



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA “I.
SORGATO”

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**IMPLEMENTAZIONE DI UN METODO PER LA
DETERMINAZIONE DI ANGOLI DI CONTATTO
MEDIANTE RISALITA CAPILLARE IN LETTI
IMPACCATI**

Relatore: Dott. Andrea Claudio Santomaso

Laureando: Filippo Doriget

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Riassunto

L'angolo di contatto è un parametro fisico per definire la bagnabilità di un composto o di un materiale allo stato solido rispetto ad un liquido, che viene detto liquido bagnante.

Il presente studio di tesi si occupa di identificare un metodo nuovo, valido e ripetibile, che consenta un più corretto calcolo dell'angolo di contatto per risalita capillare rispetto a quello di Washburn; che consideri a pieno gli effetti della porosità e di campioni di dimensioni diverse; che permetta di evitare l'utilizzo di liquidi bagnanti di riferimento; che fornisca ulteriori informazioni sulle forze che guidano il processo di risalita capillare.

Le misure sono state eseguite con uno strumento creato *ad hoc*, su tre tipi di materiali granulari diversi (ballottini di vetro, carbonato di calcio e sabbia di fiume), con granulometrie diverse e su tre porta-campioni di dimensioni diverse. Lo strumento sfrutta l'altezza di equilibrio del fronte liquido all'interno di un campione tappato alla sommità, in cui l'aria resta intrappolata. Le prove con tale strumento sono state confrontate con il metodo della goccia sessile modificato.

Come risultati sensibili della sperimentazione si sono determinati gli angoli di contatto di 0° , 60° e 35° per sabbia, ballottini di vetro e carbonato rispettivamente. Per i ballottini la dimensione delle particelle non influisce sull'angolo di contatto; la cosa non è confermata per gli altri due materiali.

Utilizzando solo campioni di ballottini, si sono eseguite prove a diversa porosità e con diverse dimensioni del campione (si sono utilizzati porta-campioni di diametri diversi). Il modello fisico risulta essere robusto: i valori di pressione totale compensano quelli delle porosità, per cui si riscontrano angoli molto ravvicinati; la stessa cosa accade variando le dimensioni del porta campione.

Criticità si sono riscontrate, oltre che nella continua messa a punto del metodo stesso, anche nel problema di gorgogliamento al fondo del campione, dovuto alla casuale risalita del liquido nel letto, e nella scelta del diametro medio adatto a rappresentare la dimensione delle particelle. Per quanto visto e per quanto ipotizzato sulla fisica della risalita capillare in questa tesi, si è comunque rivelato più adatto il diametro medio d_{21} , calcolato da una distribuzione dei diametri equivalenti x_{SV} delle frazioni su base numerale.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 - Bagnabilità e Angolo di Contatto	3
1.1 Dove interviene la bagnabilità.....	3
1.2 L'angolo di contatto come espressione della bagnabilità	5
1.3 Metodi di misura dell'angolo di contatto	10
1.3.2 Metodi per letti di particelle.....	12
1.3.3 Metodi di adsorbimento per letti di particelle.....	15
CAPITOLO 2 - Bagnabilità per risalita capillare e parametri fisici per il suo calcolo	17
2.1 Metodi Statici.....	18
2.2 Metodo di Washburn.....	19
2.3 Il problema dell'equazione di Washburn.....	20
2.4 Variazioni del metodo di Washburn	20
CAPITOLO 3 - Materiali e Metodi utilizzati nella Sperimentazione	29
3.1 Strumentazione Principale	29
3.2 Altra Strumentazione	34
3.3 Materiali e loro caratterizzazione.....	35
3.4 Esecuzione della Misura nella prova di risalita capillare.....	44
3.5 Esecuzione della misura nella prova di spandimento	45
CAPITOLO 4 - Fondamenti Teorici del Metodo Sperimentale.....	47
4.1 Obiettivo della sperimentazione: miglioramenti ottenibili	47
4.2 Derivazione dell'equazione utilizzata nel metodo sperimentale	49
4.3 Grandezze Coinvolte.....	51
4.4 Definizione e Scelta del diametro equivalente.....	51
CAPITOLO 5 - Dati, Risultati e Commenti.....	55
5.1 Analisi degli Output.....	55
5.2 Risultati delle prove con Diametri Particellari diversi.....	58
5.3 Prove a porosità diverse	73
5.4 Prove con diversa dimensione del letto	75

5.5 Altre osservazioni sperimentali.....	77
5.6 Sintesi dei risultati.....	79
CONCLUSIONI	81
APPENDICE A	84
A.1 PSD di tutte le frazioni di materiali a disposizione.....	84
A.2 Diametri medi calcolati per le frazioni di materiali a disposizione	88
NOMENCLATURA	91
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	93
RINGRAZIAMENTI	94

Introduzione

Il problema della bagnabilità è aperto sin dal 1800, vale a dire da quando cominciarono gli studi da parte di Young sui fenomeni di contatto tra un liquido ed un solido.

I primi studi affrontavano il problema prettamente osservando solidi voluminosi e con una certa estensione spaziale; la bagnabilità così intesa resta attuale ancora adesso, con un'attenzione che però si focalizza su materiali di nuova generazione come polimeri o resine fluorurate, monostrati a base di silicio o tessuti biologici. Con il passare del tempo l'interesse si è spostato anche sui solidi granulari. Per questo genere di materiali la bagnabilità assume una certa rilevanza, dal momento che una quantificazione di tale grandezza può determinare il comportamento del materiale in numerose situazioni, quali possono essere la granulazione, la dispersione in una matrice liquida, la reazione e problemi di *mixing* in genere.

La quantificazione della bagnabilità avviene perlopiù tramite una grandezza chiamata angolo di contatto, compreso approssimativamente tra 0-180°. Al momento attuale non esiste un metodo univoco per determinare l'angolo di contatto assimilabile a quelli presenti per altre grandezze (es.: viscosimetro per la viscosità, tensiometro per la tensione superficiale, ecc.) ma esistono tecniche tra le più svariate. Naturalmente, soprattutto in tempi recenti, sono stati sviluppati anche strumenti elettronici capaci di fornire la misura dell'angolo (AutoSorp, Gas Cromatografia Inversa).

I metodi più conosciuti e più utilizzati restano quelli tradizionali, che si possono classificare in più modi: innanzitutto sulla base dell'oggetto dello studio, che può essere una singola particella o un letto impaccato; poi sulla base della tecnica, che può essere di bagnabilità per spandimento (*spreading wetting*), per risalita capillare (*capillary*), per immersione (*immersional*) o per adsorbimento (*adsorptive*). L'oggetto di studio della presente tesi è la bagnabilità per risalita capillare.

Per quanto riguarda i metodi più conosciuti, meritano rilevanza quelli per spandimento, che consistono nell'appoggiare una goccia su di un letto impaccato o su di una compressa e dai quali è possibile realmente vedere la formazione di un angolo (metodo della goccia sessile). Andando a considerare letti di polvere, naturalmente, non si può trascurare il ruolo della porosità, che tenderà a modificare l'angolo; la porosità è presa in

considerazione in modo molto più marcato nei metodi di risalita capillare, dove si ipotizza che il letto si comporti come un fascio di tubi capillari. Tralasciando il fatto che il metodo della goccia sessile non va a considerare tutti i parametri fisici di un letto di polvere, subisce la penetrazione del liquido nel letto o nella compressa.

Uno dei maggiori studiosi di risalita capillare in un letto impaccato è stato l'inglese Edward W. Washburn, il quale ha inventato un metodo che ancora oggi porta il suo nome ed è largamente usato. Lo studio svolto in questa tesi punta a implementare un metodo alternativo a quello di Washburn, tentando di individuarne i limiti e di porvi delle correzioni. La modifica porta allo sviluppo di un metodo apparentemente molto diverso da quello di Washburn: in pratica resta in comune solo l'utilizzo di un campione cilindrico. Lo sviluppo dinamico viene abbandonato per essere sostituito da un metodo all'equilibrio, con tempi più lunghi per ogni prova; il tubo aperto all'atmosfera diventa un tubo tappato, in cui aumenta la pressione per via dell'aria che resta intrappolata in cima.

L'idea non è nuova ed è stata praticata ad esempio da Tamy ed Iveson; questa volta però si tenta di rendere il metodo indipendente da un liquido bagnante di riferimento. Una prova all'interno della tesi come anche un'intera tesi sviluppata da Santato nel 2010 mostrano come l'utilizzo di un liquido perfettamente bagnante non sia affidabile.

Capitolo 1

Bagnabilità e Angolo di Contatto

Nell'intendere comune, pensando all'industria chimica, risulta ovvio pensare ad attività di trasformazione, soprattutto legate al mondo della petrolchimica e alla chimica di base, quindi alla manipolazione di fluidi. Sebbene dunque numerose branche dell'ingegneria chimica siano rivolte verso i fluidi, non va trascurata la presenza di sostanze allo stato solido, egualmente numerose.

Sia che si tratti di un intermedio che di un prodotto finito, il solido è presente molto spesso nell'industria sottoforma di materia granulare. Come da definizione di Holdich, una particella è una quantità di materia (non necessariamente di solido) dispersa in un fluido continuo (anche l'aria). La dimensione delle particelle è ridotta rispetto alla quantità di fluido con cui hanno a che fare: è ovvia conseguenza che queste spazieranno, come ordine di grandezza, dal millimetro fino al micrometro e al nanometro.

1.1 Dove interviene la bagnabilità

Come detto in precedenza, grande è la diffusione dei materiali granulari: sono presenti nell'industria chimica, mineraria, alimentare, farmaceutica, edilizia, cosmetica, ecc. Questi solidi, nella maggior parte dei casi, hanno bisogno di essere trattati e trasformati e per questo vengono a contatto con liquidi e gas. Il contatto tra un solido e un liquido non è una questione banale: la tendenza più o meno marcata di un solido a lasciarsi bagnare da un liquido prende il nome di bagnabilità. I problemi di bagnabilità dei solidi possono riguardare almeno un paio di ambiti industriali:

- La reazione;
- Il mixing.

1.1.1 Reazione

In una reazione tra due fasi fluide, sia che si tratti di due liquidi, di due gas o di un liquido e un gas, la prima cosa che si va a considerare è il coefficiente di scambio di materia tra una fase e l'altra. Tipica è l'equazione:

$$N_i = a_s h_i (c_{i,bulk} - c_{i,sup}) \quad [1.1]$$

Analogamente, la stessa cosa accade anche ad un solido che sia in contatto con un fluido. Come è ovvio pensare, il fluido deve entrare in contatto con il solido particellare con una certa efficacia. Si pensi ora ad una reazione catalitica in cui il catalizzatore sia un solido in polvere: si vorrà fare in modo che esso sia presente tutta la massa del fluido in modo omogeneo e offrendo la massima superficie laterale disponibile, e per questo si provvederà ad una agitazione meccanica; si desidererà anche che, ove presente, tale catalizzatore sia affine al fluido. Questo aspetto è da valutare preventivamente: in particolare, se il fluido è un liquido, si studierà quella che è la bagnabilità della particella solida rispetto a tale liquido.

1.1.2 Mixing

Quando si va a parlare di mixing, nel mondo delle polveri, non si intende sempre la miscela tra due tipi diversi di materiali granulari, ma una serie ben più ampia di fenomeni.

In primis si può intendere il mixing esattamente come la riduzione dell'intensità e della scala di segregazione esistenti tra due polveri di tipo diverso; in questo caso è compito della *Particle Technology*, vale a dire la scienza che studia le particelle, fornire le corrette informazioni sulle caratteristiche fisiche delle particelle in modo da poter scegliere il tipo di mixer più adatto da utilizzare.

In seconda battuta, il mixing è necessario a favorire fenomeni di trasformazione fisica, quali soprattutto dispersione, granulazione e cristallizzazione.

Il termine dispersione è inteso qui come il processo di completa incorporazione di una polvere in un mezzo liquido, di modo che il prodotto finale consista di particelle fini distribuite lungo tutto il mezzo. La dispersione coinvolge un numero di fasi distinte, ciascuna relazionata con consolidati principi fisici. Se consideriamo la definizione di

Parfitt e Barnes (1985), le polveri possono essere distinte in tre tipi: particelle primarie; aggregati, cioè insieme di particelle primarie con superficie molto minore di quella ottenibile dalla somma delle superfici di ogni singola particella; agglomerati, insieme di particelle e aggregati uniti ai loro apici e con superficie non molto differente da quella ottenibile dalle singole particelle. Per una polvere così definita le fasi di dispersione sono 4:

- Incorporazione, della polvere nel liquido;
- Bagnatura;
- Rottura dei clusters;
- Possibile flocculazione.

La granulazione è il processo fisico in cui le particelle primarie si uniscono in una di maggior volume ma diminuendo la propria superficie laterale; in processi di questo tipo è necessario un liquido che bagni le particelle, per attrarle a vicenda e permetterne il reciproco contatto.

Nella cristallizzazione, le particelle sono particolarmente importanti in quella che è nota come eterogenea, in cui fungono da centro di nucleazione del cristallo.

1.2 L'angolo di contatto come espressione della bagnabilità

La bagnabilità di un solido rispetto ad un liquido viene quantificata con una grandezza nota come angolo di contatto. Si consideri dapprima un materiale solido ideale secondo la definizione di Chau et al. (2009), quindi un solido liscio, piatto, omogeneo, inerte, non poroso: l'angolo di contatto in questo caso è presto determinato, ed è l'angolo che forma la superficie della goccia di liquido appoggiata al piano (Fig. 1.1).

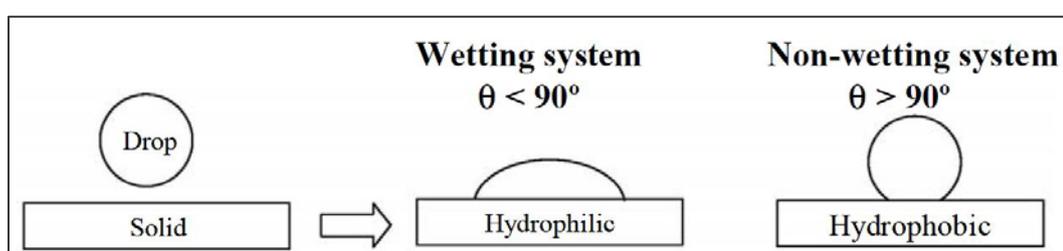


Fig 1.1: Angoli di contatto formati rispettivamente da un liquido bagnante e uno non bagnante

Sulla base dell'angolo di contatto viene costruita una classificazione: un materiale si dice facilmente bagnabile (o idrofilo, se il liquido bagnante è l'acqua) quando l'angolo di contatto è compreso tra 0° e 90° ; è perfettamente bagnabile se l'angolo è, o rasenta, gli 0° ; è difficilmente bagnabile (o idrofobo) se l'angolo è compreso tra i 90° e i 180° .

La bagnatura di una superficie solida da parte di un liquido è diretta conseguenza delle fasi fisiche che vengono a contatto tra loro. Va quindi considerato che il liquido può respingere o assorbire il gas e si formano dei legami secondari tra molecole di liquido e molecole di solido, che macroscopicamente vengono intesi come forze di adesione.

Per quanto detto, dunque, è abbastanza banale scoprire l'angolo di contatto esistente tra un solido ideale e un liquido. Tralasciando il semplice fatto che affinché un solido sia ideale devono essere vere delle ipotesi molto forti, la determinazione dell'angolo è molto più complessa per i materiali granulari. Come suggerito da Lazghab et al. (2005) esistono molti più metodi per determinare θ ; in particolare esistono quattro famiglie di metodi per lo studio della bagnabilità

1.2.1 Bagnabilità per spandimento

Anche nota come *Spreading Wetting*, comprende i metodi come quello di cui sopra, quelli in cui una goccia di liquido viene appoggiata su di una superficie solida. Per la polvere, naturalmente, la superficie offerta per il calcolo è quella di un letto impaccato.

Il più diffuso ed utilizzato metodo di questo tipo è quello della goccia sessile. Se sono valide una serie di ipotesi, cioè quelle per cui il solido presenta una superficie planare orizzontale, è omogeneo chimicamente ed è liscio, allora esso è in equilibrio con la fase vapore. Quando viene depositata una goccia questa si spande sulla superficie: il liquido forma un "cap" con la fase solida, espandendosi lungo di essa lungo una linea nota come "linea trifase" e respingendo la fase vapore. Dopo un determinato periodo, la goccia sulla superficie smette di espandersi, poiché è stato raggiunto l'equilibrio tra le forze coesive interne al liquido e le adesive che favoriscono lo spandimento. L'angolo che si forma tra la goccia e la superficie è il ben noto angolo di contatto.

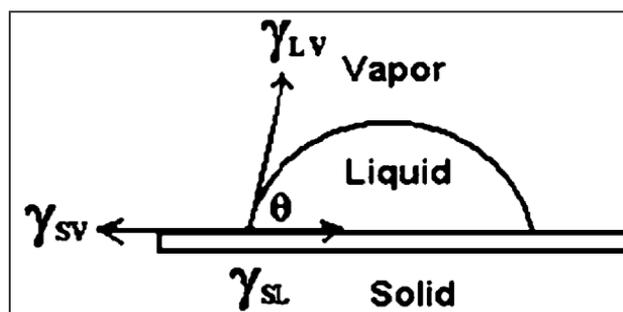


Fig 1.2: Vettori delle tensioni superficiali tra le fasi

Tralasciando la forza gravitazionale, cosa che si può fare se la goccia è abbastanza piccola, l'angolo di contatto può essere espresso tramite le tensioni superficiali tra le fasi, secondo l'equazione di Young-Dupree, che coinvolge le tensioni superficiali, evidenziate anche in Fig. 1.2:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad [1.2]$$

Se la tensione superficiale tra liquido e vapore (γ_{LV}) è facilmente determinabile, lo stesso non si può dire per le altre due. Per questo motivo sono state sviluppate negli anni diverse relazioni con lo scopo di diminuire il numero delle variabili fisiche. Di seguito, ad esempio, è riportata la nota equazione di Berthelot e Antonow:

$$\cos \theta = -1 + 2 \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} \quad [1.3]$$

1.2.2 Bagnabilità per risalita capillare

Quando un capillare, cioè un tubo con diametro molto sottile, viene portato a contatto con la superficie di un liquido in un contenitore più largo, si noterà che il liquido risale lungo le pareti del tubo. Anche immergendo il capillare più in profondità si vedrà che il livello del liquido in quest'ultimo supererà sempre il livello nel contenitore più largo.

A questo punto si hanno già delle informazioni molto utili: ad esempio è già visibile come le forze di adesione siano molto importanti nella risalita capillare. A ciò va aggiunto che nella linea di contatto trifase il liquido bagna la superficie del capillare con un angolo (maggiore o minore di 90° a seconda della bagnabilità del solido rispetto al liquido) e forma una superficie nota come menisco (che può essere convessa o concava, rispettivamente, per lo stesso motivo).

Il primo a studiare le forze di capillarità, da cui derivano le tecniche di studio della bagnabilità note come *Capillary Wetting*, è stato Laplace. Il suo studio mette in evidenza come, oltre alla pressione idrostatica, sia presente anche una pressione che permette al menisco di mantenere la propria forma e di formare un angolo con la parete. È questa la pressione capillare, il cui calcolo può essere ricavato mediante la seguente equazione detta, per l'appunto, equazione di Laplace:

$$\Delta P_{cap} = \frac{-2\gamma_{LV}\cos\theta}{r_c} \quad [1.4]$$

Anche in questo caso, come nella bagnabilità per spandimento, va tenuto conto che un letto impaccato di polvere si comporterà in modo diverso rispetto ad un unico tubo capillare; l'ipotesi usata per trasporre al letto impaccato l'equazione di Laplace è quella che il letto si comporti come un fascio di capillari paralleli. Sarà necessario utilizzare un diametro equivalente, diverso da quello del capillare. È pressoché ovvio che nel letto impaccato non si possa vedere il menisco.

Se il liquido è newtoniano, è valida l'equazione di Hagen-Poiseuille per il flusso di un liquido in un capillare ai cui capi sia applicata una pressione:

$$v = \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{r_c^2 \Delta P}{8\mu h} \quad [1.5]$$

In questo caso ΔP è la somma delle pressioni idrostatica, idraulica e capillare. Combinando l'equazione di Hagen-Poiseuille con quella di Laplace e integrando, si ottiene la seguente relazione:

$$h^2 = \frac{r_c^2}{4\mu} \left[\frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r_c} - \Delta P_h \right] \quad [1.6]$$

La risalita capillare ha termine quando la pressione totale è zero vale a dire, praticamente, quando la pressione capillare eguaglia la somma quella idrostatica ed idraulica; si può ricavare l'altezza di equilibrio h_E come nell'espressione sotto riportata. Spesso il termine di pressione idrostatica (gravitazionale) può essere tralasciato.

$$h_E = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta_E}{\rho_L g r_c} - \frac{\Delta P_h}{\rho_L g} \quad [1.7]$$

In molti casi, quando si va a considerare l'altezza di equilibrio, anche l'angolo di contatto viene indicato come relativo "all'equilibrio" (θ_E).

1.2.3 Bagnabilità per Immersione

La bagnatura per immersione o *Immersional Wetting* consiste, per l'appunto, nell'immergere completamente un solido in un liquido. La tensione superficiale tra fase solida e gas è sostituita per intero da quella tra fase solida e liquida; in particolare l'interfaccia iniziale tra solido e gas viene trasformata in una pseudo-interfaccia tra solido e liquido attraverso l'espressione dell'energia libera di Gibbs di immersione.

$$\Delta G_{imm} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad [1.8]$$

Combinando le equazioni di Gibbs e di Young si ottiene l'espressione dell'entalpia di immersione.

$$\Delta H_{imm} = \Delta G_{imm} - \left(T \frac{\partial \Delta G_{imm}}{\partial T} \right) = T \gamma_{LV} \frac{\partial \cos \theta}{\partial T} - \left(\gamma_{LV} - T \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right) \cos \theta \quad [1.9]$$

L'entalpia ΔH è misurabile con tecniche micro-calorimetriche mentre la tensione superficiale è nota; una volta note queste è possibile ricavare l'angolo di contatto.

1.2.4 Bagnabilità per Condensazione o per Adsorbimento

La bagnabilità per condensazione riguarda l'adsorbimento del vapore nel solido. Quando un solido, inizialmente sottovuoto, è coperto con un film di liquido in equilibrio con il vapore saturo, la variazione di energia libera di Gibbs è:

$$\Delta G_{ads} = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad [1.10]$$

È presente nell'equazione γ_S , è la tensione superficiale del solo solido, diversa dalla tensione del solido in equilibrio col vapore. Infatti tale tensione, γ_{SV} è diminuita dal fatto che il solido è ricoperto con un sottile strato di liquido. Di tale diminuzione si tiene conto nell'equazione della Pressione di Spandimento per Equilibrio, in cui si considera che il vapore si comporti come un gas ideale:

$$\pi = \gamma_S - \gamma_{SV} = RT \int_0^{p_{v,e}} \Gamma \partial(\ln p_v) \quad [1.11]$$

Tale equazione è nota anche come equazione dell'adsorbimento di Gibbs, in cui p_v è la pressione di vapore $p_{v,e}$ è la pressione di vapore all'equilibrio e Γ è la concentrazione di vapore adsorbito all'interfaccia.

1.3 Metodi di misura dell'angolo di contatto

Per la misura sperimentale dell'angolo di contatto di un solido omogeneo, è possibile scegliere due direzioni: la misura diretta dell'angolo tramite microscopia, oppure metodi indiretti basati sulla misura delle forze in gioco nella bagnatura (es. metodo di Wilhelmy).

La cosa si complica andando ad eseguire la misura su materiali granulari per i quali, andando a cadere l'ipotesi di omogeneità, i metodi microscopici sono poco utilizzabili. Per questo ci si rivolge soprattutto a metodi indiretti.

I metodi indiretti sono divisi, a loro volta, in due famiglie: quelli basati su di una singola particella e quelli basati su un letto (bulk) di particelle.

1.3.1 Metodi Basati su singole particelle

1.3.1.1 Goccia sessile

Metodi moderni di digitalizzazione delle immagini hanno permesso di fotografare al microscopio particelle molto piccole. Una volta ottenute le immagini è possibile, con software molto diffusi, tracciare la tangente alla goccia e misurare l'angolo formato.

1.3.1.2 E.S.E.M. (Environmental Scanning Electron Microscopy)

Il metodo E.S.E.M. è una semplice Microscopia a Scansione Elettronica, che ha però il vantaggio di poter scansionare qualsiasi materiale, sia esso conduttore o meno, senza dover ricorrere ad un vuoto troppo elevato. Il campione può essere osservato in ambiente con pressione, temperatura e umidità controllata; modificando la pressione e ottenendo la condensazione del vapore è possibile valutare l'angolo delle goccioline d'acqua formate sulla superficie del solido.

1.3.1.3 A.F.M. (Atomic Force Microscopy)

È una tecnica di recente sviluppo, che permette di misurare l'angolo di contatto per particelle grandi fino a $5\mu\text{m}$ con grande precisione. Permette inoltre la misura di angolo di avanzamento e di recessione; purtroppo si può utilizzare solo con particelle sferiche e lisce.

1.3.1.4 Particella Flottante

Questo metodo è stato utilizzato in prima battuta da Neumann e Good (1979) ed è altresì noto come il metodo di profondità di immersione di una particella. L'idea è che una particella possa essere in equilibrio su di una superficie (come quella tra liquido e vapore): la forza di tensione superficiale deve eguagliare, in questo caso, la forza gravitazionale. L'equazione che lega le grandezze in gioco in questo metodo è:

$$\sin \vartheta \sin(\vartheta + \phi) + \frac{(\rho_L - \rho_V)gR^2}{6\gamma_{LV}} \times \left(4 \frac{\rho_S - \rho_V}{\rho_L - \rho_V} - (1 - \cos \phi)^2(2 + \cos \phi) - 3 \frac{z}{R} \sin^2 \phi \right) = 0$$

[1.12]

L'utilizzo di questa equazione richiede una notevole precisione, soprattutto nella misura dell'angolo di immersione, cosa alquanto difficile per particelle molto fini. Per le grandezze che riguardano l'equazione ci si riferisca all'immagine in Fig. 1.1.

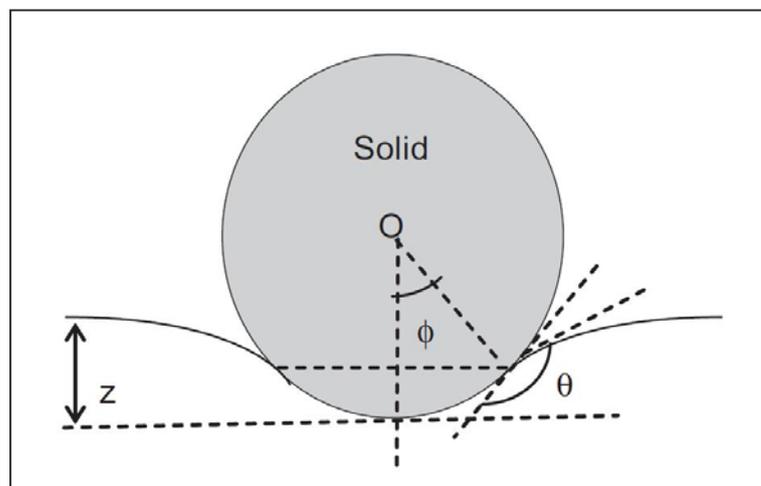


Fig. 1.3: Schema di una particella in immersione. Z è la differenza tra il pelo libero del liquido e la profondità raggiunta dalla particella.

Neumann e Good hanno proposto anche un metodo più rapido, noto come Cinetica di Affondamento delle Particelle, in cui un insieme di particelle viene sparso sulla superficie

del liquido e viene misurato il tempo dopo il quale affondano tutte. Il metodo è solamente qualitativo.

1.3.2 Metodi per letti di particelle

1.3.2.1 Mediante compresse di polvere

I metodi che utilizzano compresse di polvere sono molteplici, ma partono dall'assunto che polveri fini compresse possano comportarsi in modo più simile al solido omogeneo. A questo punto è possibile utilizzare tecniche già note come quella della goccia sessile o di Wilhelmy.

Non va tralasciato che utilizzando le compresse, si possono riscontrare alcuni problemi: *in primis*, la polvere potrebbe non rimanere compatta nella compressa, o potrebbe dissolversi nel liquido in cui viene a contatto; inoltre la porosità che continua ad esserci nella compressa lascia ampio margine ai fenomeni di imbibizione, in virtù dei quali l'angolo rilevato potrebbe non essere il reale angolo di contatto e avere quindi solo valore limitato e qualitativo.

