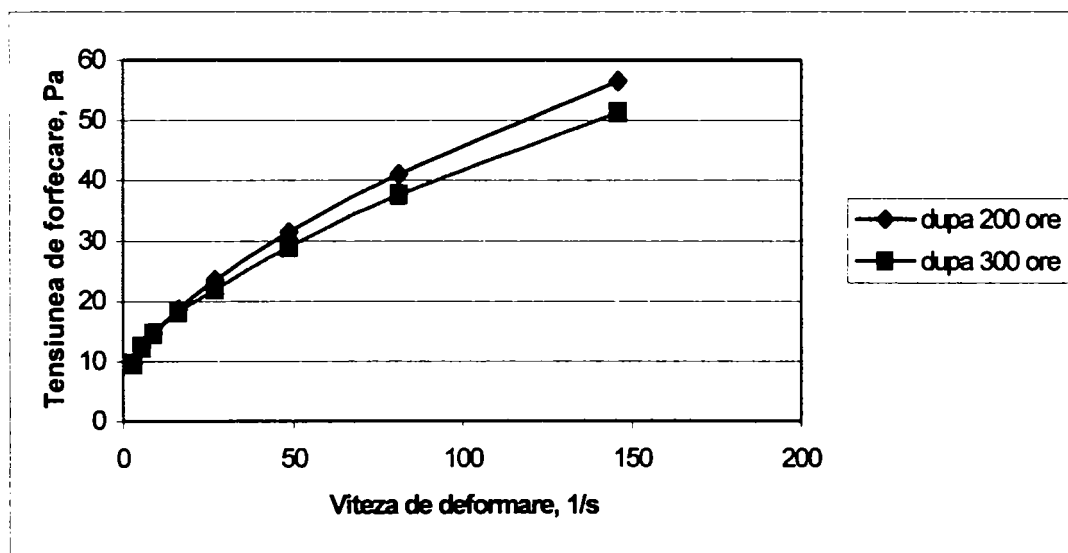


Fig. II. 17. Dependența tensiunii de forfecare τ funcție de viteza de deformare γ pentru emulsia E, la doi timpi de conservare

Similar cu emulsia D și în cazul emulsiei E se constată o micșorare a consistenței acesteia cu creșterea timpului de conservare. Alura curbelor care redau dependența tensiunii de forfecare τ de viteza de deformare γ se păstrează, ceea ce indică o bună stabilitate a emulsiei și după o perioadă mai lungă de conservare (Fig. II.17). Ecuațiile reologice obținute pentru cele două curbe, din dependența $\ln(\tau - \tau_0) = f(\ln\gamma)$, confirmă și ele micșorarea vâscozității cu mărirea duratei de păstrare (se micșorează valoarea pragului inițial τ_0 și a coeficientului exponențial n cu creșterea timpului).

Expresiile ecuațiilor reologice precum și valorile tensiunii de forfecare calculate cu acestea, pentru trei viteze de deformare sunt redată în Tabelul II. 30.

Tabelul II. 30. Ecuațiile reologice ale emulsiei multiple E pentru doi timpi de conservare

Ecuația reologică		Tensiunea de forfecare, Pa		Viteza de deformare, 1/s
200 ore	300 ore	200 ore	300 ore	
$\tau = 6.9 + 1.55 \cdot \gamma^{0.708}$	$\tau = 6.5 + 1.78 \cdot \gamma^{0.656}$	14.24 (14.71)*	14.02 (14.6)*	9
		31.14 (31.44)*	29.24 (28.96)*	48.6
		41.70 (41.07)*	38.3 (37.60)*	81

* Valori determinate experimental

II. 3. 2. 6. Influența raportului componentelor

În scopul realizării acestui studiu s-a preparat un nou set de emulsii multiple pe bază de fluid magnetic cu compoziție variabilă de fază uleioasă. A fost utilizat un fluid magnetic pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată în petrol având magnetizația de saturație $M_s = 30$ mT. Modul de obținere a rămas identic cu cel de la primul set de emulsii. Pentru toate cele șase emulsii nou preparate turația agitatorului folosit la obținerea emulsiilor primare A/U a fost 1500 rot/min, iar pentru emulsiile multiple 1000 rot/min. S-a păstrat, de asemenea, procentul de emulgator lipofil din emulsia primară (4%), respectiv procentul de emulgator hidrofil (1%). Compozițiile integrale ale celor 6 emulsii nou preparate sunt redată în Tabelul II. 31.

Tabelul II. 31. Compoziția emulsiilor multiple cu procent variabil de fluid magnetic

Denumirea emulsiei	% fază uleioasă	Emulgator lipofil (1)	Emulgator hidrofil (2)	HLB ₁	HLB ₂	HLB _{am}
F ₁	10	Span 80	Tween 80	4.3	15.0	6.85
F ₂	20	Span 80	Tween 80	4.3	15.0	6.85
F ₃	30	Span 80	Tween 80	4.3	15.0	6.85
F ₄	40	Span 80	Tween 60	4.3	14.9	6.8
F ₅	40	Span 60	Tween 60	5.0	14.9	7.3
F ₆	40	Span 85	Tween 60	1.8	14.9	4.9

Emulsiile F₄, F₅ și F₆ nu au putut fi studiate din punct de vedere al comportării reologice deoarece sunt foarte puțin stabile. La scurt timp după preparare (ordinul

minutelor) are loc separarea fazei apoase de cea uleioasă și implicit spargerea emulsiei. Acest fenomen apare în toate cele trei cazuri cu toate că au fost folosiți trei emulgatori lipofili diferiți ca valoare a balanței hidrofil-lipofile HLB. Principalul factor de instabilitate este considerat a fi procentul prea mare de fază uleioasă (40%).

Determinările experimentale au fost realizate cu același vâscozimetru rotațional Rheotest-2, în condiții de termostatare ($t = 25^{\circ}\text{C}$). Din dependența tensiunii de forfecare funcție de viteza de deformare pentru emulsiile F_1 , F_2 și F_3 proaspăt preparate (Fig. II.18) se observă că valorile τ corespunzătoare emulsiei F_1 sunt sensibil mai mari decât cele ale emulsiilor F_2 și F_3 (ex: pentru $\dot{\gamma} = 27 \text{ s}^{-1}$ valorile tensiunii de forfecare τ pentru emulsiile F_2 și F_3 reprezintă aproximativ 32% din valoarea τ pentru emulsia F_1).

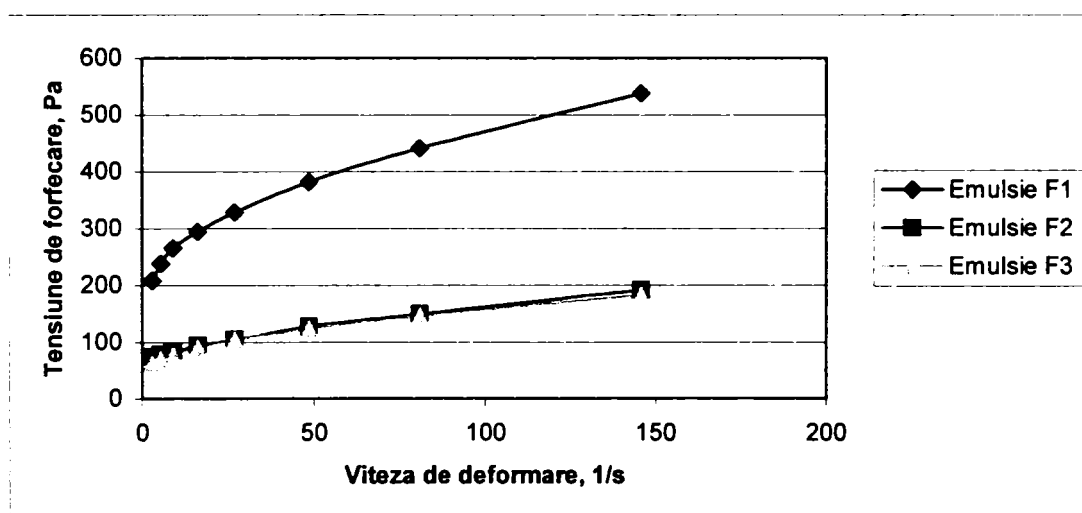


Fig. II. 18. Dependența tensiunii de forfecare τ funcție de viteza de deformare $\dot{\gamma}$ pentru emulsiile F_1 , F_2 și F_3 proaspăt preparate

Acest lucru se reflectă și în valoarea pragului inițial τ_0 . Alura curbelor corespunzătoare emulsiilor F_2 și F_3 este aproape identică deși între ele există o diferență de conținut de fază uleioasă de 10%, în schimb alura curbelor pentru emulsiile F_1 și F_2 este diferită deși diferența de compoziție în fază uleioasă este tot 10%.

Din reprezentarea grafică a tensiunilor de forfecare funcție de viteza de deformare (Fig. II. 18) au fost obținute valorile pragului inițial τ_0 pentru fiecare din cele trei emulsii.

Reprezentând grafic dependența $\ln(\tau - \tau_0) = f(\ln \dot{\gamma})$ (Tabelul II. 32) se obțin drepte din a căror ecuații se determină constanta preexponențială K și coeficientul exponențial n , ecuațiile reologice obținute fiind prezentate în Tabelul II. 33.

Tabelul II. 32. Comportarea reologică a emulsiilor multiple (F₁, F₂ și F₃)^{*} proaspăt preparate

ln γ	ln ($\tau - \tau_0$)		
	F1; $\tau_0 = 167.2$ Pa	F2; $\tau_0 = 65.9$ Pa	F3; $\tau_0 = 49.8$ Pa
1.686	4.274	2.610	3.113
2.197	4.591	2.862	3.332
2.785	4.848	3.353	3.735
3.296	5.087	3.681	4.022
3.884	5.372	4.127	4.321
4.394	5.616	4.433	4.580
4.982	5.916	4.835	4.895

* procent de fluid magnetic: F1 – 10%; F2 – 20%; F3 – 30%

Tabelul II. 33. Ecuațiile reologice ale emulsiilor F₁, F₂ și F₃ proaspăt preparate

Denumirea emulsiei	Ecuația reologică
F ₁	$\tau = 167.2 + 32.56 \cdot \gamma^{0.487}$
F ₂	$\tau = 65.9 + 4.22 \cdot \gamma^{0.682}$
F ₃	$\tau = 49.8 + 8.85 \cdot \gamma^{0.548}$

Pentru aceleași emulsii F₁, F₂ și F₃ a fost studiată comportarea reologică după o perioadă de conservare de 72 de ore, la 25°C. Din compararea valorilor tensiunii de forfecare se observă că și în acest caz emulsia multiplă având 10% fază uleioasă (F₁) prezintă valori τ mai mari decât emulsiile cu 20% (F₂) respectiv 30% (F₃) fluid magnetic (ex: pentru $\gamma = 27s^{-1}$ valoarea τ a emulsiei F₂ reprezintă 38% din valoarea τ a emulsiei F₁, iar cea a emulsiei F₃ reprezintă 21.5%).

Dacă se compară valorile τ ale celor trei emulsii conservate 72 de ore cu cele ale emulsiilor proaspete se constată o micșorare în medie cu 31.5% pentru emulsia F₁, cu 17% pentru emulsia F₂ și cu 51% pentru emulsia F₃. Micșorarea consistenței cu creșterea procentului de fază uleioasă respectiv cu mărirea timpului de conservare este sesizată și din valorile corespunzătoare ale pragului inițial τ_0 (Fig. II. 19).

Din reprezentarea grafică a dependenței $\ln(\tau - \tau_0) = f(\ln\gamma)$ (Tabelul II. 34) se obțin trei drepte, ecuațiile reologice corespunzătoare fiind prezentate în Tabelul II. 35.

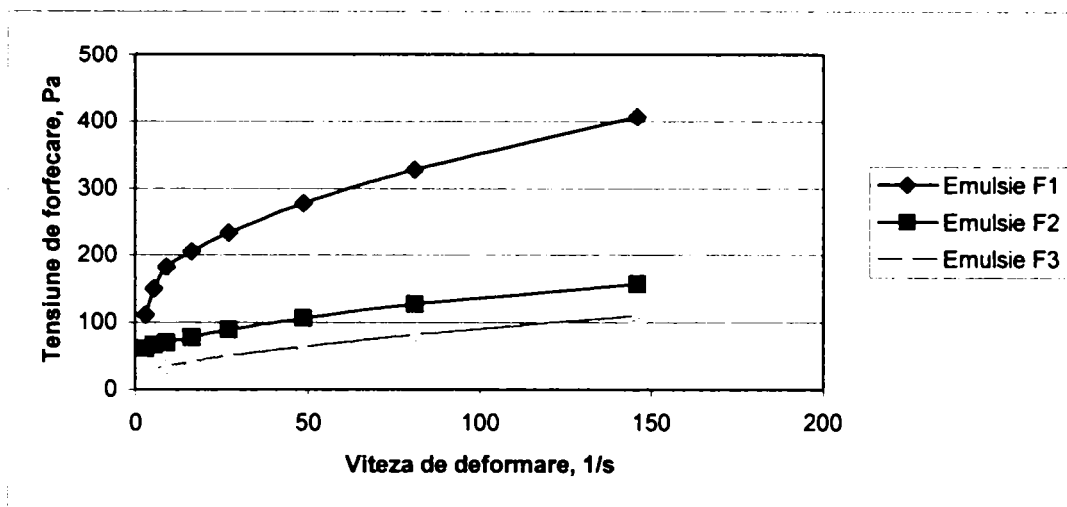


Fig. II. 19. Dependența tensiunii de forfecare τ_r funcție de viteza de deformare γ pentru emulsiile F_1 , F_2 și F_3 conservate 72 de ore

Tabelul II. 34. Comportarea reologică a emulsiilor F_1 , F_2 și F_3 conservate 72 de ore

ln γ	ln ($\tau - \tau_0$)		
	$F_1; \tau_0 = 64.5 \text{ Pa}$	$F_2; \tau_0 = 51.9 \text{ Pa}$	$F_3; \tau_0 = 21 \text{ Pa}$
1.686	4.450	2.660	2.262
2.197	4.770	2.868	2.603
2.785	4.950	3.254	3.030
3.296	5.130	3.614	3.367
3.884	5.364	3.983	3.759
4.394	5.574	4.316	4.116
4.982	5.836	4.653	4.490

Tabelul II. 35. Ecuațiile reologice ale emulsiilor F_1 , F_2 și F_3 conservate 72 ore

Denumirea emulsiei	Ecuația reologică
F_1	$\tau = 64.5 + 45.6 \cdot \gamma^{0.402}$
F_2	$\tau = 51.9 + 4.71 \cdot \gamma^{0.624}$
F_3	$\tau = 21.0 + 3.08 \cdot \gamma^{0.679}$

Pentru emulsia F_1 care prezintă cea mai mare consistență și stabilitate din întreg setul de emulsii multiple pe bază de fluid magnetic a fost studiată și comportarea reologică funcție de temperatură.

După cum se observă din Fig. II. 20, tensiunea de forfecare se micșorează cu creșterea temperaturii, păstrându-se însă alura curbelor. Acest fapt confirmă stabilitatea bună pe care o posedă emulsia cu 10% fază uleioasă chiar și la temperaturi ridicate. O

dovadă în plus este și aspectul omogen al emulsiei, fără tendințe de separare ale celor două faze, chiar dacă păstrarea este mai îndelungată și se face la diferite temperaturi.

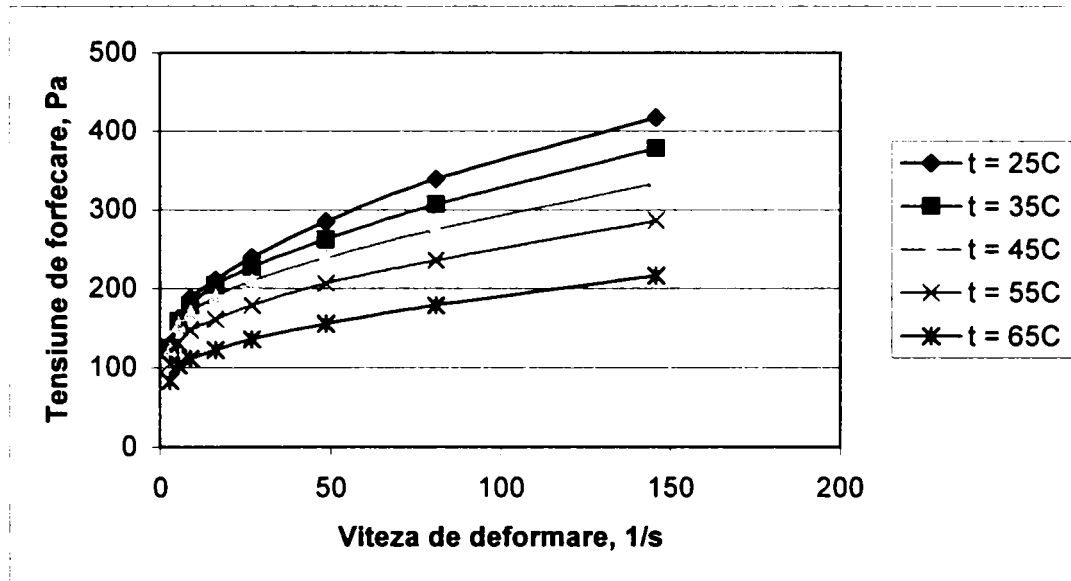


Fig. II. 20. Dependența tensiunii de forfecare τ funcție de viteza de deformare γ pentru emulsia F_1 la diferite temperaturi, după 48 ore de conservare

Ecuțiile reologice deduse din dependența $\ln(\tau - \tau_0) = f(\ln \gamma)$ pentru fiecare din cele cinci temperaturi sunt prezentate în Tabelul II. 36.

Tabelul II. 36. Ecuțiile reologice ale emulsiei F_1^* la diferite temperaturi, după 48 ore de conservare

Temperatura, °C	Ecuția reologică	r^2
25	$\tau = 92.1 + 33.7 \cdot \gamma^{0.453}$	0.9998
35	$\tau = 89.3 + 34.8 \cdot \gamma^{0.42}$	0.9992
45	$\tau = 74.3 + 43.9 \cdot \gamma^{0.349}$	0.9993
55	$\tau = 63.3 + 37.3 \cdot \gamma^{0.352}$	0.9999
65	$\tau = 59.4 + 21.9 \cdot \gamma^{0.387}$	0.9999

* 10% fluid magnetic; 4% emulgator lipofil Span 80; 1% emulgator hidrofил

II. 3. 2. 7. CONCLUZII

- Emulsiile multiple studiate au comportare nenenewtoniană cu prag inițial al tensiunii de forfecare, corespunzătoare domeniului vâscoplastic neliniar, ecuația reologică generală fiind:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$$

- Emulsiile multiple care au ca fază uleioasă uleiul de parafină au comportare similară cu a fluidelor de tip Bingham (plastic ideal) având coeficientul exponențial $n = 1$. Emulsiile la care faza uleioasă o constituie fluidele magnetice au comportare corespunzătoare sistemelor plastice reale ($n < 1$).
- Utilizând emulgatori lipofili și hidrofilii pot fi obținute emulsii multiple cu o stabilitate mult mai bună comparativ cu a emulsiilor care conțin un singur tip de emulgator.
- Folosirea unui emulgator lipofil în emulsia primară apă/ulei (A/U) cu o valoare HLB mai mică (fapt ce implică și scăderea valorii HLB pentru amestecul de emulgatori) conduce la creșterea consistenței emulsiei multiple apă/ulei/apă (A/U/A).
- Consistența emulsiilor multiple este cu câteva ordine de mărime ($10^2 - 10^3$) mai mare decât cea a componentelor inițiale (apă, fază uleioasă). De asemenea, la aceeași temperatură, consistența emulsiei multiple este mai mare decât cea a emulsiei primare conținută în aceasta.
- Se constată că intervalul de concentrație a emulgatorului lipofil din emulsia primară, care conferă emulsiei multiple cea mai mare consistență, este cuprins între 2.5 ÷ 3.5 %.
- Creșterea temperaturii conduce la scăderea consistenței emulsiei multiple fără a-i afecta în mod semnificativ stabilitatea. În schimb, mărirea temperaturii nu modifică consistența emulsiei primare, pragul inițial τ_0 și exponentul n rămânând la valori constante.
- La aceeași valoare a vitezei de deformare $\dot{\gamma}$, emulsia multiplă are o energie de activare (E_a) mai mare și un coeficient preexponențial (A') mai mic decât emulsia primară.
- Creșterea vitezei de deformare conduce la creșterea energiei de activare cu un procent între 14 și 22% în cazul ambelor tipuri de emulsii.
- Păstrarea emulsiilor o perioadă mai lungă de timp, la temperatură constantă, produce o scădere a vâscozității acestora dar nu conduce la separarea fazelor.
- Creșterea conținutului de fază uleioasă în emulsia multiplă poate conduce la distrugerea acesteia chiar dacă la prepararea ei s-au folosit emulgatori lipofili cu diverse valori HLB.
- S-a observat că valoarea concentrației de fluid magnetic din emulsia multiplă, care îi conferă acesteia cea mai mare consistență și cea mai bună stabilitate la conservare și la variații ale temperaturii, trebuie să se situeze în jurul valorii de 10%.

II. 3. 3. APRECIEREA STABILITĂȚII EMULSIILOR PRIN DETERMINAREA EFECTULUI FOTOREZISTIV

II. 3. 3. 1. Diagrame de stabilitate

Combinarea caracterului “uleios” (lipofil) al unor fluide magnetice, conferit de natura lichidului de bază (uleiuri minerale, hidrocarburi), cu cel hidrofil al mediilor apoase, sub agitare intensă, conduce în final la obținerea unor emulsii de tip A/U sau U/A. Aceste emulsii pot lua naștere în cursul proceselor de transfer de masă (extracția unor componente uleioase) caz în care este preferabilă o stabilitate medie sau mică, sau pot fi preparate pentru utilizare în diverse scopuri (cosmetică, biologie, farmacie). În ultimele cazuri este necesară stabilitatea ridicată a emulsiei fapt ce poate fi realizat prin utilizarea emulgatorilor specifici.

Stabilitatea emulsiilor obținute ca efect al proceselor de transfer de masă a fost studiată prin determinarea volumului fazelor separate în timp: fracția de fază apoasă (A) respectiv fracția de fază uleioasă (U) care coexistă cu emulsia (E). Pe baza acestor date pot fi construite diagramele de stabilitate caracteristice. Se reprezintă, în paralel, dependența de timp a parametrilor A și 1-U, fracția emulsiei fiind 1-(A+U). Astfel, câmpul diagramei este divizat în 3 domenii complementare în concordanță cu relația (II. 17):

$$A + U + E = 1 \quad (\text{II. 17})$$

Din studierea comparativă a acestor diagrame este posibilă estimarea stabilității emulsiei precum și precizarea fazei mai puțin stabile [264].

Determinările experimentale au fost efectuate pe un set de emulsii preparate în condiții identice și a căror compoziție e redată în Tabelul II. 37.

Tabelul II. 37. Compoziția emulsiilor studiate

Simbol	Faza apoasă		Faza uleioasă		Emulgator	
	Tip	%	Tip	%	Tip	%
F	Apă	75.0	Petrol	25.0	-	-
G	Apă	50.0	Petrol	48.5	Span 80	1.5
H ₀	Apă	70.0	FM-P*	30.0	-	-
H ₁	Apă	70.0	FM-P*	28.0	Span 20	2.0

* Fluid magnetic pe bază de petrol având magnetizația de saturație $M_s = 5 \text{ mT}$

Întrucât lichidul de bază al ferofluidelor folosite în procesele de transfer de masă (extracție) este petrolul, în prima etapă a fost studiată stabilitatea emulsiilor a căror fază uleioasă o reprezintă petrolul (emulsiile F și G). Diagramele de stabilitate sunt redată în Fig. II. 21, respectiv, Fig. II. 22.

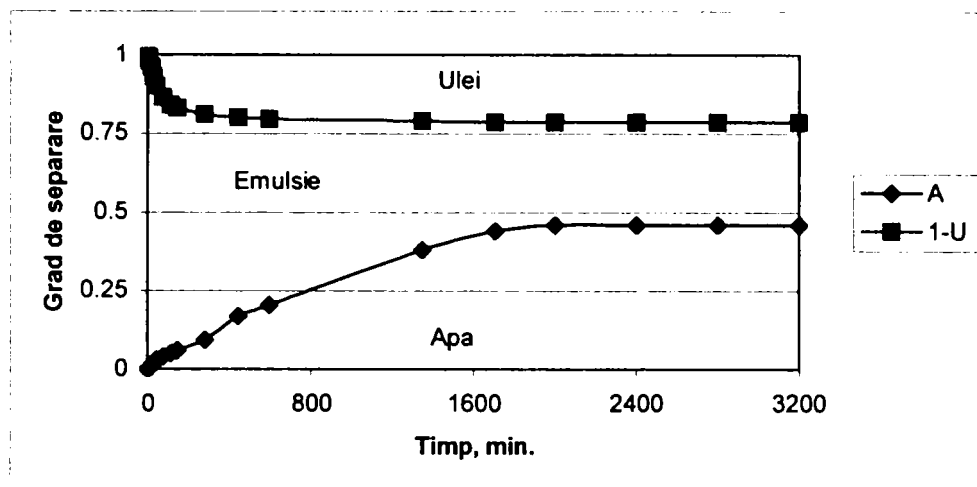


Fig. II. 21. Variația gradului de separare în timp (emulsia F, câmp gravitațional)

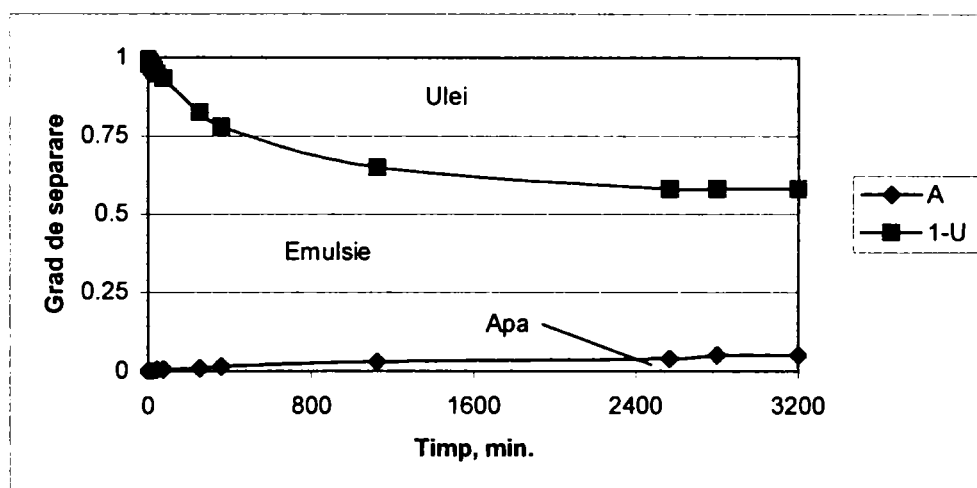


Fig. II. 22. Variația gradului de separare în timp (emulsia G, câmp gravitațional)

În cazul emulsiei G cu conținut de emulgator lipofil (Span 80, 1.5%) se constată o separare redusă și extrem de lentă a fazei apoase (după 3200 minute se separă 10% din totalul fazei apoase), în timp ce din emulsia F, după același interval de timp, se separă ~ 60%. În schimb, la ambele emulsii, fracția de fază uleioasă separată se situează la aceeași valoare (cca. 86%).

