

# Materiale membranare

## III. Particule magnetice și ferrofluide

AURELIA CRISTINA NECHIFOR\*, ECATERINA ANDRONESCU, GHEORGHE NECHIFOR  
Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimic Industrială, Str. Polizu, Nr. 1-7, București, România

*Ferrofluids consist of circa 100Å diameter particles of a magnetic solid (usually magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) colloiddally suspended in a carrier fluid. Typical carrier fluids include hydrocarbons, water, fluorocarbons, esters, diesters, organometallics, polyphenyl ethers and silicones. Surfactants such as oleic acid and other small molecules as well as a few polymers have been used to coat the surface of microcrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to help prevent particle flocculation. It is of considerable interest, thus, to develop better synthetic approaches for ferrofluids, particularly since their unusual magnetic properties are finding applications in loudspeakers, zero-leakage seals, damping liquids, non-wearing electrical switches, artificial muscles, magnetic inks, environmental protection and energy converters. The synthesis and the systematic study of the properties of magnetic fluids (magnetic dispersions) were started a few years ago. In this work it is presented same results about preparation of magnetic particles and ferrofluids for separation by membrane processes.*

*Keywords: membrane materials, magnetic particles, magnetic dispersions, ferrofluids*

Obținerea de noi materiale membranare continuă să rămână o direcție prioritară în dezvoltarea proceselor de separare prin și cu membrane [1].

În lucrările anterioare s-a ilustrat tendința utilizării în procese ca ultrafiltrarea coloidală și electro-dializă a unor noi polimeri aromatici (polietercetone și polieteretercetone) [2,3].

Orientarea către utilizarea dispersiilor coloidale magnetice ca materiale membranare este relativ recentă și implică obținerea de particule magnetice și ferrofluide cu caracteristici adecvate transportului și separării cu membrane lichide [4,5].

Neuringer și Rosensweig au numit dispersiile coloidale magnetice "**ferofluide sau lichide magnetice**", un nume care exprimă combinarea proprietăților magnetice ale particulelor, cu proprietățile solventului de bază [6].

S-a demonstrat, în timp, că tehnologia purtătorilor magnetici și a ferofluidelor oferă un număr de posibilități interesante în separări și procese intermediare, dar aplicarea lor a fost inițial restrânsă, în următoarele scopuri [6-8]:

- etanșarea cu lichide magnetice
  - lubrefierea magnetodiscurilor
  - aplicații medicale (magnetici, chirurgie, sonde)
  - conservarea magnetice
  - aparatura fizico-chimică
  - magnetice, faze staționare
  - tipărirea cu cerneală magnetice
  - bioreactoare cu purtători magnetici
  - tratarea apelor uzate (magnetice)
- sedimentare, magneto-colectare*

Imobilizând componentele dorite pe un purtător magnetic sau dispersând într-un solvent adecvat particulele magnetice, este posibilă abordarea unor procese de separare la care câmpul magnetic devine un parametru de proces interesant, iar uneori acesta poate fi determinant [5].

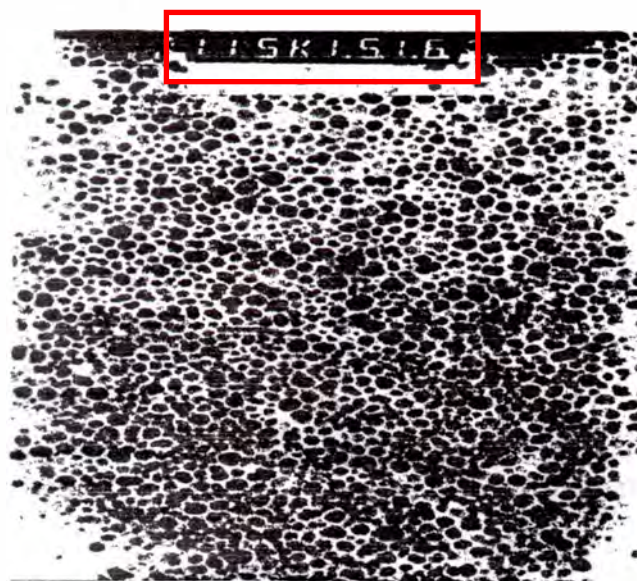
Procesele tehnologice moderne folosesc o operație sau o combinație de operații bazate pe tehnici care se

desfașoară în câmp magnetic: *magneto-floculare, magneto-sedimentare sau magneto-colectare* [6].