Il metodo resta comunque ampiamente utilizzabile tramite alcuni accorgimenti tecnici: la compressa può essere saturata con il liquido che si utilizzerà per studiare la bagnabilità, per evitare l'imbibizione; il liquido può essere saturato con la polvere in esame, in modo da evitare la solubilizzazione; per poter relazionare l'angolo apparente con l'angolo di contatto reale sono state proposte alcune relazioni come quella di Kossen e Heertjes (1965):

$$(1 - \varepsilon) \cos \vartheta = \cos \vartheta' - \varepsilon \quad [1.13]$$

1.3.2.2 Metodo di Washburn

Il metodo di Washburn, che prende il nome dal suo ideatore, è uno dei numerosi metodi indiretti che vogliono determinare l'angolo di contatto studiando la risalita capillare lungo un letto di polvere. Il materiale granulare fine deve essere inserito all'interno di un cilindro porta campione (la forma cilindrica è quella che più permette di impaccare la polvere), il cui tappo sul fondo deve essere permeabile al liquido. Polvere, porta campione e relativo sostegno sono posizionati su di una bilancia che registra le variazioni di peso nel tempo. Il fondo del porta campione viene messo in contatto con la superficie del liquido e da tale momento inizia la risalita per capillarità. Considerando non influente

il peso del liquido, cosa vera nelle prime fasi della risalita capillare, è possibile risalire all'angolo di contatto:

$$\cos \vartheta = \frac{\mu}{c\rho_L^2\gamma_{LV}} \frac{m^2}{t} \quad [1.14]$$

Nell'equazione, oltre a tutte le grandezze caratteristiche del liquido, compare anche una costante geometrica c , tipica del sistema approntato e dipendente anche dalle caratteristiche del solido, che non è nota a priori. La presenza di due incognite rende necessario l'utilizzo di un liquido perfettamente bagnante, cioè tale per cui $\cos\theta=1$, che permetta il calcolo di c . Solitamente, per evitare che il liquido da testare restituisca coseni dell'angolo di contatto maggiori di uno, si esegue la prova con più liquidi e a quello più bagnante si attribuisce $\cos\theta=1$.

Dal momento che c è tipica del sistema, è necessario che la tecnica di impaccamento sia quanto mai riproducibile, altrimenti i dati ottenuti non sarebbero affidabili. Va anche aggiunto che il liquido bagnante dovrà essere newtoniano, giocando la viscosità un ruolo molto importante nella velocità di risalita (si riveda l'equazione di Hagen-Poiseuille [1.5]).

1.3.2.3 Metodo per Altezza di equilibrio

Invece di basarsi sulla pendenza della retta costruita ponendo in un grafico h^2/t contro t , come nel metodo di Washburn, si lascia che la risalita capillare arrivi ad un punto di equilibrio, dove la pressione capillare eguaglia la pressione idrostatica esercitata dal liquido risalito. Dall'altezza di equilibrio raggiunta dal fronte liquido è possibile risalire all'angolo di contatto tramite l'equazione:

$$h_e = \frac{\gamma_{LV} \cos \vartheta_e}{c} \rho_L g \quad [1.15]$$

Per la quale valgono le assunzioni del metodo di Washburn.

1.3.2.4 Immersione Microcalorimetrica

Viene misurato il calore assorbito o rilasciato nel mezzo liquido immergendo la polvere in esame, e determinando così l'angolo di contatto in modo indiretto. Dal momento che nell'equazione [9] è coinvolta la temperatura, l'angolo di contatto non può che essere determinato tramite una procedura iterativa in cui il calore di immersione è calcolato a

diverse temperature. Inoltre è da considerare che anche la tensione superficiale varia insieme con la temperatura; a tal proposito Briant e Cuiec (1971) hanno dimostrato che:

$$\frac{\gamma_{LV}}{\gamma_{LV} - T \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T}} = k \quad [1.16]$$

È possibile combinare le equazioni [9] e [16], ottenendo quell'equazione che permette il calcolo dell'angolo di contatto una volta nota la costante k (calcolata sempre da Briant e Cuiec per i liquidi di uso più comune):

$$\Delta H_{imm} = kT \frac{\partial \cos \vartheta}{\partial T} - \cos \vartheta \quad [1.17]$$

Se il parametro k non è noto, è possibile ricavare la tensione superficiale in funzione della temperatura attraverso una serie di esperimenti con il tensiometro. In Fig. 1.4 è riportato lo schema di un semplice micro calorimetro a bulbo di vetro, utilizzato per l'appunto, come tecnica micro calorimetrica.

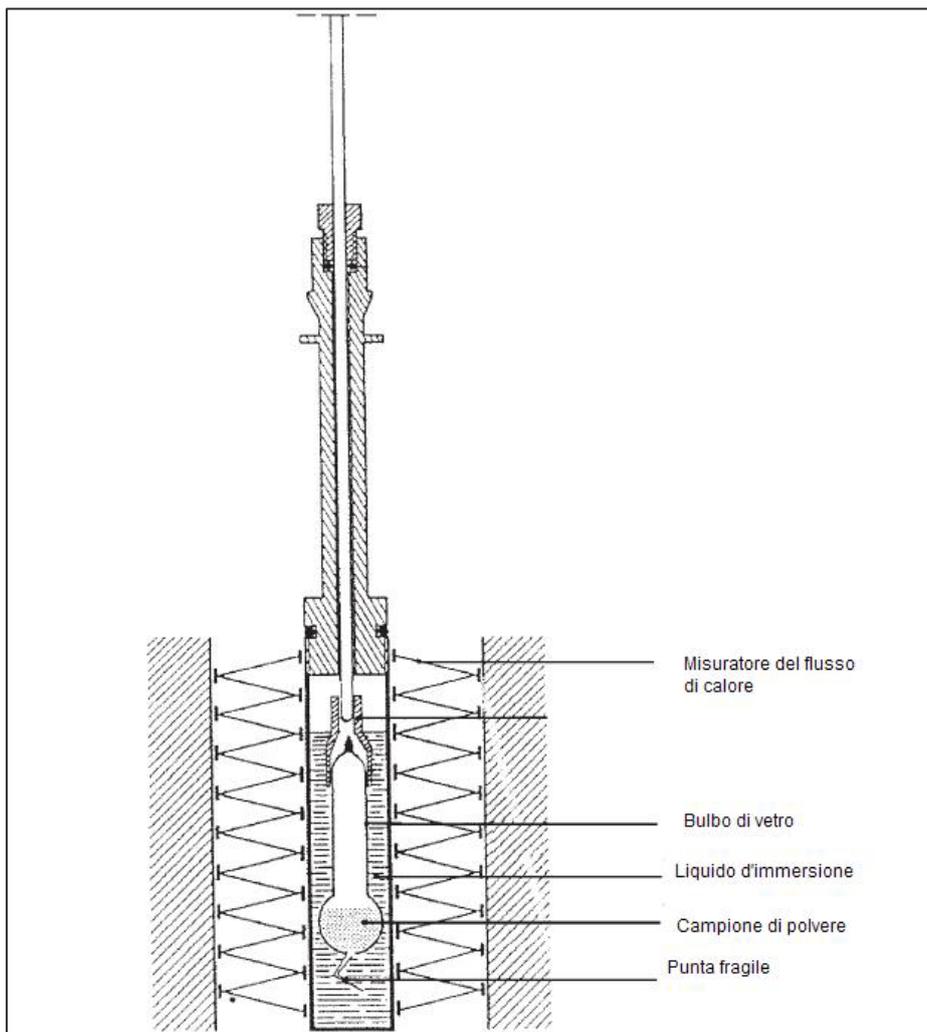


Fig. 1.4: Schema di un semplice micro calorimetro, da Lazghab et al. (2005)

1.3.2.5 Flottazione su Film Sottile

Il metodo di flottazione è un metodo qualitativo adatto a polveri fini idrofobiche. Consiste nel versare in modo sparso una certa quantità di polveri idrofobiche sulla superficie di un liquido utilizzando, nel corso di diverse prove, liquidi con tensione superficiale variabile. Tanto più piccolo sarà il valore della tensione superficiale, tanto più le particelle tenderanno a non galleggiare e ad affondare. Il metodo risulta di difficile applicazione per particelle con angoli di contatto inferiori a 50° o per particelle molto grandi o molto dense.

1.3.3 Metodi di adsorbimento per letti di particelle

Questi metodi fanno uso delle isoterme di adsorbimento per caratterizzare la bagnabilità di un solido granulare. Sebbene il calore di adsorbimento potrebbe essere legato all'angolo di contatto in modo analogo al calore di immersione, ciò di solito viene evitato: la tecnica dovrebbe essere talmente sensibile da rilevare le piccole variazioni di calore del sistema così come le piccole tensioni di vapore. Per questo come parametro viene utilizzata una pressione nota con il nome di *Equilibrium Spreading Pressure*. Questo parametro è determinato conducendo gli esperimenti di adsorbimento a diverse pressioni parziali e utilizzando i dati per integrare l'equazione di Gibbs tra $p/p_0=0$ e $p/p_0=1$.

Originariamente questi metodi erano molto lunghi, costosi in quantità di polveri e liquido, molto dipendenti dall'operatore. La creazione di diverse apparecchiature automatiche ha reso questi problemi marginali. Gli strumenti più noti sono:

- DVS (Dynamic Vapour Sorption) Analyzer;
- Autosorp;
- IGC (Inverse Gas Chromatography).

Di seguito sono riportati tutti i metodi finora citati (Tab. 1.1), con le loro principali funzionalità.

Tab 1.1: Review dei principali metodi per la determinazione della bagnabilità, da Lazghab et al. (2005)

		Costoso	Accurato	Quantitativo	Veloce	Operatore Qualificato	Riproducibile	Automatico	Dipende da operatore	Metodo Diretto	Campione grande	Limiti d'applicazione
Prove a singola particella	Gonio-metrico		✓		✓		✓		✓	✓		Per particelle grandi, lisce, sferiche
	Particella Flottante		✓		✓		✓			✓		Per particelle grandi, sferiche
	AFM	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓		Per particelle lisce, sferiche
	ESEM		✓		✓		✓			✓		Non adatto a particelle molto fini
	Microcal. per immersione	✓		✓		✓		✓	✓			Dipende dalla disponibilità di K del liquido
Prove su letti solidi di particelle	Flottazione su Film sottile		✓		✓		✓			✓		Non per particelle grandi o con $\theta < 50^\circ$
	Goccia sessile (o Wilhelmy)				✓					✓		Adatta a polveri compatibili
	Washburn	✓		✓		✓			✓		✓	Solo per fluidi newtoniani e $\theta < 90^\circ$
	Altezza d'equilibrio	✓		✓		✓			✓		✓	Valida solo per prove di breve durata
	DVS	✓	✓	✓			✓	✓				/
	AutoSorp	✓	✓	✓			✓	✓			✓	/
	GC Inversa	✓	✓	✓			✓	✓				

Capitolo 2

Bagnabilità per risalita capillare e parametri fisici per il suo calcolo

Lo studio delle forze che guidano la risalita capillare, non è argomento che riguarda semplicemente i principi dell'ingegneria chimica, né tantomeno è di interesse solamente per la determinazione di un angolo di contatto tra solido e liquido bagnante. Se da un lato infatti è molto utile per la determinazione di parametri fisici, come l'angolo di contatto (che indica la bagnabilità di un solido rispetto a un liquido), dall'altro ha una valenza anche in ambito prettamente produttivo. Attualmente oltre al consueto interesse dei dipartimenti di ingegneria chimica e, in particolare, di ingegneria mineraria, l'industria sfrutta le conoscenze in ambito di risalita capillare nell'estrazione di petrolio dove questo è misto al fango o al terreno. Un utilizzo frequente dell'angolo di contatto si ha nelle operazioni di mixing eterogeneo tra solido e liquido, frequentissime nell'industria, per il quale il "capillary wetting" è un metodo di determinazione più che valido. Non vanno dimenticati gli ambiti farmaceutico e alimentare, dove la bagnabilità dei solidi impatta direttamente su quelli che sono i meccanismi di nucleazione e accrescimento dei granuli.

I metodi di risalita capillare, devono il loro grande successo alla loro semplicità di esecuzione: essenzialmente sono necessari solo un contenitore del campione granulare e una piccola riserva di liquido.

Di questa famiglia di tecniche, merita sicuramente molta attenzione il "capofamiglia", vale a dire il metodo di Washburn, ormai comunemente utilizzato e a partire dal quale la ricerca si è mossa molto applicando di volta in volta delle modifiche al fine di migliorarlo a partire dal 1921, anno in cui il metodo è stato messo a punto.

2.1 Metodi Statici

I metodi statici fanno sempre parte della famiglia del *capillary wetting* (a volte citata come *capillary suction techniques*); ma mentre nei dinamici si inferisce l'angolo di contatto da un esperimento in cui viene registrato l'aumento di peso dovuto alla colonna di liquido risalito lungo il letto di polvere, negli statici si attende che la pressione idrostatica esercitata dal liquido risalito sia in equilibrio con la pressione capillare. Il punto di partenza per il modello fisico sul quale si basano i metodi statici è sempre l'equazione di Laplace:

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\gamma_{LV} \cos \vartheta}{D_{eff}} \quad [2.1]$$

Ora nell'equazione che viene usata nelle prove sperimentali, la pressione capillare, che contiene esplicitamente l'angolo di contatto, è eguagliata ad un termine di pressione idrostatica che esprime il peso del liquido bagnante che risale il campione, secondo la [2.2]. Isolando l'angolo di contatto si vede come questo sia espresso in funzione di variabili quali la porosità (ε), il diametro delle particelle (d_p , o d_{SV}), la tensione superficiale del liquido (γ_{LV}):

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\gamma_{LV} \cos \vartheta}{D_{eff}} = h_{\infty} \rho_L g \quad [2.2]$$

$$\Delta P_{cap} = h_{\infty} \rho_L g = \frac{3}{d_p \varnothing} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \gamma_{LV} \cos \vartheta \quad [2.3]$$

In realtà si può notare che ciò che più conta nella descrizione del sistema è la superficie specifica delle particelle, perché è la tensione del liquido che aderisce alla superficie del solido a guidare la risalita capillare. Nell'equazione [2.3] la superficie specifica è espressa dal termine $3/(d_p \varnothing)$, che è la superficie specifica di una particella sferica corretta mediante il termine di sfericità.

La determinazione della superficie specifica è molto difficoltosa proprio per la sua relazione con il diametro particellare. Dunque risulta necessario utilizzare un diametro medio, che si può ricavare da una PSD (*Particle Size Distribution*) più o meno ampia. A loro volta anche le distribuzioni possono essere fatte su basi diverse (numerale, superficiale, volumetrica o ponderale) e i valori medi possono essere i più svariati (media aritmetica, geometrica, armonica).

Come si può evincere semplicemente dall'equazione [2.3], i metodi statici come questo hanno un difetto: per particelle molto piccole (es: 50 micron) la colonna di liquido

potrebbe raggiungere altezze anche molto elevate (es: 1m), e non è detto che per un esperimento di questo tipo ci si impieghi poco tempo.

2.2 Metodo di Washburn

Il metodo di Washburn è un metodo dinamico. Prende spunto dallo studio di Bell e Cameron, che già avevano notato la linearità del quadrato della lunghezza di penetrazione di un liquido in un capillare rispetto al tempo. Edward W. Washburn, dopo un'analisi teorica, ha coinvolto l'equazione di Poiseuille, riguardante il moto di un fluido attraverso un capillare, e la ben nota equazione di Laplace con la pressione capillare.

$$\frac{dl}{dt} = \frac{D_{tubo} \gamma}{\eta} \frac{\cos \vartheta}{8} \quad [2.4]$$

$$\frac{l^2}{t} = \frac{D_{tubo} \gamma}{4} \frac{\cos \vartheta}{\eta} \quad [2.5]$$

Mettendo a grafico la lunghezza di penetrazione, che in seguito verrà chiamata semplicemente altezza di risalita, e il tempo si ottiene dunque una linea retta, la cui pendenza è determinata dalle proprietà della polvere, dalla geometria (cioè il diametro) dei capillari e del tubo, dalle proprietà del liquido (tensione superficiale e viscosità) e dalle interazioni liquido-solido (espresse dall'angolo di contatto θ).

Date le numerose difficoltà di seguire nel tempo l'altezza di risalita del liquido, è stata implementata una tecnica che prevede di posizionare il campione di polvere e il relativo sostegno su di una bilancia in modo da poterne registrare l'aumento di peso.

Naturalmente è possibile collegare l'altezza di risalita del liquido con il peso dello stesso, tramite la seguente equazione che, gioco forza, dovrà contenere la geometria del sistema, cioè la porosità e il diametro del campione:

$$M = \frac{\pi D_{tubo}^2 l \rho_L}{4} \quad [2.6]$$

$$\frac{M^2}{t} = \frac{\pi^2 D_{tubo}^5 \rho_L^2 \gamma}{64 \eta} \cos \vartheta = C_w \frac{\rho_L^2 \gamma}{\eta} \cos \vartheta \quad [2.7]$$

2.3 Il problema dell'equazione di Washburn

Nell'equazione di Washburn appaiono una serie di termini che vengono raccolti in una costante C_w che dipende in modo specifico dalla geometria del sistema. Con il termine di geometria del sistema si intendono le dimensioni del letto impaccato e la forma e le dimensioni delle particelle e dei pori che lo costituiscono. A partire da Washburn, che ha suggerito questo “modus operandi”, e proseguendo attraverso decine d'anni di studi sulla risalita capillare, per trovare il valore di C_w si utilizza un liquido perfettamente bagnante (*perfectly wetting liquid*): si considera che un liquido del genere abbia un angolo di contatto pari a zero, e che quindi $\cos\theta$ valga 1, eliminando una variabile dall'equazione.

Dunque il metodo di Washburn, consta semplicemente di 2 esperimenti, di cui uno fatto con il liquido perfettamente bagnante per determinare la costante C_w , purchè sia garantita la stessa geometria tra le prove. A questo punto sorge un problema, già evidenziato nella tesi di Santato (2010), cioè l'inesistenza di un liquido che possa considerarsi perfettamente bagnante.

Nella sperimentazione di Santato (Santato, 2010), l'oggetto di studio erano polveri metalliche fornite dall'azienda Trafilerie di Cittadella – Fileur. L'utilizzo di un composto come il n-eptano, indicato dalla letteratura come il liquido perfettamente bagnante per eccellenza, evidenziava in realtà che tenendolo come riferimento si ottenevano coseni dall'angolo di contatto superiori a uno e che quindi esistevano nella realtà dei liquidi che, nel caso specifico, erano molto più bagnabili dell'alcano..

La realtà dei fatti mostra che il liquido perfettamente bagnante non esiste; a conferma di questo anche Lazghab et al. (2005) mettono a nudo come spesso, nel metodo di Washburn, le prove vengono eseguite con una serie di liquidi, di cui quello che si dimostra essere il “più” bagnante viene considerato quello “perfettamente” bagnante (viene posto $\cos\theta$ pari a uno). Viene dunque commesso un errore grossolano, sia per una evidente incongruenza con la realtà, sia perché basato unicamente sulla sensibilità di chi esegue la prova.

2.4 Variazioni del metodo di Washburn

Essendo stato proposto nel 1921, è piuttosto scontato che in più occasioni si sia tentato di applicare dei miglioramenti al metodo di Washburn. È importante osservarne alcuni, che offrono spunti molto interessanti soprattutto perché ciascuno dei tentativi, a suo modo, si focalizza su di un aspetto particolare.

2.4.1 Precisazioni di Carman

Il metodo di Washburn, così come inteso nei paragrafi precedenti, si sostiene su tre ipotesi forti:

- Il letto impaccato deve poter essere riproducibile o, più precisamente, deve essere riproducibile la sua geometria.
- L'interfaccia tripla tra solido-liquido-aria in un letto impaccato di polvere è la stessa di quella di un capillare.
- L'andamento parabolico del flusso di liquido secondo l'equazione di Poiseuille sia uguale nei complessi pori del letto impaccato così come nel capillare dritto.

Carman (1956) ha messo in evidenza come sia possibile riscrivere le equazioni di Laplace, ma soprattutto quella di Poiseuille in termini di raggio idraulico medio:

$$v^* = \frac{D_{tubo}^2 \Delta P}{32\eta l^*} = \frac{m^2 \Delta P}{2\eta l^*} \quad [2.8]$$

A questo punto Carman ha anche considerato che il fascio di tubi capillari di un letto poroso è sicuramente più lungo di un capillare; di conseguenza la velocità con cui avviene il flusso è maggiore di quella osservata, che è solo una velocità apparente. Sostituendo il 2 a denominatore con un fattore di forma k_0 , e considerando la presenza di una certa tortuosità ($\tau = l^*/l$) e di una velocità reale ($v = v^* \varepsilon/\tau$):

$$v = \frac{m^2 \varepsilon \Delta P}{k_0 \eta \tau^2 l} = \frac{m^2 \varepsilon}{h_k \eta l} \quad [2.9]$$

Nella [26] il fattore di forma e la tortuosità sono stati raggruppati in quella che è nota come la costante di Kozeny; quest'ultima ha il compito di collegare la complessa geometria dei pori del letto con il capillare cilindrico usato nella derivazione dell'equazione di Washburn. Se ora ci si focalizza sulla portata volumetrica $q = \Omega v$ è possibile riscrivere la [2.9]:

$$q = \frac{m^2 \varepsilon \Omega \Delta P}{h_k \eta l} \quad [2.10]$$

Questa, se integrata, risulta molto simile ad un'equazione di Washburn:

$$\frac{l^2}{t} = \frac{2m^2 \varepsilon \Delta P}{h_k \eta} \quad [2.11]$$

È possibile sostituire il termine di pressione grazie all'equazione di Laplace [2.1] e utilizzando la definizione di raggio idraulico medio e la formulazione con la massa di liquido risalito nel letto, si ottiene:

$$\frac{M^2}{t} = \frac{\varepsilon^4}{1-\varepsilon} \frac{d_P \Omega^2}{3h_k} \frac{\rho_L^2 \gamma_{LV} \cos \vartheta}{\eta} \quad [2.12]$$

In quest'ultima equazione si può ritrovare ancora la costante geometrica C_w , corretta però secondo Carman:

$$C_w = \frac{\varepsilon^4}{1-\varepsilon} \frac{d_P \Omega^2}{h_k} \quad [2.13]$$

Sia ora B il coefficiente di permeabilità del letto e $h_w = 2/h_k$ la costante geometrica di Carman-Kozeny; è possibile riscrivere la C_w definitiva come:

$$C_w = \sqrt{\frac{B\varepsilon^5}{h_k}} 2\Omega^2 = h_w \Omega^2 \sqrt{B\varepsilon^5} \quad [2.14]$$

dove B è definita come:

$$B = \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \frac{d_p^2}{36h_k} \quad [2.15]$$

L'utilizzo di h_w è assimilabile a quello di h_k , che Kozeny aveva proposto per i suoi studi sulla permeabilità ai gas. h_w vuole essere una correzione fatta per i letti di particelle che tenga conto della complessità dei capillari e della natura "cellulare" dei letti impaccati.

2.4.2 Metodo di Tamy

Nel tentativo di conciliare un metodo semplice come quello di Washburn con la completezza data dal poter ricavare informazioni sull'energia libera del fenomeno bagnatura, è nato il metodo proposto da Tamy et al. (1987), testato su polveri di carbone.

Una volta ottenuta l'espressione classica dell'equazione di Washburn, il problema di base è sempre quello di determinare la costante geometrica c . Tamy evita il tranello di utilizzare un liquido perfettamente bagnante, e similmente evita di determinare la superficie specifica delle particelle tramite una porosimetria a mercurio. Il mercurio infatti non ha il potere di penetrare i pori superficiali del particolato, in quanto bagna in genere con un angolo di contatto compreso tra i 130° e i 140°, e ha quindi bisogno dell'applicazione di una sovrappressione per poter entrare in pieno contatto con le particelle.

Tampy utilizza come raggio da inserire nell'equazione di Laplace il raggio idraulico medio così come descritto da Bird, Stewart e Lightfoot, ottenendo una relazione con diametro delle particelle e porosità del letto. Viene inoltre messo in conto che i canali formati nel letto non siano tutti paralleli: questo equivale a introdurre un concetto di tortuosità, che Bird suggerisce di conteggiare con un fattore $\tau=25/12$. Infine, dal momento che Tampy mantiene come incognita anche la dimensione delle particelle, si aggiunge un'altra equazione in cui c'è una pressione esercitata esternamente; il sistema di due equazioni in due incognite è risolvibile:

$$\frac{h^2}{t} = \frac{(d_p \varepsilon \phi)^2}{(1-\varepsilon)^2} \left(\frac{6(1-\varepsilon)\Delta G}{d_p \varepsilon \phi} \right) \quad [2.16]$$

$$\frac{h^2}{t} = \frac{(d_p \varepsilon \phi)^2}{(1-\varepsilon)^2} \left(\frac{6(1-\varepsilon)\Delta G}{d_p \varepsilon \phi} - \Delta P_e \right) \quad [2.17]$$

dove ΔG è il prodotto tra la tensione superficiale e il coseno dell'angolo di contatto.

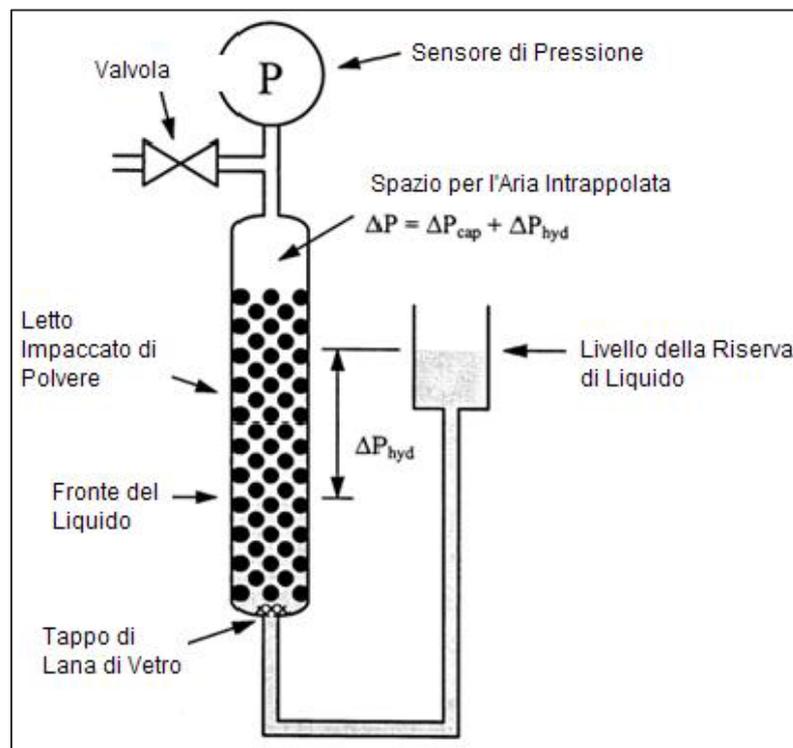


Fig. 2.1: Schema dello strumento-tipo utilizzato nella sperimentazione di Tampy

2.4.3 Metodo di Iveson

Lo studio di bagnabilità di polveri di ferro australiane ha condotto Iveson et al. (2000) a ricavare l'angolo di contatto non tanto dalla quantità (metodo all'equilibrio) o dalla velocità (Washburn) con cui il liquido risale il letto di polvere, quanto con la pressione esercitata dall'aria rimasta intrappolata dal fronte liquido. Viene trascurata qualsiasi pressione idrostatica esercitata dalla colonna di liquido.

Per eseguire l'esperimento come nelle intenzioni di Iveson è stata necessaria una modifica dell'apparato sperimentale, che ha i suoi punti focali nell'aggiunta di un rilevatore di pressione e di un tappo alla base del campione che sostenga il letto di polvere rendendo facile la bagnatura.

Anche il modello proposto da Iveson origina dalla ben nota equazione di Laplace, sotto riportata, in cui il raggio effettivo dei pori è definito come segue:

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\gamma \cos \vartheta}{r_{eff}} \quad [2.18]$$

$$r_{eff} = \frac{2(1-\varepsilon)}{a_S \varepsilon \rho} \quad [2.19]$$

La determinazione dell'area specifica delle particelle è considerata critica in tale modello. Dal momento che non si è in grado di determinarla con precisione, anche in questo caso si ricorre ad un liquido di riferimento perfettamente bagnante. L'angolo di contatto è determinato secondo la seguente relazione, dove il pedice 1 segnala il valore ottenuto con il liquido di riferimento (cicloesano, $\gamma=25,5$ mN/m) e 2 il valore con il liquido da testare:

$$\vartheta = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_2 \Delta P_1 (1-\varepsilon_1) \varepsilon_2}{\gamma_1 \Delta P_2 (1-\varepsilon_2) \varepsilon_1} \right) \quad [2.20]$$

È da notare che per il liquido di riferimento non viene mai posto che il $\cos \theta$ sia pari a 1, quindi non è imposta la perfetta bagnatura. Tuttavia resta la scomodità di utilizzare un liquido che debba avere la proprietà di essere un buon bagnatore in modo del tutto generico. È criticabile anche l'esclusione del contributo della pressione idraulica.

L'esperienza di Iveson mostra risultati più accurati, cioè più simili tra loro, per polveri che restituiscono angoli di contatto compresi tra 45° e 90° . All'abbassarsi del valore dell'angolo (20° - 30°) invece l'accuratezza diminuisce notevolmente.

2.4.4 Porosità

Come già evidenziato da Iveson, se il contenitore del particolato è trasparente, si può osservare che il liquido non riempie completamente tutti i canali del letto; in particolare questo è visibile vicino alle pareti, dove si presume che l'impaccamento sia minore (la parete è indeformabile). L'argomento è stato approfondito da Hapgood et al. (2002) che ha esposto una interessante teoria sulla porosità dei letti scarsamente impaccati, o *loosely packed powder beds*, basata sulla distinzione tra micro- e macro-vuoti.

I letti di particelle non possono essere considerati semplicemente una serie di tubi capillari paralleli, cosa che si considera comunemente con l'approccio di Kozeny. Secondo Kozeny (come riportato da Bird et al. in *Transport Phenomena*), il raggio effettivo di un poro è ricavabile dall'espressione:

$$r_{poro} = \frac{2\varepsilon}{(1-\varepsilon)S_0\rho_s} \quad [2.21]$$

È possibile dunque scrivere il raggio di un poro conoscendo la superficie specifica delle particelle e la loro densità intrinseca, purché sia valida l'ipotesi che il letto sia impaccato bene e in modo omogeneo e regolare.

