



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

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

**CARATTERIZZAZIONE DELLA BAGNABILITÀ
DI POLVERI ALIMENTARI E FARMACEUTICHE
MEDIANTE RISALITA CAPILLARE IN LETTI
IMPACCATI**

Relatore: Ing. Andrea Claudio Santomaso

Laureando: Andrea Depalo

ANNO ACCADEMICO: 2011-2012

Riassunto

La presente Tesi riguarda lo studio sperimentale sulla caratterizzazione della bagnabilità di alcune polveri alimentari e farmaceutiche. La valutazione di tale proprietà è di fondamentale importanza nelle applicazioni industriali nelle quali sono presenti interazioni tra una fase solida ed una fase liquida. Per caratterizzare la bagnabilità è necessario conoscere il valore dell'angolo di contatto.

È stato quindi valutato quale fra tre diversi metodi sia il più idoneo per effettuare la caratterizzazione dei materiali in questione. I metodi analizzati sono il metodo delle pressioni all'equilibrio di Doriget (2011), il metodo "differenziale" di Wei Bigui *et al.* (2012) ed il metodo "integrale" elaborato in questo studio di Tesi. Queste tecniche permettono di valutare l'angolo di contatto attraverso l'analisi di prove sperimentali di risalita capillare di un liquido bagnante in un letto impaccato, composto dal materiale granulare. Tutti i metodi citati in precedenza sono realizzabili mediante lo stesso apparato sperimentale.

Il metodo delle pressioni all'equilibrio non permette di ottenere informazioni per quanto riguarda l'angolo di contatto relativo al liquido in moto, che in varie applicazioni è il valore che descrive in modo ottimale i fenomeni di bagnatura. Questo tipo di angolo di contatto è valutabile invece con i metodi "differenziale" ed "integrale". Inoltre tali metodi permettono di stimare l'angolo di contatto in condizioni statiche, ossia l'informazione fornita dal metodo delle pressioni all'equilibrio. In base alle osservazioni sperimentali eseguite, è stato verificato che il metodo "integrale" sviluppato risulta più affidabile di quello "differenziale" ed è pertanto la tecnica che è stata ritenuta più idonea a descrivere la bagnabilità dei materiali in analisi.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Bagnabilità e angolo di contatto di materiali granulari	3
1.1 CARATTERIZZAZIONE DELLA BAGNATURA.....	3
1.1.1 L’angolo di contatto.....	4
1.1.2 Il parametro di diffusione.....	6
1.2 METODI SPERIMENTALI ESISTENTI PER CARATTERIZZARE LA BAGNABILITÀ.....	7
1.2.1 Bagnatura per spandimento.....	7
1.2.2 Bagnatura per risalita capillare.....	10
1.2.3 Bagnatura per condensazione.....	12
1.2.4 Bagnatura per immersione.....	13
1.3 MODELLO NON SPERIMENTALE PER CARATTERIZZARE LA BAGNABILITÀ.....	13
1.4 IMPORTANZA INDUSTRIALE DELLA BAGNABILITÀ.....	19
CAPITOLO 2 – Metodo delle pressioni all’equilibrio e proprietà fondamentali	23
2.1 METODO DELLE PRESSIONI ALL’EQUILIBRIO.....	23
2.1.1 Raggio capillare effettivo.....	26
2.1.2 Descrizione della porosità del letto.....	29
2.1.3 Caratterizzazione delle dimensioni delle particelle.....	33
2.2 APPARATO SPERIMENTALE DI DORIGHET (2011).....	40
2.3 PROBLEMATICHE DEL METODO ALL’EQUILIBRIO E DELLO STRUMENTO.....	41
CAPITOLO 3 – Metodi di analisi della bagnabilità non all’equilibrio	45
3.1 METODI DINAMICI LEGATI ALL’AUMENTO DI PRESSIONE.....	45
3.1.1 Metodo “differenziale”.....	46
3.1.2 Metodo “integrale”.....	51
3.2 COMMENTI RELATIVI AI METODI ILLUSTRATI.....	53
CAPITOLO 4 – Apparato sperimentale e caratterizzazione dei materiali	55
4.1 APPARATO SPERIMENTALE.....	55
4.1.1 Porta-campioni.....	57
4.1.2 Sensore di pressione.....	58
4.1.3 Alimentatore.....	60
4.1.4 Data logger.....	61
4.2 RETTE DI TARATURA DEI SENSORI DI PRESSIONE.....	61
4.3 PREPARAZIONE DEL LETTO DI MATERIALE.....	63
4.4 CARATTERIZZAZIONE PRELIMINARE DEL MATERIALE IN ANALISI.....	64
4.4.1 Densità intrinseca.....	64
4.4.2 Densità battuta.....	65
4.4.3 Densità dispersa.....	66
4.4.4 Distribuzione granulometrica del materiale.....	67

4.5 MATERIALI E LIQUIDI BAGNANTI UTILIZZATI.....	68
4.5.1 Liquidi bagnanti.....	69
4.5.2 Ballottini di vetro.....	70
4.5.3 Sabbia di fiume.....	71
4.5.4 Carbonato di calcio di cava.....	72
4.5.5 Lattosio monoidrato.....	73
4.5.6 Cellulosa microcristallina.....	75
4.5.7 Carbonato di calcio farmaceutico.....	76
4.5.8 Polvere di caffè varietà “robusta”.....	78
4.5.9 Polvere di caffè varietà “arabica”.....	79
CAPITOLO 5 – Risultati delle prove sperimentali	81
5.1 VALUTAZIONE DELLE DINAMICHE DI RAGGIUNGIMENTO DELL’EQUILIBRIO.....	81
5.2 ANALISI DELLE PROVE SPERIMENTALI CON IL METODO “DIFFERENZIALE”.....	83
5.2.1 Procedura di analisi dei dati relativa al metodo “differenziale”.....	84
5.2.2 Risultati dell’analisi “differenziale”.....	85
5.2.2.1 Ballottini di vetro.....	85
5.2.2.2 Sabbia di fiume.....	87
5.2.2.3 Carbonato di calcio di cava.....	87
5.2.2.4 Lattosio monoidrato.....	89
5.2.2.5 Cellulosa microcristallina.....	91
5.2.3 Valutazione dei valori della costante di proporzionalità altezza-pressione.....	92
5.2.4 Valutazione dei risultati del metodo “differenziale”.....	95
5.3 ANALISI DELLE PROVE SPERIMENTALI CON IL METODO “INTEGRALE”.....	97
5.3.1 Procedura di analisi dei dati relativa al metodo “integrale”.....	97
5.3.2 Risultati dell’analisi “integrale”.....	98
5.3.2.1 Ballottini di vetro.....	98
5.3.2.2 Sabbia di fiume.....	100
5.3.2.3 Carbonato di calcio di cava.....	101
5.3.2.4 Lattosio monoidrato.....	103
5.3.2.5 Cellulosa microcristallina.....	105
5.3.2.6 Carbonato di calcio farmaceutico.....	106
5.3.2.7 Polvere di caffè varietà “robusta”.....	108
5.3.2.8 Polvere di caffè varietà “arabica”.....	109
5.3.3 Valutazione dei risultati del metodo “differenziale”.....	110
CONCLUSIONI	115
APPENDICE	117
A.1 <i>FUNCTION</i> MATLAB UTILIZZATE PER IL METODO “DIFFERENZIALE”.....	117
A.2 <i>FUNCTION</i> MATLAB UTILIZZATE PER IL METODO “INTEGRALE”.....	119
A.3 RISULTATI COMPLETI DEL METODO “INTEGRALE”.....	122
NOMENCLATURA	127
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	131