Pentru emulsiile H_0 și H_1 modificarea în timp a fracțiunilor de fază apoasă respectiv uleioasă este prezentată în Fig. II. 23a, b [264].

Din compararea celor două diagrame este evidentă stabilitatea mult mai mare a emulsiei cu conținut de emulgator comparativ cu cea nestabilizată. Acest fapt este ilustrat atât de valoarea gradului de separare al fazelor la momentul final al destabilizării emulsiilor (pentru faza apoasă, 20% față de 62%) cât și de durata net diferită a procesului de separare (7500 minute comparativ cu 150 minute).

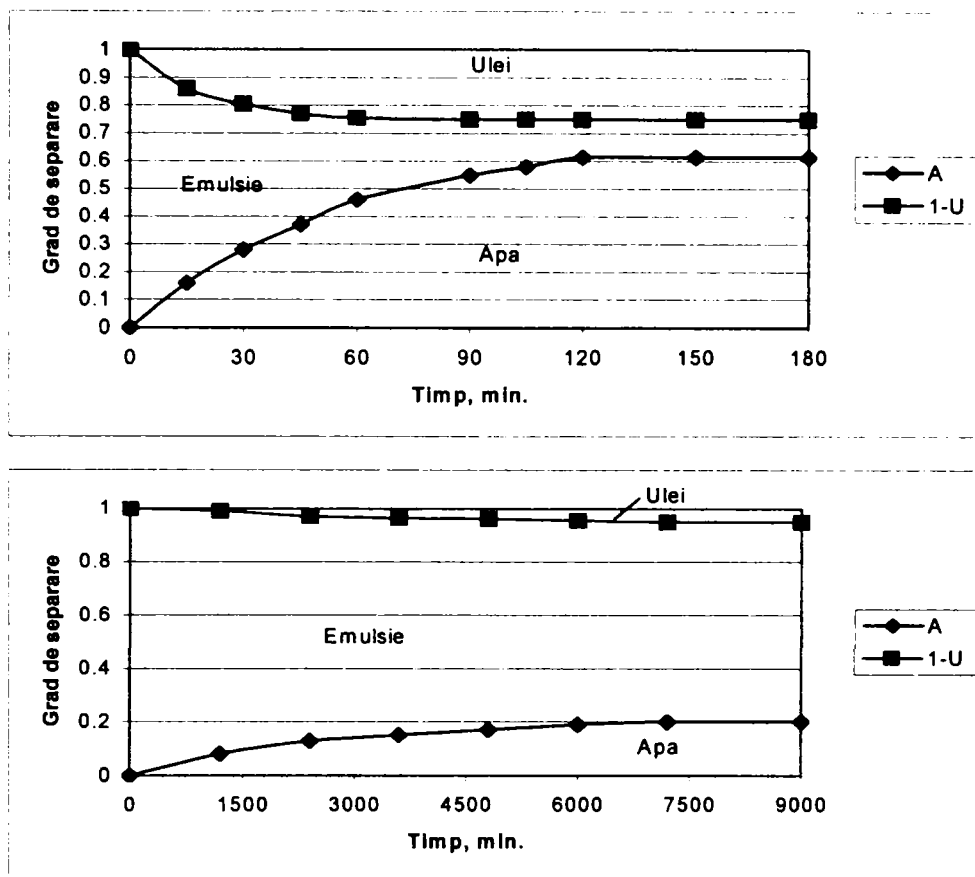


Fig. II. 23a, b. Modificarea în timp a gradului de separare [264] (emulsiile H_0 și H_1 , câmp gravitațional)

Prin plasarea emulsiei H_0 în câmpul magnetic generat de un magnet permanent inelar se constată o accelerare a procesului de separare a fazelor, distribuția acestora fiind prezentată în Fig. II 24. Astfel, în câmp magnetic, gradul de separare a fazei apoase atinge valorile 18% respectiv 30% într-un timp de 5 ori mai mic comparativ cu câmpul gravitațional, iar la valoarea finală a gradului de separare (62%) în câmp gravitațional, atinsă după 135 minute, se ajunge în 12 minute în câmp magnetic. De asemenea, după 150 minute, separarea în câmp magnetic este cu ~ 6.8% mai mare decât cea gravitațională.

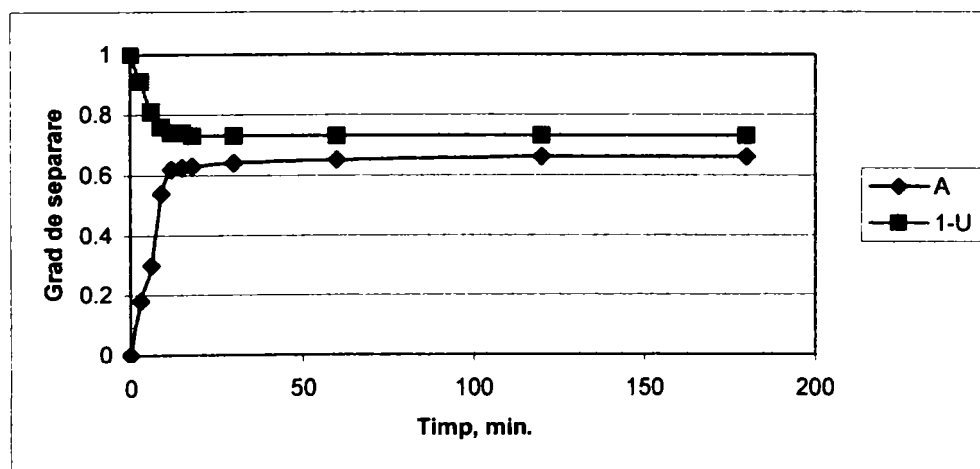


Fig. II. 24. Variația gradului de separare în timp (emulsia H_0 , câmp magnetic)

II. 3. 3. 2. Măsurarea efectului fotorezistiv. Introducere

Prezența în componența emulsiilor a fluidelor magnetice pe bază de magnetită stabilizată și dispersată în hidrocarburi le conferă acestora proprietăți magnetice. Datorită componentelor magnetice existente în structura ferrofluidelor și a compatibilității acestora cu diferite lichide, pot fi obținute amestecuri care interacționează cu câmpul magnetic exterior, astfel încât forțelor sistemului li se va adăuga forța magnetică orientată pe direcția dorită, amplificând astfel efectele specifice.

În cazul emulsiilor de tip apă/ulei (A/U), imprimarea de proprietăți magnetice fazei uleioase poate conduce la separarea accelerată a micropicăturilor ce conțin ferrofluid și apoi la spargerea emulsiei. Conferirea de proprietăți magnetice fazei uleioase din acest tip de emulsii se poate realiza prin amestecarea emulsiei cu fluid magnetic concentrat. Sub acțiunea câmpului magnetic exterior are loc migrarea micropicăturilor fazei organice cu proprietăți magnetice spre zona de intensitate maximă a acestuia.

Datorită magnetitei fluidele magnetice sunt colorate în negru sau brun închis, iar ca efect al separării micropicăturilor de lichid magnetic, sistemul își reduce colorația pe măsură ce acesta se limpezește. În acest mod este posibilă aprecierea gradului de separare a emulsiei sub acțiunea câmpului magnetic de diferite intensități și compararea cu separarea în câmp gravitațional.

Aprecierea stabilității emulsiilor s-a realizat prin evaluarea în timp a transparenței sistemului, în corelare cu coordonatele geometrice ale probei testate. În acest sens, pentru aprecierea stabilității, a fost folosită o metodă de măsurare a efectului fotorezistiv în funcție de intensitatea câmpului magnetic aplicat. Utilizând diferiți electromagneți, a fost posibilă studierea influenței câmpului magnetic, respectiv a forței de atracție magnetică, asupra accelerării procesului de separare, comparativ cu acțiunea câmpului gravitațional, evidențiindu-se astfel efectul favorabil al prezenței componentei magnetice în emulsii.

Modificarea transparenței sistemului a fost apreciată optic prin utilizarea unei fotorezistențe intercalate într-un circuit de măsurare/înregistrare. Determinările experimentale au fost realizate cu ajutorul unui montaj alcătuit dintr-o fotorezistență fixată pe fața laterală a cuvei în care se află emulsia magnetică, în opoziție cu sursa de lumină. Efectul fotorezistiv a fost măsurat sau înregistrat. Schema instalației este redată în Fig II. 25.

Sursa de lumină **L** constă dintr-un bec conectat prin intermediul unui autotransformator reglabil **AT**. Cu ajutorul întrerupătorului **K1** tensiunea este cuplată/decuplată și, în acest mod, este posibilă reglarea intensității optime a fluxului

luminos ϕ . În cuva C_v este plasată proba, iar intensitatea fluxului luminos ce străbate emulsia este măsurată cu ajutorul fotorezistenței PR [265]. În general, între intensitatea fluxului luminos și valoarea ohmică a fotorezistenței există o dependență liniară.

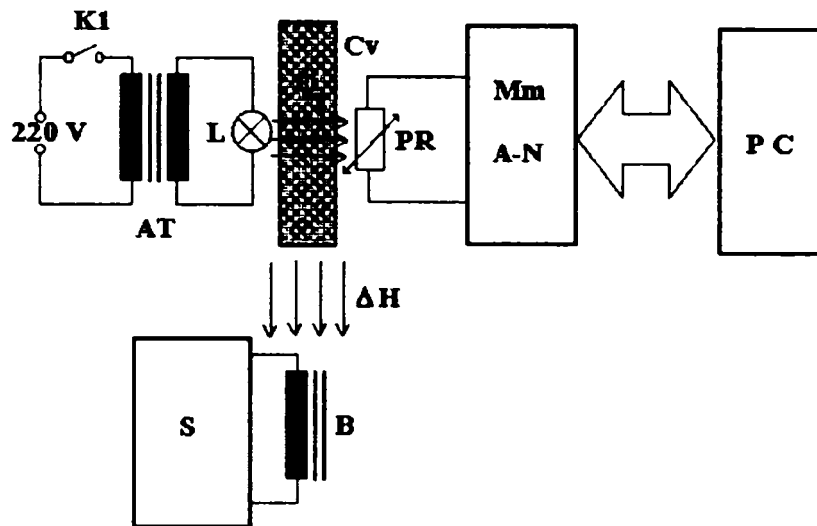


Fig. II. 25. Instalație pentru măsurarea transparenței emulsiilor

Sub cuvă este plasată bobina B a electromagnetului conectată la sursa S de alimentare și reglare a curentului electric ce trece prin bobină, astfel încât, prin modificarea tensiunii se poate obține intensitatea dorită a câmpului magnetic. Bobina are 1300 spire confecționate din sârmă de cupru cu diametrul de 1.1 mm, având diametrul de înfășurare la interior $d_i = 28$ mm, la exterior $d_e = 78$ mm, înălțimea înfășurării $h = 70$ mm. Rezultă rezistența totală de 3.9Ω . Alimentarea s-a făcut de la o sursă stabilizată de curent (40V; 5A). Pe suprafața miezului bobinei s-a plasat un concentrator al fluxului magnetic, de formă tronconică (Fig. II. 26), având dimensiunile: diametrul bazei mari – 20 mm; diametrul bazei mici – 12 mm; înălțimea – 24 mm.

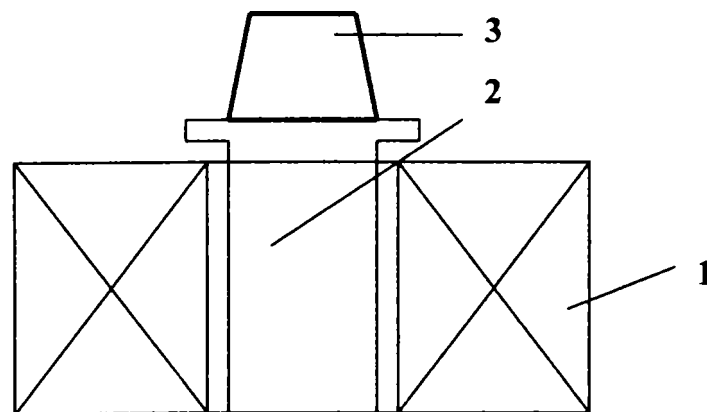


Fig. II. 26. Concentratorul de flux magnetic

1- bobină; 2- piesă polară; 3- concentrator

Micropicăturile de ferrofluid sunt atrase de câmpul magnetic și astfel se produce accelerarea separării emulsiei. Creșterea transparenței fazei lichide conduce la creșterea fluxului luminos ce ajunge la fotorezistență și, implicit, la scăderea rezistenței ohmice. Rezistența este măsurată cu un multimetru analog/numeric **Mm A-N** având o legare în serie cu un calculator **PC**. Computerul poate prelua valorile obținute experimental pentru fotorezistență utilizând programul specific **MAS-VIEW**, la diverse intervale de timp.

Au fost folosite cuve paralelipedice confecționate din cuarț, cu dimensiunile interioare $l \times L \times h = 10 \times 18 \times 32 \text{ mm}$ [265,266].

În Fig. II. 27 este reprezentată valoarea câmpului magnetic (inducția **B**) în funcție de tensiunea de alimentare (**U**), la diverse distanțe față de miezul metalic al bobinei [265].

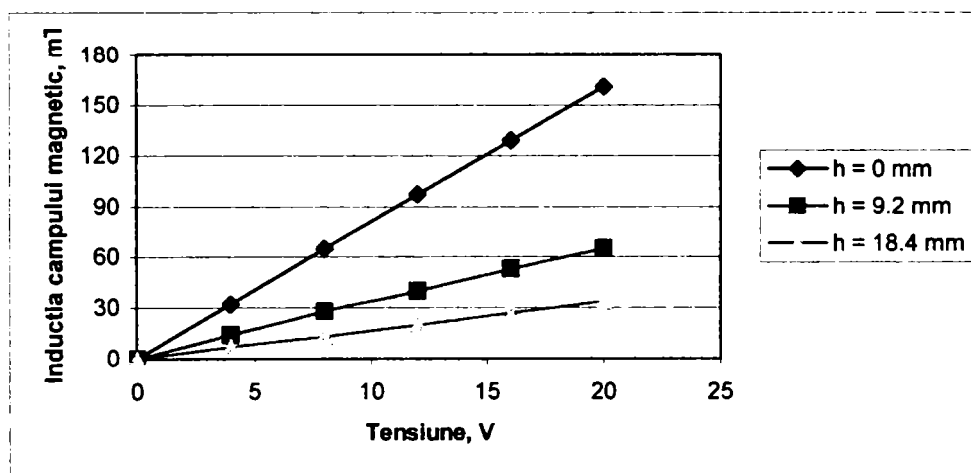


Fig. II. 27. Influența tensiunii asupra intensității câmpului magnetic, la diferite distanțe

Dependența mărimii câmpului magnetic (**B**) de distanța față de miezul bobinei, pentru diferite valori ale tensiunii de alimentare a acesteia, este redată în Fig. II. 28, iar în Fig. II. 29 este prezentat gradientul câmpului magnetic (ΔH) în funcție de tensiunea de alimentare a bobinei.

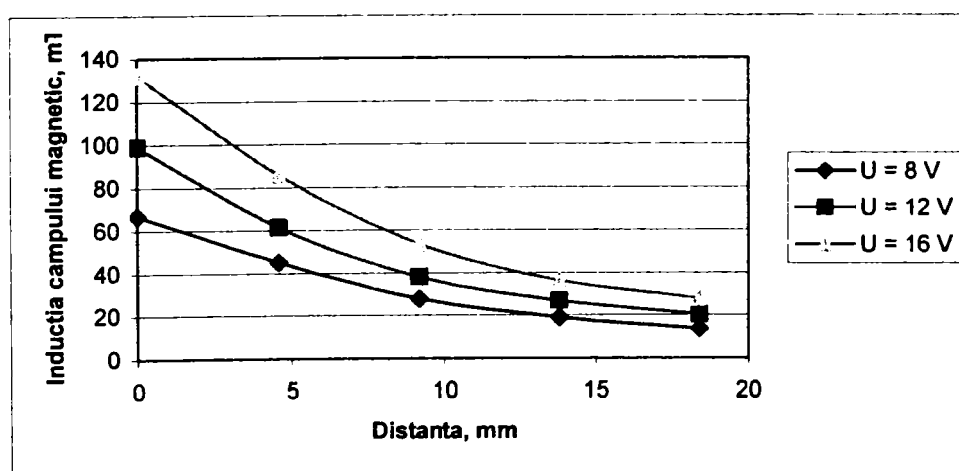


Fig. II. 28. Dependența intensității câmpului magnetic de distanță, la diferite tensiuni

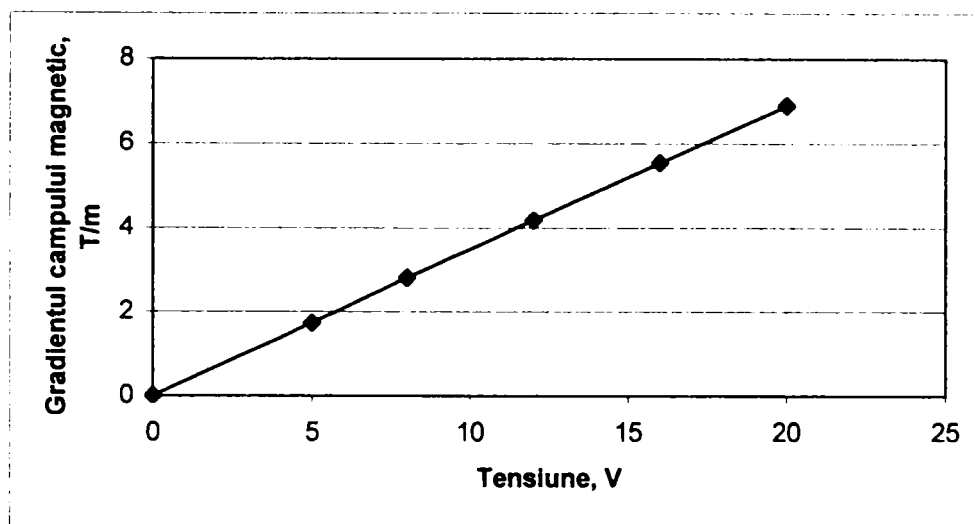


Fig. II. 29. Influența tensiunii asupra gradientului de câmp magnetic

În cursul determinărilor experimentale a fost urmărită influența valorii câmpului magnetic generat de bobina electromagnetului, respectiv, a naturii și concentrației emulgatorilor asupra stabilității emulsiilor cu conținut de fluid magnetic, prin măsurarea efectului fotorezistiv al acestora.

În acest scop a fost preparat un set de emulsii având compozițiile integrale prezentate în Tabelul II. 38.

Tabelul II. 38. Compoziția emulsiilor magnetice analizate

Simbol	Faza apoasă		Faza uleioasă		Emulgator lipofil		Emulgator hidrofil	
	Tip	%	Tip	%	Tip	%	Tip	%
A	Apă	79.9	FM-P	20.0	Span 80	0.1	-	-
B	Apă	70.0	FM-P	28.0	Span 20	2.0	-	-
C ₀	Apă	74.8	FM-P	25.0	-	-	Tween 40	0.2
C ₁	Apă	74.7	FM-P	25.0	-	-	Tween 40	0.3
C ₂	Apă	74.5	FM-P	25.0	-	-	Tween 40	0.5
D ₀	Apă	65.0	FM-P	34.8*	Span 60	0.2	-	-
D ₁	Apă	50.0	FM-P	49.5*	Span 60	0.5	-	-
E	Apă	25.0	FM-P	74.0*	Span 60	0.5	-	-
					Span 20	0.5		

* În cazul emulsiilor A ÷ C₂, faza uleioasă o reprezintă fluidul magnetic pe bază de magnetită stabilizată și dispersată în petrol (FM-P), cu magnetizația de saturație $M_s = 5$ mT. La emulsiile D₀ ÷ E, s-a pornit inițial de la același tip de ferrofluid dar mai concentrat care, prin diluare cu petrolul provenit de la dizolvarea emulgatorului lipofil, ajunge în final la magnetizația de saturație $M_s = 5$ mT. Dizolvarea prealabilă a emulgatorilor lipofili de tip Span în petrol a fost necesară pentru a asigura o distribuție mai bună a acestora în ferrofluid și, implicit o stabilizare mai eficientă a emulsiilor. În cazul emulsiilor A și B s-a ales varianta

solubilizării emulgatorilor lipofili direct în fluidul magnetic utilizat ca fază uleioasă în timp ce la emulsiile $C_0 \div C_2$, dizolvarea emulgatorului hidrofil Tween 40 s-a realizat direct în faza apoasă.

Procesul de emulsionare a fost realizat prin agitarea intensă a fazelor ($Re = 6 \div 8 \cdot 10^4$) timp de 20 minute, într-un sistem vas-agitator caracterizat anterior (sistemul A₁, paragraful II. 3. 1.) prin ecuația criterială $Eu = 81.3 \cdot Re^{-0.35}$.

II. 3. 3. 3. Influența intensității câmpului magnetic

Studiul a fost realizat asupra emulsiilor C_0 , C_1 și C_2 , prin măsurarea valorii fotorezistenței R în câmp gravitațional ($U = 0$ V) și la valori diferite ale intensității câmpului magnetic.

Variația în timp a raportului R/R_0 este prezentată în Fig.II.30 – II.32, pentru fiecare din cele trei emulsii studiate (R_0 – valoarea ohmică a fotorezistenței în momentul inițial, R - valoarea ohmică a fotorezistenței la timpul τ_m).

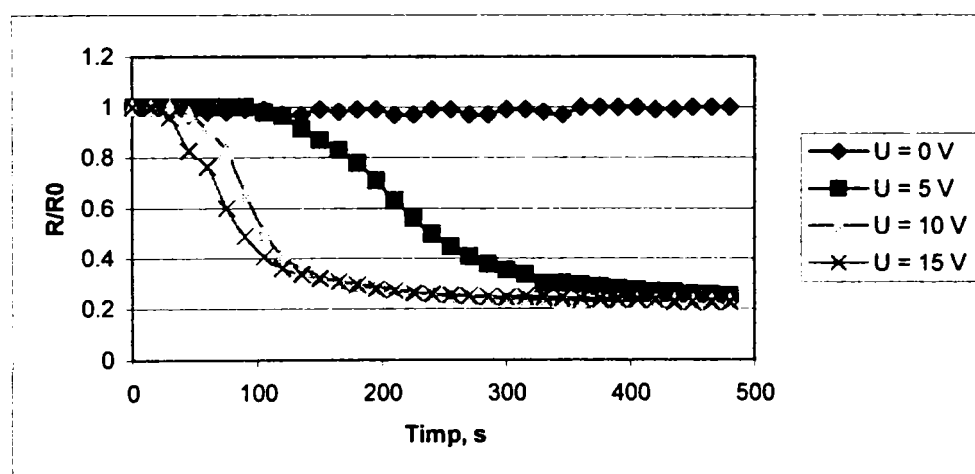


Fig. II. 30. Dependenta R/R_0 funcție de timp pentru emulsia C_0

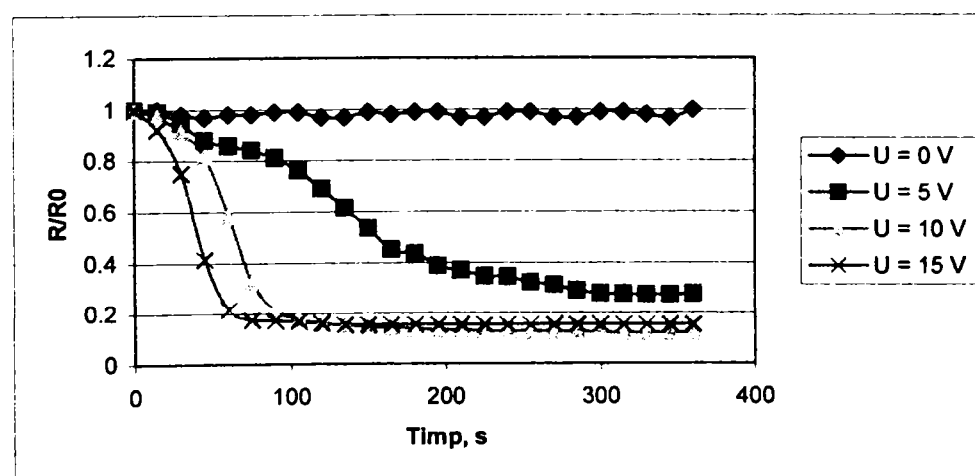


Fig. II. 31. Dependenta R/R_0 funcție de timp pentru emulsia C_1

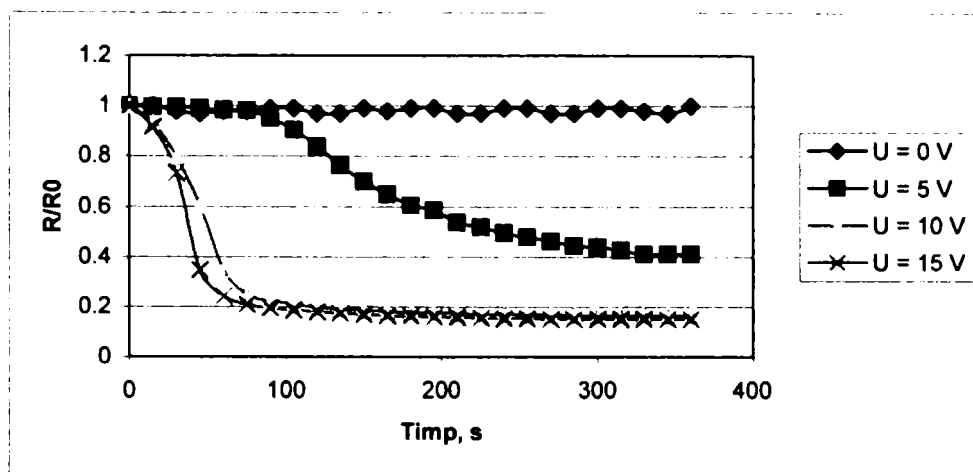


Fig. II. 32. Dependenta R/R_0 funcție de timp pentru emulsia C_2

Se poate observa că, la toate cele trei emulsii, separarea este mult accelerată de prezența câmpului magnetic, iar în câmp gravitațional acestea rămân stabile pe un interval lung de timp. De asemenea, amplificarea procesului de separare este proporțională cu gradientul câmpului magnetic aplicat. Curbele $R/R_0 = f(\tau_m)$ corespunzătoare tensiunilor de 10 V, respectiv, 15V sunt foarte apropiate, separarea mai rapidă a emulsiei la tensiune mai mare fiind cel mai bine evidențiată în intervalul 0÷90 secunde (Fig. II. 33 pentru cazul emulsiei magnetice C_1).