Alternativa all'ipotesi di regolarità dell'impaccamento è quella di considerare le particelle come quasi-sferiche, la cui dimensione caratteristica può essere espressa con il diametro equivalente di una sfera che ha lo stesso rapporto superficie/volume della particella. Tale diametro è noto come d_{32} ed è accompagnato da un fattore correttivo di forma:

$$r_{pore} = \frac{\phi d_{32}}{3} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \quad [2.22]$$

Poca rilevanza ha un terzo metodo, che modella la struttura del poro come un fascio di capillari cilindrici con raggi che variano lungo il letto, poiché di difficile applicazione.

Hapgood mette in evidenza come la risalita capillare dipenda da tensione superficiale del liquido, angolo di contatto solido-liquido e raggio dei pori del letto. All'allargarsi del raggio del poro, infatti, è possibile rilevare come la risalita capillare rallenti e il menisco riduca il suo raggio di curvatura; se il raggio del poro aumenta in modo molto marcato (es. raddoppia) può dare origine ad una interruzione della risalita capillare. In pratica: il poro più "grande" viene considerato nella media del raggio capillare classico secondo Kozeny ma in realtà non partecipa al fenomeno.

Per questo il modello va a considerare una porosità effettiva: viene assunto che se la densità del letto è la densità battuta, considerata la massima ottenibile, non siano presenti i macrovuoti. La porosità dei macrovuoti presenti in un letto si può pensare come la porosità del letto a cui va sottratta la porosità massima, quella battuta, situazione in cui i macrovuoti non ci sono:

$$\varepsilon_{macrovuoti} = \varepsilon - \varepsilon_{battuta} \quad [2.23]$$

La porosità effettiva del letto sarà invece la differenza tra il massimo ottenibile, la battuta, meno il contributo dei macrovuoti:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{battuta}(1 - \varepsilon_{macrovuoti}) = \varepsilon_{battuta}(1 - \varepsilon + \varepsilon_{battuta}) \quad [2.24]$$

Quest'ultima espressione può essere usata all'interno della definizione del raggio del poro e quindi nell'equazione di Washburn o simili.

2.4.5 Diametro delle particelle

Da sempre un problema dello studio sul granulare è riuscire a definire una grandezza che sia indicativa della dimensione di un insieme di particelle. Queste, sicuramente, non hanno tutte la stessa dimensione ma presentano sempre una PSD (*Particle Size Distribution*). Come visto in precedenza il metodo di Tamy ha il diametro medio delle particelle come incognita di una delle due equazioni; altre tecniche come la Washburn presuppongono che questo valore sia noto.

La questione è molto rilevante dal momento che in letteratura sono definite quattro distribuzioni granulometriche (numerale, superficiale, volumetrica e ponderale) e anche più diametri medi (media aritmetica, geometrica e armonica, solo per citarne tre). È comunemente riconosciuto che la pressione che guida la risalita capillare agisce sulla superficie delle particelle lambite dal liquido in risalita; per dirla in parole più semplici, non ha nessuna importanza ai fini della pressione capillare tutto il tratto già bagnato dal liquido, ma solo la superficie che viene istantaneamente bagnata in cima.

Per questo, a partire da Hapgood (2002), si è pensato di utilizzare come diametro di riferimento il d_{32} , ovvero il diametro della sfera che ha lo stesso rapporto

superficie/volume delle particelle. La scelta tuttavia può essere diversa da quella comunemente accettata.

Per una più approfondita trattazione si rinvia al Capitolo 3 e al Capitolo 4, in cui vengono chiarite le modalità per il calcolo del diametro medio di una frazione di particelle e la scelta di quello più adatto.

2.4.6 Tortuosità

Le migliorie nell'utilizzo di qualsiasi metodo che sfrutti la risalita capillare non possono tralasciare quella che è l'ipotesi più forte fatta sul letto impaccato, cioè che si comporti come un fascio di pori con diametro equivalente costante e che siano paralleli.

Esiste un parametro particolare che vuole definire la diversa lunghezza di un poro reale rispetto a quello ideale e perpendicolare alla sezione del letto; tale parametro è noto come Tortuosità ed è quasi sempre indicato con τ . Anche volendo trattare questo fenomeno con più attenzione, resta comunque necessario formulare delle ipotesi. La più nota è senza dubbio quella di Carman (1956), che definisce la tortuosità nel seguente modo:

$$\tau = \frac{l_{eff}}{l} \quad [2.25]$$

Viene quindi utilizzata all'interno dell'equazione di Poiseuille, dove viene utilizzata, oltre alla lunghezza effettiva dei pori tramite la tortuosità, anche una velocità effettiva:

$$v = v_{eff} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad [2.26]$$

A questo punto va scelto un valore per τ ; sempre Carman suggerisce 25/12. Chiaramente il valore di tortuosità non può che essere superiore a uno.

Tecnica alternativa per la determinazione della tortuosità viene suggerita da Innocentini et al. (2009): si tratta di effettuare una misura sperimentale con una sorta di porosimetro. Una quantità di liquido è sormontata da un volume di aria satura e quindi da un letto impaccato; il tutto è all'interno di un contenitore, di cui il letto impaccato fa da "coperchio", e posto su di una bilancia elettronica. Tramite la legge di Fick sul flusso di specie chimica è possibile risalire al coefficiente di diffusione effettivo che si ha lungo il letto poroso. La relazione che viene proposta è la seguente:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB} \quad [2.27]$$

L'idea può risultare abbastanza sensata ma, per l'ennesima volta, va considerato che il letto impaccato conservi la forma dei pori in più prove diverse, cosa che non è sempre certa.

Capitolo 3

Materiali e Metodi utilizzati nella Sperimentazione

Nel presente capitolo è descritto l'apparato sperimentale utilizzato per eseguire le prove. L'apparato principale è quello che, per la determinazione dell'angolo di contatto, sfrutta la risalita capillare; in parallelo si è osservato l'angolo di contatto ottenuto da una prova per spandimento, in modo da avere un valore di confronto. Il primo metodo è di tipo quantitativo, mentre il secondo è qualitativo.

3.1 Strumentazione Principale

I metodi per determinare l'angolo di contatto, anche considerando la sola famiglia di quelli per risalita capillare, sono molteplici e sfruttano proprietà fisiche diverse. Nessuno dei metodi noti si è imposto con particolare forza presso la comunità scientifica, dal momento che si usa quello più adatto alla situazione o al campione da analizzare. Per tale motivo non esiste uno strumento da laboratorio in grado di restituire la grandezza che cerchiamo al pari di altri strumenti di analisi (es: Gas Cromatografo, Viscosimetro, ecc.)

Il prototipo di strumento pensato per la prova che viene eseguita all'interno della presente tesi prende spunto dal sistema già implementato per Washburn. Essenzialmente è necessario che abbia le seguenti parti:

- sistema porta-campione;
- sistema di sospensione del porta campione;
- contenitore del liquido bagnante;
- sistema di rilevamento e trasmissione della pressione;
- corrette guarnizioni.

3.1.1 Sistema porta campione

Come contenitore si utilizza solitamente un cilindro, di cui è molto importante il fondo, il quale deve permettere al liquido di risalire senza far cadere il materiale granulare (non è tanto importante la perdita di peso, quanto la variazione nell'impaccamento). Nel metodo di Washburn classico, dovendo valutare l'aumento di peso del campione per via del liquido risalito, non è per nulla importante che il contenitore sia trasparente: per questo è possibile utilizzare un cilindro in alluminio.

Nel nostro caso, per poter evidenziare più fenomeni, si è pensato di ricorrere a dei cilindri in plastica trasparente: sono stati scelti i cilindri di siringhe ad uso medico. A queste sono stati tolti gli aghi, mentre sono state conservate le alette dell'impugnatura, essenziali all'incastro nel sistema di sospensione. Per poter ampliare lo studio si sono utilizzate 3 siringhe, le cui misure vengono riportate nella tabella sottostante:

Tabella 3.1: misure delle siringhe portacampione

	Altezza [mm]	Diametro [mm]	Materiale
Siringa 1 (piccola)	56,5	9,8	HDPE
Siringa 2 (standard)	66,2	12,5	HDPE
Siringa 3 (grande)	86,0	20,8	HDPE

Il fondo è costituito da una rete metallica a maglia fine: nell'interno del cilindro viene applicato un disco di carta da filtro permeabile all'acqua (filtri quantitativi Sartorius-Stedim 388 – Black Label, $\varnothing=125$ mm $\rho=84$ g/m²). Il sistema è ottimale per quanto riguarda il sostenimento delle polveri; necessita di qualche minuto di tempo, se non di qualche aiuto, nella fase di imbibizione della carta da filtro, che può risultare ostica a causa di un piccolo tappo d'aria che si forma a ridosso della maglia metallica.

3.1.2 Sostegno

La parte comunemente detta di sostegno svolge una doppia funzione: permette innanzitutto di mantenere sospeso il cilindro porta-campione nel modo desiderato; in

seconda battuta assicura che l'aria esca da un unico punto e non vi siano fuoriuscite indesiderate.

Tale sistema, come si può vedere nella figura sottostante, è costituito da 2 placche quadrate realizzate in Nylon6. Entrambe le placchette presentano 4 fori agli angoli, nei quali passano 4 viti che permettono di stringere le placche tra loro.

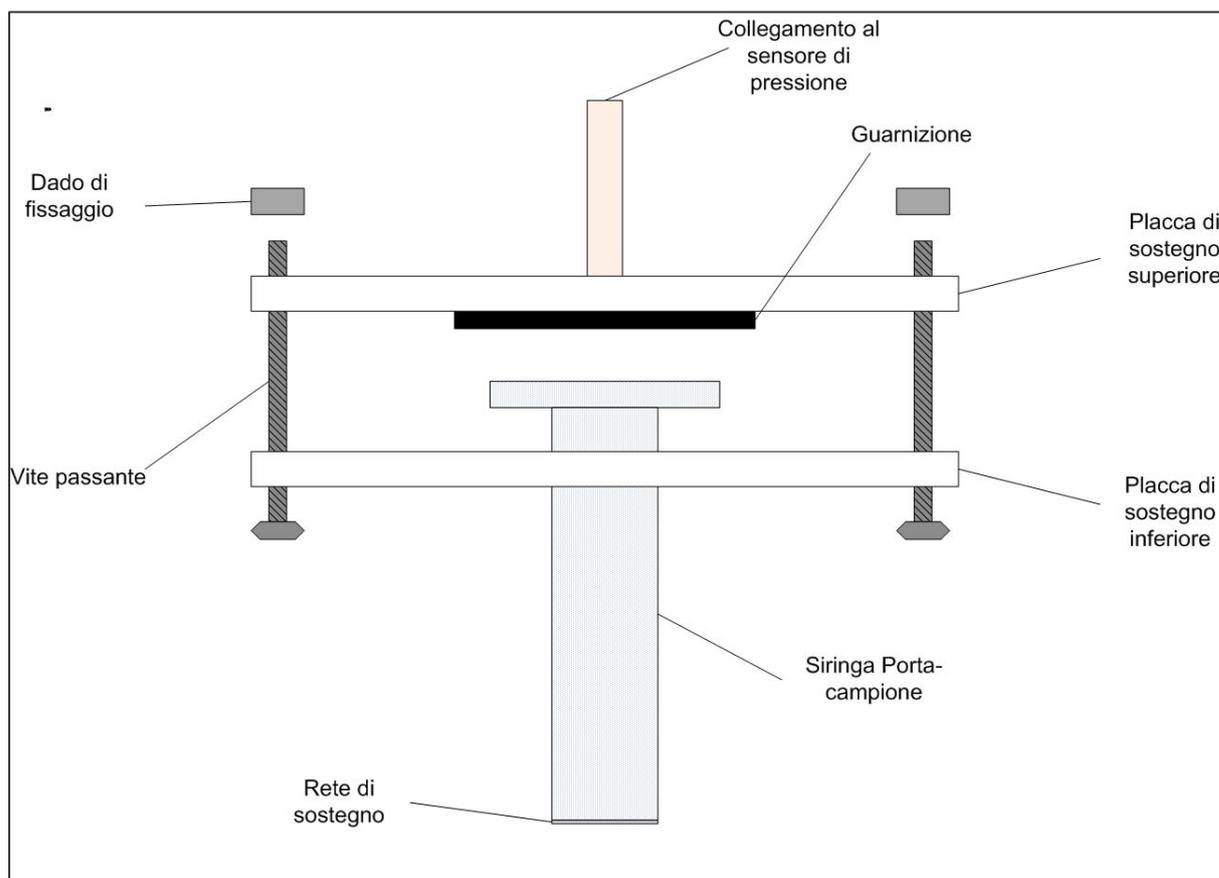


Fig 3.1: Portacampione e placche di fissaggio

Ora, nella placca superiore è presente un foro centrale nel quale è inserito un tubicino che collega il sistema al sensore di pressione. Nel lato inferiore della stessa c'è una guarnizione in gomma che andrà ad appoggiare sull'impugnatura della siringa.

Nella placca inferiore (di cui sono disponibili più versioni) è invece presente un foro centrale che permette di infilare la siringa. Il foro è stato praticato con una certa precisione e non permette movimenti laterali del porta-campione.

Il sistema costituito dalle due placche e dal porta-campione è mantenuto sospeso da due staffe ad angolo retto.

3.1.3 Sensore di Pressione

Per verificare l'ammontare della pressione esercitata dall'aria compressa a causa della risalita capillare del liquido, si è utilizzato un sensore differenziale di pressione. In alternativa a questo si sarebbe potuto ricavare tale pressione da misure indirette di peso (campione asciutto, campione bagnato, ecc.): tale soluzione è stata scartata per l'aumento dell'errore globale che va a ricadere sul valore della pressione.

Il sensore è in realtà una cella differenziale di pressione. Presenta due uscite, una collegata al campione in analisi e l'altra all'atmosfera e fornisce come voltaggio la differenza tra queste. Nella tabella sottostante sono riportate le caratteristiche tecniche della cella differenziale:

Tabella 4.2: *Caratteristiche tecniche dichiarate della cella differenziale di pressione*

Modello	Honeywell 142PC01D			
	Minimo	Tipico	Massimo	Unità di misura
Input Voltaggio	7.00	8.00	16.00	V (CC)
Input Corrente	-	8.00	20.00	mA
Output Corrente	-	-	10.00	mA
Output Voltaggio a P Minima	0.95	1.00	1.05	V
Output Voltaggio a P Massima	5.95	6.00	6.05	V
Span	4.95	5.00	5.05	V
Pressione corrispondente	0	-	1	Psi
Temperatura di utilizzo	- 40	-	85	°C

Nonostante i dati tecnici di riferimento è stato necessario costruire la retta di taratura, sia per verificare la linearità tra pressione e dati di voltaggio restituiti dallo strumento, sia per valutare lo zero dello strumento.

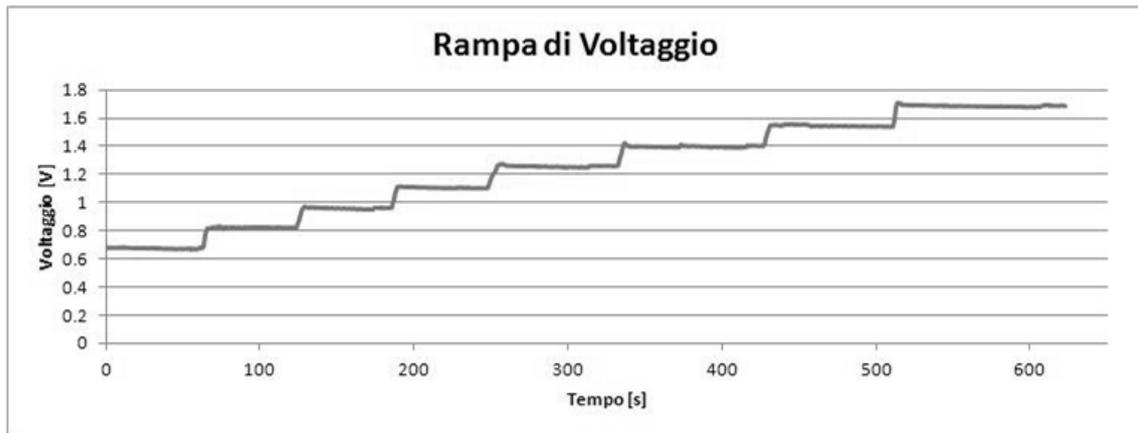


Fig. 3.2: Rampa con plateau a 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 mmH₂O

La retta di taratura è stata costruita alimentando in parallelo un manometro ad acqua e la cella differenziale con uno stantuffo e mantenendo la pressione per circa 30s. I valori registrati nei plateau che si vedono in Fig. 4.2 vengono mediati e il valore medio aritmetico è riportato a grafico contro i mm di colonna d'acqua che sono stati esercitati. Si ottiene la retta di taratura riportata in Fig. 3.3.

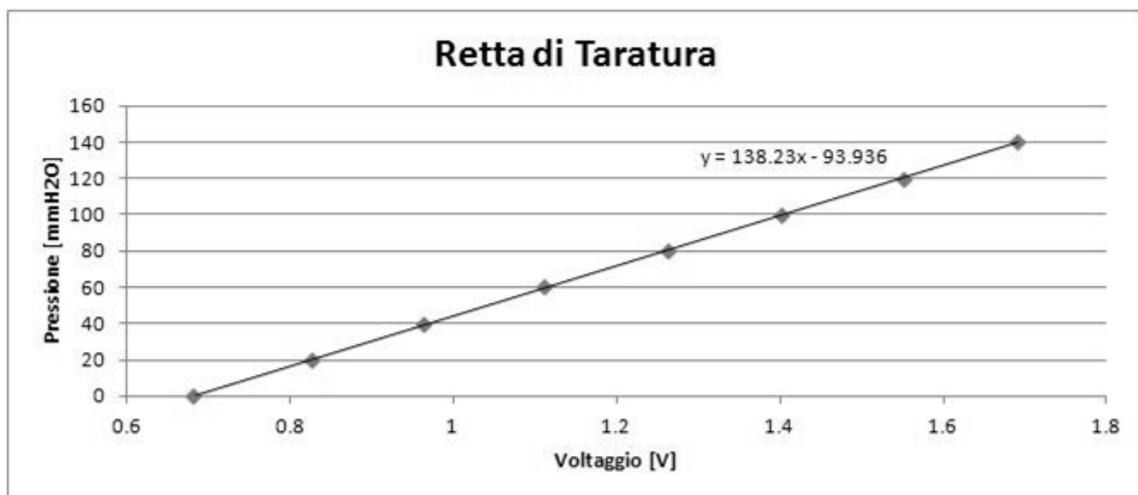


Fig. 3.3: Retta di taratura del sensore di pressione Honeywell 142PC01D

L'equazione della retta di taratura ottenuta è:

$$Pressione[mmH_2O] = 138,23 \times Voltaggio[V] - 93,936 \quad [3.1]$$

La relativa devianza vale $\sigma^2=0,9999$

3.1.4 Data Logger e Software

Per poter raccogliere al computer i dati ottenuti dal sensore differenziale di pressione in possesso è stato necessario servirsi di un Data Logger. Questo apparecchio permette al segnale elettrico di essere letto dal computer; attraverso un opportuno software, fornito insieme al logger, è possibile visualizzare in diretta i volt rilevati dal sensore, registrarli e salvarli in un foglio di calcolo.

Viene utilizzato il Data Logger USB-1208FS di Measurement Computing, da 8 entrate indipendenti e che restituisce al computer un segnale da 12bit. Per utilizzare tale strumento, il software è TracerDAQ, edito sempre da Measurement Computer.

3.2 Altra Strumentazione

3.2.1 Componenti ausiliarie per le prove di risalita capillare

Fanno parte del sistema di misurazioni anche altre componenti, atte perlopiù a permettere il corretto funzionamento della sperimentazione. Vanno dunque citati:

- Alimentatore da laboratorio: converte la corrente normale di rete (220V~) in una alimentazione da 8V in corrente continua necessari al funzionamento della cella differenziale di pressione).
- Piatto di Vetro ($\varnothing=15\text{cm}$): contiene il liquido scelto per effettuare le prove di bagnatura. Il diametro, molto più largo rispetto al cilindro della siringa porta-campione, serve a evitare eventuali effetti parete sulla superficie del liquido (e quindi sulla tensione superficiale).
- Carrello verticale: è una piattaforma che permette di sollevare il piatto con il liquido bagnante fino a che il liquido non lambisce il fondo del porta-campione.
- Bilancia Radwag PS3500/D/2.
- Vibrovaglio Retsch: utilizzato per ottenere più frazioni di polvere con diametri ravvicinati; la vagliatura dura 10' con vibrazioni di 1,5 mm/g.

3.2.2 Componenti per le prove di spandimento

A questi elementi vanno aggiunti anche gli strumenti che permettono di eseguire la prova di confronto con il metodo della goccia sessile:

- Fotocamera digitale ad alta definizione ImagingSource;
- Vetrino porta-oggetto da microscopio, ricoperto da un lato con del nastro biadesivo per far aderire un singolo strato di materiale granulare.
- Software IC Capture per la raccolta delle immagini sul calcolatore.
- Software ImageTool per ricavare l'angolo di contatto per spandimento.

3.3 Materiali e loro caratterizzazione

Il presente studio sull'angolo di contatto vuole avere valenza del tutto generale. In principio, quindi, il metodo voleva essere sviluppato eseguendo le prove con quello che, secondo letteratura, è un materiale ideale: i ballottini di vetro (spesso citati come *glass beads*). Il vetro è un materiale generalmente bagnabile e la forma sferica dei ballottini dovrebbe rendere meno difficile determinare la dimensione caratteristica del materiale granulare.

Ai ballottini di vetro sono stati aggiunti altri due materiali, affinché possano servire da test al metodo e possano fornire conoscenze per altre utili indicazioni: carbonato di calcio e sabbia di fiume.

A questo punto è necessario esplicitare cosa è necessario conoscere dei tre materiali granulari sopra citati; le informazioni essenziali per poter risolvere l'equazione del metodo messo a punto sono: densità intrinseca, densità dispersa, diametro equivalente.

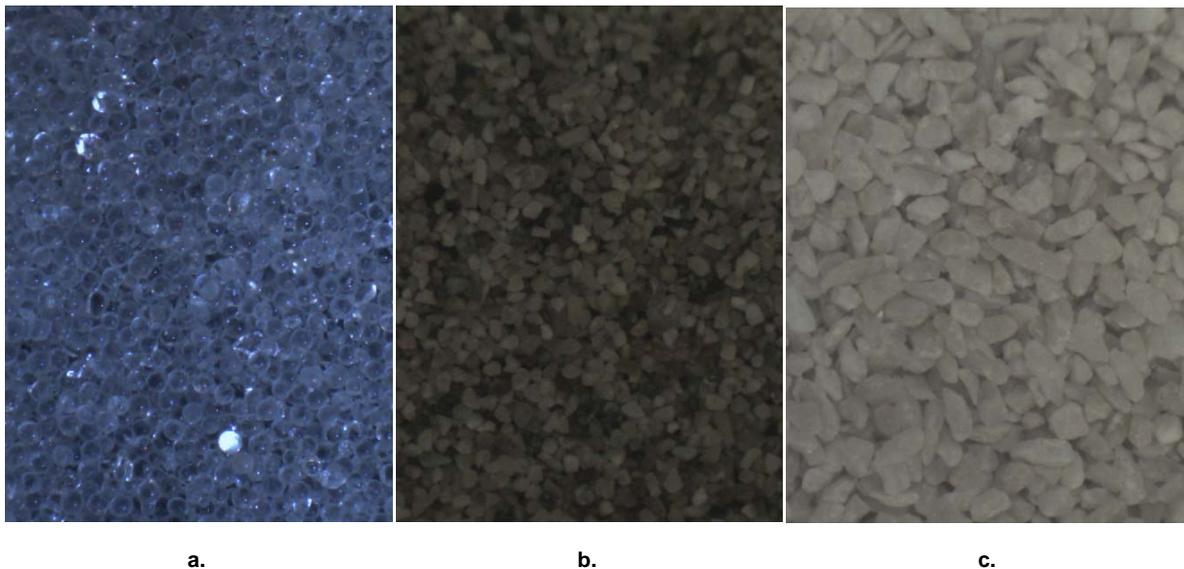


Fig. 3.4: Particolari dei tre materiali granulari: a. *Ballottini di vetro* (250-300 μm); b. *Sabbia di fiume* (100-200 μm); c. *Carbonato di Calcio* (300-400 μm)

3.3.1 *Densità intrinseca*

La densità intrinseca è la densità propria del materiale, corrispondente alla densità di una singola particella. Differisce, e di molto, dalle densità versata, battuta e dispersa, che sono calcolate sul letto e che quindi presentano una buona parte di volume vuoto (cioè la porosità, attorno al 30-40% del totale) e un peso minore.



Fig. 3.5: *Picnometro usato per la misura di densità intrinseca*

La tecnica utilizzata per il calcolo della densità intrinseca è nota come picnometria. Utilizzando un picnometro (Fig. 3.5) ed un appropriato fluido picnometrico (che bagni in

modo qualitativo la polvere in esame e nel quale quest'ultima sia poco o per nulla solubile) è sufficiente eseguire quattro pesate; si può quindi calcolare la densità intrinseca mediante l'espressione:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{solido}}{\rho_{acqua}} = \frac{B-A}{B-C+D-A} \quad [3.2]$$

Dove tutti i pesi sono espressi in g e A è il peso del picnometro vuoto, B il peso del picnometro con il materiale granulare, C il peso del picnometro del materiale e del liquido, D il picnometro pieno di liquido (Fig. 3.6).

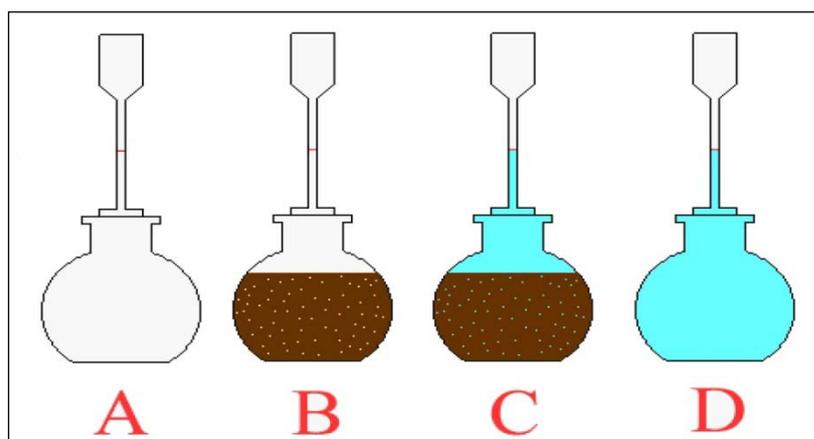


Fig 3.6: *Pesate dei picnometri*

A onor del vero va detto che l'utilizzo di questa tecnica è passibile d'errore: è possibile che non venga considerato il volume vuoto dei micropori delle particelle o il volume di vuoti interni che possono esistere all'interno della particella. Non è questo il caso in questione.

3.3.2 Densità Dispersa

La densità dispersa è il valore di densità massima ottenibile per un letto di particelle non coesive. Come qualsiasi valore di densità, viene calcolata dal rapporto peso/volume: il contenitore di volume noto (25cc) viene riempito con la polvere versata "a pioggia" come descritto da Santomaso et al. (2003). Una volta riempito il volume, va eliminata la quantità superflua che fuoriesce dal contenitore con un colpo secco di spatola e si pesa il tutto. Per eseguire questa serie di operazioni si è utilizzato lo strumento sviluppato e costruito da Bizzotto (Fig 3.7) nel suo studio di tesi di laurea, tuttora in corso.

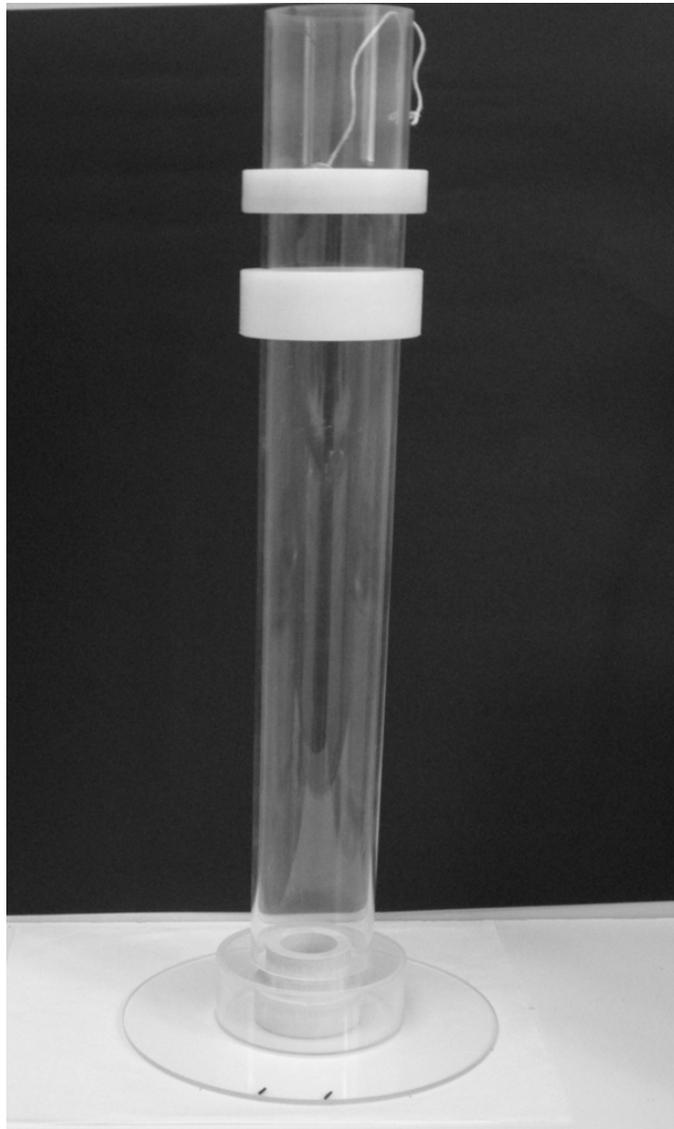


Fig. 3.7: “Tubo unico” realizzato da Bizzotto A. per la misura della Densità Dispersa

Si ottiene il valore di densità dispersa eseguendo il semplice calcolo riportato di seguito:

$$\rho_{dispersa} = \frac{peso_{lordo} - peso_{tara}}{volume\ contenitore} \quad [3.3]$$

Il valore che interessa non è direttamente quello della densità, quanto quello della porosità dispersa, che si ricava dall'espressione [2.24] sostituendo $\rho_{dispersa}$ a $\rho_{battuta}$.