Utilizarea sistemelor disperse ca faze membranare încearcă să răspundă unor deficiențe ale membranelor lichide clasice [9-12]:

- dificultatea utilizării solventilor cu densitate apropiată de a fazelor apoase ca faze membranare;
- realizarea turbulenței în faza membranară cu mijloace mecanice în mișcare;
- suprafață mică de transfer de masă;
- cantitate mare de solvent membranar necesar realizării sistemului de transport;
- pierderi mari de solvent și transportor membranar în fazele apoase.

Dintre sistemele disperse cu cele mai interesante perspective de utilizare ca faze membranare fac parte particulele și lichidele magnetice sau ferofluidele (fig. 1) [13, 14].



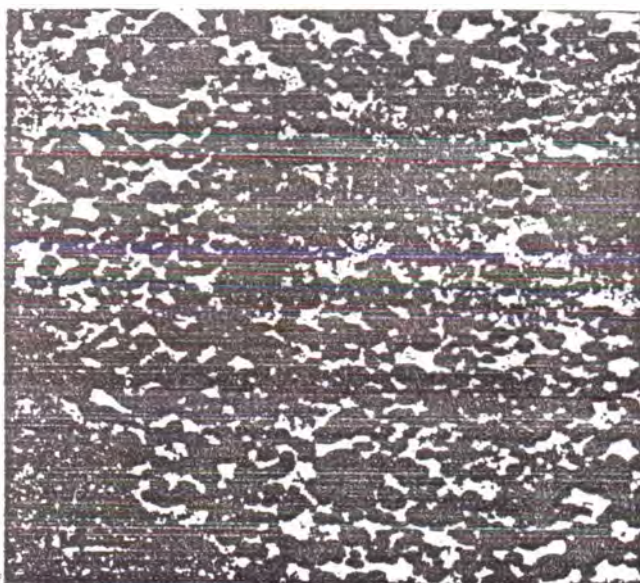
a)

Fig. 1a. Ferofluide

Picture taken from paper published in 1993. See the Head-to-Head comparison.

It is actually the same picture as the one published in the 2003 conference paper.

\* email: g\_nechifor@chim.upb.ro



b)  
Fig. 1b. Particule magnetice

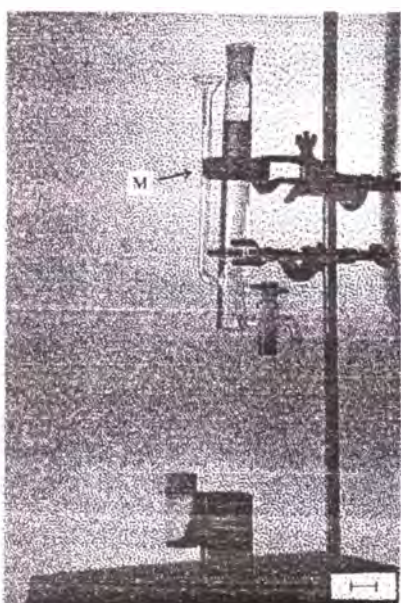


Fig. 2a. Dispozitiv de separare cu membrane

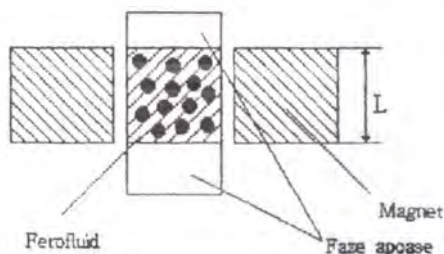


Fig. 2b. Schema dispozitivului cu particule în rotație

Dispozitivul care permite efectuarea testelor de transport prin membrane cu ferofluid este constituit dintr-un cilindru de sticlă cu diametrul de 26 mm, care se află într-un inel de magnetită cu diametrul exterior de 50 mm, diametrul interior de 30 mm și grosimea de 10 mm (fig. 2). Membrana lichidă cu proprietăți magnetice separă faza sursă de faza receptoare [13,14].

În lucrare se prezintă obținerea unui *material membranar* al cărui potențial de transport este dat de *solventul de bază (TBP)* în care se dispersează particule magnetice obținute printr-o *variantă versatilă* a metodei Massart. Se prezintă sinteza particulelor oxidice

magnetice feroferice, stabilizarea și dispersarea acestora într-un solvent adecvat utilizării ulterioare ca fază membranară.

## Partea experimentală

### Material

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merk),  $\text{FeCl}_3$  (Merk),  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  p.a. (CHIMOPAR),  $\text{NH}_3$  soluție 25% (CHIMOPAR),  $\text{KOH}$  (Merk), metanol (Merk), oleat de sodiu (BDH), oleat de potasiu (BDH), oleat de amoniu (BDH), oleat de bariu (BDH), oleat de plumb (BDH), oleat feros (BDH), oleat feric (BDH), acid olcic (BDH), *tributilfosfat* (Merk) și apă distilată.