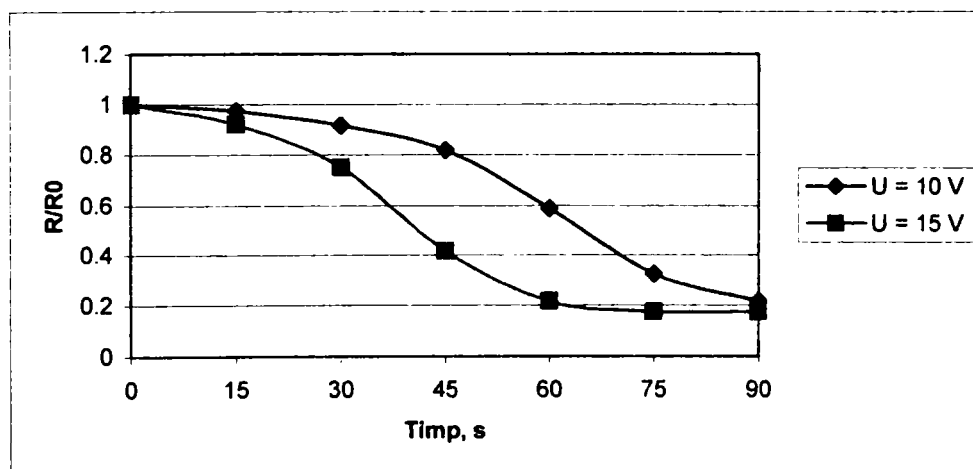


Fig. II. 33. Dependenta R/R_0 funcție de timp pentru emulsia C_1 (detaliu pe intervalul 0 ÷ 90 secunde)

Această apropiere poate fi explicată prin faptul că mărirea vitezei de separare odată cu creșterea gradientului câmpului, nu este proporțională cu tensiunea aplicată, din cauza apariției și amplificării forțelor de rezistență hidraulică. Astfel, pe măsură ce crește tensiunea de alimentare (de la 10V la 15V), scăderea raportului R/R_0 este mai mică întrucât crește mai accentuat forța de rezistență. Creșterea acesteia este cauzată, pe de o parte, de mărirea vitezei de deplasare a picăturii, iar pe de altă parte de creșterea diametrului particulelor ca efect al coalescenței.

În Tabelul II. 39 și Fig. II. 34 sunt prezentate valorile fotorezistenței R ($k\Omega$) și ale raportului R/R_0 , la diferite valori ale gradientului de câmp magnetic ΔH , în funcție de timpul de separare τ_m pentru emulsia A.

Tabelul II. 39. Valorile fotorezistenței R și ale raportului R/R_0 pentru emulsia A [265]

Timp, s		0	10	20	30	60	90	120	150	180
$\Delta H = 1.7$ T/m	R	10.6	9.33	8.57	7.63	4.35	2.07	1.80	1.48	1.38
	R/R_0	1	0.88	0.81	0.72	0.41	0.22	0.17	0.14	0.13
$\Delta H = 3.5$ T/m	R	10.8	7.99	6.26	4.21	1.94	1.65	1.40	1.21	1.06
	R/R_0	1	0.74	0.58	0.39	0.18	0.153	0.13	0.112	0.098
$\Delta H = 6.9$ T/m	R	10.8	6.16	2.59	1.73	1.13	1.03	0.94	0.84	0.78
	R/R_0	1	0.57	0.24	0.16	0.105	0.095	0.087	0.078	0.072

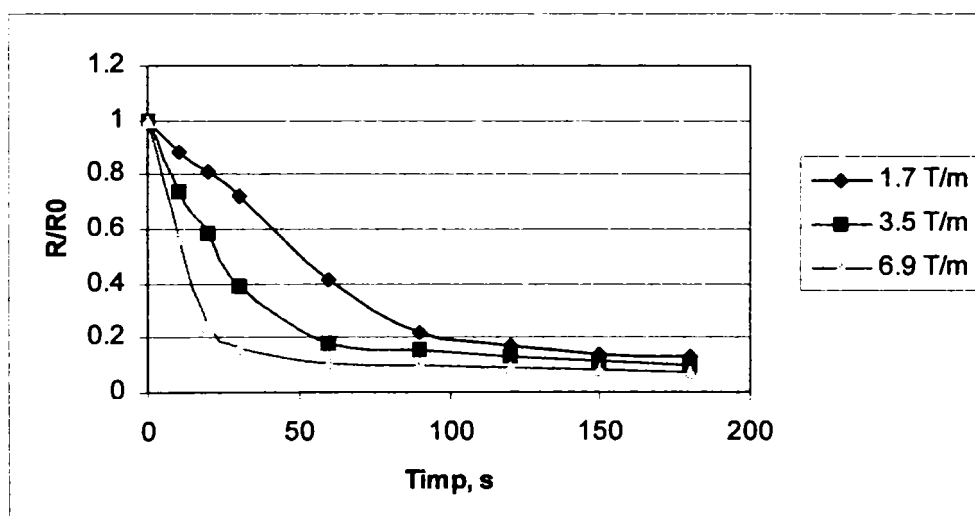


Fig. II. 34. Variația raportului R/R_0 în timp pentru emulsia A (câmp magnetic)

Și în acest caz se remarcă destabilizarea accentuată a emulsiei în primele 90 de secunde de la aplicarea câmpului magnetic precum și intensificarea procesului odată cu creșterea intensității câmpului.

Stabilitatea emulsiei A a fost studiată comparativ și în câmp gravitațional, dependența de timp (τ_g) a raportului R/R_0 fiind redată în Fig. II. 35.

Se poate observa că destabilizarea emulsiei decurge mult mai lent, într-un interval de timp de ordinul minutelor. Astfel, în câmp gravitațional, raportul R/R_0 atinge valoarea 0.2 după ~ 100 minute, iar în câmp magnetic se ajunge la această valoare după 90 secunde ($\Delta H = 1.7$ T/m), respectiv, 25 secunde ($\Delta H = 6.9$ T/m).

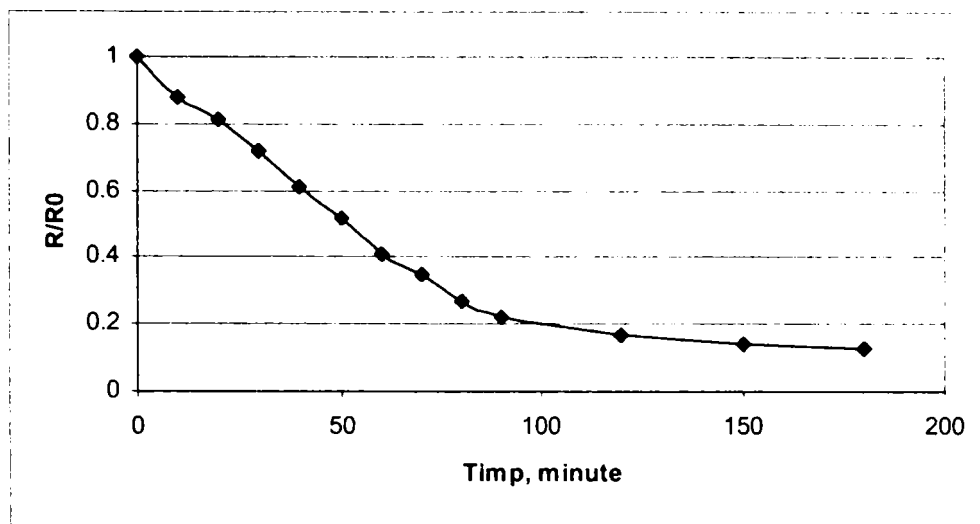


Fig. II. 35. Variația raportului R/R_0 în timp pentru emulsia A (câmp gravitațional)

Din rezultatele experimentale, la diferite valori ale magnetizației de saturație a fazei uleioase (M_s) și diferite valori ale câmpului magnetic (ΔH), s-a stabilit o corelare între valorile timpilor de separare în câmp gravitațional (τ_g) respectiv magnetic (τ_m):

$$\frac{\tau_g}{\tau_m} = 1 + K \cdot \Delta H^a \cdot M_s^b \quad (\text{II. 18})$$

Coeficientul K și exponenții a și b sunt specifici emulsiei utilizate. În cazul de față: $K = 0.048$, $a = 1.05$, $b = 1.6$ pentru gradul de separare cuprins între 0 și 0.8 [266].

II. 3. 3. 4. Influența naturii și concentrației emulgatorilor

Determinările experimentale au fost efectuate pe setul de emulsii C, stabilizate cu conținut diferit de emulgator hidrofili Tween 40: $C_0 - 0.2\%$; $C_1 - 0.3\%$; $C_2 - 0.5\%$. Modificarea în timp a valorii fotorezistenței celor 3 emulsii, la valoare constantă a gradientului câmpului magnetic aplicat ($\Delta H = 3.5 \text{ T/m}$), este prezentată în Fig. II. 36.

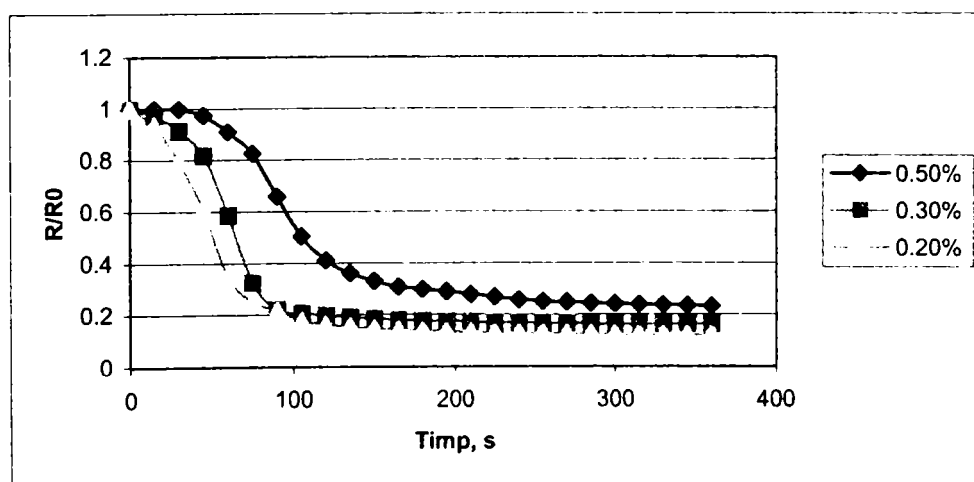


Fig. II. 36. Dependența R/R_0 funcție de timp (emulsiile C_0-C_2 , $\Delta H = 3.5 \text{ T/m}$)

Graficul evidențiază creșterea raportului R/R_0 , deci scăderea transparenței sistemului, cu creșterea concentrației de emulgator hidrofil. Acest fapt conduce la concluzia că, pentru acest tip de emulsii, prezența la concentrații din ce în ce mai mari a emulgatorului hidrofil are un efect favorabil asupra stabilității.

În continuare s-a studiat influența unui emulgator lipofil de tip Span asupra stabilității emulsiilor magnetice. În acest scop a fost preparată emulsia D_0 având în compoziție 0.2% Span 60, a cărei stabilitate a fost comparată, prin măsurarea efectului fotorezistiv, cu cea a emulsiei C_0 stabilizată cu 0.2% Tween 40.

Din dependența $R/R_0 = f(\tau_m)$ pentru cele două emulsii, măsurată la valoarea $\Delta H = 3.5 \text{ T/m}$ a câmpului magnetic aplicat (Fig. II. 37), se poate observa că, utilizând acest tip de emulgator lipofil, la această valoare a concentrației sale, se obține o emulsie mai puțin stabilă. Acest fapt ar conduce fie la ipoteza unei concentrații insuficiente de emulgator fie la un caracter lipofil prea pronunțat al acestuia (valoare mică HLB).

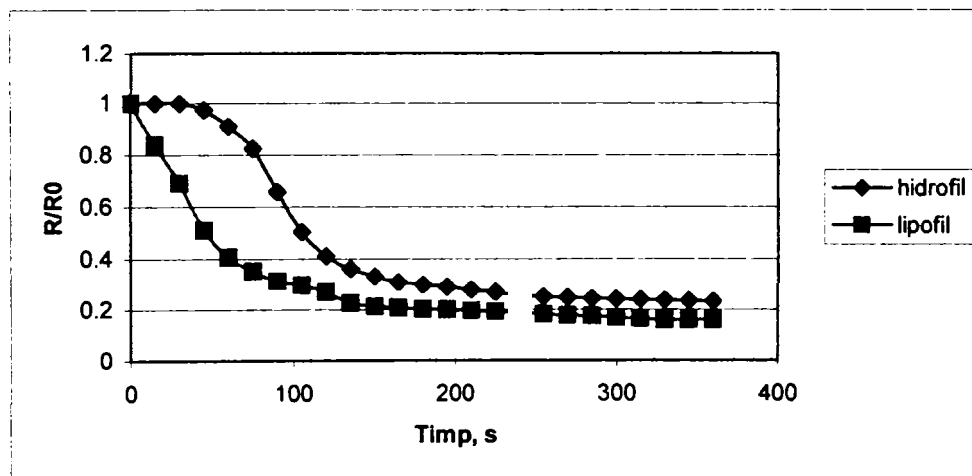


Fig. II. 37. Dependența R/R_0 funcție de timp (emulsiile C_0 și D_0 , $\Delta H = 3.5 \text{ T/m}$, 0.2% emulgator)

Pentru a pune în evidență efectul creșterii concentrației de emulgator lipofil a fost preparată emulsia D_1 , stabilizată cu 0.5% Span 60, a cărei stabilitate a fost comparată cu cea a emulsiei D_0 , în câmp gravitațional și la două valori ale câmpului magnetic (Fig. II. 38).

Se poate constata stabilitatea foarte bună a emulsiei D_1 atât în câmp gravitațional cât și magnetic, creșterea intensității celui din urmă neavând efect destabilizant. De asemenea, emulsia D_1 este mult mai stabilă comparativ cu D_0 , valorile medii ale raportului R/R_0 în cazul emulsiei D_1 sunt de 4.5 ori mai mari decât la D_0 la $\Delta H = 1.7 \text{ T/m}$ și de 4.85 ori mai mari la $\Delta H = 3.5 \text{ T/m}$, pe intervalul 210÷360 secunde.

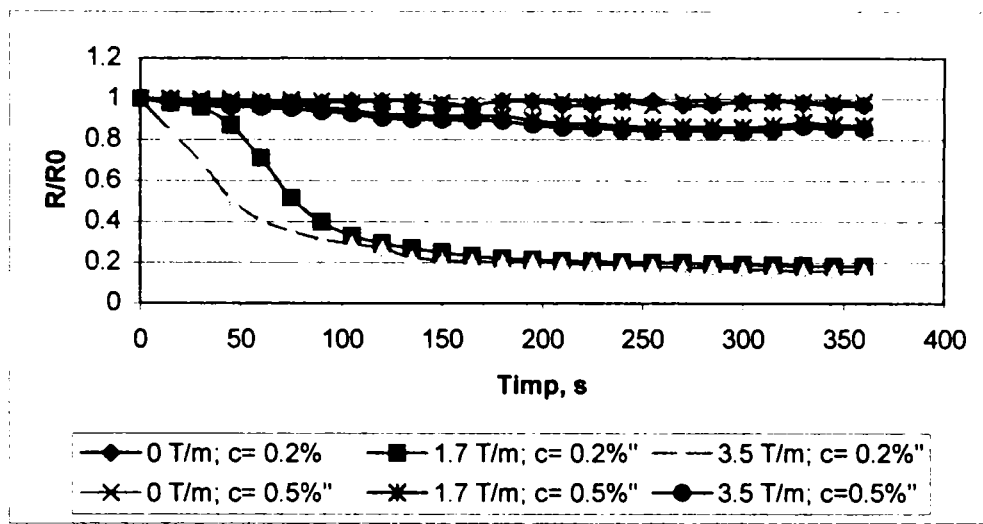


Fig. II. 38. Dependenta R/R_0 functie de timp, comparativ, pentru emulsiile D_0 și D_1

Studiul stabilității acestui tip de emulsii magnetice s-a aprofundat prin caracterizarea stabilității unei emulsii obținute cu un amestec, în proporții egale, a doi emulgatori lipofili și pe un sistem tratat cu un singur emulgator tip Span, cu caracter lipofil mai puțin pronunțat (valoare mai mare HLB) dar la o concentrație mai ridicată – 2%.

În Fig. II. 39 este prezentată, comparativ, dependența $R/R_0 = f(\tau_m)$ pentru emulsiile D_1 (0.5% Span 60) și E (0.5% Span 60 + 0.5% Span 20) la două valori ale câmpului magnetic. În primă fază se poate concluziona că, în cazul emulsiei E, creșterea intensității câmpului magnetic aplicat are efect nefavorabil asupra stabilității. De asemenea, la aceeași valoare a câmpului magnetic, emulsia stabilizată cu amestec de emulgatori e mai puțin stabilă decât cea care conține un singur emulgator.

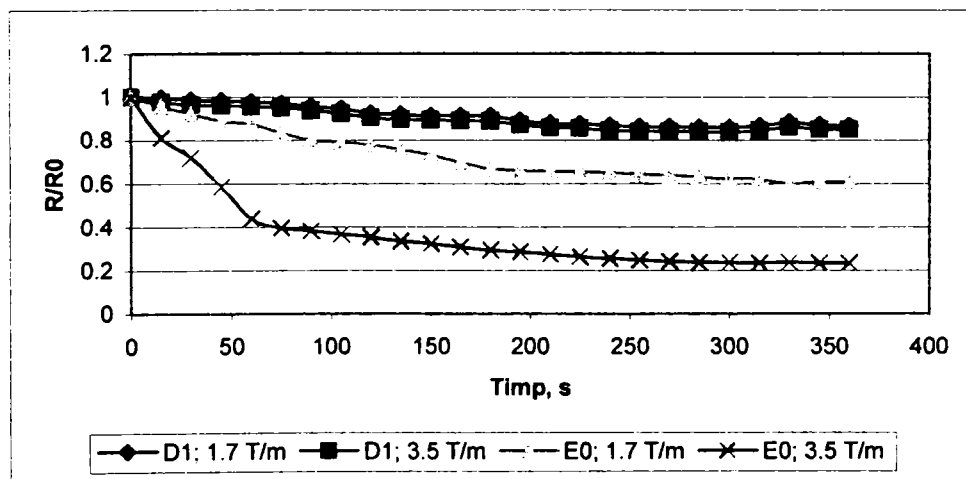


Fig. II. 39. Dependenta R/R_0 functie de timp, comparativ, pentru emulsiile D_1 și E

În cazul emulsiei B a fost studiată comportarea acesteia în condițiile aplicării unui câmp magnetic de intensitate scăzută ($\Delta H = 0.37$ T/m, respectiv 0.7 T/m). Din Fig. II. 40, care prezintă dependența $R/R_0 = f(\tau_m)$, se constată instabilitatea pronunțată a sistemului deși condițiile de lucru sunt aparent favorabile: concentrație mai mare de emulgator

comparativ cu restul sistemelor studiate, respectiv valori extrem de scăzute ale câmpului aplicat.

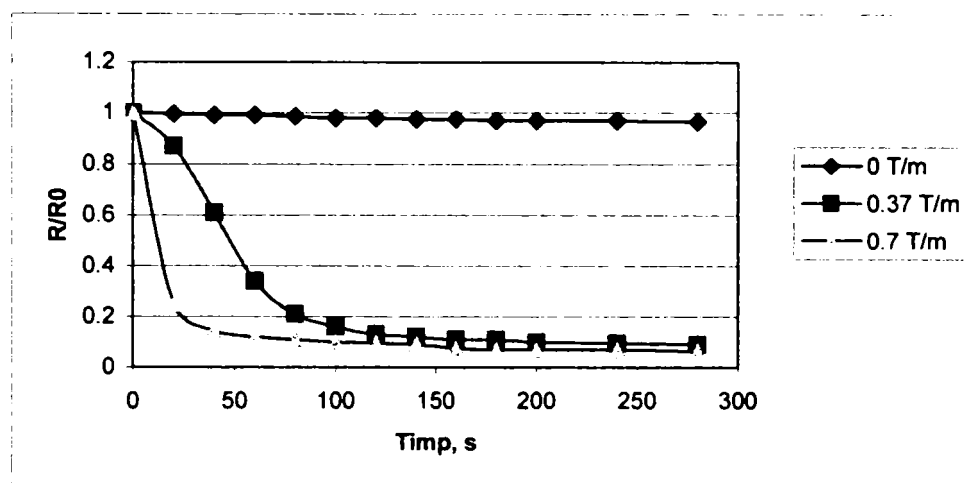


Fig. II. 40. Variația în timp a raportului R/R_0 , pentru emulsia B, la valori diferite ale câmpului magnetic

II. 3. 3. 5. CONCLUZII

- Gradul de separare a emulsiilor depinde de condițiile hidrodinamice de amestecare
- În aceleași condiții de lucru, emulsiile apă/fluid magnetic fără conținut de emulgator sunt mai puțin stabile, iar separarea fazelor se realizează după intervale scurte de timp (de ex., gradul de separare al fazei apoase este 28% după 30 minute și 55% după 90 minute)
- Prezența emulgatorilor specifici îmbunătățește sensibil stabilitatea în câmp gravitațional a emulsiilor apă/ferofluid
- Sub influența câmpului magnetic se accelerează destabilizarea sistemului și separarea fazelor indiferent de tipul și concentrația emulgatorilor folosiți la preparare. Această amplificare este proporțională cu intensitatea câmpului aplicat și cu conținutul de componentă magnetică (magnetizația fazei uleioase)
- Separarea fazei magnetice conduce la creșterea transparenței fazei apoase și, implicit, la scăderea valorii fotorezistenței. Din modificarea în timp a valorii acesteia s-a stabilit efectul cantitativ al stabilității/separării emulsiei, metoda opto-electrică fiind adecvată acestui scop datorită preciziei și rapidității ei.
- S-au stabilit relațiile de dependență între durata de separare în câmp gravitațional și magnetic luând în considerare gradientul câmpului magnetic și magnetizația fazei uleioase.

CAP. III. UTILIZAREA EMULSIILOR CU CONȚINUT DE FLUIDE MAGNETICE ÎN PROCESE DE TRANSFER DE MASĂ

III. 1. EXTRAȚIE CU FLUIDE MAGNETICE

Fluidele magnetice rezultate în urma dispersării în lichide organice (petrol, motorină, hidrocarburi etc) a magnetitei obținute prin precipitare și stabilizare chimică, pot conduce la emulsii, în contact cu medii apoase. Aceste emulsii necesită o separare ulterioară, proces care poate fi realizat atât prin metodele uzuale (gravitațional, centrifugal) cât și prin utilizarea câmpului magnetic. Forța magnetică generată de acesta este capabilă să atragă selectiv picăturile de fluid magnetic, fenomen ce are ca rezultat intensificarea procesului de separare.

În cadrul acestui capitol a fost studiată comportarea unor separatoare pentru emulsii magnetice, emulsii obținute în procesul de extracție a unor componente uleioase din ape impurificate, utilizând ca solvent fluide magnetice. În măsura în care există miscibilitate între lichidul de bază al ferrofluidului și un alt lichid, fluidul magnetic se poate amesteca, cu scăderea corespunzătoare a magnetizației de saturație. Pe această proprietate se bazează utilizarea fluidelor magnetice în procese de extracție [267].

Schema de principiu a procesului de extracție este redată în Fig. III. 1.