3.3.3 Diametro Equivalente

Per determinare il diametro delle particelle si sono utilizzate tre tecniche.

3.3.3.1 Vagliatura

Numerosi fonti in letteratura (Geldhart, Colombo) suggeriscono che, per una frazione di particelle ottenuta da vagliatura (nel caso in questione effettuata con il vibrovaglio meccanico), è possibile definire il diametro medio delle particelle:

- a) Come il diametro di setaccio, quindi come il valore della luce delle maglie di ogni setaccio su cui si raccoglie la polvere.
- b) Come diametro intermedio tra i due setacci in cui si è raccolta la frazione di polvere.

Si assuma ad esempio che per un materiale si ottenga una certa quantità tra i setacci rispettivamente con luce di 200 e 300 μm : a tale quantità si potrebbe attribuire un diametro equivalente di 200 μm (metodo “a”) o di 250 μm (metodo “b”). È facile comprendere come questi valori siano del tutto approssimativi e non tengano in alcun modo conto della forma delle particelle o della reale distribuzione granulometrica nell’intervallo 200-300 μm .

3.3.3.2 Analisi d’immagine

È uno dei modi più semplici per ottenere informazioni sulla distribuzione granulometrica delle particelle. Il punto di partenza restano le frazioni ottenute per vibro vagliatura: ciascuna di queste è stata oggetto di un’analisi d’immagine.

La procedura consiste nell’ottenere una foto da ogni intervallo di vagliatura e analizzarla con un apposito software, che restituisca i valori di diametro, *roundness*, area proiettata, perimetro di ogni singola particella. Le immagini sono state raccolte con lo scanner digitale CanoScan1250U2F; sono state quindi caricate nel Software ImageTool™ dopo un’opportuna taratura dello stesso, effettuata fotografando un foglio di carta millimetrata.

Viene di seguito riportata una immagine da analizzare, già nella versione in scala di grigi e ingrandita (Fig. 3.8).

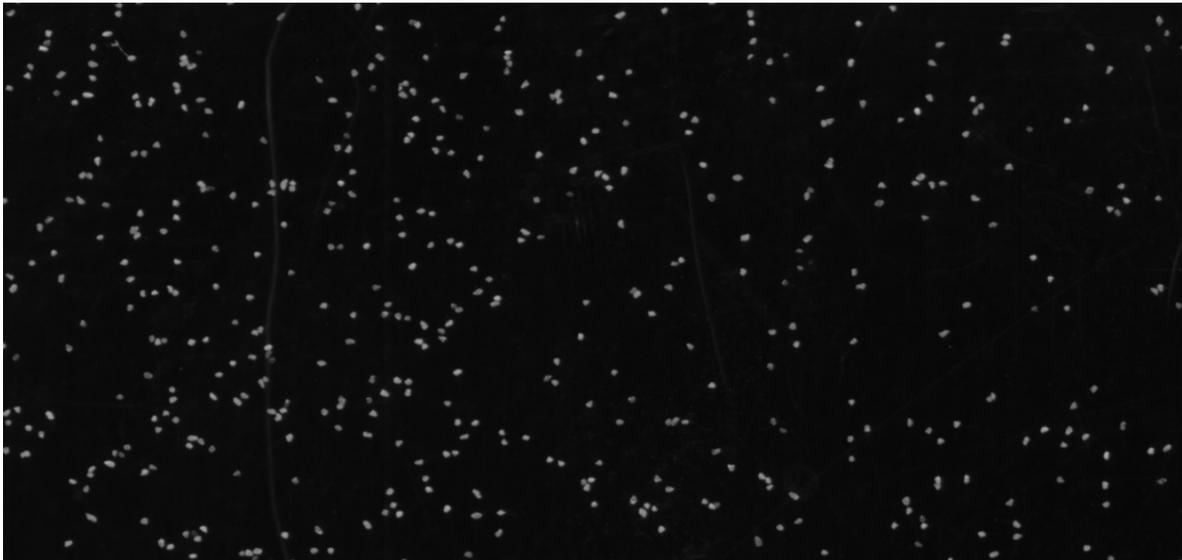


Fig. 3.8: *Particolare da un immagine scansionata, frazione di Sabbia tra 200-212 μ m*

ImageTool™ restituisce i valori delle caratteristiche richieste per ogni oggetto individuato, vale a dire perimetro, area proiettata, lunghezza dell'asse maggiore e minore, elongazione, roundness, diametro di Feret. Due inconvenienti ostacolano il corretto calcolo di un diametro di Feret medio: la bassa qualità della scansione e il contatto tra più particelle. Entrambi questi inconvenienti devono essere risolti eliminando manualmente i valori che si individuano come errati; tra questi:

- Valori di roundness superiori a 1.
- Valori di elongazione superiori a 2.
- Valori di asse maggiore e minore uguali a 0.
- Valori di asse maggiore e minore uguali a 21 o 43 (che corrispondono a 1 o 2 pixel).

Nonostante queste correzioni, i valori ottenuti dall'analisi d'immagine restano comunque poco affidabili, dal momento che si ottengono valori di diametro medio che spesso escono dai limiti dei diametri di setaccio (es: $d_p=275\mu$ m per una frazione di ballottino di vetro compresa tra i setacci di luce 200μ m e 250μ m).

Area	Perimeter	Major Axis Length	Minor Axis Length	Elongation	Roundness	Feret Diameter
99726,89	1178,01	401,94	296,59	1,37	0,89	347,53
40184,95	324,74	113,08	68,29	0,28	0,25	78,81
86364,676	1088,218	337,102	337,102	1,000	0,916	331,607
139547,135	1413,194	544,814	325,439	1,674	0,878	421,517
99546,653	1276,442	455,774	259,371	1,757	0,768	356,015
128637,913	1345,575	494,518	322,633	1,533	0,893	404,706
130001,565	1350,748	476,734	326,136	1,462	0,895	406,845
103637,612	1260,295	413,963	289,986	1,428	0,820	363,257
77728,209	1027,915	333,714	286,040	1,167	0,924	314,590
78182,760	994,106	337,102	269,682	1,250	0,994	315,508
121819,649	1299,277	424,802	384,355	1,105	0,907	393,834

Fig 3.9: Risultati dall'analisi d'immagine tramite ImageTool. Si noti l'errore commesso nel calcolo del diametro: i ballottini, pressoché sferici, dovrebbero avere un diametro medio inferiore, compreso quantomeno tra le luci dei due vagli da cui si è ottenuta la frazione, cioè tra 250-300 μ m.

3.3.3.3 Light Laser Scattering

Nonostante i risultati ottenuti con le altre due tecniche, solo il Light Scattering è stato considerato per la definizione del diametro medio, in quanto fornisce dati coerenti con la setacciatura ma ne aumenta decisamente la precisione e offre informazioni che permettono una maggiore manipolazione.

La tecnica consiste nella misura di un raggio laser rifratto da particelle disperse in un mezzo liquido, nel caso in questione acqua microfiltrata. La differenza di intensità tra il raggio emesso e riflesso è funzione dell'oscurazione del mezzo liquido da parte delle particelle, e questa a sua volta è funzione della dimensione delle particelle.

Il Malvern Mastersizer 2000 restituisce alcuni valori del diametro e anche una distribuzione granulometrica in scala logaritmica. In Fig. 3.10 si può vedere la schermata-tipo restituita dal Mastersizer con le informazioni ivi contenute.

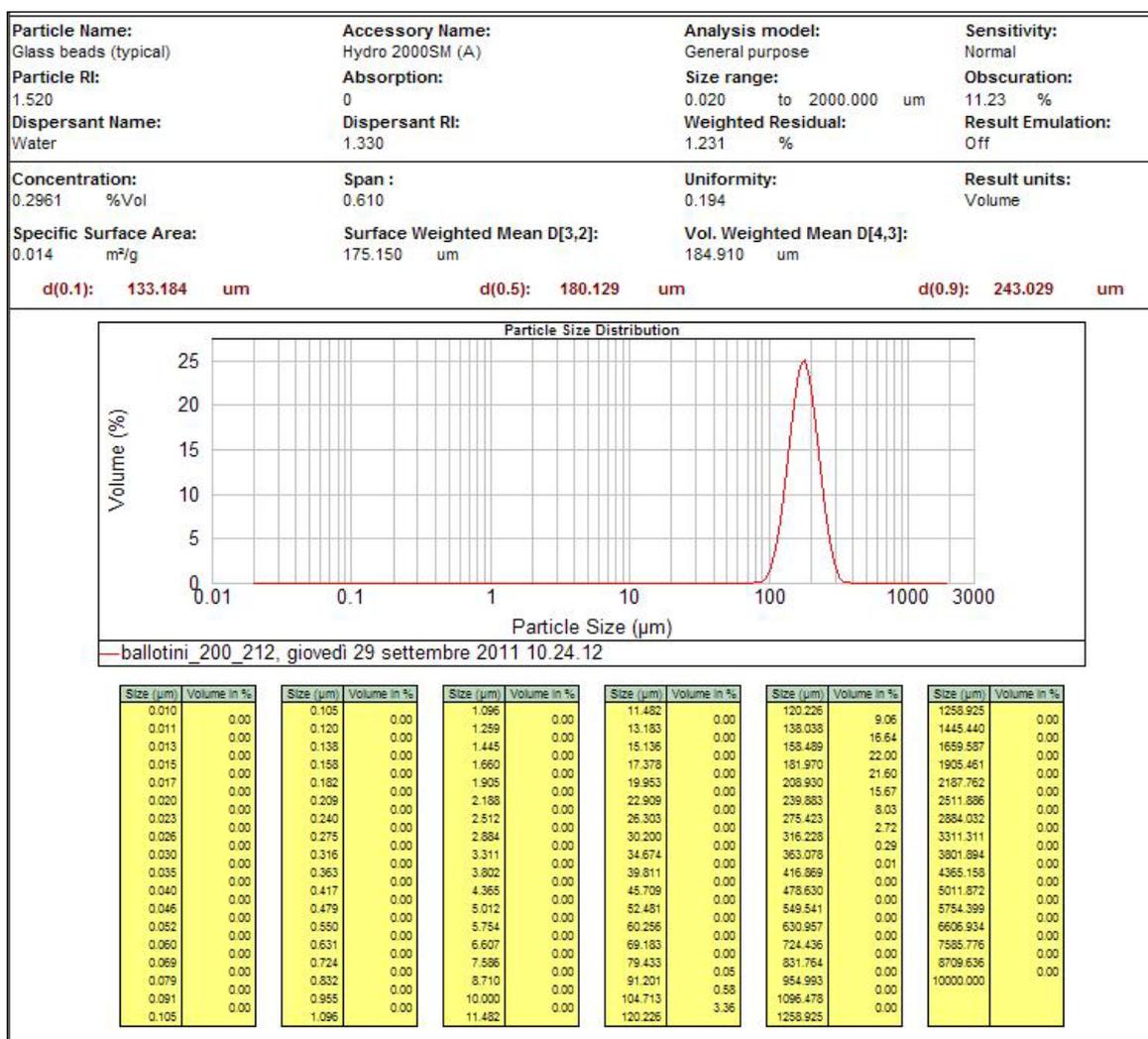


Fig. 3.10: Schermata risultati dal Malvern Mastersizer 2000

Come si può vedere in figura, la distribuzione granulometrica restituisce i diametri equivalenti delle particelle contro la frazione volumetrica percentuale. Da tale distribuzione è possibile ricavarne altre, tramite costruzioni matematiche e in particolare attraverso il parametro di *roundness*. Questo non viene fornito direttamente dall'apparecchiatura: lo si può comunque ricavare dal quadrato del rapporto tra i due diametri forniti $D[3,2]$ e $D[4,3]$ o mediante altre tecniche, e in tal caso ci si può affidare anche all'analisi d'immagine.

Di seguito è posta la Tab. 3.2 che riassume i valori raccolti per ciascuno dei tre materiali granulari.

Tab 3.2: *Tabella riassuntiva della caratterizzazione dei materiali*

	Ballottini di Vetro	Sabbia di Fiume	Carbonato di Calcio
Struttura/ /Composizione	Silice (SiO ₂)	Quarzo Feldspati (Silice con impurezze)	Calcite (CaCO ₃) di cava
Densità Intrinseca [g/cm ³]	2,574	2.626	2,704
Frazioni dimensionali disponibili per vagliatura	5	3	3
Densità Dispersa [g/cm ³]	- (112-150µm) 1,5759 (150-200µm) 1,5797 (200-212µm) 1,5860 (200-250µm) 1,5955 (250-300µm)	1.5750 (100-212µm) 1,5707 (212-250µm) 1,60533 (250-300µm)	- (300-400µm) 1,5387 (400-500µm) - (500-600µm)

3.3.4 Liquido Bagnante

L'esperimento di bagnabilità non può essere condotto senza un liquido bagnante. Dal momento che questo studio di tesi mira alla determinazione generale dell'angolo di contatto nel modo più corretto possibile si è pensato di utilizzare il liquido più semplice: acqua, distillata e deionizzata.

Le proprietà dell'acqua sono state trovate in letteratura e vengono riportate, per completezza, nella tabella sottostante. Dal momento che tali proprietà variano con la temperatura, il laboratorio di sperimentazione è stato mantenuto alla temperatura costante di 22°C durante tutto il periodo delle prove.

Tab 3.3: *Proprietà del liquido bagnante*

Acqua	
Formula Chimica	H ₂ O
Densità [g/cm ³]	1
Viscosità [cP]	1
Tensione Superficiale [J/m ²]	7,28*10 ⁻²

3.4 Esecuzione della Misura nella prova di risalita capillare

3.4.1 Check-up della strumentazione

Dati i numerosi problemi di errori sperimentali, spesso dovuti a difetti della strumentazione stessa, è necessario assicurarsi che l'apparecchiatura elettrica ed elettronica sia funzionante; ciò significa:

- Accertarsi del collegamento dell'alimentatore, della sua accensione e del voltaggio in ingresso; regolarlo su 8V.
- Accertarsi del collegamento del sensore con il logger e del collegamento tra logger e calcolatore; verificare che il calcolatore abbia riconosciuto il logger e che il software restituisca il valore minimo di voltaggio, pari a ΔP nullo, secondo la retta di taratura.

3.4.2 Preparazione del campione

Si tratta di eseguire una serie di operazioni, volta a diminuire gli errori casuali e il tempo morto tra una prova e l'altra. Si procede nel seguente modo:

- Si sceglie la dimensione del porta-campione; questo comporta l'utilizzo della placca di sostegno e del disco di carta da filtro adatti.
- Una volta infilata la carta da filtro in fondo, con un imbuto bisogna riempire tutto il porta-campione, dando qualche colpetto perché la polvere assuma un impaccamento stabile.
- Si asporterà con una lama la polvere in eccesso che sporge dalla cima del campione, allo stesso modo in cui si pulisce il cilindro per la densità dispersa.
- Si esegue una pesata del campione asciutto; dal momento che è noto il volume del porta-campione questa pesata serve per determinare la densità versata del letto, da cui a sua volta si può ricavare la porosità, secondo l'espressione:

$$\varepsilon_{versata} = 1 - \frac{\rho_{versata}}{\rho_{intrinseca}} \quad [3.4]$$

- Si pone il campione sul suo sostegno e si chiudono le due placche attorno all'impugnatura della siringa; questa fase è cruciale, dal momento che il fissaggio è funzionale a garantire l'assenza di perdite d'aria, che compromettono tutta la prova.

- Va attivata la registrazione del voltaggio, dopodiché si pone a contatto il campione con la riserva di liquido bagnante alzando il carrello.
- Dopo 30' la prova si può considerare conclusa (in realtà questo vale per polveri poco bagnabili perché la sabbia, ad esempio, impiega circa 15' per raggiungere il plateau); stando attenti a non rovesciare il campione, questo va tolto dal sostegno, per poter misurare l'altezza del fronte liquido con un calibro e per poter pesare il campione bagnato.
- Infine la registrazione va salvata, in modo da poterne estrarre il valore di voltaggio finale, dal momento che il metodo sviluppato è all'equilibrio.

3.5 Esecuzione della misura nella prova di spandimento

In questo caso le accortezze da prendere sono minori, ma non si può prescindere da un certo numero di operazioni essenziali.

- Il vetrino portaoggetto va sistemato alla corretta distanza dall'obbiettivo, per avere la migliore definizione possibile dell'immagine.
- Una volta posizionato il vetrino, è necessario provvedere ad una corretta illuminazione (la migliore illuminazione è da fonte laterale, con lo sfondo oscurato).
- Si attiva il software IC-Capture; se l'immagine è nitida può essere salvata.
- Si carica l'immagine salvata della goccia sul layer di materiale granulare sul software ImageTool, con il quale è possibile eseguire il calcolo dell'angolo.

Purtroppo il calcolo dell'angolo deve essere eseguito a mano dall'operatore ed è quindi passibile d'errore.

Prima di utilizzare i valori ottenuti dalla prova della goccia sessile su singolo strato di polvere, è necessario stabilire se gli angoli formati dalla goccia sono influenzati dai materiali che si utilizzano all'interno delle prove. Per questo motivo sono state eseguite due fotografie, una con la goccia sul appoggiata sul vetrino portaoggetto e una sul nastro biadesivo. Le immagini sono riportate in Fig. 4.2.



a.

b.

Fig. 4.2: Immagine della goccia sessile appoggiata sul nastro biadesivo (a) e direttamente sul vetrino portaoggetto (b). Il nastro è ovviamente ricoperto da un sottile strato di colla, idrorepellente, mentre sul vetrino la goccia aderisce molto bene.

La prova con il semplice vetrino può essere utilizzata per il raffronto con l'angolo di contatto dei pallottini di vetro, estrapolato per diametri particellari tendenti a zero. Osservando le successive prove con pallottini, sabbia e carbonato di calcio, invece, è possibile affermare che queste non subiscono l'idrofobicità dell'adesivo, dal momento che i pallottini restituiscono un angolo di 60° circa, mentre sabbia e carbonato si spandono completamente.

Capitolo 4

Fondamenti Teorici del Metodo Sperimentale

Nel seguente capitolo vengono esposte le peculiarità dello studio sulla bagnabilità e sulla risalita capillare; vengono quindi derivate le equazioni che descrivono il fenomeno. Infine vengono trattate le modalità di caratterizzazione delle polveri, fase essenziale per poter avere i parametri da inserire nelle equazioni.

Per il commento di dati e risultati si rimanda al Capitolo 5.

4.1 Obiettivo della sperimentazione: miglioramenti ottenibili

La spinta alla ricerca di un nuovo metodo per la determinazione di un angolo di contatto tramite misure di risalita capillare in letti impaccati è frutto del rinvenimento di diversi difetti presenti nei metodi tradizionali già esistenti e della volontà di rappresentare in modo più completo i fenomeni fisici che avvengono nella bagnatura dei letti.

Per prima cosa, dunque, è bene evidenziare i presunti difetti e le migliorie che si vogliono apportare.

Innanzitutto è abbastanza fuorviante la definizione di diametro medio delle particelle. Da semplici conoscenze matematiche è possibile definire già quattro tipi di medie (aritmetica, geometrica, armonica, logaritmica); a ciò va aggiunto che queste vanno calcolate a partire da una PSD (*Particle Size Distribution*, Distribuzione di Particelle in base al loro diametro equivalente), che può avere come base più tipi di diametri equivalenti (diametri che conservano la stessa superficie, la stessa area proiettata, lo stesso rapporto superficie/volume). Per questo motivo una parte della tesi si occupa di chiarire questo aspetto.

La corretta definizione di diametro è alla base della rappresentazione del letto impaccato e della superficie laterale delle particelle, che interviene in modo decisivo nei fenomeni di risalita capillare (cfr Cap.1).

In seconda battuta si è voluto tentare di risolvere l'annoso problema del liquido perfettamente bagnante: la tecnica di Washburn lo richiede, per la determinazione della costante geometrica del letto. Nella tabella sottostante sono riportati i risultati ottenuti da Santato (2010).

Polvere	w ² /t medio [g ² /s]	Dev.st [g ² /s]	c [m ⁵]	Soluzione 1		soluzione 4	
				Silicato di potassio		Silicato di sodio	
				Cosθ [-]	θ [°]	Cosθ [-]	θ [°]
Fe W100	0.0789	0.0073	3.21E-15	>1	-	>1	-
Fe W60	0.1197	0.0077	4.87E-15	>1	-	>1	-
Mn	0.0198	0.0008	8.07E-16	>1	-	0.8937	26.66
Fe - Si	0.0340	0.0063	1.38E-15	0.7950	37.35	0.6709	47.86
Fe – Mn affinato	0.0291	0.0019	1.18E-15	>1	-	>1	-
Fe – Mn carburato	0.0360	0.0008	1.52E-15	0.7591	40.61	0.8206	34.45
Sabbia di rutile	0,0451	0.0057	1.83E-15	0.8322	33.67	0.6183	51.81

Tab. 4.1: Risultati su coseno e angolo di contatto ottenuti da Santato nello studio del 2010. Polveri di ferro, ferro-manganese, ferro silicio e sabbia di rutile sono state bagnate con due soluzioni di silicati. Il liquido perfettamente bagnante di riferimento è il normal-eptano.

Dai dati di cui sopra è possibile notare come non esista, in assoluto, il liquido perfettamente bagnante: utilizzando il normal-eptano come liquido di riferimento, solo per tre polveri con la soluzione1 e quattro per la soluzione2 è possibile trovare un angolo di contatto reale. Negli altri casi il coseno calcolato è superiore a uno e ciò è completamente in disaccordo con l'utilizzo del normal-eptano, per cui è stato imposto $\cos\theta=1$, che dovrebbe essere il valore massimo.

Sembrano dunque soluzioni di comodo quelle trovate in letteratura, che suggeriscono liquidi della famiglia dei normal-alcani oppure la prova con più liquidi, di cui il più bagnante viene assunto essere *perfettamente* bagnante. L'idea proposta nella sperimentazione oggetto della tesi è di eliminare del tutto l'utilizzo del liquido di riferimento.

Per quanto riguarda la completezza nella descrizione fisica della bagnabilità, lo studio si è focalizzato soprattutto sulla correzione della porosità. Come suggerito da Hapgood et al. (2002), contribuiscono alla risalita capillare i vuoti con una dimensione abbastanza contenuta; i vuoti maggiori invece bloccano la risalita capillare: sostanzialmente questi macrovuoti si comportano come se fossero "pieni" di materiale granulare, e determinano

una diminuzione della porosità. Viene quindi introdotta una Porosità Effettiva, che può essere espressa in più forme; sotto vengono riportate le espressioni [4.1] proposta da Hapgood et al. (2002) e la [4.2] da Kusik e Happel (1962):

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{battuta}(1 - \varepsilon_{macrovuoti}) = \varepsilon_{battuta}(1 - \varepsilon + \varepsilon_{battuta}) \quad [4.1]$$

$$\varepsilon_{stag} = 0.75(1 - \varepsilon)(\varepsilon - 0.2) \quad [4.2]$$

Si noti che nell'equazione [4.1] è presente il valore $\varepsilon_{battuta}$, considerato da Hapgood come il valore minimo di porosità ottenibile da un letto e a cui corrisponde il massimo impaccamento. In realtà, come mostrato da Santomaso et al. (2002), per polveri coesive il valore di massimo impaccamento è rappresentato dalla porosità dispersa e ciò rende possibile una migliore correzione dell'equazione. La [4.2] invece è solamente l'espressione della porosità stagnante ε_{stag} , cioè quella parte dei vuoti del letto che non contribuisce alla risalita capillare. Il valore vero di porosità effettiva è in questo caso, il risultato della differenza tra la porosità versata del letto e la stagnante. La [4.2] è valida per particelle quasi-sferiche.

Sempre a riguardo della porosità, va detto che il suo calcolo preciso dovrebbe comprendere l'effetto parete, cioè l'impaccamento non perfetto dovuto al fatto che le particelle toccano la parete. Per la trattazione di questo fenomeno si ricorre all'equazione di Vortmeyer e Schuster (1983), sotto riportata, che vuole andare a evidenziare come la porosità sia maggiore in corrispondenza delle pareti di un contenitore.

$$\varepsilon_r = 1 - (1 - \varepsilon) \left\{ 1 - \exp \left[-2 \left(\frac{R-r}{d_p} \right)^2 \right] \right\} \quad [4.3]$$

Quello che inoltre ci si prefigge di indagare è la dipendenza del valore dell'angolo di contatto dalle seguenti variabili della sperimentazione:

- Diametro delle particelle in esame;
- Diametro del tubo porta campione;
- Porosità del letto.

4.2 Derivazione dell'equazione utilizzata nel metodo sperimentale

Per considerare anche la presenza dei macrovuoti si è pensato di tappare il contenitore cilindrico del letto impaccato, che in Washburn era aperto all'atmosfera. Con una modalità simile a quella utilizzata da Iveson et al (1999), viene registrata la pressione

esercitata dall'aria che viene compressa dal fronte liquido che risale. In questo modo, i macrovuoti che restano pieni hanno la stessa pressione esercitata sul vuoto soprastante al fronte liquido ed è come se si considerasse un unico volume d'aria sulla cima del campione.

Per la legge di Boyle, il prodotto tra pressione e volume resta costante; dunque:

$$P_{\infty}V_{\infty} = P_0V_0 \quad [4.4]$$

È possibile legare pressioni iniziale e finale tramite l'altezza del letto asciutto e della frazione di letto bagnata, utilizzando la porosità, secondo la seguente relazione.

$$P_{\infty} = \frac{P_0V_0}{V_{\infty}} = P_0 \frac{V_{TOT}}{V_{\infty}} = P_0 \frac{\pi D^2/4 h_{TOT} \varepsilon}{\pi D^2/4 (h_{TOT} - h_{\infty}) \varepsilon} = P_0 \frac{h_{TOT}}{h_{TOT} - h_{\infty}} \quad [4.5]$$

Sempre attraverso la porosità è possibile mettere in relazione le altezze con delle misure di peso del campione, asciutto e bagnato:

$$m_T = S h_T (1 - \varepsilon) \rho_S \quad [4.6] \quad h_T = \frac{m_T}{S(1 - \varepsilon) \rho_S} \quad [4.7]$$

$$w_{\infty} = h_{\infty} S \varepsilon \rho_L \quad [4.8] \quad h_{\infty} = \frac{w_{\infty}}{S \varepsilon \rho_L} \quad [4.9]$$

A questo punto il termine per cui viene moltiplicata la pressione iniziale diventa:

$$\frac{h_T}{h_T - h_{\infty}} = \frac{1}{1 - \frac{h_{\infty}}{h_T}} = \frac{1}{1 - \frac{\frac{w_{\infty}}{S \varepsilon \rho_L}}{\frac{m_T}{S(1 - \varepsilon) \rho_S}}} = \frac{1}{1 - \frac{w_{\infty} (1 - \varepsilon) \rho_S}{w_0 \varepsilon \rho_L}} \quad [4.10]$$

Si può riscrivere l'equazione di Laplace, a cui sono stati aggiunti tutti i contributi di pressione che si vanno a considerare:

$$\frac{3\gamma \cos \theta}{d\phi} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} = \rho_L g h_{\infty} + (P_{\infty} - P_0) \quad [4.11]$$

$$\frac{3\gamma \cos \theta}{d\phi} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{4w_{\infty}}{\pi D^2 \varepsilon} + P_0 \left(\frac{1}{1 - \frac{w_{\infty} (1 - \varepsilon) \rho_S}{w_0 \varepsilon \rho_L}} - 1 \right) \quad [4.12]$$

L'equazione risultante è la seguente:

$$\cos \theta = \frac{4}{3} \frac{w_{\infty} d\phi}{\gamma \pi D^2 (1 - \varepsilon)} + \frac{P_0 d\phi}{6\gamma} \left(\frac{1}{1 - \frac{w_{\infty} (1 - \varepsilon) \rho_S}{w_0 \varepsilon \rho_L}} - 1 \right) \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad [4.13]$$

4.3 Grandezze Coinvolte

Al fine di determinare l'angolo di contatto è necessario conoscere tutte le grandezze coinvolte nell'equazione riportata di seguito:

$$\cos \theta = \frac{4}{3} \frac{w_{\infty} d \phi}{\gamma \pi D^2 (1-\varepsilon)} + \frac{P_0 d \phi}{3\gamma} \left(\frac{1}{1 - \frac{w_{\infty} (1-\varepsilon) \rho_S}{w_0 \varepsilon \rho_L}} - 1 \right) \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad [4.14]$$

$$\cos \theta = \frac{\Delta P_{capillare}}{cost.} + \frac{\Delta P_{compressione}}{cost.} \quad [4.15]$$

Tale equazione, come riportato in modo più esauriente in precedenza, è ottenuta aggiungendo all'equazione di Laplace il contributo dell'aria che viene compressa tappando il campione. Si nota che il termine dovuto alla compressione riporta molte grandezze da misurare: per evitare l'accumulo di errori e, possibilmente, per ottenere una precisione maggiore si è scelto di non utilizzare tale addendo, ma di calcolare la differenza di pressione direttamente con un sensore. Questo giustifica la presenza della cella differenziale di pressione nell'apparato sperimentale.

