

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI  
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" DIN TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

ing. GABOR LAZAR

TEZA DE DOCTORAT

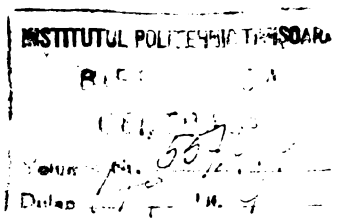
CONTRIBUTII LA SEPARAREA SI CARACTERIZAREA  
SISTEMELOR POLIDISTERSE COLOIDALE.

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

Conducător științific:

Prof.dr.ing. ZENO GROPSIAN

- Timișoara 1990 -





## C U P R I N S

|   |    |
|---|----|
| 1. Introducere .....  | 1  |
| 2. Metode de caracterizare a sistemelor coloidale prin ultracentrifugare analitică .....                    | 5  |
| 2.1. Bazele teoretice ale metodei vitezei de sedimentare (MVS) .....  | 6  |
| 2.2. Determinarea coeficientului de sedimentare..   | 13 |
| 2.2.1. Influența difuziunii asupra sedimentării în câmp centrifugal .....                                   | 13 |
| 2.2.2. Influența concentrației asupra coeficienților de sedimentare .....                                   | 14 |
| 2.2.3. Efectul presiunii hidrostatice .....   | 16 |
| 2.2.4. Efecte de tăiere, efecte Johnston-Ogston..   | 17 |
| 2.3. Distribuția masei moleculare (DMM).....  | 17 |
| 2.4. Factorii de formă .....  | 23 |
| 2.5. Utilizarea MVS pentru determinarea DMM la dextran .....  | 25 |
| 2.6. Concluzii .....  | 32 |
| 3. Date privind obținerea lichidelor magnetice, proprietăți și aplicații. ....                              | 33 |
| 3.1. Obținerea lichidelor magnetice prin măcinare coloidală.....  | 35 |
| 3.2. Metoda electrocondensării .....  | 36 |
| 3.3. Metoda electrodepunerii .....  | 36 |
| 3.4. Metoda descompunerii termice .....   | 36 |
| 3.5. Obținerea lichidelor magnetice prin precipitare chimică .....  | 37 |
| 3.6. Diversificarea mediului de dispersie .....   | 41 |
| 3.7. Stabilitatea coloidală a lichidelor magnetice..  | 42 |
| 3.7.1. Interacțiuni de natură electrostatică .....  | 42 |
| 3.7.2. Repulsia sterică a particulelor stabilizate..  | 43 |
| 3.7.3. Interacțiuni de tip Van der Waals .....  | 45 |
| 3.7.4. Interacțiuni de tip dipol-dipol .....  | 46 |
| 3.7.5. Aplicații practice ale lichidelor magnetice..  | 47 |
| 4. Studii cu privire la obținerea lichidelor magnetice prin stabilizare în absența mediului de dispersie .. | 49 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.1. Calculul dozei de stabilizant din date de microscopie electronică .....   | 50  |
| 4.2 Hidrofobizare și aglomerarea particulelor magnetice coloidale .....  | 51  |
| 4.3. Partea experimentală .....  | 53  |
| 4.3.1. Purificarea precipitatului magnetic hidrofob..  | 56  |
| 4.3.2. Purificarea avansată a lichidelor magnetice prin electrodializă .....   | 60  |
| 4.3.3. Aspecte privind dispersia particulelor magnetice in medii organice.....   | 64  |
| 4.3.4. Analiza termogravimetrică a precipitatului hidrofob cu conținut de oxizi ai fierului și informații din spectre IR .....               | 66  |
| 4.3.5. Studiul filtrării lichidelor magnetice .....  | 73  |
| 4.3.6. Instalație micropilot productiv de obținere a lichidelor magnetice .....  | 85  |
| 5. Caracterizarea particulelor din lichide magnetice prin ultracentrifugare și microscopie electronică ..                                    | 87  |
| 5.1. Utilizarea MVS pentru caracterizarea dimensională a particulelor coloidale din lichide magnetice ....                                   | 87  |
| 5.2. Utilizarea reologiei și ultracentrifugării pentru caracterizarea dimensională a particulelor .....                                      | 98  |
| 5.3. Utilizarea metodei abscisei constante pentru determinarea distribuției dimensiunilor particulelor coloidale prin ultracentrifugare..... | 100 |
| 5.4 Caracterizarea lichidelor magnetice prin microscopie electronică .....   | 103 |
| 6. Concluzii generale .....  | 110 |
| 7. Bibliografie .....  | 115 |



## 1. Introducere.

În lucrare se prezintă unele contribuții privind obținerea unor coloizi magnetici în faza de micropilot precum și separarea și caracterizarea sistemelor coloidale polidisperse prin diferite metode, dintre care cu preponderență ultracentrifugarea analitică. Ultracentrifugarea este o metodă de determinare a maselor moleculare la polimeri înalți, precum și a dimensiunilor particulelor coloidale, fiind capabilă să redea întreaga curbă de distribuție, precum și diferitele mărimi medii caracteristice.

La cercetarea suspensiilor s-a folosit pentru prima dată o centrifugă de către Dumanski /1,2/ determinând diametre de particule la soli de argint. Svedberg și colaboratorii săi, Boestad, și Erikson, Fahraeus, Lysholm, Nikols, Pedersen, Rinde, Tiselius, Chirnoagă /1,2/, introduc analiza sedimentării în câmp centrifugal și introduc noțiunea de "ultracentrifugă" unei centrifuge liberă de convecție, având posibilitatea măsurării sedimentării, dezvoltând un câmp de 7000 g. S-au utilizat apoi de către aceștia ultracentrifuge antrenate cu turbină de ulei, conținând sectoare pentru celule, atingând 45000 rot/min. corespunzând la  $10^5$  g. Ultracentrifuga avea nevoie de câteva încăperi./37/.

Prin îmbunătățiri succesive Svedberg și colaboratorii au realizat o ultracentrifugă ce realiza 16000 rot/min, corespunzător unui câmp de  $1,1 \cdot 10^6$  g.

În paralel s-au dezvoltat ultracentrifuge cu mecanisme cu turbină de aer realizând câmpuri centrifugale deosebit de mari.

În ultima perioadă, s-au conturat cercetări pentru a realiza ultracentrifuge cu turații pînă la 80000 rot/min.-(600000 g),/37/, acestea avînd rotoare de rezistență deosebită și construcție specială. Se insistă pe controlul optic și electronic riguros, precum și pe prelucrarea automată a datelor de sedimentare. Sînt controlați automat parametrii funcționali (temperatura, presiune, turație, etc.), realizîndu-se o reproducibilitate bună a experiențelor și siguranța în exploatare. Recentele progrese în construcția aparatelor de ultracentrifugare și a tehnicii experimentale au sporit interesul pentru acest domeniu și au condus la obținerea unor rezultate rezonabile în caracterizarea sistemelor coloidale./8,23,33/.

Lichidele magnetice - sisteme coloidale cu proprietăți magnetice au apărut în jurul anului 1960 și au fost propuse de către Pappel în cadrul cercetărilor NASA pentru controlul combustibilului lichid la motoarele rachetelor în condiții de imponderabilitate. Inițial cercetările în acest domeniu au avut loc în țări dezvoltate (SUA, URSS, ANGLIA, JAPONIA, FRANTA). În România, lichidele

agnetice au reținut atenția unor colective de cercetători de la Institutul Politehnic și Centrul de Fizică Iași, Institutul Politehnic Traian Vuia - Timișoara, ICPMMN Baia Mare, Institutul de fizică atomică București, Institutul de Mine Petroșani, existând intense preocupări atât legate de problemele fundamentale, cât și de implementarea acestor cercetări în știință și tehnică. În acest sens s-au desfășurat la Timișoara cinci mari reuniuni științifice naționale ale căror lucrări în parte au fost publicate, iar prin colaborarea cu întreprinderile industriale rezultatele cercetărilor sunt regăsite în numeroase dispozitive și aplicații./42,43,44,83/.

Lichidele magnetice sînt medii mecanice puternic magnetizabile, care întregesc în structura lor particule subdomenice ultrafine feromagnetică sau ferimagnetice stabilizate steric sau electrostatic în funcție de natura lichidului de bază. Dimensiunile extrem de reduse ale particulelor de aprox. 30 - 200 Å atribuie un rol însemnat mișcării lor de agitație termică și menținerea stabilității, iar concentrația relativ mare de ordinul  $10^{18}$  particule/cm<sup>3</sup>, asigură transmiterea forțelor magnetice în lichid./44/.

Prin urmare, un astfel de coloid magnetic ultrastabil poate fi considerat un mediu lichid cvasiisotrop, care prin proprietățile sale magnetice deosebite constituie o nouă clasă de materiale. Acestea constituie obiectul unui nou domeniu interdisciplinar - magnetohidrodinamica lichidelor magnetice. Lichidele magnetice sînt înglobate azi ca și componente esențiale în numeroase dispozitive și tehnologii moderne /41,42,44,81/, utilizate în tehnica spațială și energia nucleară, în electrotehnică și geofizică, în separarea minereurilor neferoase, în biologie și medicină, dar spectrul utilizărilor acestora este departe de a fi epuizat.

Prezenta lucrare este concepută să prezinte eforturile legate de implementarea ultracentrifugării ca metodă de caracterizare a acestor sisteme coloidale. În prima parte sînt prezentate studii cu privire la mișcarea particulelor coloidale în câmp centrifugal puternic, în vederea elucidării aspectelor legate de factorii care influențează această mișcare. În continuare sînt redată preocupările de obținere a lichidelor magnetice în laborator și în fază de micropilot prin procedee în care sînt implementate idei proprii. Aceste procedee au vizat intensificarea unor procese unitare în vederea creșterii capacităților de producție, a lărgirii bazei de dispersie a lichidelor magnetice, precum și de îmbunătățirea unor aspecte calitative. Lucrarea cuprinde șase părți. În capitolul doi sînt analizate aspecte teoretice privind determinările analitice prin ultracentrifugare. În finalul capitolului este

prezentată distribuția masei moleculare la o categorie de dextran, prin care se arată modul de interpretare și selectare a datelor din literatură. Capitolul trei, cuprinde date privind sinteza lichidelor magnetice, precum și unele aspecte coloidale legate de stabilitatea acestora. În capitolul patru, sînt prezentate studii de obținere a lichidelor magnetice prin precipitare chimică și stabilizare în absența mediului de dispersie. Se tratează aspecte legate de purificarea dispersiei, filtrarea lichidelor magnetice în vederea intensificării acestor procese de transfer.

Capitolul cinci, are ca obiectiv caracterizarea lichidelor magnetice prin ultracentrifugare analitică și microscopie electronică, iar capitolul șase, este rezervat concluziilor finale.

Pentru sprijinul acordat în realizarea cercetărilor lucrării, mulțumesc în mod călduros prof.dr.ing.Zeno Gropșian și Acad.dr.ing. Ioan Anton.

Mulțumesc de asemenea colectivului interdisciplinar de lichide magnetice, colegilor și tuturor celor care într-un fel sau altul m-au ajutat.

## LISTA SIMBOLURILOR NEEPLICITATE

|             |                             |
|-------------|-----------------------------|
| $d_p$       | - diametrul partivulelor    |
| $\eta$      | - vîscozitatea              |
| $x$         | - distanța de la ax         |
| $t$         | - timp                      |
| $\rho_p$    | - densitatea particulelor   |
| $\rho_m$    | - densitatea mediului       |
| $\omega$    | - viteza unghiulară         |
| $S$         | - numărul Svedberg          |
| $N$         | - numărul lui Avogadro      |
| $M$         | - masa moleculară           |
| $D$         | - coeficientul de difuziune |
| $R$         | - constanta gazelor         |
| $\bar{v}$   | - volum parțial specific    |
| $\emptyset$ | - sector unghiular          |
| $c$         | - concentrația              |
| $P$         | - presiune                  |
| $\mu$       | - potențial chimic          |
| $f$         | - coeficient de fricțiune   |
| $K$         | - constantă                 |
| $n$         | - turație                   |
| $V$         | - volum specific            |
| $T$         | - temperatură $^{\circ}K$   |

## 2. Metode de caracterizare a sistemelor coloidale prin ultracentrifugare analitică

Distribuția maselor moleculare (DMM) și a dimensiunilor particulelor coloidale (DPC) sînt caracteristici din - tre cele mai importante care influențează proprietățile sistemelor coloidale.

Pentru obținerea acestor caracteristici s-au dezvoltat numeroase tehnici ca : difuzia luminii, microscopia electronică, fracționarea cu nesolvenți, cromatografia hidrodinamică, ultracentrifugarea analitică, etc. metode care abordate independent, coroborate sau tratate comparativ pot conduce la o imagine cît mai veridică a distribuțiilor.

Utilizarea ultracentrifugării ca metodă analitică presupune ca în timpul determinărilor, volumul, masa probei, cîmpul centrifugal și temperatura să rămînă constante /1,2,3/. Prin ultracentrifugare se obține întreaga curbă a distribuției - lor precum și diferite mărimi medii caracteristice utilizînd nedistructiv o cantitate mică de probă.

Principalele metode de experimentare utilizînd ultracentrifuga sînt :

- metoda vitezei de sedimentare (MVS)
- metoda echilibrului de sedimentare (MES)
- metoda gradientului de densitate (MGD)

Aceste metode s-au dezvoltat într-un număr mare de variante, diferind prin forma celulei, natura solventului, tipul măsurătorilor, prin interpretarea rezultatelor etc.

Din datele de sedimentare în cîmp centrifugal se obțin informații cu privire la :

- dimensiunile și distribuțiile după dimensiuni ale particulelor coloidale
- masele moleculare medii și distribuțiile mase - lor moleculare la polimeri
- date privind difuziunea sistemelor coloidale
- informații cu privire la interacțiunile dintre entitățile coexistente în soluții.

În experimentul numit metoda vitezei de sedimentare (MVS) , utilizat în cadrul cercetărilor pentru obținerea masei moleculare la polimeri și a dimensiunilor particulelor coloizilor, procesul de sedimentare centrifugală și difuziunea sînt observate în cîmp centrifugal înalt, în timp ce experimentul echilibru de sedimentare (MES), presupune atingerea stării de echilibru în cîmp centrifugal mai redus dar într-un timp mult mai mare /3,4,5/

MVS, a primit o mare importanță în studiul sistemelor eterogene polidisperse, datele obținute , combinate cu alte măsurători cinetice sau termodinamice duc la obținerea distribuției. MES, este utilizată mai mult pentru obținerea maselor moleculare medii, iar studiul echilibrului în gradient centrifugal de densitate aduce noi date privind densitatea coloizilor heterogeni /6/.

2.1. Bazele teoretice ale metodei vitezei de sedimentare.

În experiențele de ultracentrifugare la viteză de sedimentare rotorul evoluează la turații mari 15000 - 60000 rot /min și chiar mai mult /7,8,9/. Particulele coloidale care inițial formau un coloid omogen se deplasează cu viteze diferite în funcție de mărimea lor în direcția cîmpului centrifugal.

Măsurarea concentrației se poate realiza cumulativ sau incremental obținîndu-se variații ale concentrației sau ale gradientului de concentrație funcție de distanța de la axul de rotație.

În comparație cu ecuațiile sedimentării simple în cîmp gravitațional, măsurătorile în cîmp centrifugal devin mai dificile datorită următoarelor două aspecte : în primul rînd accelerația centrifugală este variabilă și depinde de distanța de la axul de rotație, iar în al doilea rînd particulele sedimentează pe traiectorii radiale ,divergente în locul traiectoriilor paralele. Migrarea particulelor, respectiv a macromoleculilor în direcția cîmpului centrifugal conduce la o zonă conținînd nu - mai moleculele solventului, o zonă unde concentrația este constantă - zona de platou și o zonă intermediară unde concentrația variază cu distanța./8.10.11/

Această zonă este numită frontieră și MVS se bazează în general pe observații prin metode optice a migrării acestei frontiere care de fapt este o măsură a deplasării particulelor spre regiunea de platou /3,12-18/.

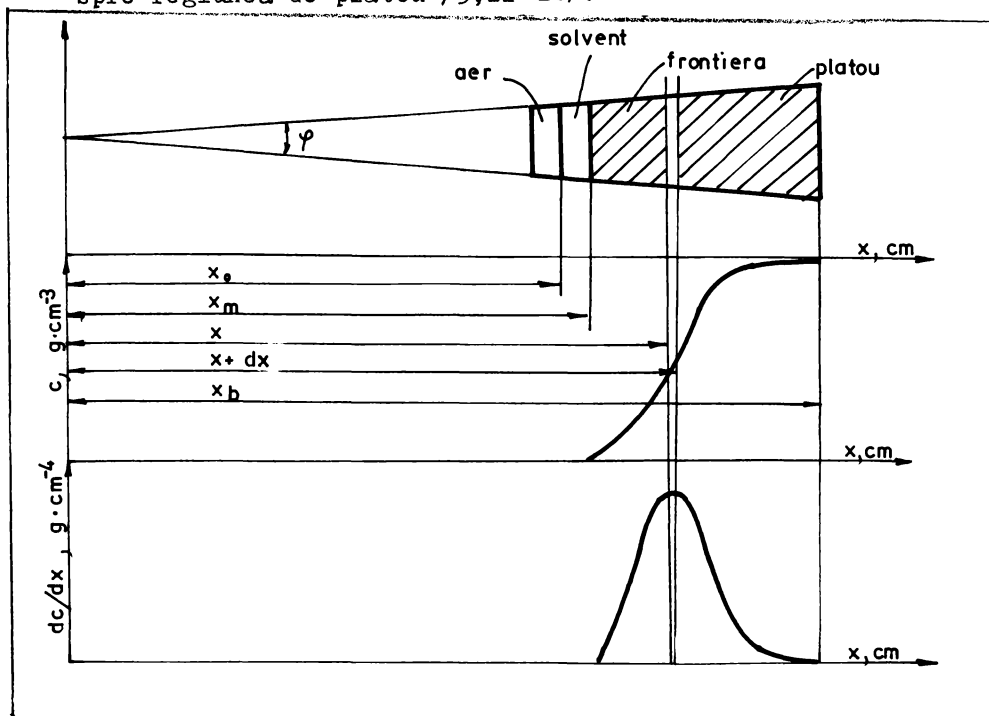


Fig. 1. Schema celulei de măsură cu un singur sector și ilustrarea variației concentrației și a gradientului de concentrație în funcție de distanța de la ax.

Primele teorii, cu privire la MVS utilizează o abordare cinetică în descrierea procesului de transport /1,2/.

Transportul molecular într-un sistem sub influența unui câmp centrifugal este un proces proporțional cu mișcarea în direcția echilibrului. Asupra unei particule considerată sferică acționează în principal două forțe contrarii :

-  $F_c$  - forța centrifugă și  $F_r$  - forța de frecare de rezistență

Considerînd particula sferică și forța de frecare după Stokes, se poate scrie :

$$3 \pi d_p \eta \frac{dx}{dt} = \frac{\pi d_p^3}{6} (\rho_p - \rho_m) \omega^2 x \quad 2.1.$$

Din această egalitate se poate obține diametrul mediu hidraulic al particulelor coloidale cu relația 2.2.

$$d_p = \sqrt{\frac{18 \eta S}{\rho_p - \rho_m}} \quad 2.2.$$

În această expresie "S" - numărul lui Svedberg (NS) este o caracteristică a procesului de sedimentare centrifugală, definit ca raport între viteză și accelerație centrifugă.

$$S = \frac{dx / dt}{\omega^2 x} \quad 2.3.$$

ecuație care integrată dă :

$$S = \frac{\ln x/x_0}{\omega^2(t-t_0)} \quad 2.4.$$

Sub această formă numărul Svedberg (NS), constituie o caracteristică măsurabilă experimental a sistemului coloidal, dar este afectată de o serie de fenomene care au loc în cuva ultracentrifugată.

Pentru a calcula din date cinetice masa moleculară, sau masa particulei sferic echivalentă se procedează astfel :

Se scrie masa particulei :

$$M = \frac{\pi d_p^3}{6} \rho_p N \quad 2.5.$$

și ținând cont de ecuația 2,4, se obține :

$$M = \frac{3 \pi d_p \rho_p N \eta S'}{\rho_p - \rho_m} \quad 2.6.$$

sau ținând cont de coeficientul de difuziune al particulelor coloidale /9/, după Einstein :

$$D = \frac{1}{3 \pi d_p \eta} \cdot \frac{RT}{N} \quad 2.7.$$

se obține expresia 2.8.

$$M = \frac{RT}{D} \frac{S'}{\rho_p - \rho_m} \quad 2.8.$$

sau cum uzual se găsește în literatură :

$$M = \frac{RT}{D} \frac{S'}{1 - \bar{v} \rho_m} \quad 2.9.$$

Cu această expresie într-un sistem ideal mono-dispers se obține masa moleculară sau masa particulei coloidale.



Este însă necesar a se cunoaște coeficientul de difuziune din experiențe separate, mărime care este cel puțin la fel de dificil de obținut experimental ca și diametrul particulelor coloidale sau masa moleculară. Fenomenul se complică mult în cazul soluțiilor reale și polidisperse. Numărul Svedberg, ce poate fi determinat experimental atât pentru un sistem monodispers cât și distribuția lui în cazul sistemelor polidisperse este afectat de influența unor factori termodinamici, cinetici etc. /3,4,9/

Modelul Svedberg al tratării datelor de sedimentare în ultracentrifugă, a stat la baza cercetărilor ulterioare, și nu a putut fi infirmat decât completat cu noi elemente de cunoaștere.

Ecuatia curgerii în câmp centrifugal se obține analizând evoluția unui element de volum de rotație, mărginit de suprafețele cilindrice la distanțele  $x$  și  $x + dx$  de la axul de rotație /3,9,19,20/ Cantitatea de substanță transportată în unitatea de timp printr-o suprafață datorită sedimentării  $dm_s/dt$  este dată de produsul dintre concentrația la suprafața  $c$ , aria suprafeței  $\phi \cdot x \cdot a$  [ $m^2$ ] și viteza de sedimentare a particulelor  $S \cdot \omega^2 \cdot x$ :

$$\frac{dm_s}{dt} = c \cdot \phi \cdot a \cdot S \omega^2 \cdot x \quad (2.10)$$

Variația concentrației, datorită transportului de particule prin sedimentare, determină apariția forțelor de difuziune, forțe care tind să uniformizeze concentrația și duc la un transport de masă în sensul opus sedimentării, dat de legea lui Fick:

$$\frac{dm_p}{dt} = -D \phi \cdot x \cdot a \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.11)$$

Combinînd ecuațiile 10 și 11 se obține transportul net de masă prin suprafața de la distanța  $x$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm_s}{dt} + \frac{dm_p}{dt} = \phi \cdot x \cdot a \cdot [c S \omega^2 x - D \frac{\partial c}{\partial x}] \quad (2.12)$$

În mod similar se poate scrie transportul net prin suprafața de la distanța  $x + dx$ . Diferența dintre ele dă acumularea de masă în elementul de volum  $\phi \cdot x \cdot a \cdot dx$ , se obține:

$$- \frac{\partial}{\partial x} [x(c S \omega^2 x - D \frac{\partial c}{\partial x})] \phi \cdot a \cdot dx \quad (2.13)$$

Această acumulare poate fi scrisă ca o variație a concentrației pe unitatea de timp în unitatea de volum :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} [(D \frac{\partial c}{\partial x} - c S \omega^2 x) x] \quad (2.14)$$

Dacă se presupune că  $S$  și  $D$  sînt independente de distanța  $x$ , ecuația 2.4. devine :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D [\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial x}] - S \omega^2 [x \frac{\partial c}{\partial x} + 2c] \quad (2.15)$$

Ecuatiile 2.14 și 2.15 sînt ecuațiile de continuitate ale ultra-centrifugării:

Fujita /4,9/ a elaborat un model al curgerii mai analitic, model care pune în evidență o serie de mărimi ce influențează sistemul atunci cînd evoluția sa nu este prea îndepărtată de echilibru.

Fluxul  $J_i$  al componentului  $i$  este postulat a fi în afară de dependent de forța  $X_k$  care determină această curgere. Aceste ecuații cunoscute ca și ecuații fenomenologice au forma :

$$J_i = \sum_k L_{ik} \cdot X_k \quad (2.16)$$

unde  $L_{ik}$ , sînt coeficienți fenomenologici care asemenea variabilelor termodinamice sînt funcție de temperatură, presiune, compoziție, dar independente de  $X_k$ . Forța  $X_k$  poate fi scrisă ca efect al potențialului centrifug și chimic astfel :

$$X_k = \frac{\partial \phi_k}{\partial x} - \frac{\partial h_k}{\partial x} \quad (2.17)$$

unde gradientul potențialului centrifugal este :

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial x} = - \omega^2 x \quad (2.18)$$

iar potențialul chimic poate fi scris :

$$\frac{\partial h_k}{\partial x} = \sum_j \frac{\partial h_k}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial x} + \frac{\partial h_k}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.18)$$

În condiții de compresibilitate neglijabile modificarea potențialului chimic cu presiunea este egal cu volumul parțial specific :

$$\frac{\partial h_k}{\partial p} = \bar{v}_k \quad (2.19)$$

iar variația presiunii cu poziția este dată de expresia :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \rho \omega^2 x \quad (2.20)$$

Se obține pentru forță expresia :

$$X_k = ((1 - \bar{v}_k \rho) \omega^2 x - \sum_j \frac{\partial h_k}{\partial c_j} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial x}) \quad (2.21)$$

Ecuatia curgerii în condiții de compresibilitate neglijabilă devine :

$$J_i = \sum_k L_{ik} \left[ (1 - \bar{v}_k \rho) \omega^2 x - \sum_j \frac{\partial h_k}{\partial c_j} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial x} \right] \quad (2.22)$$

sau :

$$J_i = S_i c_i \omega^2 x - \sum_j D_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (2.23)$$

unde  $S_i$  - fiind coeficienții de sedimentare (relația 2.24):

$$S_i = \sum_k \frac{L_{ik}}{c_i} (1 - \bar{v}_k \rho) \quad (2.24)$$

iar  $D_{ij}$  coeficienți de difuziune, (relația 2.25):

$$D_{ij} = \sum_k L_{ik} \frac{\partial h_k}{\partial c_j} \quad (2.25)$$

Cînd coeficienții fenomenologici se scriu sub forma :

$$L_{ik} = \frac{M_i c_i}{N \cdot f_i} \quad (2.26)$$

iar potențialul chimic este raportat la concentrații prin ecuația :

$$h = h_0 + \frac{RT}{N} \ln y \cdot c$$

atunci ecuațiile 2.24 și 2.25 se scriu sub forma 2.28 și 2.29.

$$S_i' = \frac{M_i}{N \cdot f_i} (1 - \bar{v} \rho) \quad (2.28)$$

și :

$$D_{ij} = \frac{RT}{N \cdot f_i} \left[ 1 + c_i / \left( \frac{\partial \ln y}{\partial c_j} \right) \right] \quad (2.29)$$

Pentru un sistem de 2 componente , combina-  
rea acestor ecuații duce la ecuația 2.30

$$M = \frac{RT}{D} \frac{S [1 + c (\partial \ln y / \partial c)]}{(1 - \bar{v} \rho)} \quad (2.30)$$

ecuație care pentru diluții infinite se reduce la ecuația lui Svedberg .

$$M = \frac{RT}{D_0} \frac{S_0}{1 - \bar{v} \rho} \quad (2.31)$$

Pentru sisteme cu 3 componente și multicom-  
ponente ecuații corespunzătoare au fost derivate de Maldwin și Pe-  
ller /4,9/ dar aceste expresii complicate nu au putut fi utilizate

în practică.

Viteza schimbării în timp a cantității unui component într-o secțiune volum între  $x$  și  $x + dx$ , este cantitatea componentului ce curge în secțiunea  $x$  minus cantitatea ce curge în secțiunea  $x + dx$ . Aceasta este o afirmație asupra conservării masei în procesul de transport care în liniile infinitesimale mici duce la ecuația (2.32)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{1}{x} \frac{\partial (x \cdot J_i)}{\partial x} \quad (2.32)$$

unde  $J_i$  - este fluxul componentului  $i$  descris anterior de ecuația 2.23: Pentru un sistem de două componente devine :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left[ x D \frac{\partial c}{\partial x} - S \omega^2 x^2 c \right] \quad (2.33)$$

care este ecuația de continuitate a lui Lamm.

Ecuația diferențială a ultracentrifugării descrie matematic sedimentarea izotermică a unui sistem fiind supus la o forță centrifugală cu condiția ca volumul parțial specific să fie constant. Comparînd măsurătorile de distribuție a concentrațiilor cu soluțiile corespunzătoare ale acestei ecuații face posibilă în principiu determinarea coeficienților de difuziune și de sedimentare.

Analizele sedimentării implică însă ca soluțiile ecuației diferențiale să fie corelate cu observațiile concrete întîlnite în timpul experiențelor.

Experiențele efectuate pentru determinarea vitezei de sedimentare au o selectivitate pronunțată la heterogenitatea sistemului coloidal. Această heterogenitate se recunoaște prin creșterea progresivă a gradientului de concentrație al frontierei. Inspectia vizuală a acestei creșteri a frontierei poate da informații calitative dar poate duce la rezultate greșite, din cauză că forma frontierei nu este controlată doar de polidispersitate. Efectele de difuzie, concentrație, presiune hidrostatică etc., pot conduce la modificări ale formei frontierei. Cu tot progresul înregistrat la înțelegerea acestor efecte nu există încă o riguroasă tratare care să poată exprima toți factorii ce afectează forma frontierei de sedimentare. Totuși la MVS acești factori sînt evaluați separat și forma frontierei este redată ca efect al polidispersității sistemului coloidal.

## 2.2. Determinarea coeficientului de sedimentare.

În cazul MVS între particule și soluție în timpul experiențelor se realizează o zonă de frontieră, prin fracționarea naturală a sistemului polidispers. Într-o primă evaluare a numerelor Svedberg (NS), se neglijează efectul difuziunii asupra fracționării. Aceasta se poate exprima prin ecuația lui Lamm când coeficientul de difuziune  $D = 0$ . Se poate arăta că frontiera respectiv fiecare specie dimensională care o formează se deplasează către baza celulei în acord cu ecuația 2.34

$$X = X_0 \exp(S\omega^2 t) \quad (2.34)$$

ecuație care poate fi scrisă sub forma :

$$\ln X = \ln X_0 + S \cdot \omega^2 \cdot t \quad (2.35)$$

ceea ce reprezintă ecuația unei drepte în condițiile în care  $S$  - este constant. Prin urmare din expresia :

$S = (\ln X/X_0)/(\omega^2 \cdot t)$  se obține numărul Svedberg, cunoscând valorile din această expresie prin măsurători directe. Timpul care intervine în relație trebuie să țină seama și de perioada de accelerare pînă la turație constantă a rotorului: După unii autori /8,10/, această perioadă în care sistemul evoluează la accelerație variabilă este amplificat cu 2/3 și luat în calcul deoarece și în această perioadă particulele coloidale se deplasează. Mai corect este corelarea în timp a pozițiilor punctelor din frontieră în timpul evoluției în regim constant de turație. Pentru caracterizarea sistemului polidispers și obținerea DPC este necesar a se calcula numerele Svedberg pe întreaga frontieră unde concentrația este variabilă. /28,29/.

### 2.2.1. Influența concentrației asupra coeficienților de sedimentare.

Considerînd o particulă înconjurată de particule similare sau diferite se poate înțelege simplu că mișcarea ei în câmp centrifugal este influențată de concentrația acestor particule. S-a observat /4/ că la concentrații mari, variația coeficientului de sedimentare cu concentrația se obține din relația :

$$S' = S_0 / (1 - kc) \quad 2.40$$

La cele mai multe dintre interpretările datelor MVS este necesar coeficientul de sedimentare la diluție infinită ( $c = 0$ ) McCormick/4/ arată că valoarea constantei  $K$  depinde de vâscozitate și în condiții *theta* vâscozitatea intrinsecă este proporțională cu  $S$ .

O altă relație care dă dependența de concentrație a coeficientului de sedimentare

$$S' = S_0 (1 - K_0 S_0 c) \quad 2.43$$

și la fel ca și altele denotă o dependență liniară. În condițiile *theta*, folosind solvenți buni și efectuând determinări la diluția cea mai mare, la care mai este posibilă măsurarea concentrației unui autori /12,/ procedează la interpretări neglijând efectul concentrației. Acest fapt simplifică de câteva ori (4 - 5 ori) volumul de prelucrare a datelor experimentale și este recomandat pentru obținerea unor valori comparative.

Pentru regiunea de platou în care

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad \text{și} \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad \text{ecuația continuității, 2.33, devine}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -2\omega^2 S' c \quad 2.44$$

sau :

$$c = c_0 \cdot e^{-S\omega^2 t} \quad 2.45$$

Ecuția 2.45 arată că soluția suferă o diluție radială în timpul ultracentrifugării. Efectul diluției radiale apare din cauza formei sectoriale a celulei și neomogenității câmpului centrifugal. Corecția concentrației pentru efectul diluției radiale se face în baza relației 2.46 :

$$\frac{C_i}{C_0} = \left( \frac{X_0}{X_i} \right)^2 \quad 2.46$$

relație care permite corectarea coeficientului de sedimentare pentru efectul diluției radiale./21/

### 2.2.2. Efectul difuziunii asupra sedimentării în câmp centrifugal.

Existența unui gradient de concentrație în sistemul coloidal sub influența unui câmp centrifugal, atrage după sine un transport de materie în sensul egalizării concen-

trației. Coeficientul de difuziune  $D$ , este funcție de mărimea, forma unității difuzante precum și de concentrația substanței care difuzează. Tratatrea problemelor legate de difuziunea particulelor coloidale este direcționată fie spre determinarea coeficientului mediu de difuziune sau spre eliminarea efectului difuziunii asupra frontierei. In general, difuziunea are ca efect lărgirea frontierei în M.V.S./30/.

O tratare a acestei probleme este descrisă în /4,7,19/, și presupune o rezolvare mai complexă a ecuației lui Lamm. Această rezolvare dată de Faxen, are o aplicabilitate mai limitată, dar poate conduce la măsurarea coeficientului mediu de difuziune din date de ultracentrifugare în câmp centrifugal redus prin examinarea formei frontierei de sedimentare difuze. Faxen arată că raportul dintre suprafața - înălțime (A/H) este dat de relația 2.47:

$$\left(\frac{A}{H}\right)^2 = \frac{D \cdot 2\pi}{S \omega^2} [\exp(2 \cdot S \omega^2 t) - 1] \quad 2.47$$

unde

$$A = \int \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) dz \quad \text{și} \quad H = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{\max}, \quad 2.48$$

iar prin dezvoltare în serie de puteri :

$$\left(\frac{A}{H}\right)^2 = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot t \quad 2.49$$

Prin reprezentarea lui  $(A/H)^2 = f(t)$  trebuie să se obțină o linie dreaptă de pantă  $4 \pi D$ . Această metodă presupune că atât sedimentarea cât și difuzia sînt independente de concentrație, că frontiera este simetrică și are aspectul unei distribuții Gauss. Presupune de asemenea o minimalizare a sedimentării ceea ce îi conferă o aplicabilitate limitată.

Dependența de concentrație a fazei disperse se exprimă de obicei printr-o relație de tipul :

$$D = D_0 (1 + K_D \cdot c) \quad 2.50$$

care indică necesitatea unei extrapolări la diluții infinite.

Interpretarea corectă a constantei de difuziune prin oricare altă metodă este complicată adesea datorită formei particulei difuzante care poate fi nesferică precum și de solvatarea acesteia.

Separarea celor două efecte nu se poate realiza simplu rămî -  
nînd o oarecare ambiguitate în interpretarea acestora. Se pro -  
cedează astfel la exprimarea coeficientului real de difuziune  
cu ajutorul raportului dintre coeficientul real de fricțiune  
 $f$ , al forme caracteristice și  $f_0$ , coeficientul de fricțiune  
ne al particulei sferice. În cazul cînd efectele difuziunii  
sînt considerabile este necesară a separa lărgirea frontierei  
datorată polidispersității de lărgirea datorată difuziunii .  
Dacă cele două fenomene sînt independente atunci înseamnă că  
ele depind în mod diferit de timp /3,5,19/. Lărgirea frontie -  
rei datorată difuziunii este proporțională cu  $t^{1/2}$ , în timp ce  
lărgirea datorată polidispersității este proporțională cu  $t$ .

Baldwin și Williams /7/ au numit curbele ex -  
perimentale , "aparente" deci distribuții aparente ale numere -  
lor Svedberg . Prin extrapolarea la timp infinit a numerelor  
Svedberg calculate pentru acea fracție la timp diferiți , con -  
tribuția fenomenelor de difuziune la lărgirea frontierei devine  
neglijabilă.

### 2.2.3. Efectul presiunii hidrostatice.

Datorită vitezei mari de rotație în fieca -  
re strat al soluției din celulă apare o presiune suplimentară  
ce se poate calcula cu relația 2.5. /3,20/:

$$P(x) \approx \frac{x^2 - x_m^2}{2} \omega^2 \rho \quad 2.51$$

Diferența de presiune între suprafața li -  
beră a soluției și baza celulei ajunge pînă la sute de atmosfere.  
Apariția presiunii suplimentare în soluție duce la schimba -  
rea vîscozității și densității solventului, a volumului parțial  
specific al substanței dizolvate.

Vîscozitatea, densitatea și volumul parțial  
specific al particulelor variază liniar cu presiunea. Deoarece  
se cunosc puține date cu privire la variația volumului parțial  
specific cu presiunea , în majoritatea lucrărilor experimentale,  
această variație este neglijată. Fujita /9/ , a arătat modul  
de corecție al coeficientului de sedimentare pentru efectul pre -  
siunii indicînd relația 2.52 :



$$S_{p=1ata} = S_p \frac{\eta_p (1 - \sqrt{v_i} P_i)}{\eta_{10ta} (1 - \sqrt{v_i} P_i)} = S_p \cdot k_p \quad 2.52$$

Dacă se ține cont de efectul presiunii hidrostatice atunci este necesar a se corecta și funcția de distribuție a numerelor Svedberg /20/.

#### 2.2.4. Efecte de tăiere, efecte Johnston - Opston.

Efectele de tăiere /3,20/ , apar ca o consecință a dependenței coeficientului de sedimentare de concentrație. La " urma " frontierei ( pe partea solventului ) , concentrația este mult mai mică decât cea din partea soluției și în consecință particulele care datorită difuziunii rămân în urma frontierei , se vor deplasa cu o viteză mărită pînă ce vor atinge din nou frontiera.

Efectele Johnston - Opston, constau în creșterea în regiunea de frontieră a concentrației speciilor de particule care se deplasează cu viteză ai mică și în mod corespunzător scăderea concentrației componentelor cu viteza de sedimentare mare.