Apa impurificată (petrol, motorină sau ulei) se amestecă cu fluidul magnetic concentrat într-un vas cu agitare, proces în care apare emulsionarea fazelor, urmată de etapa de separare magnetică. Faza uleioasă (extractul) este constituită din fluidul magnetic diluat, rezultat prin preluarea unei părți din componentele organice prezente în faza apoasă, iar rafinatul este reprezentat de apa epurată. În continuare, este posibilă recuperarea din extractul obținut, atât a fluidului magnetic (mai precis a precipitatului magnetic stabilizat) cât și a fazei organice. Recuperarea componentei magnetice se realizează prin floclarea cu acetonă a ferrofluidului diluat, tratare în urma căreia are loc precipitarea particulelor magnetice. După separarea acestora în câmp magnetic este posibilă redispersarea lor și regenerarea fluidului magnetic care poate fi reutilizat într-un nou proces de extracție.

Etapa de separare a emulsiei obținute este foarte mult intensificată de prezența câmpului magnetic generat de un sistem de magneți permanenți sau electromagneți. Forța de atracție magnetică F_m ce se dezvoltă la interacțiunea câmpului magnetic ce are

gradientul ∇H , asupra volumului V de ferofluid cu magnetizația M_S și permeabilitatea magnetică μ_0 , este dată de relația:

$$F_m = \mu_0 \cdot M_S \cdot \nabla H \cdot V \quad [N] \quad (III.1)$$

Se observă că forța magnetică este amplificată de valoarea magnetizației de saturație M_S care este o consecință a concentrației fluidului magnetic și de valoarea ∇H a câmpului magnetic, mărime aflată în corelare cu tipul magnetului și distanța față de acesta.

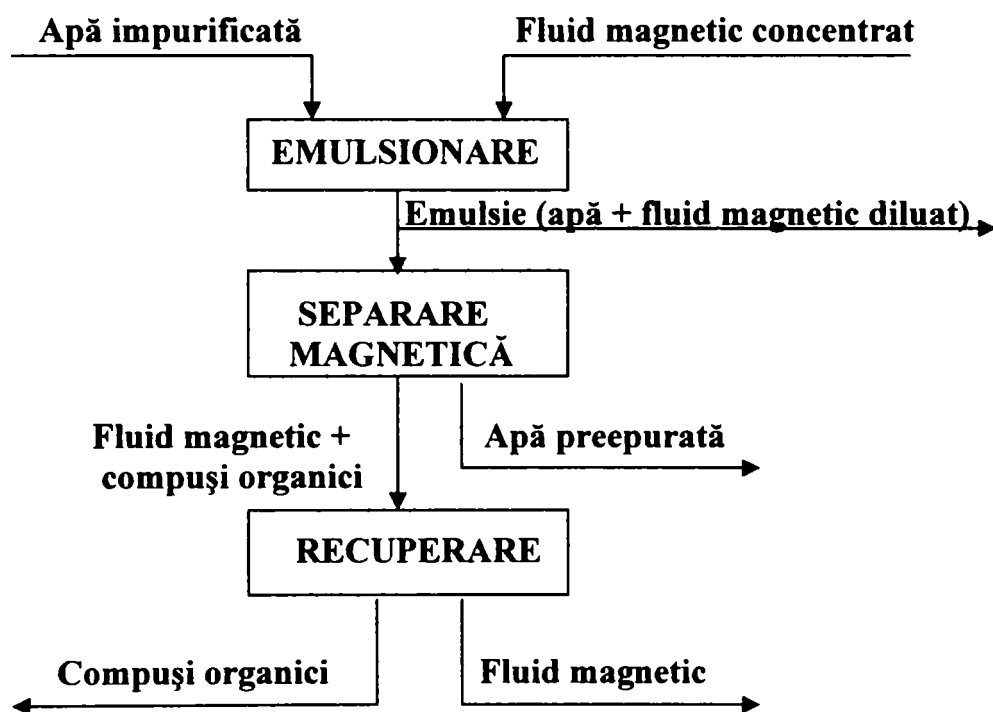


Fig. III. 1. Etapele procesului de extracție [268-270]

În cadrul determinărilor experimentale au fost utilizate separatoare pe bază de magneți permanenți încorporați iar, în funcție de construcție și circulația fazei lichide, principalele tipuri folosite au fost:

- tambur rotativ cu magneți permanenți de formă paralelipipedică;
- separator clopot, cu magnet inelar;
- separator tip cuvă cu magneți paralelipedici sau cilindrici imersați.

III. 2. SEPARATORUL TIP TAMBUR ROTATIV

Instalația experimentală folosită pentru separarea emulsiilor cu caracter magnetic (Fig. III. 2) cuprinde:

- vasul prevăzut cu agitator în care are loc amestecarea (emulsionarea) componentelor;
- separatorul tip tambur rotativ;
- motorul și reductorul de turație;
- cuva semicilindrică pentru emulsie;
- jgheabul colector;
- vasele colectoare pentru fracțiunile separate

Separatorul este alcătuit dintr-un tambur cilindric fix (diametrul $d_1 = 100$ mm și lățimea $l_1 = 55$ mm), confecționat din alamă, în interiorul căruia se află cei doi magneți permanenți de formă paralelipipedică fixați pe arborele care asigură rotirea cu turația n . Dimensiunile caracteristice ale magneților sunt $L \times l \times h = 50 \times 25 \times 15$ mm. Tamburul este imersat într-o cuvă semicilindrică (diametrul $d_2 = 110$ mm și lățimea $l_2 = 55$ mm), rezultând astfel un canal semicircular cu grosimea $\delta = 7$ mm prin care circulă emulsia.

Antrenarea arborelui pe care sunt fixați magneții paralelipipedici (lamelari) este asigurată de un motor electric prin intermediul unui reductor la care se pot obține turații variabile cuprinse între $1 \div 7$ rot/min [267,268].

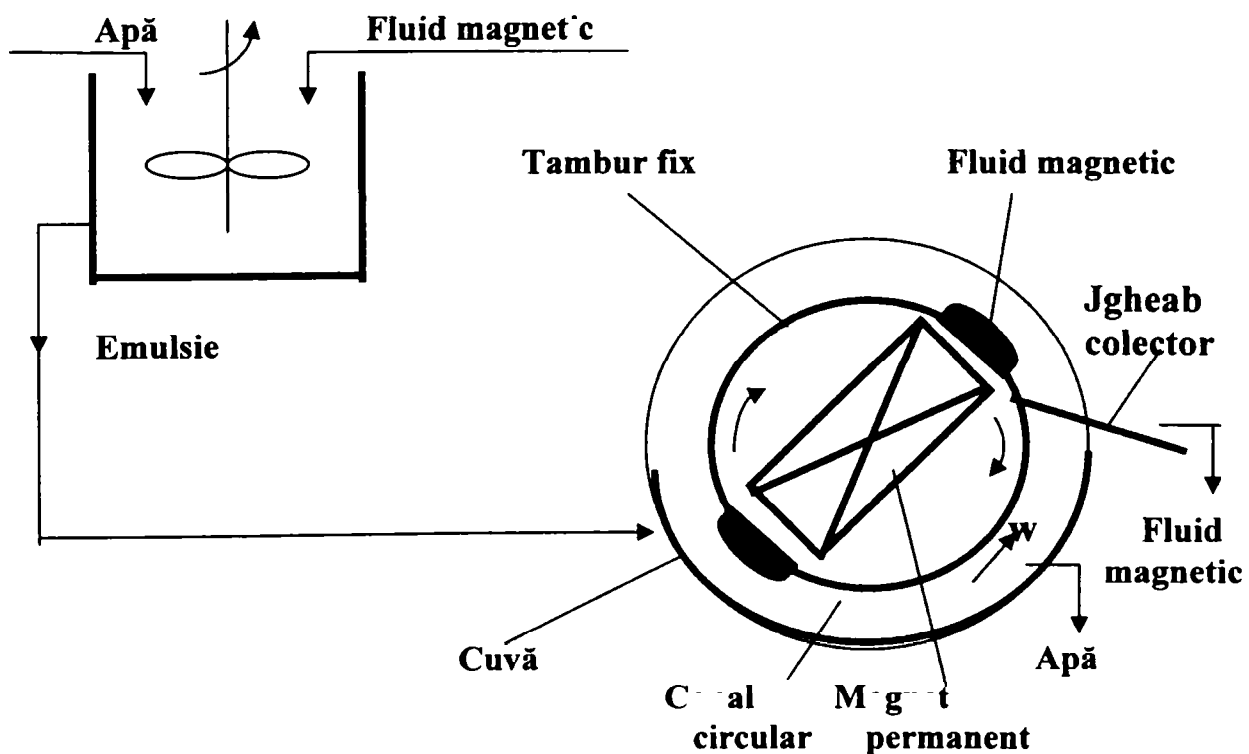


Fig. III. 2. Separatorul tip tambur rotativ

Emulsia apă – fluid magnetic circulă prin canalul inelar format între cuvă și tambur și este supusă acțiunii câmpului magnetic a cărei intensitate maximă se plasează în dreptul magneților rotativi. Acest fapt conduce la atragerea picăturilor de ferrofluid și formarea unui strat pe suprafața exterioară a tamburului. Stratul de fluid magnetic colectat se deplasează pe suprafața exterioară a tamburului ca urmare a rotației magnetului și crește în volum pe porțiunea de canal în care se găsește emulsia, fiind desprins la contactul cu jgheabul colector.

Forța de atracție magnetică în funcție de distanța dintre magneții utilizați și stratul de fluid a fost determinată experimental pentru fluide magnetice având concentrații (magnetizații de saturație) diferite, variația acesteia fiind redată în Fig. III. 3 [268].

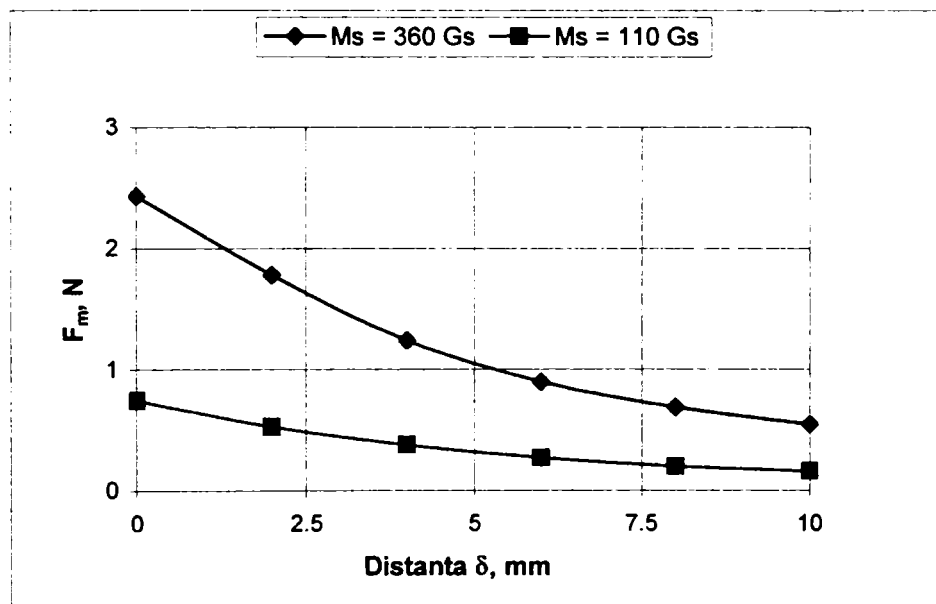


Fig. III. 3. Dependența forței de atracție magnetică în funcție de distanță pentru fluide cu magnetizații diferite

Pe baza acestor determinări s-a stabilit grosimea canalului circular, astfel că micropicăturile de fluid magnetic cele mai dezavantajate, adică cele aflate la extremitatea exterioară a canalului, deci la distanța maximă, să poată fi atrase și separate.

Astfel, la distanța de 7 mm (incluzând grosimea canalului, a tablei de alamă și toleranța interioară dintre peretele tamburului și magnet) de la suprafața magnetului, forța de atracție pentru magneții paralelipipedici utilizați este de 0.8 N pentru fluidul magnetic mai concentrat ($M_s = 360$ Gs) și 0.25 N pentru ferrofluidul cu diluție mai mică ($M_s = 110$ Gs).

Cantitatea maximă de fluid magnetic reținută în jurul magnetului utilizat este, de asemenea, dependentă de concentrația fluidului și de efectul arhimedic în cazul în care

magnetul și fluidul magnetic se află în aer sau imersat în apă. Pentru determinarea acestei cantități maxime de fluid reținut s-au făcut determinări experimentale cu ferrofluide de concentrații diferite (magnetizații de saturație între 40 și 300 Gs), cu magnetul plasat în aer (deasupra vasului cu fluid magnetic) sau cu magnetul imersat în apă. Cu valorile experimentale obținute s-a determinat reținerea specifică a magnetului (m_{sp}), exprimată prin cantitatea de fluid magnetic reținut (m_{FM}) raportată la masa magnetului permanent utilizat (m_{magn}):

$$m_{sp} = \frac{m_{FM}}{m_{magn}} \quad [\text{kg FM/kg magnet}] \quad (\text{III. 2})$$

Astfel, pentru magnetul utilizat în construcția separatorului, reținerea specifică m_{sp} funcție de magnetizația M_s este redată în Fig. III. 4 [270].

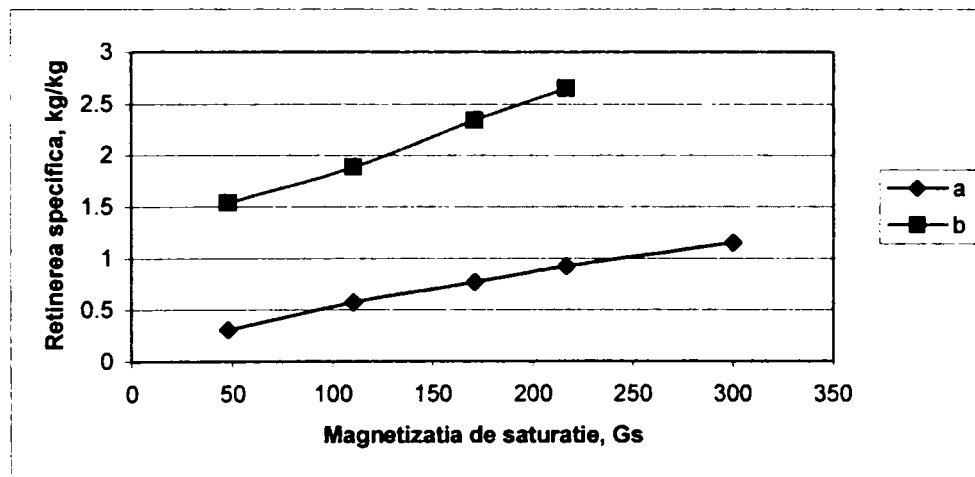


Fig. III. 4. Reținerea specifică funcție de concentrația fluidului magnetic
a- magnet suspendat; b- magnet imersat

Se observă creșterea semnificativă a reținerii specifice în funcție de magnetizația de saturație a ferrofluidului. Astfel, mărirea acesteia de la 50 la 300 Gs conduce la creșterea reținerii specifice de cca. 4 ori în cazul plasării în aer a magnetului, situație întâlnită la separatorul tambur pe porțiunea superioară. Tot o creștere pronunțată se observă și în cazul magnetului imersat, situație întâlnită la acest separator pe porțiunea inferioară (în interiorul jgheabului).

În decursul determinărilor experimentale s-a constatat existența unei cantități critice de fluid magnetic ce poate fi reținută pe tambur, în dreptul magneților, într-un anumit interval de timp. Această mărime este dependentă direct de concentrația (magnetizația de saturație) inițială a fluidului magnetic, precum și de cantitatea de componentă uleioasă

prezentă în apa impurificată și preluată de ferrofluid în urma emulsiei (gradul de diluare).

În cazul în care cantitatea de fluid colectată se află mult sub această valoare critică, grosimea stratului de ferrofluid reținut este mică și apar dificultăți la desprinderea acestuia de pe tambur datorită poziționării jgheabului colector, a distanței dintre acesta și tambur. În situația în care, după un anumit timp se depășește această valoare critică, magneții nu mai pot reține o nouă cantitate de ferrofluid, separarea pe intervalul de timp parcurs între acest moment și momentul desprinderii reducându-se la zero pe această porțiune. În acest caz trebuie redus debitul de alimentare sau mărită turația.

Capacitatea de prelucrare a unui astfel de separator și implicit cantitatea critică de fluid ce poate fi reținută de sistemul de magneți pot fi calculate pe baza echilibrului între forța de atracție magnetică și forța gravitațională a stratului de ferrofluid. La limită, se poate scrie egalitatea:

$$F_m = m_{FM} \cdot g = S \cdot \Delta r \cdot \rho_{FM} \cdot g \quad [N] \quad (III. 3)$$

unde: S – suprafața activă a magnetului orientată spre tambur, m^2 ;

Δr - grosimea stratului de fluid colectat, dependentă de forța de atracție magnetică, m ;

ρ_{FM} - densitatea fluidului magnetic, kg/m^3 ;

Se consideră că $S \cdot \Delta r$ reprezintă volumul de fluid colectat pe fiecare pol magnetic.

Din relația (III. 3) se exprimă grosimea Δr a stratului de ferrofluid:

$$\Delta r = \frac{F_m}{S \cdot \rho_{FM} \cdot g} \quad [m] \quad (III. 4)$$

Pe baza acestei relații se poate determina capacitatea de colectare a separatorului exprimată prin volumul de fluid magnetic colectat, V_{FM} :

$$V_{FM} = S \cdot \Delta r \cdot n = \frac{F_m}{\rho_{FM} \cdot g} \cdot n \quad [m^3] \quad (III. 5)$$

$$V_{FM} = \varphi \cdot V_{EM} \quad [m^3] \quad (III. 6)$$

unde: n - turația arborelui, s^{-1} ;

φ - fracția volumică a fluidului magnetic în emulsie, $m^3 FM / m^3 emulsie$;

V_{FM} - volumul de emulsie magnetică supus separării, m^3 .

În funcție de numărul z al magneților fixați pe arbore se poate amplifica capacitatea de reținere. Experimentările s-au efectuat cu un sistem cu $z = 2$ magneți (poli) decalajați la 180° .

În Tabelul III.1 sunt prezentate rezultatele determinărilor experimentale ale capacității de separare a tamburului pentru două valori diferite ale vitezei de curgere a emulsiei în canalul circular [268].

Tabel III. 1. Dependența capacității de separare a tamburului în funcție de turația magnetului și viteza de deplasare a emulsiei

Nr.crt.	Turația magnetului, rot/min	Capacitatea de separare, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$	
		<i>Viteza de curgere $w \cdot 10^3$</i>	
		<i>5.2 m/s</i>	<i>2.1 m/s</i>
1	1.13	195	110
2	1.66	222	122
3	2.14	254	134
4	2.72	283	160
5	3.16	312	178
6	3.75	350	210
7	4.61	418	256

III. 2. 1. Concluzii

- A fost construită o instalație experimentală alcătuită dintr-un vas de amestecare și un tambur rotativ prevăzut cu magneți permanenți pentru separarea în sistem continuu a emulsiilor magnetice;
- Separarea fluidelor magnetice ce constituie faza uleioasă a emulsiilor apoase este selectivă și mult intensificată de prezența și valoarea câmpului magnetic;
- Capacitatea de separare este influențată favorabil de concentrația fluidului magnetic (M_S), dimensiunile canalului prin care circulă emulsia, de turația magnetului, respectiv de frecvența de rotație a acestuia.

III. 3. SEPARATORUL TIP CLOPOT CU MAGNET INELAR

Etapele procesului de extracție sunt similare cu cele prezentate în Fig. III. 1. Apa impurificată se amestecă cu fluidul magnetic concentrat într-un vas cu agitare, la finalul procesului de extracție rezultând fluid magnetic diluat. Emulsia conținând acest fluid este trecută în separatorul magnetic (Fig. III. 5), unde, sub acțiunea câmpului magnetic are loc reținerea acestuia și se elimină apă preepurată.

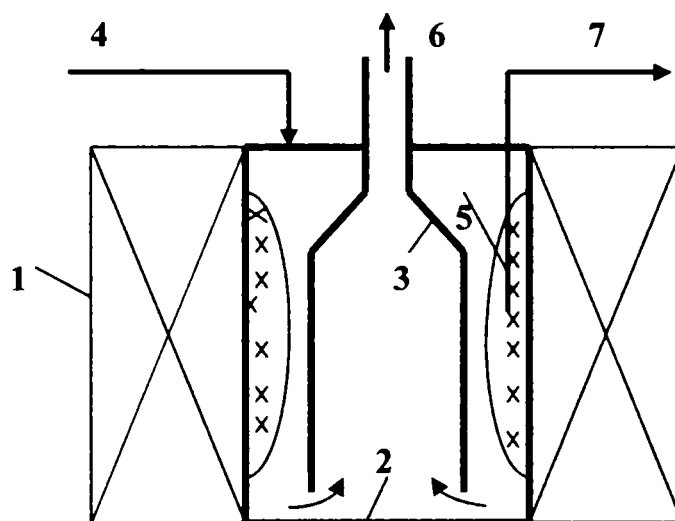


Fig. III. 5. Schema separatorului magnetic tip clopot

Instalația prezentată în Fig. III. 5 și utilizată în cadrul determinărilor experimentale este alcătuită dintr-un magnet permanent (1) și celula de separare (2). Magnetul de formă inelară are dimensiunile:

- diametrul exterior $D_e = 130$ mm;
- diametrul interior $D_i = 60$ mm ;
- înălțimea $H = 54$ mm

Distribuția câmpului magnetic în spațiul inelar este reprezentată în Fig. III.6, pentru o secțiune transversală în mijlocul cilindrului ($h = 27$ mm, curba a) respectiv în suprafețele frontale (partea inferioară și superioară, curba b).

Se observă că în situațiile analizate, câmpul magnetic este mai mare în planul de la mijlocul cilindrului ($80 \div 100$ Gs, curba a) față de planul de la extremitățile cilindrului ($38 \div 60$ Gs, curba b). De asemenea, pe suprafața laterală, interioară, a magnetului valoarea câmpului magnetic este mai ridicată decât în axul acestuia (cu cca. 50%), fapt ce conduce la existența gradientului radial al câmpului magnetic necesar separării.

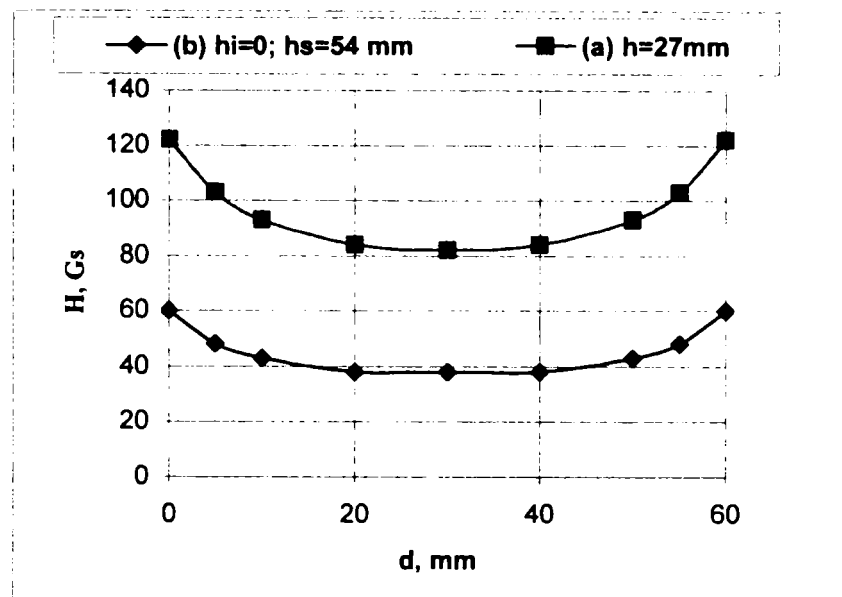


Fig. III. 6. Distribuția câmpului magnetic, H în funcție de diametrul spațiului cilindric, d

În spațiul central este plasată celula de separare care constă dintr-un vas cilindric cu diametrul interior 56 mm și înălțimea 60 mm, în care se introduce concentric un clopot cilindric de sticlă (3), deschis la partea inferioară (diametrul $d = 32 \times 2$ mm). La partea superioară este prevăzut racordul de evacuare având diametrul interior 6 mm.

Vasul cilindric este prevăzut la partea superioară cu următoarele racorduri:

- intrare soluție în spațiul inelar (4);
- evacuare apă separată (preepurată) din interiorul clopotului (6);
- racord (7) pentru aspirarea fluidului colectat (5)

Prin amestecarea fluidului magnetic cu apa impurificată ce înglobează componente uleioase se obține emulsie ce conține fluid magnetic mai diluat. Aceasta se introduce în interiorul celulei pe la partea superioară, în zona inelară (cu secțiunea 16.6 cm^2) și parcurge un traseu descendent. Pe acest traseu al emulsiei prin spațiul inelar, picăturile de fluid magnetic sunt atrase către suprafața interioară a magnetului și se separă. Apa preepurată oținută în urma separării magnetice își continuă deplasarea intrând la baza clopotului și fiind evacuată din acesta pe la partea superioară, prin racordul (6). La anumite intervale de timp se realizează colectarea ferrofluidului diluat prin intermediul racordului (7).

Asupra procesului de preepurare prin emulsionarea fluidului magnetic cu apă impurificată și separare în câmp magnetic (separatorul tip clopot) au fost efectuate experimentări care au urmărit influența următorilor parametri [269]:

- timpul de amestecare al fazelor (fluid magnetic/apă impurificată) corespunzător duratei de extracție;

- raportul între faze;
- viteza de trecere prin zona de separare (durata de separare).