Introduzione

Con i termini generici polvere e solido granulare si è indicata la materia finemente suddivisa in forma di particelle e granuli. Questi materiali sono di uso frequente sia nella vita comune (ad esempio alimenti e medicinali) sia nei processi industriali nell'ambito chimico, alimentare e farmaceutico. Il ramo dell'ingegneria che studia la produzione ed il trattamento delle polveri a livello industriale è indicato come *particle technology*. La convenienza dell'utilizzo di tali materiali è legata ad esempio alla loro stabilità chimica ed ai ridotti costi di trasporto. La caratterizzazione di tali materiali riguarda varie proprietà tra cui quelle meccaniche, le proprietà di trasporto e la reattività. In questo studio sperimentale l'obiettivo è la valutazione della bagnabilità di alcune polveri alimentari e farmaceutiche, oltre che di alcuni materiali di caratterizzazione relativamente più semplice, in modo da identificare una tecnica analitica che permetta di ottenere risultati affidabili che possano essere adottati per la descrizione dei fenomeni di bagnatura nei vari processi di interesse.

Per studiare la bagnabilità esistono tipologie di approccio sperimentali o predittive. Le prime citate sono basate su fenomeni legati alla bagnatura di un solido da parte di un liquido come lo spandimento, la risalita capillare, la condensazione ed l'immersione. Inoltre esistono metodi teorici che caratterizzano la bagnabilità esclusivamente in base alle proprietà chimico-fisiche del solido e del liquido ed alla natura delle interazioni che si creano quando essi vengono posti in contatto. Queste tecniche permettono di caratterizzare l'affinità tra la fase solida e quella liquida mediante l'angolo di contatto, ossia l'angolo che si forma dove l'interfaccia liquido-vapore incontra quella liquido-solido.

In questo studio di Tesi è stato proseguito il lavoro iniziato da Dorighet (2011), il quale ha utilizzato il metodo delle pressioni all'equilibrio per caratterizzare la bagnabilità di materiali semplici quali ballottini di vetro e sabbia di fiume. Tale metodo si basa sullo studio della risalita capillare del liquido in un letto di polvere. Il volume complessivo è fissato ed in questo modo la risalita del liquido porta alla compressione dell'aria nel porta-campioni. Dopo un certo arco di tempo il sistema arriva ad una condizione di equilibrio dalla quale è possibile ricavare il valore dell'angolo di contatto. Per fare ciò è inoltre necessario definire delle grandezze fondamentali che descrivono i fenomeni osservati, ossia il raggio capillare effettivo e la porosità del letto, che devono essere valutate in modo opportuno.

Si è cercato di capire se tale tecnica possa essere applicata in modo soddisfacente ai materiali che si vogliono studiare, ossia polveri alimentari e farmaceutiche, ad esempio per quanto riguarda il tempo necessario al raggiungimento della condizione di equilibrio.

Inoltre sono state valutate due ulteriori approcci per l'analisi della bagnabilità realizzabili attraverso la stessa strumentazione del metodo delle pressioni all'equilibrio. Esse sono il metodo denominato “differenziale”, elaborato da Wei Bigui *et al.* (2012), ed il metodo “integrale”, il quale è stato messo a punto in questo studio di Tesi.

È stato verificato se le tecniche analizzate risultano affidabili, se hanno buona ripetibilità ed inoltre quale tra di esse sia più idonea per caratterizzare i fenomeni di bagnabilità anche in termini di complessità e durata delle prove sperimentali.

La presente Tesi si articola in cinque capitoli, nei quali vengono trattati rispettivamente: (1) la caratterizzazione della bagnatura ed i metodi sperimentali esistenti, (2) il metodo delle pressioni all'equilibrio utilizzato da Doriget (2011) e la definizione di alcune proprietà fondamentali, (3) i metodi “differenziale” ed “integrale”, (4) i materiali analizzati e la strumentazione utilizzata ed infine (5) i risultati ottenuti.

Capitolo 1

Bagnabilità e angolo di contatto di materiali granulari

Oggi giorno una grande quantità di materiali vengono utilizzati e commercializzati sotto forma di polvere. Questo accade ad esempio nell'industria farmaceutica, dove i costituenti dei farmaci devono essere processati in tale forma, oppure nell'industria alimentare, dove molti prodotti di tale consistenza sono messi in commercio quali caffè solubile ed altre bevande di questo tipo. Inoltre anche nell'industria chimica è spesso necessario l'utilizzo di materiali solidi (es. catalizzatori). Uno dei fenomeni di grande interesse riguarda la bagnabilità di tali materiali.

1.1 Caratterizzazione della bagnatura

La bagnatura è il processo che porta a contatto un liquido ed una superficie solida. Questo avviene in presenza di una fase gassosa o di un'altra fase liquida immiscibile con la prima, descrivibili in generale come fluidi. Questo fenomeno è legato alle interazioni intermolecolari tra liquido e solido ed il grado di bagnabilità è determinato da un bilancio tra le forze adesive, che favoriscono il fenomeno, e quelle coesive, che al contrario lo sfavoriscono.