Shachman /3/ , discută aceste efecte arătînd că deși au fost înțelese , ele nu au fost riguros analizate și nu au fost luați în considerare toți factorii care determină forma frontierei.

Pentru a putea compara coeficienții de sedimentare s-a procedat la standardizarea acestora /8,26/ ținînd cont de raportul vîscozității și densității relative în raport cu apa la 20°C.

Presupunînd că se lucrează cu un sistem în care nici unul din efectele arătate nu poate fi neglijat iar solventul este compresibil pentru calcularea distribuțiilor reale ale numerelor Svedberg este necesar a se efectua următoarele corecții/ .22-27/ :

- corecția pentru presiunea hidrostatică
- corecția pentru difuziune
- extrapolarea datelor la diluție infinită,

care corectează dependența constantei de sedimentare de concentrație și implicit efectul Johnston - Opston.

#### 2.3. Distribuția maselor moleculare (DMM)

Distribuția maselor moleculare (DMM) are o mare importanță în utilizarea compușilor moleculari, atât din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice cât și al stabilității cinetice.

Metodele de prelucrare a datelor experimentale de sedimentare pentru obținerea DMM s-au dezvoltat în două direcții principale /12/. O primă direcție bazată pe utilizarea unor modele matematice ale funcțiilor DMM și corelarea acestora cu datele de sedimentare în vederea găsirii parametrilor.

O a doua metodă în care se determină din date experimentale distribuția coeficienților de sedimentare și apoi se transformă aceasta în funcție de DMM.

A doua metodă fiind mai bine corelată cu datele experimentale este utilizată mai mult de către cercetători. În utilizarea acestei metode este necesară o permanentă corelare între mărimile de calcul și datele experimentale. Curbele gradientului de concentrație în zona frontierei obținute în experiențele MVS reflectă un grad mare de sensibilitate la heterogenitatea sistemului coloidal. Metoda presupune calculul numerelor Svedberg pentru întreaga distribuție. Distribuțiile normalizate ale coeficientului de sedimentare se obțin din curbele de gradient a indicilor de refracție sau concentrație printr-o transformare a coordonatelor. Pe abscisă este numărul Svedberg. Calculat în funcție de parametrii câmpului în timp și funcție de distanța de la axul de rotație a punctelor de pe frontieră iar pe ordonată funcția  $g(S)$ , /12/, a cărei expresie este redată de relația 2.53:

$$g(s) = \frac{\frac{\partial n}{\partial x} \left(\frac{x}{x_0}\right)^2 x \omega^2 t}{\int \frac{\partial n}{\partial x} dx} \quad (2.53)$$

În această expresie termenul  $(x/x_0)^2$  ține cont de efectul diluției radiale. Distribuțiile aparente obținute în acest fel sînt reale numai dacă frontiera nu este afectată de concentrație, difuziune, presiune etc.

Williams și colaboratorii /7/ au folosit pentru eliminarea efectului difuziunii asupra funcției de distribuție aparente reprezentorii  $g^*(s)$  funcție de  $1/t$ ,  $1/(x \cdot t)$  sau  $1/(x^2 t)$  și extrapolarea la timp infinit. Alți cercetători /9/ ajung la concluzia că extrapolările la timp infinit sînt oarecum limitate.

Reprezentările  $g^*(s)$  în funcție de  $1/(x^2 \cdot t)$  și extrapolarea la  $1/(x^2 \cdot t) = 0$ , duce la aflarea valorilor reale  $g(s)$  numai dacă  $\omega^2 S \cdot t \ll 1$ . Fujita arată că prin reprezentarea  $g^*(s)$  în funcție de  $1/t$  sau mai precis în funcție de :

$$\left[ 1 - \exp(-2\omega^2 \cdot st) \right] / 2\omega^2 st^2$$

cu condiția ca  $2\omega^2 st^2 \ll 1$ , se obține o curbă care pentru un anumit interval este o dreaptă. Valoarea reală a funcției se obține numai prin extrapolarea la timp infinit a porțiunii liniare din această reprezentare. Valorile timpului pentru care se poate obține o extrapolare liniară sînt limitate experimental la lungimea celulei, prin faptul că la unele sisteme polimer-solvent ele pot fi mai mari decît timpul în care frontiera atinge fundul celulei. Oricum cercetările pentru evaluarea efectului difuziunii sînt neterminate, fiind tolerat un grad de incertitudine, iar măsurarea difuziunii prin experiențe separate complică mult de terminarea DMM.

Distribuția coeficientului de sedimentare  $g(S)$  obținută după înlăturarea efectelor dă o reprezentare indirectă a polidispersiei coloidale și trecerea la DMM se realizează prin ecuația lui Debye - Buche /4,10/ :

$$S = K \cdot M^{1-\alpha} \quad 2.54$$

Această relație se obține prin fracționarea sistemului și reprezentarea  $\ln\left(\frac{S}{1-S}\right) = f(\ln M)$ , /35/ Presupune deci determinarea greutății moleculare a fracțiilor și găsirea numărului Svedberg caracteristic. Această relație este specifică prin coeficienții  $k$  și  $\alpha$ . Unii cercetători /4,19/ au arătat că dacă macromoleculele sînt liniare și cînd polimerul se găsește în condiții  $\theta$  atunci pentru  $\alpha$  poate fi admisă valoarea 0.5.

Correspondența dintre coeficientul de sedimentare și greutățile moleculare permite transformarea distribuțiilor coeficienților de sedimentare normalizate în distribuții ale greutăților moleculare cu ajutorul relației :

$$g(M) \cdot (dM) = g(S) \cdot (dS) \quad 2.55$$

Tinînd cont de relația 2,54 se obține

$$g(M) = (1 - \alpha) \left( \frac{S}{M} \right) \cdot g(S) \quad 2.56$$

Masele moleculare medii  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$ , pot fi calculate din curba de distribuție cu ajutorul relațiilor : 2.57 ; 2.58 /11,12/

$$\bar{M}_w = \frac{\int_0^{\infty} M \cdot g(M) \cdot dM}{\int_0^{\infty} g(M) \cdot dM} \quad 2.57$$

respectiv :

$$\bar{M}_n = \frac{\int_0^{\infty} g(M) dM}{\int_0^{\infty} \left(\frac{g(M)}{M}\right) dM} \quad 2.58$$

Constantele  $k$  și  $\alpha$  din relațiile anterioare sînt dependente de sistemul polimer - solvent. Cu toate că aceasta este valabilă numai pentru polimeri liniari, deviația de la relație poate fi de folos la studierea gradului de ramificație.

Coeficientul de sedimentare care corespunde la o greutate moleculară medie se calculează cu relația 2.59 /4/.

$$S_M = \left[ \int S^{1-\alpha} g(s) ds \right]^{1-\alpha} \quad 2.59$$

Metoda descrisă necesită un volum mare de lucru atunci cînd efectul concentrației și al difuziunii sînt neglijabile. În aceste condiții s-au căutat metode care să conducă mai rapid la calculul  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  și DMM. /12,30/

Volumul de prelucrare poate fi redus în condiții pseudoideale din punct de vedere termodinamic, dacă se utilizează metoda abscisei constante pentru calculul maselor moleculare  $M_w$  și  $M_n$ .

Metoda este valabilă în condițiile neglijării efectelor comprimării hidrostactice și al concentrației. Această metodă presupune o schimbare de variabilă: funcțiile de constantă de sedimentare  $S$ , devin funcții de timpul de centri-fugare. Devine însă inaccesibilă funcția de distribuție a maselor moleculare (DMM). Pentru masele moleculare medii  $M_w$  și  $M_n$  se dau relațiile 2.60 - 2.61 /12/.

$$\bar{M}_n = \int_0^{\infty} g(s) ds / k_s^{1-\alpha} \cdot \int_0^{\infty} S^{1-\alpha} g(s) ds \quad (2.60)$$

$$\bar{M}_w = \int_0^{\infty} S^{1-\alpha} g(s) ds / k_s^{1-\alpha} \cdot \int_0^{\infty} g(s) ds \quad (2.61)$$

Tinînd seama de relațiile de definiție a coeficientului de sedimentare și respectiv a funcției de distribuție aparentă la un moment  $t$ , relațiile 2.60 și 2.61 apar integrale de forma :

$$\int S^p g(s) ds \quad 2.62$$

care pot fi transformate astfel :

$$\int S^p g(s) ds = \frac{x_0^3 \left[ \ln \left( \frac{x_0}{x_0'} \right) \right]^{p+1}}{x_0^2 \rho \omega^2 p} \int g(x_0) d(t^{-p}) \quad 2.63$$

unde  $p$  ia una din valorile 0;  $\pm 1 / (1 - \alpha)$

Dacă se notează :

$$A = \left[ \frac{\ln x_c/x_0}{\omega^2 \cdot k_s} \right]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad 2.64$$

atunci formulele pentru calculul maselor moleculare medii devin :

$$\bar{M}_n = \frac{A}{\alpha} \int_0^{\infty} g(x_c) d \ln t / \int_0^{\infty} g(x_c) dt^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad 2.65$$

$$\bar{M}_w = A \cdot \alpha \int_0^{\infty} g(x_c) dt^{\frac{1}{1-\alpha}} / \int_0^{\infty} g(x_c) d \ln t \quad 2.66$$

Pentru interpretarea rezultatelor prin această metodă se alege o abscisă constantă ( $x_c$ ), pentru toate diagramele de sedimentare încît să poată fi urmărită în mod complet mișcarea frontierei.

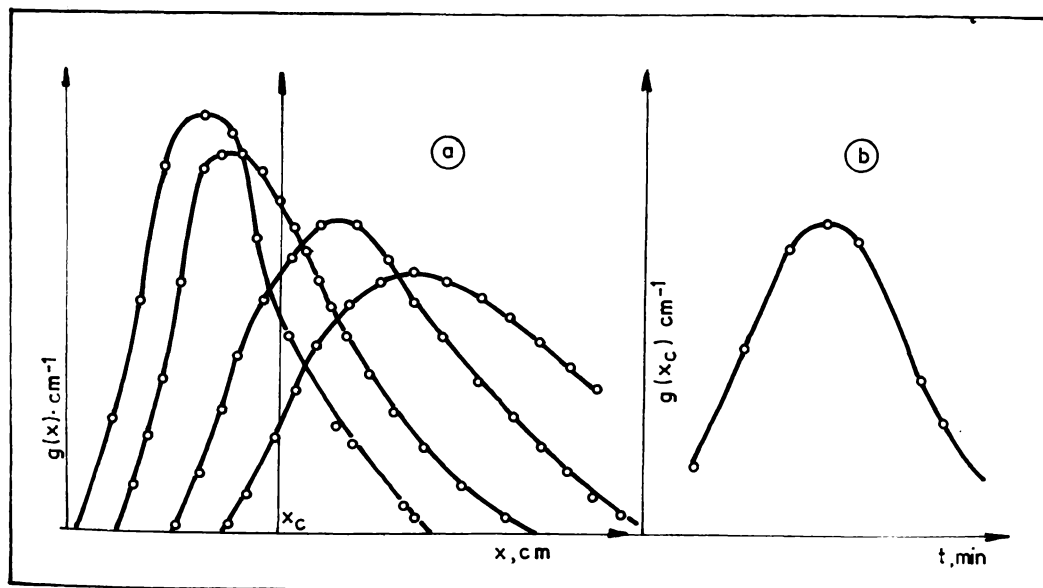


Fig. nr. a) Reprezentarea sedimentogramelor la timp diferiți în același sistem de coordonare  
b) Reprezentarea funcției  $g(x_c) = f(t)$

O dată aleasă abscisa constantă  $x_c$  se reprezintă,  $g(x_c)$  în funcție de  $\ln t$ , în funcție de  $t^{\frac{1}{1-\alpha}}$  și în funcție de  $t^{-\frac{1}{1-\alpha}}$  și se calculează integralele din relații 2.65 și 2.66. Această metodă descrisă mai amănunțit în /12/, devine utilă atunci când interesează  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  sau raportul lor.

O altă metodă utilizată este bazată pe funcții model /12/.

Majoritatea funcțiilor de distribuție experimentale a coeficientului de sedimentare pot fi suficient de bine approximate prin funcții analitice depinzând de un număr redus de parametri. Astfel curbele asimetrice se pot exprima astfel :

$$g(s) = s^n \cdot e^{-\frac{n}{2}} \left(\frac{s}{s_m}\right)^2 \quad (2.67)$$

$$g(s) = s^n \cdot e^{-\overset{\text{sau :}}{(n \cdot s/s_m)}} \quad (2.68)$$

Curbele simetrice au în majoritatea cazurilor forma gaussiană  $(s - s_m)^2$

$$g(s) = e^{-\frac{(s - s_m)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.69)$$

n și  $\sigma$  fiind parametrii care determină lărgirea curbei iar  $s_m$  este abscisa maximului (peak-ului). Funcțiile 2.60 și 2.61, pentru calculul maselor moleculare medii aplicate funcțiilor model duc la valori ce pot fi tabelate.

$$\overline{M}_w = \frac{\Gamma\left\{n + \frac{1}{1-\alpha} + 1\right\}/2}{\Gamma\left\{(n+1)/2\right\}} \cdot \left(\frac{2 s_m^2}{n \cdot k_s^2}\right)^{\frac{1}{2(1-\alpha)}} \quad (2.70)$$

$$\overline{M}_n = \frac{\Gamma\left\{(n+1)/2\right\}}{\Gamma\left\{n - \frac{1}{1-\alpha} + 1\right\}/2} \cdot \left(\frac{2 \cdot s_m^2}{n \cdot k_s^2}\right)^{\frac{1}{2(1-\alpha)}} \quad (2.71)$$

$$\text{sau : } \overline{M}_w = \frac{\Gamma\left[n + 1/(1-\alpha) + 1\right]}{\Gamma(n+1)} \cdot \left(\frac{s_m}{n k_s}\right)^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (2.72)$$

$$\overline{M}_n = \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma\left[n - 1/(1-\alpha) + 1\right]} \cdot \left(\frac{s_m}{n k_s}\right)^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (2.73)$$

Identificarea curbelor experimentale se face cu una din funcțiile model 2.67 - 2.69, se determină parametrul n și abscisa maximului. Acest lucru se face prin citirea cîtorva puncte caracteristice.

Raportul :

$$\frac{g(s)}{g(s_m)} = \left(\frac{s}{s_m}\right)^n \cdot e^{-\frac{n}{2}\left[\left(\frac{s}{s_m}\right)^2 - 1\right]} = \left(\frac{s}{s_m} \cdot e^{-\frac{s^2 - s_m^2}{2 s_m^2}}\right)^n$$

(2.74)

determină parametrul de lărgime n, pentru curbe de tipul 2.67 și 2.68, iar raportul :

$$\frac{g(s)}{g(s_m)} = \left( \frac{s}{s_m} e^{-\frac{s-s_m}{s_m}} \right)^n \quad (2.75)$$

dă parametrul de lărgime pentru curbe de tipul 2.69

În toate aceste determinări nu poate fi ocolită relația 2.54, astfel încît de validitatea ei depind precizia absolută a rezultatelor. În cazul necesității comparației pentru același sistem coloidal cu grade diferite de polimerizare, rezultatele sînt bune.

În /12/ se dau rezultate experimentale prelucrate prin metoda clasică, a abscisei, constant și prin funcții model, fiind o informare științifică valoroasă în acest domeniu.

#### 2.40 Factori de formă.

Coeficientul de rezistență la frecare este puternic influențat de forma particulei coloidale. Atîta timp cît constantele de sedimentare și de difuziune sînt determinate în aceleași condiții acesta nu va influența greutatea moleculară - efectele de orientare în cîmp centrifugal fiind neglijabile /35/

În cîmp centrifugal la atingerea stării staționare particulele se vor mișca cu o viteză constantă, ce poate fi scrisă astfel: /4,35/:

$$f \cdot \frac{dx}{dt} = M(1 - \bar{v}\rho_m) \omega^2 x \quad (2.76)$$

unde  $f$  este factorul de frecare transversală. Coeficientul frecării transversale a particulei depinde de dimensiunile și forma acesteia. Stokes /1,2,3/ a arătat că pentru o particulă sferică coeficientul frecării transversale este:

$$f = 3\pi \eta r \quad (2.77)$$

Această relație este valabilă dacă:

- solventul este omogen și nestructurat
- nu există interacțiuni între particule
- particulele sînt destul de mari și sferice

Calculul influenței asimetriei formei particulei asupra trăsăturilor hidrodinamice poate fi realizat teoretic destul de exact dacă se modelează rotația ei elipsoidală - alungită sau sub formă turtită (monedă). Astfel particulele se numesc "hidrodinamic elipsoidale echivalente" sau în cazul unei asimetrii mici "sfere hidrodinamic echivalente" /37,31/.

O astfel de comparație nu înseamnă că particula reprezintă în realitate o sferă sau un elipsoid.

Coeficientul de frecare al unei astfel de particule elipsoidale poate fi reprezentat sub formele /35/.

- tip elipsoid alungit  $\rho > 1$  ( $\rho = a/b$ )

$$f = 3\pi d_p \eta \frac{\sqrt{1 - (\frac{b}{a})^2}}{(\frac{b}{a})^2 \ln \frac{1 + \sqrt{1 - (\frac{b}{a})^2}}{b/a}} \quad 2.78$$

și :

- tip elipsoid turtit

$$f = 3\pi d_p \eta \frac{\sqrt{(\frac{a}{b})^2 - 1}}{(\frac{a}{b})^{2/3} \operatorname{arctg} \sqrt{(\frac{a}{b})^2 - 1}} \quad 2.79$$

unde a și b sînt axele ( mare și mică ).

Calculînd valorile factorului f , cu aceste relații se poate arăta că la volume egale ale elipsoidului acesta este mai mare decît factorul  $f_0$ , corespunzător formei sferice ( vezi.tab. nr. 1 ).

Tabelul nr. 1 [35]

| P sau 1/ρ | Factorul f/ f <sub>0</sub> |                 |
|-----------|----------------------------|-----------------|
|           | elipsoid alungit           | elipsoid turtit |
| 1         | 1                          | 1               |
| 2         | 1,044                      | 1,042           |
| 3         | 1,112                      | 1,105           |
| 4         | 1,182                      | 1,165           |
| 5         | 1,255                      | 1,224           |
| 6         | 1,314                      | 1,277           |
| 8         | 1,433                      | 1,374           |
| 10        | 1,543                      | 1,458           |
| 15        | 1,784                      | 1,636           |
| 20        | 1,996                      | 1,782           |
| 30        | 2,356                      | 2,02            |
| 50        | 2,946                      | 2,375           |
| 100       | 4.067                      | 2.974           |

Deci coeficientul de frecare de frecare de translație depinde de 2 parametri, volumul și gradul de asimetrie. Calculul coeficientului de translație, folosind relația 2.76 , poate fi atribuit fie formei , fie volumului. Astfel rezolvarea alternativei "volum "sau "asimetrie " nu este posibilă



fără utilizarea unor date experimentale suplimentare. Relația lui Stokes pentru factorul de frecare are și alte restricții. Astfel este valabilă numai dacă  $\lambda \ll d_p$  ( $\lambda$  - drumul liber mediu), Se utilizează corecții de tipul

$$f = 3\pi d_p \eta \left(1 + c \frac{\lambda}{d_p}\right) \quad 2.80$$

unde  $C = 1,4 - 1,5$  (constantă) / 31,32/

## 2.5. Utilizarea MVS pentru determinarea DMM la DEXTRAN.

Procedeul industrial uzual de obținere a dextranului de o anumită masă moleculară constă în biosinteza dextranului nativ și fracționarea sa /34a/. Dextranul nativ se produce cu ajutorul unui microorganism selecționat de *Leuconostoc mesenteroides* și are masa moleculară medie peste  $10^6$ . Reducerea masei moleculare se poate face cu dextranază, prin degradare termică sau prin hidroliză acidă. Prin hidroliza parțială și fracționări se obțin numeroase fracțiuni dintre care cele superioare se reintroduc la hidroliză, cele inferioare se evacuează, iar fracțiunile medii sînt prelucrate pentru obținerea înlocuitorilor de plasmă. În finalul procesului tehnologic soluția de dextran se filtrează steril și se supune unui proces de atomizare, comercializîndu-se sub formă de pulbere fină albă de o anumită masă moleculară.

În cadrul cercetărilor efectuate prin ultracentrifugare s-a urmărit obținerea DMM la DEXTRAN cu mase moleculare medii  $M_w = 20.000, 30.000, 40.000, 70.000, 120.000$ . Valorile masei moleculare medii au fost obținute prin metode vîscozimetrice. Obiectivul lucrărilor a fost obținerea DMM integrale și diferențiale, stabilirea unui algoritm operativ, care să necesite un volum minim de prelucrare a datelor și să redea cît mai real distribuția masei moleculare a unei categorii de dextran. Se va reda spre exemplificare DMM la Dextran cu  $M_w = 40.000$ . Cercetările efectuate pot fi extinse și la alți compuși macromoleculari, de asemenea poate fi adaptat pentru obținerea distribuției particulelor coloidale din lichide magnetice.

Se va evidenția modul de utilizare și selectare a literaturii de specialitate pentru obținerea DMM. Studiile au ca element de originalitate în principal faptul că se realizează o coroborare între masa moleculară mediu obținută prin ultracentrifugare cu masa moleculară mediu vîscozimetrică.

Determinările experimentale au fost efectuate cu o ultracentrifugă MOM 3170/6 , cu celule standard cu un sector și cu două sectoare. In cazul dextranului cu  $M_w = 40000$ , experiențele au fost conduse la 58000 rot / min , ( $\approx 240000 g$  în stratul mediu ) , temperatura de  $20^\circ C \pm 0,1$ . Concentrația soluției coloidale a fost de 0,4 gr dextran la 100 ml apă distilată. Prima înregistrare fotografică a diagramei de sedimentare s-a efectuat la 12 minute după pornire, respectiv atunci cînd s-a atins turația de regim, următoarele imagini s-au înregistrat la intervale de 6 minute. Au fost selectate 6 sedimentograme pentru prelucrarea datelor care s-au proiectat pe hîrtie milimetrică , fiind astfel mărite de aproximativ 30 de ori fig. nr. 3./33,35-39/.

Pentru prelucrarea datelor experimentale s-a utilizat metoda clasică de interpretare a MVS , ceea ce presupune obținerea distribuției reale a coeficienților de sedimentare și transformarea acestora în DMM. Metoda clasică presupune un volum mare de calcule, acestea s-au efectuat cu ajutorul calculatorului electronic avînd avantajul că în final se va reda cît mai real fenomenul fizic de fracționare naturală prin ultracentrifugare a polidispersiei.

Fiecare imagine din fig. nr. 3 reprezintă o distribuție aparentă. Pentru obținerea distribuției reale se impune eliminarea influențelor asupra distribuțiilor aparente. Prin efectuarea determinărilor în soluții foarte diluate , deci la o limită cît mai joasă a concentrației , efectul acestora ar putea fi neglijat /16/ , ceea ce ar reduce de cel puțin 4 ori volumul de prelucrare.

In cadrul lucrării efectul concentrației a fost neglijat , în sensul că s-a lucrat la o singură concentrație, însă în măsura în care acest efect este important el este luat în considerare prin aceea că în final se realizează o coroborare între masa moleculară medie obținută vîscozimetric ( deci prin extrapolare la diluție infinită ) , cu masa moleculară corespunzătoare numărului Svedberg mediu.

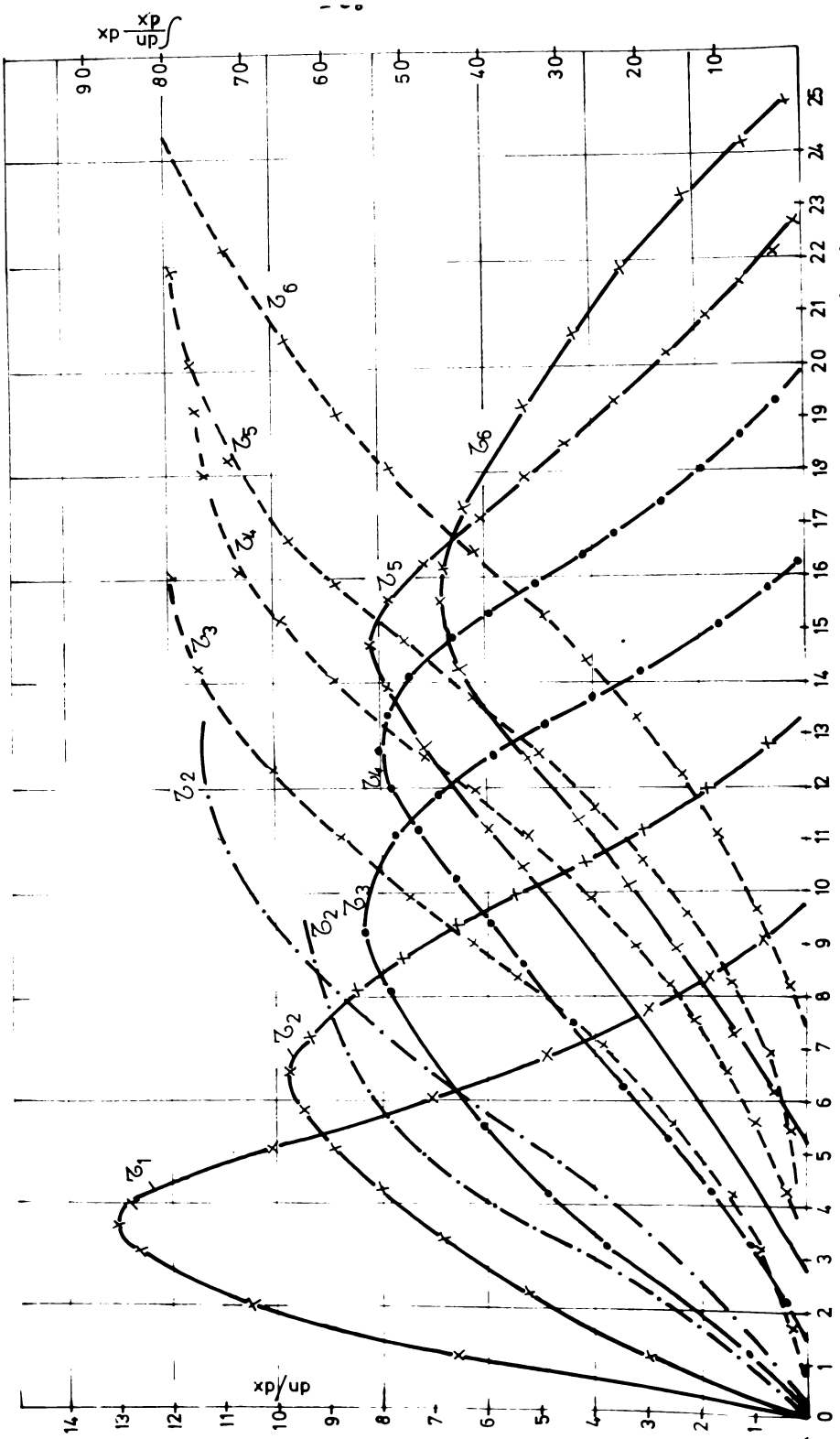
Considerînd solventul incompresibil rezultă că forma diferită a imaginilor distribuțiilor aparente este în principal rezultatul competiției dintre forța centrifugă și forța de difuziune, competiție în care la MVS, cîmpul centrifugal este impus a fi mai mare pentru a se realiza migrarea speciilor de macromolecule spre baza celulei.

Difuziunea apare ca urmare a formării unui gradient de concentrație și are ca efect lărgirea distribuției. Descrierea distribuțiilor aparente se realizează printr-un număr cât mai mare de puncte ( 15-20). Alegerea punctelor pe fiecare distribuție aparentă trebuie realizată astfel încât ele să se refere la aceeași fracțiune din sistem. S-au integrat astfel curbele diferențiale, printr-o metodă care să redea curba de integrare prin puncte ( linia -.- ) din fig. 3. Gradientul indicelui de refracție redat în sedimentogramele diferențiale, este proporțional cu gradientul de concentrație, astfel că prin integrare, valoarea maximă a integralelor este aproximativ aceeași și este o mărime proporțională cu concentrația solventului în celulă. Valoarea absolută a acestei mărimi nu este importantă deoarece prin prelucrarea datelor, punctele ce caracterizează fracțiunile vor fi normalizate.

Valoarea maximă a integralei a fost împărțită în 15 părți egale. Corepunzător acestor fracții s-au citit apoi în fig. nr. 3, abscisele  $X(I, J)$  și ordonatele  $Y(I, J) = \frac{\partial n}{\partial x}(I, J)$ , pe curbele diferențiale. S-au stabilit astfel, pe fiecare sedimentogramă punctele care caracterizează aceeași specie moleculară. Aceste mărimi se constituie în date de intrare în calculatorul electronic, astfel ca în final prin tot atâtea puncte să se redea DMM.

Algoritmii prelucrării datelor este redat în fig. nr. 4. S-a utilizat un calculator de tip TIM - S.

În blocul de calcul nr. 1 sînt introduse datele primare a căror semnificație este redată alăturat. În etapa a doua sînt calculate seturile de valori ale numerelor Svedberg de pe fiecare sedimentogramă pentru toate cele  $M \times N$  puncte. Extrapolarea la timp infinit s-a efectuat prin calcule de regresie liniară, valoarea ordonatei la origine fiind reținută, pentru prelucrarea ulterioară. În etapa a 4 - a sînt calculate valorile funcției de distribuție a numerelor Svedberg  $f^*(S)$ , la fel pentru cele  $M \times N$  puncte. Extrapolarea la timp infinit este realizată în etapa 5. S-a redat apoi funcția de distribuție și numerele Svedberg extrapolate precum și factorii de corelare în calculele de regresie, care dacă este cazul se constituie în criterii de eliminare a unor puncte sau curbe. Se poate astfel proceda la îmbunătățirea corelării. În blocul 8 se reprezintă funcția de distribuție a numerelor Svedberg, corec-



tate pentru efectul difuziunii prin extrapolate la timp infinit. Această funcție integrată conduce la aflarea numărului Svedberg  $S_{90}^{\circ}$ , corespunzător masei moleculare medii obținută prin ultracentrifugare.

S-a procedat apoi la o coroborare a masei moleculare medii  $\bar{M}_w$  - obținută prin metode viscozimetrice, atribuindu-i-se acesteia valoarea nr. Svedberg  $S_{90}^{\circ}$ . Cum în literatură pentru  $\alpha$ , este curent indicată valoarea 0.5, s-a procedat în blocul 8, la aflarea constantei K, din relația 2.54 și apoi la aflarea valorilor M (I), între care se situează, masa moleculară a dextranului analizat. În blocul 9 s-a calculat funcția de distribuție a masei moleculare  $G(M)(\bar{I})$  și s-a redat în ultima etapă a programului.

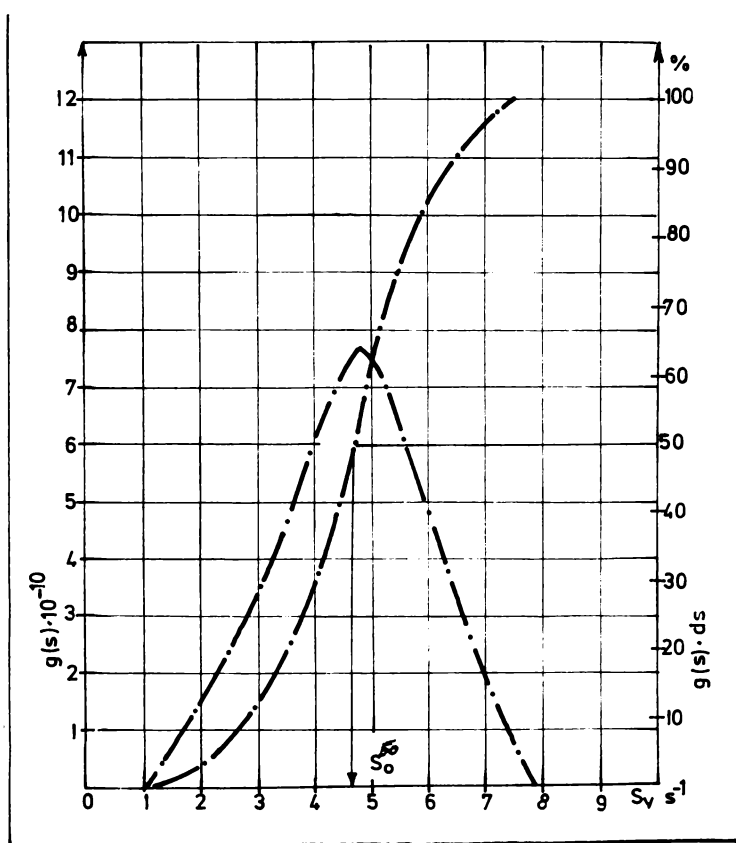
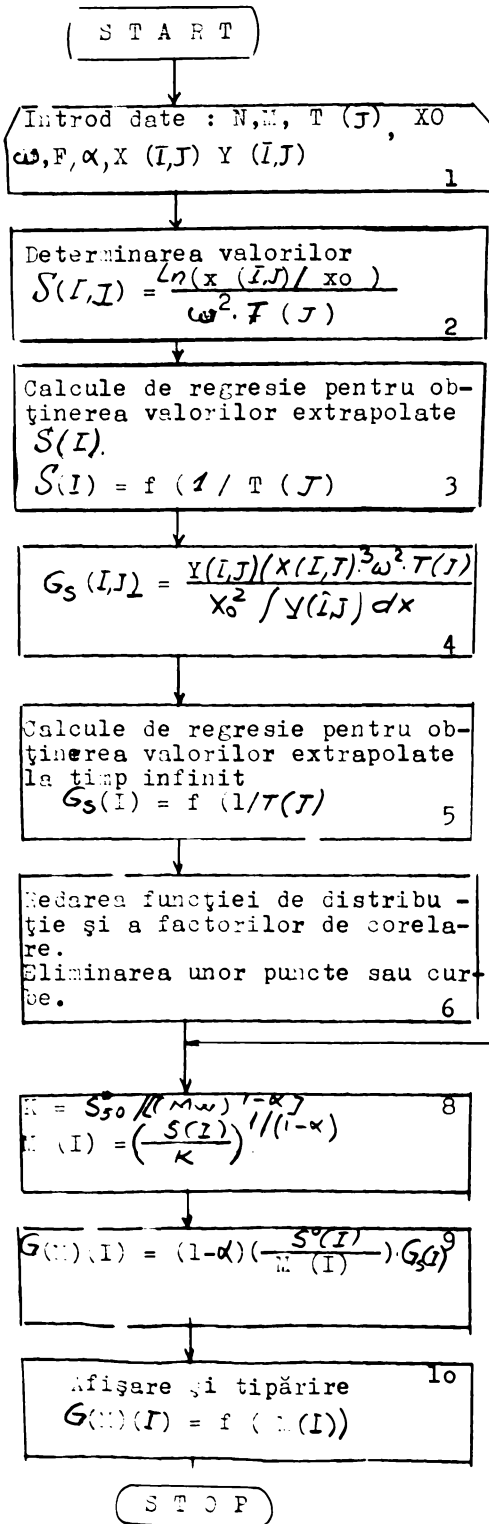


Fig. nr. 5. Distribuția diferențială și integrală a numerelor Svedberg.



N - nr. diagrame

M - nr. puncte pe diagramă

T (J) ; J=1...N - timpi de înregistrare

X0 - distanța de la ax

$\omega$  - viteza unghiulară

F - factor de mărire

$\alpha$  - constantă

X (I, J) = I = 1...M; J=1..

Y (I, J) =  $\frac{\partial n}{\partial x}(I, J)$  -

Introd. val  
 $S_{50}$

Fig. nr. 4. Schema bloc de calcul a Dmb.

In figura nr.5 este reprezentată grafic funcția de distribuție a numerelor Svedberg, sub formă diferențială și integrală. Este ilustrat modul de atribuire a numărului Svedberg mediu  $S_{50}^0$ , pentru valoarea medie a funcției de distribuție integrală, ceea ce permite aflarea constantei K, apoi concretizarea relației 2.54.

In figura nr. 6 este redată distribuția masie moleculare a dextranului, obținută prin această metodă.

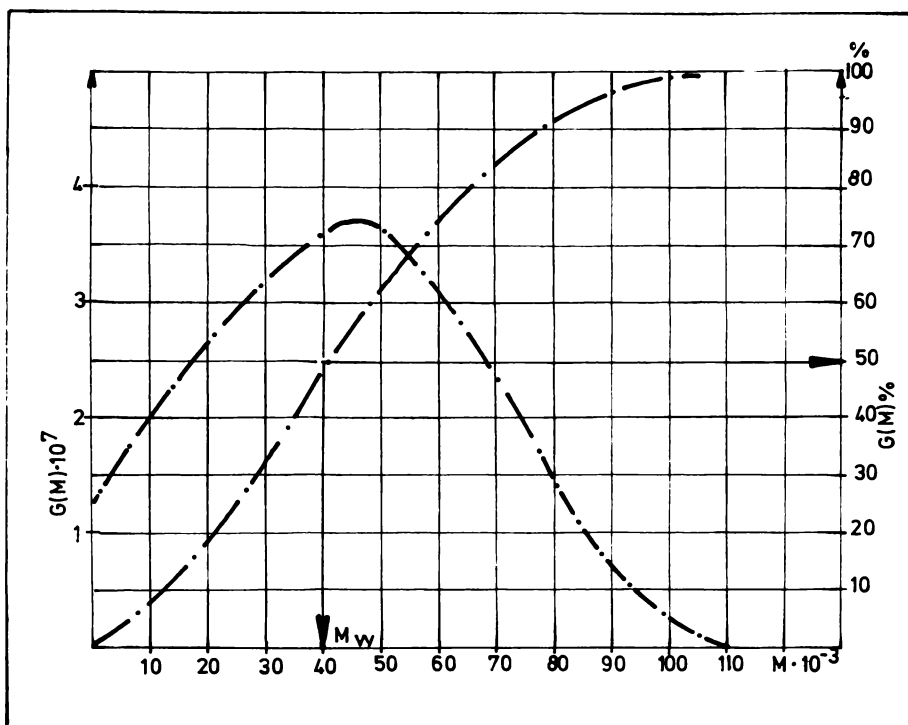


Fig. nr. 6. Distribuția diferențială și integrală a masei moleculare a dextranului.

Forma distribuției, în comparație cu cea a numerelor Svedberg nu este simetrică, aceasta datorită valorii lui  $\alpha$  din relația de legătură. Se observă că valoarea masei moleculare ajunge pînă la 110000, pentru fracțiunea cu masa moleculară medie de 40000, această valoare fiind obținută viscozometric.