Gradul de separare a fost exprimat atât prin cantitatea de ferrofluid colectată și concentrația acestuia cât și prin parametri specifici ai apei preepurate:

- consumul chimic de oxigen prin metoda cu bicromat (CCO-Cr), mg O₂/l;
- conținutul de substanțe extractibile în eter de petrol, mg/l;

III. 3. 1. Influența timpului de contact fluid magnetic/apă impurificată

Studiile experimentale au fost efectuate asupra unor emulsii cu conținut de componentă magnetică rezultate în urma amestecării fluidului magnetic cu apă impurificată cu componente uleioase, la diferite durate de agitare, raportul între ferrofluid și emulsia rezultată fiind 1: 50 (20 cm³ ferrofluid + 980 cm³ apă impurificată). Timpul de contact a fost: 2; 4; 8; 10 și respectiv 15 minute. Regimul hidrodinamic s-a caracterizat prin valoarea $Re = 3 \div 5 \cdot 10^4$.

În Fig. III. 7 și III. 8 sunt redate influențele timpului de amestecare (de contact) asupra conținutului în substanțe extractibile în eter de petrol/produse petroliere și consumului chimic de oxigen (CCO-Cr).

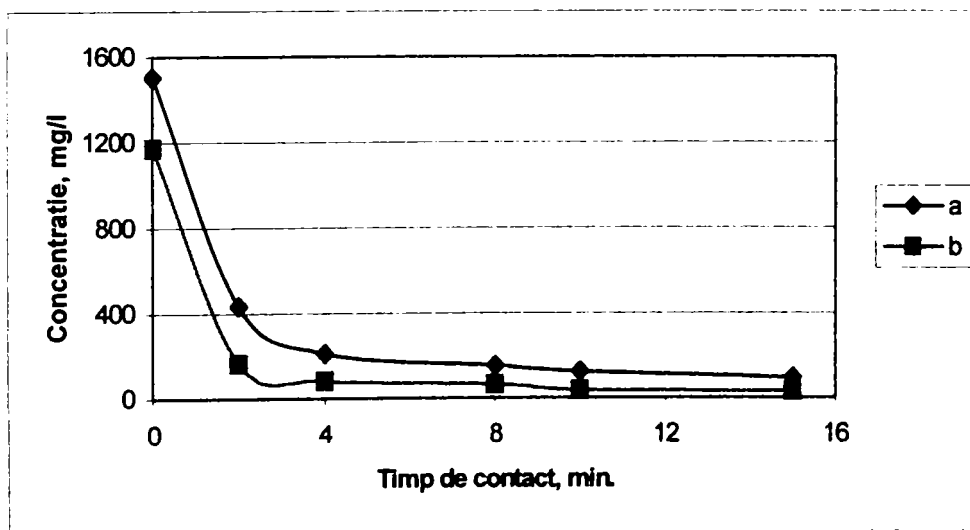


Fig. III. 7. Variația conținutului de fază uleioasă extrasă în funcție de timpul de contact a) extractibile total; b) produse petroliere

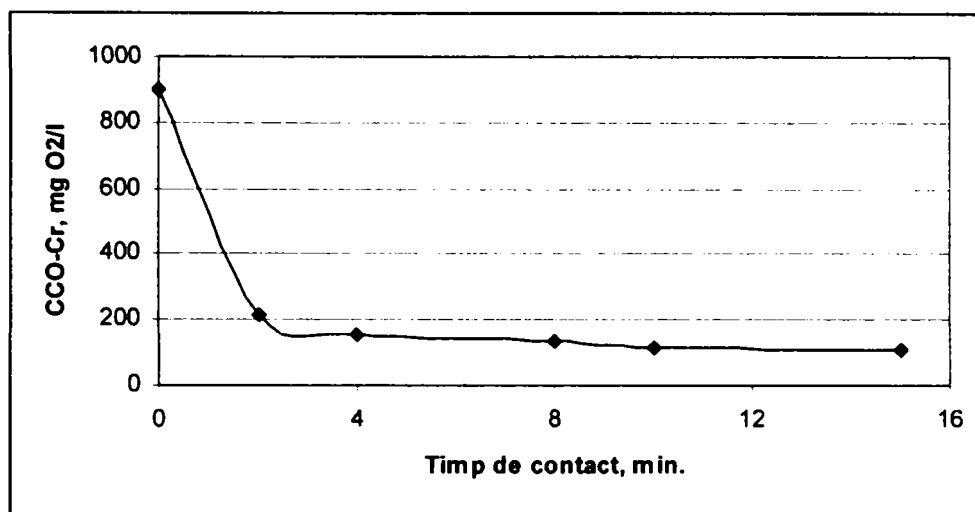


Fig. III. 8. Variația încărcării organice (CCO-Cr) cu timpul de contact

Din analiza dependenței dintre concentrația componentei uleioase și timpul de contact, se observă o scădere pronunțată a acesteia în prima perioadă de amestecare după care scăderea este mult mai lentă. Se poate concluziona că timpul de amestecare a fazelor, pentru realizarea unei extracții cu randament ridicat, este de cca. 2 minute și că o mărire a timpului de contact nu produce o îmbunătățire considerabilă a gradului de separare (a extracției).

III. 3. 2. Influența raportului între faze (fluid magnetic/apă impurificată)

În acest sens s-a urmărit variația parametrilor CCO-Cr, substanțe extractibile și produse petroliere la diferite rapoarte între fluidul magnetic și apa reziduală. Astfel, volume cunoscute de apă reziduală, având aceeași încărcare organică, s-au tratat cu ferrofluid obținându-se rapoartele fluid magnetic/apă 1:200, 1:100, 1:50 și respectiv 1:33. Timpul de contact între faze a fost de 5 minute, iar debitul specific de curgere al emulsiei magnetice prin secțiunea celulei de separare a fost stabilit la $0.725 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$.

Pentru aceste condiții s-a reprezentat grafic variația randamentului de reducere a parametrului CCO-Cr în funcție de valoarea raportului fluid magnetic/apă (Fig. III. 9).

Se observă o creștere a randamentului de reducere a CCO-Cr cu mărirea raportului ferrofluid/apă folosit în procesul de extracție. Acest rezultat poate fi explicat prin cantitatea mărită de substanțe ce poate fi preluată de un volum mai mare de ferrofluid. În același timp, gradul de separare al emulsiilor rezultate depinde și de încărcarea organică inițială a apei folosite precum și de concentrația inițială a fluidului magnetic.

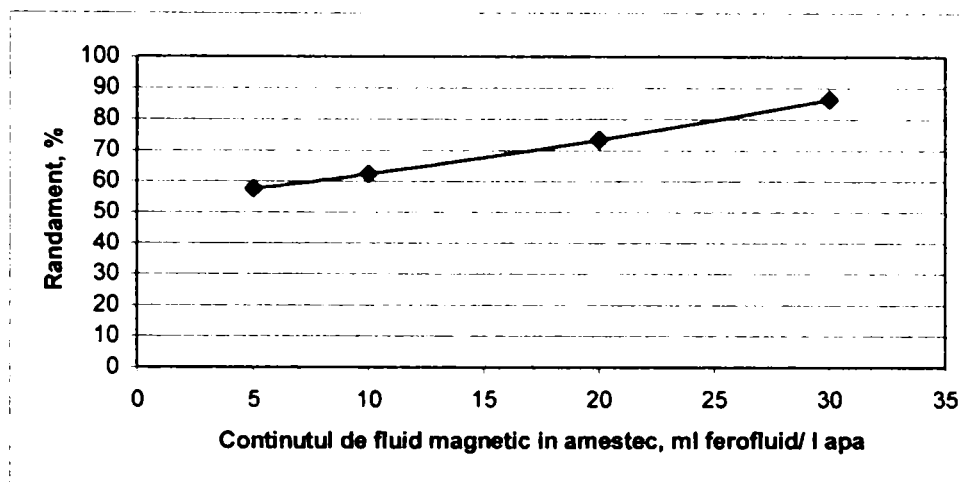


Fig. III. 9. Dependența randamentului de separare în funcție de conținutul de fluid magnetic

III. 3. 3. Influența vitezei de trecere prin zona de separare

Determinările experimentale au constatat în prepararea unor emulsii cu raport diferit fluid magnetic/apă și separarea lor la trecerea unui volum cunoscut (250 cm^3) prin secțiunea inelară a sistemului de separare magnetică, cu viteze diferite, corespunzătoare debitelor specifice cuprinse între 0.25 și $2.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$. Și în acest caz, eficacitatea procesului de separare s-a realizat prin studierea variației celor trei parametri de control.

Randamentele de scădere a CCO-Cr și a substanțelor extractibile în eter de petrol în funcție de debitul specific de lichid în secțiunea de separare, la diferite raporturi fluid magnetic/apă impurificată, sunt redată în Fig. III. 10.

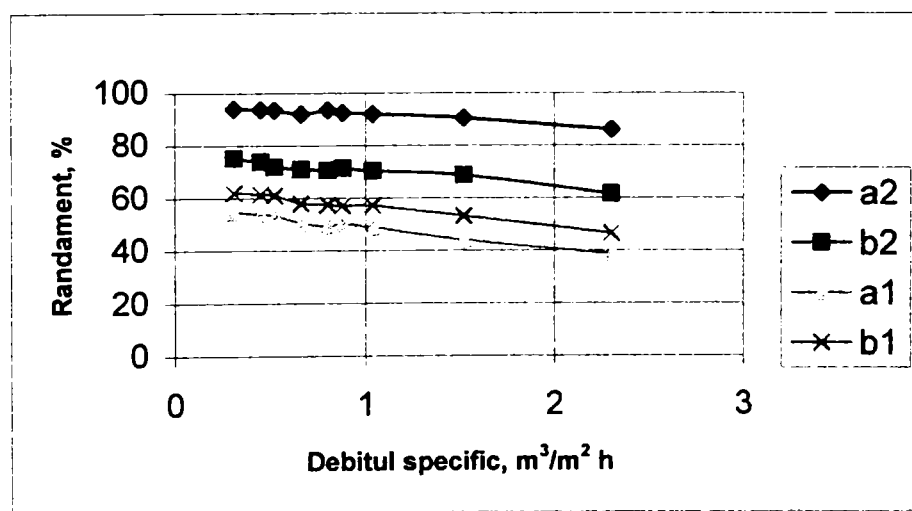


Fig. III. 10. Dependența randamentelor de separare în funcție de debitul specific al emulsiei magnetice, la diferite rapoarte ale fazelor

a- substanțe extractibile, b – CCO-Cr; raportul fazelor: 1- 1:200; 2- 1:50

În Fig.III.10, curbele a1 și a2 se referă la variația conținutului de substanțe extractibile în eter de petrol cu debitul specific, la un raport fluid magnetic/ apă impurificată de 1:200 pentru a1, respectiv 1:50 pentru a2. Curbele b1 și b2 se referă la variația parametrului CCO-Cr la un raport fluid magnetic/ apă impurificată de 1:200 pentru b1, respectiv 1:50 pentru b2.

III. 3. 4. Concluzii

- A fost construit un stand experimental alcătuit dintr-un vas de amestecare și celula de separare – porțiunea centrală a unui magnet permanent inelar - cu ajutorul căreia s-a realizat separarea unor emulsii magnetice, la diferite valori ale debitului de curgere;
- Parametrii de control ai procesului de separare au fost: conținutul de substanțe extractibile în eter de petrol, conținutul de produse petroliere, respectiv cantitatea de substanțe organice, exprimată prin conținutul chimic de oxigen (CCO-Cr);
- Timpul necesar pentru amestecarea fazelor (durata de extracție) are o valoare critică (cca. 2 minute) și depinde de intensitatea contactului între acestea;
- Scăderea debitului specific duce la creșterea randamentului de separare atât în ceea ce privește substanțele extractibile, cât și încărcarea organică exprimată prin CCO-Cr;
- Metoda și instalația experimentală propuse mai sus pot fi folosite în procese de preepurare a apelor reziduale, luând în considerare timpul redus de operare.

III. 4. SEPARAREA COMPONENTELOR ULEIOASE DIN APE IMPURIFICATE

Forța de atracție magnetică este mult amplificată de micșorarea distanței dintre magnet și volumul de fluid magnetic, fiind maximă la suprafața acestuia (Fig.III.11).

Astfel, la separatorul tambur, ca urmare a modului constructiv (implicând grosimea peretelui tamburului, interstițiul pentru rotația magnetului etc) această distanță a fost de cca. 7 mm.

În cazul separatorului clopot construit cu ajutorul magnetului inelar se utilizează doar suprafața interioară a magnetului, cu efecte limitative determinate de volumul spațiului și mărimea suprafeței de contact.

Prin aducerea în contact direct a magnetului și emulsiei cu conținut de fluid magnetic se creează posibilitatea dezvoltării forței maxime de atracție în straturile de lichid

care vin în contact cu întreaga suprafață a magnetului (interioară, exterioară, frontală) și astfel, picăturile de fluid magnetic sunt supuse coalescenței intense formând o zonă în jurul corpului magnetului. După cum s-a văzut și în Fig. III. 4, cantitatea de fluid magnetic atrasă de magnet este mult amplificată în cazul în care magnetul este imersat în mediul apos datorită forței arhimedice ce ia naștere.

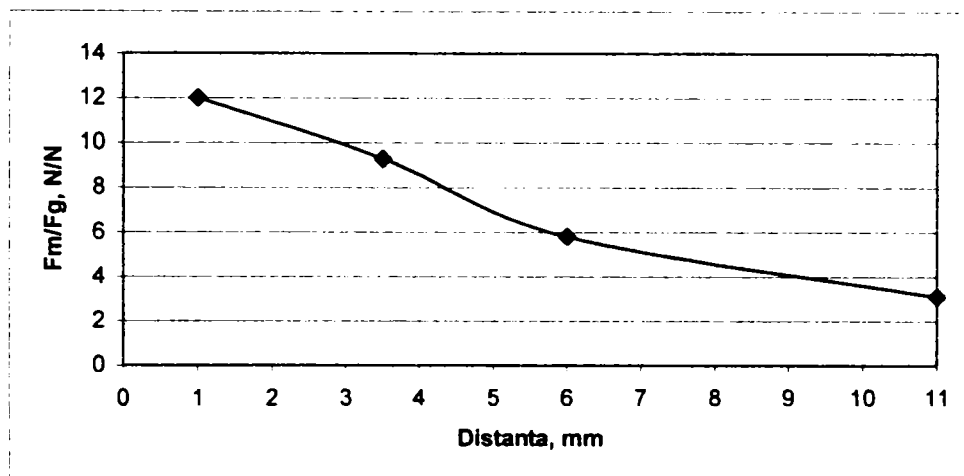


Fig. III. 11. Dependența forței relative de atracție funcție de distanța față de magnet (FMP- 20 mT; câmp magnetic – 160 mT)

Dezavantajul principal al acestui principiu constă în dificultatea îndepărtării directe a fluidului colectat, tocmai datorită acestei forțe de atracție. Luând în considerare valoarea forței, respectiv presiunii, s-a considerat posibilă desprinderea și evacuarea fluidului magnetic colectat prin aspirare cu o presiune mai mare decât presiunea magnetică dezvoltată.

Câmpul magnetic aplicat din exterior interacționează cu fluidul magnetic și determină apariția unei presiuni magnetice P_m în stratul de fluid, (relația III. 7), care reprezintă un nou termen în ecuația Bernoulli, (relația III. 8) [24]:

$$P_m = -\mu_0 \cdot \int_0^H M \cdot dH \quad [\text{Pa}] \quad (\text{III. 7.})$$

$$P + \rho \frac{w^2}{2} + \rho \cdot g \cdot h - \mu_0 \cdot \int_0^H M \cdot dH = ct \quad [\text{Pa}] \quad (\text{III. 8.})$$

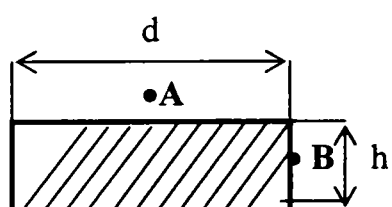
unde: μ_0 – permeabilitatea mediului; \mathbf{M} – magnetizația ferofluidului; \mathbf{H} - gradientul câmpului magnetic. Se observă că presiunea magnetică este cu atât mai mare cu cât crește intensitatea câmpului magnetic (gradientul acestuia).

În cazul determinărilor experimentale, presiunea magnetică a fost considerată ca reprezentând valoarea minimă necesară aspirării stratului de fluid magnetic colectat de

magnetul permanent în timpul imersiei. Mărimea presiunii magnetice depinzând de concentrația (magnetizația) ferrofluidului și de locul în care se realizează măsurarea (îndepărtarea fluidului) a fost determinată experimental. În Tabelul III. 2 sunt prezentate valorile acestei presiuni, măsurate în câteva poziții caracteristice ale celor 3 forme de magneți permanenți utilizați (Fig. III. 12).

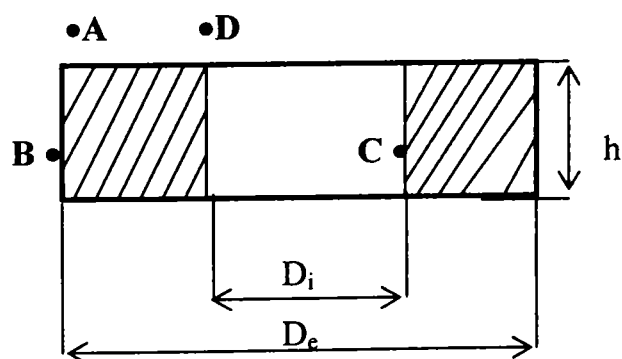
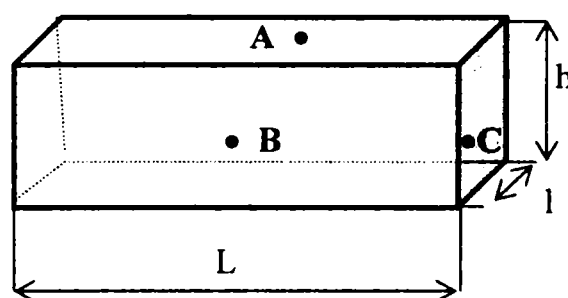
Tabelul III. 2. Presiunea magnetică P_m (Pa) exercitată în diferite poziții ale unor magneți permanenți, $M_S = 17$ mT

Nr.crt.	Tipul magnetului	Dimensiuni caracteristice, mm	Poziția de măsură			
			A	B	C	D
I	Cilindric, $d \times h$	25 x 10	50	40	-	-
II	Paralelipipedic, $L \times l \times h$	50 x 25 x 15	65	50	35	-
III	Inelar, $D_e \times D_i \times h$	130 x 60 x 54	140	75	120	60



I- magnet cilindric

II – magnet paralelipipedic



III – magnet inelar

Fig. III. 12. Tipurile de magneți utilizați și locurile de măsură
I: A- frontal, B- lateral; II: A-suprafața $L \times l$, B- suprafața $L \times h$, C-suprafața $l \times h$;
III: A, D – suprafața frontală pe circumferința exterioară, respectiv interioară, B, C- suprafața laterală exterioară, respectiv interioară

Pe baza acestor considerente a fost imaginată o instalație a cărei schemă constructivă și de circulație pentru un separator cu magnet inelar imersat este prezentată în Fig. III. 13, III. 14 și III. 15.

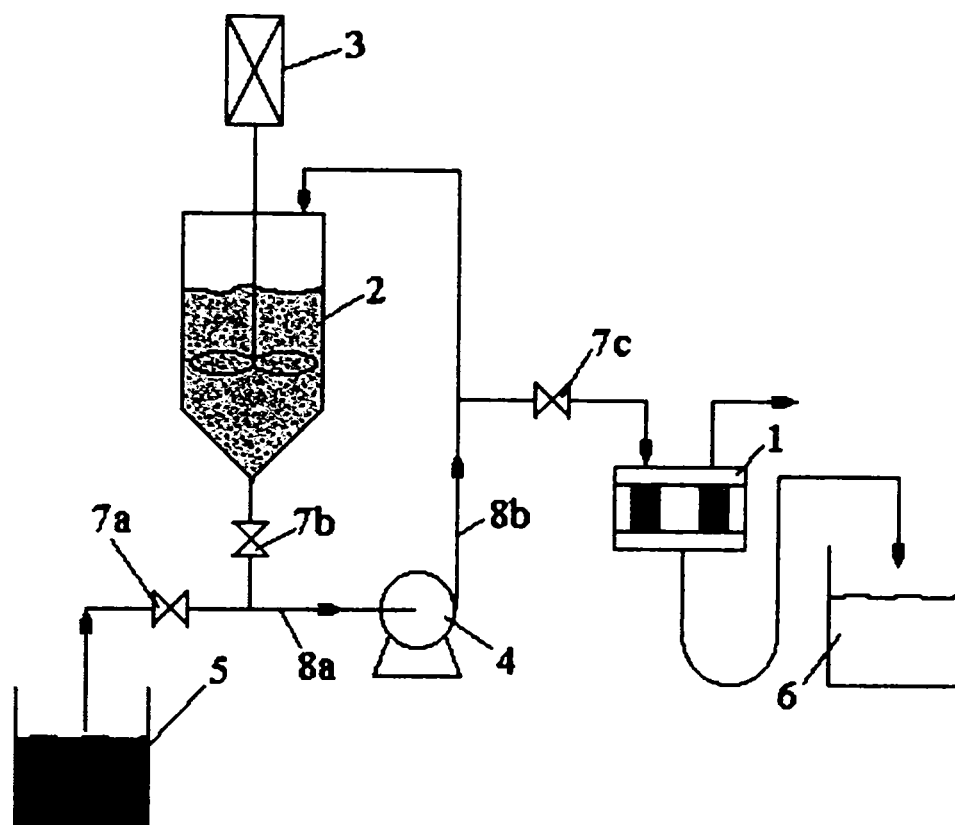


Fig. III. 13. Schema instalației

Părțile componente ale instalației experimentale sunt:

- (1) celula de separare;
- (2) vas de amestecare cu volumul util $V_u = 30$ l;
- (3) agitator cu două rânduri de palete, având diametrul $d = 140$ mm și înălțimea $h = 20$ mm, turație reglabilă;
- (4) ansamblu motor-pompă de recirculare. Pompa centrifugă are debitul volumic maxim de 2.4 m³/h, turație 2900 rot/min și puterea 0.37 kW;
- (5) vas pentru fluid magnetic;
- (6) vas pentru colectarea apei preepurate;
- (7a, b, c) robinete;
- (8a, b) conducte.