In generale esistono tre tipi di bagnatura: adesione, immersione e spandimento. Il lavoro di adesione (su unità di superficie) W_a [J/m²] caratterizza la variazione energetica per unità di superficie quando il liquido ed il solido vengono in contatto. Invece quando un solido viene completamente immerso in un liquido, ci si riferisce al lavoro di immersione W_i [J/m²]. Infine quando si ha lo spandimento di un liquido su una superficie la variazione di energia viene indicata come lavoro di spandimento W_s [J/m²]. È dimostrabile che tutti i fenomeni di bagnatura sono associati alla tensione superficiale liquido-vapore γ_{LV} [J/m²] e all'angolo di contatto θ [°]. Le espressioni che mostrano tale dipendenza sono le equazioni (1.1), (1.2) e (1.3).

$$W_a = \gamma_{LV}(\cos\theta + 1) \quad (1.1)$$

$$W_i = \gamma_{LV} \cos\theta \quad (1.2)$$

$$W_s = \gamma_{LV}(\cos\theta - 1) \quad (1.3)$$

Per convenzione i processi spontanei sono associati a valori di W_a , W_i o W_s maggiori o uguali a zero. Quindi la spontaneità di tali processi dipende dal valore dell'angolo di contatto dato che la tensione superficiale liquido-vapore γ_{LV} è sempre maggiore di zero. Nella Tabella 1.1 seguente viene mostrato per quali valori dell'angolo di contatto i vari lavori associati alla bagnatura risultano positivi e quindi i relativi fenomeni risultano spontanei.

Tabella 1.1 La presente tabella indica, per ciascuna tipologia di lavoro di bagnatura, per quale valore dell'angolo di contatto θ il processo risulta spontaneo.

<i>Tipo di lavoro di bagnatura</i>	<i>Processo spontaneo se</i>
Lavoro di adesione	$W_a > 0$ quando $\theta < \pi$
Lavoro di immersione	$W_i > 0$ quando $\theta < \pi/2$
Lavoro di spandimento	$W_s = 0$ quando $\theta = 0$

Da questo ne risulta che, per studiare la bagnabilità tra un solido ed un liquido, è di fondamentale importanza caratterizzare l'angolo di contatto che permette di capire se tali fenomeni risultino o meno favoriti.

1.1.1 L'angolo di contatto

L'angolo di contatto è il risultato di un bilancio tra le forze adesive, che favoriscono tutti i fenomeni di bagnatura precedentemente indicati, e quelle coesive presenti all'interno del liquido che si oppongono a tali processi causando la formazione di un angolo di contatto maggiore di zero tra liquido e solido. L'angolo di contatto è quindi il principale parametro utilizzato nella descrizione di questo fenomeno. Si consideri appunto una goccia di liquido su una superficie piana solida come nella Figura 1.1 seguente.

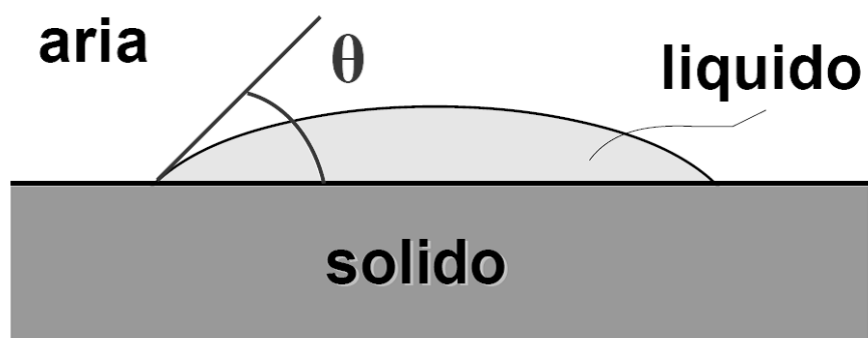


Figura 1.1 Formazione dell'angolo di contatto θ nel sistema composto da una goccia di liquido in contatto con una superficie solida.

L'angolo di contatto è l'angolo che si forma dove l'interfaccia liquido-vapore incontra quella liquido-solido. Come detto in precedenza la bagnabilità è frutto delle forze coesive e adesive e di conseguenza lo è anche l'angolo di contatto. La tendenza allo spargimento del liquido sulla superficie solida, e quindi il prevalere delle forze adesive, porta ad una diminuzione dell'angolo di contatto. Viceversa, per forze coesive prevalenti, l'angolo di contatto aumenta. In base al valore di quest'ultimo, che può essere compreso tra 0 e 180°, è possibile discriminare tra i vari comportamenti. Angoli di contatto inferiori a 90° indicano che il fenomeno di bagnatura è favorito. Invece angoli maggiori di 90° sottolineano che il fenomeno risulta sfavorito e che il fluido minimizza il contatto con la superficie formando una goccia di liquido compatta. Nella Tabella 1.2 vengono riassunti i vari gradi di bagnabilità del solido.

Tabella 1.2 La seguente tabella indica il grado di bagnabilità del solido da parte del liquido in questione, per i valori indicati dell'angolo di contatto, indicando la relativa entità delle forze adesive e coesive.

Angolo di contatto	Grado di bagnabilità del solido	Entità delle forze	
		adesive	coesive
$\theta = 0^\circ$	Perfettamente bagnabile	forti	deboli
$0 < \theta < 90^\circ$	Altamente bagnabile	medie	medie
$90 < \theta < 180^\circ$	Poco bagnabile	deboli	forti
$\theta = 180^\circ$	Perfettamente non bagnabile	molto deboli	molto forti

Nella Figura 1.2 seguente vengono invece visualizzati i comportamenti descritti nella precedente Tabella 1.2.

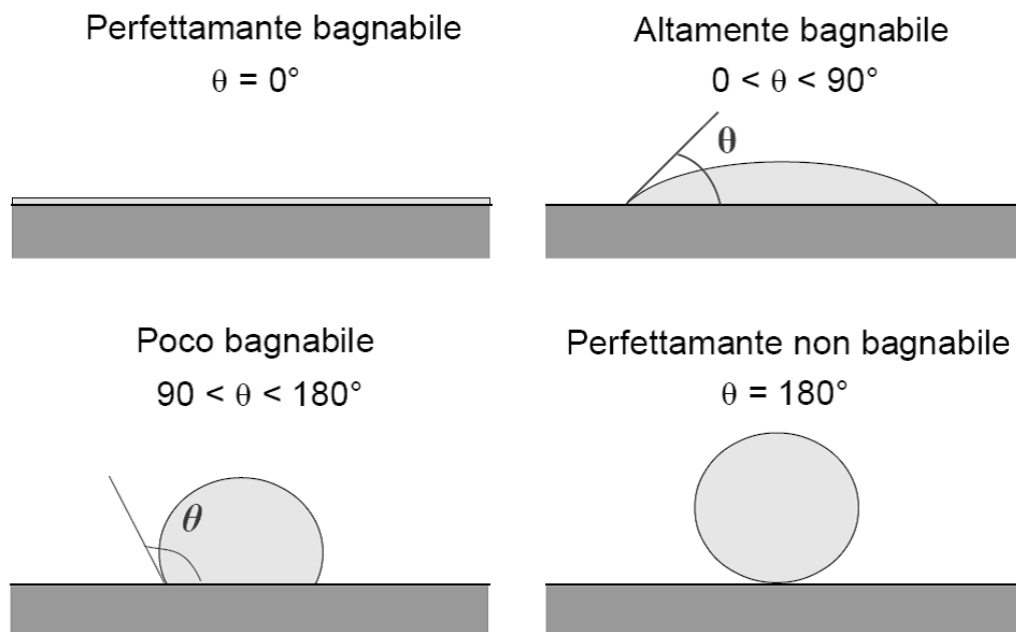


Figura 1.2 Tipologie di comportamento del solido in base al valore dell'angolo di contatto.