## 2.6. Concluzii

Metoda utilizată pentru caracterizarea dextranului în vederea obținerii distribuției masei moleculare are ca și element de originalitate, coroborarea masei moleculare medii obținută viscozimetric, cu masa moleculară medie rezultată prin ultracentrifugare la așa numita metodă a vitezei de sedimentație. Această abordare are avantajul eliminării ambiguității a efectului concentrației, precum și a altor efecte ce derivă din aceasta (efectul Jonsthor-Ogston), asupra determinărilor prin ultracentrifugare. Masa medie moleculară din date de reologie se obține prin extrapolări la diluții infinite. Metoda utilizată nu este descrisă în literatură, reduce mult volumul de experimentare și prelucrare a datelor la ultracentrifugare și este suficient de semnificativă pentru evaluări comparative ale DMM. Metoda descrisă are la bază un studiu bibliografic bogat și vine în sprijinul implementării mai rapide a metodelor de ultracentrifugare în studiul sistemelor coloidale. Nu se exclude utilizarea relației de transformare a numerelor Svedberg în mase moleculare, ci dimpotrivă prin studiul pe fracțiuni, prin coroborarea metodei viscozimetrice cu cea de ultracentrifugare, se pot concretiza astfel de relații.

Metoda vitezei de sedimentare, utilizată pentru caracterizarea dextranului, în vederea extinderii acesteea în cazul lichidelor magnetice, realizează o fracționare naturală a sistemului coloidal funcție de masa moleculară sau de dimensiunile particulelor. Prelucrarea datelor experimentale, a curbelor de distribuție s-a realizat punct cu punct, cu ajutorul un calculator de tip TIM-S, iar în final prin tot atâtea puncte s-a redat distribuția numerelor Svedberg, distribuția diferențială și integrală a masei moleculare. Metoda permite selecția punctelor și a distribuțiilor aparente semnificative, ceea ce conduce la îmbunătățirea calității prelucrării datelor.



### 3. Date privind obținerea lichidelor magnetice. Proprietăți și aplicații.

Lichidele magnetice sînt suspensii ultrastabile de particule magnetice subdomenice într-un mediu de dispersie, în general lichid diamagnetic. Dimensiunea redusă a acestora ( $\approx 10nm$ ) și prezența unui strat de protecție organic pe fiecare particulă fac ca acestea să se "integreze" în structura lichidului de bază, formînd astfel un sistem coloidal care în cîmpuri magnetice se comportă cu o bună aproximație ca un lichid omogen. Datorită comportării duale de material lichid și magnetic, suspensiile coloidale de particule magnetice fine, au fost denumite "lichide magnetice". Ele se constituie într-un sistem bifazic cu proprietăți asemănătoare materialelor magnetice solide cînd se găsesc într-un cîmp, comportîndu-se totodată ca un lichid omogen atît în prezența unui cîmp magnetic cît și în absența lui /41,42,43,44 /

După valorile susceptibilității magnetice specifice  $\chi_s \cdot 10^{-6}$  în (u.e.m la  $18^\circ C$ ), Metalele feromagnetice sînt Fe, Co, Ni, paramagnetice Mn, Pd, V, Cr, Tc, W, Nb, Ti, Rh, Ir, Mo, Ta, Ru, Os, Sc, Y, La și diamagnetice Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Zr /40, 64/

Metalele paramagnetice la o temperatură caracteristică, Neel - prezintă un maxim al susceptibilității magnetice și devin antiferomagnetice.

Feromagnetismul dispăre brusc la temperatura caracteristică punctului Curie, care la fier este  $768^\circ C$ , la cobalt  $1150^\circ C$  iar la Nichel,  $350^\circ C$ .

La punctul Curie datorită mișcărilor termice, electronii cu spini orientați paralel revin la starea lor normală de orientare întîmplătoare cînd momentele lor magnetice se compensează în mare măsură și metalul devine paramagnetic. Modificarea punctului Curie în componentele lichidelor magnetice interesează în mod deosebit aplicațiile acestora (încălzirea navelor spațiale, convertorul termo-mecanic etc.)

Fe, Co, Ni - cristalizează în rețea cubică cu fețe centrate, dar prezintă fenomenul de dimorfism; fierul poate cristaliza și în rețea cubică centrată în spațiu, cobaltul și nichelul în rețea hexagonală centrată.

Fierul pur poate fi obținut prin diverse metode, dintre care descompunerea carbonililor poate conduce la particule utilizate la sinteza lichidelor magnetice /41,53/. El este însă ușor oxidabil și greu de protejat superficial.

O importanță deosebită o au însă oxizii de fier  $\delta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , care au devenit cele mai utilizate materiale magnetice, ca ferofază în sinteza lichidelor magnetice /40%. Cationul  $\text{Fe}^{2+}$  are structura electronică  $1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^6.3d^6$ , este paramagnetic și prezintă instabilitate redusă. Oxidul de fier  $\text{FeO}$ , este o pulbere cristalină neagră diamagnetică, este instabil și se transformă în  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Formează cu numeroși oxizi metalici combinații care au structură spinelică,  $\text{Fe}^{II}[\text{Me}^{III}\text{O}_4]_x$  sau de tipul perowschitului  $\text{Fe}^{II}\text{Me}^{IV}\text{O}_3$ .

Fierul trivalent prezintă numeroase combinații sub formă de cation electropozitiv  $\text{Fe}^{3+}$ . Cationul  $\text{Fe}^{3+}$  are structura  $1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^6.3d^5$  având 5 electroni în orbitații  $3d$ , prezintă stabilitate mare și este paramagnetic.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  - este cea mai stabilă combinație oxigenată a fierului. Se cunosc 3 modificări:  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  este paramagnetică,  $\delta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\sigma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sînt feromagnetici. Oxidul feroferic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  este feromagnetic.

Utilizarea diverselor materiale feromagnetice în obținerea lichidelor magnetice este în legătură cu proprietățile lor magnetice, cu posibilitățile de obținere sub formă de particule subdomenice, stabilitatea lor chimică și posibilitățile de protecție superficială.

În tabelul 3.1 sînt redată valorile magnetizației de saturație a câtorva materiale /41/.

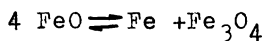
Tabelul 3.1.

| Material                           | Magnetizația de saturație,<br>M [A/m] |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| Fier                               | $1,7 \cdot 10^6$                      |
| Fier-cobalt                        | $1,9 \cdot 10^6$                      |
| Oțel-dur                           | $1,4 \cdot 10^6$                      |
| Cobalt                             | $1,4 \cdot 10^6$                      |
| Nichel                             | $0,48 \cdot 10^6$                     |
| Magnetită                          | $0,5 \cdot 10^6$                      |
| $\delta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\sim 0,45 \cdot 10^6$                |

$Fe_3O_4$  și  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  deși inferioare metalelor Fe, Co, Ni, în ce privește proprietățile magnetice, sînt competitive prin ansamblul proprietăților și al costurilor de fabricație, devenind astfel cele mai utilizate ferofaze.

### 3.1. Obținerea lichidelor magnetice prin măcinare coloidală.

Primele lichide magnetice /ferrofluids/ au fost obținute în mori coloidale /54/ , prin măcinarea unor pulberi de Fe, Co, Ni,  $Fe_3O_4$  și  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  etc , în prezența unui agent de suprafață și s-au recomandat sub formă de combustibil în nave spațiale , putînd fi dirijate în absența cîmpului gravitațional. Acest procedeu utilizează materialul magnetic de mărime milimetrică , care este măcinat în mori cu bile metalice sau cu perle în prezența mediului de dispersie ( în cazul brevetului din /54/ , Pappel a utilizat carburantul ). Moara cu bile de oțel inoxidabil se rotește cu 48 rot/min, timp de cîteva zile (15-20). Urmează apoi operații de decantare separare și reluarea procesului de măcinare a particulelor decantate. Procedeu lui Pappel a fost perfecționat de Khalafala și Reimers /45, 75, 79/ , prin reducerea timpului de măcinare , utilizînd precursori nemagnetici cum ar fi suboxidul de fier -Wustita. Inlocuirea magnetitei cu un precursor nemagnetic face ca măcinarea să aibă loc fără complicațiile care apar datorită atracției magnetice între particulele dispersate. Wustita este de fapt FeO, cu un defect de structură și este termodinamic instabilă sub  $570^{\circ}C$  , care este temperatura sa entectoidală. O fază metastabilă se poate prepara prin răcire rapidă la temperaturi ceva mai mari de temperatura camerei. Faza metastabilă se încălzește apoi la temperaturi peste  $200^{\circ}C$  , dar mai mici de  $570^{\circ}C$  , cînd are loc transformarea acesteia în  $\alpha$ -Fe și magnetită.



În moara cu bile se introduce wustita sub formă de particule fine. În timpul transformării Wustitei în formă feromagnetică prin încălzire sînt necesare măsuri pentru preîntîmpinarea distrugerii lichidului de bază sau a agentului stabilizant. Timpul de tratament termic este dependent de temperatură și variază de la 1/2 ore la 10 ore pentru temperaturi între  $200$  și  $300^{\circ}C$ .

### 3.2. Metoda electrocondensării.

Metoda electrocondensării constă în trecerea unui curent continuu prin doi electrozi formați din metalul care se dispersează, scufundați în lichidul de bază al suspensiei astfel încât să se formeze un arc electric continuu. Svedberg /41/ a perfecționat metoda prin utilizarea curentului alternativ de înaltă frecvență, realizat cu un inductor special de alimentare.

Lurina și Novojilov /54/ au realizat o schemă de oscilator cu ajutorul căruia au obținut dispersii de metale în medii organice cu diametre cuprinse între  $10^{-4}$  -  $100 \text{ \AA}$ , utilizând ca și stabilizant naftenatul de sodiu.

Un studiu informativ s-a realizat în cadrul ~~contractual~~, la prelucrarea prin electroeroziune cu mașini EL-ER. S-a constatat însă, ca și în cazul altor lucrări, o puternică impurificare cu carbon prin descompunerea termică locală a hidrocarburilor utilizate precum și cu materialul electrodului utilizat la astfel de mașini. Dimensiunile particulelor obținute a fost de pînă la  $3 \mu$ , astfel că metoda s-a abandonat.

### 3.3. Metoda electrodepunerii

Rosensweig, Nestor și Timmins /55,56,112/ au arătat că pentru aplicații ale lichidelor magnetice în transferul de căldură sînt necesare suspensii coloidale magnetice care să prezinte o puternică dependență a magnetizației cu temperatura. Această variație este maximă în apropierea punctului Curie. Lichidele magnetice cu astfel de proprietăți se obțin în general prin dispersarea unor particule fine de Fe-Ni, punctul Curie al acestui aliaj poate fi variat într-un domeniu larg prin modificarea compoziției aliajului. S-au realizat astfel lichide magnetice prin electrodepunere de Ni-Fe, în mercur. Se poate utiliza un electrolit care conține  $\text{FeSO}_4$  și  $\text{NiSO}_4$  sau un amestec de citrat de amoniu și nichel, respectiv citrat de amoniu și fier. Prin schimbarea corepunzătoare a cantității de citrat de amoniu, compoziția particulelor poate fi predeterminată.

### 3.4. Metoda descompunerii termice.

Acest procedeu / 57- 60 /, se bazează pe descompunerea termică a carbonililor metalelor Fe,Co,Ni, în prezența

unui solvent inert și a unui polimer cu greutatea moleculară de cel puțin 1000. Pentru obținerea cobaltului coloidal se pornește de la  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , dizolvat într-o hidrocarbură. Dificultățile acestui procedeu sînt legate de oxidarea metalelor și stabilizarea lor cu agenți de suprafață.

### 3.5. Obținerea lichidelor magnetice prin precipitare chimică.

În cazul metodelor de precipitare procesul presupune formarea unei noi faze cu consum de energie latentă prin prezența unor germeni de cristalizare formați în mediu /40%. Condensarea poate avea loc în jurul îngrămădirilor statistice formate prin fluctuațiile densității. Apariția unei noi faze se produce cînd parametrii de care depinde schimbarea (p, t, c etc) depășesc cu mult valoarea teoretică de echilibru. Viteza de formare a germeilor este proporțională cu concentrația și invers proporțională cu solubilitatea. Viteza de creștere a particulelor este egală cu viteza de difuziune a reactanților spre germeii respectivi dată de legile lui Fick. Cînd viteza de condensare este mare substanța se separă din soluție sub formă de particule foarte mari, iar cînd viteza de condensare este mică, particulele se separă la dimensiuni coloidale. Razele germeilor în jurul cărora condensarea decurge spontan sînt de cca.  $14 \text{ \AA}$ . Formarea germeilor și dimensiunile lor sînt influențate de sarcinile electrice, de adaosuri, de impurități, de substanțe tensioactive, forma vasului etc.

Obținerea solidor anorganici prin reacții de precipitare, de dublu schimb, de oxido reducere și hidraliză, aodică prin condensare chimică, a fost studiată în cadrul chimiei coloidale. S-au obținut numeroși hidrosoli electropozitivi iar uneori metale în stare coloidală: /36, 90, 91/.

Prin condensarea chimică a coloizilor liofili în prezența coloizilor liofili macromoleculari se stabilizează cei liofili printr-o acțiune de stabilizare coloidală. Drept coloizi stabilizatorii s-au utilizat gelatina, amidonul, agar-agarul, guma arabică, protalbinaatul și lisalbinaatul de sodiu. Solii cristalini se obțin fie reducînd substanța cu rolul de stabilizator ( protalbinaatul și lisalbinaatul de sodiu ), fie

adăugînd o substanță reducătoare în prezența solului stabilizator.

Prin ansamblul proprietăților și al costurilor de fabricație s-au impus ca ferofoze în lichide magnetice oxizii fierului  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Calitatea lichidelor magnetice depinde de conținutul particulei magnetice și a dimensiunilor acestora. Oxizii fierului nu sînt întotdeauna combinații stoechiometrice.

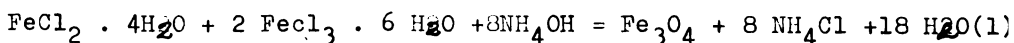
Nestoechiometria decurge din anumite imperfecțiuni ale rețelelor cristaline /97,119/ .

În  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  atomii de oxigen au o situație cubică compactă, iar atomii de fier ocupă un număr corespunzător de goluri octaedrice. Compusul  $\text{FeO}$  de compoziție exact stoechiometrică are un număr egal de ioni de  $\text{O}^{2-}$  și  $\text{Fe}^{2+}$ , aceștia din urmă ocupînd toate golurile octaedrice (rețeaua este de tipul  $\text{NaCl}$ ). Oxidul  $\text{FeO}$  pur nu este cunoscut, cel real fiind deficitar în ioni de fier. Acest lucru trebuie privit ca decurgînd prin înlocuirea a trei ioni de  $\text{Fe}^{2+}$  cu doi ioni de  $\text{Fe}^{3+}$ , menținîndu-se astfel neutralitatea electrică. Compoziția reală a oxidului de fier este cuprinsă între  $\text{FeO}_{1,05}$  și  $\text{FeO}_{1,19}$ .

Lipsește deci 5 ÷ 19 % cationi de  $\text{Fe}^{2+}$  iar un număr echivalent din ionii de  $\text{Fe}^{2+}$  rămași se transformă în  $\text{Fe}^{3+}$ .

Continuarea procesului de înlocuire a  $\text{Fe}^{2+}$  cu  $\text{Fe}^{3+}$  duce la formarea pe rînd a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și în final a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Cea mai utilizată metodă de obținere a lichidelor magnetice pe cale chimică este precipitarea sărurilor de fier bi și trivalente cu hidroxizi /50-53,55,56,61-63,69-72/ Reacția chimică globală, indicată în literatură este :



Reacția de precipitare se desfășoară la temperatura de 30 - 45°C, iar apoi la 75 - 85°C se introduce în sistem acidul oleic împreună cu o cantitate din mediul ulterior de dispersie, respectiv, petrol. Cel mai răspîndit mediu primar de dispersie este petrolul și cel mai utilizat agent de stabilizare este acidul oleic. Sînt și alți stabilizanți posibili. Aceste substanțe superficial active se absorb cu o structură pe suprafața particulei iar partea liberă a moleculei se dizolvă în lichidul purtător. La alegerea substanței superficial active pe lîngă

Compatibilitatea chimică trebuie să se asigure și grosimea stabilită a învelișului solvatat în funcție de dimensiunile particulelor, temperatura de lucru și caracteristicile magnetice ale acestora. Este necesară o dozare strictă a cantității de stabilizant, atât surplusul, cât și insuficiența duc la coagularea parțială a particulelor /51/. Unii autori realizează precipitarea magnetitei, separarea acesteia din electrolit și apoi peptizarea în prezența acidului oleic și a petrolului. Peptizarea poate fi realizată și prin acțiunea unor electroliți. Peptizarea cu electroliți se bazează pe faptul că ionii de electrolit pot forma pe suprafață stratul electric dublu asigurând stabilitatea sistemului /51, 98/.

Peptizarea cu substanțe superficial active este condiționată de formarea pe suprafața particulelor a unui înveliș de solvat și respingerea reciprocă a moleculelor flexibile parțial adsorbite.

Matusevici și al. /53/, arată că raportul optim între magnetită, acid oleic și lichidul purtător este 65 - 70, 10-15, 15-25. La un astfel de raport se asigură cele mai bune condiții de stabilizare formînd un concentrat magnetic (guma magnetică), cu magnetizație de saturație 180 - 200 K A/m (1800 Gs). Acest concentrat magnetic poate fi păstrat sub această formă și dozat corespunzător în același mediu pentru a realiza lichide magnetice de concentrații diferite.

În studiile efectuate de Matusevici se arată că raportul magnetită + stabilizator influențează și asupra păstrării proprietăților cinetice și magnetoce în timp.

În tabelul 3.2. este redată importanța dozării stricte a stabilizatorului, asupra proprietăților /53/. Lichidele supuse analizei au fost stabilizate cu oleat de sodiu, centrifugate la un factor de separare de 6000 x. Peste trei ani de păstrare în condiții naturale s-a măsurat magnetizația de saturație înainte și după centrifugarea repetată.

Se observă că numai la un raport optim se păstrează

Tabelul 3.2/ 53/

| Raportul<br>magnetită<br>stabilizator | Magnetizarea de saturație la |                            |                        |
|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------|
|                                       | $10^3 \text{ K A/m}$         |                            |                        |
|                                       | Proaspăt<br>preparat         | După 3 ani de păstrare     |                        |
|                                       |                              | Înainte de<br>centrifugare | După cen-<br>trifugare |
| 1 : 0,2                               | 6,6                          | 5,1                        | 0,3                    |
| 1 : 0,5                               | 11,5                         | 11,2                       | 3,5                    |
| 1 : 0,6                               | 14,0                         | 14,7                       |                        |
| 1 : 0,75                              | 17,5                         | 18,3                       | 18,3                   |
| 1 : 1                                 | 13,6                         | 15,0                       | 10,8                   |
| 1 : 2                                 | 5,4                          | 5,1                        | 0,2                    |

bine compoziția. Reducerea magnetizată de saturație se explică de autori /53/ prin pătrunderea în structura particulelor a formelor nemagnetice, precum și prin transformarea parțială a structurilor ,agnetice ale fero-fazei în compuși nemagnetici.

Acidul oleic  $C_{17}H_{33} - COOH$  se adsorbe cu grupa polară pe suprafața particulei, iar partea de hidrocarbură asigură liofilizarea ansamblului în medii similare. Compatibilitatea cu mediul de dispersie poate fi realizată prin agentul de stabilizare. Au fost astfel realizate lichide magnetice în hidrocarburi aromatice : hepton, octan, decan, petrol etc. hidrocarburi aromatice: benzen, toluen și derivații lor nepolari, în hidrocarbuei clorurate : tetraclorură de carbon, triclor-etilenă etc. Ca agenți de stabilizare pot fi utilizați acizii carboxilici și sărurile lor metalice, derivații acidului succinic, produși de condensare ad unui amino-ester cu un acid gras. Se are în vedere lungimea lanțului molecular să cuprindă cel puțin 8 atomi de carbon.

Creșterea stabilității de agregare a lichidelor magnetice în apă și stabilitatea lor la acțiunea electroliților și pH-ului se asigură prin utilizarea unor stabilizatori complecși sau dubli, adică un amestec de substanțe superficial active ionice și neionice. În acest fel se formează pe suprafața particulei un strat dublu care protejează particulele la aderență /53/ .



În cazul lichidelor magnetice în medii fluororganice există dificultăți prin faptul că acestea nu se amestecă cu apa, acizii, bazele, hidrocarburile sau alte lichide.

Rezultate satisfăcătoare s-au obținut /53/ utilizând în calitate de substanțe superficial active alcooli și acizi perfluorurați. Dispersia se realizează în hidrocarburi fluorurate C<sub>8</sub> - 12, obținându-se un fluid magnetic cu magnetizația de saturație 40 - 50 kA /m.

În funcție de structura și greutatea moleculară a agentului de stabilizare și de solvent, grosimea efectivă a stratului poate varia de la 20 Å la 1000 Å /41/. La particule foarte mici învelișul de stabilizant este responsabil de stabilitatea suspensiei. Într-un lichid magnetic, grosimea efectivă a stratului este  $\sigma$ , iar distanța minimă de separație  $2\sigma$ , între suprafețe trebuie să asigure anihilarea altor forțe de atracție care ar duce la flocularea particulelor. Funcția stabilizantului este deci de a menține particulele la cel puțin distanța minimă necesară evitării floclării lor.

### 3.6. Diversificarea mediului de dispersie

Nu toți stabilizanții și solvenții sînt potriviți pentru obținerea lichidelor magnetice. Compatibilitatea chimică, precum și proprietățile legate de presiunea de vapori, volatilitatea, vîscozitatea, în multe cazuri chiar și la metoda măcinării coloidale limitează aceste categorii de substanțe.

Rosensweig /41, 55, 56/ a propus o metodă de diversificare a bazei lichidului magnetic prin floclarea particulelor magnetice și apoi dispersia lor în alt mediu.

Agentul de floclare este un lichid polar. Efectul lui este de a face moleculele de stabilizant mai puțin compatibile cu mediul de dispersie și agentul de floclare. Cozile moleculelor de stabilizant sînt respinse de combinația de lichid ce se formează și tind să se strîngă pe suprafața particulelor. În acest mod se reduce grosimea învelișului de stabilizant al particulelor magnetice, acestea se lipsesc unele de altele și se separă din faza lichidă. O mică

parte din mediul lichid rămâne pe particulele magnetice solide, constituindu-se ca o impuritate cînd particulele sînt redispersate în noul lichid de bază.

Ca și agenți de floclurare pentru lichide magnetice în petrol este recomandată acetona și diexanul , pentru heptan - alcoolul etilic , etc. /49,112/

### 3.7. Stabilitatea coloidală a lichidelor magnetice.

Comportarea coloidală stabilă a lichidelor magnetice chiar sub acțiunea cîmpurilor magnetice sau centrifugale puternice, este rezultatul competiției dintre o serie de factori ca : dimensiunea particulelor , agentul de stabilizare, interacțiuni de natură sferică, electrică, magnetică etc. Dimensiunea particulelor este un factor indispensabil pentru a menține particulele în mișcare prin agitație termică. Stratul de stabilizant contribuie la menținerea particulelor suficient de departe una de alta, astfel ca interacțiunile de natură electrostatică , Van der Waals , magnetici dipol- dipol să fie substanțial reduse sau anihilate/48/.

#### 3.7.1. Interacțiuni de natură electrostatică.

În medii de dispersie cu constantă dielectrică joasă interacțiunile de natură electrostatică poate fi neglijată. Acestea se manifestă însă în timpul preparării lichidelor magnetice prin precipitare chimică precum și în cazul mediilor de dispersie polare /46,52/. În contactul dintre solidele anorganice și soluțiile apoase de electroliți are loc absorbția preferențială, funcție de pH - a ionilor care se găsesc în structura particulei cristaline sau ioni de  $H^+$  sau  $OH^-$ .

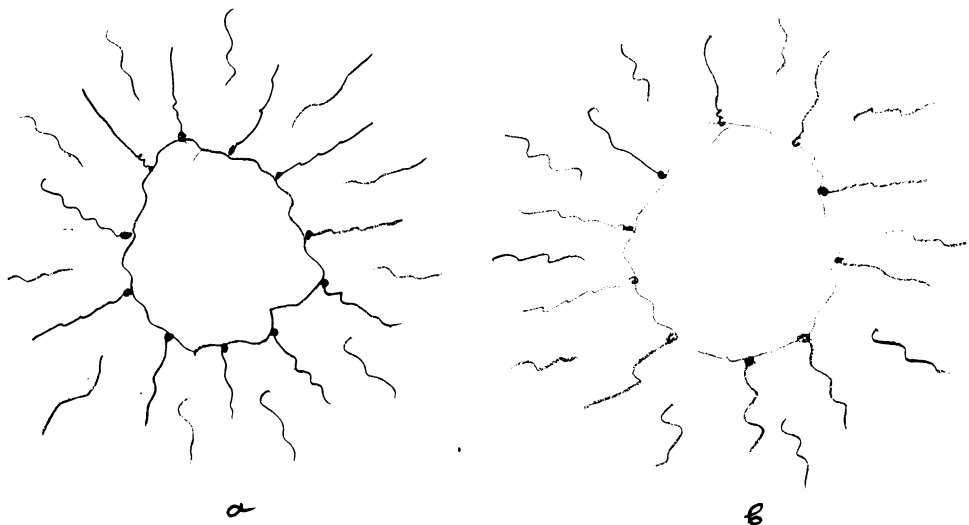
Mecanismul adsorbției ionilor din mediul de dispersie este deosebit de important la particule hidrofoabe , deoarece tipurile de ioni care se adsorb pot conduce la modificări a structurii stratului electric dublu. În cazul lichidelor magnetice există și posibilitatea adsorbției specifice ( chemosorbției) anionilor pe suprafața particulelor/99 / . Procesul de încărcare electrostatică încetează prin atragerea unor contraioni din mediul de dispersie.

Deci respingerea electrostatică între particule este respingerea coulombiană a suprafețelor încărcate, redusă prin efectul de ecranare a ionilor înconjurați. Energia de respingere depinde de potențialul de suprafață, de mărimea particulelor, de concentrația și sarcina ionilor din lichid /52/. Bradbury /45/. În studiile efectuate în legătură cu determinarea distribuției mărimii particulelor dată din comportarea în câmp magnetic a arătat că interacțiunea dintre particule poate introduce erori apreciabile.

### 3.72. Repulsia sterică a particulelor stabilizate

Efectul de repulsie sterică se datorește adsorbției pe suprafața particulelor a unor molecule lungi și flexibile de stabilizant. Stabilizanzii sînt în general substanțe superficial active formate din două părți, fig. 3/a, b /52,56/ :

- o grupă polară, care se adsoarbe (chemosorbe) pe suprafața particulei numită cap, ancoră.
- o parte sau mai multe nepolare, astfel alese încît să aibă proprietăți similare cu mediul de dispersie, asigurîndu-se astfel compatibilitatea lor.



Cu excepția părții polare adsorbite, molecula de stabilizant prezintă agitație termică.

Cînd două particule se apropie mult, mișcarea lor se reduce, energia de agitație termică trebuie să fie suficient de mare pentru a anihila energia asociată forțelor Van der Waals și magnetice, altfel particulele se aglomerează și se separă din sistem /52/

Mackor //112/, tratează repulsia sterică ca un mecanism statistic și a obținut pentru energia de repulsie în cazul suprafețelor plate expresia 3.1.

$$\frac{E_n}{kT} = \begin{cases} \zeta (1 - s/2d) & , (s/2d \leq 1) \\ 0 & , (s/2d > 1) \end{cases} \quad 3.1.$$

unde  $\zeta$  este concentrația de suprafață a moleculelor adsorbite,  $S$ , suprafața,  $k$ - constanta lui Boltzmann

Rosensweig, Nestor și Timmius //112/, prin integrarea ecuației 3.1., pentru perechi de sfere vecine, au obținut expresia 3.2:

$$\frac{E_n}{kT} = 2\pi d^2 \zeta \left[ 2 - \frac{\ell + 2}{t} \ln \frac{1+t}{1+t/2} - \frac{e}{2} \right] \quad 3.2.$$

$$\text{unde } \ell = 2s/d \quad \text{și } t = 2d/d$$

Pentru învelișul central există o energie de repulsie maximă, dată de expresia 3.3:

$$\left( \frac{E_n}{kT} \right)_{\max} = \pi d^2 \zeta \quad 3.3.$$

Numeric aceasta este tocmai numărul total de molecule adsorbite pe întreaga suprafață a particulei sferice. Acest mecanism se referă la repulsia sterică de natură entropică.

Pentru cozile care prezintă tendința de a asocia molecule de solvent, apropierea particulelor implică de asemenea energia de rupere a legăturilor catenă - solvent /52/. Acest efect entalpic poate acționa în sensul reducerii efectului de respingere entropic sau chiar se poate schimba în atracție. Acest fenomen face ca agentul de stabilizare sterică să depindă de natura solventului.

Grupele polare adsorbite pot fi :carboxilul acizilor grași, sulfosuccinat, fosfonat, acid fosforic sau



magnetic în absența câmpului magnetic. Sub influența câmpului exterior particulele vor floacula ireversibil dacă energia de atracție minimă este comparabilă cu energia termică  $k \cdot T$ . O cale de a minimiza atracția van der Waals este de a adăuga agenți tensioactivi avînd aceeași constantă Hamaker ca și mediul continuu de dispersie.

### 3.7.4. Interacțiuni magnetice de tip dipol - dipol.

Interacțiunile de natură magnetică sînt mult studiate în literatură și sînt în legătură directă cu aplicațiile lor în știință și tehnică /41,42,43/.

Prin aplicarea unui câmp magnetic exterior, fiecare particulă este supusă unei forțe îndreptată în direcția gradientului câmpului aplicat, forța este transmisă mediului înconjurător, rezultînd o forță magnetică de volum /45,48/.

Particulele sînt în general monodomenice și superparamagnetice, adică complet magnetizate într-o singură direcție. Magnetizația poate să se rotească cînd particula este în repaos și cînd magnetizația este menținută într-o singură direcție de către câmpul magnetic exterior. În absența câmpului dipolii particulei magnetice oscilează termic și valoarea energiei este mai redusă.

Buske /48/ arată că din calcule privind repulsia sterică corelate cu forțele de atracție van der Waals nu se justifică stabilitatea lichidului magnetic.

În figura 3.2 sînt redată energiile de interacțiune calculate pentru două particule sferice de  $Fe_3O_4$  în octan.

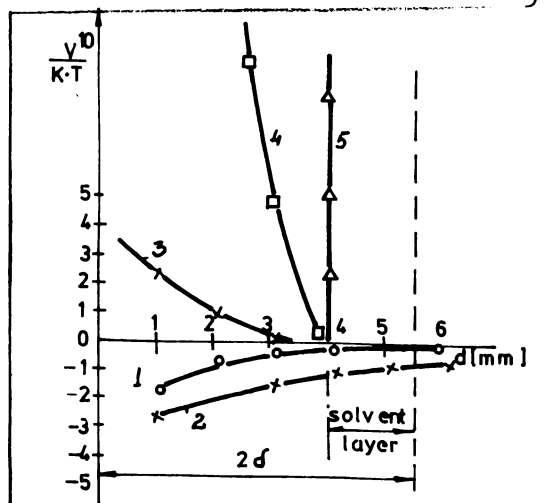


Fig. nr 3.2 Energiile de interacțiune

calculate pentru 2 particule sferice  $Fe_3O_4$  în octan /48/

- 1.- interacțiune Van der Waals
- 2.- interacțiune magnetică
- 3.- influența sterică după Mackor
- 4.- influența sterică după Scholten
- 5.- energia datorată forțelor Born

Se arată că sub influența unui câmp magnetic exterior, apare o creștere abruptă a energiei de repulsie, care se datorează unor interacțiuni datorate forțelor Born. Aceste forțe sînt proporționale cu distanța intermoleculară  $f(r)^{-12}$  și se pot opune atracției induse de câmpul exterior.

Buske /48/ arată că există îndoieli cu privire la necesitatea unei suprafețe complet acoperite pentru stabilitatea dispersiei. De asemenea, un exces de surfactat poate conduce la instabilitatea lichidelor magnetice.

### 3.7.5. Aplicații practice ale lichidelor magnetice.

Cercetările tehnologice de preparare a lichidelor magnetice au în vedere realizarea unor suspensii ultrasensibile de particule solide magnetice într-o gamă largă de lichide de bază care satisfac cerințele fizice și chimice. Majoritatea aplicațiilor cu lichide magnetice se bazează pe cunoașterea acțiunilor forțelor ponderomotoare ce se exercită asupra unui corp permeabil magnetic, cu magnetic, cu magnetizație permanentă, scufundat în lichid magnetic aflat într-un câmp magnetic neuniform. Sub acțiunea acestor forțe apare fenomenul cunoscut în literatură de levitație magnetofluidică de ordinul I și II /43, 44/.

Ca o aplicație a efectului de levitație de ordinul I este cazul separărilor magneto-gravimetrice. Separarea materialelor cu densități diferite (deșeuri industriale electrotehnice, minereuri neferoase etc.), se bazează pe posibilitatea de a controla și schimba densitatea aparentă a lichidelor magnetice prin aplicarea unor cîmouri magnetice cu intensități și structuri spațiale ce pot fi variate /41, 42, 73/.

Etanșările mobile magnetofluidice, constituie o aplicație larg răspîndită, care se bazează pe proprietatea lichidului magnetic de a ocupa totdeauna poziția cu câmpul magnetic cel mai intens. Datorită câmpului magnetic creat de magneti între piesa fixă și arborele rotitor se formează un număr de inele de ferrofluid, care închid perfect interstițiul dintre piesele de mișcare relativă. S-au

realizat astfel de etanșări funcționând perioade de mai mulți ani atît la vid, cît și la suprapresiune /41, 42, 73, 79, 83/

Pe lîngă levitația pasivă a unui corp nemagnetic există și fenomenul de autolevitație, a unor corpuri cu moment magnetic propriu, fenomen care a condus la construcția lagărelor magnetoferidice /42/.

Tehnicile de amortizare cu ferofluide se referă la traductoare cu lichide magnetice, precum și la amortizoarele propriuzise ferofluidice, rotative sau liniare atașate la dispozitive pentru reducerea oscilațiilor. Traductoarele cu lichid magnetic cunosc o diversificare rapidă: ex: difuzoare cu bobină mobilă, traductorul diferențial de presiune utilizat la măsurarea debitului, vitezei, înclinării, lungimii etc. /42/.

Lichidele magnetice sînt utilizate ca și lubrifiant magnetic, la tipărirea magnetofluidică, vizualizarea structurilor magnetice și controlul nedistructiv al materialelor, la construcția unor supape și valve fluidice, a contactoarelor și colectoarelor fără zgomot etc. Există de asemenea, aplicații privind conversia energiei termice în energie mecanică /41, 42, 44, 65, 66, 78/

Date recente de literatură se referă la o serie de utilizări ale lichidelor magnetice în biologie și medicină, bazate printre altele pe efectul lor bioactiv, sau pe o acțiune favorizantă asupra dezvoltării plantelor /44, 120/



#### 4. Studii cu privire la obținerea lichidelor magnetice prin stabilizare în absența mediului de dispersie/134,135,138/

În mod obișnuit lichidele magnetice pe bază de oxizi de fier se obțin prin coprecipitarea sărurilor bi- și tri-valente de fier în medii puternic amoniacale, urmată de protecția superficială cu agenți activi de suprafață. Acidul oleic se introduce în sistem sub formă de soluție aproximativ 1:2 împreună cu mediul de dispersie preconizat, (petrol). Se obține astfel în prima fază, guma magnetică concentrată, cu magnetizația de saturație aprox. 1800 Gs, care după purificare este dispersată în lichidul de bază pentru obținerea lichidelor magnetice cu magnetizația dorită. Îndepărtarea ionilor impurificatori și a excesului de stabilizant din această gumă se face prin operații de extracție -spălare, cu apă, apă distilată, acetone etc., operații dificile datorită caracterului aderent și lipicios al gumei magnetice. Sînt necesare aprox. 20-30 de astfel de operații de spălare-extracție în care fazele se separă magneto-gravimetric, apoi spălare cu acetone pentru îndepărtarea excesului de stabilizant. Realizarea industrială a acestor operații este dificilă./82/.

Avînd în vedere aceste dificultăți s-a studiat și s-a experimentat în laborator și în micropilot productiv un procedeu de obținere a lichidelor magnetice în care operația de spălare și purificare prin extracție este înlocuită cu un proces de spălare prin difuziune pe filtru deschis sau centrifugă filtrantă. Pentru aceasta este necesară modificarea structurii precipitatului deoarece guma magnetică închide porii mediului de filtrare într-un timp scurt și nu permite trecerea apei. Procedeu constă în esență în hidrofobizarea oxizilor de fier în absența mediului de dispersie și aglomerarea lor prin puncte hidrofobe, ceea ce conduce la obținerea unui precipitat hidrofob cu caracter afinat și neaderent la suprafațe. Este necesară însă o dozare mai riguroasă a reactanților și a excesului de stabilizant, deoarece atît excesul cît și insuficiența acestuia sînt nefavorabile calității lichidelor magnetice. Raportul  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  este necesar calculat corespunzător formării magnetitei, ținînd cont și de eventuala oxidare a  $Fe^{2+}$  la  $Fe^{3+}$ .

4.1. Calculul dozei de stabilizant din date de microscopie electronică.

Pentru obținerea unor valori ale dozei de stabilizant cât mai apropiate de cantitatea necesară sa se adsorbi pe suprafața particulelor în strat monomolecular s-a procedat la determinarea suprafeței specifice a particulelor din date de microscopie electronică, metodă utilizată pentru determinarea suprafeței specifice a materialelor neporoase.

Calculul suprafeței specifice s-a făcut cu următoarea relație, /36/:

$$S_w = \frac{\alpha v / \alpha_s \sum n_i d_i^2}{9 \sum n_i \cdot d_i^3} \quad 4.1$$

unde  $\alpha v / \alpha_s$  este raportul factorilor de volum respectiv de suprafață care pentru particule anizotropice la care nu există de orientare preferențială este cuprins între 6 și 7.

Pentru calculul dozei de stabilizant s-a utilizat relația /92/ :

$$D_o = \frac{S_w}{S_o} \cdot \frac{M}{N} \quad 4.2$$

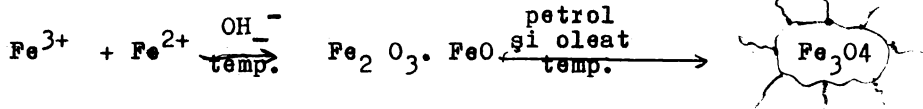
În această relație  $S_o$  este suprafața specifică moleculară, adică suprafața ocupată de o moleculă de adsorbant într-un strat monomolecular compact, pentru care s-a acceptat valoarea  $20,5 \text{ \AA}^2 / 36,92/$ .