Una volta scelto di rivedere il calcolo di questo addendo, restano comunque necessari da conoscere:

- I dati di caratterizzazione delle polveri, quindi diametro delle particelle (d_p) e relativo valore di Sfericità (o *Roundness*, ϕ), densità intrinseca (ρ_P) e densità dispersa (ρ_D)
- I dati relativi al liquido bagnante quindi tensione superficiale (γ_{LV}) e densità (ρ_L). Tali valori si possono ritrovare in letteratura.
- Le masse in gioco (tara, peso lordo del letto, peso netto, peso del letto bagnato), necessarie al calcolo della porosità e dell'altezza del liquido risalito.
- I valori di pressione con cui calcolare il secondo termine, che però vengono *bypassati* utilizzando la differenza di pressione fornita dal sensore.

4.4 Definizione e Scelta del diametro equivalente

La dimensione caratteristica di particelle quasi-sferiche non può che essere un diametro. Tuttavia non è possibile trovare con precisione assoluta un diametro data la forma anomala. Viene in aiuto la definizione di Diametro di Feret (ϕ_{Feret}), che è la lunghezza della corda maggiore dell'area proiettata di una particella. In strumenti come il software

ImageTool tuttavia, il diametro di Feret non è il risultato di una misura ma di una serie di calcoli algebrico/statistici.

Naturalmente nemmeno il diametro di Feret offre una descrizione completa della dimensione di una particella. Non è altresì possibile usare una serie di diametri diversi, che pure si hanno in un insieme di particelle reale, ma serve un risultato unico. Per questo motivo si sfruttano le informazioni della PSD, fornita dal Malvern Mastersizer (§ 3.2.3).

Nella PSD del Mastersizer la curva di distribuzione granulometrica presenta il diametro delle particelle in ascissa e la frazione volumetrica percentuale in ordinata, il tutto in scala logaritmica (Fig. 4.1).

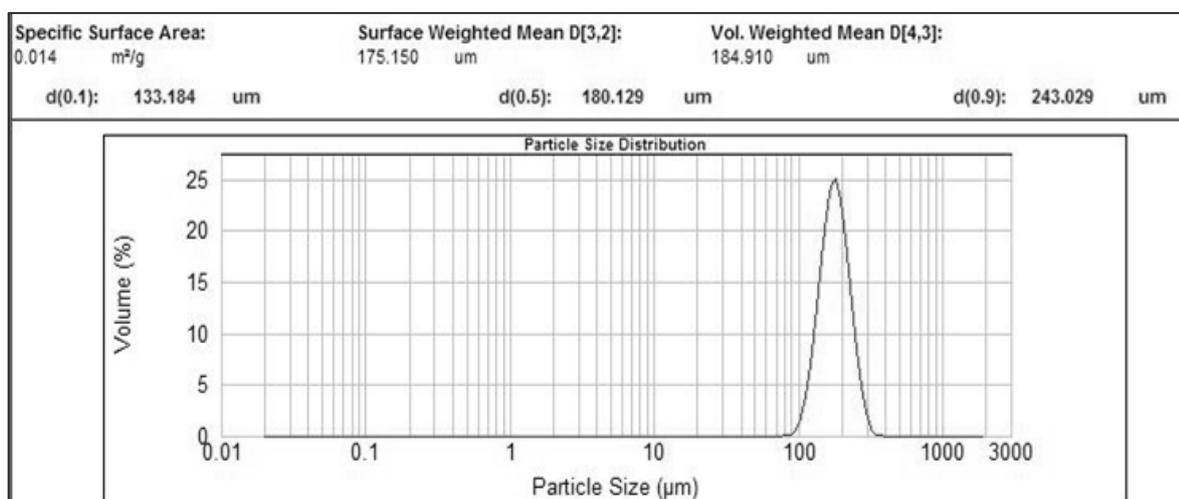


Fig. 4.1: Distribuzione Granulometrica su base volumetrica fornita dal Mastersizer.

A partire da questa distribuzione è possibile calcolare un diametro medio. Come suggerito da Colombo (2004) in *Forme Farmaceutiche*, l'equazione generale del diametro medio statistico delle particelle di una polvere è:

$$d_{medio} = \left(\frac{\sum n d^{p+f}}{\sum n d^f} \right)^{\frac{1}{p}} \quad [4.16]$$

dove n è il numero medio delle particelle appartenenti a un intervallo dimensionale il cui valor medio d è il diametro medio equivalente; p è un parametro dimensionale assegnato al diametro particellare in funzione del metodo di misura; f è un indice di frequenza; d avrà un pedice che indica la proprietà equivalente misurata.

Il parametro p , in funzione del valore che assume nell'equazione esprime il tipo di media e la dimensione considerata:

- Con $p > 0$ la media è aritmetica, in particolare un valore pari a 1 corrisponde ad una misura di lunghezza, 2 ad una di superficie, 3 ad una di volume;
- Con $p = 0$ la media è geometrica;
- Con $p < 0$ la media è armonica.

L'indice di frequenza f può essere uguale a 0, 1, 2 o 3 a seconda che la frequenza di distribuzione sia espressa rispettivamente in numero, lunghezza, area o volume (la distribuzione di volume o di peso è la stessa, differiscono solo per un fattore di densità).

Una considerazione di questo tipo considera che la classificazione delle particelle sia fatta con un metodo unico (es. analisi d'immagine al microscopio) e che quindi unico possa essere il valore del parametro f (per l'analisi d'immagine $f=0$, cioè la distribuzione di frequenza sarà per forza numerale). Per poter allargare l'indagine è invece di maggior interesse spaziare da una distribuzione all'altra, in particolare spostarsi dalla distribuzione volumetrica di cui si è in possesso. Questo è possibile attraverso la definizione del parametro di sfericità (\emptyset) come secondo Hakon e Wadell (1935):

$$\emptyset = \frac{\text{Superficie sfera con stesso volume della particella}}{\text{Superficie della particella}} \quad [4.17]$$

Il parametro di sfericità è fornito sia da apparecchi come il Malvern Mastersizer, ma si può ricavare anche da analisi d'immagine. Una volta nota la sfericità è possibile cambiare il parametro p di distribuzione secondo le seguenti equazioni, cambiando il diametro equivalente:

$$x_{SV} = \emptyset x_V \quad [4.18]$$

$$x_{SV} = \emptyset^{1.5} x_S \quad [4.19]$$

x_V è il diametro equivalente di una sfera con lo stesso volume della particella, x_{SV} quello di una sfera con lo stesso rapporto tra superficie e volume, x_S quello di una sfera con la stessa superficie laterale. Inoltre è possibile passare ad una distribuzione su base volumetrica grazie all'equazione:

$$n_i = \frac{m_i}{d_i^3} \sum d_i^3 n_i \quad [4.20]$$

Al contrario di quanto può sembrare l'equazione ha soluzione, dal momento che il termine di sommatoria risulta essere una costante.

Per ognuna delle distribuzioni ottenute si possono ricavare i diversi tipi di diametro medio. Di seguito è riportata una tabella che riassume i diametri più usati, con i relativi parametri p e f (Tab. 4.2). I diametri medi sono numerosi, ma alcuni possono essere scartati a priori dato lo scarso significato fisico.

Tab. 4.2: *Review dei più comuni diametri medi usati in farmacologia (Colombo et al., 2004)*

Espressione	p	f	Media	Parametro	Frequenza	Diametro medio
$\sum nd / \sum n$	1	0	Aritmetica	Lunghezza	Numero	Media Lunghezza-Numero
$\sqrt{\sum nd / \sum n}$	2	0	Aritmetica	Superficie	Numero	Media Superficie-Numero
$\sqrt[3]{\sum nd^3 / \sum n}$	3	0	Aritmetica	Volume	Numero	Media Volume-Numero
$\sum nd^2 / \sum nd$	1	1	Aritmetica	Lunghezza	Lunghezza	Media Lunghezza Pesata
$\sum nd^3 / \sum nd^2$	1	2	Aritmetica	Lunghezza	Superficie	Media Superficie Pesata
$\sum nd^4 / \sum nd^3$	1	3	Aritmetica	Lunghezza	Volume	Media Volume Pesato

Le medie geometrica ed armonica sono scomode da descrivere secondo l'espressione generale con p e f . In particolare è molto utile la media armonica, di cui Geldart (1956) suggerisce l'utilizzo in diverse applicazioni industriali (letti fissi e fluidizzati); per tale motivo sono entrambe riportate di seguito:

$$d_{p,armonica} = \frac{1}{\sum d_{p,i}} \quad [4.21]$$

$$d_{p,geometrica} = \exp\left(\frac{\sum m_i}{\sum m_i \ln d_{p,i}}\right) \quad [4.22]$$

Capitolo 5

Dati, Risultati e Commenti

Nel seguente capitolo, che segue direttamente la descrizione del metodo e dell'apparato sperimentale approntati, vengono descritti i dati raccolti durante i mesi di sperimentazione. In particolare verranno esposti dapprima i dati di polveri diverse e di diversi diametri, i cui risultati servono innanzitutto a conferire validità al metodo. In seconda battuta si mostreranno i risultati relativi a prove effettuate con diversi valori di impaccamento e con diversi tubi porta campione, per poter dare risalto a effetti diversi. Il tutto è corredato da un continuo confronto con un'altra prova, di tipo qualitativo, a cui ci si riferirà sempre come *prova Spot*.

Per una mera questione di comodità, viene riportata l'equazione del metodo:

$$\cos \theta = \frac{2}{3} \frac{w_{\infty} d \phi}{\gamma \pi D^2 1 - \varepsilon} + \frac{P_0 d \phi}{6 \gamma} \left(\frac{1}{1 - \frac{w_{\infty} 1 - \varepsilon \rho_S}{w_0 \varepsilon \rho_L}} - 1 \right) \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad [5.1]$$

5.1 Analisi degli Output

5.1.1 Output del sensore di pressione

Come verrà mostrato meglio in seguito, la misura dell'angolo di contatto ha una dipendenza molto forte dalla misura della pressione esercitata dall'aria intrappolata. Come è noto questa è fornita dal sensore differenziale di pressione.

Innanzitutto va detto che l'output può essere assimilato a quella che è una "risposta del primo ordine" in ambito controllistico. L'andamento, infatti, è pressoché logaritmico fino al raggiungimento di un asintoto orizzontale. Si veda a tal proposito il grafico in Fig 5.1.

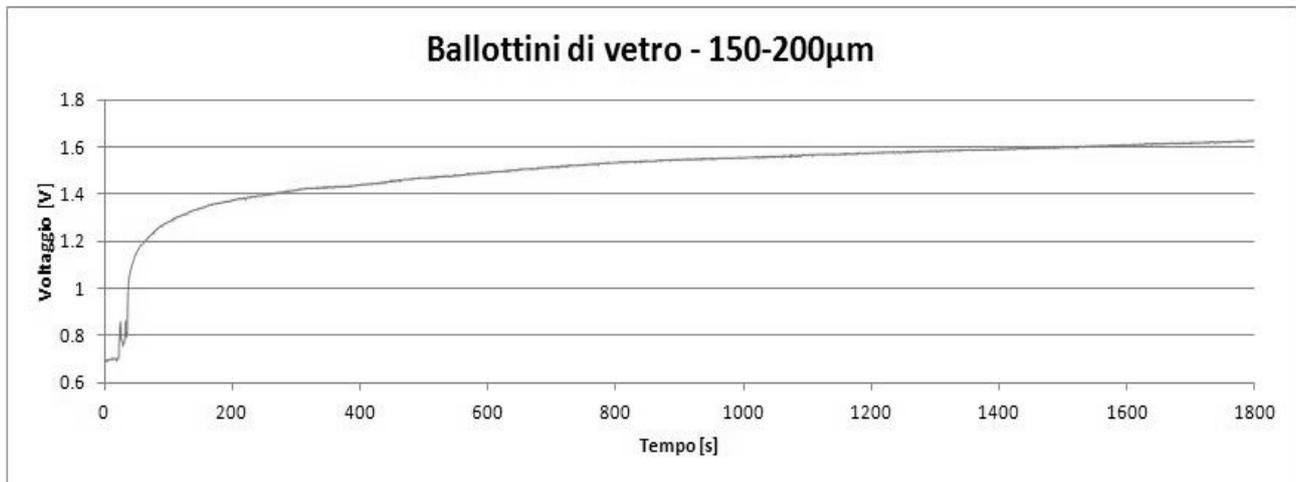


Fig. 5.1: *Grafico di un vtaggio ottimale di risposta. Si noti l'andamento asintotico della curva di output*

I valori ottenuti nel plateau finale vengono mediati, e tale media è utilizzata come valore di vtaggio di equilibrio (e quindi di pressione di equilibrio). Solo dall'osservazione degli output è possibile notare già la presenza di due disturbi.

Il primo è un vero disturbo come inteso nell'ambito del controllo di processo, in quanto l'alimentatore fornisce senza motivo al sensore differenziale un vtaggio più elevato, fino anche a 9V, e quindi anche il vtaggio restituito risulta più alto. Questo è più evidente soprattutto quando avviene nella parte finale della registrazione dei dati (Fig 5.2), mentre può passare inosservato se accade durante la fase di aumento rapido della pressione.

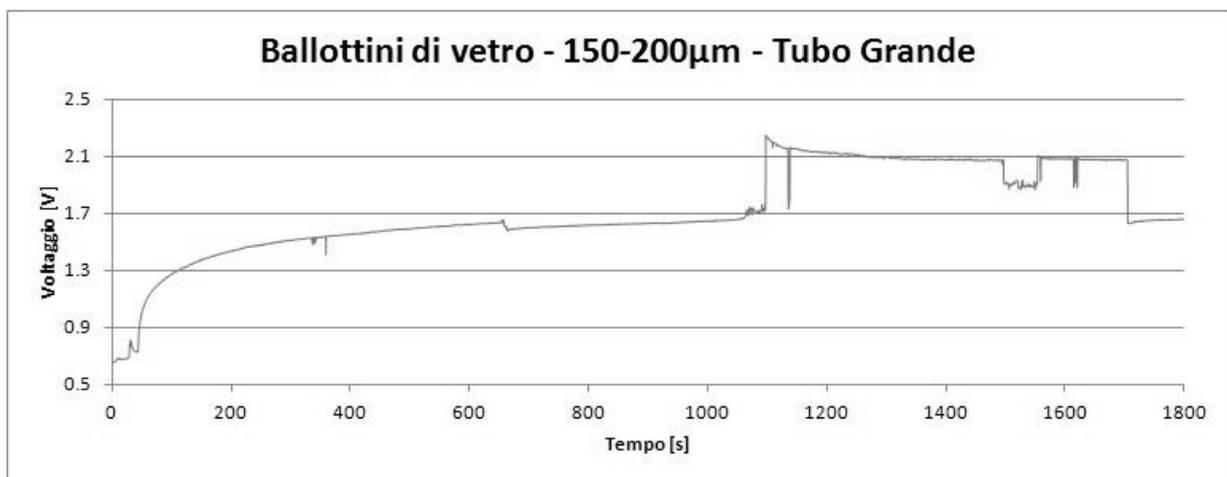


Fig. 5.2: *Output di vtaggio rumoroso per disturbi nel vtaggio di alimentazione*

Il secondo disturbo è invece tipico dello studio sulla bagnabilità per risalita capillare. Come descritto nel Capitolo 3, il porta-campione ha al fondo un disco di carta da filtro per sorreggere le polveri. Durante la bagnatura di quest'ultimo, che avviene proprio all'inizio di ciascuna prova, si rileva la presenza di una o più bolle che gorgogliano. Anche queste apportano un rumore alla misura, soprattutto nella fase iniziale (Fig. 5.3).

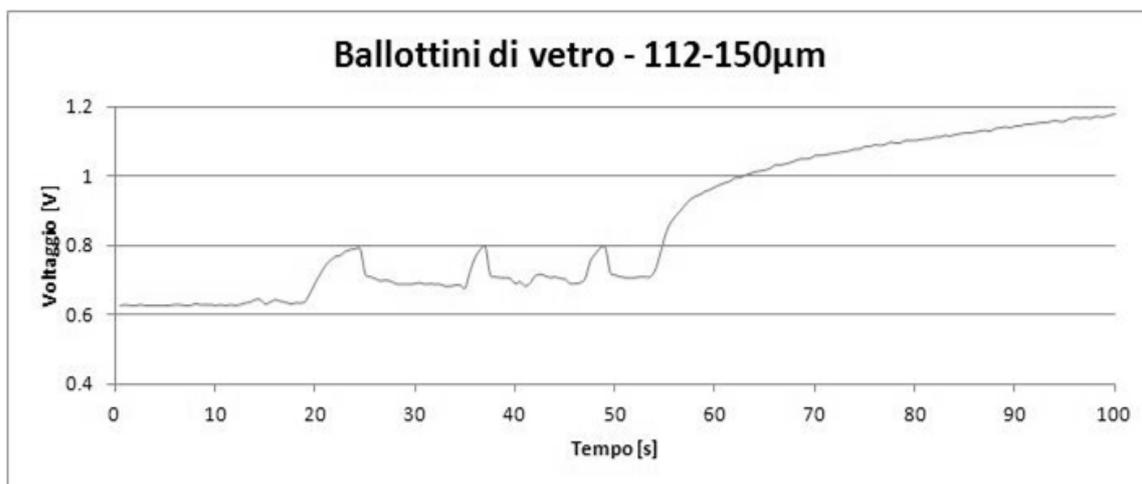


Fig. 5.3: Rumore di misura iniziale dovuto a fenomeni di gorgogliamento

Si può dire che questo disturbo sia tipico della risalita capillare perché problemi di *bubbling* nel sono stati rilevati anche da Iveson et al. (1999), che li hanno risolti con un tappo al fondo costituito da terra di diatomee, facilmente bagnabile. Nel nostro caso non si è voluto aggiungere alcuno strato supplementivo, con il timore che la misura fosse falsata da un letto non omogeneo o da un tappo di materiale diverso rispetto a quello studiato.

5.1.2 Output della pressione idrostatica

Per il calcolo del primo termine dell'equazione [5.1], che rappresenta la pressione idrostatica, si è utilizzati due metodi di misura: uno qualitativo e uno quantitativo.

La misura qualitativa è quella dell'altezza del fronte liquido, che però è passibile di forti errori casuali, dovuti al fatto che l'esecutore della misura deve mediare le diverse altezze del fronte liquido che si hanno lungo la circonferenza visibile del porta-campione (Fig. 5.3).

La misura quantitativa è invece molto più precisa, ed è eseguita pesando il campione con il materiale granulare bagnato. Questo metodo è però sensibile al gorgogliamento di bolle al fondo: la presenza di bolle è infatti indice di uno svuotamento del letto dall'aria e quanto più il letto si svuota, tanto più sarà possibile al liquido bagnante risalire per capillarità, al pari di voltaggio/pressione ottenuto.

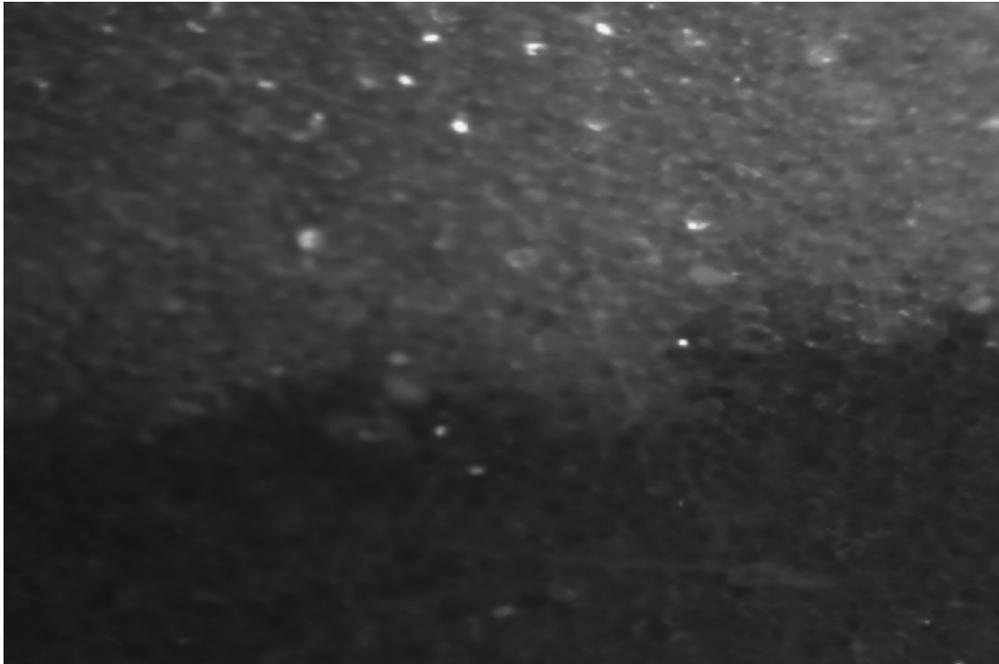


Fig. 5.3: *Campione di polvere a prova terminata: si noti il livello non costante del fronte liquido (particolare)*

Nemmeno per venire incontro alla correttezza di questo calcolo si è pensato di aggiungere qualche accorgimento all'apparato sperimentale, dal momento che il contributo in pressione del liquido risalito nel letto corrisponde a circa il 5-8% della pressione totale.

5.2 Risultati delle prove con Diametri Particellari diversi

Per tentare di valutare se c'è una qualche differenza nell'angolo di contatto risultante dai calcoli al variare del diametro particellare, si è utilizzato un solo tipo di porta-campione, quello medio da 12.5 mm di diametro.

5.2.1 Ballottini di Vetro

Sono state eseguite sei diverse prove per ciascuna delle cinque diverse frazioni di ballottini di vetro a disposizione. I ballottini sono stati precedentemente lavati con acetone in modo da eliminare eventuali impurità presenti sulla superficie. La scelta

dell'acetone è giustificata dal voler eliminare prevalentemente tracce di grasso (i ballottini sono stati manipolati a mani nude) e, in quanto molto volatile, non permane sulla superficie e non ne influenza il contatto con l'acqua. Si osservino innanzitutto i grafici dei voltaggi ottenuti.

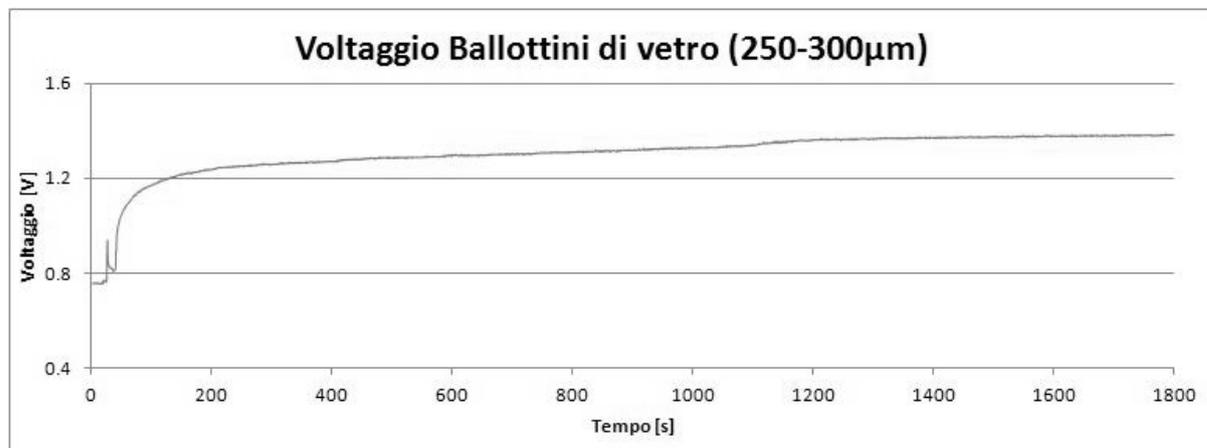


Fig. 5.4: *Vtaggio restituito dal sensore di pressione per la frazione di ballottini 250-300µm*

Dalla fig. 5.4 si può vedere che sono necessari circa 30' (pari a 1800s) per ottenere un valore stabile di vtaggio, che formi un plateau nel grafico. L'aumento di vtaggio si ha dopo oltre 300s per difficoltà che si hanno nel primo step della bagnatura del campione, ovvero nella bagnatura del disco di carta da filtro, sostegno per la polvere. Dopo questa iniziale inerzia del sistema in cui il vtaggio è assestato sui 0.741991V, il vtaggio sale con una velocità abbastanza consistente: nel giro di 1', da 360s a 420s, il vtaggio raggiunge il 61% del valore finale (1.2V), per poi raggiungere il valore finale di 1,4994V nel tempo restante.

È molto interessante operare un confronto tra le diverse frazioni di ballottini (Fig. 5.5). Si può notare subito che il vtaggio restituito dal sensore non è sempre lo stesso. In modo indicativo si può affermare che, tanto più piccole sono le particelle, tanto maggiore è l'aumento di pressione e quindi il vtaggio. L'evidenza si ha osservando i plateau nella parte finale delle curve dal momento che, nelle fasi iniziali, si ha un diverso tempo di innesco della bagnatura del campione.

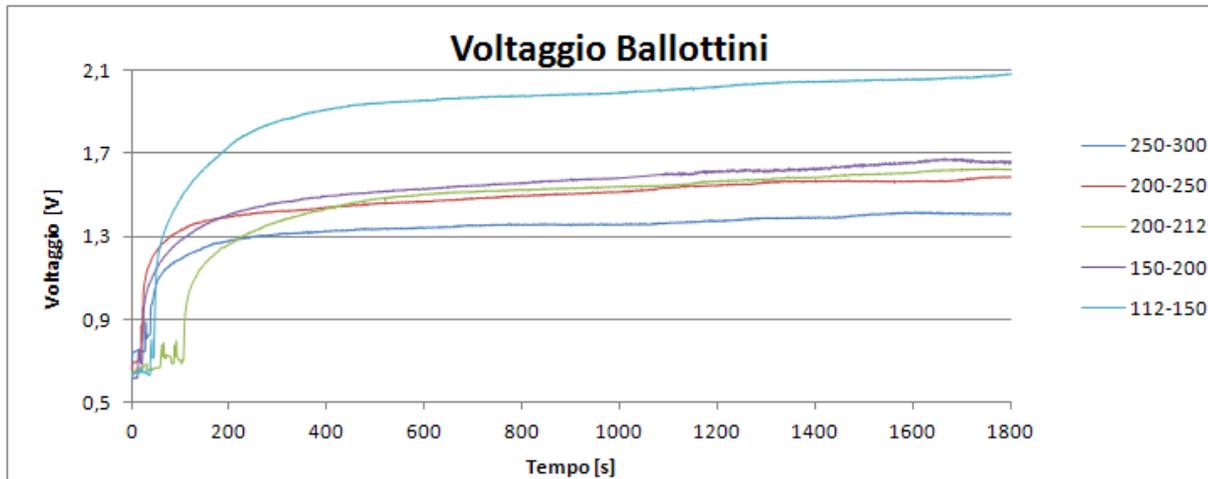


Fig. 5.5: *Vtaggi restituiti da tutte le frazioni di ballottini di vetro*

Il vtaggio permette il calcolo della pressione per intrappolamento dell'aria; per la pressione idrostatica vengono riportate nella tabella sottostante (Tab 5.1) le pressioni in pascal calcolate valutando l'altezza del fronte liquido e il peso del campione bagnato per una stessa prova.

Tab. 5.1: *Confronto tra due diversi calcoli per il contributo della pressione idrostatica*

Frazione Dimensionale	Pressione idrostatica da calcolo sull'altezza [Pa]	Pressione idrostatica da calcolo sul peso del campione bagnato [Pa]	Media della pressione calcolata sul peso del campione bagnato [Pa]	Deviazione Standard [Pa]
250-300 μ m	47.09	63.94	65,01	1,31
	64.75	66.47		
	51.99	64.62		
200-250 μ m	44.15	62.66	64,51	1,79
	79.46	66.26		
	62.78	64.61		
200-212 μ m	69.65	64.17	64,03	2,08
	72.59	66.03		
	54.94	61.88		
150-200 μ m	81.42	66.50	63,80	2,3
	41.20	62.08		
	65.73	62.83		
112-150 μ m	38.26	61.14	62,09	0,99
	60.82	63.11		
	43.16	62.03		

Ora è facile notare come i contributi di altezza siano molto variabili poiché dipendono sia dall'impaccamento sia da chi esegue la misura; al contrario, pesando i campioni bagnati, si ottengono valori di pressione abbastanza ravvicinati.

Il calcolo dell'angolo di contatto è stato eseguito seguendo più di una strada, in particolare utilizzando diversi valori di diametro (diametro medio volumetrico, diametro medio superficiale, diametro medio armonico). Gli studi sulla correzione della porosità sono stati eseguiti nel paragrafo 5.3.