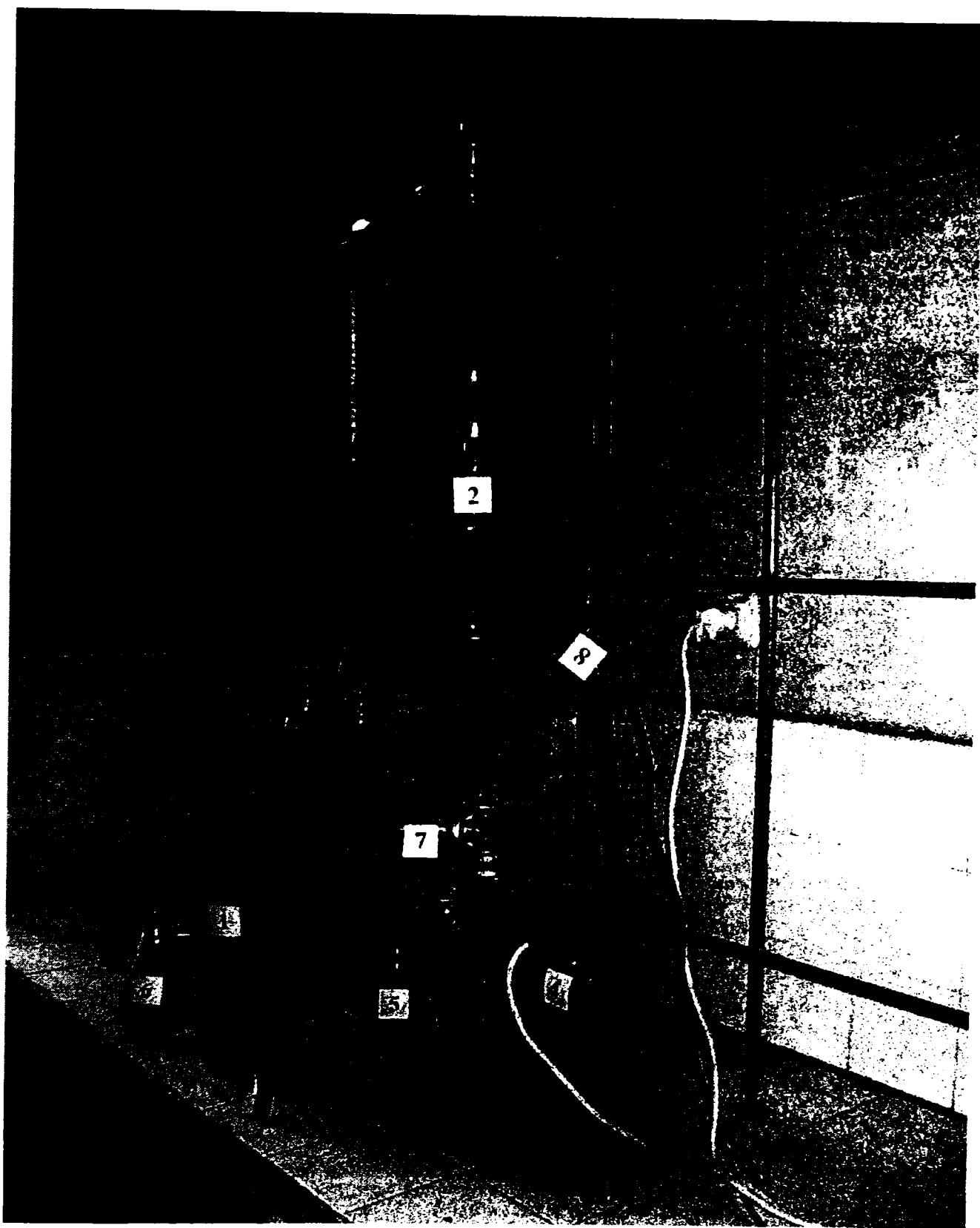


Fig. III. 14. Instalația experimentală

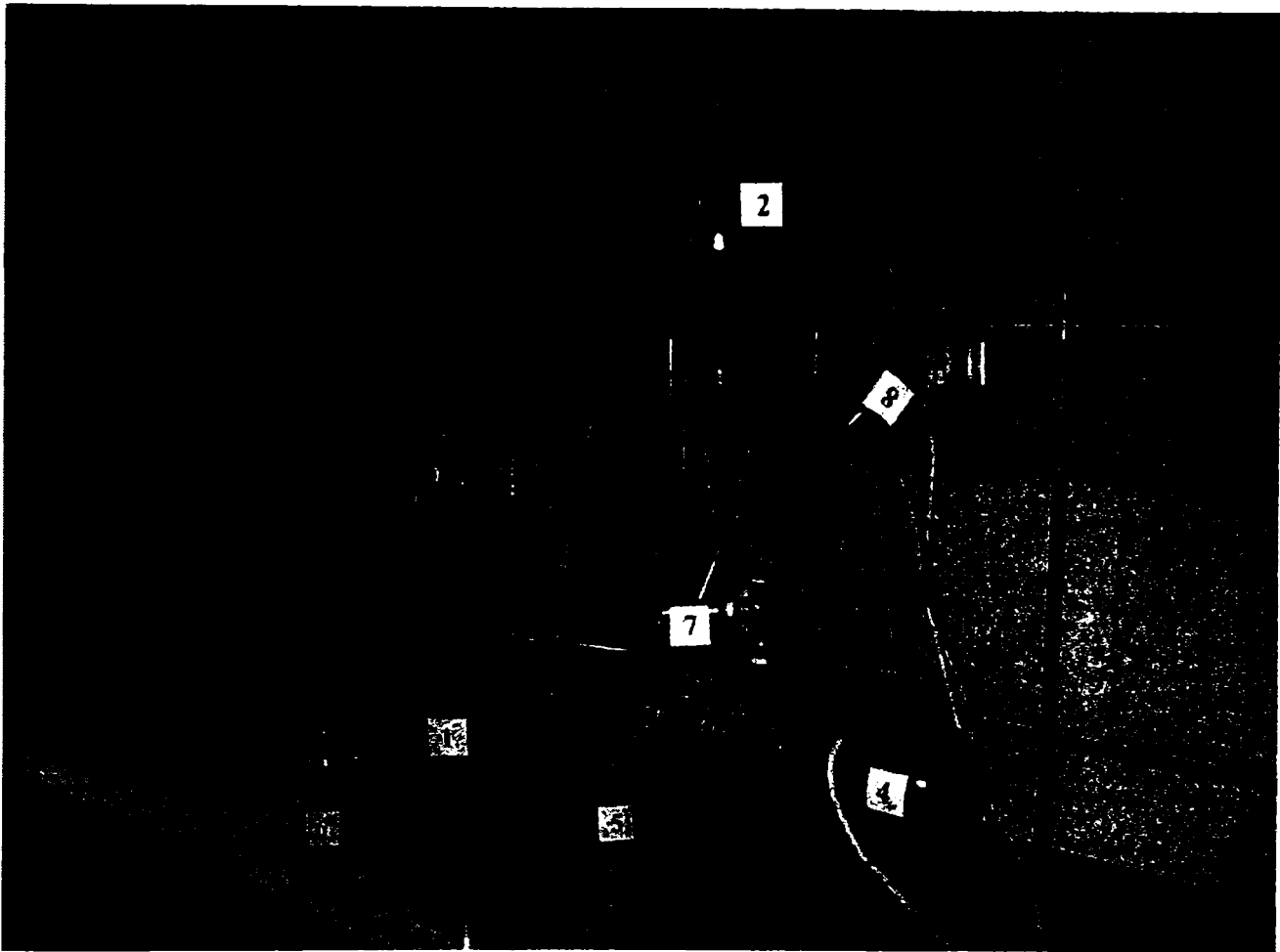


Fig. III. 15. Instalația experimentală

În primă fază se realizează impurificarea apei (sintetic) cu produse petroliere prin introducerea componentelor în vasul de amestecare și agitarea lor intensă. Urmează apoi amestecarea fluidului magnetic, prin aspirarea acestuia din vasul (5) (reglare cu robinetul 7a) și a apei impurificate (conducta 8a, reglare robinetul 7b) direct în pompă și recirculare prin conducta de refulare 8b. Se obține astfel emulsia cu conținut de fluid magnetic. Din conducta de recirculare o parte din emulsie este introdusă în separatorul cu magnet imersat, debitul fiind reglat prin robinetul 7c.

Schema detaliată a separatorului cu magnet inelar imersat este prezentată în Fig. III.16 [271].

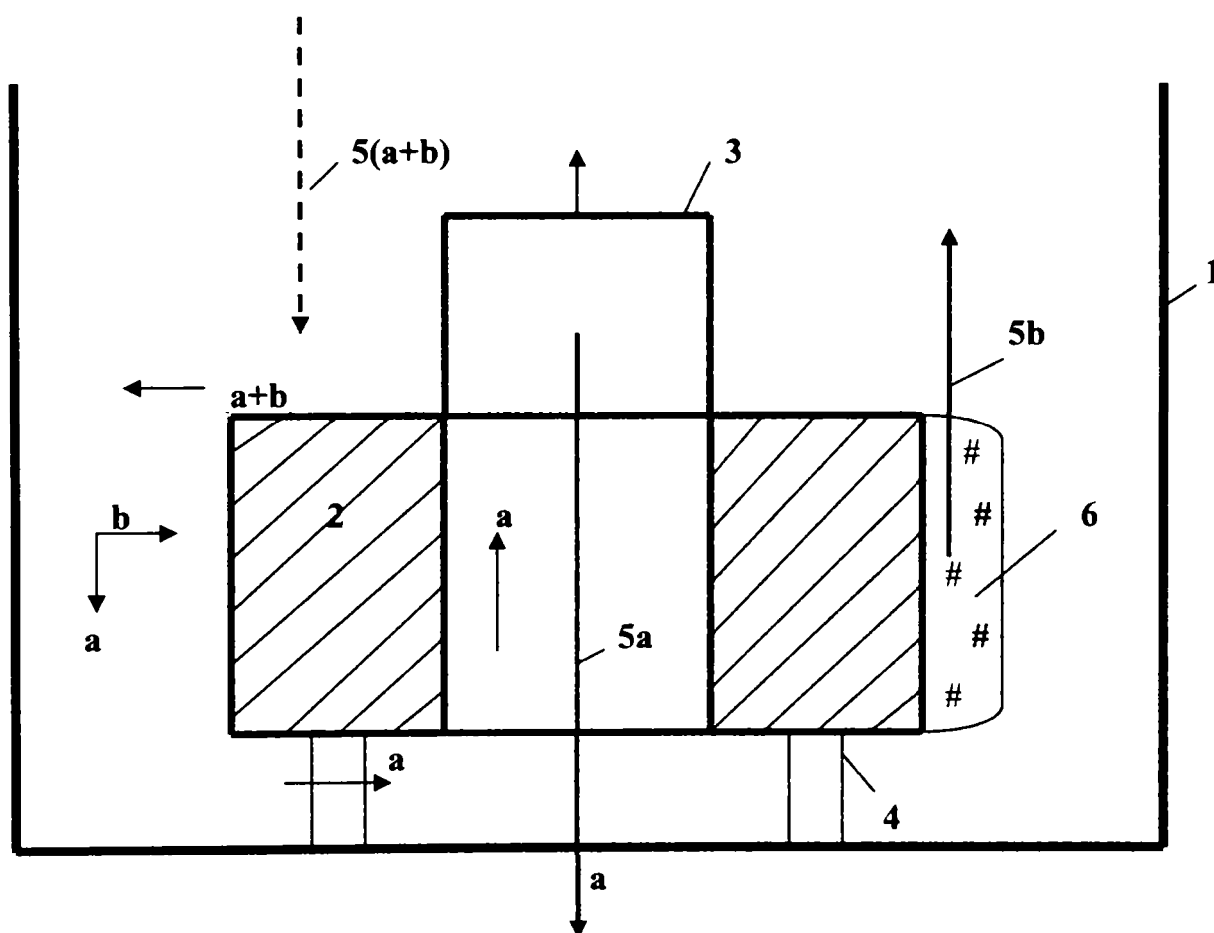


Fig. III. 16. Separator cu magnet inelar imersat

Magnetul inelar (2), având dimensiunile: $D_e = 130$ mm; $D_i = 60$ mm și $H = 54$ mm (paragraful III. 3), este plasat în corpul cilindric (1) al separatorului și sprijinit pe suportii (4), pentru a se permite circulația fazelor și pe porțiunea frontală inferioară a magnetului. Porțiunea inelară a acestuia se continuă, în partea superioară, cu un clopot (3) care are rolul de a direcționa emulsia supusă separării și alimentată prin conducta $5(a+b)$ spre zona inelară dintre magnet și corpul separatorului unde circulă descendent, iar apoi prin dreptul zonei frontale inferioare, după care, faza apoasă separată se colectează în zona interioară a clopotului.

La contactul dintre emulsie și magnet se produce atragerea, pe suprafața frontală și laterală a magnetului inelar, a micropicăturilor din emulsia formată. Durata de staționare este corelată cu debitul emulsiei și secțiunea de curgere. S-a considerat că secțiunea de curgere trebuie să ofere o distanță față de peretele magnetului de maxim 10 mm pentru a avea forța magnetică de atracție suficient de ridicată.

Ferofluidul este colectat sub forma unui strat continuu (6) pe suprafața magnetului și se aspiră prin conducta 5b.

Apa separată urmează traseul 5a, traversează porțiunea frontală inferioară a magnetului și intră în clopot, respectiv în contact cu suprafața interioară a magnetului, pentru îndepărtarea eventualelor urme de ferofluid neseplat. Prin intermediul conductei 5a, apa preepurată este eliminată din corpul separatorului și colectată în vasul (6).

Eficacitatea separatorului cu magnet inelar imersat a fost testată în procesul de extracție a unor componente petroliere din apă cu ajutorul ferofluidelor, în prezența câmpului magnetic.

Prin introducerea fluidului magnetic în apa impurificată cu produse petroliere (0.5 ÷ 2%), sub agitare intensă, se produce diluarea ferofluidului prin dizolvarea în fracțiunea petrolieră, iar sistemul devine emulsionat, urmând ca faza organică să fie separată de faza apoasă prin utilizarea câmpului magnetic. Concentrația fazei organice magnetice, în sistemul apos a fost determinată prin măsurarea efectului fotorezistiv (paragraful II. 3. 3).

Pe baza unei etalonări prealabile, utilizând concentrații c ale componentei uleioase magnetice între 0.5 ÷ 4 ml ferofluid / l apă, s-a determinat dependența $\Delta R = f(c)$, rezultând curba de etalonare din Fig. III. 17. Pe acest interval, ecuația curbei este:

$$\Delta R = 108.8 \cdot c^{1.059}, \quad r^2 = 0.99897$$

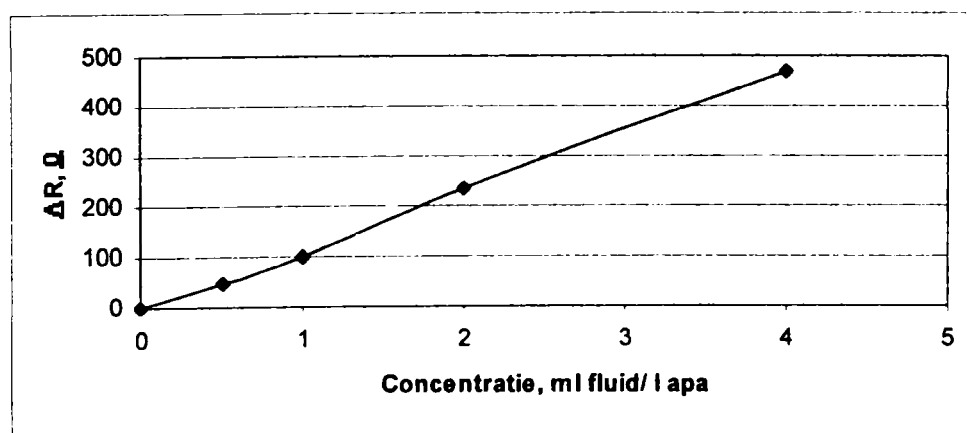


Fig. III. 17. Dependența fotorezistenței de concentrație

În aceste exprimări $\Delta R = R - R_0$, R reprezentând efectul fotorezistiv al sistemului apă cu conținut de fluid magnetic, iar R_0 fiind efectul fotorezistiv al cuvei cu apă, în absența ferofluidului.

Pentru probele utilizate la stabilirea curbei de etalonare a fost determinată încărcarea organică exprimată prin conținutul chimic de oxigen (CCO-Cr). Dependența valorii parametrului CCO-Cr funcție de concentrație este redată în Fig. III. 18, iar dependența valorii fotorezistenței de acest parametru este prezentată în Fig. III. 19.

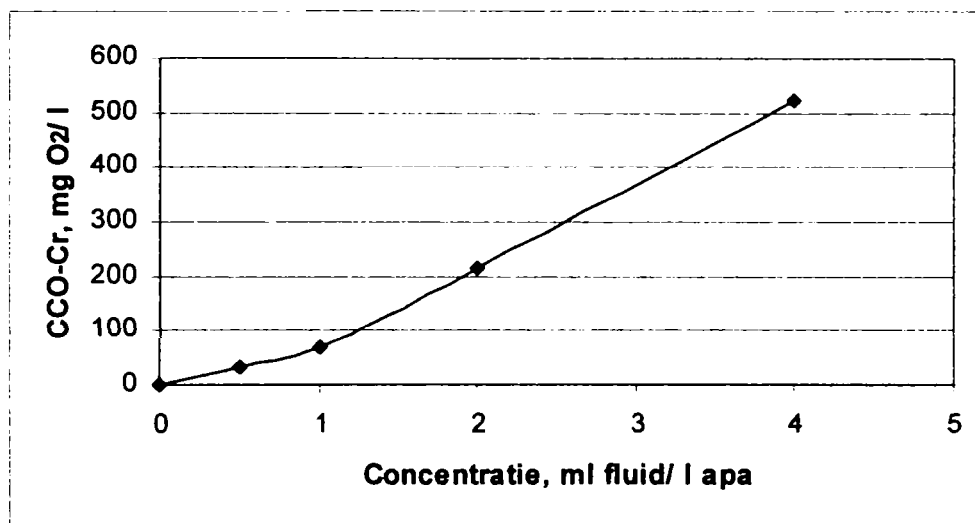


Fig. III. 18. Variația încărcării organice (CCO-Cr) cu concentrația

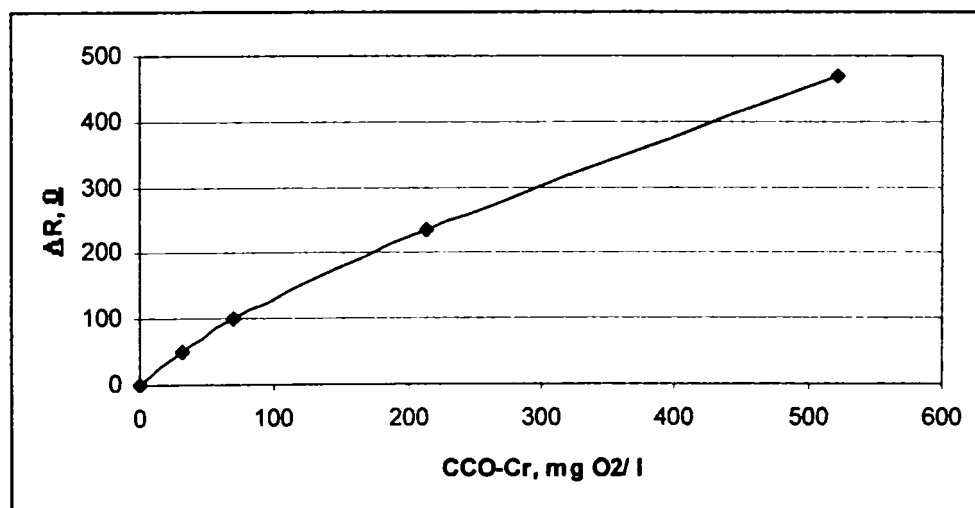


Fig. III. 19. Variația fotorezistenței cu încărcarea organică

Pentru determinarea efectului de separare a magnetului inelar imersat s-a utilizat instalația descrisă în Fig. III. 13, pornind de la apă impurificată, cu conținut de petrol (0.5 ÷ 2%), la care s-a adăugat cantitatea de ferofluid corespunzătoare astfel încât faza uleioasă devenită magnetică să aibă magnetizația de saturație $M_s = 50$ Gs, ceea ce corespunde unui raport $m_{FM} / m_P = 0.1 \div 0.5$. După o agitare intensă de cca. 2 minute, combinată (agitator + pompă de recirculare), emulsia rezultată a fost dirijată prin separator,

cu debite diferite. Fluidul magnetic este reținut în jurul magnetului, iar apa cu grad înaintat de epurare este colectată și analizată.

Pentru sistemul apă impurificată cu petrol (concentrație 1%), tratat cu un volum de ferrofluid determinat (astfel încât magnetizația de saturație finală a acestuia să fie $M_s = 50$ Gs) și trecut prin separator la diferite valori ale debitului specific, s-au obținut probe de apă preepurată cărora li s-a măsurat valoarea fotorezistenței și încărcarea organică (CCO-Cr). Determinările experimentale au fost efectuate la valoarea $\Delta H = 6.9$ T/m a gradientului de câmp magnetic. Astfel, în Fig. III. 20 este redată dependența valorii relative a fotorezistenței ($\Delta R/R$) în funcție de debitul specific de separare definit ca volum de lichid separat în timp, în secțiunea de curgere a separatorului.

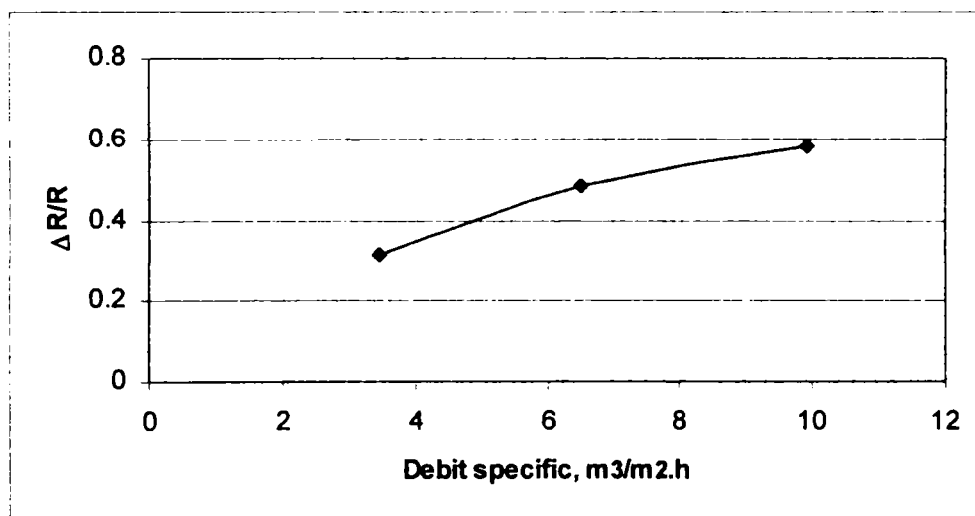


Fig. III. 20. Dependența $\Delta R/R$ funcție de debitul specific

Din determinările experimentale ale valorilor fotorezistenței și curba de etalonare (Fig. III. 17) au fost stabilite concentrațiile fazei uleioase din probele de apă preepurată. Cu ajutorul acestora s-au calculat randamentele de eliminare a fazei organice magnetice $\eta = \frac{c_i - c_f}{c_i} \cdot 100$, în urma trecerii apei impurificate prin separatorul cu magnet imersat (Tabel III. 3). Variația randamentului de separare în funcție de debitul specific este redată în Fig. III. 21.

Tabel III. 3. Concentrațiile finale ale fazei organice și a randamentelor de separare

Debit specific, m ³ /m ² . h	ΔR/R	Concentrația fazei organice, ml/ l apă		Randament η, %
		inițial	final	
3.47	0.316	20	0.67	96.6
6.53	0.485		1.30	93.5
9.92	0.583		1.75	91.2

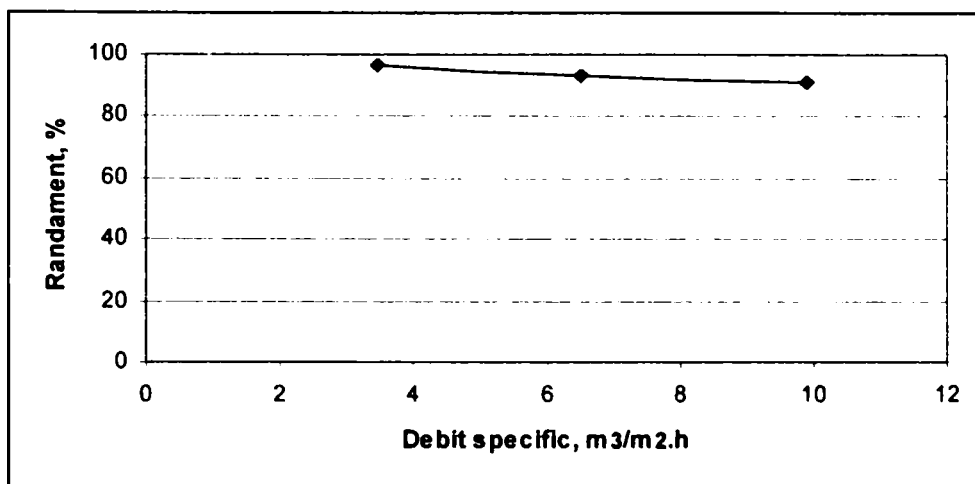


Fig. III. 21. Variația randamentului de eliminare a componentei organice

Se constată că mărirea debitului specific conduce la o separare mai puțin eficientă a componentei organice din sistem. Această concluzie este demonstrată atât de creșterea valorii fotorezistenței datorită transparenței mai reduse a emulsiei (prezența fluidului magnetic) evidențiată în Fig. III. 20 cât și de scăderea randamentului de eliminare (Fig. III.21).

Față de separarea emulsiei în separatorul magnetic, se produce și o separare suplimentară în cuva de măsurare a efectului fotorezistiv datorită câmpului magnetic ce poate acționa asupra probei, ceea ce este echivalent cu un timp suplimentar de staționare în câmp magnetic. Modificarea valorii relative a fotorezistenței funcție de timpul de staționare, pentru diferite debite specifice, este redată în Fig. III. 22.

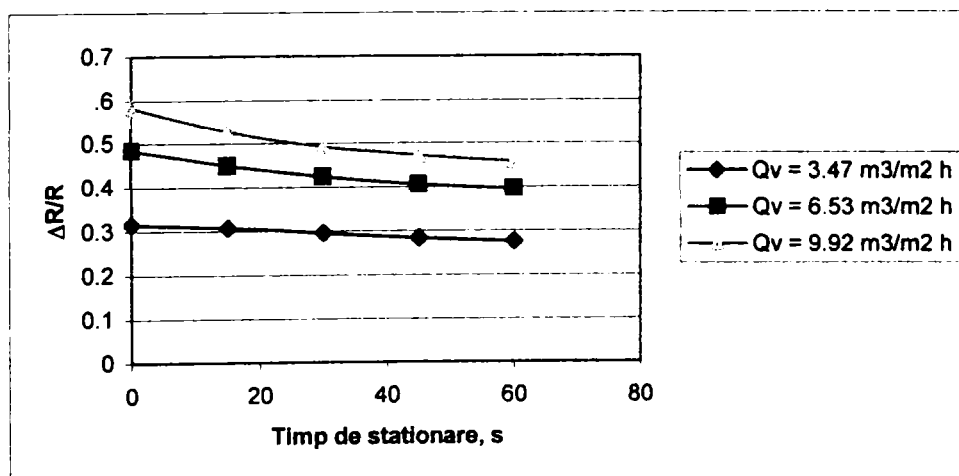


Fig. III. 22. Dependența $\Delta R/R$ funcție de timpul de staționare

Pe această bază, se poate concluziona că prin staționarea probei pe bobină în timpul măsurării fotorezistenței se continuă lent procesul de separare, ceea ce conduce la îmbunătățirea randamentelor de separare.

Variația randamentelor de separare în funcție de timpul de staționare este prezentată în Fig. III. 23.

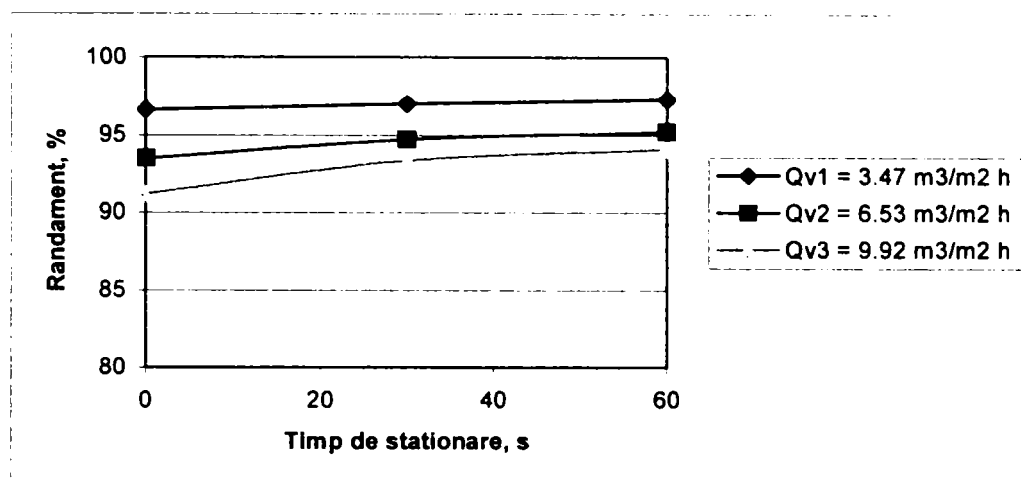


Fig. III. 23. Variația randamentului de separare cu timpul de staționare

Creșterea randamentelor în acest caz ($\Delta\eta_1 = 0.7\%$; $\Delta\eta_2 = 1.7\%$; $\Delta\eta_3 = 2.9\%$) este relativ modestă și nu justifică în toate situațiile prelungirea timpului de separare.