### Proceduri

#### Sinteza particulelor magnetice feroferice

Rețeta inițială (*Massart*) constă în amestecarea a 40 mL clorură ferică 1M cu 10 mL clorură feroasă 2M, ambele preparate în acid clorhidric 2M. Amestecul obținut se adaugă peste 500 mL soluție de amoniac 0,7 M, iar după definitivarea precipitării (4-5 h) sistemul este peptizat cu acid percloric și stabilizat cu hidroxid de tetractil amoniu. Precipitatul obținut se separă din masa de reacție, se spală, dializează și eventual se stabilizează cu diverși surfactanți. Obținerea unor particule magnetice de dimensiuni superioare celor cunoscute prin această metodă se poate realiza generând amoniacul *in situ*. Acest lucru se realizează utilizând, în locul clorurii feroase, sulfatul dublu de Fe (II) și amoniu prin introducerea, în mediu, treptat a cantității stoechiometrice de hidroxid de potasiu. Toți reactivii utilizați în reacție sunt analitic puri. Caracterizarea particulelor magnetice a fost efectuată prin vizualizare la microscopul electronic cu transmisie, PHILIPS CM 10.

#### Dializa dispersiei magnetice apoase

Dializa dispersiei magnetice se realizează într-un dializor cilindric vertical, în regim de operare continuu. Pentru amplificarea deionizării dispersiei, dializa se desfășoară sub o diferență de potențial la curent constant (2-8 mA) [3].

#### Stabilizarea particulelor magnetice

După dializă, particulele se separă magnetic de mediu apos și se spală de trei ori cu metanol și apoi cu acetonă. Solventul de bază ales, *tributilfosfatul (TBP)*, se adaugă peste particule înainte sau în același timp cu surfactantul. Stabilizarea particulelor se face prin măcinare ulterioară în mediu umed.

#### Obținerea ferofluidului pe bază de tributilfosfat

Particulele magnetice transferate în TBP și surfactant se omogenizează într-o mazăre coloidală cu bile ceramice. După 10 h dispersia stabilă (*ferofluidul*) poate fi utilizată în procesele de separare cu membrane, fără a necesita îndepărtarea excesului de agent de stabilizare.

#### Metode de analiză

Microscopie Electronică de Transmisie (TEM) - Microscop Philips CM 10

Microscopie Electronică de Baleaj (SEM) - Microscop Leitz REM 1600T

Microscopie Optică (MO) - Microscop I.O.R.

Distribuția mărimii particulelor - Granulometru cu LASER

Flamfotometrie - Phlao-4 (Carl Zeiss Jena) pentru determinarea K

Absorbție atomică - Perkin Elmer pentru determinarea Fe

pH-metric - pH-metru Radclis pentru urmărirea pH-ului mediului de lucru.

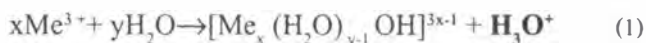
### Rezultate și discuții

Obținerea particulelor magnetice coloidale de  $Fe_3O_4$  și  $Fe_2O_3$  prin generarea in situ a amoniacului

Obținerea  $Fe_3O_4$  și  $Fe_2O_3$  se datorează, în metoda Massart, coprecipitării cu amoniac a ionilor  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  în mediu ușor alcalin (pH=9,10).

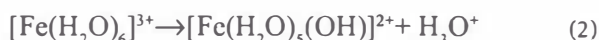
La simpla dizolvare în apă a sărurilor de  $FeCl_2$  și  $FeCl_3$ , ionii metalici respectivi produc hidroliza.

Datorită hidrolizei rezultă o aciditate mai mult sau mai puțin accentuată a mediului de reacție.



Aceste reacții se pot explica prin hidroliza datorată cationului.

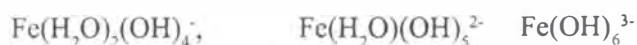
În cazul ionilor de  $Fe^{3+}$ , hidroliza este reprezentată de ecuațiile:



Formarea complexilor anionici (ec. 3-5) are loc la concentrații foarte mari de ioni hidroxil ( $OH^-$ ).

Hidroxocomplecșii au o tendință de condensare care conduce la formarea de specii coloidale încărcate (+) sau (-) în funcție de pH-ul mediului de reacție (acid sau bazic).