5.2.2 Misura dell'angolo di contatto Acqua - Ballottini di Vetro

I ballottini di vetro sono quelli che hanno dato le minori difficoltà nel calcolo dell'angolo di contatto e per questo hanno permesso di poter essere manipolati molto più degli altri due materiali in un secondo momento, quando si è trattato di far variare i diametri medi e la porosità da inserire nell'equazione. La prova spot, molto qualitativa, ha mostrato un angolo di contatto tra la polvere e l'acqua compreso tra i 50° e i 70° (Fig. 5.6). La differenza nell'uso di diametri diversi in tale prova non sembra comportare delle variazioni significative nell'angolo.

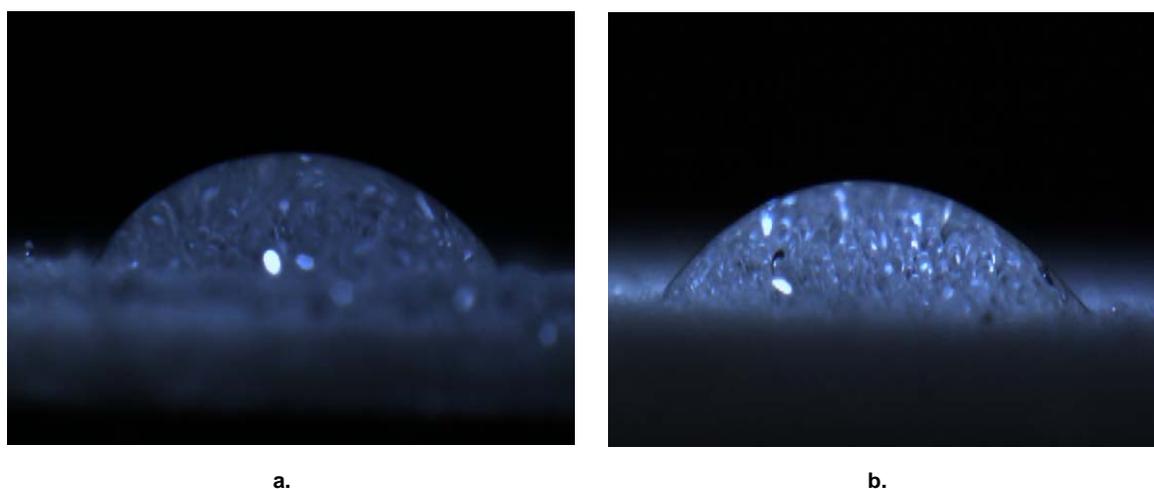


Fig. 5.6: Foto della goccia depositata su un layer di ballottini di vetro da 250-300 μm (a) e 150-200 μm (b)

Tab. 5.2: Angoli di contatto dalla prova della goccia sessile su singolo strato di polvere

	112-150 μm	150-200 μm	200-212 μm	200-250 μm	250-300 μm
Angolo [°]	70,82	61,87	56,21	50,81	65,31

Per un confronto con l'esperimento condotto per capillarità verrà assunto un angolo di contatto di 60° (la media dalla prova della goccia sessile, i cui dati sono in Tab 5.2, è di 61,00°). La prova per capillarità necessita soprattutto di un'accurata scelta del diametro: come già detto al Capitolo 3 questa grandezza può essere molteplice. Il primo tentativo che viene fatto è quello di utilizzare il diametro medio d_{32} , preso dalla distribuzione del diametro equivalente x_{SV} (Fig 5.7) su base volumetrica, dove x_{SV} il diametro che mantiene costante il rapporto tra volume e superficie della particella rispetto ad una equivalente sferica.

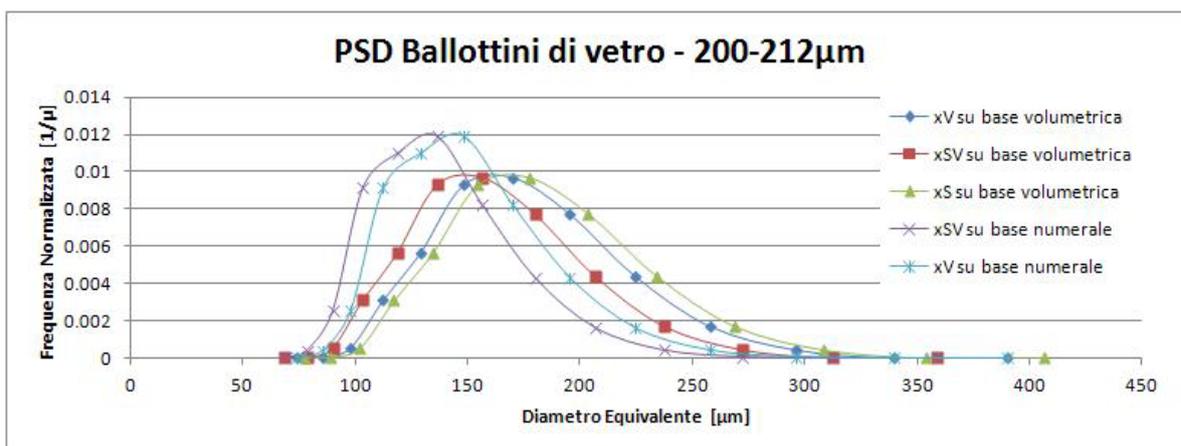


Fig. 5.7: Particle Size Distributions della frazione di ballottini di vetro da 200-212µm

Questa scelta è quella più comune ritrovata in letteratura. d_{32} e x_{SV} infatti sono considerati, nella maggior parte dei casi studiati, adatti a descrivere bene la superficie specifica delle particelle. Come si evince dalla seguente tabella (Tab. 5.3), l'angolo di contatto calcolato si aggira sui 55°-56°, con delle piccole discrepanze che si hanno rispetto alla dimensione dei ballottini.

Tab. 5.3: Angoli di contatto per i ballottini di vetro, diametro medio d_{32} calcolato da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base volumetrica

Frazione (µm)	Media d_{32} del diametro (µm)	Angolo di contatto (°)
112-150	119,162	55,28
150-200	181,734	52,78
200-212	182,467	52,79
200-250	222,986	61,91
250-300	220,737	56,57

Mettendo a grafico i valori degli angoli di contatto contro i relativi diametri d_{32} , è possibile notare che la retta interpolante è praticamente orizzontale (pendenza pari a 0.058). Resta pur vero che una pendenza esiste: per un valore di diametro tendente allo zero, cioè per un materiale solido omogeneo quale può essere una lastra di vetro si può supporre che l'angolo di contatto sia pari all'intercetta, cioè di circa 47° (Fig. 5.8).

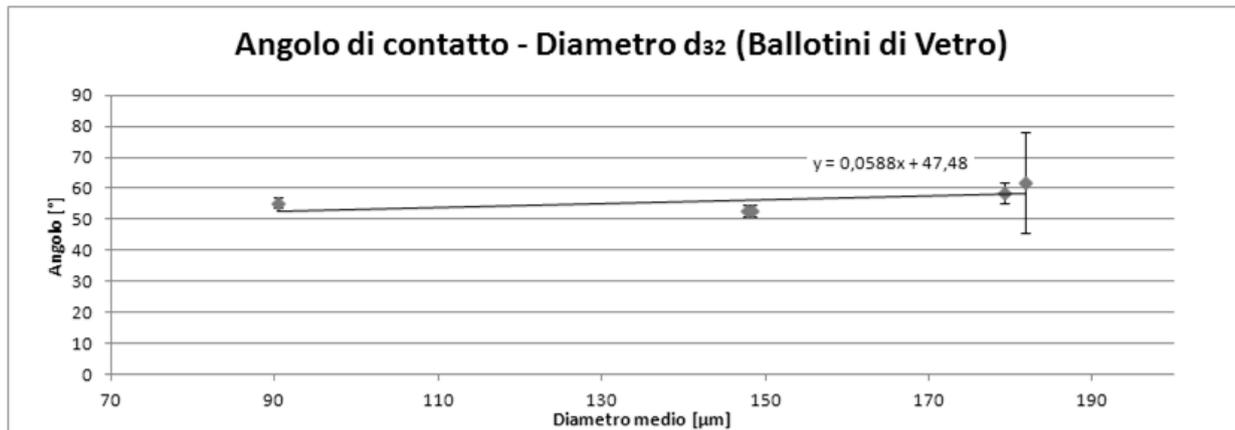


Fig. 5.8 : *Rappresentazione degli angoli di contatto contro i diametri medi delle frazioni d_{32} , calcolati da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base volumetrica*

Secondo altri dati di letteratura, in particolare forniti da Geldart (1990), è la media armonica a rappresentare meglio il diametro medio di una distribuzione di particelle. Nelle tabelle seguenti, Tab.5.3 e 5.4, sono presentati i valori di angoli di contatto restituiti da medie armoniche applicate su distribuzioni diverse delle stesse frazioni: più precisamente, il diametro equivalente x_{SV} è stato utilizzato su base volumetrica, tipica per prove di questo genere, e su base numerale. Quest'ultima potrebbe risultare particolarmente adatta in quanto esalta la presenza delle particelle più piccole, considerate quelle che intervengono maggiormente nella risalita capillare.

Tab 5.4: *Angoli di contatto per i ballotini di vetro, media armonica calcolata da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base volumetrica*

Frazione (µm)	Media Armonica del diametro (µm)	Angolo di contatto (°)	Deviazione standard
112-150	96,898	62,41	1,24
150-200	155,724	58,79	1,63
200-212	156,352	58,79	1,52
200-250	190,843	66,49	13,17
250-300	188,819	63,50	2,73

Tab 5.5: Angoli di contatto per i ballottini di vetro, media armonica calcolata da distribuzione numerale contro x_{SV}

Frazione (μm)	Media Armonica del diametro (μm)	Angolo di contatto ($^\circ$)	Deviazione Standard
112-150	79,194	67,76	0,97
150-200	133,675	63,59	1,34
200-212	134,214	63,59	1,24
200-250	163,638	70,13	10,88
250-300	161,988	67,52	2,27

È da sottolineare però il fatto che la media armonica di una distribuzione numerale, al contrario di quella volumetrica, non ha più alcun significato fisico e diventa una pura costruzione matematica. Vale la pena comunque fare un confronto tra i grafici dei punti di entrambe le tabelle: questo per ottenere il valore di riferimento per un diametro particellare tendente a zero (Fig. 5.9). Si ottiene che per la media armonica numerale, l'angolo di contatto particelle con diametro tendente a zero è di $64,58^\circ$, mentre è di $57,04^\circ$ per la media armonica su base volumetrica.

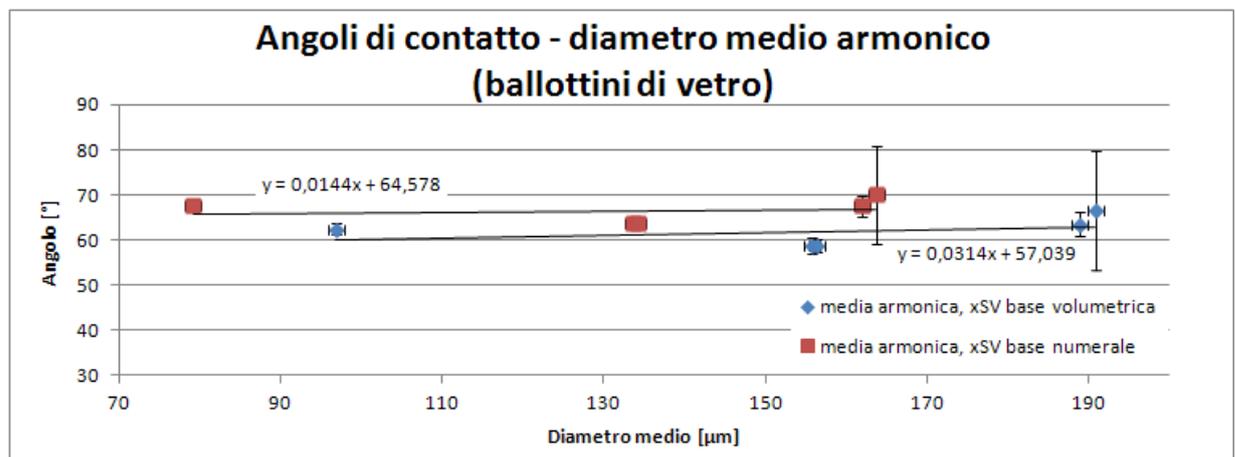


Fig. 5.9: Rappresentazione degli angoli di contatto contro i diametri medi armonici delle frazioni, calcolati da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base volumetrica e numerale

Il valore di diametro medio che sembra meglio adattarsi al caso dei ballottini è il diametro d_{21} calcolato dalla distribuzione di x_{SV} su base numerale. È uno dei diametri più piccoli ottenibili per una distribuzione granulometrica, secondo solo alla media armonica; si

adatta bene in quanto, se il d_{32} dovrebbe rappresentare la superficie specifica (cioè una superficie fornita da un certo volume), analogamente il d_{21} dovrebbe rappresentare un “perimetro bagnato” rispetto ad una sezione di passaggio. Si intende dunque che la forza capillare per la risalita sia esercitata lungo il perimetro (si noti infatti che la tensione superficiale γ può essere espressa come J/m^2 o come N/m). In Tab. 5.6 si ritrovano i valori degli angoli di contatto per le frazioni con diametro medio d_{21} .

Tab. 5.6: Angoli di contatto per i ballottini di vetro, media d_{21} calcolata da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base numerale

Frazione (μm)	Diametro medio d_{21} (μm)	Angolo di contatto ($^\circ$)	Deviazione standard
112-150	90,161	64,41	1,13
150-200	147,789	60,55	1,52
200-212	148,186	60,55	1,42
200-250	189,049	67,72	12,38
250-300	179,221	64,96	2,56

Per completezza sono stati rappresentati gli stessi dati in tabella anche in Fig. 5.11. in tal modo è più facile evidenziare la debole tendenza dell’angolo a diminuire con la dimensione delle particelle e l’eventuale valore dell’intercetta per diametri particellari tendenti a zero, che vale in questo caso $59,48^\circ$.

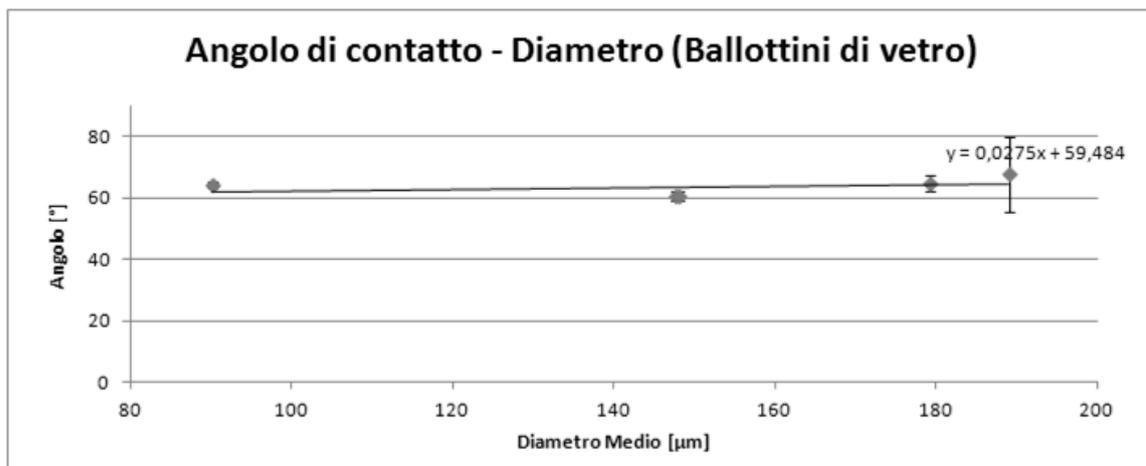


Fig. 5.10: Rappresentazione degli angoli di contatto contro i diametri medi d_{21} delle frazioni, calcolati da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base numerale

5.2.3 Sabbia di Fiume

La sabbia di fiume è risultata nettamente più bagnabile dei ballottini di vetro. Ciò è visibile già ad occhio nudo: il letto di sabbia bagnata scurisce ed è facile vedere che raggiunge circa il doppio dell'altezza dei ballottini bagnati. A questo corrisponde anche un aumento della pressione esercitata per compressione dell'aria e quindi una diminuzione dell'angolo di contatto che si andrà a calcolare.

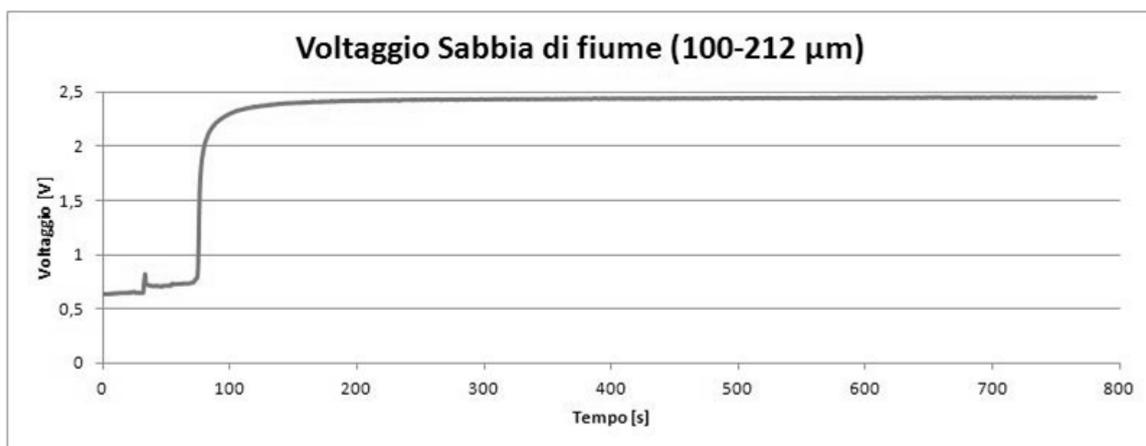


Fig. 5.11: Grafico del vtaggio ottenuto per risalita capillare nel letto di Sabbia

Il grafico in Fig. 5.11 mostra il tipico andamento del vtaggio generato dalla risalita capillare dell'acqua nel campione di sabbia. La frazione usata nel caso in esame è la più piccola a disposizione, e permette il raggiungimento di una risposta molto vicina ai 2,5V.

Da un rapido confronto con Fig. 5.4 è possibile notare che per la sabbia, generalmente, si ottiene un voltaggio più alto e questo corrisponde ad un aumento della pressione esercitata dall'aria intrappolata. In più l'asintoto viene raggiunto nel giro di poco più di un minuto (80s): tutte ciò sta ad indicare una maggior bagnabilità della sabbia rispetto ai ballottini.

5.2.4 Misura dell'angolo di contatto Acqua – Sabbia di Fiume

Purtroppo il calcolo dell'angolo di contatto per la sabbia risulta piuttosto problematico in quanto l'equazione di Laplace, da cui sono derivate praticamente tutte le equazioni degli altri metodi, presenta il coseno dell'angolo e la funzione coseno è limitata e con derivata alta in un intorno di $\theta=0$. Si è preferito dunque esporre i dati relativi alla sabbia in modo indiretto, come $\cos\theta$, invece che in modo diretto come θ . Anche l'immagine in Fig. 5.12 mostra che non si forma nessuna goccia nella prova della goccia sessile, suggerendo che l'angolo di contatto si trovi in zona critica.

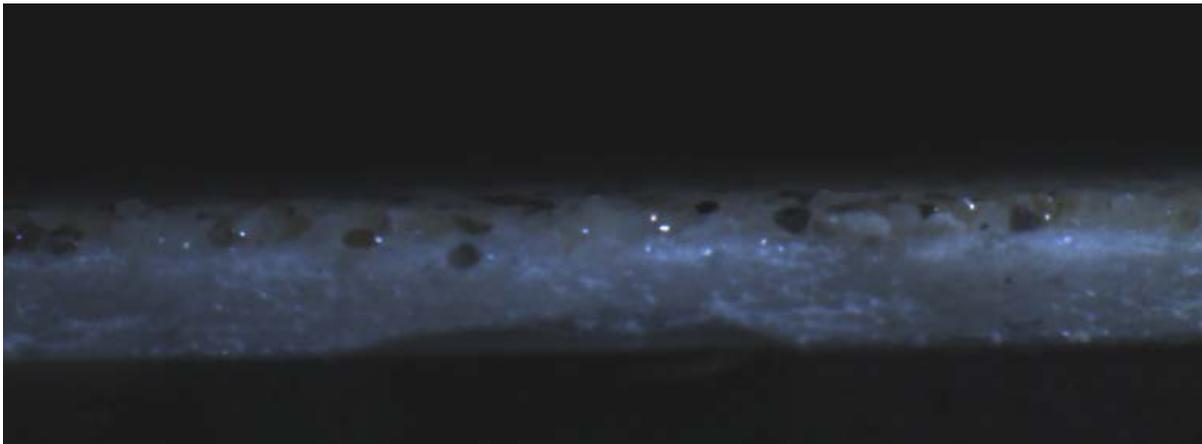


Fig. 5.12: Fotografia della prova spot per la sabbia da 100-200 μm . Si può notare che non si forma nessuna goccia, ma al massimo un sottile strato diffuso sulla superficie.

Ora, è possibile associare alle varie misure del coseno di θ diversi valori dei diametri medi, come visto in precedenza per i ballottini. La Tab. 5.7 riporta i coseni degli angoli di contatto ricavati in relazione al diametro medio d_{32} della distribuzione x_{SV} su base volumetrica; purtroppo nessuno di questi è inferiore a uno e può restituire un angolo reale.

Tab. 5.7: Angoli di contatto per i ballottini di vetro, media d_{32} calcolata da distribuzione volumetrica contro x_{SV}

Frazione (μm)	Media d_{32} del diametro (μm)	Coseno dell'angolo di contatto (adim)	Deviazione Standard
100-212	232,401	1,38	0,08
212-250	277,032	1,49	0,24
250-300	308,512	1,44	0,08

È bene sottolineare che, anche se a valori di $\cos\theta > 1$ non corrispondono angoli reali, questi comunicano comunque un risultato non di poco conto: la completa bagnabilità della sabbia rispetto all'acqua.

Risultati decisamente migliori si ottengono utilizzando una distribuzione numerale (sempre calcolata per il diametro equivalente x_{SV}) da cui si ricavano i valori diametro medio d_{21} e armonico. Con il d_{21} si riesce, per le due frazioni di sabbia più piccole ad ottenere in almeno una delle sei prove sperimentali un angolo reale. Resta comunque interessante la valutazione del coseno, perché una piccola variazione di questo comporta una grande variazione negli angoli, se questi sono piccoli. Nel seguente grafico (Fig. 5.13) sono messi a confronto i valori di coseno dell'angolo di media armonica e d_{21} .

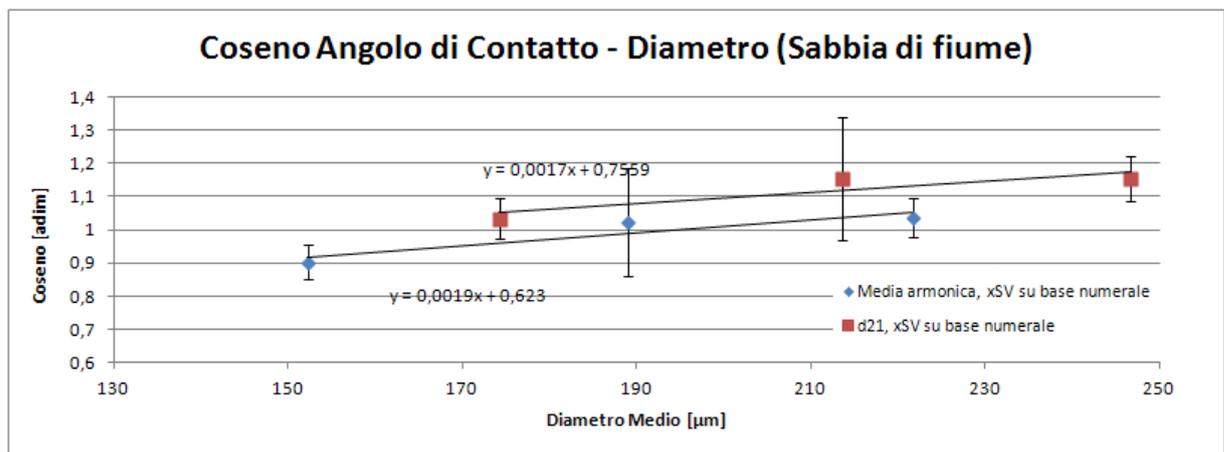


Fig. 5.13: Grafico dei coseni dell'angolo di contatto ottenuti con diametro medio d_{21} e medio armonico calcolati da una distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base numerica

L'utilizzo dei diametri medi armonici della distribuzione numerale offre sempre angoli di contatto reali, ma continua a non avere significato fisico. Si può anche considerare

corretto il calcolo con i diametri d_{21} e una conseguenza di errori sperimentali casuali il valore troppo alto dei coseni, che comunque, resta limitato. Come valori di riferimento per diametri particellari tendenti a zero si ha che il coseno dell'angolo di contatto vale 0,76 per la media d_{21} e addirittura 0,62 se si utilizza la media armonica.

5.2.5 Carbonato di Calcio

L'angolo di contatto misurato sul carbonato di calcio si colloca ad un livello intermedio tra quelli di ballottini e sabbia, all'incirca sui 45-50° nei casi migliori. Il problema riscontrato con questo materiale riguarda l'eterogeneità di risultati per quanto riguarda sia la pressione dell'aria intrappolata che quella idrostatica.

Sicuramente questo è conseguenza della natura del materiale, molto poco ideale ed evidentemente con un'affinità diversa all'acqua rispetto alla silice di cui sono composti sia ballottini che sabbia. Può anche risultare possibile che qualche vibrazione durante la preparazione delle prove abbia modificato l'impaccamento, data anche la forma irregolare delle particelle ($\phi \approx 0,8$).

5.2.6 Misura dell'angolo di contatto Acqua - Carbonato di Calcio

Considerando come diametro medio il d_{32} da una distribuzione di tipo volumetrico contro x_{SV} si nota come ci sia una forte tendenza alla diminuzione dell'angolo di contatto con il diametro del materiale granulare (Fig. 5.14).

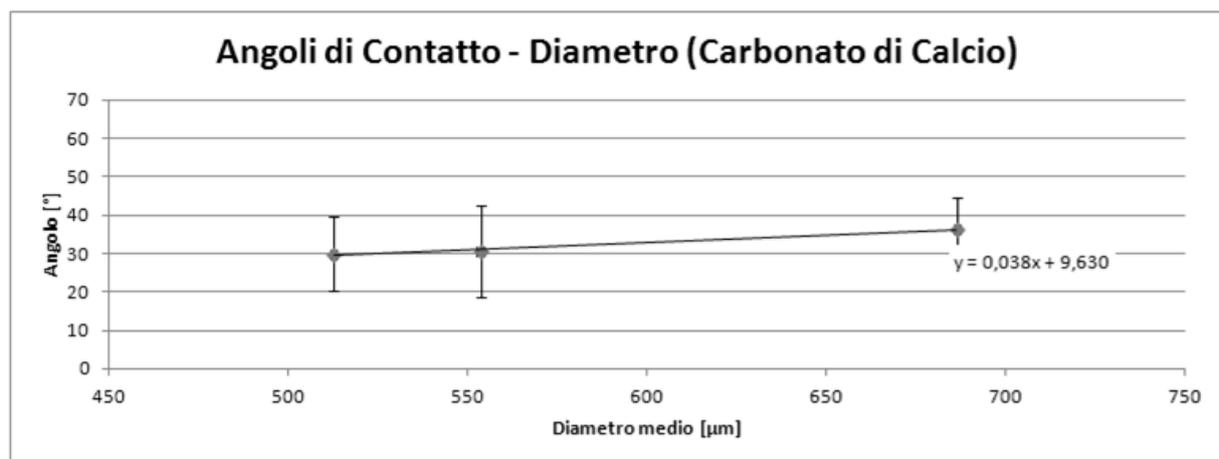


Fig. 5.14: Grafico degli angoli di contatto ottenuti con il diametro medio d_{32} , calcolato da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base volumetrica

La tendenza cambia leggermente se la media utilizzata sulla distribuzione volumetrica è quella armonica. In Fig. 5.15 si può notare che per la frazione con diametro intermedio si ha l'angolo più piccolo. Resta comunque palese la differenza di angolo che si riscontra variando le frazioni su cui si esegue la prova.

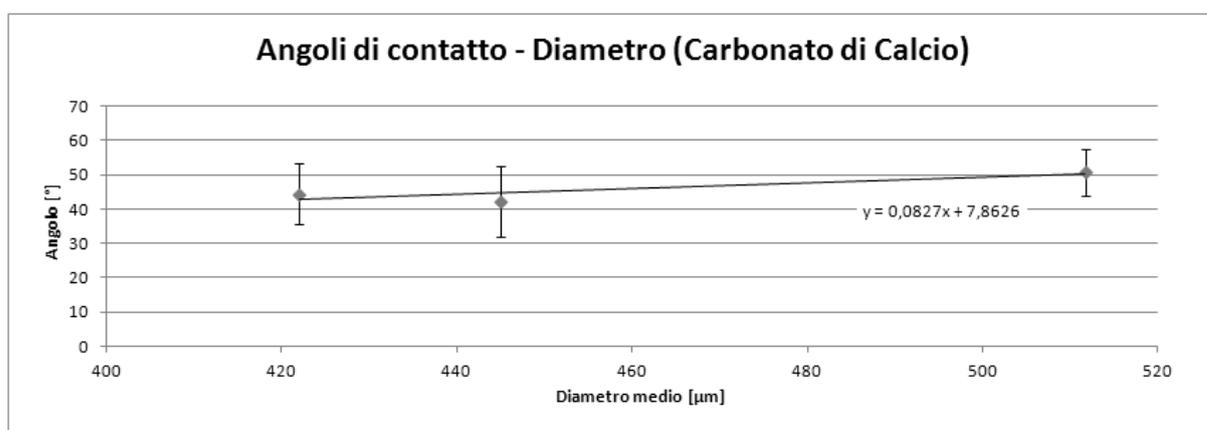


Fig. 5.15: Grafico degli angoli di contatto ottenuti con il diametro medio armonico, calcolato da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base volumetrica

Infine, il calcolo viene eseguito utilizzando diametri medi provenienti dalla distribuzione numerica contro x_{SV} , cioè un altro diametro medio armonico e il diametro d_{21} . Sono questi di diametro medio più piccoli, che restituiscono angoli di contatto più alti. I dati di angolo e diametro medio sono riportati in Tab. 5.8 e Tab 5.9 per d_{21} e media armonica rispettivamente.