III. 4. 1. Concluzii

- Separatorul cu magneți imersați, realizat într-o variantă semipilot, permite separarea rapidă a componentei uleioase magnetice cu randamente de peste 95%, la debite specifice de curgere mari, cu posibilitatea de recuperare a fazei uleioase și a ferrofluidului;
- Consumul specific de fluid magnetic având magnetizația de saturație $M_s = 400$ Gs, poate fi redus la valori cuprinse între $0.1 \div 0.2$ kg ferrofluid/ kg componentă uleioasă;
- Este recomandabilă utilizarea unor fluide magnetice cu magnetizație de saturație moderată ($M_s = 300 \div 500$ Gs), mai puțin vâscoase, care să se amestece cât mai bine cu componenta uleioasă.

CAP. IV. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

IV. 1. CONCLUZII FINALE

IV. 1. 1. Fluidele magnetice sunt dispersii de particule magnetice subdomenice, stabilizate chimic și dispersate într-un lichid de bază. Componenta magnetică dispersată imprimă proprietățile magnetice, iar lichidul de bază determină proprietățile chimice și fizice ale sistemului. Procesul de stabilizare a particulelor magnetice este necesar deoarece moleculele de stabilizant formează o barieră de potențial care previne aglomerarea acestora și le asigură compatibilizarea cu mediul de dispersie. Majoritatea aplicațiilor curente ale ferrofluidelor se bazează pe posibilitatea de a poziționa și deplasa materialele magnetice prin utilizarea câmpului magnetic, ceea ce permite intensificarea unor procese prin extinderea și amplificarea câmpului de forțe.

IV. 1. 2. 1. Prin metoda coprecipitării magnetitei din săruri fero-ferice, în mediu bazic și stabilizare chimică, au fost preparate fluide magnetice cu magnetizații și lichide de bază diferite, îmbunătățindu-se procesul de obținere.

IV. 1. 2. 2. Pentru ferrofluidele pe bază de petrol a fost stabilită dependența grafică/analitică între concentrația de magnetită, magnetizația de saturație și densitatea acestora. De asemenea, s-au determinat experimental principalele proprietăți fizico-tehnice (tensiunea superficială, forța de atracție magnetică, comportarea reologică).

IV. 1. 2. 3. Printr-un procedeu original s-au caracterizat proprietățile magnetice ale diverselor sorturi de ferrofluide în raport cu fluide și magneți etalon, determinând forța de atracție magnetică specifică (F_m/F_g), presiunea și reținerea specifică pe suprafața magnetului atât în aer cât și imersat în mediu apos (efect arhimedic). A fost pusă în evidență influența magnetizației ferrofluidului și intensității câmpului magnetic aplicat asupra forței de atracție specifică, mărime determinantă în procesele de separare. Câmpul magnetic a fost generat de diferite tipuri de magneți permanenți și electromagneți.

IV. 1. 2. 4. Întrucât în cursul procesului de stabilizare, doar o parte din agentul stabilizant se adsorbe, a fost pusă în evidență prezența stabilizantului neadsorbit (liber). Determinarea oleinei libere a fost efectuată gravimetric, pornind de la faza lichidă rezultată în urma reprecipitării cu acetonă a magnetitei stabilizate, urmată de vaporizarea componentelor volatile din faza lichidă până la greutate constantă ($t = 115^\circ\text{C}$). Efectuând precipitări / extracții repetate nu s-a constatat alterarea proprietăților fluidului magnetic iar cantitatea de oleină liberă a fost net descrescătoare cu numărul de extracții.

IV. 1. 2. 5. Prezența oleinei libere în extract a fost pusă în evidență și cu ajutorul spectroscopiei de IR prin identificarea unei benzi largi de absorbție la 1708.62 cm^{-1} corespunzătoare grupei carbonil din acidul oleic;

IV. 1. 3. Cu ajutorul calorimetriei diferențiale DSC s-au stabilit punctele de topire ale amestecurilor dintre acidul oleic și elaidic de diferite compoziții. Datele experimentale obținute au fost folosite ulterior la construirea curbei de topire-solidificare și calculul ecuației acesteia. Pornind de la diferența între punctele de topire ale celor două componente, prin metoda DSC, s-a determinat temperatura și compoziția eutecticului. Efectul termic corespunzător acestuia se plasează, pentru probele analizate, la valoarea medie $t_{\text{eutectic}} = 1.3 \pm 0.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

IV. 1. 4. În vederea preparării emulsiilor simple, respectiv, multiple s-a procedat la caracterizarea sistemului de agitare. S-au utilizat agitatoare cu două rânduri de palete perforate și înclinate la 45° , decalate la distanțe diferite. A fost studiată influența numărului de șicane spărgătoare de valuri, a vâscozității componentelor și a înălțimii lichidului din vas asupra constantelor c și m din ecuația criterială $Eu = c \cdot Re^{-m}$.

IV.1. 5. 1. Au fost obținute emulsii multiple de tip apă/ulei/apă utilizând ca fază uleioasă (20÷40%) ferofluid, emulgatori lipofili (3÷5%) și hidrofilii (1÷2%). Efectul global al sistemului de emulgatori este redat de balanța hidrofil-lipofilă HLB_{am} calculată cu ecuația Frenkel (II.14).

IV.1. 5. 2. Pe parcursul determinărilor experimentale s-a urmărit influența regimului hidrodinamic, a naturii și concentrației emulgatorului lipofil, a magnetizației ferofluidului, respectiv, a modificării temperaturii și a timpului de conservare, asupra stabilității emulsiilor multiple.

IV.1. 5. 3. Aprecierea cantitativă a stabilității emulsiilor s-a efectuat pe baza studierii comportării reologice și analiza ecuațiilor reologice care au forma generală $\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$. Rezultă astfel comportarea nenevtoniană cu prag inițial al tensiunii de forfecare $\tau_0 \neq 0$ și exponent $n < 1$.

IV.1. 5. 4. Stabilitatea emulsiilor obținute în faza de amestecare necesară în procesele de transfer de masă a fost studiată prin determinarea volumului fazelor separate: fracția de fază apoasă (A) și fracția de fază uleioasă (U) care coexistă cu emulsia (E). Pe această bază s-au construit diagramele de stabilitate care prezintă, în paralel, dependența de timp a parametrilor A și 1-U.

IV.1. 5. 5. Întrucât fluidele magnetice sunt colorate în negru datorită magnetitei, iar ca efect al separării micropicăturilor de ferrofluid sub influența câmpului magnetic sistemul își reduce colorația, s-a realizat aprecierea stabilității emulsiilor cu conținut de ferrofluide prin evaluarea în timp a transparenței sistemului. În acest sens a fost folosită o metodă originală de măsurare a efectului fotorezistiv în funcție de intensitatea câmpului magnetic aplicat. Separarea fazei magnetice conduce la creșterea transparenței fazei apoase și la scăderea valorii fotorezistenței. Variația în timp a valorii acesteia a permis stabilirea efectului cantitativ al stabilității/separării emulsiei, metoda opto-electrică fiind adecvată datorită preciziei și rapidității, permițând comparații între durata de separare gravitațională și cea magnetică.

IV. 1.6.1. S-a studiat comportarea unor separatoare pentru emulsii magnetice, obținute în procesul de extracție a componentelor uleioase din ape impurificate, utilizând ca solvent fluide magnetice pe bază de hidrocarburi. Separarea fazei uleioase magnetice rezultate este selectivă și mult intensificată de prezența și valoarea câmpului magnetic.

IV. 1. 6. 2. Separatoarele au fost construite pe bază de magneți permanenți încorporați fiind realizate și experimentate următoarele tipuri: tambur rotativ cu magneți paralelipipedici, separator clopot cu magnet inelar, separator tip cuvă cu magnet imersat.

IV. 1. 6. 3. În cazul separatorului tip tambur rotativ s-a determinat reținerea specifică a magneților funcție de magnetizația ferrofluidului, debit și grosimea stratului de fluid colectat. Capacitatea de separare este influențată de concentrația (magnetizația) fluidului magnetic, dimensiunile canalului inelar prin care circulă emulsia și viteza acesteia, turația tamburului, stabilindu-se relația de calcul a capacității de separare (III.5).

IV. 1. 6. 4. Separarea emulsiilor ferrofluid/apă impurificată cu ajutorul separatorului tip clopot, a luat în considerare influența timpului de extracție, a raportului între faze și a vitezei de curgere prin zona magnetică. Gradul de separare a fost exprimat prin cantitatea de ferrofluid colectată, concentrația acestuia și parametri specifici ai apei preepurate: consumul chimic de oxigen (metoda cu bicromat – CCO-Cr), conținutul de substanțe extractibile în eter de petrol.

IV. 1. 6. 5. Separatorul cu magneți imersați, realizat într-o variantă semipilot, permite separarea rapidă a componentei uleioase magnetice cu randamente de peste 95%, la debite specifice de curgere mari, cu posibilitatea de recuperare a fazei uleioase și a ferrofluidului. Eficacitatea separării s-a apreciat prin cantitatea de fază uleioasă colectată, măsurarea valorii fotorezistenței și a încărcării organice pentru faza apoasă.

IV. 2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

IV. 2. 1. Au fost preparate fluidele magnetice necesare programului experimental având magnetizații și lichide de bază diferite. În procesul de obținere au fost elucidate următoarele aspecte:

IV. 2. 1. 1. Determinarea concentrației sărurilor ionilor impurificatori prin extracție (spălare), în funcție de numărul operațiilor efectuate;

IV. 2. 1. 2. Utilizarea amestecului acid oleic/acid elaidic ca agent de stabilizare și caracterizarea stabilității fluidelor magnetice obținute în funcție de compoziția acestuia;

IV. 2. 1. 3. Stabilirea, prin metoda calorimetriei diferențiale DSC, a diagramei de echilibru lichid-solid și a ecuației analitice $t = 93.3 \cdot x^{0.264} - 43.8$ (I.33) pentru sistemul acid oleic/acid elaidic;

IV. 2. 1. 4. Caracterizarea fluidelor magnetice obținute prin forța de atracție magnetică specifică, utilizând o metodă originală bazată atât pe magneți permanenți etalon cât și pe electromagneți cu alimentare electrică reglabilă;

IV. 2. 2. Pentru a imprima proprietăți magnetice unor emulsii tip A/U și A/U/A cu utilizări potențiale în tehnica farmaceutică și ca medii de cultură în biologie, s-au folosit fluide magnetice pe bază de ulei de parafină, petrol în calitate de componente uleioase. Stabilitatea emulsiilor preparate a fost apreciată prin compararea ecuațiilor reologice determinate în funcție de compoziție, condițiile de lucru și conservarea în timp. În aceste emulsii a fost posibilă introducerea unor componente atât în faza uleioasă (magnetită stabilizată chimic) cât și în cea apoasă (zaharoză, vitamine, stimulatori de creștere, corectori de pH);

IV. 2. 3. A fost concepută și testată o metodă originală pentru aprecierea stabilității, în câmp magnetic, a emulsiilor cu conținut de ferrofluide, bazată pe creșterea transparenței emulsiei prin separarea componentei magnetice (cu magnetizația M) sub acțiunea câmpului magnetic (cu intensitatea ΔH), sesizată de o fotorezistență plasată în opoziție cu sursa de lumină. Comparativ cu câmpul gravitațional, separarea în câmp magnetic este mult intensificată: $\frac{\tau_g}{\tau_m} = 1 + K \cdot \Delta H^a \cdot M^b$ (II. 18), valorile K , a și b fiind determinate pentru situații concrete;

IV. 2. 4. S-a extins utilizarea câmpului de forțe în procesul de separare, prin includerea forțelor magnetice de atracție dintre componenta magnetică a ferrofluidelor și câmpul magnetic aplicat. În acest caz, echilibrul de forțe (presiuni) este redat de ecuația lui Bernoulli completată (III. 8) ce stă la baza unei metode de intensificare a procesului de separare a componentelor uleioase miscibile cu fluide magnetice.

IV. 2. 5. Procedul de separare prin extracție a fost aplicat unor ape impurificate cu componente uleioase (fracțiuni petroliere, uleiuri minerale/vegetale) și constă în miscibilitatea acestora cu fluidul magnetic introdus, urmată de separarea fazei uleioase căreia i-au fost imprimate astfel proprietăți magnetice. Rezultă în acest mod o preepurare destul de avansată și rapidă a fazei apoase cu posibilitatea recuperării ulterioare a componentei uleioase și a celei magnetice.

IV. 2. 6. Au fost concepute, realizate și testate trei tipuri de separatoare cu magneți permanenți, fiși sau rotativi, cu ajutorul cărora s-au făcut experimentări asupra procesului de recuperare prin extracție a componentelor uleioase din apele impurificate. În instalația semipilot, în care au fost incluse aceste separatoare, s-au obținut randamente de recuperare a fracțiunilor uleioase de peste 95%, iar timpul de operare a fost redus considerabil.

BIBLIOGRAFIE

1. Lee H.S., Nakatani I., "On the chemical stability of iron-nitride magnetic fluids in an atmosphere", Proceedings of the 8th International Conference on Magnetic Fluids, ICMF-8, Timișoara, 1998, p. 32.
2. Nakatani I., Hijikata M., Ozawa K., *J.Magn.Magn.Mater.* **122** (1993) 10-14.
3. Rivas J., Lopez Quintela M.A., Bonome M.G., Duro R.J., Greneche J.M., *J.Magn.Magn.Mater.* **122** (1993) 1-5.
4. Taketomi S., Ozaki Y., Kawasaki K., Yuasa S., Miyajima H., *J.Magn.Magn.Mater.* **122** (1993) 6-9.
5. Charles S.W., *Romanian Reports in Physics* **47** 3-5 (1995) 249.
6. Rosensweig R.E., "Ferrohydrodynamics", Dover Publications, Inc. Mineola, New York, 1997.
7. *** Documentație de omologare – Fluide magnetice pe bază de diesteri, IPTV Timișoara, 1981.
8. Bica D., Minea R., Patent RO 93109 (1987).
9. Bica D., Minea R., Brevet RO 93162 (1987).
10. Blums E., Cebers A., Maiorov M.M., "Magnetic Fluids", Walter de Gruyter Berlin, New York, 1997.
11. Luca E., Călugăru Gh., Bădescu R., Cotae C., Bădescu V., "Ferofluidele și aplicațiile lor în industrie", Ed. Tehnică, București, 1978.
12. Pode V., "Agenți purtători de căldură", Ed. Eurobit, 1999.
13. Ripan R., Ceteanu I., "Chimia metalelor", vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969.
14. Nakatani I., *J. Magn. Magn. Mater.* **85** 11-13 (1990).
15. Bica I., *Romanian Reports in Physics* **47** 3-5 (1995) 273.
16. Bica I., *J.Magn.Magn.Mater.* **257** (2003) 119.
17. Bica I., Mușcutariu I., *Magnitnaya Gidrodinamika* **33** 4 (1997) 429.
18. Butter K., Philipse A.P., Vroege G.J., *J.Magn.Magn.Mater.* **252** (2002) 1.
19. Lambrick D.B., Harris N.J., Russell G.J., Hoon S.R., Kilner M., *IEEE Transactions on Magnetics MAG-* **21** 5 (1985) 1891 în CA 104, 27711k, (1986).
20. Lambrick D.B., Mason N., Hoon S.R., Kilner M., *J. Magn.Magn.Mater.* **65** (1987) 257 în CA 106, 226155y, (1987).
21. Shafi K.V.P.M., Wize S., Prozorov T., Gedanken A., *Thin Solid Films* **318** (1998) 38.
22. Suslick K.S., Fang M., Hyeon T., *J. Am.Chem.Soc.* **118** (1996) 11960.
23. Fedonenko A.I., Smirnov V.I., *Magn.Gidrodin.* **4** 49(1983) în CA 100, 74577y, (1984).
24. Fedonenko A.I., *Magn.Gidrodin.* **2** (1983) 131 în CA 99, 81313y, (1983).
25. Falk R.B., US Patent, 3.156.650, (1964).
26. Ying T-Y., Yiaccoumi S., Tsouris C., *Journal of Dispersion Science and Technology* **23** 4 569, publicat Online 28.08.2002.
27. Berkowitz A.E., Walter J.L., *J.Magn.Magn.Mater.* **39** 1-2 (1983) 75.
28. Yamamoto H., Kanno T., Nakatani I., *J.Magn.Magn.Mater.* **122** (1993) 15-18.
29. Nakatani I., Furubayashi T., Takahashi T., *J. Magn. Magn. Mater.* **65** (1987) 261, în CA 106, 226156z, (1987).
30. Tasaki A., Sargusa N., Oda M., *IEEE Transactions on Magnetics MAG-19* 5 (1983) 1637.
31. Wang C.Y., Zhu G.M., Chen Z.Y., Lin Z.G., *Materials Research Bulletin* **37** 15 (2002) 2525-2529.
32. Takagi K., Nakagawa Y., Patent japonez, 176.926 (1985) în CA 104, 21398s, (1986).

33. Takagi K., Nakagawa Y., Patent japonez, 176.927 (1985) în CA 104, 21399t, (1986).
34. Zhou F., Zhang G., Jin X., *Huazhong Gongxueyuan Xuebao* 11 1 (1983) 97 în CA 99, 81378y, (1983).
35. Sharp Corp., Patent japonez, 63.795 (1983) în CA 99, 142890h, (1983).
36. Matsumoto Y., Patent japonez, 89.802 (1983) în CA 99, 168286r, (1983).
37. Nakatani I., Furubayashi T., Patent japonez, 112.306 (1986) în CA 106, 11789x, (1987).
38. Kushibiki N., Kai T., Matsuyama H., Patent japonez, 74.304 (1986) în CA 105, 143692z, (1986).
39. Sugano T., Patent japonez, 64.330 (1986) în CA 105, 26526n, (1986).
40. Pereira de Abreu Filho P., Pinheiro E.A., Galembeck F., Labaki L.C., *React. Solids* 3 3 (1987) 241.
41. Matagawa K., Shimoizaka J., Patent japonez, 70.975 (1978) în CA 89, 21747g, (1978).
42. Toiho Industries Co., Ltd., Patent japonez, 180.409 (1982) în CA 98, 145859z, (1983).
43. Fujita T., Shimoizaka J., *Nippon Kagaku Kaishi* 6 (1984) 879 în CA 101, 58257j, (1984).
44. Rosensweig R.E., US Patent, 3.917.538 (1975).
45. Lopez-Perez J.A., Lopez-Quintela M.A., Mira J., Rivas J., *IEEE Transactions on Magnetics* 33 5 (1997) 4359.
46. Lee K.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., *IEEE Transactions on Magnetics* 28 5 (1992) 3180.
47. Kaczmarek W.A., Ninham B.W., *IEEE Transactions on Magnetics* 30 2 (1994) 732.
48. Niznansky D., Rehspringer J.L., Drillon M., *IEEE Transactions on Magnetics* 30 2 (1994) 821.
49. van Ewijk G.A., Vroege G.J., Philipse A.P., *J.Magn.Magn.Mater.*201 1-3 (1999) 31-33.
50. Donselaar L.N., "Silica-magnetite colloids and magnetic fluids: Synthesis and particle interactions", Teză de doctorat, Universitatea Utrecht, 1998.
51. Butterworth M D., Illum L., Davis S.S., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 179 1 (2001) 93-102.
52. Ma M., Zhang Y., Yu W., Shen H., Zhang H., Gu N., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 212 2-3 (2003) 219-226.
53. Atarashi T., Kim Y.S., Fujita T., Nakatsuka K., "Synthesis of Ethylene Glycol based Magnetic Fluid using Silica-coated Iron Particle", Proceedings of the 8th International Conference on Magnetic Fluids, ICMF-8, Timișoara, 1998, p.19.
54. Bee A., Massart R., Neveu S., *J.Magn.Magn.Mater.*149 (1995) 6-9.
55. Hoffmann D., Landfester K., Antonietti M., *Magnetohydrodynamics* 37 3 (2001) 217.
56. Yao Y.D., "Magnetic field induced optical transmission study in a ferrofluid of magnetite coated with polystyrene", Proceedings of the 8th International Conference on Magnetic Fluids, ICMF-8, Timișoara, 1998, p. 88.
57. Mendelovici E., Yariv S., *Thermochimica Acta* 36 1 (1980) 25-38.
58. Fan R., Chen X.H., Gui Z., Liu L., Chen Z.Y., *Materials Research Bulletin* 36 3-4 (2001) 497-502.
59. Kholam Y.B., Dhage S.R., Potdar H.S., Deshpande S.B., Bakare P.P., Kulkarni S.D., Date S.K., *Materials Letters* 56 4 (2002) 571-577.
60. Dumazet-Bonnamour I., Le Perchec P., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173 1-3 (2000) 61-71.
61. Kimata M., Nakagawa D., Hasegawa M., *Powder Technology* 132 2-3 (2003) 112-118.

62. Xin H., Wang S., Qian Z., *Materials Letters* **33** 1-2 (1997) 113-116.
63. Sesigur H., Acma E., Addemir O., Tekin A., *Materials Research Bulletin* **31** 12 (1996) 1573-1579.
64. Yitai Q., Yi X., Chuan H., Jing L., Zuyao C., *Materials Research Bulletin* **29** 9 (1994) 953-957.
65. Lee J., Isobe T., Senna M., *Journal of Colloid and Interface Science* **177** 2 (1996) 490-494.
66. Minea R., Gabor D., Gabor L., "Studiul reologic al unor lichide magnetice pe bază de ferite mixte", Seminarul național de inginerie chimică, Timișoara, 1996, p.37.
67. Moumen N., Veillet P., Pileni M.P., *J.Magn.Magn.Mater.* **149** (1995) 67-71.
68. Mehta R.V., Goyal P.S., Dasannacharya B.A., Upadhyay R.V., Aswal V.K., Sutariya G.M., *J.Magn.Magn.Mater.* **149** (1995) 47-49.
69. Massart R., Dubois E., Cabuil V., Hasmonay E., *J.Magn.Magn.Mater.* **149** (1995) 1-5.
70. de Gans B.J., Blom C., Mellema J., Philipse A.P., *J.Magn.Magn.Mater.* **201** 1-3 (1999) 11-13.
71. Rosensweig R.E., *Chemical Engineering Progress*, april 1989, 53-61.
72. Mendenhall G.D., Geng Y., Hwang J., *Journal of Colloid and Interface Science* **184** (1996) 519.
73. Jun Lin Y., Wang L., Lin J.G., Huang Y.Y., Chiu W-Y., *Synthetic Metals* **135-136** (2003) 769-770.
74. Shen L., Stachowiak A., Hatton T.A., Laibinis P.E., *Langmuir* **16** 25 (2000) 9907.
75. Shen L., Stachowiak A., Fateen S-E.K., Laibinis P.E., Hatton T.A., *Langmuir* **17** 2 (2001) 288.
76. Chatterjee J., Haik Y., Chen C.-J., *Journal of Dispersion Science and Technology* **23** 4 563, publicat Online 28.08.2002.
77. Deng Y., Wang L., Yang W., Fu S., Elaissari A., *J.Magn.Magn.Mater.* **257** 1 (2003) 69-78.
78. Bica D., Vekas L., Rașa M., *J.Magn.Magn.Mater.* **252** (2002) 10.
79. Fujita T., Miyazaki T., Nishiyama H., Jeyadevan B., *J.Magn.Magn.Mater.* **201** 1-3 (1999) 14-17.
80. Bica D., *Romanian Reports in Physics* **47** 3-5 (1995) 265.
81. Shen L., Laibinis P.E., Hatton T.A., *Langmuir* **15** 2 (1999) 447.
82. Embs J., Muler H.W., Krill C.E., Meyer F., Natter H., Muler B., Wiegand S., Luke M., Hempelmann R., Knorr K., *Magnetohydrodynamics* **37** 3 (2001) 222.
83. Davies K.J., Wells S., Charles S.W., *J.Magn.Magn.Mater.* **122** (1993) 24-28.
84. Rheinlander T., Priester T., Thommes M., *J.Magn.Magn.Mater.* **256** (2003) 252-261.
85. Seifert A., Buske N., *J.Magn.Magn.Mater.* **122** (1993) 115.
86. Gogosov V.V., Gorbunov A.V., Tsurikov S.N., Usanov A.A., Vinogradov A.N., *J.Magn.Magn.Mater.* **122** (1993) 70.
87. Rașa M., *Eur. Phys. J. E* **2** (2000) 265.
88. Vekas L., Rașa M., Bica D., *Journal of Colloid and Interface Science* **231** (2000) 247.
89. *** Documentație de omologare – Fluide magnetice pe bază de ulei mineral, IPTV Timișoara, 1981.
90. Petrea I.C., Ionescu L.M., Fizica elastomerilor – Reologie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
91. Daubert T.E., Danner R.P., Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals, Taylor& Francis, 1995.
92. Lesnikovich A.I., Shunkevich T.M., Naumenko V.N., Vorobyova S.A., Baykov M.V., *J.Magn.Magn.Mater.* **85** (1990) 14.
93. Montagne F., Mondain-Monval O., Pichot C., Mozzanega H., Elaissari A., *J.Magn.Magn.Mater.* **250** (2002) 302-312.