Per l'acqua una superficie bagnabile è detta idrofila mentre al contrario se essa risulta non bagnabile essa viene indicata come idrofoba. In genere vengono indicate con il termine super-idrofobiche le superfici che hanno angoli di contatto con l'acqua maggiori di 150° e quindi mostrano un'interfaccia di contatto con il solido molto bassa. Questo fenomeno viene indicato come "effetto Lotus". Per liquidi diversi dall'acqua i termini utilizzati sono liofilo e liofobo.

È possibile inoltre distinguere tra solidi ad alta energia e solidi a bassa energia. Questa distinzione è basata sul tipo di interazioni che si hanno all'interno del solido stesso. I solidi ad alta energia come i metalli, i vetri e le ceramiche presentano legami chimici molto forti che li legano nella loro struttura (covalente, ionico e metallico). Pertanto è richiesta una grande energia per poter vincere tali forze e per questo sono indicati ad alta energia. Gran parte dei liquidi molecolari hanno completa bagnabilità con tale tipo di superficie.

L'altro tipo di solidi, cioè quelli a bassa energia, sono caratterizzati da molecole legate tra loro da forze meno forti come legami di Van der Waals e ponti idrogeno. Un esempio di tali solidi sono alcuni composti polimerici. Tali solidi possono risultare parzialmente o completamente bagnabili a seconda del liquido in questione.

Uno dei primi studiosi della bagnabilità fu Young, la cui equazione sarà esposta nei paragrafi successivi. A partire dalla sua pubblicazione del 1805, gli angoli di contatto sono stati studiati per circa 200 anni tuttavia molte questioni rimangono tutt'oggi aperte. Il problema più grande è la valutazione di un fenomeno tridimensionale il quale è inoltre legato alle superfici solide che presentano rugosità ed eterogeneità. Inoltre è necessario considerare tre interazioni di fasi molecolari nella linea di contatto.

1.1.2 Il parametro di diffusione

Esiste anche un parametro diverso che descrive il fenomeno della bagnatura, ossia il parametro di diffusione S [J/m^2]. Esso misura la differenza di energia per unità di area della superficie del solido tra quando essa è asciutta e quando essa è bagnata. Tale parametro è esprimibile come nella seguente relazione (1.4).

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (1.4)$$

Rispettivamente i termini γ_{SV} [J/m^2], γ_{SL} [J/m^2] e γ_{LV} rappresentano le tensioni superficiali alle interfacce solido-vapore, solido-liquido e a quella liquido-vapore. Il parametro di diffusione può risultare:

- maggiore di zero per bagnatura totale. Questo indica che il liquido si spande sulla superficie al fine di minimizzare la propria energia e per questo il fenomeno di bagnatura risulta molto favorito ($\theta = 0^\circ$).

- Minore di zero per bagnatura parziale. La goccia non si spande ma forma una parziale interfaccia di contatto con il solido portando alla formazione di un angolo di contatto ($\theta > 0^\circ$).

1.2 Metodi sperimentali esistenti per caratterizzare la bagnabilità

I vari meccanismi con i quali avviene la bagnatura di una superficie solida da parte di un liquido sono alla base delle varie metodologie sperimentali utilizzabili per la caratterizzazione della bagnabilità e dell'angolo di contatto. Tali meccanismi sono:

- spandimento (*spreading*);
- risalita capillare (*capillary rise*);
- condensazione (*condensational*);
- immersione (*immersional*).

Nella Figura 1.3 seguente è mostrata una schematizzazione di tali meccanismi.

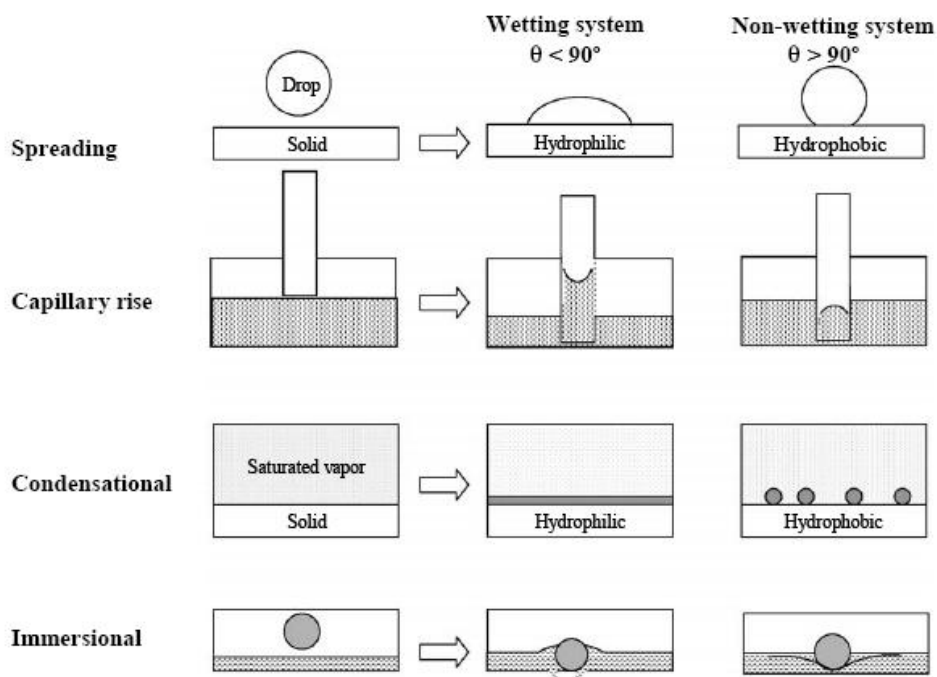


Figura 1.3 Riassunto dei vari processi di bagnatura sui quali sono basati i metodi sperimentali per il calcolo dell'angolo di contatto. Fonte: Lazghab et al. (2005).

Nei paragrafi successivi verranno trattati maggiormente nel dettaglio questi metodi.