Valorile calculate pentru un număr de 5 probe pentru suprafața specifică variază în jur de  $88000 \text{ m}^2 / \text{kg}$ ,  $\pm 1000 \text{ m}^2 / \text{kg}$ , iar doza de acid oleic în jurul valorii de  $0,195 \text{ kg}$  acid oleic /kg. de magnetită,  $\pm 0,025$ .

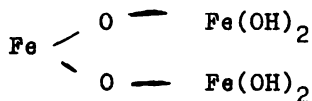
Rezultatele sînt suficient de bune. Ca surse de erori în aprecierea dozei de stabilizant pot fi considerate densitatea particulelor, calitatea acidului oleic, metoda statistică de calcul. Din acest motiv s-a experimentat cu un ușor exces de stabilizant, fără însă a depăși 10% deoarece poate conduce la solvatarea puternică a particulelor și prin aceasta la formarea gumei magnetice.

#### 4.2 Hidrofobizarea și aglomerarea particulelor magnetice coloidale

În literatură reacția de precipitare a sărurilor de fier bi- și trivalente precum și protecția lor coloidală cu acid oleic este redată prin următoarea reacție globală/ 52,92/:



Această reprezentare nu reflectă în suficientă măsură complexitatea proceselor fizico-chimice care au loc. La precipitarea în mediu amoniacal a sărurilor de fier se obțin în prima fază hidroxizi. În stare coloidală acești compuși au o suprafață specifică foarte mare, proprietățile adsorbante sînt pronunțate, fixîndu-se prin adsorbție speciilor din soluția adiacentă, învelișul de adsorbție legînd și apă, împiedică fenomenul de coagulare. Sub această formă faza solidă se separă sub formă fin dispersată, coloidală care trec prin porii hîrtiei de filtru ( $\varnothing = 1-3 \mu\text{m}$ ), ceea ce constituie un dezavantaj. Coloizii liofili hidrofilii adsorb solventul (apa) preferential, formînd entități cu volum mare- geluri. Pentru a "sparge" un coloid se poate aplica metoda neutralizării particulelor cu electrolit sau eliminarea învelișului de solvent/ 91,93/. În /95/, se arată că prin precipitarea sărurilor bi- și trivalente se obține la  $\text{pH} > 5,2$  un feroferit negru de magnetită hidratată, cu structura:



Prin hidroliză combinațiile fierului pot hidroliza formînd compuși de tipul  $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ . /91/ Acești compuși care se pot forma complică mult posibilitățile de formare a unui anume compus, obținîndu-se de fapt o mare varietate de produși în funcție de pH, de concentrația sărurilor de fier, de concentrația agentului de precipitare și natura acestuia, de prezența ionilor străini din soluție. În /50/ se arată că avînd în vedere pH-ul la care decurge reacția se formează hidroxocomplexi și este propusă compoziția de micelă a magnetitei.

Prin ridicarea temperaturii mediului de reacție la peste  $90^\circ\text{C}$  produșii încep să se deshidrateze parțial, formînd

magnetită, iar prin oxidarea acesteia se poate forma  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Deci în prima fază a procesului de precipitare chimică la pH de 8,5-9 a  $\text{FeSO}_4$  și  $\text{FeCl}_3$  din soluții se formează hidroxizi care au o capacitate mare de adsorbție, înglobând ioni anorganici hidratați, impurificatori:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  etc. Acidul oleic se introduce în sistem înainte de a se ajunge la temperatura de  $85^\circ\text{C}$ , formând cu excesul de amoniac, oleat de amoniu. Prin ridicarea temperaturii la  $92\text{-}97^\circ\text{C}$ , concomitent cu deshidratarea compușilor formați ionul oleat se chemosorbe pe suprafața particulei coloidale, prin dislocuirea moleculelor de apă chemosorbite. Radicalul organic orientat spre mediu formează punți hidrofobe cu particulele învecinate. Trebuie subliniat că prin acest procedeu nu se introduce acidul împreună cu mediul de dispersie (petrol), Materialul magnetic hidrofob tinde să expună în contact cu mediul apos /118/ electrolitic o suprafață minimă ceea ce conduce la aglomerarea acestuia sub formă de precipitat afinat și neaderent la suprafață. Acest mecanism este esențial și de mare importanță în desfășurarea procesului tehnologic, deoarece deși se obțin particule cu ordinul de mărime  $100\text{\AA}$ , care în mod obișnuit trec prin mediile de filtrare tehnice (hîrtie de filtru, pînză filtrantă), prin formarea aglomeratelor hidrofobe se rețin integral pe aceste medii și nu aderă la suprafațe. În figura alăturată este reprezentată simplificat un model al aglomeratului:

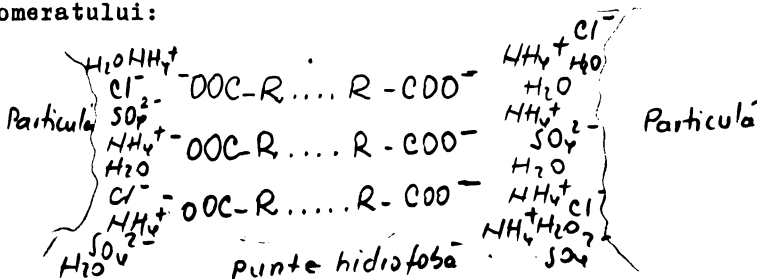


Fig.4.1

Pentru a se obține lichide magnetice de calitate este necesară eliminarea ionilor anorganici impurificatori  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , proces de purificare care se poate realiza pe filtru deschis. De asemenea prin acest procedeu se pot obține li-

chide magnetice în cantități mari, reducându-se consumul specific de manoperă, energie și reactanți.

Pentru a veni în sprijinul modelului propus se ~~vefectuează~~ efectuează analize termogravimetrice și spectre de IR asupra precipitatului hidrofob. În final după eliminarea impurificatorilor prin spălare, și apoi în urma unui tratament termic, acidul oleic se chemosorbe pe suprafața particulei, formând oleați de fier. Nu se poate elimina în totalitate, gruparea  $\text{OH}^-$ , după cum am sesizat și alți autori, ea fiind prezentă în final sub formă de apă greu legată. /69,96,98 /.

#### 4.3. Partea experimentală.

S-au efectuat un număr mare de experiențe, obținându-se lichide magnetice de diferite concentrații în variate medii de dispersie.

Elaborarea procesului de stabilizare prin hidrofobizare în absența petrolului a fost inspirată de necesitatea obținerii lichidelor magnetice în medii ușor volatile ca tetraclorura de carbon, tricloretilenă, benzen, etc., medii care nu pot fi introduse în sistem împreună cu acidul oleic, după metoda Khalafala / 41,49/, deoarece temperatura de stabilizare este superioară temperaturii de fierbere a acestor substanțe. În literatură sînt descrise metode de obținere a acestor lichide magnetice, însă presupune obținerea inițial a lichidelor magnetice în petrol și apoi transferul de fază prin metoda Rovensweig. /55,56/. În procedeul studiat particulele stabilizate fără petrol de material magnetic, hidrofob, sînt dispersate în finalul procesului astfel încît a fost generalizat pentru a obține o gamă largă de lichide magnetice: petrol, ulei de transformator, O-xilen, toluen, hidrochinonă sau orice altă hidrocarbură similară.

Experiențele s-au realizat în laborator, cînd volumul total al reactanților a fost pînă la 1 - 2 l, și în instalație micropilot cînd volumul total al reactanților a fost de  $\sim 40$  l /134,135/.

Soluția de 15 - 20 % sulfat feros ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ), 0,5 M, și soluția de 15 - 20 %  $\text{FeCl}_3$ , ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )  $\approx 1$  M, se omogenizează într-un reactor și se încălzește pînă la 40 - 50° C, cînd în sistem sub agitare

intensă se introduce  $\text{NH}_4\text{OH}$  25% (S.M.), . Reacția este exotermă și se recomandă ca în perioada introducerii hidroxidului de amoniu să fie întreruptă încălzirea deoarece poate conduce la o reacție violentă.

La temperatura de 80 - 85° C se introduce în reactor acidul oleic ( oleina tehnică ), în raportul calculat după metoda descrisă în cap. 4.1. Se continuă apoi încălzirea , temperatura menținându-se constantă la 94 - 97° C timp de 35 - 45 minute când se separă 2 faze : o fază apoasă conținând ioni anorganici și o fază sub formă de precipitat magnetic hidrofob. Separarea acestor 2 faze se realizează pe filtru deschis la presiune atmosferică sau sub vid.

Regimul termic al procesului este redat în fig. 4.2.

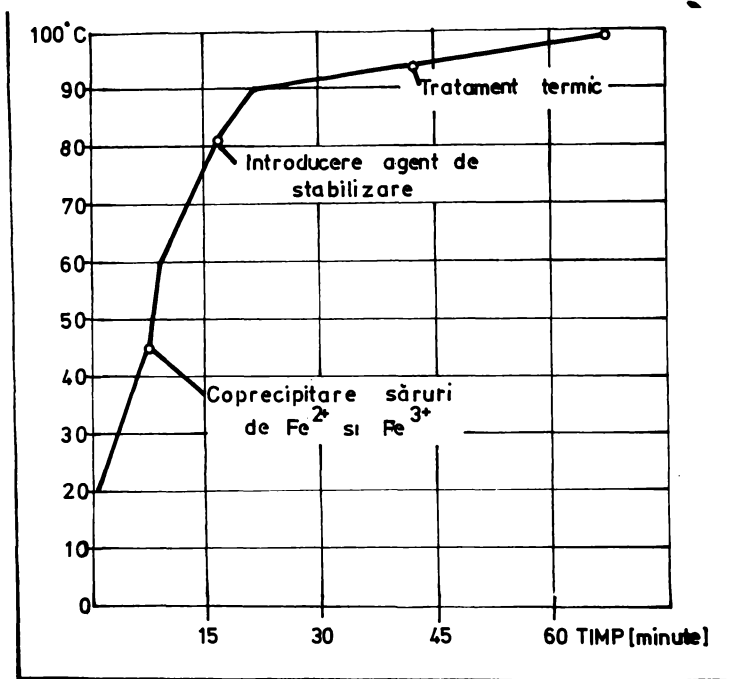


Fig. 4.2. Diagrama termică a procesului de precipitare stabilizare.

Punctul B este variabil, adică temperatura la care se introduce amoniacul poate fi cuprinsă între 20 - 85° C , având implicații asupra dimensiunilor particulelor. Punctul D este optim la valori de 80 - 85° C , având importanță asupra stabilității. Acest optim s-a determinat prin urmărirea densității particulelor de material magnetic, căsindu-se că densitatea probabilă cea mai mare este când stabilizarea se efectuează la 82°C./62]

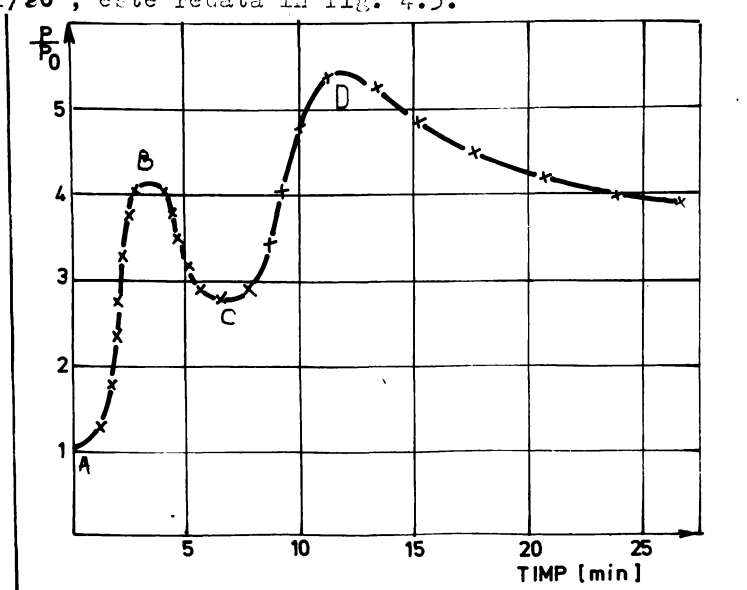
În finalul procesului temperatura se menține constantă la aprox. 94 - 97°C , mediul de reacție fiind supus unui tratament termic. Se produce astfel un proces de îmbătrânire artificială rapidă a hidroxizilor formați. Prin trecerea de la amorf la cristalin, compușii formați își pierd din proprietățile de adsorbție. Se elimină parțial apa de hidratare , iar în prezența acidului oleic se produce o destabilizare a sistemului , aglomerându-se prin punți hidrofobe. Precipitatul devine hidrofob și magnetic și se separă din sistem.

În timpul precipitării și stabilizării este necesară agitarea intensă în vederea uniformizării amestecului și accelerării reacției de precipitare pentru obținerea unor particule cu dimensiuni mici și cât mai uniform distribuite dimensional.

Pentru evaluarea variației intensității agitării s-a determinat modificarea puterii consumate la agitare în diferite etape ale procesului. În acest sens sistemul de agitare , la o capacitate de  $\approx 200$  ml a reactanților a fost atașat unui viscosimetru rotațional Reotest - 2 ceea ce a permis să se determine momentul rezistent ( M ) , respectiv puterea consumată ( P ) / 134 / 138 / :

$$M = 7f A e \frac{d}{2} ; \quad (4.3.) ; \quad P = M \cdot 2 \pi \cdot n \quad (4.4.)$$

Variația relativă a puterii la agitare  $P/P_0$  , este redată în fig. 4.3.



În faza de precipitare puterea crește de oca. 4 ori față de puterea consumată pentru agitarea soluțiilor diluate, înainte de precipitare.

Menținând aceeași turație (135 rot/min) are loc o scădere a puterii consumate, corespunzător dispersării precipitatului și creșterii temperaturii mediului de reacție, pentru ca în faza de stabilizare să fie necesară o putere mai mare decât în cazul precipitării, ceea ce denotă că și această fază se desfășoară cu modificarea conținutului energetic al sistemului.

Fazele procesului tehnologic de obținere a lichidelor magnetice sînt redate în figura 4.4. și deosebi - rea esențială constă în aceea că stabilizarea se realizează doar în prezența acidului oleic. Aceasta modifică structura precipitatului magnetic și prin urmare faza de extracție - spălare pentru eliminarea electrolitului este înlocuită cu un proces simplu de spălare prin eluare pe filtru. /101/.

Studiul purificării nu a fost studiat comparativ datorită avantajelor cunoscute ale procesului de spălare a precipitatelor pe filtre deschise.

După purificarea materialului magnetic în procesul tehnologic urmează o fază de dispersie în medii organice și apoi filtrarea soluției coloidale

4.3.1. Purificarea precipitatului magnetic hidrofob.

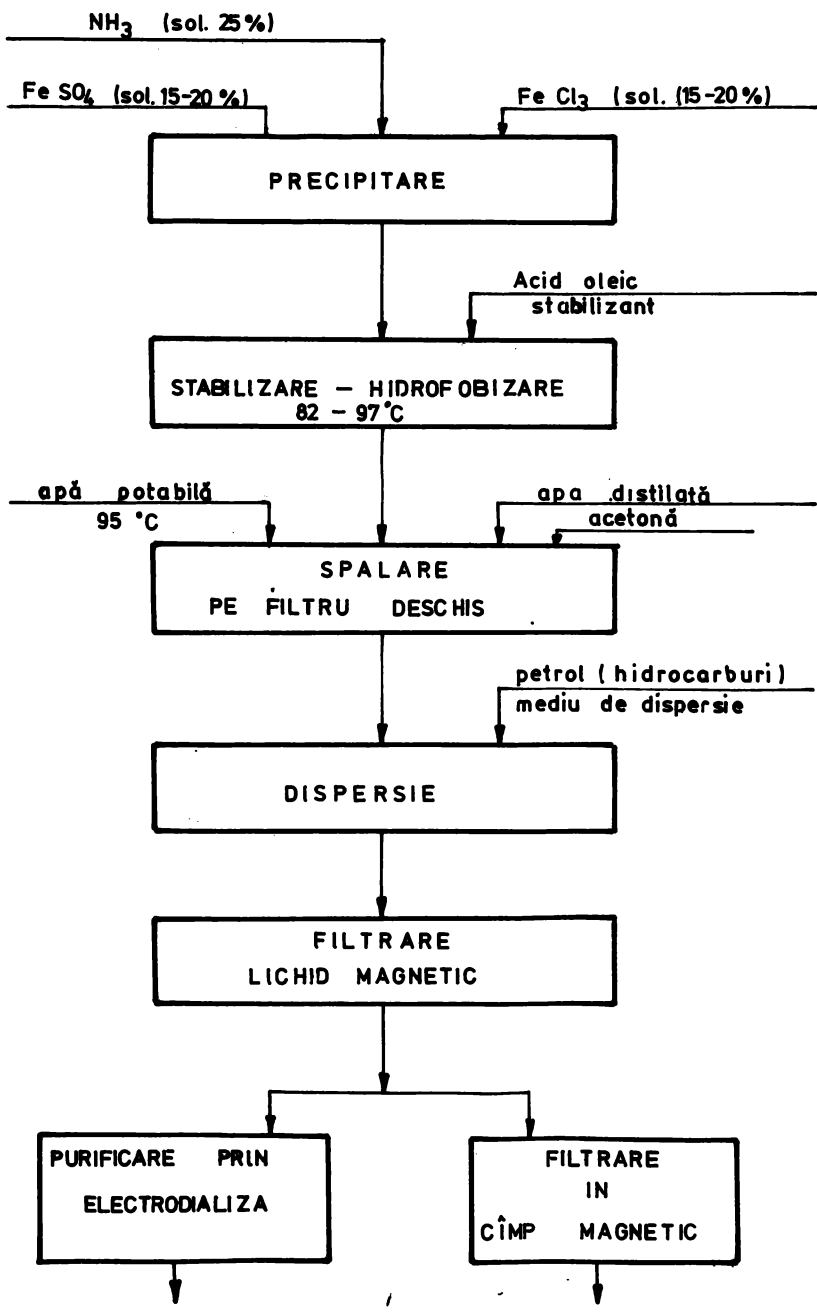
Obținerea precipitatului magnetic hidrofob cu caracter afilat, neaderent la suprafețe este unul din cele mai importante avantaje ale procedurii descrise. Separarea inițială din mediul de reacție și spălarea pentru eliminarea ionilor impurificatori se realizează prin filtru deschis, sub vid, sau centrifugă filtrantă.

S-a studiat procesul de filtrare utilizînd metodele clasice pentru determinarea constantei de filtrare. Procesul decurge cu reținerea integrală a particulelor, precipitatul nu aderă la porii mediului de filtrare cu caracter hidrofob (hîrtie de filtru, pînză filtrantă). Este recomandat ca porii mediului de filtrare să fie mari, asigurîndu-se astfel o filtrare rapidă.

Cu ecuația generală a filtrării /105,113,116/

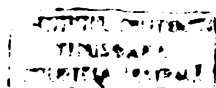
$$V^2 + 2cV = K \cdot Z$$





SCHEMA PROCESULUI TEHNOLOGIC

Fig. 4.4.



neglijând constanta  $C$ , caracteristică mediului de filtrare s-au obținut valori ale constantei  $K$ , cuprinsă între  $0,14$  și  $0,0374 \text{ m}^2/\text{A}$ , putând avea abateri, datorită tasării, respectiv agitării precipitatului pe filtru. Aceste valori s-au obținut utilizând apă la temperatura de  $85 - 95^\circ \text{C}$ , la presiune atmosferică.

Eliminarea electrolitului prin spălarea pe filtru a fost urmărită conductometric, măsurând conductivitatea apei de spălare. S-au utilizat volume constante de apă distilată de  $0,023 \text{ m}^3 / \text{m}^2$ .

Variația conductivității apei de spălare, după trecerea peste precipitat este redată în figura 4.6. Forța motoare a procesului este diferența de concentrație, având ca factor limitativ procesul de difuziune a ionilor anorganici  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  prin membranele formate de structura stabilizată a precipitatului.

Intensificarea acestui proces s-a realizat prin montarea a unui filtru prevăzut cu agitare lentă care mărunțește depozitul de precipitat format pe pânză.. ( fig. 4.5.)

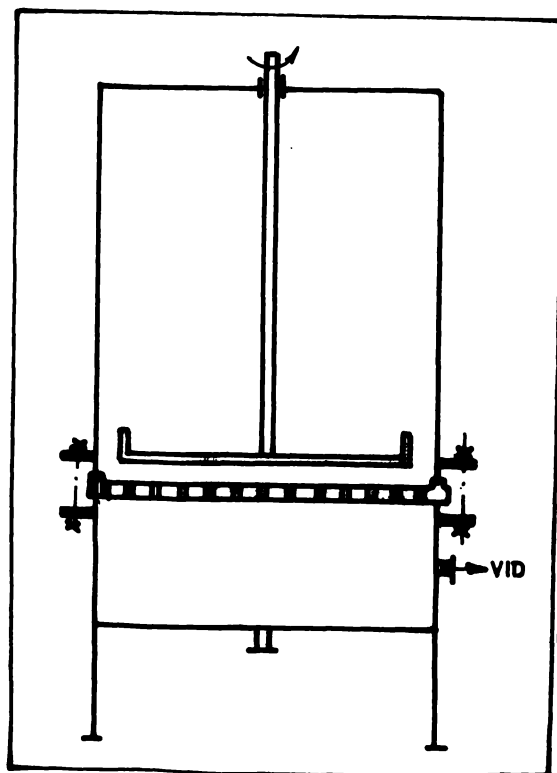


Fig. 4.5. Schema filtrului

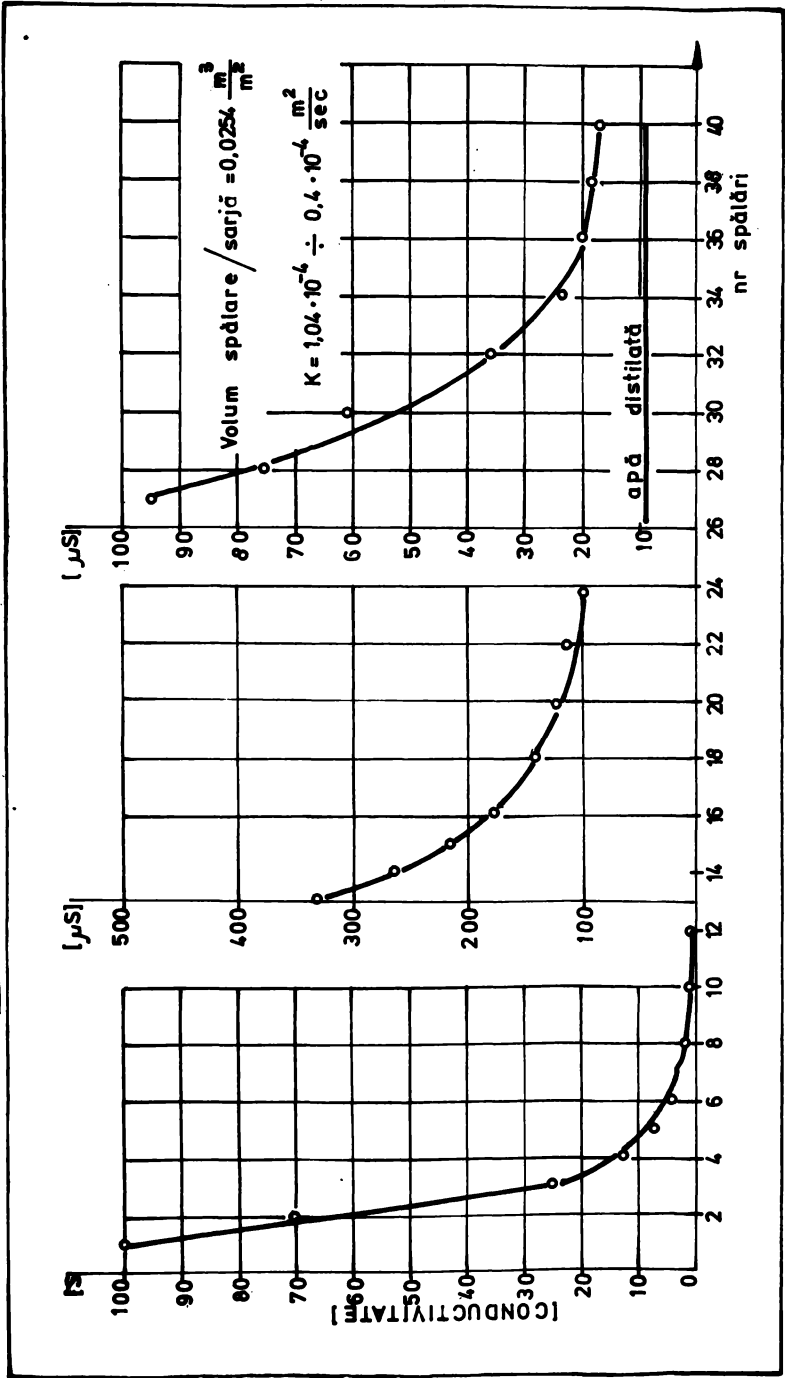


Fig. 4.6 Variația conductivității apei de spălare

Controlul final , calitativ , al procesului de spălare s-a efectuat prin reacția specifică a  $\text{Cl}^-$  cu  $\text{AgNO}_3$  sol. o,l. n , și cu  $\text{Ba Cl}_2$  pentru ionul de  $\text{SO}_4^{2-}$  /119/.

În figura 4.6. se observă că se ajunge la purificare suficientă pentru aplicații tehnice industriale , conductivitatea finală fiind apropiată de cea a apei distilate ( 12 - 20  $\mu\text{S}$  ).

#### 4.3.2. Purificarea avansată a lichidelor magnetice prin electrodiализă.

Purificarea avansată prin electrodiализă fost studiată în vederea utilizării lichidelor magnetice în aplicații medicale , procedeul constituind obiectul unui brevet și a unei lucrări științifice //126,128/

Electrodiализă este un procedeu electrochimic de separare bazat pe un transfer selectiv de masă al ionilor , respectiv al electrolitului prin membrane. Cea mai simplă celulă de electrodiализă este formată din trei compartimente / 103,104/. Într-o asemenea celulă se poate realiza și desalinizare a soluției din compartimentul central. În cadrul electrodiализei transportul unui ion se poate exprima ca fiind generat de două viteze ale fluxului; cea dată de diferența potențial electric ( $\Delta\psi$ ) , și respectiv de diferența de concentrație. În consecință viteza rezultantă se poate exprima prin relația 4.5. /102,107/:

$$\frac{v}{S \cdot t} = b_1 \frac{\Delta\psi}{R} + b_2 \frac{D \cdot \Delta c}{l} \quad (4.5.)$$

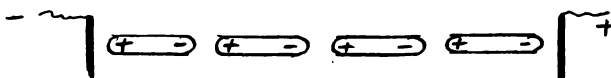
După cum se observă gradientul de concentrație poate acționa în același sens cu gradientul de potențial electric (semnul + , în relația de mai sus, când concentrația electrolitului în compartimentul central este mult mai mare decât în cele laterale ) . La creșterea concentrației în compartimentele laterale , termenul al doilea poate deveni un factor limitativ , manifestându-se tendința trecerii ionilor în sens invers, mai ales la o scădere a gradientului de potențial. Lichidele magnetice, în medii de dispersie organice (tricloretilena, tetraclorura de carbon, toluen, petrol, etc.) precum și oxizii de fier stabilizați prin procedeul descris pot fi supuși unui proces de purificare prin electrodiализă în prezența apei.

Modelul ipotetic al particulei și al aglomeratului realizat prin punți hidrofobe, ( fig. 4.1. ), permite definirea sistemului supus electroseparării. Acest sistem care constă din aglomerate de particule de oxizi de fier, apă și ioni anorganici adsorbiți este plasat în compartimentul mijlociu al unei celule de electro-dializă. În această situație pot decurge următoarele procese :

- migrarea și transportul ionilor spre electrozi ( cationii spre catod și anionii spre anod ) sub influența câmpului electric.

- realizarea și menținerea unui gradient de concentrație la interfața particulă ( aglomerat ) - electrolit în compartimentul mijlociu prin desalinizarea continuă a apei sub influența câmpului

- scoaterea apei din particule concomitent cu ionii anorganici eliminați electroosmotic. Ca o detaliere a acestui efect poate fi privit ca o trecere ( străpungere -pori) prin membranele ipotetice formate pe particule ( aglomerate ) la manifestarea unei polarizări a particulelor în câmpul electric și a decurgerii unor procese orientate pe zonele bipolare ale microelectrozilor creați.



Interpretarea este susținută de absența unei migrări preferențiale a particulelor spre unul din electrozi ( nu se manifestă nici o acumulare pe membranele de acetat de celuloză la purificarea precipitatului).

- frânarea eliminării ionilor din compartimentul mijlociu ca urmare a creșterii concentrației în compartimentele terminale.

Prin urmare, în esență electro-dializa aplicată sistemului de purificat corespunde unui proces de electro-ultrafiltrare complexă.

Schema instalației experimentale este redată în fig. 4.8.

În compartimentele laterale ale instalației experimentale s-a introdus apă distilată, iar în cel central precipitatul magnetic și apă distilată. Controlul procesului electro-litic s-a efectuat conductometric utilizând un conductometru de tipul OK 102 / 1 RADELKIS, Budapesta și o sursă de tensiune tip Sp 6 1211

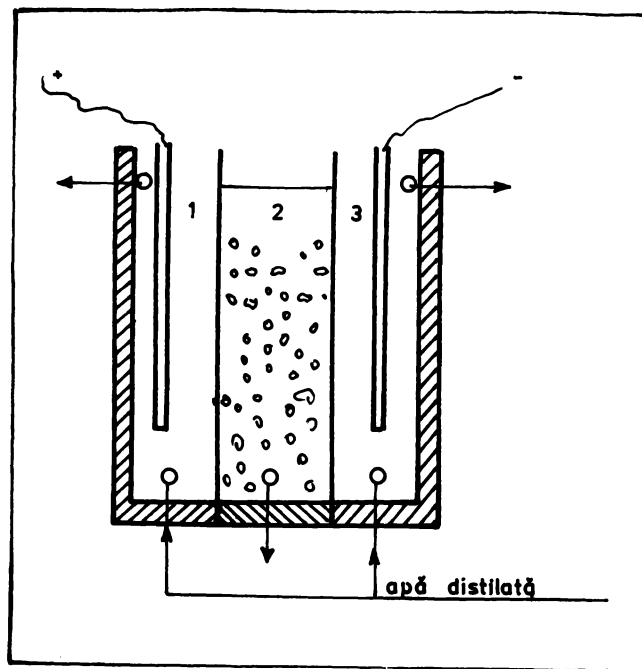


Fig. 4.8. Schema instalației de electroultrafiltrare complexă.

La sfârșitul procesului a fost controlată calitativ prezența ionilor  $\text{Cl}^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$  cu  $\text{AgNO}_3$  și  $\text{BaCl}_2$ .

Experiențele au fost conduse în două variante. O primă variantă, cu desfășurarea în șarje a procesului adică, apa din compartimentele laterale s-a evacuat periodic, atunci când conductivitatea în aceste spații a devenit suficient de mare. O a doua variantă cu eliminarea continuă cu debit constant sau variabil a apei din compartimentele laterale.

În fig. 4.9. sînt redată rezultatele experimentale în cazul cînd apa este evacuată periodic la o conductivitate de  $500 - 700 \mu\text{S}$ , în compartimentele laterale. Se observă că la creșterea progresivă a tensiunii pe celulă se micșorează conductivitatea în spațiul central. În toate determinările intensitatea curentului a fost variabilă și e cuprinsă între  $10 \text{ mA}$  și  $50 \text{ mA}$ , funcție de rezistența momentană a celulei.

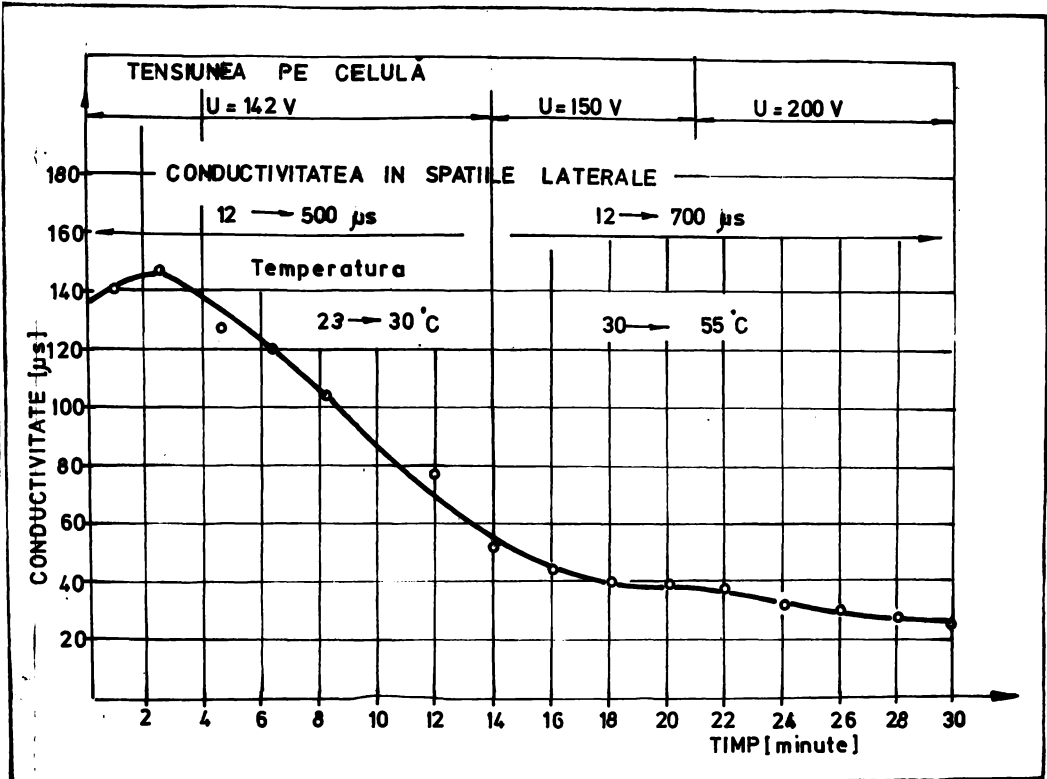


Fig. 4.9. Variația conductivității în celula de electrodializă complexă, în varianta cu eliminarea periodică a apei din compartimentele laterale.

Această funcționare a celulei, prin faptul că, rezistența totală a celulei este mică, conduce la o utilizare mai avantajoasă din punctul de vedere al randamentului electric, dar la întreruperea chiar și pentru foarte puțin timp a potențialului electric, datorită concentrațiilor mari de electrolit în spațiile laterale, ionii difuzează spre compartimentul central.

În figura 4.10. este redată evoluția parametrilor la funcționarea cu celula în regim de evacuare continuă cu debite diferite a apei din compartimentele laterale.

Se observă că temperatura poate fi reținută la valori mai mici, iar conductivitatea finală a materialului supus purificării este aproape de conductivitatea apei distilate. Trebuie menționat că în unele experiențe s-a obținut o valoare finală mai mică decât a apei distilate ( $\approx 2-3/4 S$ ).

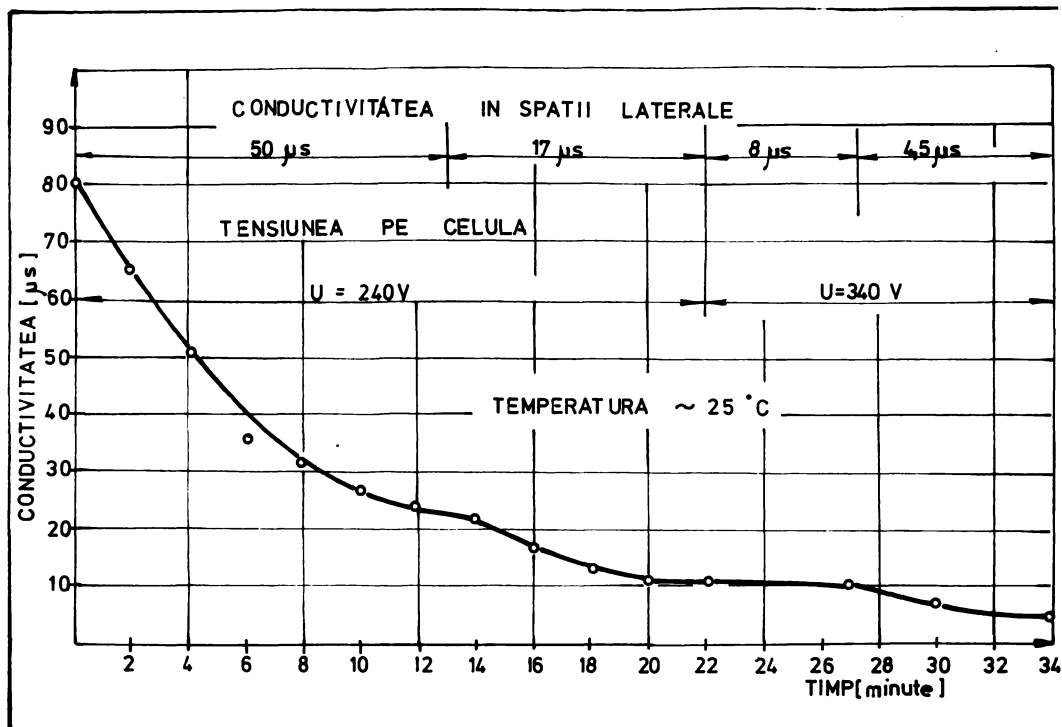


Fig. 4.10. Variația conductivității în celula de electro-dializă, când se elimină conținutul apă din compartimentele laterale.

Procesul tehnologic este indicat a se realiza în două etape, respectiv în trepte succesive de tensiune aplicată. În prima etapă se realizează o purificare grosieră, când celula poate funcționa în circulația periodică a apei în spațiile laterale iar în final o etapă de purificare avansată cu circulația intensă de apă distilată în spațiile laterale.

4.3.3. Aspecte privind dispersia particulelor magnetice în medii organice /106/.

- Particulele magnetice de  $Fe_3O_4$  și  $\gamma-Fe_2O_3$ , sub formă de precipitat hidrofob se dispersează în medii organice ca: tetraclorura de carbon, tricloroetilena, oxigen, benzen, petrol, ulei de transformator etc.

Dispersia se realizează sub agitare intensă și prin încălzire.



Temperatura variază cu mediul de dispersie. In cazul substanțelor ușor volatile, ( tetraclorură de carbon, tricloretilenă) temperatura în timpul dispersiei nu poate depăși 50 - 60° C. Aceste medii au avantajul separării nete pe bază de diferență de densitate a apei din precipitat. Astfel se separă un strat de apă la suprafața , care poate fi ușor eliminată din sistem , fără a fi necesară ridicarea temperaturii.