În acest caz pH-ul este alcalin și la suprafața particulelor coloidale vor fi adsorbiți anionii polihidroxilici:



La hidroliza datorată ionului  $Fe^{2+}$  în puternic alcalin, particulele coloidale de  $Fe(OH)_2$  vor fi încărcate negativ ca urmare a adsorbției anionilor:

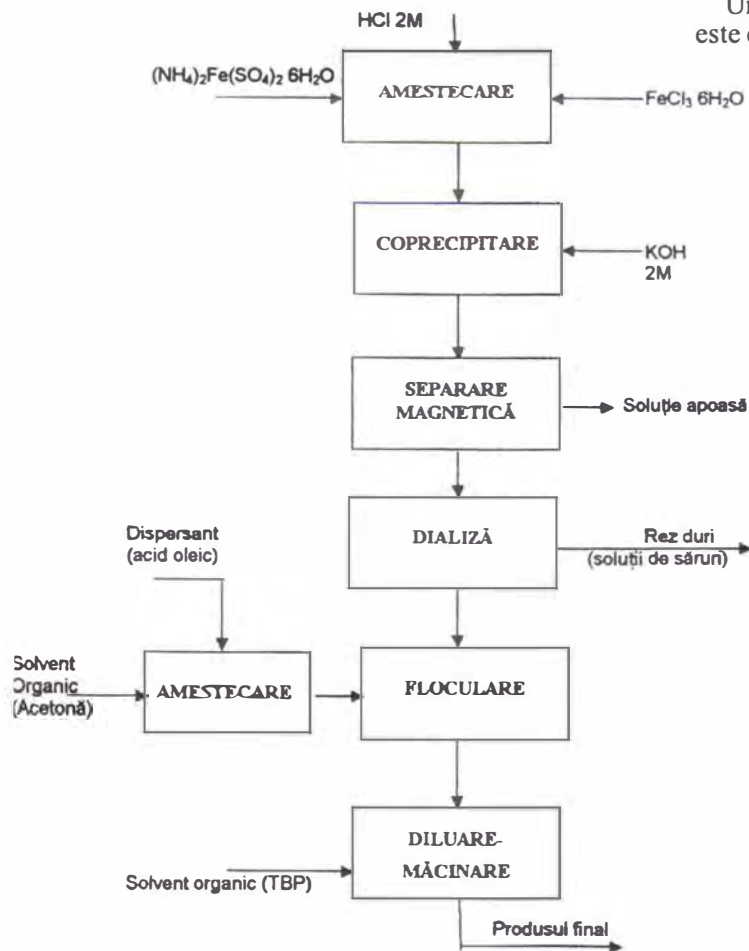


Deoarece hidroliza este indusă de mediul bazic, precipitarea ionilor  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  are loc concomitent și la cald, produșii de reacție sunt  $Fe_3O_4$  și  $Fe_2O_3$ .

În cazul metodei Massart clorurile feroasă și feroasă sunt preparate în acid clorhidric pentru a se evita hidroliza individuală, apoi sunt introduse într-o soluție de amoniac când are loc precipitarea. Particulele obținute sunt magnetice și au dimensiuni cuprinse între 10 - 15 nm.

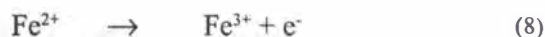
Deși utilizată frecvent, această metodă prezintă dezavantajul scăderii pronunțate a pH-ului spre finalul adăugării amestecului soluțiilor de clorură feroasă și feroasă (fig.3, curba a). Acest fenomen conduce la apariția pe suprafața particulelor de oxid feroferic (negru specific) a hidroxidului feric (brun), care determină gelifierea precipitatului și necesitatea peptizării cu acid percloric.

Un aspect experimental colateral, dar deloc neglijabil, este că folosirea clorurii feroase necesită precauții. Prin



Schema 1. Obținerea ferrofluidului pe bază de TBP

ședere sau prin contact cu aerul ionul feros din clorura feroasă se oxidează într-o proporție greu controlabilă în ion feric, ceea ce conduce la modificarea nedorită a raportului  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .



Mai ușor manevrabil, sulfatul dublu de fier (2+) și amoniu asigură, pe lângă certitudinea raportului  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  prestabilit prin rețetă, și posibilitatea schimbării ordinii adăugării reactanților în mediul de reacție, cu efecte favorabile asupra controlului pH-ului (fig. 3, curba b). La finalul precipitării, mediul va avea pH bazic, prielnic obținerii oxidului feroferic. Masa de reacție poate fi direct trecută la operația de spălare și apoi la dializă (schema I).

Practic, noua procedură de lucru implică prepararea soluțiilor de clorură ferică 1M în acid clorhidric 2M și sulfat feroamoniacal în apă distilată, sau acid clorhidric 2M. Amestecul acestor soluții se precipită prin adăugare de hidroxid de potasiu 2M, sub agitare energetică, rapid și fără precauții speciale. Așa cum se vede și din figura 3, curba b, pH-ul este menținut la valoarea optimă tot timpul reacției de precipitare, datorită formării tamponului  $NH_4^+/NH_3$  din ionul amoniu al sulfatului feroamoniacal, prin reacție cu hidroxidul de potasiu:



Deși același tampon se formează și prin adăugarea amestecului de cloruri ferice și feroase, într-o soluție de amoniac, conform rețetei Massart:



deosebirea fundamentală este că în acest caz amoniacul se consumă pe parcursul desfășurării reacției, pe când în noua procedură el se generează.