1.2.1 Bagnatura per spandimento

Il fenomeno di spandimento, detto anche *spreading*, consiste nel depositare una goccia di liquido su una superficie solida. Si considera la superficie solida perfettamente orizzontale, planare, chimicamente omogenea ed in equilibrio con la fase vapore. Quando

la goccia viene depositata su di essa, si ha il fenomeno dello spandimento che porta alla formazione di un “cappello” in corrispondenza con l’interfaccia solido-liquido, la cui forma dipende dal bilancio tra le forze coesive interne alla goccia e quelle adesive che favoriscono lo spandimento. In questo modo si ha la formazione di una linea trifase, che all’equilibrio, individua l’angolo di contatto nel punto di incontro tra le interfacce solido-liquido e solido-vapore. Tale angolo viene appunto indicato come angolo di contatto di equilibrio (o statico). La situazione descritta è rappresentata nella Figura 1.4 successiva.

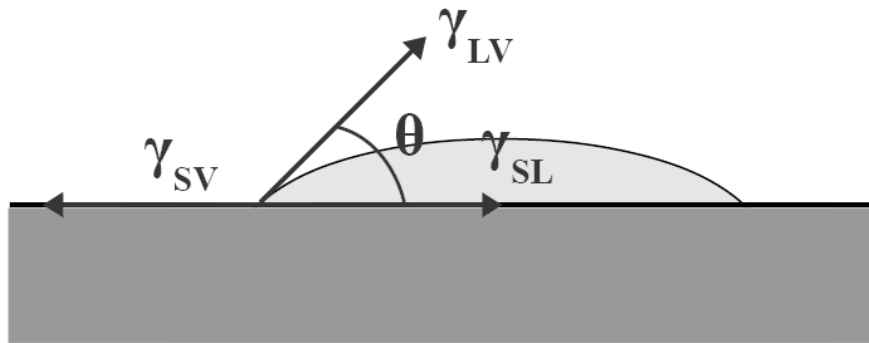


Figura 1.4 Visualizzazione delle tre tensioni interfaciali e dell'angolo di contatto presenti nella formazione di una goccia di liquido su una superficie solida.

Il coseno di tale angolo di contatto è descrivibile attraverso un bilancio tra le forze interfaciali (su unità di superficie) solido-vapore γ_{SV} , solido-liquido γ_{SL} e liquido-vapore γ_{LV} . Attraverso questo bilancio si ricava la nota equazione di Young (1.5).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.5)$$

Tale equazione non trova facile applicazione poiché i valori di tensione interfacciale γ_{SV} e γ_{SL} sono di complessa determinazione. È stato effettuato un tentativo di aggirare tale problematica da Antonow (1907) e Berthelot (1898) i quali ricavarono entrambi la seguente relazione (1.6).

$$\cos\theta = 2 \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} - 1 \quad (1.6)$$

Tuttavia, pur rimuovendo dall’equazione la tensione interfacciale γ_{SL} , occorre comunque essere in grado di calcolare la tensione solido-vapore γ_{SV} per determinare l’angolo di contatto. Questa è la ragione per cui occorre determinare sperimentalmente l’angolo di contatto con una prova di spandimento.

Inoltre l’equazione di Young ha come principali limiti quelli di essere valida solo per superfici ideali (ossia perfettamente lisce, chimicamente omogenee, rigide, insolubili e non reattive) e di non contemplare adsorbimenti superficiali di specie dalla fase vapore. Quindi in realtà il fenomeno è molto più complesso soprattutto poiché, essendo le

superfici reali piene di imperfezioni e chimicamente eterogenee, l'angolo di contatto può variare da punto a punto lungo la linea di contatto come mostrato nella Figura 1.5.

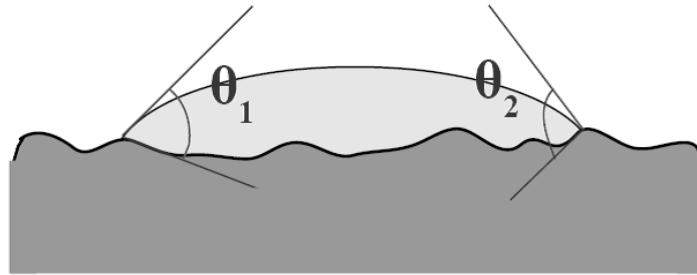


Figura 1.5 Su una superficie non perfettamente liscia l'angolo di contatto può variare da punto a punto.

Tale ragionamento ha finora contemplato la presenza di una superficie solida compatta. Quando si tenta di misurare l'angolo di contatto attraverso lo spandimento di una goccia su una superficie composta da uno strato di materiale granulare, si ha che il liquido tende a penetrare nelle porosità tra le particelle del solido. Per studiare le interazioni chimico-fisiche tra il liquido e la polvere è possibile attuare il metodo della goccia sessile modificato di Hilpert *et al.* (2009). Secondo tale metodo l'assorbimento della goccia nel solido avviene in tre fasi, il cui meccanismo è schematizzato nella Figura 1.6. Le fasi sono:

- a) *Increasing drawing area* - IDA
- b) *Constant drawing area* - CDA
- c) *Decreasing drawing area* - DDA

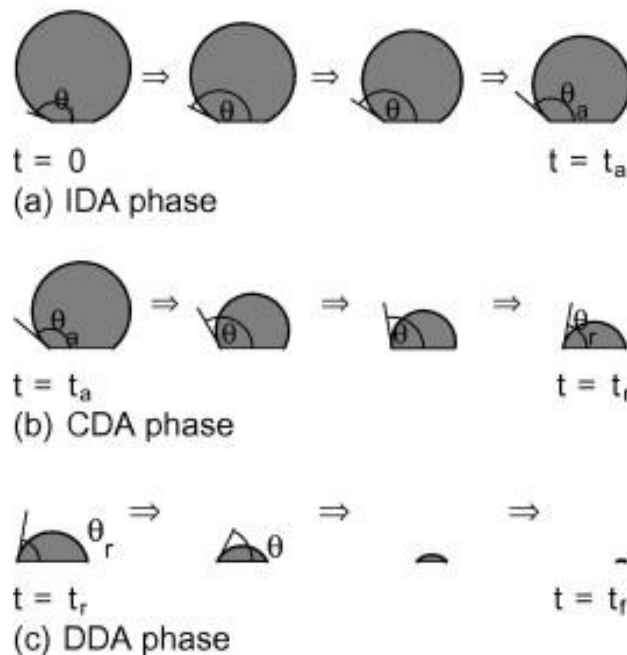


Figura 1.6 Fasi del meccanismo di assorbimento della goccia su un letto di polvere. Fonte: Hilpert *et al.* (2009).