Mediile ușor volatile se constituie în baze de dispersie a precipitatului hidrofob. Prin obținerea lichidelor magnetice în tricloretilenă , în special , într-o formă diluată , acestea pot fi ușor filtrate pentru eliminarea unor particule grosiere. Pentru a obține lichide magnetice în alte medii greu volatile se procedează la un transfer de fază. Se amestecă lichidul magnetic cu noua bază de dispersie greu volatilă și se evaporă apoi sub vid. Prin evaporare tricloretilenă sau tetraclorura de carbon este condensată și recuperată putând fi din nou utilizate ca bază de dispersie. Particulele magnetice rămân în noul mediu de dispersie greu volatil. Această metodă este propusă ca o alternativă a metodei lui Rosensweig care presupune precipitarea magnetitei din petrol cu acetona și apoi dispersia ei în alte medii.

Prin transfer de fază din medii ușor volatile se obține lichide magnetice în toate mediile în care acestea sînt solubile. Criteriul de compatibilitate este solubilitatea reciprocă.

Precipitatul magnetic hidrofob se dispersează și direct în medii organice mai greu volatile ca : petrol, ulei de transformator , O - xilan , însă în acest caz temperatura trebuie ridicată pînă la 120 - 140° C sub agitare intensă.

Evoluția temperaturii în timpul dispersiei , este funcție de conținutul de substanțe ușor volatile. Astfel , în cazul cînd precipitatul magnetic este spălat în final cu acetona , atunci eliminarea urmelor de acetona și apoi a apei are loc cu formarea unor paliere . Se constată de asemenea un proces intens de spumare, care poate fi împiedicat prin mărirea intensității agitării.

In final se obține lichidul magnetic brut , care urmează a fi filtrat.

Concentrația particulelor , deci și proprietățile magnetice pot fi modificate prin cantitatea de material magnetic dispersat. Un lichid magnetic diluat poate constitui mediul de dispersie pentru o nouă cantitate de precipitat magnetic hidrofob , putându-se obține astfel lichide magnetice cu magnetizații de saturație de peste 600 Gs ., funcție de aplicațiile în care este utilizat.

4.3.4. Analiza termogravimetrică a precipitatului hidrofob cu conținut de oxizi ai fierului și informații din spectre IR. /127/.

Analiza termică în cazul materialelor magnetice utilizate la sinteza lichidelor magnetice, este îngreunată de complexitatea acestor compuși cît și de prezența stratului de protecție superficială de natură organică pe suprafața particulelor. Pentru a contribui la elucidarea în măsură cît mai mare a transformărilor care au loc au fost studiați compuși nestabilizați, dar obținuți în aceleași condiții cît și precipitate magnetice stabilizate cu acid oleic, compatibile în medii organice. Descompunerea termică a produsilor obținuți s-a făcut pe un derivatograf ( MOM - Budapesta ) în atmosferă de aer și azot în intervalul de temperatură 20 - 1000° C , cu o viteză de încălzire de 10° C/minut . De o importanță deosebită a fost purificarea oxizilor înaintea analizei cît și calitatea materiilor prime în vederea obținerii unor rezultate reproductibile/97/

În fig. 4.11 este prezentată derivatograma probei de oxizi de fier nestabilizați, efectuată în aer. Din curbele TG și DTG se constată o pierdere de masă în intervalul de temperatură 40 - 100° C , însoțită pe curba DTA de un efect endoterm. Această pierdere poate fi variabilă de la o probă la alta și se datorește compușilor ușor volatili și apei slab legate care se elimină. În continuare are loc o scădere a masei în intervalul 150 - 400° C , pierdere ce poate fi atribuită eliminării apei legate chimic. Cum s-a arătat în cap. 4.2. printre compușii formați pot fi și FeOOH , compus care pierde apa de hidratare la 250 - 330° C formînd Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /100/. În acest interval de temperatură este eliminată apa de hidratare a altor compuși formați .

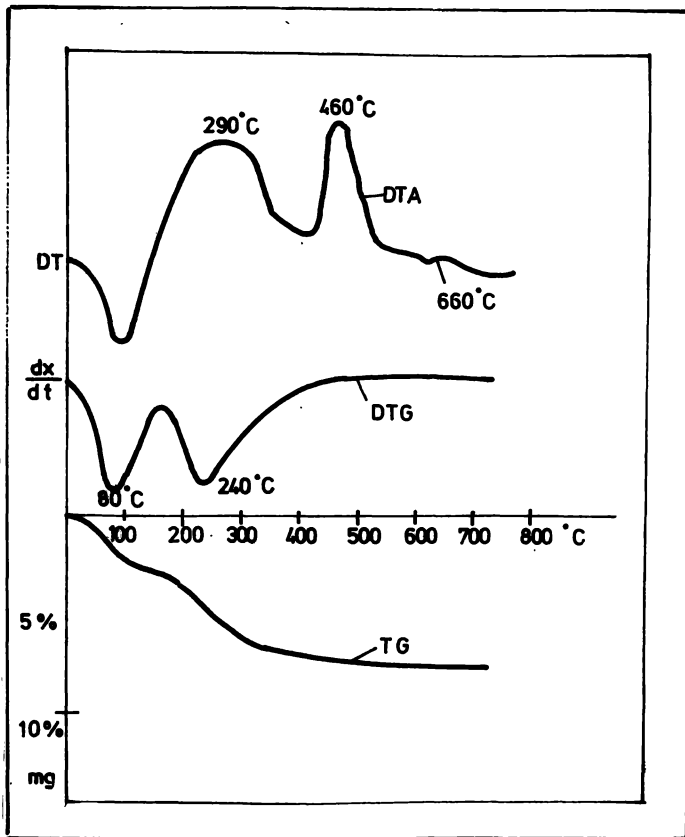


Fig. nr. 4.11a. Derivatogramele oxizilor de fier nestabilizați

În această etapă are loc însă și procesul de oxidare a magnetitei la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  precum și procese de cristalizare sau de creștere a microcristalelor. Aceste fenomene sînt însoțite pe curba DTA de un efect exoterm cu maximumul la 290°C.

După temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$ , compusul este stabil, pe curbele DTG și TG nu sînt înregistrate variații de masă.

Pe curba DTA apare însă un efect exoterm pronunțat la temperatura de aproximativ  $460^{\circ}\text{C}$ , datorat transformării polimorfe  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  iar la aproximativ  $660^{\circ}\text{C}$  se distinge un pic exoterm, corespunzînd temperaturii specifice punctului Curie. Comportarea probelor nestabilizate la încălzire în mediu de azot este asemănătoare cu cea efectuată în aer. Derivatogramele probei de oxizi de azot stabilizați prin hidrofobizare cu acid oleic efectuate în aer și azot sînt prezentate în fig. 4.14 b

La încălzirea probei în aer se constată o pierdere de masă în mai multe etape în intervalul de temperatură  $40 - 550^{\circ}\text{C}$ . În prima etapă între  $40 - 100^{\circ}\text{C}$  are loc pierderea apei slab legate și a compușilor ușor volatili, asemănător probei nestabilizate. În cea de-a doua etapă are loc pierderea apei legate chimic, cu un maxim pe curba DTG la aproximativ  $205^{\circ}\text{C}$ , urmată de descompunerea acidului oleic în intervalul de  $250 - 550^{\circ}\text{C}$ .

Pe curba DTA în intervalul  $150 - 550^{\circ}\text{C}$ , apare un efect exoterm lerg, ce cumulează procese de cristalizare, de oxidare a magnetitei la  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , arderea acidului oleic respectiv transformarea polimorfă  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$  pe curba DTA se poate observa un slab efect endoterm ce corespunde temperaturii specifice punctului Curie. Tot în această figură este redată și comportarea probei prin încălzire în atmosferă de azotat. Din curbele TG și DTG se constată că în prima etapă are loc în același interval de temperatură pierderea apei slab legate și a compușilor ușor volatili, după care are loc pierderea de masă cu viteza mai mică pînă la temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$ . În acest interval are loc la aprox.  $240^{\circ}\text{C}$  (pe DTA), pierderea apei slab legată chimic, cristalizarea și oxidarea magnetitei la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , procese care înregistrează pe curba DTA un efect exoterm.

În continuare masa scade datorită descompunerii acidului oleic reținut pe probă, obținîndu-se aceeași pierdere totală ca și în cazul încălzirii probei în aer.

De remarcat că în cazul încălzirii probei în azot se pune în evidență pe curba DTA efectul exoterm la  $460^{\circ}\text{C}$ , corespunzător transformării polimorfe  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  iar la  $\sim 720$  apare efectul slab endoterm corespunzător temperaturii punctului Curie.

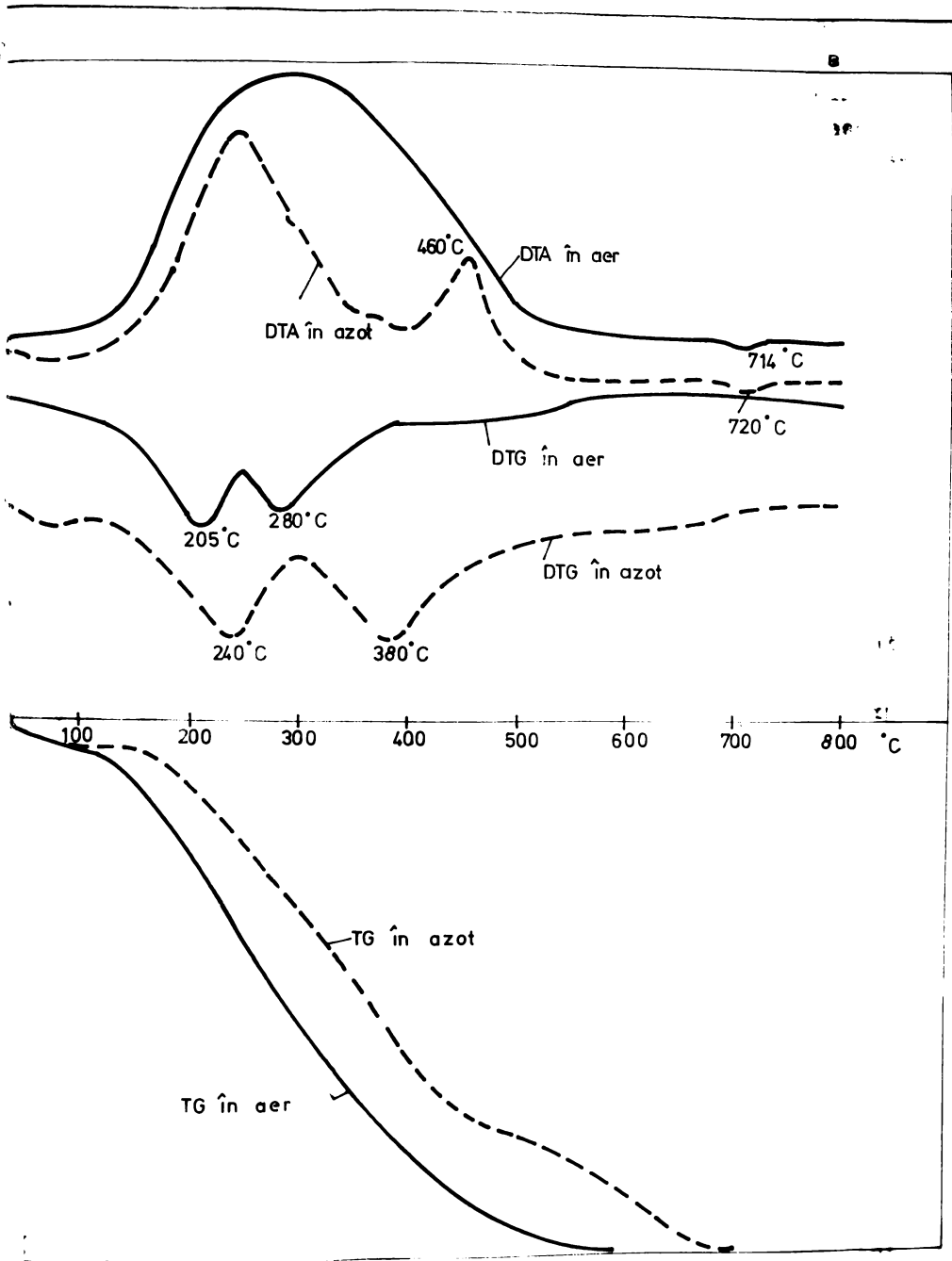


Fig. 4. 11 b Derivatogramele precipitatului de oxid de fier stabilizat cu acid oleic.

Din tratamentul termic al probelor stabilizate și nestabilizate se constată următoarele:

- Diferența între pierderile de masă la compusul stabilizat și nestabilizat corespunde cantității de acid oleic necesară stabilizării prin hidrofobizare, cantitate care corespunde bine cu doza calculată teoretic și apoi verificată experimental;

- analiza termogravimetrică pune în evidență prezența compușilor ușor volatili și a apei slab legate, produși care se elimină în timpul dispersiei în medii mai greu volatile producând o spumare intensă;

- sînt puse în evidență transformările polimorfe  $\delta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, punctul Curie precum și prezența apei legată chimic, cea mai completă analiză fiind realizată în azot cînd acidul oleic se descompune fără a arde.

Studiile cu privire la structura oxizilor de fier și a speciilor adsorbite la suprafața particulelor au apărut necesare pentru a explica densitatea mai mică a particulelor din lichide magnetice decît densitatea magnetitei. După cum s-a arătat în timpul sintezei lichidelor magnetice temperatura nu depășește 100°C în faza de stabilizare și respectiv 130-140°C în faza de dispersie. Prin urmare este de acceptat că structura lor este diferită de cea a magnetitei obținută prin sinterizare la temperaturi ridicate. Studii recente apărute în literatură au confirmat acest lucru /94, 96, 98, 99/.

Informații cu privire la adsorbția la suprafața particulelor de oxizi de fier pot fi obținute și din spectre IR. Au fost studiate probe nestabilizate și stabilizate cu acid oleic realizate în aceleași condiții de precipitare și purificare. Materialul magnetic a fost menținut în etuvă la 110°C timp de 24 de ore după care s-au trasat spectrele de absorbție IR redată în fig. 4.12 a, b. Spectroscopia IR efectuată prin tehnica în stare solidă, evidențiază în mod clar prezența peliculei organice în proba stabilizată, precum și grupările OH<sup>-</sup>.

Regiunea 3600-3400cm<sup>-1</sup> prezintă largi benzi caracteristice vibrațiilor  $\delta$  OH<sup>-</sup> din apa legată sau aparținînd moleculelor chemosorbite pe suprafața particulelor /108, 109/.

În spectrul probei stabilizate intensitatea acestei benzi scade. Regiunea  $3000 - 2800\text{cm}^{-1}$  este tipică vibrațiilor de valență  $\nu$  CH, datorate structurii acidului oleic. În domeniul  $1800-1000\text{cm}^{-1}$  coexistă mai multe benzi cu valoare de

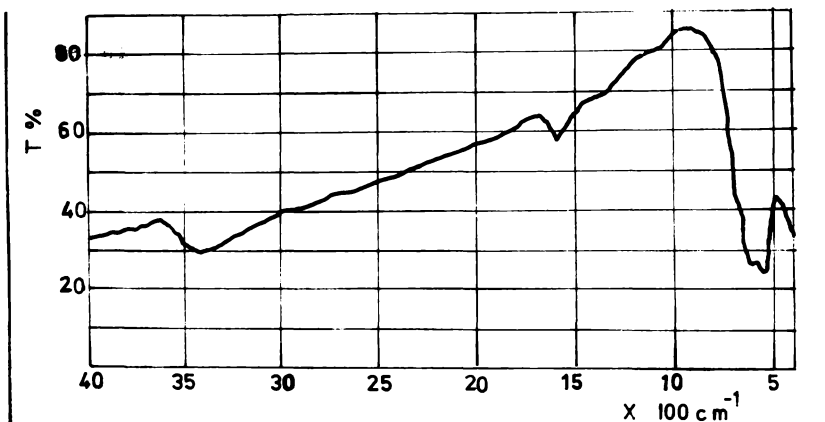


Fig. 4.12 a Spectrul IR al compusului nestabilizat.

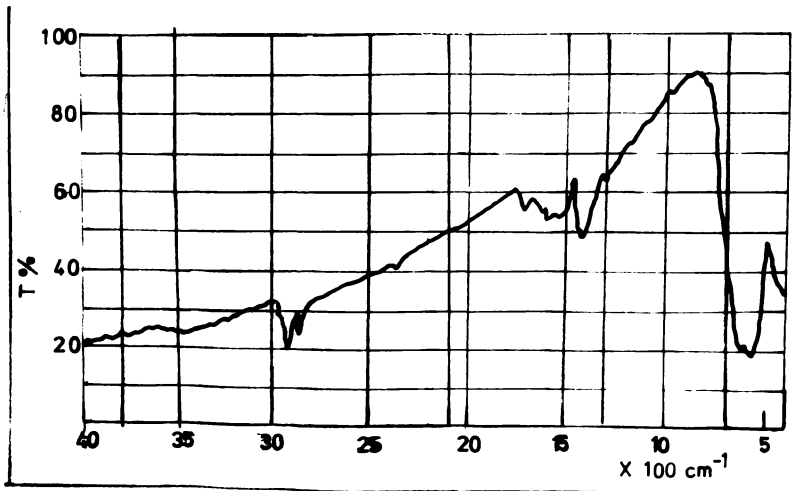
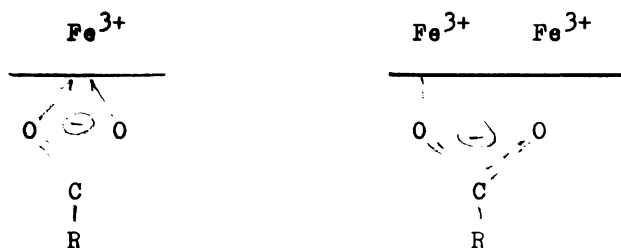


Fig. 4.12 b- Spectrul de absorbție IR al probei stabilizată cu acid oleic.

diagnoză pentru natura adsorbției compusului organic. Astfel structura acestor benzi este sensibil modificată față de cea a acidului oleic /98/. Existența în spectru a vibrației  $\nu$  C=O din acidul oleic în formă dimerică de la  $1717\text{cm}^{-1}$ , sugerează prezența în stratul surfactant a acestuia.

Benzile slabe în domeniul  $1705-1710 \text{ cm}^{-1}$  pot fi datorate prezenței acidului oleic liber adsorbit fizic pe suprafața oxidică. În această regiune există două benzi la  $1520$  și  $1425 \text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  și respectiv  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , care atestă formarea oleaților la suprafața particulelor. Diferența de frecvență  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  între cele două benzi este similară cu cea remarcată în cazul ionilor acetat bidentati, complexați adsorbiți pe centre de tip  $\text{Fe}^{3+}$ -acid Lewis /98/. Astfel spectroscopia IR sugerează prezența configurației bidentale a anionului oleat de suprafață:



Banda de intensitate slabă de la  $1560-1580 \text{ cm}^{-1}$ , poate fi interpretată în sensul prezenței ionului oleat într-o configurație bidentală tip punte.

Prin urmare lichidele magnetice obținute prin procedeul descris în lucrare conțin aceleași structuri pe suprafața particulelor ca și lichidele magnetice obținute prin procedeele descrise în literatură/96,98,99/.

De menționat că aceste spectre dacă se realizează după un timp se modifică datorită unor fenomene de îmbătrânire, oxidare, cât și datorită unei interacțiuni în timp la suprafața particulelor. Se pot forma astfel structuri cu caracter nemagnetic cu implicații asupra densității particulelor de oxizi și prin urmare și asupra proprietăților magnetice.



#### 4.3.5. Studiul filtrării lichidelor magnetice. /129, 131/.

În cap. 4,3.3 s-a arătat că prin dispersia precipitatului magnetic hidrofob în medii organice se formează lichidul magnetic brut. Aceste are un caracter specific prin natura mediului de dispersie cât și prin concentrația particulelor magnetice. Se poate aprecia că aproximativ 3 - 5 % din totalul particulelor magnetice sînt grosiere sau aglomerate. Gradul de aglomerare este mai evident la lichidele magnetice cu o concentrație mai ridicată ( $M_s > 350 G_s$ )

În condițiile obținerii lichidelor magnetice în micro-pilot productiv eliminarea particulelor grosiere și aglomerate prin filtrare pe medii poroase devine una din cele mai dificile probleme. În studiul efectuat s-a urmărit în primul rînd stabilirea mecanismului filtrării, aceasta deoarece procesul este mai complex decît o filtrare obișnuită prin aceea că este necesar a se realiza reținerea pe mediul de filtrare doar a particulelor grosiere și aglomerate, în același timp prin mediul de filtrare trebuie să treacă lichidul magnetic format din particule cu dimensiuni de pînă la 20 sau 25 nm.

În studiul efectuat s-a propus de asemenea o metodă de intensificare a filtrării utilizînd proprietățile magnetice a particulelor ce formează faza ferofaza acestui sistem coloidal magnetic.

În vederea elucidării unui mecanism al filtrării s-a pornit de la legea generală a filtrării // 113-116/ care descrie toate tipurile de filtrare și care poate fi scrisă sub forma 4.6.

$$\frac{dR}{dv} = K \cdot R^n \quad 4.6.$$

unde R - rezistența totală la filtrare, iar K este o constantă.

n - este un număr care descrie tipul filtrării și poate lua valori între 2 și 0

Dacă n = 0 - filtrarea este cu formare de precipitat, caracteristică proceselor în care se urmărește separarea precipitatului util.

Dacă n = 2 - filtrarea este cu astuparea totală a porilor membranei de filtrare ( blocarea filtrării )

Ecuatia 4.6. poate fi prelucrată matematic și poate fi obținută valoarea constantei n, stabilind astfel tipul filtrării:

Viteza de filtrare poate fi scrisă :

$$w = \frac{1}{R} = \frac{dv}{Adz} ; \text{ sau } R = \frac{Adz}{dv} \quad 4.7$$

atunci

$$\frac{dR}{dv} = A \frac{d^2z}{dv^2} \quad 4.8$$

Tinând cont de ecuația 4.6. se obține :

$$A \frac{d^2 \bar{z}}{dv^2} = K \cdot A^n \left( \frac{d\bar{z}}{dv} \right)^n \quad 4.9$$

sau

$$\frac{d^2 \bar{z}}{dv^2} = K \left( \frac{d\bar{z}}{dv} \right)^n \quad 4.10$$

$$\text{unde } K = K \cdot A^{n-1}$$

Prelucrând matematic termenii ecuației 4.10 se poate ajunge la ecuația 4.11

$$d\bar{z} = - \frac{K \cdot A^n \cdot W^n}{A^2 \cdot W^3} dW \quad 4.11$$

$$\text{sau : } \int_0^{\bar{z}} d\bar{z} = - \frac{1}{K''} \int_{W_0}^W W^{n-3} dW \quad 4.12$$

care prin integrare dă :

$$\bar{z} = \frac{1}{K (n-2)} W^{n-2} + \frac{W_0^{n-2}}{K (n-2)} \quad 4.13$$

ecuație care poate fi scrisă sub forma :

$$\bar{z} = C_1 W^2 + C_3 \quad 4.14$$

unde

$$C_1 = \frac{1}{K'' (n-2)} \quad 4.15$$

$$C_2 = n - 2 \quad 4.16$$

$$C_3 = \frac{W_0^{n-2}}{K'' (n-2)} \quad 4.17$$

Filtrarea cu astuparea porilor este caracteristică atunci când viteza de depunere a particulelor este mică în comparație cu viteza de filtrare. S-a emis ipoteza că particulele solide se acumulează pe membrana filtrantă orizontală în jurul intrărilor porilor. După ce s-a acumulat în aceste zone o cantitate suficientă de particule solide, acestea încep să blocheze intrarea în porii membranei de filtrare. Pe măsură ce crește viteza de depunere a particulelor solide se formează condiții din ce în ce mai favorabile pentru filtrarea cu astuparea porilor membranei fil-

trante. Se poate considera ca posibilă trecerea de la filtra-  
rea de tip intermediară la filtrarea cu astuparea porilor pe  
măsură ce se acumulează o cantitate mare de particule sub in-  
fluența forței gravitaționale.

Determinările experimentale au fost efectuate pe un fil-  
tru de laborator modificând concentrația respectiv densitatea  
lichidelor magnetice avînd ca bază de dispersie petrolul.

Pentru interpretarea rezultatelor experimentale s-a por-  
nit de la reprezentări grafice de tipul  $V/A = f(\tau)$ . Prin  
derivarea acestor funcții grafic sau numeric se obțin varia-  
țiile de tipul  $\frac{dV}{A d\tau} = W = f(\tau)$

Prelucrarea datelor experimentale devine posibilă în ur-  
mătoarele condiții :

- se aleg  $W_1$  și  $W_2$  corespunzător timpilor  $\tau_1$  și  $\tau_2$
- se calculează  $W_3$  cu relația

$$W_3 = \sqrt{W_1 \cdot W_2} \quad 4.20$$

pentru care din grafic se obține timpul  $\tau_3$  [fig. 4.13]

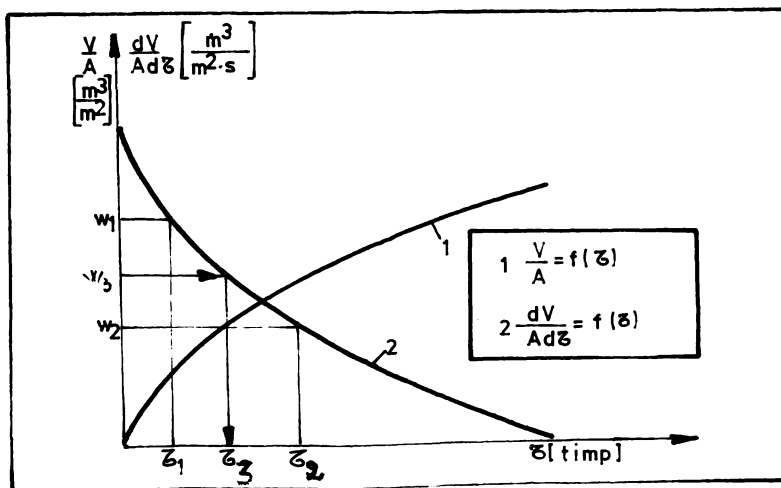


Fig. 4.13 Alegerea timpului  $\tau_3$

Ecuația 4.14 poate fi scrisă astfel :

$$W = \left( \frac{\tau - C_3}{C_1} \right)^{1/c_2} \quad 4.21$$

ecuația a e împreună cu 4.20 permite calculul constantei  $C_3$ .

$$C_3 = \frac{\tau_3^2 - \tau_1 \cdot \tau_2}{2 \tau_3 - \tau_1 - \tau_2}$$

Prin logaritmularea ecuației 4.26, în această situație devine ecuația unei drepte care permite calculul constantelor  $C_1$  și  $C_2$ , respectiv valoarea constantei  $n$ , din ecuația 4.6. Prin valoarea constantei  $n$  se definește tipul filtrării. De menționat că acest procedeu poate fi aplicat pe intervale mici. În fig. 4.14 și 4.15 sînt prezentate curbele de variație a volumului specific de filtrant (lichid magnetic care trece prin membrana filtrantă), precum și a vitezei de filtrare în funcție de timp. Sînt redată aceste date pentru diferite concentrații ale lichidelor magnetice pe bază de petrol și se observă că odată cu creșterea concentrației viteza de filtrare devine tot mai mică.

Curbele experimentale au fost delimitate pe trei zone reprezentînd începutul, mijlocul și sfîrșitul procesului de filtrare.

După obținerea constantei  $C_2$  pentru fiecare zonă delimitată, s-a procedat la o reprezentare  $\ln(z - C_3) = f(\ln W)$  constantele  $C_1$  și  $C_2$  au fost obținute printr-un calcul de regresie liniară simplă [117, 121].

Rezultatele au fost redată în tabelul 4.1 și 4.2

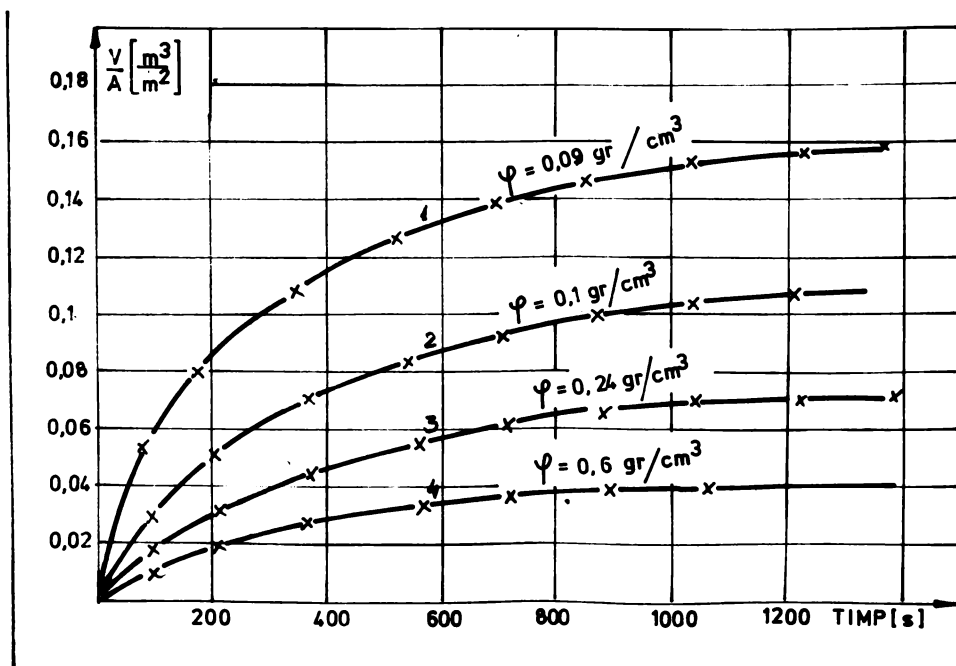


Fig. 4.14 Variația volumului specific funcție de timp la diferite concentrații

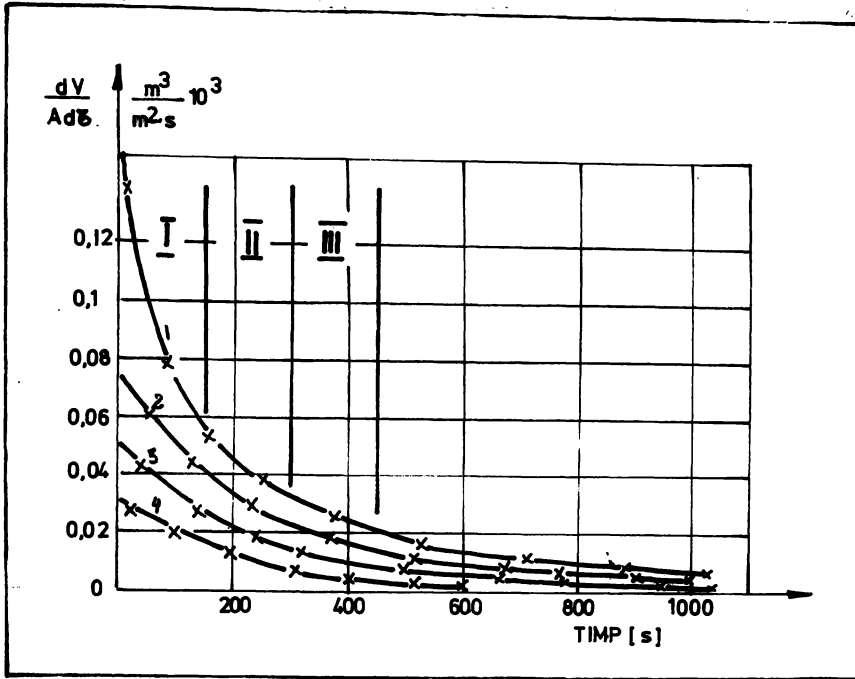


Fig. 4.15 Variația vitezei de filtrare în funcție de timp la diferite concentrații

Tabelul 4.1.

| Conc. $g/cm^3$ | 0,09 |       |        | 0,1   |      |       |
|----------------|------|-------|--------|-------|------|-------|
| Zona           | I    | II    | III    | I     | II   | III   |
| $C_1$          | 0,67 | 5,10  | 571,12 | 2,55  | 20,8 | 2.673 |
| $C_2$          | -0,6 | -0,47 | -0,15  | -0,52 | -0,4 | -0,07 |
| $C_3$          | -119 | -400  | -2400  | -383  | -469 | -5525 |
| $n$            | 1,4  | 1,53  | 1,85   | 1,48  | 1,60 | 1,93  |

Tabelul 4.2.

| Conc. $g/cm^3$ | 0,024 |    |     | 0,06 |    |     |
|----------------|-------|----|-----|------|----|-----|
| Zona           | I     | II | III | I    | II | III |

|       |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $C_1$ | 10,74 | 29,21 | 3323  | 37,5  | 46,3  | 8030  |
| $C_2$ | -0,3  | -0,3  | -0,05 | -0,29 | -0,27 | -0,07 |
| $C_3$ | -483  | -556  | -5525 | -743  | -816  | -9691 |
| $n$   | 1,61  | 1,70  | 1,95  | 1,71  | 1,71  | 1,98  |

Prin analiza valorilor constantei  $n$  în cazul filtrării lichidelor magnetice la diferite concentrații se observă creșterea acesteia de la valori de la 1,4 la 1,93 pentru concentrațiile mai mici și respectiv pînă la 1,98 pentru concentrațiile mai ridicate. Se poate deci arăta că în cazul filtrării primare a lichidului magnetic obținut în micropilat productiv procesul decurge după un mecanism care variază de la filtrare de tip intermediar la filtrare cu înfundarea parțială și apoi totală a porilor membranei filtrante. Această evoluție este mai rapidă în cazul lichidelor magnetice mai concentrate.

Intensificarea procesului de filtrare se poate realiza prin creșterea forței motoare respectiv filtrarea în vid sau la suprapresiune.

În această lucrare însă s-a obținut o intensificare a procesului prin aceea că s-a efectuat filtrarea într-un câmp magnetic

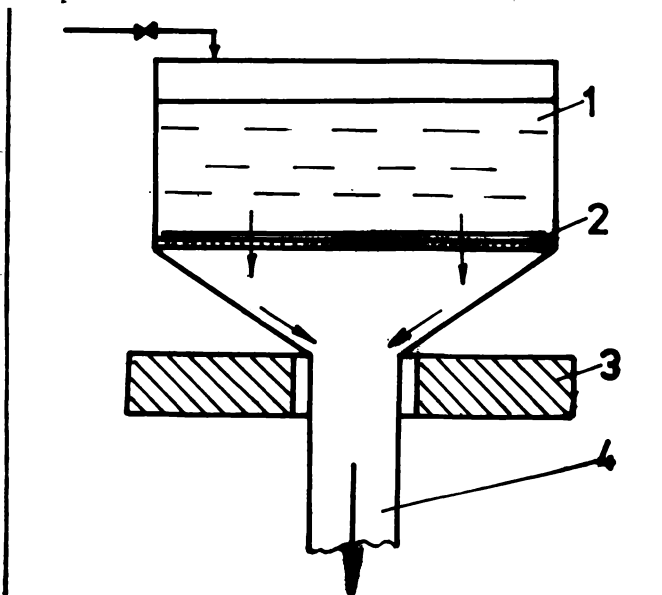


Fig. 4.16. Schema instalației de filtrare în câmp

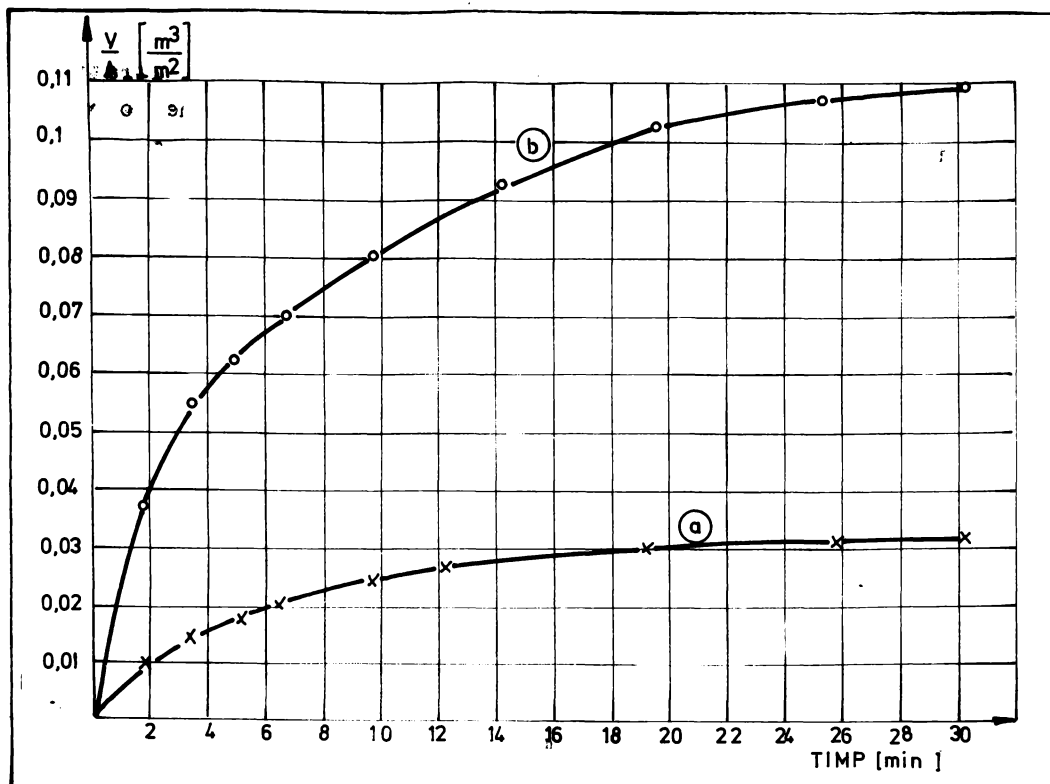


Fig. 4.17 Variația volumului de filtrat în funcție de timp în absența câmpului magnetic (a) și în prezența câmpului magnetic.

Schema instalației de filtrare este reprezentată în fig. 4.16, iar în fig. 4.17 este redată variația volumului specific de filtrat în absența câmpului magnetic (curba a) și respectiv în prezența câmpului magnetic (curba b). Lichidul magnetic studiat a fost realizat pe bază de petrol cu o magnetizație de saturație de 450Gs. Câmpul magnetic s-a realizat prin amplasarea sub cuva de filtrare a 5 magneți permanenți cu  $\varnothing = 125$  mm. Viteza de filtrare măsurată ca volum specific de filtrat în timp se observă că este de peste 3 ori mai mare în prezența acestui câmp.

În lucrare s-a urmărit creșterea forței motoare a procesului de filtrare prin însumarea la forța gravitațională a forței de atracție a magneților asupra particulelor magnetice coloidale aflate deasupra membranei filtrante, obținându-se informații comparative asupra desfășurării procesului.