Tab. 5.8: Angoli di contatto per il carbonato di calcio, media d_{21} calcolata da distribuzione numerica contro x_{SV}

Frazione (µm)	Media d_{21} del diametro (µm)	Angolo di contatto (°)	Deviazione Standard
300-400	395,514	31,31	9,99
400-500	414,323	43,48	9,71
500-600	466,445	54,86	5,86

Tab. 5.9: Angoli di contatto per il carbonato di calcio, media armonica calcolata da distribuzione numerale contro x_{SV}

Frazione (μm)	Media d_{21} del diametro (μm)	Angolo di contatto ($^\circ$)	Deviazione Standard
300-400	350,020	42,39	5,99
400-500	363,230	53,21	6,93
500-600	396,826	60,73	4,62

Mentre per gli altri due materiali i valori dell'angolo di contatto restavano abbastanza confinati nell'arco di $300\mu\text{m}$, il carbonato presenta valori molto più distanti tra loro; è anche vero che le frazioni di carbonato hanno dimensioni maggiori delle altre (si arriva a particelle di $600\mu\text{m}$, contro i 300 delle precedenti) e la composizione chimica del tutto differente. È possibile supporre, da questi dati, che il fenomeno della bagnabilità abbia una certa dipendenza dalla grandezza delle particelle e non sia puramente un fenomeno termodinamico.

Infine, è possibile vedere tramite la retta di interpolazione lineare nel grafico sottostante (Fig. 5.16) che un eventuale angolo di contatto tra acqua e carbonato per dimensioni delle particelle che tendono allo zero è circa sui 9° . La prova della goccia sessile rivela che la goccia d'acqua non riesce a formare nessun'angolo su uno strato di particelle di carbonato. Dal momento che la differenza tra i due angoli non è così marcata è possibile che tra i 2 valori trovati vi sia una corrispondenza.

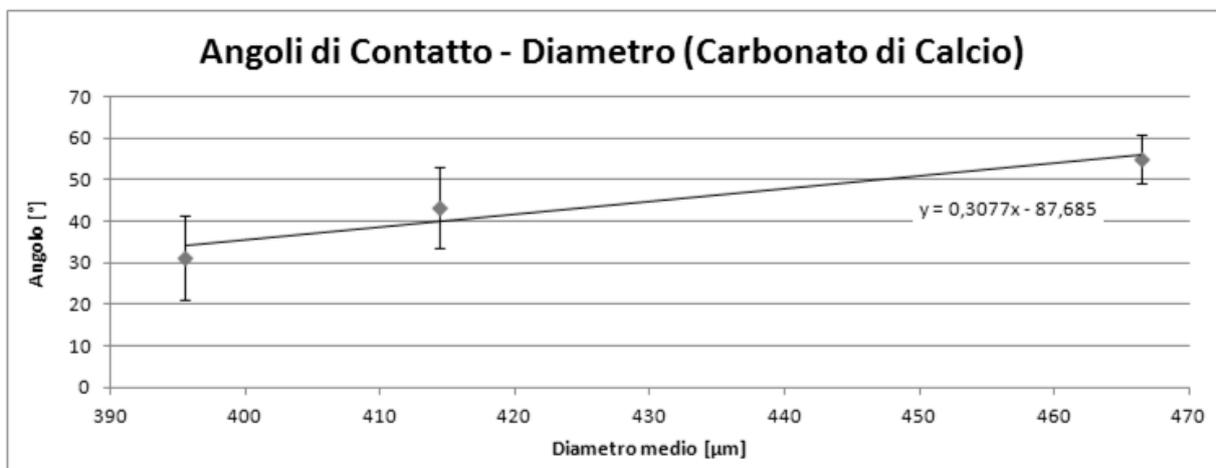


Fig. 5.16: Grafico degli angoli di contatto ottenuti con il diametro medio d_{21} , calcolato da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base numerale

5.3 Prove a porosità diverse

Al fine di ottenere un buon confronto, per le prove a diversi valori di porosità si sono utilizzati i soli pallottini di vetro, in particolare la frazione tra 150-200 μm , scelta perché intermedia tra le varie a disposizione. Innanzitutto in ognuna delle prove esposte in questo lavoro di tesi si è utilizzato un valore della porosità effettiva, che tenta di correggere il valore della porosità versata andando a considerare che solo i microvuoti contribuiscono alla risalita capillare. Come già detto al Cap. 3, i modelli di porosità effettiva utilizzati sono quelli proposti da Hapgood, in cui la porosità battuta è sostituita con la dispersa, e da Kusik e Happel. Per facilità di rappresentazione si utilizzerà un solo diametro medio per il confronto, vale a dire il d_{21} della distribuzione numerale contro x_{SV} .

5.3.1 Porosità Effettiva secondo Kusik e Happel

Secondo Kusik e Happel, la porosità in un letto di particelle quasi-sferiche può essere rappresentata come la differenza tra la porosità versata e la porosità stagnante, cioè quella parte di vuoti che non contribuisca alla risalita capillare. La porosità stagnante è definita dall'espressione:

$$\varepsilon_{stagnante} = 0.75(1 - \varepsilon)(\varepsilon - 0.2) \quad [5.1]$$

Per Kusik e Happel la porosità effettiva è funzione di quella versata e perciò sarà diversa per ogni prova. Il valore di porosità effettiva è stato calcolato come tentativo su tutta la serie dei pallottini di vetro. Vengono riportati i risultati in Tab. 5.10.

Tab. 5.10: Confronto tra le porosità calcolate mediante due diversi modelli per i pallottini di vetro

Frazione (μm)	Media d_{21} del diametro (μm)	Porosità secondo Hapgood (adim)	Porosità secondo Kusik & Happel (adim)	Angolo di contatto ($^{\circ}$) (Hapgood)	Angolo di contatto ($^{\circ}$) (K. & H.)
112-150	90,161	0,3894	0,2988	64,41	73,24
150-200	147,789	0,3865	0,3038	60,54	70,11
200-212	148,186	0,3832	0,3061	60,55	69,56
200-250	189,049	0,3827	0,3008	67,72	74,85
250-300	179,221	0,3760	0,3038	64,96	72,15

Sicuramente la correzione considerata è funzionale al miglioramento nel calcolo dell'angolo di contatto. Non bisogna lasciarsi ingannare dalla minore differenza degli angoli tra le varie frazioni (lo span è di 5° per Kusik e H. contro i 7° per Hapgood): questa è un effetto dovuto puramente alla funzione coseno, la cui derivata prima che tende a zero avvicinandosi ai 90°. La prova della goccia sessile mostra approssimativamente che l'angolo formato dalla goccia sullo strato di ballottini è compreso tra i 50-70°, attestandosi mediamente sui 60°. Ciò significa che utilizzando la correzione di Kusik e H. si ottengono valori attorno al limite. Altra cosa che lascia interdetti è l'abbassarsi della porosità al di sotto del valore di 0,3, dal momento che solitamente le porosità sono comprese tra 0,3 e 0,6; non è comunque detto che una porosità efficace come questa debba rispettare i criteri comuni.

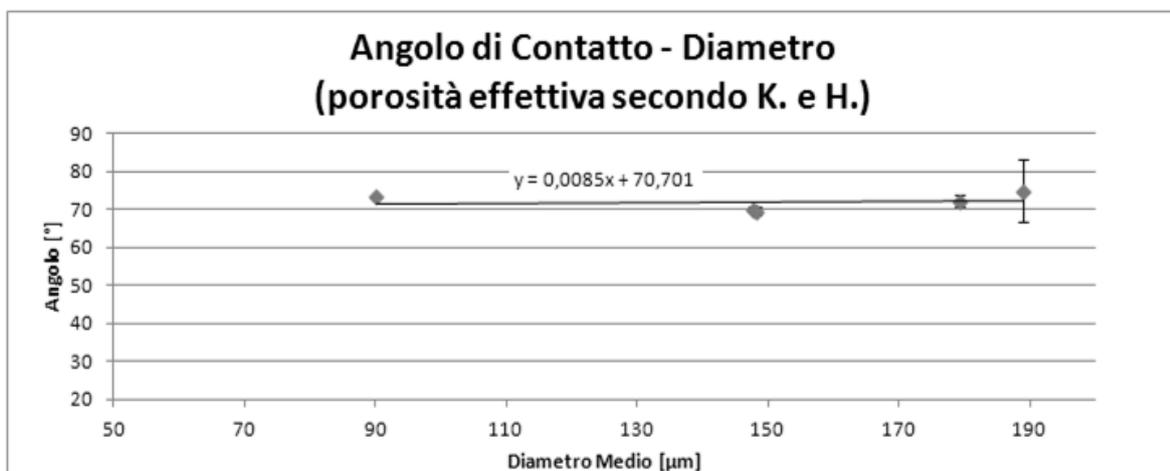


Fig. 5.17: Grafico degli angoli di contatto ottenuti utilizzando la porosità effettiva di Kusik e Happel. Le frazioni sono rappresentate dal diametro medio d_{21} , calcolato dalla distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base numerica

Ultima cosa da segnalare, nonostante il fatto che i risultati siano accettabili, è che l'espressione di Kusik e Happel è il risultato di una correlazione sperimentale e non tanto di un modifica al modello fisico. In sintesi, la correzione si può considerare adatta ma con alcune limitazioni.

5.3.2 Porosità Effettiva con espressione di Hapgood modificata

Sembra essere molto più adatto il modello di porosità proposto da Hapgood e che mira a descrivere la porosità effettiva come una parte dei vuoti ottenibili in un letto con massimo impaccamento. L'impaccamento massimo per polveri non coesive quali sono i ballottini di vetro è rappresentato con la densità dispersa (ρ_{Disp}) e con il relativo valore di porosità dispersa (ϵ_{Disp}).

Il diametro che si utilizza per i ballottini è unico: il d_{21} calcolato dalla distribuzione numerale contro x_{SV} . Le porosità ottenibili battendo manualmente, senza un metodo strutturato come può essere quello di Galet (2010), purtroppo non variano molto e sono comprese in un intervallo molto più ristretto di 0,3-0,6. Non è nemmeno sensato insistere in un impaccamento molto alto o molto basso perché questi sono molto sensibili e tenderanno a modificarsi anche con piccole vibrazioni.

Sono state eseguite 8 prove a porosità diversa, che hanno fornito i risultati riportati in Fig. 5.18.

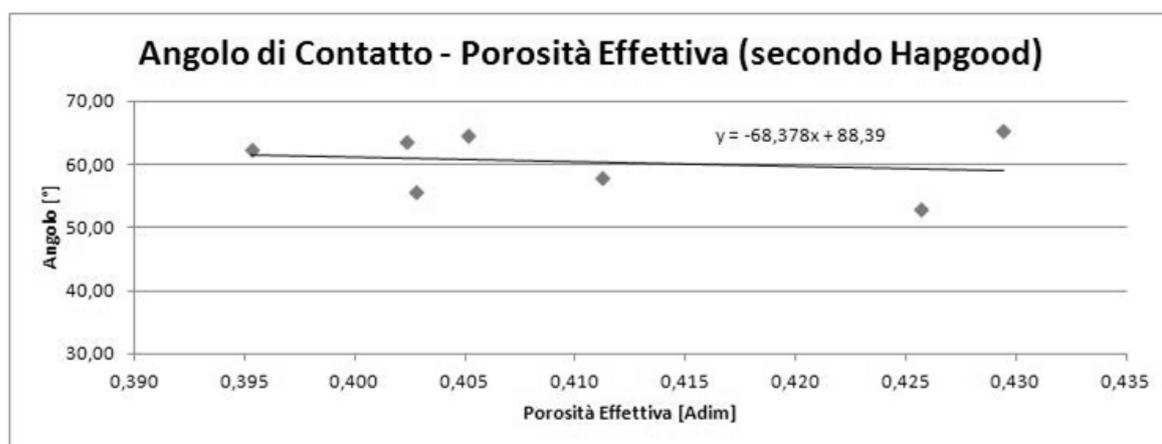


Fig. 5.18: Angoli di Contatto contro diverse porosità del letto, frazione 150-200 μ m di Ballottini di Vetro

È abbastanza chiaro che variazioni del 5% sulla porosità non producono significative variazioni sull'angolo di contatto. Tuttavia non si può tralasciare che l'angolo tende lievemente a diminuire con l'aumento della porosità: questo non stupisce ed è abbastanza logico se si pensa che un aumento di porosità, compresa quella effettiva che pure è una correzione di quella versata, corrisponde a un aumento della frazione vuota. Se la frazione vuota aumenta, aumenteranno di concerto anche i macrovuoti che sono quelli che fanno opposizione alla risalita capillare.

5.4 Prove con diversa dimensione del letto

Le ultime prove che si sono volute condurre a riguardo della risalita capillare hanno riguardato la dimensione del letto di particelle. Se infatti la questione porosità/macrovuoti si è considerata avere un peso importante nel fenomeno di bagnatura, è immediata conseguenza andare a valutare lo spazio dove l'impaccamento è meno regolare, cioè i bordi del letto. Dove infatti il letto incontra il tubo porta-campione è impossibile per le particelle disporsi in modo pseudo-regolare: la parete è un solido continuo e oppone

resistenza all'impaccamento; se c'è un punto dove i macrovuoti è probabile che abbondino questo è sicuramente a ridosso della parete.

Lo strumento è stato adattato per poter lavorare con tutti e tre i tubi di dimensioni diverse. Per una questione di comodità per il confronto, si è utilizzata la solita frazione di pallottini di vetro da 150-200 μm e con un diametro particellare medio fisso, sempre il d_{21} da distribuzione numerale contro x_{5V} . I dati ottenuti da queste tre varianti della prova sono riportati nella tabella sottostante.

Tab. 5.11: *Confronto tra i tre tubi porta-campione*

	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3
Diametro tubo [mm]	57,5	66,4	86,3
Porosità media [Adim]	0,38	0,386	0,381
Voltaggio medio [V]	1,645	1,629	1,437
Angolo di Contatto [°]	59,80	60,56	67,47
Deviazione Standard	1,62	1,52	2,99

Da quello che è possibile vedere in tabella non c'è grande differenza nelle porosità che si ottengono nei tre diversi casi. Andando a osservare direttamente gli altri valori, si può notare che con il tubo più grande si ottiene un voltaggio più basso che negli altri due casi, molto più simili tra loro; questo comporta che nel calcolo finale risulti un angolo di contatto più alto di circa 7°.

Tale risultato è in contrasto con quanto si poteva supporre all'inizio: al tubo più grande corrisponde un raggio di curvatura maggiore, che in un qualche modo dovrebbe garantire più "regolarità" alla disposizione delle particelle. Il maggiore impaccamento dovrebbe altresì garantire una risalita maggiore del liquido e quindi una maggiore pressione dell'aria intrappolata. L'unica spiegazione che si può dare a tale fenomeno, è che un tubo più grande possa offrire all'aria più punti di fuga al fondo del letto, e che l'acqua possa ad un certo punto spingere fuori le bolle d'aria lasciate lungo il percorso di risalita. Ciò potrebbe essere confermato da alcune delle prove sperimentali poi risultate fallimentari, in cui il fenomeno di *bubbling* si ripresentava con una certa regolarità (Fig. 5.19).

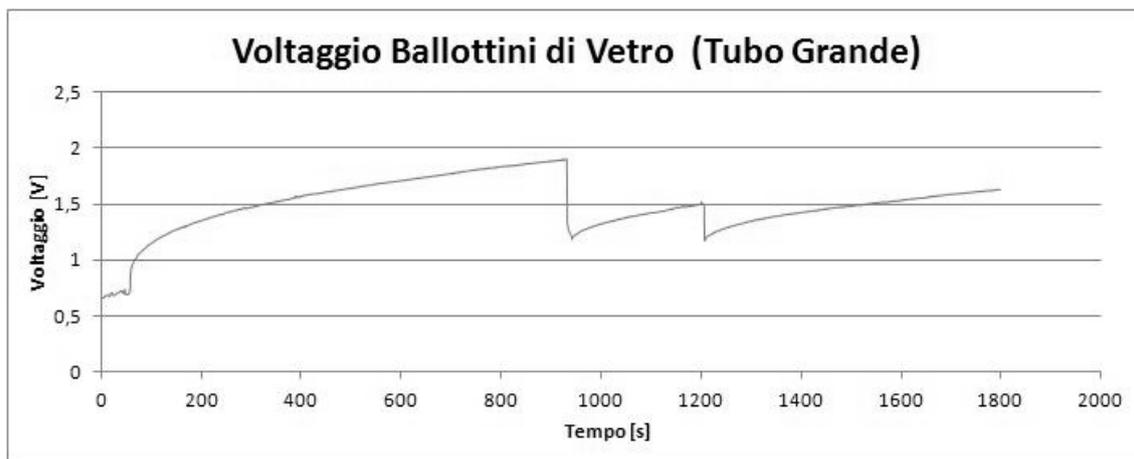


Fig 5.19: Fenomeno anomalo di bubbling in prove eseguite con ballottini di vetro con tubo da 86,3mm; si notino a tal proposito i repentini cali nel voltaggio a 900s e 1200s

Per quanto riguarda considerazioni del tutto generali sull'uso di campioni di diametri diversi sicuramente è da sottolineare che, a parità di risalita capillare, il tubo più grande comporta maggior spreco di polvere e sono numerosi i casi in cui, soprattutto nell'industria farmaceutica, sia piccolo il campione a disposizione. Il tubo piccolo perde sicuramente in maneggevolezza e risente molto più facilmente delle vibrazioni. È proprio per implicazioni come queste che sarebbe da suggerire sempre l'uso di un diametro intermedio, cosa che è stata fatta per le prove con polveri diverse e a porosità diverse dei precedenti paragrafi.

5.5 Altre osservazioni sperimentali

Osservando il campione bagnato è possibile confermare le ipotesi di Hapgood e Kusik, cioè l'esistenza di una porosità che non dia contributo al passaggio del liquido attraverso il letto. Per quanto visto, è spesso difficoltoso individuare l'altezza precisa del fronte liquido e questo perché a ridosso della parete la polvere (i ballottini di vetro *in primis*) fatica a bagnarsi in quel punto. Una volta aperto il sostegno e quindi quando non si fa più tenuta, si può notare un repentino bagnarsi del letto a ridosso della parete, segno che c'era più liquido risalito e che era "faticoso" risalire lungo i bordi del letto. La spiegazione che si può dare a questo fenomeno è, chiaramente, l'aumento della porosità a parete così come suggerito da Vortmeyer e Schuster et al. (1983). Tale aumento di porosità mal si adatta ad essere utilizzato assieme alla definizione di porosità effettiva di Kusik e Happel. Si può vedere infatti in Fig. 5.20 che l'andamento delle porosità radiale secondo Vortmeyer, il cui valore è stato poi utilizzato come porosità di bulk nelle altre espressioni, ha un impennata presso la parete del campione.

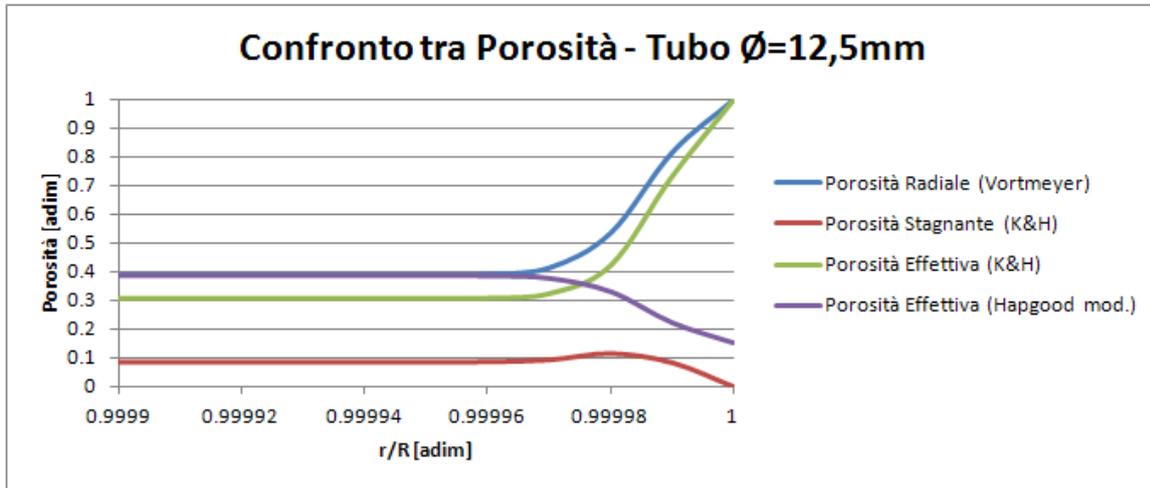


Fig. 5.20: Grafico che riporta le porosità del letto in relazione al raggio per pallottini di vetro da 150-200 μ m e tubo standard. Come ci si aspetta, Hapgood modificata scende presso la parete, mentre Kusik & Happel aumenta fino al valore di porosità massima.

Un aumento generalizzato della porosità significa la presenza di vuoti più grandi e quindi vuoti che non vengono sfruttati per la risalita capillare; diretta conseguenza di ciò è il calo della porosità effettiva. La forma modificata di Hapgood segue esattamente questo andamento, giungendo ad un valore limite di parete diverso da zero. La forma di Kusik, invece, aumenta fornendo una porosità effettiva pari a uno.

Un grafico simile è riportato per il tubo di diametro più grande. Questa volta sono da osservare il massimo della porosità stagnante e l'inizio della curvatura delle curve di porosità effettive (Fig.5.21): questi due si trovano ad un valore di r/R più alto rispetto all'equivalente di Fig. 5.20. Ciò è segno che un raggio di curvatura maggiore permette un impaccamento regolare in zone ancora più vicine alla parete del campione.

Grazie all'utilizzo di un porta-campione trasparente è stato possibile osservare, durante la risalita del liquido, alcune piccole sacche d'aria, a riconfermare l'ipotesi di porosità stagnante.

Un fronte liquido non omogeneo, invece, è indice che la risalita capillare è un fenomeno locale, con una probabile dipendenza dalla superficie offerta dalle singole particelle.

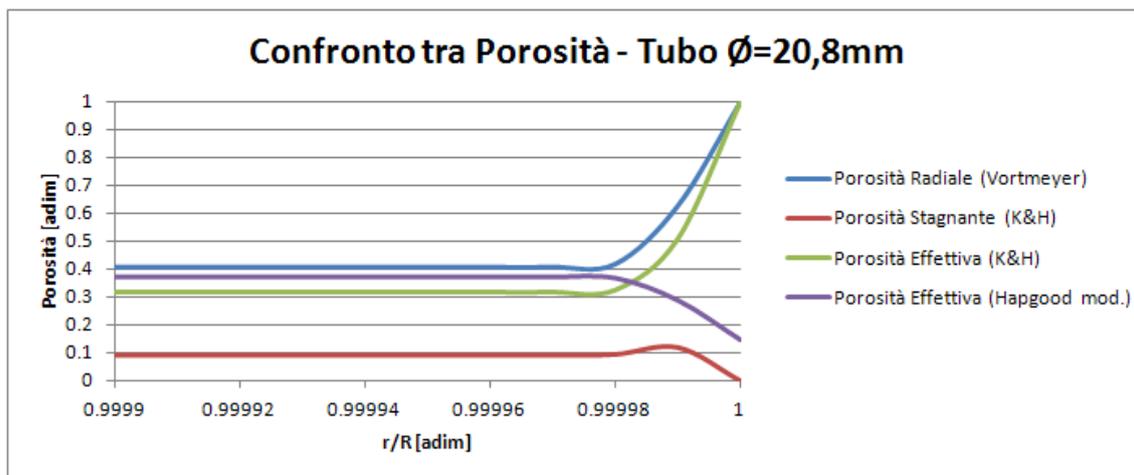


Fig. 5.21: Grafico della porosità radiale per il campione di diametro maggiore. Si noti che i punti da cui le curve cominciano a curvare è spostato verso destra, quindi più vicino a parete.

5.6 Sintesi dei risultati

È possibile trarre brevemente delle conclusioni a partire dai dati raccolti. Innanzitutto il metodo si rivela funzionale una volta compresi gli errori che si possono avere per via del gorgogliamento e a causa di eccessi nel potenziale di alimentazione al sensore. Le polveri prese in esame nel paragrafo 5.2 sono tutte bagnabili: come messo in evidenza nelle tabelle, il valore dell'angolo di contatto aumenta con il diminuire del diametro e con l'aumentare della porosità.

Come ovvia conseguenza si può vedere che i diametri medi di frazione di tipo d_{32} sono quelli che restituiscono gli angoli minori, i d_{21} restituiscono angoli intermedi mentre i valori più grandi si hanno con i diametri medi armonici. Per polveri vicine alla bagnabilità totale con l'acqua, come la sabbia, diametri d_{32} non riescono a definire un angolo di contatto vero e proprio, poiché il coseno è maggiore di uno: per queste si giustifica la scelta del diametro d_{21} e della media armonica.

Osservando i grafici che riportano gli angoli contro i diametri medi delle frazioni è possibile estrapolare un valore di angolo di contatto per particelle con dimensione tendente a zero, vale a dire per un solido continuo. Le prove di goccia sessile per ballottini e carbonato di calcio sembrano confermare questa tendenza.

Le prove a diversa porosità mostrano che le correzioni fatte con una modifica all'espressione di Hapgood e con l'espressione di Kusik e Happel forniscono dati

abbastanza concordanti con la prova della goccia sessile su monostrato. Con Kusik e Happel l'angolo che si ricava è più grande dal momento che la porosità risulta, generalmente, minore.

Per quanto riguarda la dimensione del letto, non si è notata grande discrepanza tra gli angoli calcolati per i campioni con i due diametri più piccoli (57,5mm e 66,4mm, rispettivamente), mentre con il tubo più grande si trova anche un angolo più grande.

Conclusioni

Dai risultati ottenuti dalle prove sperimentali è possibile derivare che:

- Le tre polveri analizzate, cioè i ballottino di vetro, la sabbia di fiume e il carbonato di calcio, sono bagnabili dall'acqua, in quanto gli angoli di contatto sono tutti inferiori a 90° . In particolare la sabbia di fiume risulta completamente bagnabile.
- Il fatto che l'acqua sia un liquido completamente bagnante per la sabbia riporta alla luce l'utilizzo del liquido completamente bagnante di riferimento. Per utilizzare come riferimento un alcano, ad esempio, bisognerebbe che questo fosse addirittura più bagnante dell'acqua. È confermato che non esiste un liquido completamente bagnante in assoluto.
- Il metodo sperimentale è molto sensibile alla scelta di due variabili, vale a dire il diametro medio scelto per rappresentare la polvere e la porosità del letto.
- Utilizzando il diametro medio d_{32} da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base volumetrica, tipicamente scelto per gli studi di bagnabilità, si ottengono angoli di contatto di circa 56° per i ballottini di vetro, circa 35° per il carbonato di calcio. Il coseno dell'angolo di contatto della sabbia è invece maggiore di 1.
- Utilizzando il diametro medio d_{21} da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base numerale, si ottengono angoli di contatto di 63° per i ballottini di vetro, di 0° per la sabbia, 42° per il carbonato di calcio.
- Utilizzando la media armonica da distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base numerale, si ottengono angoli di 66° per i ballottini di vetro, 51° per il carbonato di calcio, 5° per la sabbia.
- Il diametro d_{32} è utilizzato per esprimere la superficie specifica, d_{21} per il perimetro bagnato rispetto alla superficie di passaggio, mentre il diametro medio armonico (su base numerale) non ha significato fisico. Dal momento che si considera come forza trainante della risalita capillare la tensione del liquido sul perimetro creato dalle particelle nella sezione di passaggio, il diametro medio più adeguato è stato considerato il d_{21} .
- Come confermato dalle osservazioni dei campioni e dalle anomalie nelle prove, l'idea di dover correggere la porosità è corretta. Si adattano bene alla correzione sia l'espressione di Hapgood, modificata con la porosità dispersa, che quella di Kusik e Happel. I valori di porosità secondo Kusik e Happel sembrano tuttavia molto bassi e per questo sono da utilizzare con più cautela.

- Un aumento della porosità tende a far diminuire lievemente l'angolo di contatto. Questo si può spiegare con il fatto che la correzione della porosità effettiva non riesce a compensare del tutto il minore impaccamento del letto.