L'analisi sperimentale viene condotta facendo cadere la goccia di liquido sul letto di polvere e, attraverso un opportuno sistema di registrazione delle immagini, si analizza il processo valutando il tempo di assorbimento del liquido e la velocità di tale fenomeno. Inoltre è possibile identificare le caratteristiche della goccia, quali lunghezza alla base, altezza ed angolo di contatto in funzione del tempo.

Tale metodo ha come inconveniente quello della scelta del *frame* di partenza per il calcolo del tempo di assorbimento dato che la goccia all'impatto con la superficie si deforma prima di subire questo processo ed inoltre, per polveri coesive, il tempo di assorbimento è fortemente influenzato dal grado di compattazione del materiale.

Un altro metodo per il calcolo dell'angolo di contatto attraverso lo spandimento di una goccia di liquido è quello proposto da Kossen e Heertjes (1964). La polvere viene compattata per formare una compressa, che viene pre-saturata con il liquido bagnante. A tal punto si versa il liquido in modo da formare una goccia di dimensione abbastanza grande. In base al valore della frazione di volume occupato dai vuoti (o porosità) ε [adim] di tale compressa e dell'altezza H [m] della goccia, gli autori valutano il coseno dell'angolo di contatto attraverso l'equazione (1.7) in cui ρ_L [kg/m³] rappresenta la densità del liquido bagnante e g [m/s²] è l'accelerazione di gravità.

$$\cos\theta = 1 - \sqrt{\frac{\rho_L g H^2 / 2\gamma_{LV}}{3(1-\varepsilon)(1-\rho_L g H^2 / 4\gamma_{LV})}} \quad (1.7)$$

Tuttavia l'angolo di contatto misurato con questo metodo potrebbe non essere quello di interesse nelle applicazioni pratiche. Infatti la pre-saturazione e la compattazione della polvere per formare una compressa sono condizioni ben diverse da quelle che si hanno ad esempio nella granulazione dove la polvere è poco impaccata.

1.2.2 Bagnatura per risalita capillare

Quando un tubo capillare viene immerso in un liquido si ha la risalita di quest'ultimo attraverso il capillare a causa delle forze di adesione tra il liquido e le pareti.

Anche in questo caso si ha una linea trifase in corrispondenza della quale si ha la formazione di un angolo di contatto. Se tale angolo di contatto è minore di 90° allora la superficie del liquido assume forma concava con la formazione del cosiddetto menisco. Tale situazione è mostrata nella Figura 1.7. Questo fenomeno ha origine grazie alle forze adesive che creano una pressione capillare $\Delta P_{capillare}$ [Pa], descrivibile attraverso l'equazione di Laplace espressa nella (1.8) dove r_c [m] rappresenta il raggio del tubo capillare.

$$\Delta P_{capillare} = \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r_c} \quad (1.8)$$

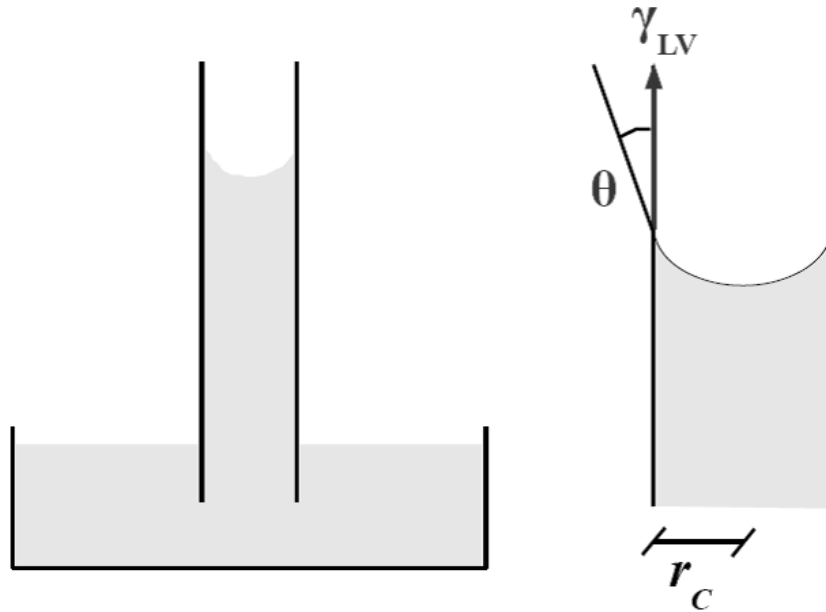


Figura 1.7 Formazione del menisco nel fenomeno di risalita capillare ed identificazione dell'angolo di contatto tra la superficie del capillare, il liquido e la fase vapore.

La pressione capillare quindi rappresenta la differenza di pressione tra il liquido sotto il menisco e l'aria soprastante. Per un liquido altamente bagnante, ossia con angolo di contatto compreso tra 0° e 90° , essendo il coseno compreso tra 0 e 1, si ha che il valore di $\Delta P_{capillare}$ come definito in precedenza è positivo. Per questa ragione il liquido risale all'interno del capillare con velocità dipendente dal raggio capillare r_c , dalla tensione superficiale liquido-vapore γ_{LV} e dalla viscosità del liquido. Considerando un liquido newtoniano, occorre tener presente la resistenza viscosa che si oppone alla risalita del liquido che può essere descritta dalla legge di Poiseuille e valida per moto laminare, espressa nella (1.9) dove l [m] rappresenta la lunghezza percorsa dal liquido, che nel caso di tubo capillare ideale è pari all'altezza del fronte del liquido h , t è il tempo [s], ΔP [Pa] la differenza di pressione ai capi del capillare e η [Pa·s] la viscosità del liquido.

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r_c^2 \Delta P}{8\eta l} \quad (1.9)$$

Occorre anche considerare la pressione idrostatica $\Delta P_{idrostatica}$ [Pa], ossia la pressione dovuta all'altezza di liquido risalito, la quale risulta comunque trascurabile per capillari sottili, ed il contributo del battente di immersione del capillare b [m], che risulta pari a $\rho_L g b$, dove ρ_L è la densità del liquido mentre g è l'accelerazione di gravità. Considerando un capillare posizionato sul pelo libero del liquido bagnante ($b = 0$) e assumendo che all'altra estremità sia presente la pressione atmosferica, si ottiene la seguente equazione (1.10).

$$h^2 = \frac{r_c^2}{4\eta} \left[\frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r_c} - \Delta P_{idrostatica} \right] t \quad (1.10)$$