94. Kagon I., Rykov V.G., *Magn.Gidrodin.* **4** 137 (1985) în CA 104, 116450s, (1986).
95. Dababneh M.S., Ayoub N.Y., Odeh I., Laham N.M., *J.Magn.Magn.Mater.* **125** (1993) 34-38.
96. Safonenko O.K., Reks A.G., Volkova N.E., *J.Magn.Magn. Mater.* **122** (1993) 19-23.
97. Temmer J., Gropşian Z., Minea R., “*Studii asupra caracteristicilor fizice ale unor ferrofluide*”, Primul simpozion de materiale magnetice, Bucureşti, 1979.
98. Shimoizaka J., Nakatsuka K., *Funtai Oyobi Funmatsuyakin* **24** 4 (1977) 118 în CA 88, 162763v, (1978).
99. Lehlooh A.F., Mahmood S., Abu-Aljarayesh I., *J.Magn.Magn.Mater.* **136** (1994) 143.
100. Vekas L., Bica D., Gheorghe D., Potencz I., Raşa M., *J.Magn.Magn.Mater.* **201** 1-3 (1999) 159-162.
101. Gropşian Z., Minea R., Temmer J., *Bul. Ştiinţific şi tehnic al IPTVT* **25** 39 (1980).
102. Schott M., Vekas L., Bica D., *Romanian Reports in Physics* **47** 3-5 (1995) 411.
103. Kamiyama S., Koike K., Wang Z.-S., *Nippon Kikai Gakkai* **52** 484 (1986) 3947, în CA 106, 198449b, (1987).
104. Pshenichnikov A.F., Gilyov V.G., “*Physical Properties of Highly Concentrated Magnetic Fluids*”, Proceedings of the 8th International Conference on Magnetic Fluids, ICMF-8, Timişoara, 1998, p.77.
105. Odenbach S., Stork H., *J.Magn.Magn.Mater.* **183** 1-2 (1998) 188-194.
106. Kamiyama S., Koike K., Wang Z.-S., *JSME Int. J.* **30** 263 (1987) 761.
107. Grants A., Irbitis A., Kronkalns G., Maiorov M.M., *J.Magn.Magn.Mater.* **85** (1990) 129.
108. Mehta R.V., Prabhakaran P., Patel H.I., *J.Magn.Magn.Mater.* **39** (1983) 35.
109. Nakatsuka K., *J.Magn.Magn. Mater.* **122** (1993) 387.
110. ***, “*Catalog de ferrofluide*”, Institutul Politehnic “Traian Vuia” Timişoara, 1982.
111. Mitsuya Y., Tomita K., Hosoya M., *J.Magn.Magn. Mater.* **122** (1993) 420.
112. Anton I., De Sabata I., Vekas L., Potencz I., “*Etanşări cu fluid magnetic. Aspecte fundamentale*” Conf. Maşini hidraulice şi hidrodinamică- IPT, 1985, p.117.
113. Vislovich A.N., Medvedev V.F., Dmitrichenko A., *J.Magn.Magn. Mater.* **122** (1993) 411.
114. Mitsuya Y., Abe T., Matsunaga S., *J.Magn.Magn. Mater.* **122** (1993) 415.
115. Potencz I., Fabian S., Suci E., Marton S., Kappel W., Balint M., Giula G., “*Realizarea şi experimentarea unor modele şi prototipuri de etanşări magnetice*”, Conf. Maşini hidraulice şi hidrodinamică- IPT, 1985, p.131.
116. Potencz I., Vekas L., Suci E., “*Aplicarea etanşărilor magnetofluidice în tehnica vidului*”, Conf. Maşini hidraulice şi hidrodinamică- IPT, 1985, p.135.
117. Matoussevitch N., Prokhorenko P.P., Buske N., “*Magnetic liquids for high-vacuum equipment*”, ICMF-8, Timişoara, 1998, p.160.
118. Ahlers H., “*Magnetic fluid lubricants for precise electromechanical drives*”, ICMF-8, Timişoara, 1998, p.386.
119. Bashtovoi, V., Kabachnikov, D., Kolobov, A., Samoylov, V., Vikoulenkov, A., “*Research of dynamics of magnetic fluid dynamic absorber*”, ICMF-9, Bremen, 2001.
120. Raj K., Moskowitz B., Casciar R., *J.Magn.Magn. Mater.* **149** (1995) 174.
121. Anton I., De Sabata I., Vekas L., “*Aplicaţii ale fluidelor magnetice în domeniul aparatelor de măsură, tractoarelor şi senzorilor*”, Conf. Maşini hidraulice şi hidrodinamică- IPT, 1985, p.141.

122. Potencz I., Suciu E., Vekas L., “*Traductoare magnetofluidice de presiune*”, Conf. Mașini hidraulice și hidrodinamică- IPT, 1985, p.151.
123. Potencz I., Broștean L., *Romanian Reports in Physics* **47** (1995) 493.
124. Piso M., Minți H., Aciu A., Popovici L., ș.a., “*Traductoare de accelerație și vibrații cu fluid magnetic*”, Conf. Mașini hidraulice și hidrodinamică- IPT, 1985, p.155.
125. Stanci A., Iușan V., “*Magneto-fluidic sensor for mineral quality control in preparation processes*”, ICMF-8, Timișoara, 1998, p.395.
126. Iușan V., Mureșan N., Popescu G., “*Studiu experimental al efectului fenomenelor de interfață asupra separării siliciului din minereuri granulate cu ajutorul fluidelor magnetice*”, Conf. Mașini hidraulice și hidrodinamică- IPT, 1985, p.105.
127. Potencz, I., Ilie, P., Minea, R., Renț, S., Suciu, E., ș.a., “*Separarea magneto-fluidică a unor amestecuri neferoase*”, Conf. Mașini hidraulice și hidrodinamică- IPT, 1985, p.111.
128. Shimoiizaka J., Nakatsuka K., Fujita T., Kounosu A., *IEEE Transactions on Magnetics Mag-16* **2** (1980).
129. Iușan V., Hadgia S., Mureșan N., *Romanian Reports in Physics* **47** (1995) 431.
130. Anton I., De Sabata I., Ilie P., Potencz I., Renț S., Minea R., Vekas L., “*Aspecte fundamentale ale aplicării metodei de separare magneto-fluidică la concentrarea amestecurilor neferoase*”, Conf. Mașini hidraulice și hidrodinamică, IPT, (1985), p.71
131. Anton I., Gropșian Z., Paraschiv I., Minea R., ș.a., Patent RO 103720 (1993).
132. Aihara T., Kim J.K., Okuyama K., Lasek A., *J.Magn.Magn. Mater.* **122** (1993) 297.
133. Umehara N., Hayashi T., Kato K., *J.Magn.Magn. Mater.* **149** (1995)181.
134. Umehara N., Kato K., *J.Magn.Magn. Mater.* **122** (1993) 428.
135. Umehara N., Kobayashi T., Kato K., *J.Magn.Magn. Mater.* **149** (1995) 185.
136. Bacri J.-C., Lenglet J., Perzynski R., Servais J., *J.Magn.Magn. Mater.* **122** (1993) 399.
137. Rosensweig R.E., US Patent 537935 (1983) în CA 105, 26923q, (1986).
138. Jakabsky, S., Lovas, M., Mockovciakova, A., Hredzak, S., “*Modification of minerals and coal surface properties by application of ferrofluids*”, ICMF-8, Timișoara, 1998, p.393.
139. Popa N.C., “*Calculul analitic și numeric al unor traductoare inductive cu lichid magnetic*”, Ed.Politehnica, Timișoara, 1999.
140. Rezlescu N., Bradu E., “*Aplicațiile separării magnetice a materialelor*”, Ed. Academiei RSR, București, 1989.
141. Morozov N.A., Stradomsky Yu.I., ș.a., “*Cleaning of water surface from petroleum products by means of magnetization of them*”, ICMF-8, Timișoara, 1998, p.400.
142. Sala F., “*Magnetic fluids effect upon growth processes in plants*”, ICMF-8, Timișoara, 1998, p.445.
143. Corneanu M., Corneanu G.C., Bădică C., ș.a., “*Ferrofluids: a new class of bioactive substances used in biotechnology*”, *Cluj-Horticulture XX*, Univ.of Agric. Sci. and Veterinary Medicine Cluj-Napoca, 1997, p.230.
144. Corneanu M., Corneanu G.C., Glodeanu E., ș.a., “*The effect of the culture medium composition on the organogenesis processes in Drosera Rotundifolia*”, 11th Balkan Biochemical Biophysical Days, Thessaloniki, 1997.

145. Corneanu M., Maiuru G., Minea R., "In vitro multiplication and acclimatisation in *Aztekium ritteri*", *Acta Botanica Horti. Bucurestiensis*, 1996.
146. Corneanu M., Corneanu G.C., Cosmulescu S., ș.a., "Aspects of in vitro multiplication and acclimatisation in *Drosera rotundifolia*", *Acta Botanica Horti. Bucurestiensis*, 1996.
147. Corneanu M., Corneanu G.C., Ebata J., ș.a., "Organogenesis process in *Mammillaria duwei* roget brown, depending on culture media composition", *Propagation of decorative plants, Seek&Share*, Sofia, 1996.
148. Butnaru G., Terteac D., Vekas L., Potencz I., "Magnetic fluids improving effect in vitro regenerants in hypogravity conditions", ICMF-8, Timișoara, 1998, p.148.
149. Pavel A., Creanga D.E., "Ferrofluid influence on opium poppy in vivo cultures", ICMF-9, Bremen, 2001.
150. Manoliu Al., Olteanu Z., Oprica L., Creanga D.E., "Protein synthesis in *Chaetomium Globosum* under magnetic field influence", ICMF-9, Bremen, 2001.
151. Minea R., Tămaș A., Corneanu M., Corneanu G., "The utilization of multiple emulsions with magnetic fluid content in biological cultures", *Annals of West University of Timisoara, Series Chemistry* 12(3) (2003) 1561-1564.
152. Koneracka M., Kopcansky P., Antalík M., Timko M., "Immobilization of proteins and drugs to fine magnetic particles", ICMF-8, Timișoara, 1998, p.142.
153. Garcia, V., Lacava, L., Morais, P., ș.a., "Vitamin induced changes on biological effects of a double-coated magnetite-based magnetic fluid", ICMF-9, Bremen, 2001.
154. Ruuge E.K., Rusetski A.N., *J.Magn.Magn. Mater.* 122 (1993) 335.
155. Chan D.C.F., Kirpotin D.B., Bunn P.A., *J.Magn.Magn. Mater.* 122 (1993) 374.
156. Vladimírsky M.A., Kuznetsov A.A., Philippov V.I., *J.Magn.Magn. Mater.* 122 (1993) 371.
157. Șincai M., Gângă D., Oprescu I., Dogaru D., "The effect of some magnetic fluids in wound healing of the skin lesions", ICMF-8, Timișoara, 1998, p.469.
158. Akimoto M., Sugibayashi K., Morimoto Y., *J.Controlled Release* 1 3 (1985) 205.
159. Roath S., *J.Magn.Magn. Mater.* 122 (1993) 329.
160. Nethe A., Schoppe T., Stahlmann H.D., "Ferrofluid driven actuator for a left ventricular assist device", ICMF-8, Timișoara, 1998, p.138.
161. Gropșian Z., Gabor L., Minea R., Gabor D., *Revista de Chimie* 43 9 (1992).
162. Nenișescu C.D., "Chimie Organică", vol.I, Ed.Didactică și Pedagogică București, 1972.
163. Perry R.H., Green D.W., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", Seventh Edition, International Editions, 1998.
164. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Sixth Edition, 1998 Electronic Release.
165. Phadke R.S., *J. Indian Inst. Sci* 34 (1952) 293; în CA 47, 3061e, (1953).
166. ***, "Manualul Inginerului Chimist", vol.I, Ed. Tehnică, București, 1951.
167. NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
168. Costa Creusa M.M., Jordao E., Mendes M.J., Santos O.A.A., Bozon-Verduraz F., *react. Kinet. Catal. Lett.* 66(1) (1999) 155; în CA 131, 18755h, (1999).
169. Mendes M.J., Santos O.A.A., Jordao E., Silva A.M., *Applied Catalysis A: General* 217 1-2 (2001) 253.

170. Tyrsin Yu.A., Meshcheryakov S.V., Vinogradova O.N., *Izv.Vyssh.Uchebn.Zaved., Pishch.Tekhnol.* **1-2** (1993) 49; în CA 121, 9017k, (1994).
171. Snyder J.M., Scholfield C.R., *J.Am.Oil Chem.Soc.* **59** 11 (1982) 469.
172. Skellon J.H., Spence J.W., *Chemistry ~Industry* (1953) 302; în CA 47, 7795g, (1953).
173. Mehta T.N., Rao C.V.N., Rao K.S., *Indian Soap J.* **21** (1955) 37; în CA 51, 742g, (1957).
174. Fitzpatrick J.D., Orchin M., *J.Am.Chem.Soc.* **79** (1957) 4765; în CA 52, 2745e, (1958).
175. Fieser & Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", John Wiley & Sons Inc., 1967.
176. Willem K., Sijpesteijn J., Britain Patent 627742 (1949); în CA 44, P2774d, (1950).
177. Beilstein, Prager, Jacobson, "Organische Chemie", Band II, Berlin, 1920.
178. Gordon E., Pailleux O., *Bull.mens.ITERG* **8** (1948) 31; în CA 43, 1582a, (1949).
179. Rankov G., Popov A., *Compt.rend.acad.bulgare sci.* **8**, **2** (1955) 37; în CA 50, 9762a, (1956).
180. Fuse K., Tamamushi B., *J.Chem.Soc.Japan* **64** (1943) 338; în CA 41, 3755e, (1947).
181. Khan N.A., *Oleagineux* **13** (1958) 661; în CA 53, 6068b, (1959).
182. Fodor G., "Organische Chemie", Band 2, Veb Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1965.
183. Wheland G.W., "Advanced Organic Chemistry", 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc., 1960.
184. Khan N.A., *Pakistan J.Sci.Ind.Research* **2** (1959) 62; în CA 54, 3789b, (1960).
185. Witwicka J., *Tluszcz, Srodki Piorace, Kosmet.* **10** 1 (1966) 3.
186. Litchfield C., Harlow R.D., Isbell A.F., Reiser R., *J.Am.Oil Chem.Soc.* **42** 2 (1965) 73.
187. Tănăsescu I., Ionescu M., "Lucrări practice de chimie organică", vol.I, Ed. Tehnică, București, 1957.
188. Niehaus W.G., *Bioorg.Chem.* **3** 3 (1974) 302.
189. Kaufmann H.P., Budwig J., *Fette u. Seifen* **53** (1951) 390; în CA 46, 6851c, (1952).
190. Connor T., Wright G.F., *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 256; în CA 40, 221o, (1946).
191. Heinig K., Hissner F., Martin S., Vogt C., *International Laboratory* **28** 6 (1998) 9.
192. Christie W.W., et al. *J.Chromatogr.* **469** (1989) 261.
193. Adlof R., *J.Chromatogr.* **799** (1998) 329.
194. Mathot V.B.F., "Calorimetry and thermal analysis of polymers", Hanser Publisher, 1994.
195. Ueno S., Suetake T., Yano J., Suzuki M., Sato K., *Chemistry and Physics of Lipids* **72** 1 (1994) 27.
196. Cedeno F.O., Prieto M.M., Espina A., Garcia J.R., *Thermochimica Acta* **369** 1-2 (2001) 39.
197. Migdal- Mikuli A., Mikuli E., Wrobel S., Hetmanczyk L.Z., *Naturforsch* **54a** (1999) 590.
198. Sauerbrunn S., Jing N., Riesen R., *American Laboratory*, aug. (2002) 15.
199. Commereuc S., Gonon L., Verney V., "A DSC method to study polymer photoperoxidation", review of Scheirs J., Carlsson D.J., Bigger S.W., *Polym.Plast.Tech.And Engng.* **34** 1 (1995).
200. Pommerenke K., *International Laboratory*, jan-feb. (2001) 15.
201. Miura K., Mae K., Morozumi F., *Am.Chem.Soc.Fuel Div.* **42** 1 (1997) 209.
202. Tămaș A., Gropșian Z., Bandur G., Minea R., "Considerations on the behaviour of elaidic acid-oleic acid mixture in magnetic fluids stabilization", *Annals of West University of Timisoara, Series Chemistry* **12**(2) (2003) 179.
203. *** "Enciclopedia de Chimie", vol.6, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1989.
204. Chifu E., "Chimia coloizilor și a interfețelor", Ed. Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2000.
205. Anastasiu S., Jelescu E., "Detergenți și alți agenți activi de suprafață", Ed. Tehnică, București, 1968.

206. Deryagin B.V., *Kolloidn.Zh.* **56** 1 (1994) în CA 120, 280979x, (1994).
207. Fridrikhsberg D.A., "A course in colloid chemistry", Mir Publishers, Moscow, 1986.
208. Robins M.M., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **5** 5-6 (2000) 265.
209. Vaicum L-M., "Biodegradabilitatea detergenților", Ed. Academiei R.S.R., București, 1971.
210. Stoica-Guzun A., Floarea O., Dobre T., "Transfer de masă și reacție chimică la interfața lichid-lichid", Ed. Matrix Rom, București, 2000.
211. Draxler J., Marr R., *Int. Chem. Engineering* **33** 1 (1993).
212. Becher P., "Encyclopedia of Emulsions Technology-Basic Theory" 1, 1983.
213. Fica C., "Emulsii și suspensii farmaceutice", Ed. Medicală, București, 1973.
214. Davies J.T., Rideal E.K., "Interfacial Phenomena", Academic Press, NY, 2-nd Edition, 1963.
215. Blonchard P., *Parf.Cosm.Sav.* **12** 2 (1969).
216. Popovici A., Tokes B., Papp I., Suci G., "Reologia formelor farmaceutice", Ed. Medicală, București, 1985.
217. Dikanskii Yu.I., Bedzhanyan M.A., Kiselev V.V., *Magneto hydrodynamics* **31** 1-2 (1995) 79.
218. Bashtovoi V.G., Chernobai V.A., Yarmolchik Yu.P., *Magnitnaya Gidrodinamika* **2** (1992) 108.
219. Wu K.T., Yao Y.D., Wu T.C., *Physica B: Condensed Matter* **327** 2-4 (2003) 319.
220. Chernobai V.A., Yarmolchik Yu.P., *Magnitnaya Gidrodinamika* **2** (1992) 32.
221. Bibette J., *J.Magn.Magn.Mater.* **122** (1993) 37.
222. Wu K.T., Yao Y.D., Huang H.K., *Journal of Applied Physics* **87** 9 (2000) 6932.
223. Wu K.T., Yao Y.D., *J.Magn.Magn.Mater.* **201** (1999) 186.
224. Blums E., Mezulis A., Buske N., Maiorov M., "Thermophoretic Separation of a Ferrofluid-Water Emulsion: Preliminary Experiments", ICMF-9, Bremen, 2001.
225. Tadanobu S., Patent japonez JP 61246203 (1986).
226. Dikanskii Yu.I., Bedzhanyan M.A., Kiselev V.V., "Electrical Properties of Emulsions with a Magnetic Fluid as a Dispersion Medium", ICMF-9, Bremen, 2001.
227. Cunha F.R., Sousa A.J., Loewenberg M., Morais P.C., "Rheology of a Magnetic Emulsion under Shear Flow", ICMF-9, Bremen, 2001.
228. *** "Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology", Edited by Johan Sjoblom, Marcel Dekker, Inc., USA, 2001.
229. Grossiord J-L., Seiller M., "Multiple Emulsions: Structure, Properties and Applications", Editions de Sante, Paris, 1998.
230. Nakhare S., Vyas S.P., *Pharmazie* **52** 3 (1997) 224.
231. Nakhare S., Vyas S.P., *Pharmazie* **49** 11 (1994) 842.
232. Raynal- Rohan S., *La Gazette de L'APGI* **13** 2 (1996) 80.
233. Muguet V., Seiller M., Barrat G., Ozer O., Marty J.P., Grossiord, J.L., *J. Controll. Release* **70** 1-2 (2001) 37.
234. Kover T., Csoka I., Eros I., *Pharmazie* **52** 4 (1997) 328.
235. Mine Y., Shimizu M., Nakashima T., *Colloids Surf., B* **6**, 4/5 (1996) 261.
236. Magdassi S., Frenkel M., Garti N., Kasan R., *J. Colloid Interface Sci.*, **97** (1984) 374.
237. Magdassi S., Frenkel M., Garti N., *J. Disp. Sci. Technol.* **5** (1984) 49.

238. Kover T., Csoka I., Eros I., *Pharmazie* **52** 2 (1997) 166.
239. Ozer O., Baloglu E., Muguet V., Yazan Y., Ertan G., *Int. J. Cosmet. Sci.* **22** 6 (2000) 459.
240. Garti N., Aserin A., Cohen Y., *J. Controll. Release* **29** 1-2 (1994) 41.
241. Geiger S., Tokgoz S., Fructus A., Jager-Lezer N., Seiller M., Lacombe C., Grossiord J.-L., *J. Controll. Release* **52** 1-2 (1998) 99.
242. Vaziri A., Warburton B., *J. Microencapsulation*, **11** 6 (1994) 649.
243. Terrisse I., Seiller M., Grossiord J.-L., Magnet A., Le Hen-Ferrenbach C., Rabaron A., Vaution C., *Multiple W/O/W emulsions, Theoretical Study*, Univ. de Paris-Sud, 1997.
244. Sela Y., Magdassi S., Garti N., *J. Controll. Release* **33** (1995) 1.
245. Garti N., Aserin A., *Adv. Colloid Interface Sci.* **65** (1996) 37.
246. Oza K.P., Frank S.G., *J. Dispersion Sci. Technol.* **10** 2 (1989) 163.
247. Midmore B.R., Herrington T.M., *Prog. Colloid Polym. Sci.* **112** (Trends in Colloid and Interface Science XIII), (1999) 115.
248. Sekine T., Yoshida K., Matsuzaki F., Yanaki T., Yamaguchi M., *J. Surfactants Deterg.* **2** 3 (1999) 309.
249. Law T.K., Whateley T.L., Florence A.T., *J. Controll. Release* **3** 4 (1986) 279.
250. Wolf B., *Pharmazie* **49** 12 (1994) 920.
251. Nianxi Y., Mingzu Z., Peihong N., *J. Microencapsulation* **9** 2 (1992) 143.
252. Abd Elbary A., Nour S.A., Ibrahim I., *Pharm. Ind.* **52** 3 (1990) 357.
253. Vaziri A., Warburton B., *J. Microencapsulation* **12** 1 (1995) 1.
254. Kovacic D., Vuleta G., Primorac M., *Pharmazie* **47** 3 (1992) 233.
255. Vasiljevic D., Vuleta G., Dakovic L.J., Primorac M., *Pharmazie* **49** 12 (1994) 933.
256. Fredro-Kumbaradzi E., Popovska-Pavlovska F., Simov A., Goracinova K., Glavas M., Mladenovska K., *Bulletin of the Chemists and Technologies of Macedonia* **17** 2 (1998) 119.
257. Fredro-Kumbaradzi E., Popovska-Pavlovska F., Simov A., *Pharmazie* **49** 12 (1994) 31.
258. Ozer O., Muguet V., Roy E., Seiller M., Grossiord J.-L., *Drug Dev. Ind. Pharm.* **26** 11 (2000) 1185.
259. Tămaş A., Urşica L., Minea R., “*Rheological behaviour of some pharmaceutical emulsions*”, *Analele Univ. Ovidius, seria Chimie*, vol. XIII, 2002, p.72.
260. Tămaş A., Minea R., Urşica L., “*Obtaining of certain multiple emulsions and their stability characterization*”, Simpozion pe probleme de ing. chimică SICHEM 2000, Bucureşti, 2000, p.410.
261. Tămaş A., Minea R., Urşica L., “*Caracterizarea stabilităţii unor emulsii multiple*”, *Analele Univ. Aurel Vlaicu* Arad, 2000, p. 56.
262. Minea R., Tămaş A., “*The stability of magnetic fluid based multiple emulsions*”, 3rd European Congress of Chemical Engineering, Nurnberg, 2001.
263. Tămaş A., Minea R., MiHuţa S., “*The temperature influence on some emulsions rheological behaviour*”, 4th International Conference of PhD Students, Miskolc, Hungary, 2003, vol. Eng. Sciences II, p. 405.
264. Minea R., Gropşian Z., Tămaş A., Brînzei E., “*Emulsions with magnetic properties*”, *Scientific Bulletin of the Politehnica University of Timisoara, Transactions on Mechanics Special issue*, the 6th International Conference on Hydraulic Machinery and Hydrodynamics Timisoara, Romania, 49(63), 2004, p. 649.

265. Minea R., Brînzei E., Tămaş A., Şuta M., “*The stability characterization of emulsions with magnetic fluids content using opto-electrical methods*”, Annals of West University of Timisoara, Series Chemistry 12(3) (2003) 1555-1560.
266. Minea R., Tămaş A., Brînzei E., Şuta M., “*The behaviour of emulsions with ferrofluid content in magnetic field*”, 4th European Congress of Chemical Engineering, Granada, Spain, 2003.
267. Gropşian Z., Minea R., Tămaş A., “*Organic compounds extraction from impure waters by magnetic fluids*”, Eighth International Conference on Magnetic Fluids, ICMF8, Timișoara, 1998, p.163.
268. Minea R., Gropşian Z., Tămaş A., “*Tambur rotativ pentru separarea emulsiilor magnetice*”, Revista de Chimie 12(51), 2000, p. 916.
269. Minea R., Brînzei E., Tămaş A., Lungu E., Duda L., Coheci D., “*Posibilitatea utilizării fluidelor magnetice în procese de purificare a apelor cu conținut de fracțiuni petroliere*”, Analele Univ.”Aurel Vlaicu” Arad, 2000, p.50.
270. Minea R., Tămaş A., Brînzei E., “*Recuperarea unor produse petroliere din ape impurificate prin extracție cu fluide magnetice*”, Buletinul Univ. Petrol-Gaze din Ploiești, vol.LIV, Seria Tehnică, nr.4/2002, p. 130.
271. Gropşian Z., Minea R., Brînzei E., Tămaş A., “*Utilizarea fluidelor magnetice în procese de separare*”, Revista de Chimie 55(8), 2004, p.577.