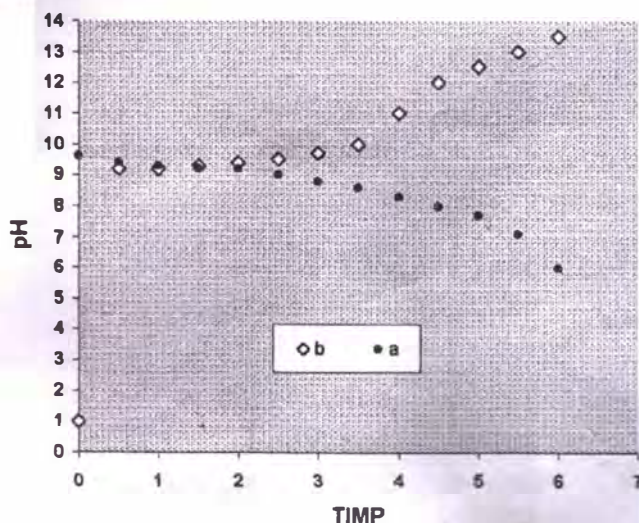


Fig. 3. Evoluția pH-ului în timpul coprecipitării ionilor ferici și feroși: a) metoda Massart; b) metode cu sulfat feroamoniacal

Cele patru zone de timp relativ, prezentate în figura 3, pot fi descrise astfel:

I. a) metoda Massart pH = 9,6-9,4 impus de mediul amoniacal;

b) metoda cu sulfat feroamoniacal pH = 2 impus de mediul de acid clorhidric, cu trecere rapidă la pH = 9 datorită adăugării de hidroxid de potasiu.

II. a) metoda Massart pH = 9,2 impus de tamponul  $NH_4^+/NH_3$ ;

b) metoda cu sulfat feroamoniacal pH = 9,2 impus de tamponul  $NH_4^+/NH_3$ .

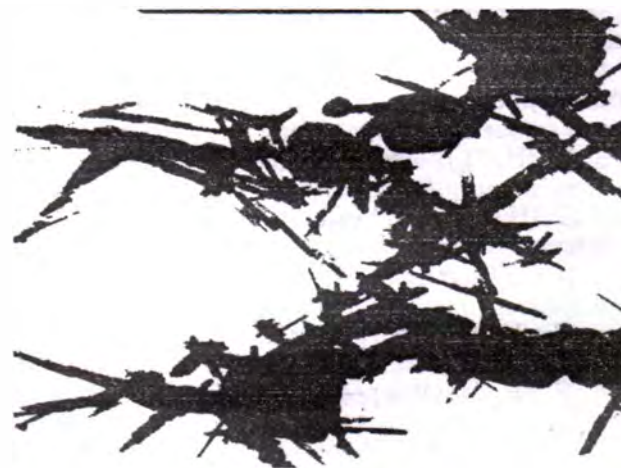
III. a) metoda Massart pH = 9 - 8,3 impus de tamponul  $NH_4^+/NH_3$ ;

b) metoda cu sulfat feroamoniacal pH = 9,2 impus de tamponul  $NH_4^+/NH_3$  cu tendința de creștere din cauza adăugării de hidroxid de potasiu.

IV. a) metoda Massart pH = 4,8 impus de ionul  $NH_4^+$  cu tendința scăderii datorită consumului permanent de ioni hidroxil, care precipită ionii fierului;

b) metoda cu sulfat feroamoniacal pH = 10-12 cu tendința de creștere din cauza adăugării de hidroxid de potasiu.

Prin microscopie optică se poate observa, și prin cea electronică ilustra (fig. 4 a și b), că în metoda Massart apar și urme de hidroxid feric, formele aciculare, printre cristalele de magnetită (fig. 4a), în timp ce prin noua procedură acestea sunt excluse (fig. 4b).



a



b

Fig. 4. Microscopia electronică a particulelor de magnetită: a) impurificate cu hidroxid feric (cristalele aciculare); b) particule magnetită obținute prin noua procedură

Un aspect aparte al sintezei magnetitei prin utilizarea sulfatului feroamoniacal îl constituie degajarea permanentă de amoniac, ceea ce elimină necesitatea realizării unei perme de azot deasupra mediului de lucru (utilizat în metoda clasică pentru a evita oxidarea ionului feros).