Per valutare l'angolo di contatto di materiali granulari, è possibile studiare la risalita capillare del liquido in un letto poroso del materiale stesso. Infatti è possibile assumere che il letto di polvere sia assimilabile ad un fascio di tubi capillari dello stesso raggio. Da questo nasce la problematica legata alla descrizione del raggio capillare da inserire nell'espressione precedente. Utilizzando questa ipotesi l'equazione (1.10) è esprimibile come nell'equazione (1.11), dove viene assunto trascurabile l'effetto del peso del liquido risalito nel letto di polvere, cosicché risulti $\Delta P_{idrostatica} = 0$. La (1.11) è l'equazione del metodo di Washburn dove R_{eff} [m] è definito come il raggio capillare effettivo.

$$\frac{h^2}{t} = \frac{R_{eff} \gamma_{LV} \cos\theta}{2\eta} \quad (1.11)$$

In base a tale equazione si può vedere che la relazione tra l'altezza del liquido risalito nel letto al quadrato ed il tempo è di tipo lineare. Quindi dalla pendenza della retta h^2 contro t è possibile calcolare il coseno dell'angolo di contatto una volta definito il raggio capillare effettivo R_{eff} . Per fare questo solitamente si effettua la prova con un liquido che bagna perfettamente il solido e quindi, essendo noto per definizione che il coseno è pari a uno, si calcola il valore del raggio effettivo che può essere utilizzato per calcolare l'angolo di contatto dello stesso solido con un altro liquido. La scelta del liquido perfettamente bagnante è molto delicata. Occorre inoltre che il letto di polvere sia uguale tra la prova con il liquido perfettamente bagnante e le prove con altri liquidi, questo affinché il valore del raggio capillare effettivo risulti il medesimo. Un approfondita trattazione su tale argomento è stata riportata nel §2.1.1.

1.2.3 Bagnatura per condensazione

Tale studio della bagnatura considera la formazione di gocce, o di un film liquido, su una superficie solida. La velocità di questo fenomeno di adsorbimento del liquido sul solido è legato alla bagnabilità del solido stesso, ossia più il fenomeno è rapido più il solido è bagnabile. Si consideri la variazione di energia libera di Gibbs ΔG [J/m²], associata alla copertura del solido inizialmente sottovuoto da parte di un film liquido in equilibrio con il suo vapore saturo, espressa nell'equazione (1.12).

$$\Delta G = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1.12)$$

La tensione superficiale γ_S [J/m²] rappresenta la tensione superficiale del solido nel vuoto e differisce dalla tensione superficiale γ_{SV} , ossia quella in cui il solido è coperto da uno strato di vapore. Infatti il vapore ha l'effetto di abbassare la tensione superficiale di una

quantità indicata come "pressione di condensazione di equilibrio" π_{SV} [J/m^2] che viene definita nell'equazione di adsorbimento di Gibbs (1.13), dove si assume comportamento di gas ideale per il vapore. In questa equazione p_v [Pa] è la tensione di vapore, p_v^{eq} [Pa] la tensione di vapore all'equilibrio, R [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] la costante universale dei gas, T [K] la temperatura assoluta e Γ [mol/m^2] la concentrazione superficiale di adsorbimento del vapore.

$$\pi_{SV} = \gamma_S - \gamma_{SV} = RT \int_0^{p_v^{eq}} \Gamma \partial(\ln p_v) \quad (1.13)$$

In generale il valore di π_{SV} è in relazione all'affinità tra la fase solida e la fase liquida.

1.2.4 Bagnatura per immersione

Tale fenomeno consiste nell'immersione completa di un solido in un liquido. In tal modo viene sostituita l'interfaccia solido-vapore con un interfaccia solido-liquido. A tale sostituzione è associata una variazione di energia libera di Gibbs di immersione ΔG_i [J/m^2], definibile come nell'espressione (1.14).

$$\Delta G_i = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (1.14)$$

Utilizzando le equazioni di Gibbs e di Young si ottiene la variazione di entalpia ΔH_i [J/m^2] associata all'immersione, espressa nell'equazione (1.15).

$$\Delta H_i = \Delta G_i - T \left(\frac{\partial \Delta G_i}{\partial T} \right) = T \gamma_{LV} \frac{\partial \cos \theta}{\partial T} - \left(\gamma_{LV} - T \frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right) \cos \theta \quad (1.15)$$

Tale variazione entalpica può essere misurata attraverso tecniche micro-calorimetriche. Dato che la tensione superficiale γ_{LV} è nota, è possibile calcolare il valore del coseno dell'angolo di contatto.

1.3 Modello non sperimentale per caratterizzare la bagnabilità

Tutti i metodi elencati studiano il fenomeno della bagnatura analizzando fenomeni che sono legati all'angolo di contatto come l'analisi della risalita capillare o la formazione di una goccia su una superficie solida. Nella letteratura scientifica esistono tuttavia diversi modelli che provano a definire l'angolo di contatto relazionandolo esclusivamente alle interazioni tra la fase solida, la fase liquida e quella vapore ed alle loro proprietà fisiche. Uno di questi modelli è quello elaborato da Fowkes (1964). In tale articolo viene evidenziato il fatto che le interazioni che si hanno all'interno della fase liquida, e che costituiscono le forze coesive, sono distinguibili in:

- forze dispersive, causate dai cosiddetti dipoli istantanei (forze di London);
- forze non dispersive, come ponti idrogeno o ad esempio legami metallici.

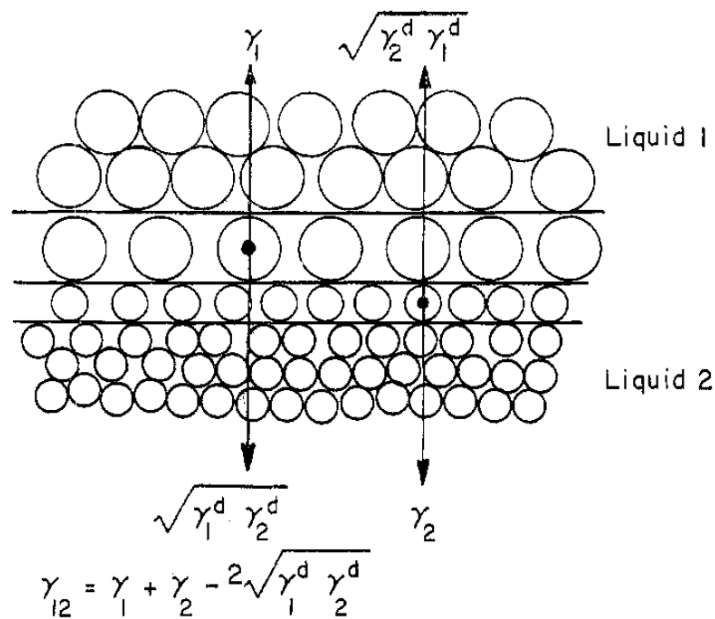


Figura 1.8 La seguente figura mostra le forze coinvolte alla superficie tra due liquidi 1 e 2, descritte attraverso il modello di Fowkes. Fonte: Fowkes (1963).