Această filtrare este specifică prin aceea că filtratul nu este un solvent ci lichid magnetic care conține o cantitate mare de particule coloidale (0.1- 0.6 gr/cm<sup>3</sup> și chiar mai mult). Deasupra membranei filtrante fiind reținute doar particulele grosiere și aglomerate care rezultă din proces într-un procent variabil (3-5%) și care așa cum s-a mai arătat trebuiesc eliminate pentru asigurarea stabilității coloidale a ferofluidului.

În literatura de specialitate există studii cu privire la separarea magnetică umedă a unor materiale magnetice, acestea avînd însă dimensiuni mult mai mari decît particulele din lichide magnetice /67,82/.

Forțele implicate în procesul de filtrare magnetică sînt de natură hidrodinamică, gravimetrică, de presiune de natură magnetică, de interacțiune etc, unele dintre ele acționînd în același mod atît în cîmp magnetic cît și în absența acestuia. Dacă o particulă subdomenică este introdusă într-un cîmp magnetic de intensitate  $H$  ea va migra în direcția gradientului de cîmp  $\nabla H$ . Forța magnetică la care este supusă este dată de relația:

$$\vec{F}_m = \mu_0 \cdot V \cdot M_s \nabla H = \mu_0 \cdot m \cdot \nabla H$$

unde:

$\mu_0$  este permeabilitatea vidului

$M_s$  - magnetizația de saturație a solidului magnetic

$V$  - volumul particulei.

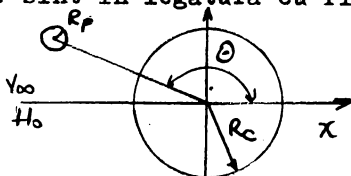
Din aceste relații se observă dependența forței magnetice de volumul particulei deci de dimensiunile acesteia. Particulele cu diametru mai mare vor fi atrase mai puternic în cîmp magnetic. Parametrii fizici ai cîmpului care prezintă importanță sînt intensitatea cîmpului magnetic  $H$  și gradientul intensității cîmpului magnetic  $\nabla H$ . Creșterea intensității cîmpului magnetic se poate realiza prin consum sporit de energie, odată cu cîmpul desigur greșe și gradientul de cîmp. Intensitatea gradientului de cîmp este însă posibil a fi mărită prin concentrarea forțelor magnetice prin introducerea unei matrice magnetice (plasă de sîrmă, ace, bile) care ocupă 10-15% din spațiul cîmpului magnetic. Ca rezultat al magnetizării acestor elemente inductive se formează așa numita matrice filamentară care duce la realizarea



gradientii mari de câmp. Aria suprafeței active disponibilă pentru captarea unor particule devine mare. În jurul acestor elemente magnetice gradientii de câmp magnetic devin mari, "colectorul", va atrage el însuși particulele. Intensitatea câmpului magnetic în jurul unui fir feromagnetic cilindric de rază  $R_c$  și de permeabilitate magnetică  $\mu_c$ , introdus într-un spațiu în care inițial câmpul este uniform este dată de relația / /:

$$H_{\hat{z}} = H_0 (i_r \cos \theta - i_\theta \sin \theta) + H_0 (R_c / r)^2 \cdot ((\mu_c - \mu_0) / (\mu_c + \mu_0)) \cdot (i_r \cos \theta + i_\theta \sin \theta)$$

Notațiile sînt în legătură cu figura alăturată



Starea de magnetizație a firului colector depinde atât de intensitatea câmpului aplicat cât și de natura materialului din care este făcut acesta. În aceste condiții asupra unei particule sferice de material paramagnetic aflată în apropierea cilindrului magnetizat numit "colector" acționează o forță magnetică dependentă de raza particulei, raza colectorului oricum și de distanța dintre particulă și colector. Se trage concluzia că pentru separare magnetică numărul punctelor de captare trebuie să fie foarte mare. În cazul când se utilizează fire magnetice numărul locurilor de captare este aproximativ egal cu raportul dintre lungimea totală a fibrelor și diametrul particulelor ce urmează a fi captate.

În cazul specific al filtrării magnetice când se urmărește atragerea particulelor magnetice la trecerea peste membrana filtrantă, amplasarea magneților sau a electromagneților trebuie astfel realizată încît gradientul de intensitate a câmpului magnetic să coincidă cu direcția de curgere a fluidului. Câmpul magnetic contribuie la străpungerea porilor membranei filtrante după care este canalizat spre zone unde lichidul magnetic se deplasează sub influența forței de gravitație sau de presiune.

Experiențele de filtrare în câmp magnetic descrise în continuare au fost realizate cu lichide magnetice pe bază de petrol, obținute în instalația micropilot productiv prin procedeul de stabilizare în absența mediului de dispersie. Magnetizația de saturație a fost de 150 Gs și respectiv de 450 Gs. Lichidele magnetice cu magnetizația mai mică au avut densitatea de  $1000 \text{ kg/m}^3$ , concentrația în particule de magnetită  $0,23 \text{ gr/cm}^3$ , iar cea de-a doua categorie cu magnetizația mai mare au avut densitatea  $1350 \text{ kg/m}^3$  și densitatea de  $0,6 \text{ gr/cm}^3$ . Complexitatea interdependențelor permit a fi efectuate stădii doar comparative pe aceeași categorie de lichid magnetic, în acest caz o serie de mărimi acționează în același mod, aproximativ, în câmp magnetic sau în absența acestuia.

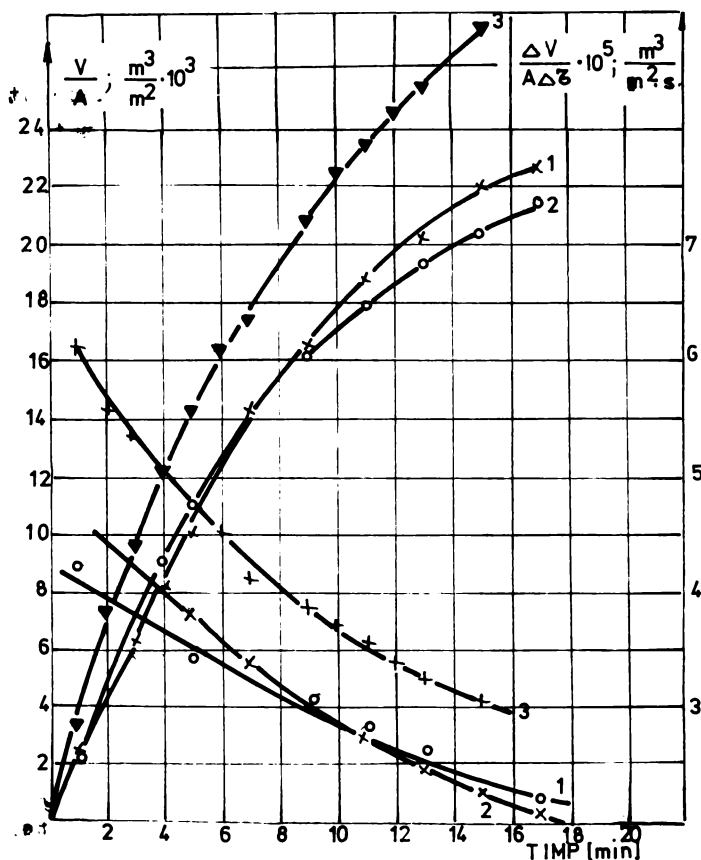


Fig. 4.18 Variația volumului specific de filtrat și a vitezei de filtrare în funcție de timp (150Gs).

În fig. 4.18 este redată variația volumului specific de filtrat în funcție de timp  $V/A = F(\tau)$  și variația vitezei de filtrare  $\Delta V / (A \cdot \Delta \tau) = f(\tau)$  în cazul lichidului magnetic cu magnetizația  $M_s = 150$  Gs pentru următoarele situații:

- Curbele 1 și 1'-filtrare simplă la presiune hidrostatică
- ,, 2 și 2'- filtrare simplă la presiune hidrostatică dar în prezența unor fire de oțel magnetizabil;
- curbele 3 și 3'- filtrare în câmp magnetic în prezența aceluiași fire de oțel magnetizabil. Comparînd procesele descrise se constată că simpla prezența a firelor de oțel nu modifică parametrii filtrării, pe cînd în câmp magnetic

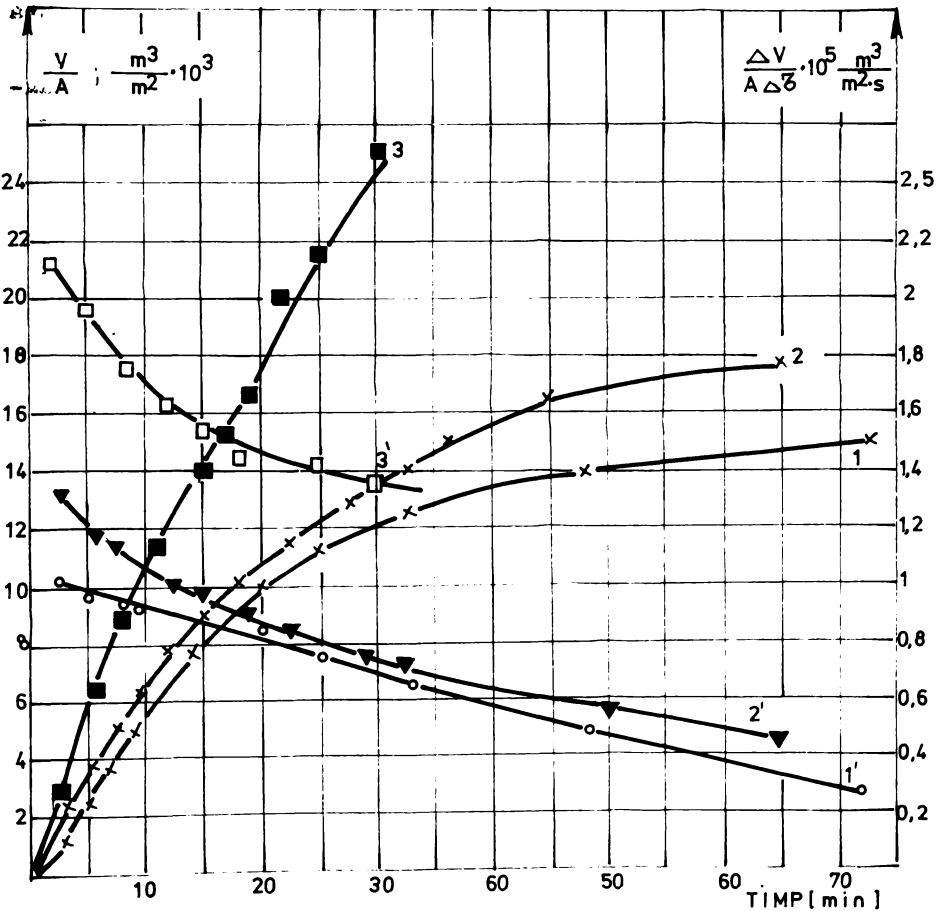


Fig.4.19 Variația volumului specific de filtrat și a vitezei de filtrare în funcție de timp ( $M_s = 450$  Gs).

(curbele 3 și 3') se constată pentru cazul studiat o creștere a vitezei de filtrare cu aproximativ 30%.

Cîmpul magnetic relativ mic a fost realizat cu ajutorul a 2 magneti cu  $\emptyset = 125$  mm. În cuva filtrului pentru realizarea matricei inductiv magnetice s-a introdus vată de oțel cu diametrul de 20-70  $\mu$ m, care deși prezentă în toată cuva ocupă doar 10-15 % din volumul util al filtrului.

Infig. 4.19 s-au redat aceleași dependențe pentru lichidul magnetic cu  $M_s = 450$  Gs, pentru următoarele situații:

- curbele 1 și 1'- filtrare simplă,
- ,, 2 și 2'- filtrare în cîmp magnetic fără elemente inductive,
- ,, 3 și 3'- filtrare în cîmp magnetic în prezența elementelor inductive din oțel magnetizabil.

După cum se observă în cazul filtrării acestui lichid magnetic relativ concentrat în prezența simplă a unui cîmp magnetic, viteza de filtrare crește cu aproximativ 16%, iar în prezența elementelor inductive în cîmp magnetic, viteza de filtrare crește cu aproximativ 80-90 %, față de filtrarea obișnuită.

#### 4.3.6 . Instalație micropilot productiv de obținere a lichidelor magnetice.

În vederea obținerii lichidelor magnetice, prin procedeul descris în lucrare s-a construit o instalație micropilot productiv cu o capacitate de aproximativ 5 kg magnetită stabilizată pe șarjă. Magnetita obținută poate fi dispersată într-o gamă largă de compuși organici, obținându-se lichide magnetice la diverse concentrații și cu diferite proprietăți conferite de mediul de dispersie. În literatura de specialitate /69 /, este menționată dificultatea trecerii de la obținerea lichidelor magnetice în laborator la producerea lor în instalații mari. De altfel literatura oferă relativ puține date privind obținerea în general a lichidelor magnetice. Trecerea la capacități mai mari este legată de condițiile de calitate a materiilor prime, introducerea reactanților de precipitare, prezența impurităților, acestea având implicații asupra calității, dar și de unele procese limitative la obținerea lichidelor magnetice. Dintre procesele dificile sînt cele legate de purificarea materialului magnetic, care prin procedeul descris în lucrare se realizează prin eluare pe filtru. Acest lucru este posibil prin faptul că materialul magnetic obținut prin acest procedeu este afinat și neaderent la suprafețe. Procesul de filtrare a lichidului magnetic brut pentru înlăturarea particulelor groșiere și aglomerate s-a intensificat prin implicarea forțelor magnetice în compunerea forței motoare a acestuia.

Instalația pilot reprezentată în fig. 4.20 s-a realizat la Hala "Piloti"-Azur și are următoarele părți componente mai importante:

- 1,2, reactoare de sinteză
- 3, reactor de dispersie
- 4 și 7 - vase tampon de vid
- 5- filtru deschis
- 6- filtru presă cu aspirație
- 8 - filtru magnetic în trepte

Instalația are ca și utilități abur de 3-4 ata, azot industrial apă, instalație de vid etc. Reactoarele sînt confecționate din sticlă cu serpentine de oțel inoxidabil.

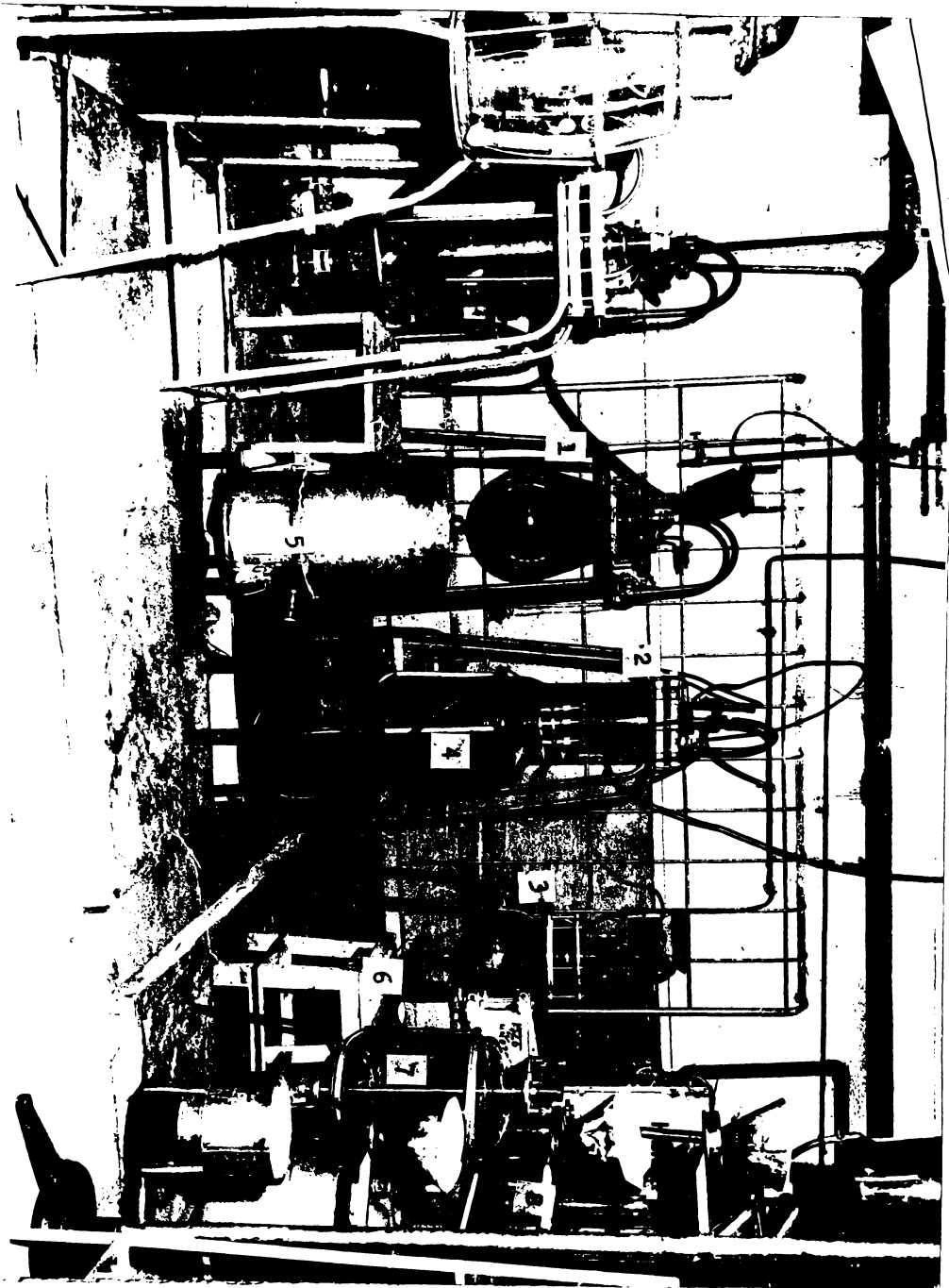


Fig. 1. Schematic diagram of the machine for the production of woven fabric. 1 - motor; 2 - drive pulley; 3 - drive pulley; 4 - drive pulley; 5 - drive pulley; 6 - drive pulley; 7 - drive pulley.

## 5. Caracterizarea particulelor din lichide magnetice prin ultracentrifugare și microscopie electronică.

Unul din factorii principali care guvernează proprietățile coloidale și magnetice ale lichidelor magnetice este dimensiunea medie precum și distribuția mărimii particulelor. Tendința de agregare și stabilitatea sistemului coloidal în timp sau în câmp magnetic și centrifugal sînt influențate de caracteristicile distribuției. Prin microscopie electronică, se realizează distribuția mărimii fizice a particulelor. În general, particulele au și straturi nemagnetice ceea ce înseamnă că diametrul fizic măsurat nu dă informații asupra mărimii miezului magnetic și nici asupra comportării hidrodinamice a coloidului magnetic.

O distribuție a particulelor se poate obține și prin metode magnetice, ea este însă afectată de interacțiunile dintre particule.

Microscopia electronică presupune scoaterea particulelor din sistem și dispunerea lor pe grile metalice. Metodele magnetice de caracterizare a dimensiunilor particulelor din lichide magnetice presupun forma distribuției.

Imaginea distribuției particulelor coloidale din lichidele magnetice poate fi completată cu distribuția diametrelor hidraulice echivalente, obținută prin metodele ultracentrifugării analitice. Aceasta presupune prelucrarea nedistructivă a unui volum de câțiva milimetri de lichid magnetic diluat.

În studiile efectuate s-a încercat extinderea metodelor de caracterizare a macromoleculilor prin ultracentrifugare, metode abordate în capitolul 2. Extinderea acestor metode este dificilă din cauza particularităților sistemului coloidal ce îl formează lichidele magnetice ( cap.3 , 4 )

A fost necesară adaptarea metodelor, dispozitivelor de generare și a interpretării rezultatelor. Ideea de ansamblu nu a fost de a complica măsurarea și interpretarea rezultatelor, ci a le simplifica, pentru a se contura metode și dispozitive ce pot caracteriza lichidele magnetice într-un timp acceptabil.

### 5.1. Utilizarea MVS pentru caracterizarea dimensională a particulelor coloidale din lichide magnetice /125,130,136/

Deplasarea particulelor coloidale sub influența unui câmp centrifugal este descrisă de ecuația continuității / 2,33/ , ecuație care descrie schimbarea în timp a cantității unui component în limite infinitesimale mici și este o afirmație a conservării masei în procesul de transport. Această ecuație care descrie matematic

sedimentarea în condiții ideale nu a putut fi rezolvată astfel ca să redea forma frontierei în condițiile reale ale ultracentrifugării.

Ultracentrifugele analitice sînt înzestrate cu sisteme optice care permit înregistrarea fenomenelor ce apar în timpul sedimentării. Se pot obține astfel sedimentograme care să redea variația gradientului de concentrație ( metoda Schlieren) și respectiv variația concentrației ( ex. : metoda absorbției UV ), în funcție de distanța de la axul de rotație/122/.

Nici una din aceste metode nu se poate utiliza în cazul lichidelor magnetice , acestea au o culoare neagră pînă la cele mai mici valori ale concentrației particulelor. Totuși , la concentrații mici există o dependență liniară a cantității de lumină ce străbate un strat de lichid magnetic în funcție de concentrația acestuia. Bazat pe acest fenomen s-a modificat sistemul optic astfel încît să se poată fotografia variația densității optice în celula de ultracentrifugar . S-au obținut astfel imagini de tipul din fig. 5.1

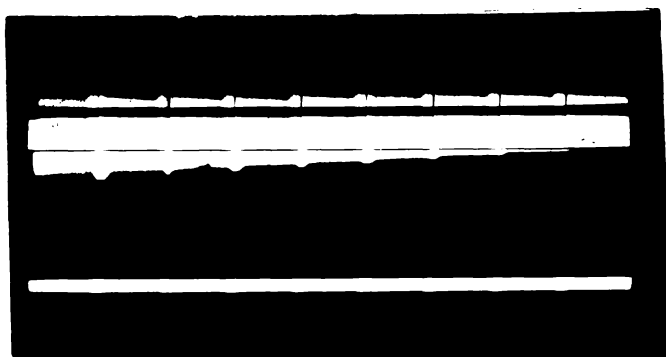


Fig. 5.1 Imagini ale celulai de ultracentrifugare cu lichid magnetic obținute la timpi diferiți.

În cazul sistemelor polidisperse experiențele efectuate prin metoda vitezei de sedimentare (MVS) , au o selectivitate pronunțată. Creșterea frontierei nu este însă controlată doar de polidispersitate. Efectele de difuziune , concentrație și alte efecte descrise în Cap.2. pot conduce și aici la modificări ale formei frontierei , respectiv la modificarea poziției frontierei în celula de ultracentrifugare.

În cadrul lucrărilor s-a urmărit determinarea diametrului mediu hidraulic echivalent al particulelor , precum și distribuția particulelor coloidale după această mărime.



Diametrul hidraulic echivalent diferă de măsurile obținute prin microscopie electronică , metode magnetice, etc.

Măsurătorile sedimentometrice s-au efectuat cu o ultracentrifugă MOM- 317o/b, ( fig. 5,2 ), utilizând celule standard cu

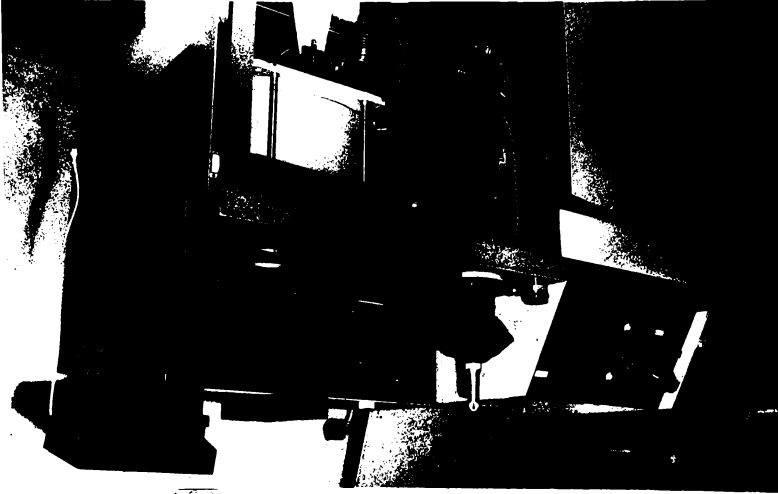


Fig. 5.2

Ultracentrifuga MOM 317o/b

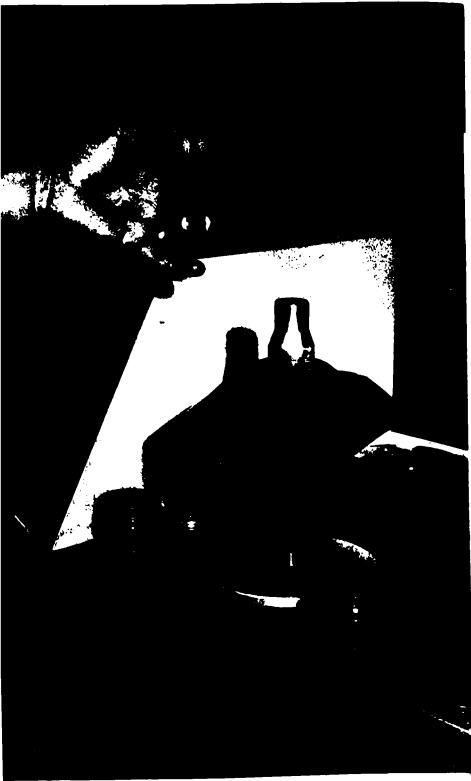


Fig. 5.3

Rotor analitic și celula standard  
cu un singur sector

Lichidele magnetice supuse acestor analize au fost obținute prin procedeul descris la Cap. 4 , adică , particulele au fost stabilizate cu acid oleic în absența mediului de dispersie organic. S-a obținut astfel materialul magnetic hidrofob, formă care a permis măsurarea densității particulelor ce formează fero-faza lichidelor magnetice.

Densitatea particulelor magnetice este o mărime importantă care intervine în calculul diametrelor hidraulice echivalent și depinde de o serie de factori , ca :

- natura și calitatea agentului de stabilizare
- gradul de acoperire al suprafeței particulelor
- profunzimea combinațiilor nemagnetice de tipul oleat formate prin chemosorbție
- transformările alotropice ce au loc în timpul sintezei
- natura particulelor solide ce se formează etc/123/.

Determinarea densității particulelor s-a efectuat prin metode picnometrice. S-a măsurat densitatea mediului de dispersie , densitatea lichidului magnetic precum și cantitatea de particule introduse într-un volum de lichid , deci concentrația particulelor  $C$ , % masă:

$$\frac{1}{\rho_{\text{suspensie}}} = \frac{C}{\rho_{\text{solid}}} + \frac{1-C}{\rho_{\text{mediu}}} \quad 5.1$$

Cu relația 5.1 prin medierea unor valori obținute pentru aceeași probă s-a obținut valoarea densității  $\rho = 2390 \text{ kg/m}^3$ ,

Densitatea particulelor magnetice este deci o mărime specifică și din această cauză rezultatele obținute prin metodele ultracentrifugării nu pot fi atribuite tuturor categoriilor de lichide magnetice.

În cadrul experimentelor descrise în această lucrare s-au supus analizei suspensii coloidale cu concentrație de 0,24 gr/100 l de o-xilen și respectiv 0,46 ; 0,66 gr/100 ml o-xilen.

Au fost înregistrate pe peliculă imaginile ale celulei care prezintă variații ale densității optice ( ale concentrației ), în funcție de distanța de la axul de rotație ( fig. 5.4 ) Cu ajutorul unui microdensitometru cu înregistrare automată s-au redat aceste imagini sub formă de grafic  $\Delta o = f(x)$  ; ( variații ale densității optice în zona de frontieră fig. 5.4



Fig. 5.4 Variația densității optice ( $\Delta o$ ), în celula de ultracentrifugare ( exemplu )

Ultracentrifuga A funcționat la o rotație de 20.000 rot/min, dezvoltând în câmp centrifugal de 27.300  $g$  în stratul mediu. Temperatura s-a menținut constantă la 20°C  $\pm$  0,1°C. Timpul de accelerare necesar pînă la rotația de viteză a fost luat în calcul amplificat cu factorul 2/3. Pentru descrierea curbei de sedimentare s-au luat în considerare 21 de puncte ( pot fi luate și mai multe ), de pe cele 11 nedimentograme luate în considerare. Ele au fost fotografiate la intervale de timp  $\Delta t = 2$  minute. Fiecare imagine reprezintă o anumită stare a sistemului, conducînd la o distribuție operativă, obținută prin fracționare naturală în câmp centrifugal.

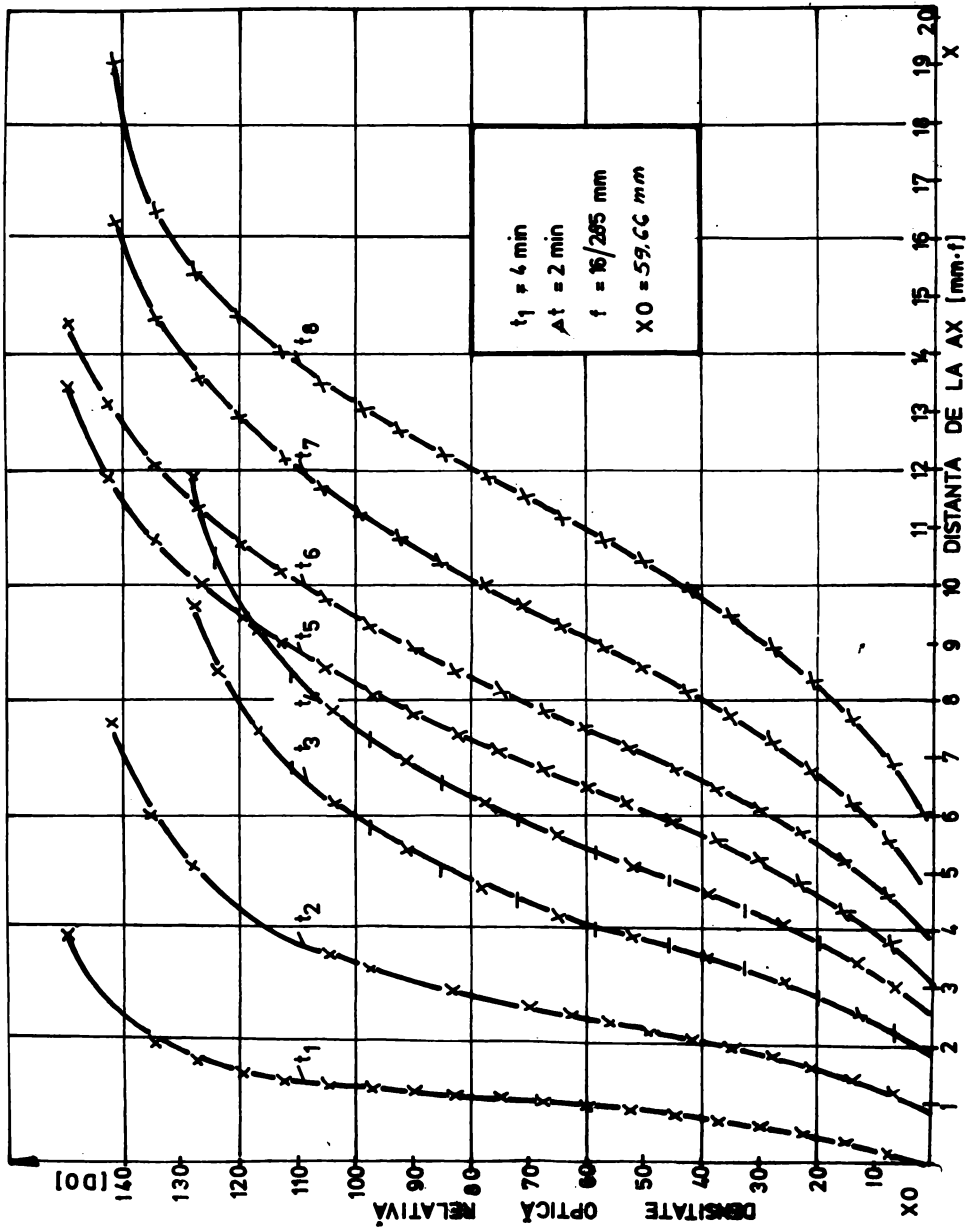


Fig. 5.5 Variația densității optice în zona de frontieră pentru 3 sedimentograme

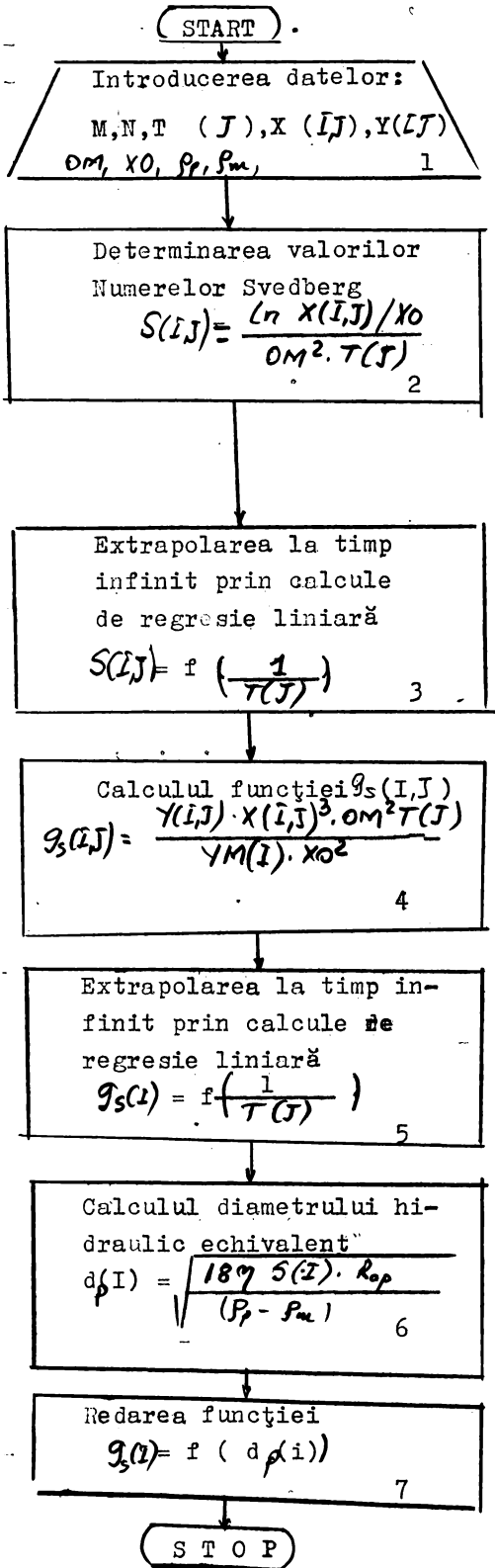
Noțiunea de distribuție aparentă, se datorește influențelor difuziunii, concentrației etc., atât asupra numerelor Svedberg cât și asupra formei curbelor de distribuție. Din curbele de distribuție aparente trebuie să se obțină în prima fază o distribuție neafectată de efectul difuziunii iar apoi este necesară corecția pentru înlăturarea efectului concentrației.

În fig. 5.5 este redată variația densității optice în zona de frontieră funcție de distanța de la axul de rotație la 8 timpuri diferiți în timpul analizei pentru proba de lichid magnetic în oxigen de conc. 0,24 gr/ 100 ml.

Prelucrarea distribuțiilor aparente pentru a se obține distribuția neafectată de fenomenul difuziunii necesită un volum mare de calcul. Curbele de distribuție se descriu prin puncte, care trebuie să se refere la aceeași specie dimensională. Din aceste motive fiecare distribuție aparentă integrală s-a împărțit în același număr de fracții iar abscisele și ordonatele punctelor corespunzătoare fracțiilor s-au constituit în date de intrare într-un program de calcul realizat cu ajutorul unui calculator de tip TIM - S.

Algoritmul de calcul este prezentat în fig. 5.6, care cuprinde următoarele etape principale:

- introducerea datelor primare
- calculul seturilor de valori ale numerelor Svedberg pentru M puncte de pe N sedimentograme aparente. tabelul 5.1
- extrapolarea la timp infinit a valorilor numerelor Svedberg corespunzătoare aceleiași specii dimensionale; s-a realizat printr-un calcul de regresie liniară în care reprezentarea  $S(I, J) = f(1/T(J))$  s-a reținut ordonată la origine; factorii de corelare s-au constituit în criterii de eliminare a unor puncte sau curbe aparente de distribuție.
- calculul seturilor de valori ale funcției aparente de distribuție și normalizarea acestor valori (etapa 4); funcția  $\mathcal{G}_s(I, J)$  cuprinde și factorul  $(X(I, J)/X_0)^2$  care înlătură efectul diluției radiale tabelul 5.2.
- extrapolarea la timp infinit a valorilor funcției  $\mathcal{G}_s(I, J)$  corespunzătoare aceleiași specii dimensionale; s-a realizat printr-un calcul de regresie liniară în care din reprezentarea  $\mathcal{G}_s(I, J) = f(1/T(J))$ , s-a reținut ordonată la origine; factorii de corelare s-au constituit în criterii de eliminare a unor puncte sau chiar curbe aparente.