Reacția exotermă și formarea în mediu a bulelor de amoniac favorizează formarea unor particule magnetice similare cu cele obținute prin metoda clasică, dar cu o dispersie mai mică a dimensiunilor (fig. 5 a și b).

Particulele magnetice relativ mai mari și monodisperse favorizează spălarea și decantarea magnetică rapidă și fără pierderi.

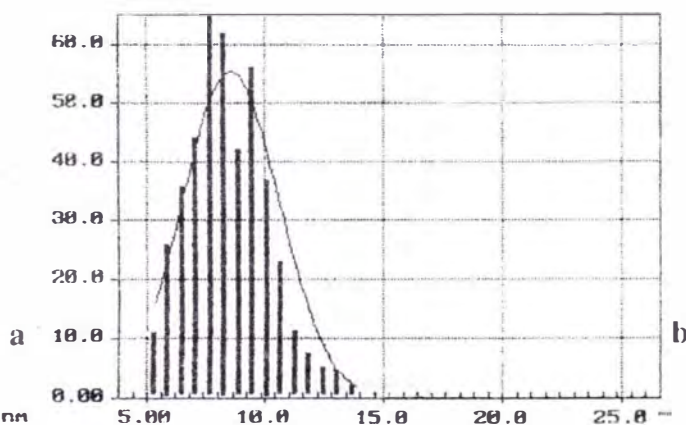
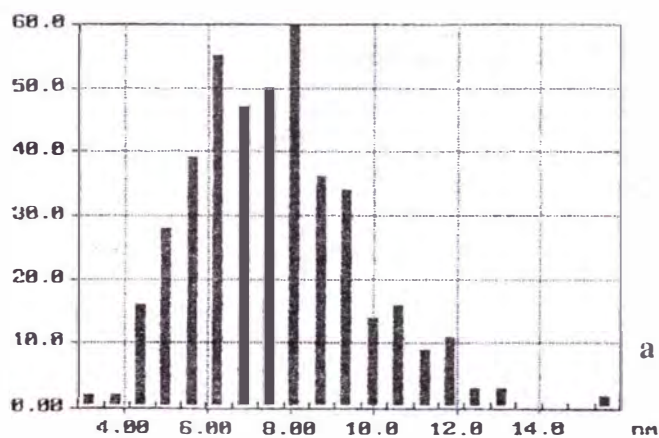


Fig. 5. Distribuția mărimii obținute prin metoda clasică - a; și prin procedeu feroamoniacal - b

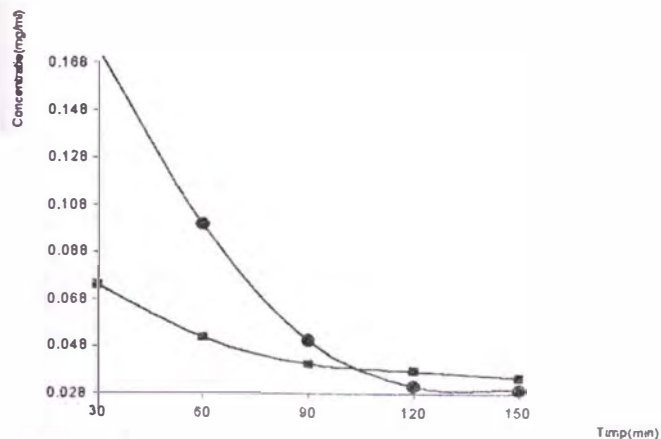


Fig. 6. Variația concentrației bionilor de potasiu (●) și respectiv, fier (■) în timpul dializei

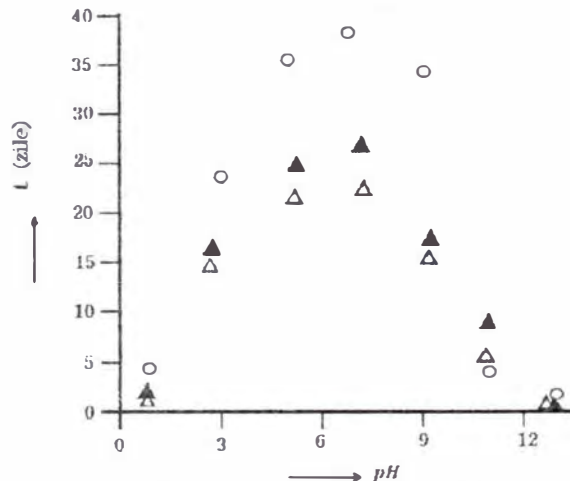


Fig. 7. Stabilitatea fluidelor în funcție de pH. (Δ) -DOA; o - TO; ▲ - TBP

Dializa ulterioară se utilizează pentru îndepărtarea ionului amoniu și fieric apărut la peptizarea masei de reacție în metoda Massart, și respectiv, a ionului potasiu utilizat ca hidroxid de potasiu în noua metodă de sinteză a magnetitei. După cum se observă în figura 6, îndepărtarea ionului potasiu, deși este în concentrație mai mare, este completă după 2 h de dializă (curba a), în timp ce ionul fieric este îndepărtat practic total numai după 2,5 h de operare (curba b).