Per quanto riguarda la messa a punto e la funzionalità del metodo è possibile dire che:

- Il metodo fornisce risultati quantitativi buoni, assimilabili a quelli di un metodo di Washburn, con la differenza che non è necessario un liquido perfettamente bagnante. La durata delle prove di questo metodo all'equilibrio è di 30', maggiore di quella dei metodi dinamici.
- La precisione non è ancora assoluta, e risente talvolta dell'operatore che la prepara. In particolare sono a discrezione dell'operatore la scelta di quali particelle scartare nell'analisi di immagine, utile ad ottenere le sfericità delle particelle da utilizzare nell'equazione; la scelta del voltaggio finale di equilibrio per ogni prova, per il quale è necessario produrre una media; la bontà del campione su cui eseguire la prova (impaccamento stabile, tappo di carta da filtro ben aderito sul fondo, ecc.).
- Il metodo è molto funzionale se, a monte, sono noti i dati dimensionali precisi delle particelle di diametro e sfericità.
- La scelta del tubo porta-campione da utilizzarsi nel metodo deve ricadere verso un diametro intermedio: maggiori dimensioni significano un raggio di curvatura maggiore, quindi un minore influsso sull'impaccamento; purtroppo significano anche l'esistenza di una maggiore superficie lungo la quale l'aria può fuoriuscire e maggiore spreco di polvere.
- Da ottimizzare ulteriormente restano il fondo del porta-campione, che permette il gorgogliamento e l'affidabilità della strumentazione elettronica.

Appendice A

A.1 PSD di tutte le frazioni di materiali a disposizione

All'interno di questo paragrafo sono riprodotte le distribuzioni granulometriche delle frazioni dei materiali utilizzati nella sperimentazione. Come indicato all'interno di ogni figura, le distribuzioni sono state costruite utilizzando i diametri equivalenti x_V , x_{SV} , x_S su base volumetrica e numerale.

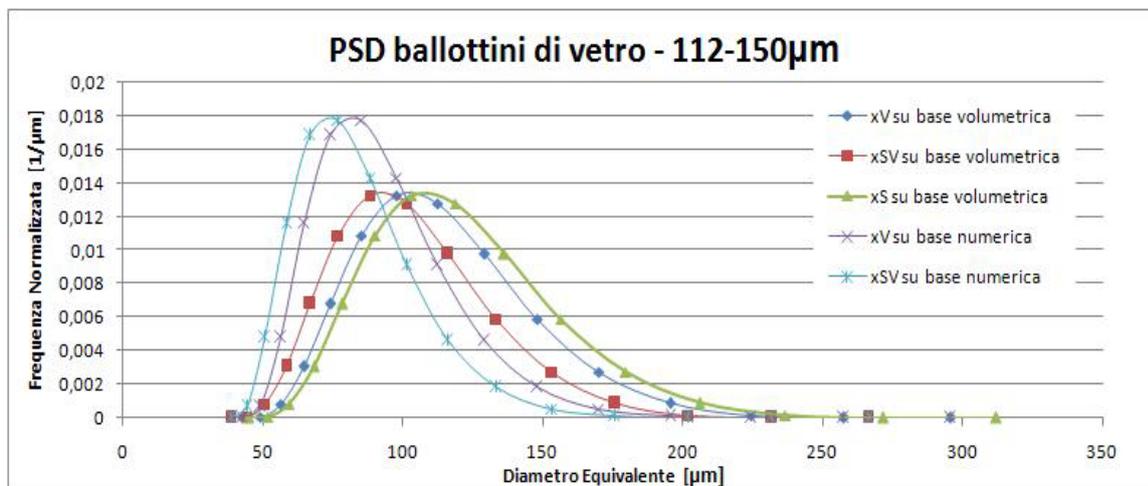


Fig. A.1: PSD dei ballottini di vetro, frazione da 112-150 µm

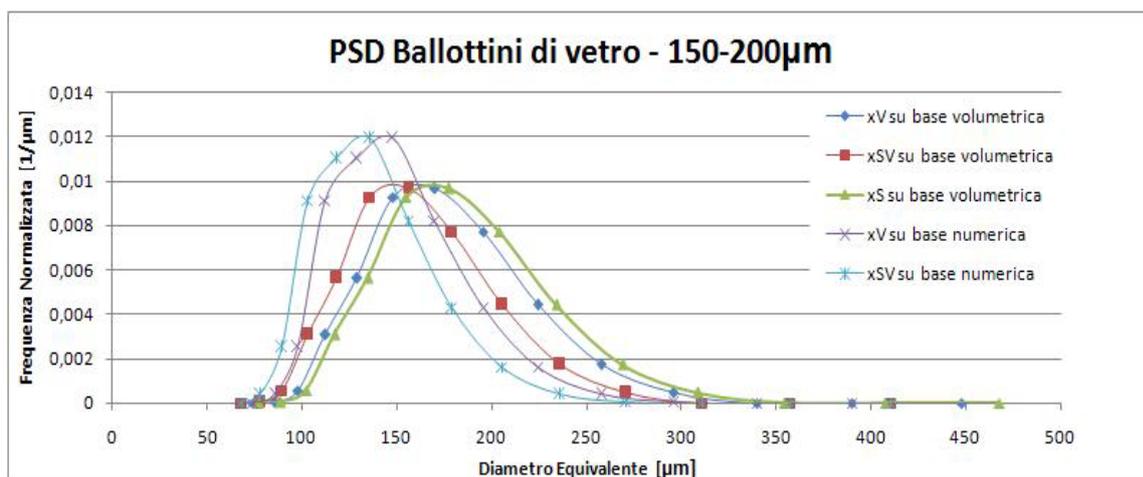


Fig. A.2: PSD dei ballottini di vetro, frazione da 150-200 µm

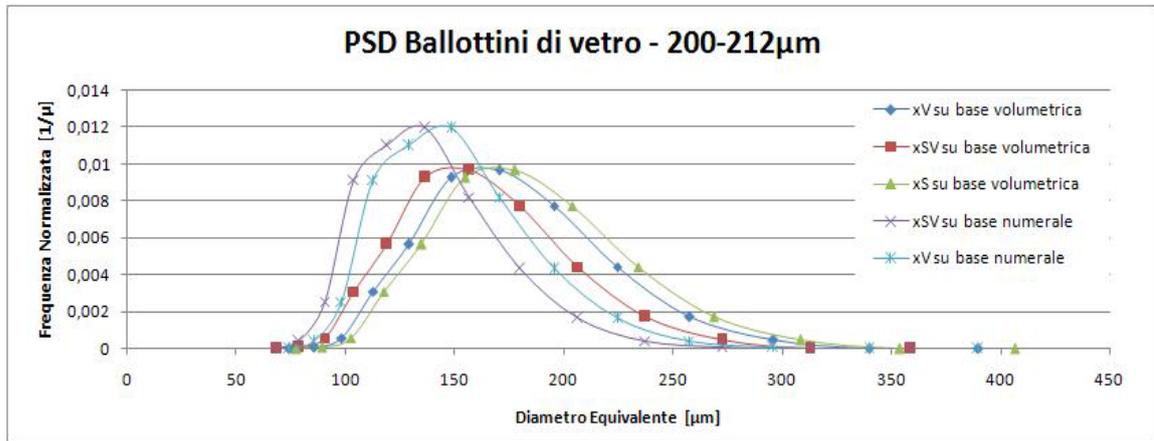


Fig. A.3: PSD dei ballottini di vetro, frazione da 200-212 µm

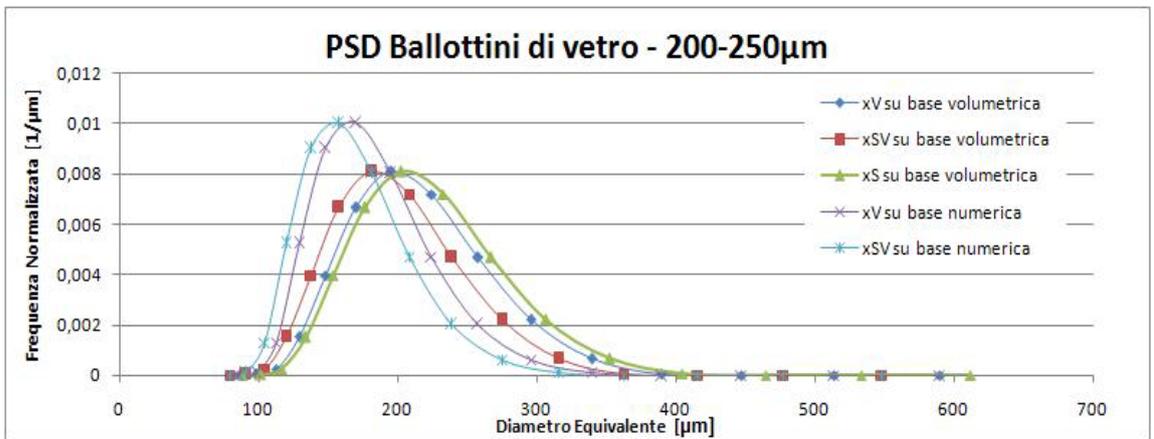


Fig. A.4: PSD dei ballottini di vetro, frazione da 200-250 µm

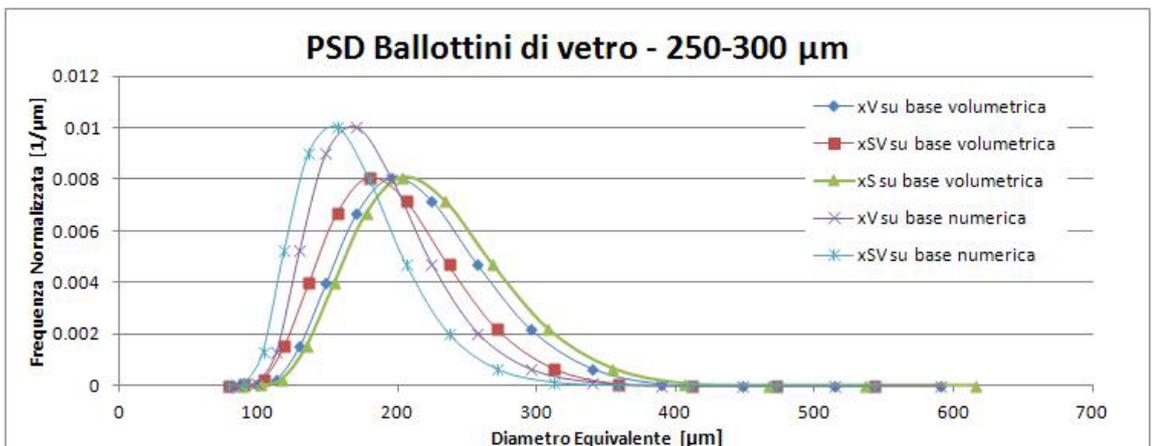


Fig. A.5: PSD dei ballottini di vetro, frazione da 250-300 µm

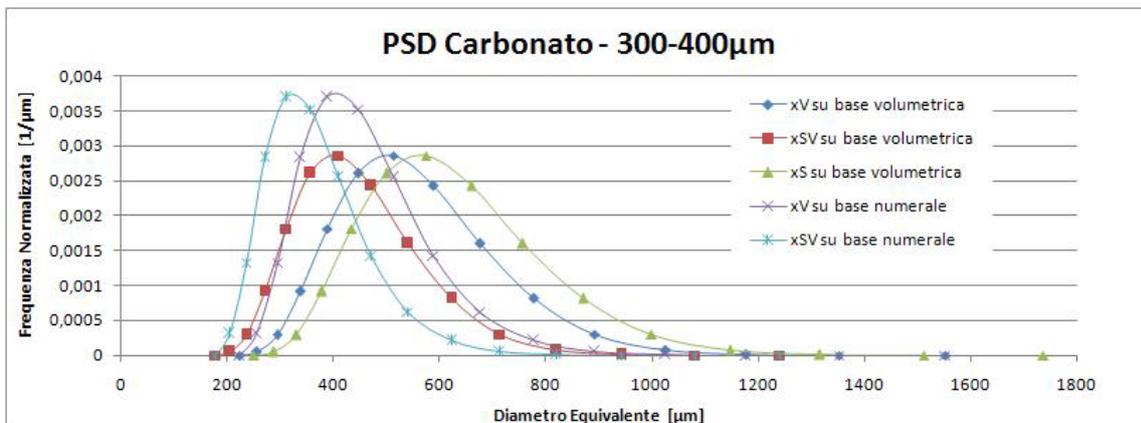


Fig. A.6: PSD delle particelle di Carbonato di Calcio, frazione da 300-400 μm

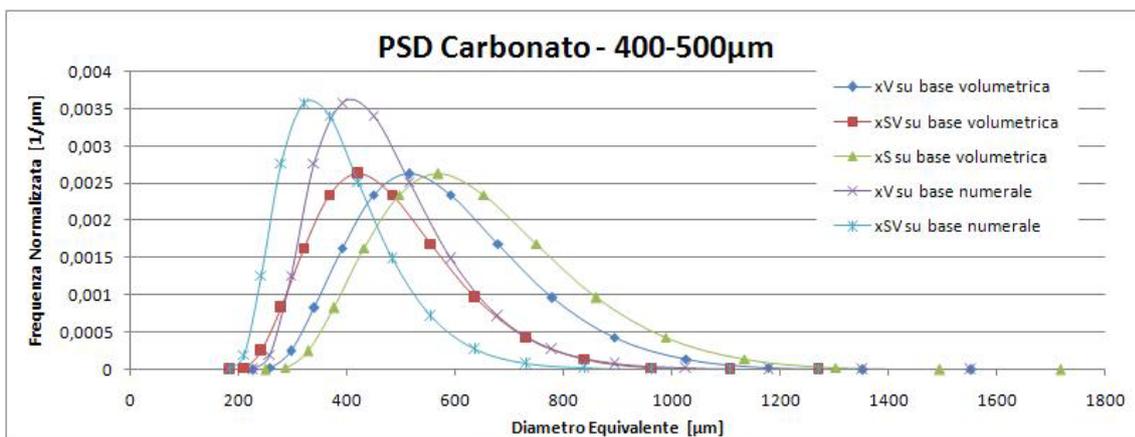


Fig. A.7: PSD delle particelle di Carbonato di Calcio, frazione da 400-500 μm

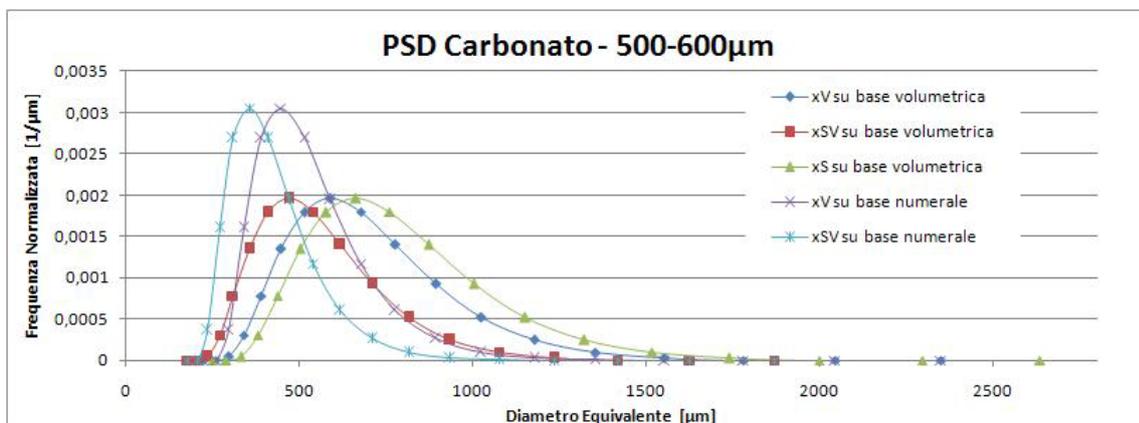


Fig. A.8: PSD delle particelle di Carbonato di Calcio, frazione da 400-500 μm

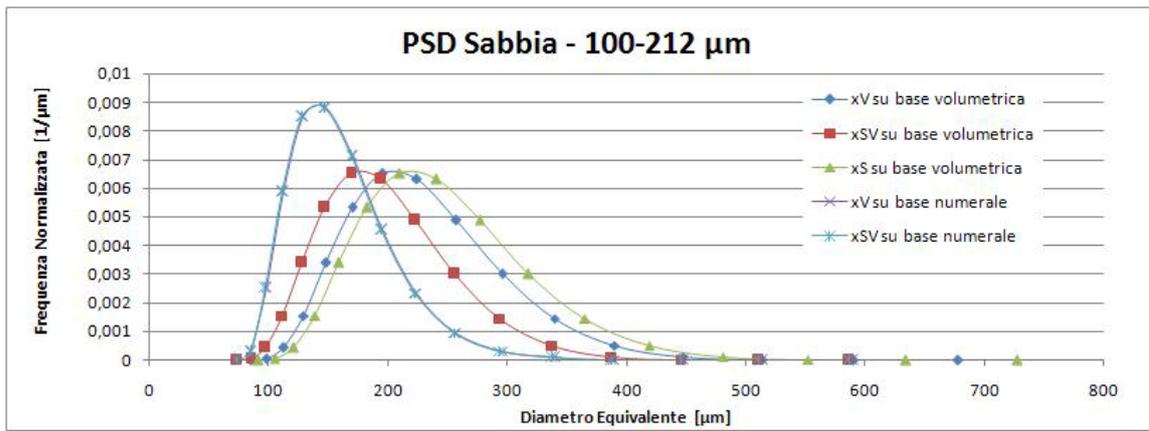


Fig. A.9: PSD delle particelle di Sabbia di Fiume, frazione da 100-212 μm

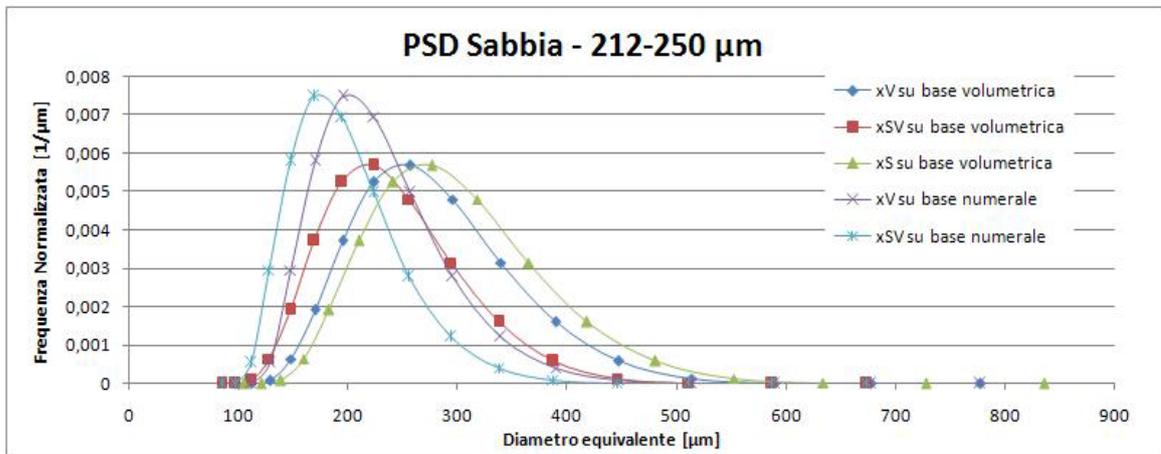


Fig. A.10: PSD delle particelle di Sabbia di Fiume, frazione da 212-250 μm

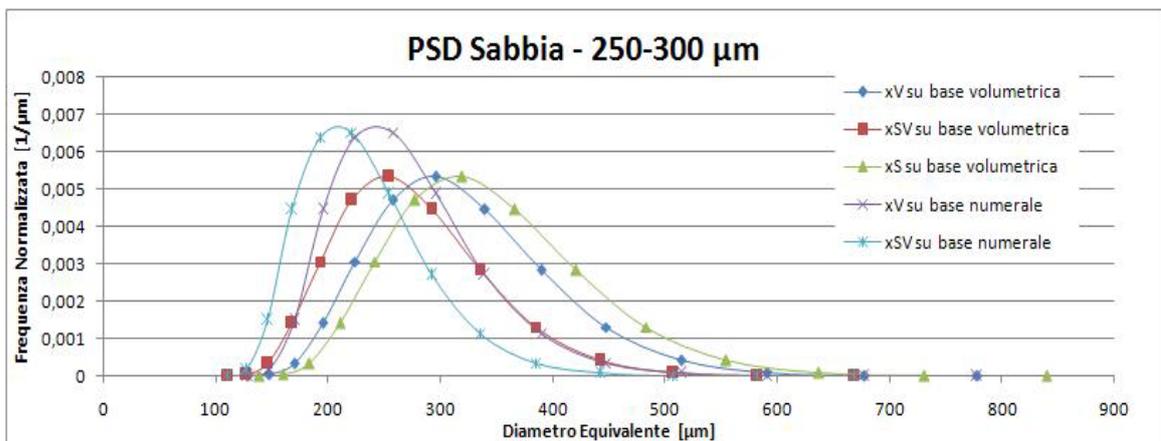


Fig. A.11: PSD delle particelle di Sabbia di Fiume, frazione da 250-300 μm

A.2 Diametri medi calcolati per le frazioni di materiali a disposizione

Nelle seguenti tabelle sono riportati i valori dei diametri medi calcolati per alcune delle distribuzioni granulometriche mostrate in precedenza. Alcuni di questi diametri sono stati usati nel Capitolo 5 per il calcolo dell'angolo di contatto. Tutti i valori di diametro medio sono espressi in [μm] mentre la sfericit      adimensionale.

Tab A.1: *Diametri medi delle frazioni di Carbonato di Calcio calcolati per tre distribuzioni granulometriche*

	Frazione	500-600	400-500	300-400
	Sfericit��	0.7951	0.8179	0.82
Distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base volumetrica	Diametro Medio Aritmetico	564.22	478.91	450.59
	Diametro Medio d_{32}	686.50	553.60	512.60
	Diametro Medio d_{21}	623.12	515.37	480.99
	Diametro Medio Armonico	511.72	445.03	421.96
Distribuzione del diametro equivalente x_V su base numerale	Diametro Medio Aritmetico	538.75	473.22	464.38
	Diametro Medio d_{32}	643.59	544.12	527.45
	Diametro Medio d_{21}	586.65	506.57	494.39
	Diametro Medio Armonico	499.09	444.10	437.53
Distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base numerale	Diametro Medio Aritmetico	428.36	387.05	371.50
	Diametro Medio d_{32}	511.72	445.03	421.96
	Diametro Medio d_{21}	466.45	414.32	395.51
	Diametro Medio Armonico	396.83	363.23	350.02

Tab A.2: *Diametri medi delle frazioni di Ballottini di Vetro calcolati per tre distribuzioni granulometriche*

	Frazione [μm]	250-300	200-250	200-212	150-200	112-150
	Sfericit� [adim]	0.919	0.929	0.921	0.917	0.900
Distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base volumetrica	Diametro Medio Aritmetico	199.18	201.21	164.78	164.12	103.97
	Diametro Medio d_{32}	220.74	222.99	182.47	181.73	119.16
	Diametro Medio d_{21}	209.85	211.99	173.54	172.84	111.45
	Diametro Medio Armonico	188.92	190.84	156.35	155.72	96.90
Distribuzione del diametro equivalente x_V su base numerale	Diametro Medio Aritmetico	185.06	185.06	153.13	153.13	93.83
	Diametro Medio d_{32}	205.38	205.38	169.82	169.82	107.66
	Diametro Medio d_{21}	194.84	194.84	161.17	161.17	100.40
	Diametro Medio Armonico	176.11	176.11	145.77	145.77	87.99
Distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base numerale	Diametro Medio Aritmetico	170.22	171.96	140.98	140.42	84.45
	Diametro Medio d_{32}	188.92	190.84	156.35	155.72	96.90
	Diametro Medio d_{21}	179.22	181.05	148.39	147.79	90.36
	Diametro Medio Armonico	161.99	163.64	134.21	133.67	79.19

Tab A.3: *Diametri medi delle frazioni di Sabbia di Fiume calcolati per tre distribuzioni granulometriche*

	Frazione	250-300	212-250	100-212
	Sfericità	0.859	0.867	0.866
Distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base volumetrica	Diametro Medio Aritmetico	276.17	243.50	201.43
	Diametro Medio d_{32}	308.51	277.03	232.40
	Diametro Medio d_{21}	292.13	259.97	216.60
	Diametro Medio Armonico	260.94	227.96	187.21
Distribuzione del diametro equivalente x_V su base numerale	Diametro Medio Aritmetico	271.69	231.42	187.60
	Diametro Medio d_{32}	303.52	263.02	216.11
	Diametro Medio d_{21}	286.94	246.44	201.08
	Diametro Medio Armonico	257.88	218.03	175.72
Distribuzione del diametro equivalente x_{SV} su base numerale	Diametro Medio Aritmetico	233.57	200.57	162.52
	Diametro Medio d_{32}	260.94	227.96	187.21
	Diametro Medio d_{21}	246.68	213.59	174.19
	Diametro Medio Armonico	221.70	188.97	152.23

Nomenclatura

La presente nomenclatura si riferisce alle variabili e ai parametri presenti nel Capitolo 4. Per tutte le altre espressioni riportate, si rimanda ai relativi riferimenti bibliografici.

P_{∞}	=	Pressione finale (Pa)
P_0	=	Pressione iniziale (Pa)
V_{∞}	=	Volume finale (m ³)
V_0	=	Volume iniziale (m ³)
V_{tot}	=	Volume totale (m ³)
D	=	Diametro tubo (m)
H_{TOT}	=	Altezza totale del letto (m)
h_{∞}	=	Altezza finale del fronte liquido (m)
m_T	=	Massa totale del letto (g)
S	=	Sezione del letto (m ²)
w_{∞}	=	Peso del liquido risalito (g)
g	=	Accelerazione di gravità (m/s ²)
R	=	Raggio del letto (m)
r	=	Variabile raggio del letto (m)
d_P	=	Diametro particellare (m)
d_{medio}	=	Diametro medio particellare (m)
n	=	Frazione numerale (-)
d	=	Diametro di una singola frazione (m)
m_i	=	Frazione massiva (-)
x_V	=	Diametro equivalente di una sfera con ugual volume della particella (m)
x_{SV}	=	Diametro equivalente di una sfera con lo stesso rapporto superficie/volume della particella (m)
x_S	=	Diametro equivalente di una sfera con la stessa superficie della particella (m)
$d_{p,armonica}$	=	Diametro particellare medio armonico (m)
$d_{p,geometrica}$	=	Diametro particellare medio geometrico (m)

Lettere Greche

ε	=	Porosità versata del letto (-)
ε_{eff}	=	Porosità effettiva (-)

$\varepsilon_{battuta}$	=	Porosità battuta (-)
ε_{stag}	=	Porosità stagnante (-)
ε_r	=	Porosità radiale (-)
ρ_L	=	Densità del liquido (g/cm^3)
ρ_S	=	Densità del solido (g/cm^3)
γ	=	Tensione superficiale liquido (J/m^2)
θ	=	Angolo di contatto ($^\circ$)
\emptyset	=	Sfericità (-)

Riferimenti bibliografici

- Briant J., Cuiec L., *Comptes-rendus du 4^{eme} colloque ARTEP*, Rueil-Malmaison, 1971.
- Carman P.C., *Flow of gases through porous media*, Butterworth, London, 1956.
- Chau T.T., A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces, *Minerals Engineering - Volume 22*, 2008.
- Colombo P., Catellani P.L., Gazzaniga A., Menegatti E., Vidale E., *Principi di Tecnologie Farmaceutiche*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 2004.
- Galet L., Patry S., Dodds J., Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique, *Journal of Colloid and Interface Science – Volume 346*, 2010.
- Geldart D., *Powder Technology*, 60, 1, 1990.
- Hakon J., Wadell K., Volume, Shape and Roundness of Quartz Particles, *Journal of Geology – Volume 43*, 1935.
- Hapgood K., Litster J., Biggs S., Hawes T., Drop penetrations in porous powder beds, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002.
- Holdich R., *Fundamentals of particle technology*, Midland Information Technology and Publishing, Shepshed, Leicestershire, UK, 1998.
- Iveson S.M., Holt S., Biggs S., Contact angle measurements of iron ore powders, *Colloids and Surface*, Elsevier, 1999.
- Kossen N.W.F., Heertjes P.M., *Chemical Engineering Science – Volume 20*, 1965.
- Lazghab M., Saleh K., Pezron I., Guigon P., Komunjer L., Wettability assessment of finely divided solids, *Powder Technology – Volume 157*, 2005.
- Neumann A.W., Good R.G., Stronberg R.R., *Surface and Colloid Science – Volume 11*, Plenum Press, New York, 1979.
- Parfitt G.D., Barnes H.A., The dispersion of fine particles in liquid media, *Mixing in the process industries – Chapter 6*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2000
- Santato R., *Studio sperimentale della bagnabilità di polveri minerali e metalliche con il metodo di Washburn*, Tesi di laurea specialistica, Università degli Studi di Padova, 2010.
- Santomaso A., Lazzaro P., Canu P., Powder flowability and density ratios: the impact of granules packing, *Chemical Engineering Science*, July 2003.
- Vortmeyer D., Schuster J., *Chemical Engineering Science – Volume 38*, 1983.
- Washburn E.W., *Physical Review Service – Volume 2*, 1921.

Ringraziamenti

Se sono riuscito a portare a termine questa tesi, e di conseguenza anche i 5 anni di università, devo ringraziare:

- *Il professor Andrea Santomaso, per la competenza, la disponibilità, la simpatia;*
- *I miei genitori, per tutto;*
- *I miei fratelli, per il resto;*
- *I miei compagni di corso, in particolare Silvia, Federico, Francesco, Alberto, Andrea;*
- *Gli amici Francesco, Samuele, Marco, Jacopo, Mattia;*
- *Conoscenti, parenti e tifosi tutti.*

Filippo