DATE

M - nr. de puncte

N - nr. diagrame

T ( J ) = J = 1 .. N ,

timpii de înre -

gistrare a sedimen-  
togramelor

X ( I, J ) = i = 1 .. M;

J = 1 .. N

... M, abscisele punc-  
telor caracteristice  
(distanța de la axul  
de rotație )

Y ( I, J ) ; i = 1 ... M;

J = 1 .. N

... M -

-Ordonatele funcției de  
distribuție diferenția-  
le,  $Y_M(J)$  - valorile in-  
tegrale ale distribuții -  
lor aparente J = 1 ... N  
OM - viteza unghiulară  
XO - distanța de la ax  
la menisc $\rho_m, \rho_p$  - densitatea me-  
diului de dispersie și  
respectiv a particu-  
lelorFig. 5.6 Schema bloc de calcul  
distributiilor particulelor

Tabelul 5.1 Valorile numerelor Svedberg S(I, J)

| $S(I, J)$<br>$S_v$ | J= 1 | J= 2 | J= 3 | J= 4 | J= 5 | J= 6 | J= 7 | J= 8 | Vol<br>extrap |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|
| I = 1              | 13,4 | 76,3 | 106  | 106  | 109  | 108  | 116  | 123  | 146           |
| I = 2              | 26,8 | 91,5 | 119  | 126  | 125  | 127  | 133  | 145  | 162           |
| I = 3              | 53,5 | 106  | 137  | 138  | 141  | 143  | 147  | 159  | 173           |
| I = 4              | 66,9 | 123  | 150  | 154  | 159  | 158  | 160  | 173  | 189           |
| I = 5              | 80,3 | 140  | 164  | 168  | 171  | 168  | 172  | 185  | 200           |
| I = 6              | 93,6 | 151  | 177  | 174  | 183  | 178  | 183  | 195  | 209           |
| I = 7              | 106  | 163  | 187  | 189  | 192  | 186  | 192  | 203  | 218           |
| I = 8              | 120  | 170  | 192  | 195  | 203  | 196  | 201  | 213  | 226           |
| I = 9              | 133  | 182  | 200  | 207  | 211  | 204  | 208  | 220  | 233           |
| I = 10             | 140  | 197  | 211  | 217  | 221  | 213  | 216  | 226  | 242           |
| I = 11             | 153  | 204  | 223  | 229  | 230  | 223  | 226  | 236  | 251           |
| I = 12             | 156  | 215  | 236  | 237  | 240  | 231  | 233  | 242  | 260           |
| I = 13             | 163  | 226  | 252  | 248  | 252  | 241  | 242  | 249  | 272           |
| I = 14             | 173  | 238  | 267  | 266  | 261  | 251  | 250  | 257  | 283           |
| I = 15             | 180  | 256  | 282  | 276  | 274  | 266  | 259  | 265  | 295           |
| I = 16             | 189  | 271  | 298  | 293  | 289  | 276  | 270  | 272  | 308           |
| I = 17             | 199  | 293  | 326  | 310  | 305  | 290  | 282  | 284  | 324           |
| I = 18             | 239  | 326  | 353  | 335  | 323  | 316  | 297  | 296  | 337           |
| I = 19             | 279  | 389  | 389  | 364  | 345  | 323  | 313  | 310  | 349           |
| I = 20             | 357  | 451  | 438  | 409  | 375  | 349  | 335  | 329  | 364           |
| I = 21             | 514  | 570  | 498  | 469  | 426  | 384  | 370  | 375  | 376           |

$1 S_v = 10^{-13} \text{ s}^{-1}$

Tabelul 5.2 Valorile funcției de distribuție G

| $G(\bar{r}, J) \cdot 10^{-10}$ | $J = 1$ | $J = 2$ | $J = 3$ | $J = 4$ | $J = 5$ | $J = 6$ | $J = 7$ | $J = 8$ | Val. extrapolată |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| $\bar{r} = 1$                  | 0,007   | 0,005   | 0,01    | 0,022   | 0,012   | 0,014   | 0,018   | 0,021   | 0,022            |
| $\bar{r} = 2$                  | 0,21    | 0,37    | 0,55    | 0,74    | 0,92    | 1,12    | 1,32    | 1,56    | 1,39             |
| $\bar{r} = 3$                  | 0,42    | 0,75    | 1,12    | 1,49    | 1,88    | 2,29    | 2,68    | 3,17    | 2,84             |
| $\bar{r} = 4$                  | 0,63    | 1,33    | 1,69    | 2,26    | 2,86    | 3,4     | 4,09    | 4,85    | 4,33             |
| $\bar{r} = 5$                  | 0,85    | 1,52    | 2,27    | 3,05    | 3,86    | 4,7     | 5,53    | 6,57    | 5,85             |
| $\bar{r} = 6$                  | 1,06    | 1,90    | 2,86    | 3,82    | 4,87    | 5,9     | 7,01    | 8,33    | 7,39             |
| $\bar{r} = 7$                  | 1,28    | 2,29    | 3,46    | 4,64    | 5,9     | 7,17    | 8,5     | 10,1    | 8,96             |
| $\bar{r} = 8$                  | 1,50    | 2,68    | 4,13    | 5,55    | 6,95    | 8,46    | 10,0    | 11,9    | 10,5             |
| $\bar{r} = 9$                  | 1,72    | 3,09    | 4,64    | 6,26    | 7,99    | 9,75    | 11,5    | 13,7    | 12,1             |
| $\bar{r} = 10$                 | 1,93    | 3,49    | 5,21    | 7,03    | 9,06    | 11,0    | 13,1    | 15,6    | 13,8             |
| $\bar{r} = 11$                 | 2,16    | 3,89    | 5,88    | 7,95    | 10,1    | 12,4    | 14,7    | 17,5    | 15,5             |
| $\bar{r} = 12$                 | 2,36    | 4,29    | 6,55    | 8,85    | 11,2    | 13,7    | 16,3    | 19,4    | 17,2             |
| $\bar{r} = 13$                 | 2,59    | 4,66    | 7,16    | 9,66    | 12,4    | 15,1    | 17,7    | 21,2    | 18,8             |
| $\bar{r} = 14$                 | 2,81    | 5,12    | 7,86    | 10,6    | 13,5    | 16,6    | 19,7    | 23,5    | 20,7             |
| $\bar{r} = 15$                 | 3,04    | 5,55    | 8,58    | 11,6    | 14,7    | 18,1    | 21,4    | 25,5    | 22,6             |
| $\bar{r} = 16$                 | 3,41    | 5,59    | 9,12    | 12,3    | 16,7    | 20,5    | 23,2    | 27,6    | 24,9             |
| $\bar{r} = 17$                 | 3,49    | 6,43    | 9,93    | 13,4    | 17,3    | 21,2    | 25,1    | 29,9    | 26,5             |
| $\bar{r} = 18$                 | 3,73    | 6,91    | 10,7    | 14,6    | 18,6    | 23,1    | 27,1    | 32,3    | 28,7             |
| $\bar{r} = 19$                 | 3,99    | 7,61    | 11,5    | 15,6    | 21,3    | 24,7    | 29,7    | 35,4    | 31,1             |
| $\bar{r} = 20$                 | 4,28    | 8,21    | 12,5    | 17,1    | 21,7    | 26,7    | 32,2    | 38,3    | 33,7             |
| $\bar{r} = 21$                 | 4,66    | 9,02    | 13,5    | 18,7    | 23,9    | 29,1    | 35,2    | 42,8    | 37,1             |

Tabelul 5.3 Distribuția dimensiunilor particulelor  
obținute prin ultracentrifugare

|            |       |       |      |       |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| G %        | 0,07  | 3,76  | 7,64 | 11,64 | 15,73 | 19,88 | 24,09 | 28,49 | 32,74 |
| $d_p(\mu)$ | 108   | 114   | 118  | 123   | 127   | 130   | 132   | 135   | 137   |
|            | 37,11 | 41,73 | 46,3 | 50,6  | 55,86 | 50,86 | 66,7  | 71,29 | 77,19 |
|            | 83,82 | 90,8  | 100  | 139   | 142   | 144   | 138   | 151   | 154   |
|            | 157   | 161   | 164  | 167   | 171   | 175   | 179   | 183   | 187   |



- calculul diametrilor hidraulici echivalenți, corespunzători numerelor Svedberg. In această etapă s-a introdus un factor  $Rap$ , care ține cont de concentrația probei.

- In ultima etapă a programului se redă prin puncte sau grafic distribuția particulelor coloidale după diametrul hidraulic echivalent.

In tabelul 5.1. sînt redate valorile numerelor Svedberg, calculate în punctele considerate pe sedimentograme, precum și valorile extrapolate în unități,  $Sv$  ( $1 Sv = 10^{-13} s^{-1}$ ). Tabelul 5.2. conține valorile funcției de distribuție pentru aceleași puncte de pe sedimentograme precum și valorile extrapolate ale acestora. Considerînd valoarea maximă a funcției de distribuție integrale corespunzător 100 %, s-a normalizat distribuția și este redată în tabelul 5.3. Distribuția dimensiunilor particulelor, precum și valoarea diametrului mediu hidraulic este redată în fig. 5.7.

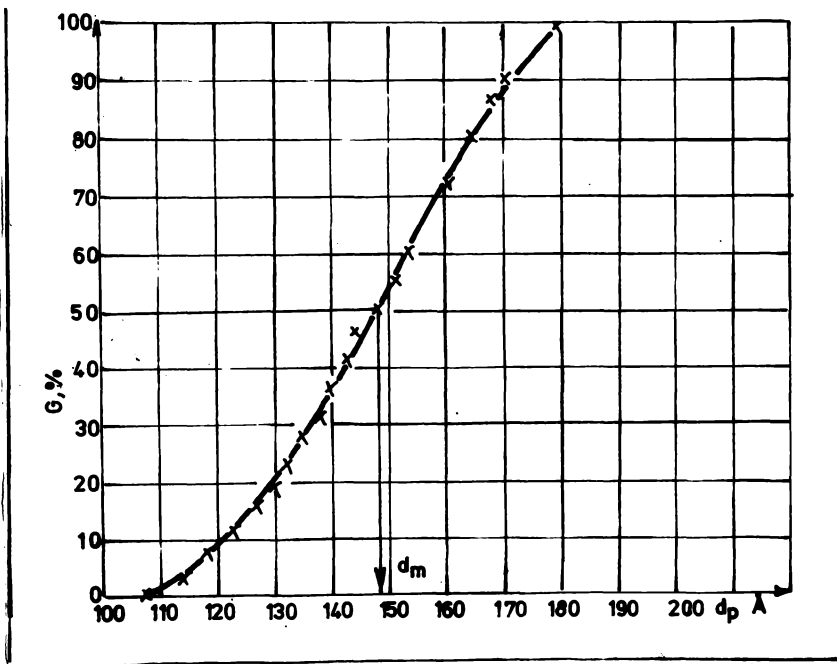


Fig. 5.7 Distribuția grafică a dimensiunilor particulelor din lichide magnetice obținută prin ultracentrifugare

Se observă că valoarea diametrului mediu hidraulic echivalent pentru proba studiată este de  $\approx 148 \text{ \AA}$ , iar limitele distribuției sînt restrinse, aceasta putîndu-se datora metodei de extrapolare la timp infinit.

## 5.2. Caracterizarea dimensională a particulelor din lichide magnetice prin coroborarea metodelor ultracentrifugării și reologiei. L 133/,137/

În metodele descrise de caracterizare prin ultracentrifugare analitică, înlăturarea efectului concentrației și concomitent efectele Johnston-Ogston se realizează prin extrapolarea datelor sedimentometrice la diluții infinite. Extrapolarea la diluții infinite a datelor sedimentometrice presupune efectuarea a cel puțin 3-4 seturi de măsurători cu ultracentrifuga la concentrații diferite, ceea ce presupune un volum foarte mare de lucru. În literatura de specialitate, în multe cazuri această corecție nu se mai face.

În cazul de față s-a procedat la o corelare între diametrul mediu hidraulic obținut prin ultracentrifugare după înlăturarea efectului difuziunii cu diametrul mediu hidraulic obținut prin măsurători reologice efectuate la concentrații diferite. Pe baza acestei coroborări s-a procedat apoi la corectarea distribuției obținute prin ultracentrifugare.

Pentru a obține diametrul mediu al particulelor, din date reologice se ia în considerare influența concentrației volumice a particulelor asupra vâscozității relative :

$$\eta_r = \frac{\eta_{rel}}{\eta_{rel0}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad 5.1.$$

Pornind de la relația Rosensweig, Nestor, Timmins /112/ prin care :

$$\eta_r = \frac{1}{1 + a \phi + b \phi^2} \quad 5.2$$

în care:  $\phi$  - reprezintă fracția volumică a particulelor magnetice și considerînd ca pentru particulele stabilite, această concentrație devine :

$$\left( 1 + \frac{d}{r} \right)^3 \quad 5.3$$

$d$  - fiind grosimea stratului de stabilizant, iar  $r$ , raza medie a particulei magnetice, s-a obținut relația :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta} = 2,5 \left( 1 + \frac{d}{r} \right)^3 - \frac{2,5 \phi_c - 1}{\phi_c^2} \left( 1 + \frac{d}{r} \right)^6 \cdot \phi \quad 5.4$$

în care  $\phi_c$  este concentrația volumică maximă corespunzătoare comprimării particulelor magnetice stabilizate ( $\phi_c = 0,74$ ).

Prin reprezentarea grafică a dependenței :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta} = f(\phi) \quad 5.5$$

se obține o variație liniară, care extrapolată la diluții infinite

(  $\phi = 0$  ), permite obținerea mărimii:

$$2.5 \left( 1 + \frac{\phi}{r} \right)^3 \quad 5.6$$

Pentru o grosime cunoscută a stratului de stabilizant se obține raza medie a particulei magnetice.

Pentru reprezentarea grafică a relației 5.4 s-au determinat vîscozitățile dinamice ale O-xilenului și a unor fluide magnetice pe bază de O-xilen de diverse concentrații, obținute din același precipitat magnetic (tabelul 5.4 ).

Tabelul 5.4.

| Densitate<br>kg/m <sup>3</sup> | Concentrație<br>volumică<br>m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> | Vîscozitate<br>dinamică<br>t=20°C, [ Pa.s ] | $\frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta}$ |
|--------------------------------|--|---|---|
| 877                            | 0  | 0,85  | 0                                       |
| 930                            | 0,012  | 0,92  | 6,35                                    |
| 1100                           | 0,050  | 1,22  | 6,06                                    |
| 1235                           | 0,080  | 1,58  | 5,77                                    |
| 1380                           | 0,113  | 2,20  | 5,44                                    |

Pentru o-xilen și lichidele magnetice diluate vîscozitatea s-a determinat cu vîscozimetrul Hoppler și Ubbelohde, iar pentru lichidele magnetice cöcentrate cu vîscozimetrul rotational Rectest-2. Reprezentarea grafică este redată în fig.5.8.

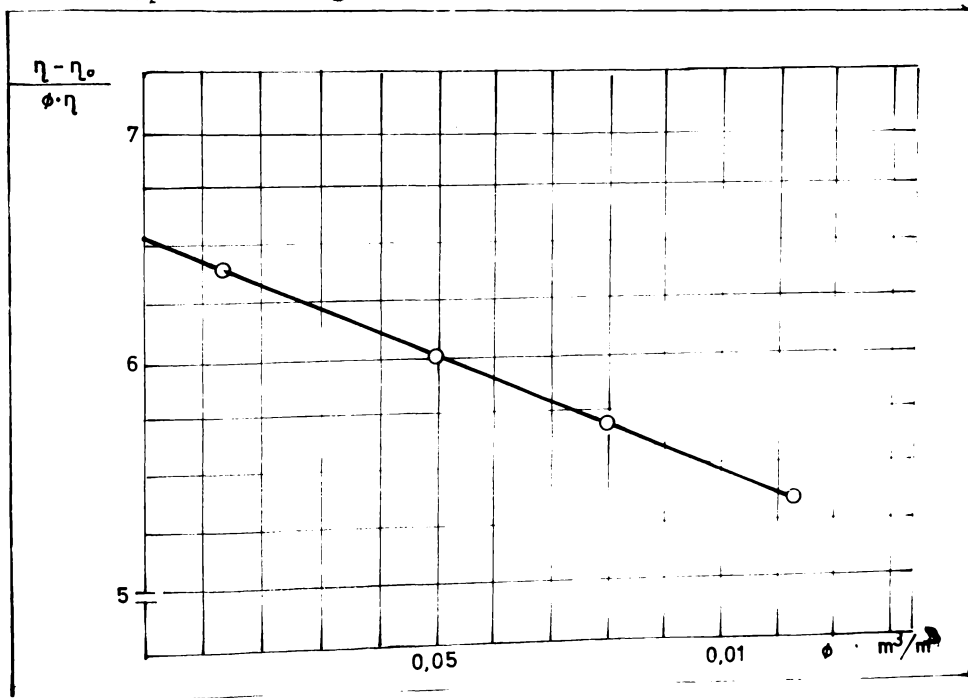


Fig.5.8

Extrapolând dependența liniară pentru diluție infinită ( $\phi = 0$ ) se obține:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta} = 6,6$$

Luând în considerare grosimea stratului de stabilizant  $f = 2$  nm, se obține diametrul mediu al particulei stabilizate de 14,46 nm, valoarea corespunde cu cea obținută prin ultracentrifugare.

### 5.3. Utilizarea metodei abscisei constante pentru determinarea distribuției dimensiunilor particulelor coloidale prin ultracentrifugare [132, 137].

Metodele descrise în literatură pentru caracterizarea sistemelor coloidale utilizează imagini fixe ale sistemului polidispers obținute prin fotografierea celulei de ultracentrifugare la intervale măsurate de timp. În cazul metodei de urmărire a variației concentrației prin absorbția luminii acest sistem are o serie de inconveniente legate în special de fotografiere, dezvoltare, de urmărire a variației densității optice în zona de frontieră.

Pentru a simplifica aceste calcule și măsurători s-a studiat obținerea distribuției urmărind variația densității optice într-un punct fix din celula de ultracentrifugare. Întrucât prin sistemul în dotare nu s-a putut realiza măsurarea continuă s-au elaborat principiile metodei, utilizând un număr de 10 imagini consecutive.

Pentru prelucrarea datelor experimentale prin metoda abscisei constante s-a utilizat ecuația curgerii laminare a particulelor sferice sub acțiunea accelerației centrifugale unde variațiile infinitesimale  $dx/dt$ , au fost înlocuite cu variații mici finite  $\Delta x / \Delta t$

$$dp = \sqrt{\frac{18 \frac{\Delta x}{\Delta t} \eta}{(\rho_p - \rho_m) \omega^2 \cdot x}} \quad 5.7.$$

În fig. 5.9 este redată variația densității optice în funcție de timp într-un punct fix din celula de ultracentrifugare, stabilit după atingerea turației de regim.

Pe baza acestei reprezentări, cunoscând distanța de la menisc la punctul de urmărire a densității optice și timpul în care se efectuează această deplasare, utilizând relația 5.7 se

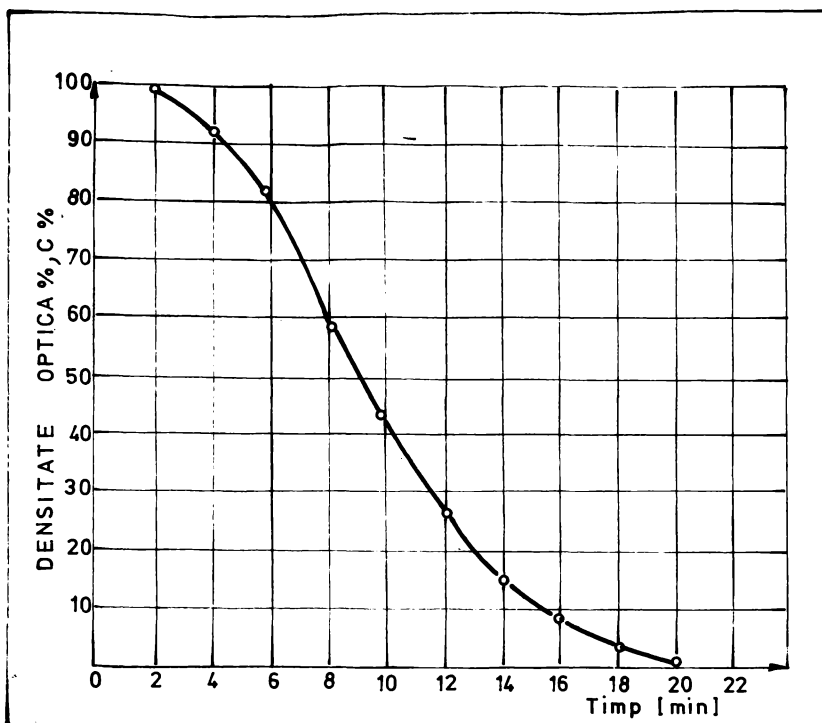


Fig.5.9- Variația densității optice într-un punct fix din celula de ultracentrifugare.

poate obține o distribuție aparentă a dimensiunilor particulelor coloidale.

Pentru corecția efectului difuziunii asupra distribuției s-a procedat astfel :

Utilizând ecuația lui Einstein :

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi \cdot dp \cdot \eta} \quad 5.8.$$

unde : N = numărul lui Avogardo

R = constanta gazelor

se poate obține distribuția coeficientului de difuziune (D) a particulelor coloidale.

Apoi cu relația:

$$\bar{X} = \sqrt{2 D t} \quad 5.9$$

se obține deplasarea particulelor sub influența forței de difuziune, deci în sensul egalizării concentrației - contrar forței centrifuge de sedimentare.

S-a recalculat apoi distribuția particulelor și s-a redat în fig. 5.10.

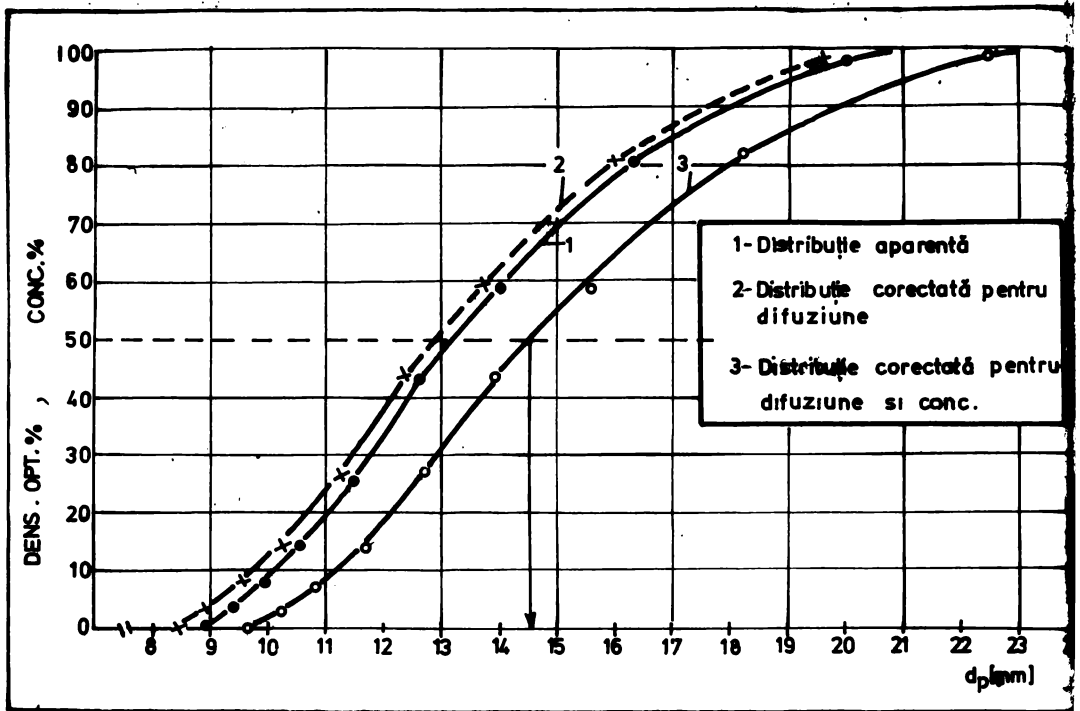


Fig.5.10. Distribuții ale particulelor din lichide magnetice obținute prin corelarea metodelor

Pentru corecția efectului concentrației s-au utilizat datele reologice, efectuându-se coroborare între diametrele medii obținute prin cele două metode. S-a obținut astfel o distribuție neafectată de difuziune și concentrație prin metoda abscisei constante.

Metoda descrisă prezintă avantajul posibilității prelevării automate, electronic a datelor experimentale, cu privire la variația densității optice în timpul ultracentrifugării într-un punct fix din celulă.

#### 5.4. Caracterizarea lichidelor magnetice prin microscopie electronică. /124,125/.

Microscopul electronic reprezintă un mijloc important în cercetările moderne. Având în vedere dimensiunile particulelor coloidale din lichide magnetice, microscopul electronic devine un instrument important ale cărei informații privind caracteristicile particulelor (formă, dimensiune fizică), aduc informații utile. Aceste caracteristici trebuie corelate cu alte date obținute prin metode magnetice, neologice sau ultracentrifugare.

Pentru examinare prin microscopie electronică prin transmisie, lichidele magnetice au fost diluate de 1000 ori. S-au folosit grile metalice pe care s-a fixat un suport de colodiu a cărui presiune este de 100-200 A. Colodiul nu are structură proprie și prezintă o rezistență satisfăcătoare la traversarea lui de către fasciculul de electroni.

Depunerea lichidului magnetic pe grile suport s-a făcut pe o singură față a acestuia, ceea ce asigură o bună dispersie. S-au efectuat minimum 20 probe pentru fiecare categorie de lichid magnetic și au fost examinate la microscopul electronic TESLA B 5613. Tensiunea de accelerare a electronilor a fost de 80 kV pentru a asigura o putere de rezoluție bună de aproximativ 8 Å. Pe fiecare placă fotografică s-a trasat un etalon de lungime, acestea au fost apoi mărite de încă circa 3 ori.

Fotografiile obținute au fost examinate cu ajutorul unui semi-microscop cu scară gradată în ocular, citindu-se diametrul fizic a peste 1100 de particule.

În figura 5 este redată imaginea obținută pentru lichide magnetice cu bază de dispersie tricloretilenă. În tabelul nr. 5 sunt redate datele măsurătorilor.

Tabelul nr. 5.5

| Nr. crt. | Frecvența absorbită | Diametrul Å | Frecvența relativă % | Frecvența cumulată % |
|----------|---------------------|-------------|----------------------|----------------------|
| 1        | 2                   | 3           | 4                    | 5                    |
| 1.       | 1                   | 55          | 0,08                 | 0,08                 |
| 2.       | 2                   | 60,5        | 0,16                 | 0,24                 |
| 3.       | 8                   | 66          | 0,63                 | 0,87                 |
| 4.       | 14                  | 71,5        | 1,11                 | 1,98                 |
| 5.       | 9                   | 77          | 0,71                 | 2,70                 |
| 6.       | 31                  | 82,5        | 2,46                 | 5,16                 |
| 7.       | 67                  | 88          | 5,32                 | 10,48                |

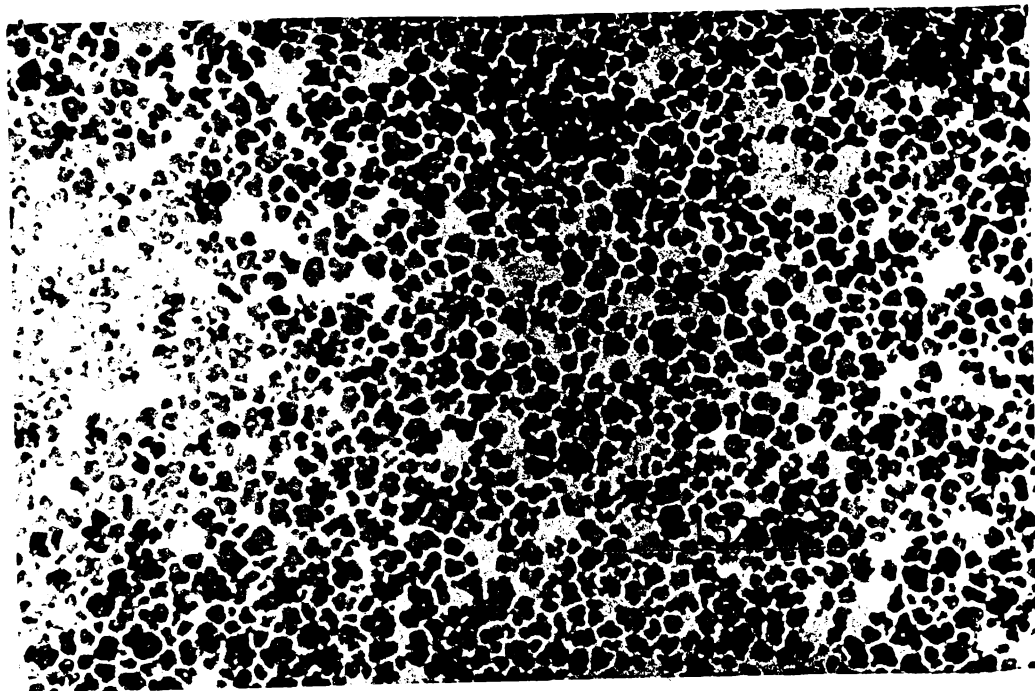


Fig.5. Micrografia electronică a lichidelor magnetice pe bază de tricloretilenă.

| 1   | 2   | 3     | 4    | 5     |
|-----|-----|-------|------|-------|
| 8.  | 62  | 93,5  | 4,92 | 15,40 |
| 9.  | 40  | 99    | 3,17 | 18,57 |
| 10. | 18  | 104,5 | 1,43 | 20,00 |
| 11. | 208 | 110   | 16,5 | 36,51 |
| 12. | 77  | 115,5 | 6,11 | 42,62 |
| 13. | 101 | 121   | 8,02 | 50,62 |
| 14. | 102 | 126,5 | 8,10 | 58,73 |
| 15. | 86  | 132   | 6,83 | 65,56 |
| 16. | 102 | 137,5 | 8,10 | 73,65 |
| 17. | 99  | 143   | 7,86 | 81,51 |
| 18. | 44  | 148,5 | 3,49 | 85,00 |
| 19. | 43  | 154   | 3,41 | 88,41 |
| 20. | 12  | 159,5 | 0,95 | 89,87 |
| 21. | 61  | 165   | 4,84 | 94,21 |
| 22. | 14  | 170,5 | 1,11 | 95,32 |
| 23. | 16  | 176   | 1,27 | 96,59 |
| 24. | 14  | 181,5 | 1,11 | 97,70 |
| 25. | 13  | 187   | 1,03 | 98,73 |



| 1   | 2 | 3     | 4    | 5      |
|-----|---|-------|------|--------|
| 26. | 2 | 192,5 | 0,16 | 98,89  |
| 27. | 3 | 198   | 0,24 | 99,13  |
| 28- | 2 | 203,5 | 0,16 | 99,29  |
| 29. | 3 | 209   | 0,24 | 99,52  |
| 30. | 2 | 214,5 | 0,16 | 99,68  |
| 31. | 3 | 220   | 0,26 | 100,00 |

- Număr particule = 1.260

- diametrul mediu = 124,9 Å , derivația standard s = 26,5 Å

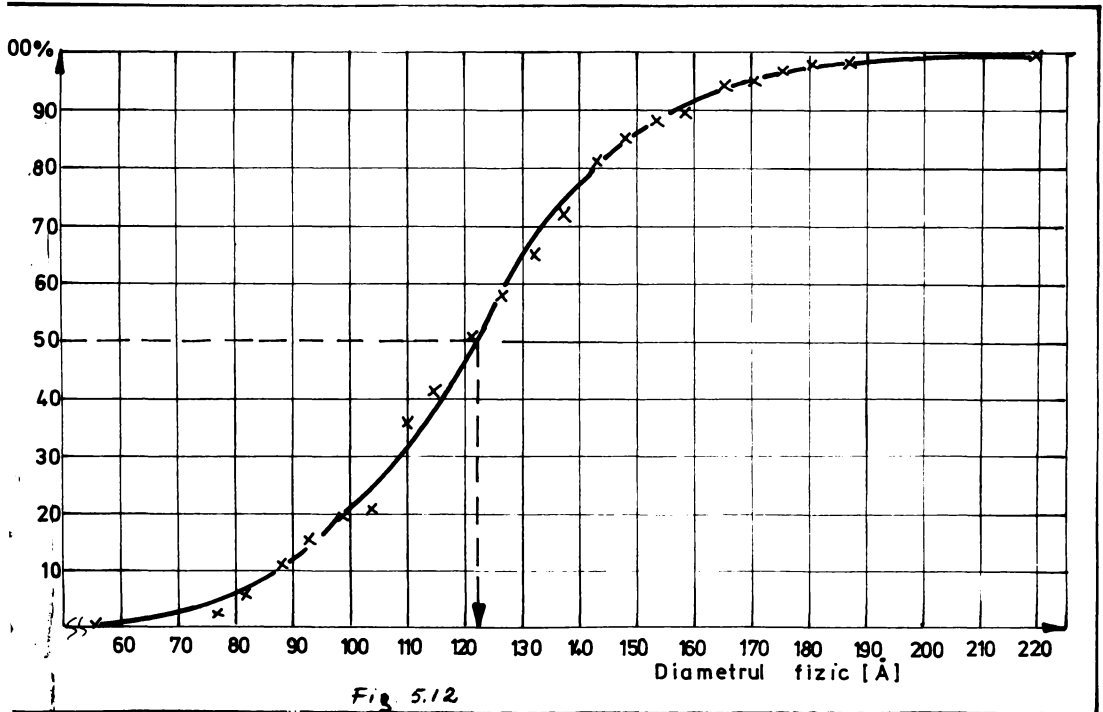


Fig. 5.12

Lichidele magnetice caracterizate prin micrografie electronică în această lucrare sînt obținute în instalație semimicropilot productiv. Din analiza plănșelor se desprind următoarele:

- există o distribuție relativ uniformă a mărimii particulelor;

- particulele tind în general, spre o formă sferică;

- se observă că distanța minimă de apropiere a două particule este aproximativ aceeași, ea fiind dată de dublul grosimii stratului de stabilizant care este fixat la suprafața particulei.

În cadrul cercetărilor de obținere a lichidelor magnetice

s-a utilizat în mod curent procedeul de sinteză sistabilizare în, absența mediului de dispersie, apoi după purificare-dispersie în medii ușor volatile (tricloretilena, tetraclorură de carbon etc). S-a procedat la un transfer de bază prin încălzire și evaporare sub vid în prezența unui compus solubil greu volatil obținându-se astfel o diversificare a bazei prin alte procedee decât cele descrise în literatură.

În figura nr. 5 este redată micrografia electronică a unui astfel de lichid magnetic transferat în ciclohexanonă.

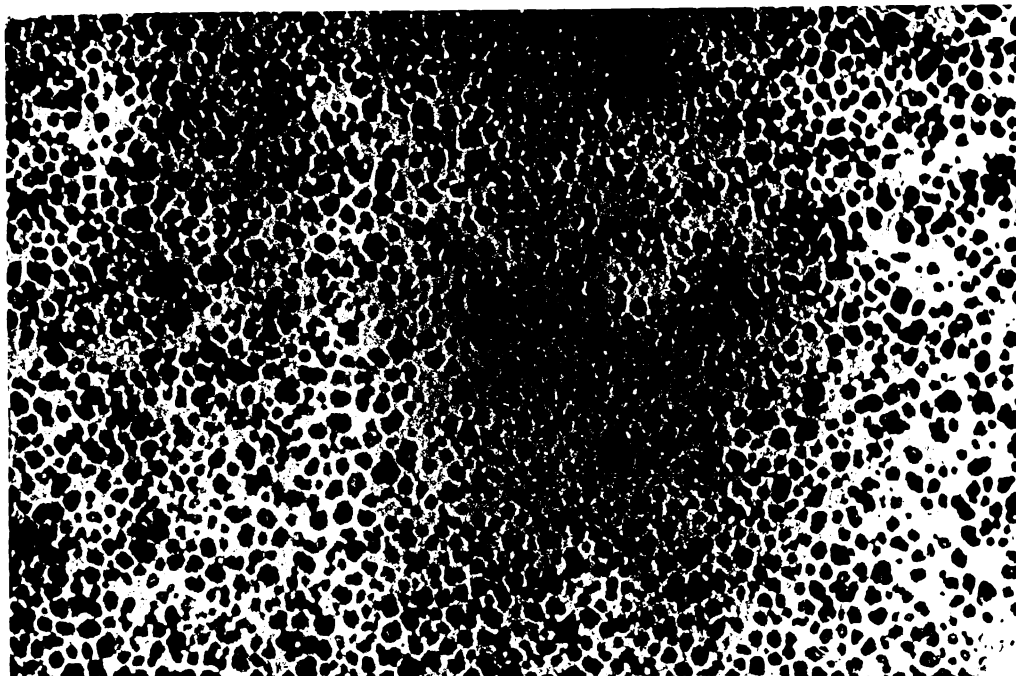


Fig. 5/3. Micrografia electronică a lichidului magnetic în ciclohexanonă obținut prin transfer defază.

Datele analizei micrografice sînt redate în tabelul 5.6 și fig. 5.14

Se observă o scădere foarte importantă a diametrului mediu de la  $124 \text{ \AA}$  la  $104 \text{ \AA}$ , ceea ce conduce la îmbunătățirea calității acestuia. Fenomenul se datorește unei "despachetări" mai bune a particulelor, precum și a unei "solvatări" mai bune a suprafețelor acestora /84, 111/.

Tabelul 5.6

| Nr. crt. | Frecvența absolută | Diametrul Å | Frecvența relativă % | Frecvența cumulată |
|----------|--------------------|-------------|----------------------|--------------------|
| 1.       | 4                  | 55          | 0,31                 | 0,31               |
| 2.       | 3                  | 60,5        | 0,23                 | 0,55               |
| 3.       | 31                 | 66          | 2,42                 | 2,97               |
| 4.       | 46                 | 71,5        | 3,59                 | 6,56               |
| 5.       | 48                 | 77          | 3,75                 | 10,31              |
| 6.       | 89                 | 82,5        | 6,95                 | 17,21              |
| 7.       | 139                | 88          | 10,86                | 28,13              |
| 8.       | 180                | 93,5        | 14,06                | 42,19              |
| 9.       | 95                 | 99          | 7,42                 | 49,61              |
| 10.      | 37                 | 104,5       | 2,89                 | 52,5               |
| 11.      | 210                | 110         | 16,41                | 62,91              |
| 12.      | 62                 | 115,5       | 4,84                 | 73,75              |
| 13.      | 103                | 121         | 8,05                 | 81,8               |
| 14.      | 72                 | 126,5       | 5,63                 | 87,42              |
| 15.      | 44                 | 132         | 3,44                 | 90,86              |
| 16.      | 43                 | 137,5       | 3,36                 | 94,22              |
| 17.      | 28                 | 143         | 2,19                 | 96,41              |
| 18.      | 15                 | 148,5       | 1,17                 | 97,58              |
| 19.      | 9                  | 154         | 0,7                  | 98,28              |
| 20.      | 14                 | 165         | 1,09                 | 99,38              |
| 21.      | 2                  | 170,5       | 0,16                 | 99,53              |
| 22.      | 3                  | 176         | 0,23                 | 99,77              |
| 23.      | 1                  | 181,5       | 0,08                 | 99,84              |
| 24.      | 2                  | 187         | 0,16                 | 100                |

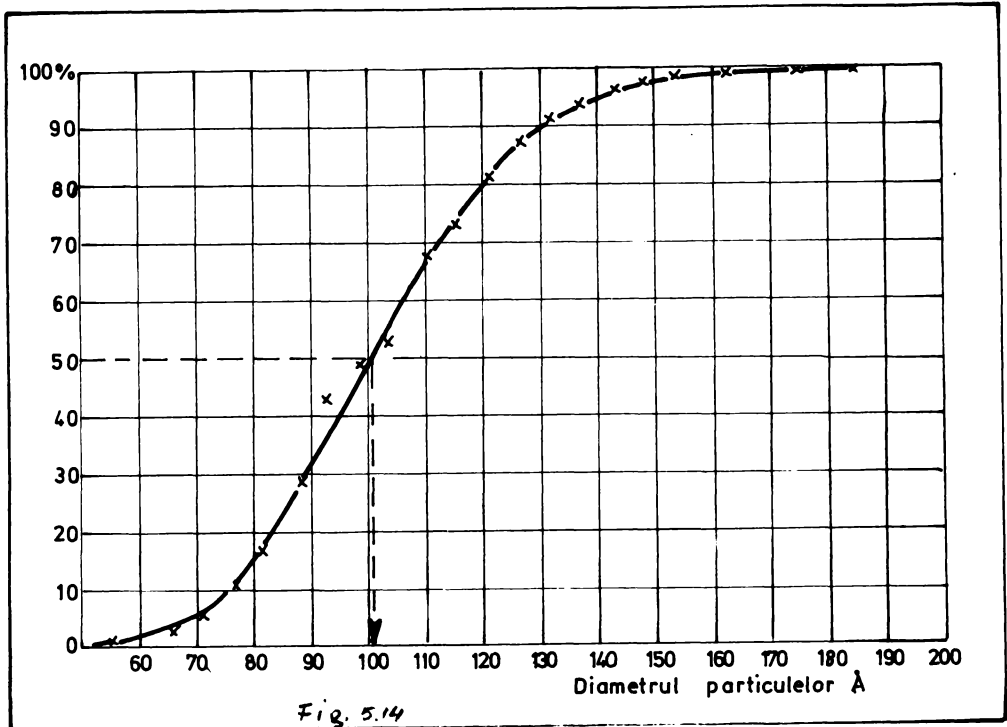
Număr de particule=1280

diametrul mediu fizic = 104,7 Å

abatere standard  $s = 21,6$  Å

În cadrul cercetărilor efectuate pentru reducerea diametrului mediu al particulelor s-a procedat la separarea particulelor prin ultracentrifugare folosind rotorul preparativ cu 16 celule de câte 10 ml. Condițiile optime de funcționare a ultracentrifugii preparative sînt funcție de natura solventului, densitatea acestuia, vîscozitatea, concentrația particulelor etc.