#### Obținerea ferrofluidului pe bază de tributilfosfat

Rosensweig, în anul 1970, a pus la punct o metodă de schimbare a lichidului de bază a unui ferrofluid. Metoda constă în procesul de floculare, adică de aglomerare a particulelor individuale în agregate mari. Prin metoda floculării se poate schimba lichidul de bază sau concentrația de particule magnetice ale unui ferrofluid deci implicit și proprietățile lui magnetice [15].

Metoda de floculare constă în următoarele etape:

1) introducerea agentului de floculare în ferrofluid, producând în faza ferrofluidului particule magnetice acoperite cu stratul de agent stabilizant.

2) separarea particulelor obținute

3) reintroducerea în alt lichid de bază.

În cazul în care prin floculare se urmărește creșterea concentrației de particule din ferrofluid, apare clar că este necesar a se adăuga o mai mică cantitate de același solvent la particule magnetice floculate.

În schema I se prezintă întregul flux al procedurii de obținere al unui ferrofluid prin schimbarea solventului, în urma sintezei chimice (apoase) a particulelor.

Ferofluidele preparate din particulele obținute prin transferul din apă în metanol și apoi în acetonă, după măcinare timp de 10 h în prezență de agent de stabilizare și TBP au magnetizația de saturare de 250-300 Gs și stabilitatea în contact cu apa indicată în tabelul 1.

#### Proprietățile ferrofluidului

Lucrările lui Bean și colaboratorii au stabilit cu certitudine că dispersiile stabile de particule feromagnetice foarte mici prezintă așa numita comportare paramagnetică, în prezența unui câmp magnetic aplicat. Particulele supermagnetice nu sunt numai subdomenice în mărime (sub 150 Å), ci sunt și suficient de mici încât direcția magnetizării să fluctueze termic [16].

Agregarea sistemelor ultramicrodisperse este determinată de ponderea a doi factori: agitația browniană și interacțiunea între particule. Când un sistem coloidal este instabil, timpul limitei de floculare are o importanță teoretică și practică fundamentală. În chimia coloizilor, flocularea și cinetica ei constituie un subiect de mare interes a cărui abordare este determinată atunci când se are în vedere o aplicație a sistemelor disperse.

În cazul de față, când se dorește utilizarea ferrofluidului pe bază de TBP în procese membranare, stabilitatea în contact cu soluții apoase cu diverse pH-uri este factorul limitativ în aplicații. În figura 7 se prezintă curba stabilității în funcție de pH a ferrofluidului pe bază de TBP în comparație cu două ferrofluide clasice (pe bază de ulei de transformator (TO) și dioctiladipat (DOA)).

**Tabelul 1**  
**STABILITATEA FEROFUIDULUI IN FUNCȚIE DE AGENȚII DE**  
**STABILIZARE UTILIZAȚI**

Particule magnetice	Agent stabilizant	Lichidul de măcinare	Agent de floclare	Timp de măcinare (ore)	Stabilitate in contact cu apa (zile)
Magnetită	Acid oleic	TBP	Acetonă	10	16
Magnetită	Oleat de sodiu	TBP	Acetonă	10	7
Magnetită	Oleat de potasiu	TBP	Acetonă	10	9
Magnetită	Oleat de amoniu	TBP	Acetonă	10	9
Magnetită	Oleat de bariu	TBP	Acetonă	10	13
Magnetită	Oleat de plumb	TBP	Acetonă	10	15
Magnetită	Oleat de fer (II)	TBP	Acetonă	10	25
Magnetită	Oleat de fer (III)	TBP	Acetonă	10	29

Din studiul efectuat se observă o dependență drastică a stabilității ferofluidului de *pH*-ul soluției apoase cu care este pus în contact. Acest fapt era de așteptat, cunoscându-se că stabilitatea dispersiilor magnetice și nu numai a acestora este puternic influențată de *pH*-ul fazei cu care vine în contact. Surprinzător este că aceste dispersii magnetice nu sunt stabile la contactul cu o soluție apoasă bazică, deși literatura arată că dispersiile de oxizi cu proprietăți magnetice sunt stabile la *pH* > 9,5. Explicația care se poate sugera constă în instabilitatea solventului de bază care, în prezența alcaliilor, poate hidroliza (dioctiladipat), sau forma emulsii (TBP, ulei de transformator) care părăsesc ferofluidul.