Pentru lichid magnetic în petrol cu o densitate de  $\rho = 1200$  kg/m<sup>3</sup> s-a stabilit cîmpul centrifugal necesar pentru fracționare lentă de 70000  $\times$  g în stratul mediu.



Rezultatele sînt redade succint în tabelul 5.7.

Tabelul 5.7

| Nr. crt. | Categoria de lichid   | Nr. particule | Diametrul mediu Å | Abaterea standard Å |
|----------|---|---------------|-------------------|---------------------|
| 1.       | Lichid magnetic pe bază de petrol obținut în micropilot. $\rho = 1200 \text{ Kg/m}^3$ | 1180          | 122,4             | 24                  |
| 2.       | Același lichid ultracentrifugat timp de 15 min. la 70000 x g.                         | 1417          | 115,7             | 23,7                |
| 3.       | Același lichid ultracentrifugat 60 min. la 70000 x g.                                 | 1249          | 96                | 17                  |
| 4.       | Lichid magnetic pe baza Q petrol de proveniență SUA.                                  | 1268          | 110               | 20,5                |

În figura nr. 5.15 este redată distribuția integrală după dimensiuni fizice a acestor categorii de lichide magnetice. Se observă clar că prin ultracentrifugare se elimină o serie de particule grosiere ceea ce conduce atât la reducerea diametrului mediu cât și a abaterii standard.

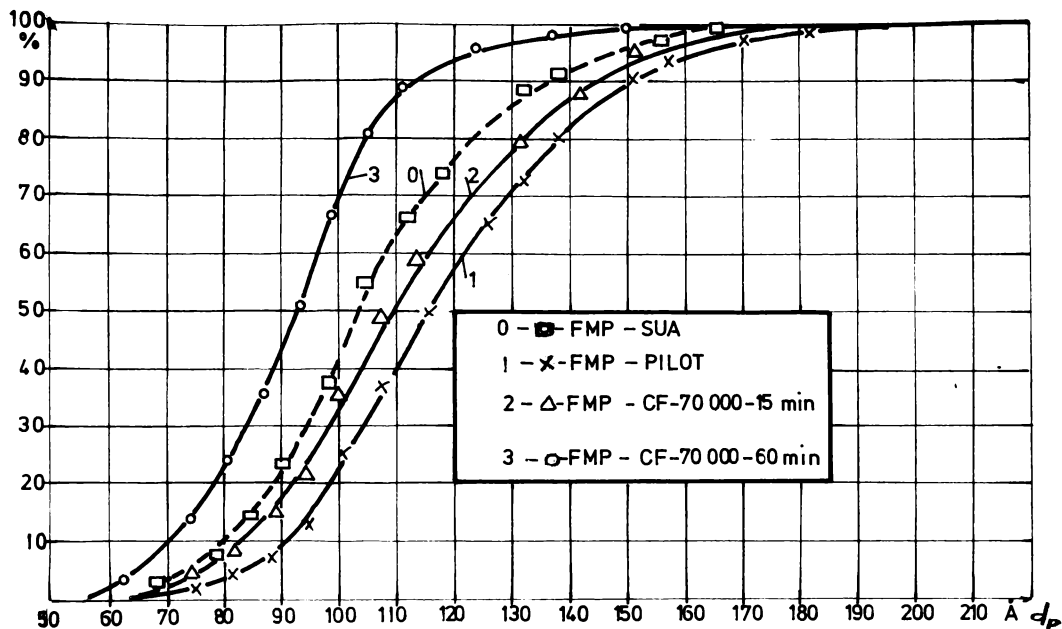


Fig. 9.13. Distribuții comparative a particulelor din lichide magnetice, obținute prin microscopia electronică.

Diametrul mediu corespunde succursii de pe diagrama de distribuție și nu poate fi confundat cu diametrul mediu fizic obținut prin microscopia electronică, care este mai mic decât cel obținut prin ultracentrifugare, dar valoarea este în concordanță dacă se ține cont de densitatea particulelor din lichide magnetice.

## CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat cuprinde două aspecte principale: unul legat de ultracentrifugarea analitică a coloizilor și altul de obținerea și caracterizarea lichidelor magnetice. În partea finală lichidele magnetice sînt caracterizate și prin ultracentrifugare.

- Ultracentrifugarea analitică presupune o serie de studii teoretice în vederea interpretării rezultatelor măsurătorilor. Odată cu perfecționarea aparatului de ultracentrifugare s-au impus metode de experimentare și tehnici de interpretare, dar în general, sînt complicate, insuficient de rapide pentru a fi pe larg implementate. Metoda vitezei de sedimentare (MVS) s-a considerat a fi cea mai selectivă la heterogenitatea sistemelor polidisperse, producînd o fracționare naturală funcție de masa moleculară sau dimensiunea particulelor. Pentru prelucrarea datelor experimentale s-a adoptat metoda analizei punct cu punct a sedimentogramelor, utilizînd tehnica de calcul care pe lîngă reducerea timpului de calcul, conduce la o precizie bună și rezultate rezonabile. În lucrare au fost analizate principalele efecte care se manifestă asupra deplasării radiale a particulelor în celula de ultracentrifugare (difuziune, concentrație, etc.) stabilindu-se modul de corecție necesar;

- Lichidele magnetice au un trecut de numai cîțiva ani, dar obținerea lor a condus la aplicații ingenioase, prin aceea că pe lîngă proprietățile obișnuite pe care le au lichidele, prezintă caracteristici magnetice remarcabile, astfel că ele pot fi ușor acționate de un cîmp magnetic, deplasîndu-se în direcția gradientului de cîmp și ocupînd poziția în care intensitatea este maximă. Cîmpul magnetic acționează de fapt asupra unor dipoli magnetici minusculi, care acționează și antrenează lichidul de bază.

- Stabilitatea cinetică deosebită a acestor lichide a atras numeroși cercetători care atribuie aceasta unui concurs de forțe de atracție și respingere ce trebuie asigurate prin modul de preparare.

### Contribuții personale.

- S-au efectuat determinări pentru obținerea distribuției masei moleculare la dextran. Scopul acestor determinări a fost obținerea unui algoritm de calcul care apoi să fie extins și în cazul lichidelor magnetice. În cadrul lucrării s-a realizat o corelare între masa moleculară medie obținută prin ultracentrifugare cu masa moleculară viscozimetrică, metodă care nu exclude însă utilizarea unor relații de dependență dintre masa moleculară și numărul Svedberg caracteristic. Această metodă are avantajul eliminării implicite a efectului concentrației asupra determinărilor prin ultracentrifugare. Algoritmul de calcul îmbină metodele grafice cu posibilitatea calculatorului de selecție rapidă și precizie.

- Sinteza lichidelor magnetice în cantități mari a pus probleme ce au fost studiate în cadrul tezei, experimentând în laborator și în instalația micropilot productiv.

- Lichidele magnetice obținute în laboratoarele institutului nostru au practic stabilitate nelimitată în timp.

- Procedeele de sinteză utilizate sînt cuprinse în capitolul 4. În esență procedeele de stabilizare a particulelor magnetice cu agent de dispersie în prezența mediului de dispersie a fost înlocuit cu un procedeu în care stabilizarea se realizează prin hidrofobizare în absența mediului de dispersie. Aceasta conduce la modificarea caracterului materialului magnetic brut din gumă magnetică cu caracter aderent și lipicios, în precipitat magnetic hidrofob, ce poate fi purificat prin eluare pe filtru deschis.

- Se înlocuiește faza de spălare prin extracții repetate, separare gravimetrică sau magnetică cu o fază de filtrare simplă, realizîndu-se o simplificare a procesului tehnologic.

- Procedeele necesită o riguroasă dozare a reactanților și optimizarea condițiilor de precipitare și stabilizare descrise în lucrare.

- Procesul de purificare este studiat, stabilindu-se condițiile de calitate ale apei, precum și caracteristicile procesului de filtrare. Controlul spălării s-a urmărit prin măsurarea conductivității eluantului și prin metode chimice.

- A fost studiat un procedeu de purificare avansată a lichidelor magnetice prin electro-dializă complexă, lucrările constituind obiectul unei lucrări științifice și un brevet de invenție.

- S-a elaborat un model ipotetic al particulei și al aglomeratului realizat prin punți hidrofobe, permițând definirea sistemului supus electroseparării, precum și înțelegerea fenomenelor de interfață.

- Procesul de purificare este indicat a se desfășura în două etape, respectiv în trepte succesive de tensiune aplicată. În prima etapă se realizează o purificare grosieră când celula poate funcționa cu circulația periodică, a apei în spațiile laterale, iar în final o etapă de purificare avansată cu circulație intensă de apă distilată în spațiile laterale.

- Materialul magnetic hidrofob după purificare, a fost dispersat în medii organice ca: tetraclorură de carbon, tricloretilenă, o-xilon, benzen, toluen, petrol, ulei de transformator, hidrochinonă, etc. Condițiile de distersie sînt în legătură cu volatilitatea lichidului de bază, pentru că trebuie eliminată umiditatea permanentă.

- În vederea elucidării unor aspecte privind transformările care au loc în procesul de stabilizare și dispersie sau efectuat analize termogravimetrice și aspecte I.R. Analiza termogravimetrică efectuată la probe stabilizate și nestabilizate, confirmă doza de stabilizant calculată din date de micrografie electronică și verificată experimental. Este pusă în evidență prezența apei slab legate și a compușilor ușor volatili. Sînt puse în evidență transformările polimorfe  $\alpha, \delta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, punctul Curie, precum și prezența apei legate chimic, cea mai completă analiză fiind realizată în mediu de azot.

- Informații cu privire la absorbția pe suprafața particulelor de oxizi de fier au fost obținute din spectre de IR, ele fiind în deplină concordanță cu ultimele date din literatură /98/. Este confirmată ipoteza chemosorbției dissociative a acidului oleic cu formarea anionilor oleat de suprafață, predominant în configurație dubletică bidentală.

- În condițiile obținerii lichidelor magnetice în micro-pilot productiv, eliminarea particulelor grosiere și aglomerate prin filtrare pe medii poroase devine o fază limitativă. acesta



deoarece este o filtrare specială, în care coloidul magnetic cu dimensiuni ale particulelor de pînă la 20 - 25 nm trebuie să treacă prin mediu.

- S-a elaborat un model al procesului de filtrare pornind de la ecuația generală a filtrării care a condus la concluzia că în cazul filtrării lichidelor magnetice obținute în micropilot productiv, aceasta decurge după un mecanism care variază de la filtrare de tip intermediar la înfundare parțială și apoi totală a porilor membranei filtrante. Această evoluție este mai rapidă în cazul lichidelor magnetice mai concentrate.

- În lucrare s-a realizat o intensificare a procesului prin filtrare în cîmp magnetic. Magneții permanenți sau electromagneții sînt astfel amplasați încît liniile de forță să coincidă cu direcția de curgere prin membrană obținîndu-se o însumare a forței motoare a procesului (forța gravimetrică sau de presiune și forța magnetică). După trecerea peste mediu de filtrare lichidul magnetic este condus în afara cîmpului magnetic, realizîndu-se o intensificare proporțională cu forța magnetică (de 3-4 ori în lucrare).

Intensificarea sporită a vitezei de filtrare s-a realizat prin introducerea în cuva de filtrare a unor elemente inductive, din fire de oțel magnetic, care pe lîngă intensificarea vitezei de filtrare, realizează și reținerea în structura matricei, a particulelor grosiere.

- Unul din factorii principali care generează proprietățile coloidale ale lichidelor magnetice este dimensiunea particulelor și distribuția acestora. În acest sens s-au efectuat măsurători prin ultracentrifugare și microscopie electronică; lucrări de determinare a distribuției și mărimii particulelor prin ultracentrifugare nu au fost găsite în literatura de specialitate. Ele sînt însă posibile. S-au studiat mai multe tehnici de interpretare a rezultatelor experimentale obținute prin metoda vitezei de sedimentare. Măsurătorile experimentale s-au efectuat în ultracentrifuga HOM - 3170/b, utilizînd celule standard cu un singur sector, la turații de 20000 rot/min. Sistemul optic a fost modificat pentru a se obține variația densității optice în celula de ultracentrifugare - aceasta fiind apoi redată cu ajutorul unui microdensitometru cu înregistrare automată. Au fost necesare măsurători

ale densității particulelor coloidale magnetice, ceea ce a fost posibil prin procedeul de fabricare descris.

- O primă variantă de interpretare s-a efectuat pe modelul clasic, efectul difuziunii concentrației și alte efecte s-au înălțurat prin extrapalare la timp și respectiv diluție infinită. S-a utilizat un calculator de tip TIM-S, programul permițînd introducerea unor criterii de eliminare a unor puncte sau curbe aparente.

- O a doua variantă este o îmbinare a datelor măsurătorilor vîscozimetrice cu cele din ultracentrifugare. Printr-un model descris în literatură se poate obține diametrul mediu din date reologice, care în lucrare a fost coroborat cu diametrul mediu hidraulic obținut prin ultracentrifugare, ceea ce reduce mult volumul de calcul pentru eliminarea efectului concentrației.

- S-a descris de asemenea metoda abcisei constante care constă în măsurarea variației concentrației prin absorbția luminii într-un punct fix din celulă. Se poate astfel calcula viteza de deplasare în regim laminar a particulelor și apoi diametrul lor. Această valoare a fost corectată pentru efectul difuziunii, utilizînd ecuațiile lui Einstein de la difuziunea microparticulelor. Metoda abcisei constante prezintă avantajul posibilității prelevării automate, electronic, a datelor experimentale și desigur apoi și a prelucrării cu tehnică de calcul a acestora.

- Lichidele magnetice obținute au fost caracterizate prin microscopie electronică, aceasta ducînd informații privind forma și dimensiunea fizică a particulelor.

- Se constată că există o distribuție relativ uniformă a particulelor și au o formă ce tinde în general, spre sferă. Au fost redată micrografiile electronice a cîtorva categorii de lichide magnetice ele încadrîndu-se în limitele date în literatură.

- Pentru reducerea distribuției dimensionale s-a procedat la separarea prin ultracentrifugare preparativă a particulelor grosiere obținînd lichide magnetice cu diametrul mediu hidraulic sub  $100 \text{ \AA}$  și distribuție restrînsă.

Bibliografie:

1. T.Svedberg, K.O.Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, Univ. Press London, 1940.
2. A.V.Dumanski, Coloizii, Ed.de stat, trad.din lb.rusă, București 1949.
3. H.K.Schachman, Ultracentrifugation in Biochemistry, Acad. Press, Inc. New York, 1959, p.21-103.
4. H.W.McCormick, Molecular weight distribution of polystyrene by sedimentation velocity analysis, J. Polymer Sci.36(1959), p. 289-302.
5. H.W.McCormick, Determination of latex particle size distribution by analytical ultracentrifugation, J.Coll.Sc.19(1964) 173-184.
6. T.G.Scholte, Determination of the Molecular Weight Distribution of Polymers from Equilibria in the Ultracentrifuge, European. Polym. J.G.(1970), 51-56.
7. J.B.Nichols, E.D.Bailey, Determinations with the ultracentrifuge, in: A.Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Interscience, New York (1949).
8. E.Forber, Theory and Practice of Ultracentrifugation, Center for professional advancement, 1962.
9. H.Fujita, Mathematical Theory of Sedimentation Analysis, Acad. Press, New York, London, 1962.
10. T.Svedberg, E.Chirnoagă, Buletin de chimie pure et applique, Bucharest 1928.
11. T.J.Bowen, An Introduction to ultracentrifugation, Wiley-Interscience, (1971).
12. M.P.Platonov, M.P.Beliaev, S.I.A.Frenkel, Opredelenie srednix molekulyarnix besov i polidispersnosti polimerov skorostnoi sedimentatsiei, Vysokomol. Soedinenija, A-15 (1973)1913.
13. V.A.Greceanovski, E.Z.Diner, V.A.Krol, Usslesovanie reologiceskux sbouctv polidispersnix cis-polibutadienov, Vysokomol. Soedinenia, A-12(1970), 561.
14. V.A.Greceanovski, I.A.Poddubnii, Sedimentatsionnii analiz rastvorob butilcauciuca, Vysokomol. Soedinenia, A-10, (1968), 626.
15. V.A.Greceanovski, I.A.Poddubnii, Vlianie mejmolekuliarnogo (ghidrodina micescovo) vzaimodeistvia na formi eksperimentalnih sedimentatsionnih diagram, Vysokomol. Soedinenia, A-10 (1968), 441.

16. P.N.Lavrenko, Učet effecta avtosjatiā v sedimenta-  
ciōnnoĭ analize polimerov, Vysokomol. Soedinenia, A-10,  
(1973), 2787.
17. C.I.Frenkel, M.P.Platonov, M.P.Beliaev, Metod ficsu-  
robannoi koordinī pri opredeleni x širocuh Molekū -  
liarnodecovix raspredelenii sčestnoi sedimentatii  
v geraciuh rastvoritelīax, Vysokomol. Soedinenia, A-13,  
(1971), 2626.
18. C.A.Pavlova, G.I.Tumofeeva, V.V.Korjak, S.V.Vinogradova,  
D.R.Tyr, D.Sarosi, Issledovanie poludispersnosti Polū  
2,5 - (4',4" -difenil-enftalid)-1,3,4 ocsadiazola ,  
Vysokomol. Soedinenia, A-13(1971), 2643.
19. V.Ion, I.Diaconescu, V.Dobrescu, Caracterizarea polimerilor  
cu ajutorul ultracentrifugii analitice I, Mat.Plast.5,  
(1968), 244.
20. V.Ion, I.Diaconescu, V.Dobrescu, Caracterizarea polime -  
rilor cu ajutorul ultracentrifugii analitice II, Deter -  
minarea distribuției greutății moleculare. Mat.Plast.6.  
(1968), 305.
21. V.Ion, V.Dobrescu, V.Diaconescu, Caracterizarea polime -  
rilor cu ajutorul ultracentrifugii analitice III. Deter -  
minarea dimensiunilor, distribuției dimensiunilor și den -  
sității particulelor din emulsii și suspensii. Mat.Plast.  
2, (1970), 64.
22. W.Mächtle, Schnelle dynamische  $H_2O$ /PERCOLL - Dichtegradien -  
ten für Mikropartikel in der analytischen ultrazentrifuge,  
Colloid. Polim. Sci 262, (1984), 270 - 282.
23. W.Mächtle, A.New Ultracentrifuge Technique for Determina -  
tion of the Particle Size Distribution of Extremely Broad  
Distributed Dispersion, Die Angewandte Makromolekulare  
Chemie, 162, (1988), 35 - 52.
24. K.Meittelung, Bestimmung von Teilchengröße und Teilchen -  
größenverteilung on Polymerdispersionen mit Kleinen Par -  
tikeldurchmesser mit der Ultrazentrifuge, Acta Polymerica  
32, (1981), Heft 10, p.660.
25. S.R.Rafikov, S.A.Pavlova, I.I.Iverglohlebova, Metody Opre -  
delenija molekularnih vesov i polydispersnosti visokomole -  
kularnih soedinenij, Izdat. Acad.Nauk.S.S.S.R.Moskva, 1963.

26. G. Batelier, La pratique de l'ultracentrifugation, Ed. Mason, Paris, 1979.
27. Kotera A, Matsuda H, Miyazawa Y, A study of the Archibald Ultracentrifugae Method, Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol.42, 3093 - 3099, (1969).
28. C.V.Uglea, Caracterizarea compușilor macromoleculari, Fractionarea, Ed. Tehnică, București, 1983.
29. I.N.Putilova, Lucrări practice de chimie coloidală, trad. din lb.rusă, Ed. Tehnică, București, 1954.
30. I.David, Z.Gropșian, M.Neagu, Urăvnenie difuzii v slucia, peremennogo koeffitienta difuzii, Jurnal predadnoi himii, T.Lix 9, (1966), 2044.
31. M.Medeleanu, Z.Gropșian, D.Kohn. Fenomene de transfer și utilaje în industria chimică, procese de difuzii, I.P. "Traian Vuia" Timișoara, (1985), p. 12.
32. P.Tribunescu, Curs de chimie fizică, vol.II, I.P. "Traian Vuia", (1967).
33. P.Zavodsky, S.Lakatos, Die Anwendung der analytischen ultracentrifuge in makromolekularen untersuchungen, MOM - Budapesta, 1982.
34. C.Dăescu, Produse de bio și semisinteză, I.P. "Traian Vuia" Timișoara, 1982, p.97.
35. F.F.Litvina, Practicum po fizico - himiceskim metodam v biologhii, Izdat. Moskov Univ. 1981, p.206 - 239.
36. I.Mândru, M.P.Ceacăreanu, Chimia coloizilor și suprafețelor metode experimentale, Et.Tehnică, București, 1974.
37. A.Wulf, Zur Genauigkeit der Teilchengrö-Benanalyse durch Sedimentation im Zentrifugalfeld, Disseltation, Berlin, 1972.
38. C.Liteanu, S.Gocan, A.Bold, Separatologie analitică, Ed. Dacia, Cluj Napoca, 1981, p.393.
39. xxx - Ultrazentrifuge, 3170/o, Betriebsauloitung, MOM. Budapesta.
40. D.Negoiu, Tratat de chimie anorganică, vol.1, Ed. Tehnică, București, 1972, p.652.
41. E.Luca, Gh.Călugăru, R.Bădescu, C.Cotau, V.Bădescu, Ferofluidede și aplicațiile lor în industrie, Ed. Tehnică, București, 1978.
42. I.Anton, L.Vekăș, Aplicațiile ferofluidelor în tehnica modernă, Seminar tehnico-științific, Aplicațiile ferofluidelor, Timișoara, 1980, p.87.

43. I. Anton, L. Vekás, Unele probleme actuale ale hidrodinamicii fluidelor magnetice, Conf. de mașini Hidraulice și Hidrodinamică, vol.7. Timișoara, 1985, p.43.
44. I. Anton, L. Vekás, I. De Sabata, Lichidele magnetice baza unor tehnologii de vîrf, Seminar tehnico - științific, Timișoara, 1988.
45. S.E.Khalafalla, G.W.Reimers, Preparation of dilution stable aqueous magnetic fluids, I.E.E.E. Trans.su Mapn. MAG - 16, 2(1980), 178.
46. A.Bradbury, S.Menear, K.O'Grady, R.W.Chautral, Magnetic size determination for interacting fine particle systems, I.E.E.E. Trans.Magn. MAG - 20,(1984).
47. E.E.Bibik, Brevet URSS, 457666?(1975).
48. N.Buske, H.Sonntag, T.Götze, Magnetic fluide the preparation, stabilization and application, Colloids and Surfaces, 12,(1984), 195.
49. R.Chubachi, T.Sato, T.Shimoisaka, Preparation methods of various magnetic fluids with nonpolar and polar solvent carriers, Symposium Hydrodynamics and Thermophysics of Magnetic Fluids, Yurmala,(1980), 35.
50. D.Bica, Asupra obținerii unor lichide magnetice nepolare și polare, Conf. de Mașini Hidr. și Hidrod.,Timișoara, (1990), vol.6, p. 19 - 25.
51. M.A.Lunina, A.A.Khachaturyan, N.N.Ronina, A.K.Korenev, O.I.Pisarenks, Colloid chemical bovis of obtaining the stable ferromagnetic salts in different media, Symposium Hidrod. and Thermophysics of Magnetic Fluids, Yurmala, (1980), 13.
52. Z.Groșșian, I.Temer, Proprietățile fizico-chimice ale fluidelor, Seminar tehnico - științific, Aplicațiile ferofluidelor, Timișoara, 1980, p.5.
53. N.P.Matusevich, V.K.Rakhuba, Peptization tehnique as applied to produce feromagnetic fluid, Symposium hydrodynamics and Thermophysics of Magnetic Fluids, Yurmala, (1980), 21.
54. S.S.Pappel, Brevet SUA 3.215.572 (1965).
55. R.E.Rosensweig, Brevet SUA. 3.531.413. (1970).
56. R.E.Rosensweig, Brevet SUA 3.917.548. (1975).
57. R.J.Thomas, Brevet SUA. 3.284.358. (1966).
58. R.J.Thomas, Brevet SUA. 3.228.881. (1966).

59. L.Harle, R.J.Thomas, Brevet SUA 3.228.881.(1966).
60. H.P.Hess, P.H.Parker, Preparation of stabilizations of colloidal cobalt particles, Appl. Sc.lo,(1966).
61. R.Kaiser, Brevet SUA 3.700.595.(1972).
62. D.Bica, Brevet (R), 90.078.(1985).
63. D.Bica, R.Minea, Brevet (R), 97.554.(1989).
64. R.Ripan, I.Ceteanu, Chimia metalelor, vol.I, Ed. Did. și Ped. București,(1969), 443.
65. Y.Kovzaki, A.Yamasawa, H.Makamura, A new centrifugal switch using magnetic fluid, J.Mapn.Magn.Mater. 65.(1987), 393.
66. N.V.Cekanov, Ov uzmerenii davleniia v ferrojidskosti, Mapn. Ghidrod. 4.(1977),16.
67. N.Rezlescu, V.Bădescu, E.B.Bradu, Gh.Iacob, Principiile separării magnetice a materialelor, Edit.Acad.RSR, București, 1984.
68. N.I.Ivanova, B.E.Kaszvskii, K. viskometrii magnitnoi jidskosti v slabih poliah, Mapn. Ghidrod. 3.(1982), 21.
69. N.M.Gribanov, E.E.Bibik, O.V.Buzunov, and V.N.Naumov, Physico - chemical regularities of obtaining Highly Dispersed Magnetite, by the Metod of Chemical Condensation, J.Magn. Mapn.Mater. 85.(1990), 7-10.
70. T.Atarashi, T.Imai, J.Shimeizaka, On the preparation of the colored Water - Based magnetic fluids, (red,yellow, blue and black),J.Mapn.Magn.Mater. 85.(1990), 3-6.
71. D.Bica, T.Preda, Brevet (R), 97.224 (1989).
72. D.Bica, T.Preda, Brevet (R) 97.559,(1989).
73. R.Kaiser, G.Miskolczy, Application of ferrofluid magnetic colloids, IEEE Trans.Mapn. 6(3)(1970), 694.
74. S.E.Khalafalla, G.W. Reimers, Brevet SUA, 3.764.540.(1973), după CA 79 nr.24, 14100 w.
75. E.E.Bibik, U.G.Germoshef, O.V.Buzunov, J.S.Luřrom, Some properties of ferrofluids stabilized by fatty acids, Fiz.Gnoiis-tra, Ghidrodiu, Dispersmukh Ferromagn.(1977), după CA nr.22 (1980), 190293 t.
76. R.Massart, Brevet Geu 3.027.012.(1981), după CA vol. 94, nr.1, (1981), 113532 J.
77. V.E.Fertman, Magnitie jidskosti - estestvennaia convectia i teploobenēn, Izd. Nauka i tehnikā, Minsk, 1978.
78. K.Raj, R.Moskowitz, A review of damping applications of ferrofluids, IEEE. Trans. Mapn. MAG - 16 - 7,(1980), 358.

80. R.V.Metha, J.M.Patel, Velocity anisotropy of ultrasound in magnetic fluid, J. of Magn. Magn. Mater. 65 (1987), 204.
81. L.Vekás, I.Potencz, D.Bica, R.Minea, The behaviour of magnetic fluids under strong nonuniform magnetic field in rotational seal, J. Magn. Magn. Mater. 65, (1987), 223.
82. K.O'Grady, H.R.Stewardson, R.W.Chautiell, D.Fletcher, D. Unwin, M.R.Parker, Magnetic filtration of ferrofluids, IEEE Trans. on Magn. MAG - 22, nr.5, (1986), p.1134.
83. I.Anton, I.De Sabata, L.Vekás, Tendințe actuale în domeniul lichidelor magnetice, Conf. Măs. Hidr. și Hidrod. 6, Timișoara, (1990), 1.
84. J.Papplewell, S.W.Charles, S.R.Hoon, Aggregate formation in metallic ferromagnetic liquids, IEEE, Trans. Magn. MAG - 16, nr.2, (1980), 191.
85. J.Zhimoiijzaka, K.Nakatsuka, T.Fujita, A.Kounosu, Preparation of magnetic fluids with polar solvent carriers, Process. Proc. Int. Simp. (1980), 1310, după CA col.94, nr.10 (1981), 75715 m.
86. M.Goldowsky, New methods for sealing, filtering and lubricating with magnetic fluids, IEEE. Trans. Magn. MAG - 16, nr.2. (1980), 382.
87. R.Massart, Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media, IEEE. Trans. Magn. MAG - 17(2) (1981), 1247.
88. D.H.Naper, Polymeric Stabilization of Colloidal dispersions, Ed. Moskvo, Mir, 1986.
89. I.Petrea, B.Litvaç, Elemente de microscopie electronică, IMT Timișoara, 1962.
90. E.Chifu, Chimie coloidală, Ed. Did. și Pedag., București, 1969.
91. S.Tilenski, Chimie coloidală, Ed. Tehnică, București (1974).
92. C.J.Sambucetti, Magnetic ink for jet printing, IEEE. Trans. on Magn. MAG - 16 nr.2, (1980), 364.
93. L.Kekedy, Chimie analitică calitativă, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
94. J.C.Bacri, R.Perzynski, D.Salin, V.Cabuil, R.Massart, Ionic ferrofluids: a Crossing of Chemistry and physics, J. Magn. Magn. Mater. 85. (1990), 27.
95. P.Pascall, Nouveau traite de chimie minerale, Masson et Editeurs, XVII, nr.1., Paris, (1967), 600-688.
96. I.P.Grabovskii, O.I.Ivanova, V.F.Sokolnsko, A.M.Testerov, Primeneniie metoda ik-spectroscopii dlia uziceniia svoist magnitih higkostei, Magn. Hidrod. 3 (1987), 27.



97. C.Gh.Macarovici, D.Macarovici, Chimia oxizilor dubli și utilizările lor, Ed.Acad. București, 1975.
98. C.Rocchiccioli - Deltcheff, R.Franck, V.Cabuil, R.Massart, Surfacted Ferrofluids: Interaction at the Surfactant - Magnetic Iron Oxid Interface, J. Chem. Research (5)(1987), 126.
99. V.Cabuil, R.Massart, J.Claud, Bacri, R.Perzynki, D.Salin, Ionic Ferrofluids, Towards Fractional Distillation, J.Chem. Research (s)(1987), 130.
100. T.P.Tăvală, M.Zaharascu, N.G.Brinzan, I.Colhon, I.Curea, M.Crișan, M.Momîrlau, Considerații privind dependența dintre condițiile tehnologice de obținere și caracteristicile fizico-chimice ale oxizilor de fier pentru ferite, Rev. de chimie, nr.8, (1979), 767.
101. V.Cocheci și colab. Bazele tehnologiei chimice, I.P."Traian Vuia", Timișoara, 1979.
102. C.Liteanu, Gh. Rădulescu, Bazele membranologiei, Ed.St.și Enciclop. București, 1984, p.487.
103. I.Rădoi, M.Nemes, C.Radovan, Electrochimie, Ed.Faclă, 1984, p.115.
104. E.Jerean, Metode de separare în chimia analitică, Ed.Tehnică, București, 1983, p.295.
105. G.Jineșcu, Procese hidrodinamice și utilaje specifice în ind. chimică, Ed. Did. și Pedag., București, 1983,
106. A.I.Lesnikovich, T.M.Shunkevich, V.N.Naumenks, S.A.Vorobyova, M.V.Baykov, Dispersy of magnetite in magnetic liquids and the interaction with Surfactant, J.Mapn.Magn.Mater. 85, (1990), 14.
107. E.Jercan, Electroforeza, Ed. Tehnică, București, 1983, p.153.
108. M.Avram, Gh.D.Mateescu, Spectroscopie în infraroșu, Ed. Tehnică, București, 1966.
109. A.I.Boldirev, Infrakrasniie, Spectri mineralov, Moskva, Zd. Nedra, 1976, p.139.
110. A.A.Khachaturyan, M.A.Lunina, Stability control of Magnetic Fluids in the Presence of Foreign Surfaces, J.Mapn.Magn. Mater. (85)(1990), 17.
111. C.A.Jones, D.G.Belfield, Field Induced Agglomeration in thin Films of Magnetic Fluids, J.Mapn.Magn.Mater. (85)(1990), 37.
112. R.E.Rosensweig, Ferrohidrodinamica, Cambridge Univ.Press. 1985, 33 - 70.

113. V.A.Jujikov, Filtrarea, Teoria și practica separării suspensiilor, trad. din lb. rusă, Ed. Tehnică, București, 1962.
114. R.Zamfirache, A.Niculăescu, E.Dăciu, Model matematic și program de calcul pentru filtrele rotative cu vid, Revista de chimie, 33, nr.2, (1982), 150.
115. E.A.Bratu, Operații unitare în ingineria chimică, Ed. tehnică, București, 1984, p. 290.
116. Z.Gropșian, M.Medeleanu, D.Kohn, Fenomene de transfer și utilaje în industria chimică, vol.1, procese hidrodinamice, I.P."Traian Vuia" Timișoara, 1985, p. 170.
117. A.Glück, Metode numerice în industria chimică, Ed.Tehnică, București, (1971), p.58.
118. I.Moșoc, Structura moleculelor și activitatea biologică, Ed. Facla, 1980, p.18.
119. D.Ceașescu, Chimie anorganică, Ed. Albatros, București, 1976, p.337.
120. P.Junie, Chimia un atu pentru viitor, Ed. Albatros, București, 1988, p.118.
121. V.Marinoiu, C.Strătula, A.Petcu, C.Pătrășcioiu, C.Marinescu, Metode numerice aplicate în inginerie chimică, Ed. Tehnică, București, 1986,
122. P.Spielman, Improved resolution in Low Speed Velocity gradient centrifugation with controlled acceleration, International Laboratory, Nov.(1977), 69.
123. L.Filipescu, Sisteme industriale de cristalizare, Ed. Tehnică, București, 1988, p.103.
124. R.Barna, M.Liță, Analiza distribuției dimensionale a particulelor coloidale din lichide magnetice, Conf. de Mas. Hidr. și Hidrod., Timișoara, vol.6, (1990), p.27.
125. L.Gabor, Z.Gropșian, M.Liță, Determinarea caracteristicilor dimensionale ale particulelor din ferofluide, Revista de chimie, nr.9, (1984), p.851.
126. Z.Gropșian, L.Gabor, D.Gabor, C.Radovan, Studii privind purificarea avansată a lichidelor magnetice prin electrodiализă, Conferința de Mașini Hidr. și Hidrod., vol.6, (1990), 37.
127. L.Gabor, M.Stefănescu, Studii prin analiză termică și absorbție IR a precipitatului magnetic cu conținut de oxizi de fier stabilizați cu acid oleic, Conf.de Mas.Hidr.și Hidrod. vol. 6, (1990), p.41.

128. L.Gabor, Z.Gropșian, Procedeu de purificare avansată a ferrofluidelor, Brevet (R), 92.083,(1986).
129. L.Gabor, R.Minea, D.Gabor, Procedeu de filtrare a lichidelor magnetice, DOSAR OSIM 141971 / ,1989.
130. Z.Gropșian, L.Gabor, Caracterizarea ferrofluidelor prin ultracentrifugare, Conf. de Mas. Hidr. și Hidrod., vol,7, (1985), 17.
131. Z.Gropșian, L.Gabor, D.Gabor, I.Dulău, Studii de filtrare a lichidelor magnetice, Conf. de Mas, Hidr.și Hidrod., vol. 6,(1990), 33.
132. Z.Gropșian, L.Gabor, D.Gabor, Determinarea diametrului hidraulic echivalent la fluide magnetice prin ultracentrifugare, Conf. de chimie și Ing.Chimică, București,(1987), vz.p.154.
133. Z.Gropșian, R.Minea, L.Gabor, E.Suciu, Influența ultrasunetelor asupra proprietăților reologice ale fluidelor magnetice, Conf. de chimie și Ing.Chimică, București,(1987), vz.p.152.
134. L.Gabor, Z.Gropșian, R.Minea, V.Pode, Implicații ale proceselor unitare în obținerea lichidelor magnetice,Congresul Național de Chimie, București, 1988, vz.p.100.
135. Z.Gropșian, R.Minea, L.Gabor, Stabilizarea prin hidrofo-bizare a oxizilor de fier, Conf. de lichide magnetice, Timișoara, 1988.
136. Z.Gropșian, L.Gabor, D.Gabor, Caracterizarea sistemelor coloidale prin ultracentrifugare, zilele Academice Timișene, Timișoara, 1989.
137. Z.Gropșian, R.Minea, L.Gabor, D.Gabor, Contribuții la caracterizarea dimensională a lichidelor magnetice, Revista de chimie, Acceptat 189/1991.
138. Z.Gropșian, R.Minea, L.Gabor, D.Gabor, Contribuții la perfecționarea procesului de obținere a lichidelor magnetice, Revista de chimie, Acceptat 189/1991.