În cazurile studiate, dispersiile prezintă un maxim de stabilitate în jurul valorii de *pH* = 7, indiferent de solventul de bază utilizat. Există totuși diferențe între stabilitățile ferofluidelor, și anume, stabilitatea acestora scade cu creșterea polarității solventului de bază. Această tendință poate fi explicată prin pătrunderea ionilor existenți în soluția apoasă în solventul de bază ecranând astfel forțele de respingere între particule.

Este remarcabilă stabilitatea noului tip de ferofluid în zona de *pH* 3-9 care permite multiple aplicații în procesele membranare.

### Concluzii

Utilizarea sistemelor disperse magnetice ca faze membranare conduce la:

- lărgirea gamei de solventilor utilizați către cei cu densitate apropiată de a fazelor apoase ca faze membranare;
- realizarea turbulenței în faza membranară fără mijloace mecanice în n șcare;
- creșterea suprafeței de transfer de masă;
- scăderea cantității de solvent membranar necesar realizării sistemului de transport;
- reducerea pierderilor de solvent și transportor membranar în fazele apoase;
- îmbunătățirea manevrabilității sistemului membranar.

Sistemul propus necesită abordarea următoarelor obiective științifice:

- fundamentarea preparării și utilizării dispersiilor coloidale (ferofluidelor, emulsiilor), ca faze membranare;
- determinarea capacității de transport a unor transportori în sisteme cu membrane lichide de tip dispersie coloidală;

- studiul stabilității ferofluidelor, ca faze membranare, în contact cu diverse soluții apoase;
- testarea capacității de transport a unor noi compuși;
- transportul unor specii chimice de interes biologic (compuși organici, cationi metalici și vitamine) prin membrane lichide formate din dispersii coloidale.

### Bibliografie

1. NECHIFOR, A.C., RUSE, E., NECHIFOR, G., Rev. Chim. (București), 52, nr. 10, 2001, p. 531
2. NECHIFOR, A.C., ȘERBAN, B., RUSE, E., NECHIFOR, G., Rev. Chim. (București), 53, nr. 1, 2002, p. 20
3. NECHIFOR, A.C., RUSE, E., ȘERBAN, B., NECHIFOR, G., Rev. Chim. (București), 53, nr. 5, 2002, p. 472
4. ROMANKIW, T.L., SHUSARCZUK, G.M.M., THOMPSON, D.A., „Liquid Magnetic Bubbles”, IEEE, Trans on Mag. Vol. MAG -11, nr. 1, 1975, p.25
5. PERRY, P.M., JONES, T.B., Interfacial parametric ferrohydrodynamics, J. Appl. Phys., 46, nr. 2, 1975, p. 756
6. RMOŠKOWITZ, R., Ferrofluids liquid magnetics, IEEE Spectrum, March, 1975, p.53
7. ABID, H.S., Pakistan J. Sci. and Ind. Res., 25, nr. 1-2, 1982, p. 45
8. ALLEN, J.W., Design Features of High Gradient Magnetic Separators, Proc. Int. Conf. Ind. Appl. Mag. Sep., Rindge, N.H., 1078, Publ. IEEE, 11, 1979
9. NECHIFOR, A., NECHIFOR, G., Roum. J. Colloid Sci. Assoc., 2, 1997, p. 24.
10. NECHIFOR, A., NECHIFOR, G., PISO, M., TUTOȘ, G., PINTILESCU, G., Brevet RO, 110407/5.04. 1994
11. ȘERBAN, B., NECHIFOR, C., CRĂCIUN, M.E., NECHIFOR, G., RICCE, 12, 2001, București
12. ȘERBAN, B., RUSE, E., MINCĂ, M.C., PASĂRE, I., NECHIFOR, G., Rev. Chim. (București), 51, nr. 4, 2000, p. 249
13. NECHIFOR, A., TOTU, E., NECHIFOR, G., LUCA, C., “Transportori supramoleculari cu proprietati magnetice” Proceeding of National Conference of Chemistry and Chemical Engineering, București, 1993, p. 237
14. ȘERBAN, B., CRĂCIUN, M.E., JOSCEANU, A.M., NECHIFOR, G., Proceedings of the D-11 Cost Workshop, October, 2000, Viena
15. SAKAI, Y., KUMAKURA, H., TAKAHASHI, F., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1990, 63, 10
16. LOPEZ QUINTELA, M.A., RIVAS, J., “The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems” (Ed. D.M. Bloor and E. Wyn-Jones), Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 1990, p. 773

Întrât în redacție: 8.07.2003