Per questo motivo la tensione superficiale di un liquido può essere scomposta in una componente dispersiva γ_{LV}^d [J/m^2] ed una non dispersiva γ_{LV}^{nd} [J/m^2], come mostrato nell'equazione (1.16).

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^{nd} \quad (1.16)$$

Si considerino due liquidi 1 e 2 a contatto, come nella Figura 1.8, che interagiscono tra loro con sole forze dispersive. Ciascuna particella di liquido 1 all'interfaccia risente delle forze attrattive dispersive esercitate dalle altre particelle di liquido di tipo 1, che hanno risultante diretta verso il *bulk* del liquido 1, ma anche delle forze esercitate dalle particelle di tipo 2 ed in questo caso la risultante è diretta verso il *bulk* del liquido 2. Lo stesso ragionamento può essere fatto in riferimento alle particelle interfacciali di liquido 2. Quindi, come indicato da Fowkes, la tensione interfacciale γ_{12} [J/m^2] è data dalla somma delle tensioni a cui sono soggette le particelle di liquido 1 e di liquido 2. La componente relativa all'interazione tra particelle di liquido diverso viene descritta nel modello di Fowkes attraverso la media geometrica delle componenti dispersive, γ_1^d e γ_2^d , delle tensioni superficiali dei due liquidi, ossia γ_1 e γ_2 . La tensione interfacciale dovuta all'interazione tra le particelle è quindi data dalla seguente equazione (1.17).

$$\gamma_{12} = (\gamma_1 - \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}) + (\gamma_2 - \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}) = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (1.17)$$

Questa equazione può essere utilizzata per il calcolo della componente dispersiva di un liquido da analizzare, utilizzando come liquido di riferimento un liquido idrocarburico. Infatti le interazioni tra le particelle di tale liquido sono esclusivamente di tipo dispersivo e di conseguenza la tensione superficiale di tali sostanze è composta esclusivamente dalla componente dispersiva. Quindi, assumendo come liquido 2 quello idrocarburico, misurando γ_{12} e noti i valori delle tensioni superficiali $\gamma_2 = \gamma_2^d$ e γ_1 , l'equazione (1.16) ha come sola incognita la componente dispersiva del liquido in analisi γ_1^d .

L'utilizzo della media geometrica per descrivere l'interazione tra particelle di tipo diverso è basata su certe assunzioni ed ha certe limitazioni. Il calcolo di queste forze mediante la somma dei potenziali illustra il principio su cui si basa questa assunzione e dimostra le limitazioni che ne comporta. Il potenziale μ_{11} [J/m²], relativo all'interazione di elementi di volume di liquido 1, è dato dall'equazione (1.18) seguente, dove α_1 [C·m²·V⁻¹] è la polarizzabilità, I_1 [V] è il potenziale di ionizzazione e r_{11} [m] è la distanza intermolecolare.

$$\mu_{11} = -\frac{3\alpha_1^2 I_1}{4r_{11}^6} \quad (1.18)$$

Sommando i contributi di tutti gli elementi di volume si ottiene la seguente equazione (1.19) per la componente dispersiva della tensione superficiale, dove N_1 [m⁻³] rappresenta il numero di elementi di volume di fase 1 per unità di volume.

$$\gamma_1^d = \frac{-\pi N_1^2 \alpha_1^2 I_1}{8r_{11}^2} \quad (1.19)$$

È possibile procedere in modo analogo per poter calcolare la tensione Σ_{12}^d [J/m²] dovuta all'interazione tra due specie diverse all'interfaccia che le separa, come nel caso dei liquidi 1 e 2 considerati in precedenza. Si ottiene in questo modo l'equazione (1.20).

$$\Sigma_{12}^d = \frac{-\pi N_1 N_2 \alpha_1 \alpha_2}{4r_{12}^2} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (1.20)$$

Utilizzando invece l'ipotesi della media geometrica si ottiene quanto espresso nell'equazione (1.21).

$$\Sigma_{12}^d \cong (\gamma_{11}^d \gamma_{22}^d)^{\frac{1}{2}} = \frac{-\pi N_1 N_2 \alpha_1 \alpha_2}{8r_{11} r_{22}} \cdot \frac{I_1 I_2}{\sqrt{I_1 I_2}} \quad (1.21)$$

Le equazioni (1.20) e (1.21) possono essere quindi confrontate per valutare gli errori che si commettono nell'utilizzo della media geometrica. Le due equazioni sono identiche se $N_1 = N_2$, $r_{11} = r_{22}$ e $I_1 = I_2$. Fowkes evidenzia che differenze del 50% nel potenziale di

ionizzazione causano un errore solo del 2% della descrizione di Σ_{12}^d . Inoltre, attraverso una scelta appropriata della dimensione degli elementi di volume delle due fasi, gli errori relativi alla disparità tra la distanza intermolecolare degli elementi sono molto piccoli. Nel caso degli idrocarburi essi hanno raggi intermolecolari molto simili a specie come acqua o ad esempio mercurio e quindi in tal caso l'errore commesso è piuttosto ridotto. Tuttavia se si considerasse l'interazione tra idrocarburi e ad esempio fluorocarburi la notevole differenza tra i raggi intermolecolari dei gruppi CH_2 e CF_2 porta ad una sovrastima dell'interazione interfacciale. Per questi motivi Fowkes indica che l'utilizzo della media geometrica è molto valido, eccezion fatta per l'interazione tra idrocarburi e fluorocarburi.

La relazione (1.16) può essere inoltre utilizzata per descrivere l'interazione tra un solido ed un liquido mediante sole interazioni dispersive. Inserendo quindi l'equazione di Young (1.5) nell'espressione precedente si ottiene la relazione (1.22), nella quale si considera trascurabile π_{SV} , ossia la differenza tra la tensione superficiale del solido con il vuoto e con il vapore della fase liquida. Fowkes indica che tale approssimazione è valida per liquidi che hanno valori di γ_{LV} molto maggiori di γ_S .

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_S^d}(\sqrt{\gamma_{LV}^d}/\gamma_{LV}) \quad (1.22)$$

Tale relazione mostra che esiste una dipendenza lineare tra il coseno dell'angolo di contatto e il rapporto $\sqrt{\gamma_{LV}^d}/\gamma_{LV}$. La pendenza di tale retta è pari a $2\sqrt{\gamma_S^d}$ mentre l'intercetta è pari a -1. La Figura 1.9 mostra i risultati delle prove sperimentali di angolo di contatto su superfici a bassa energia effettuate dal *Naval Research Laboratory* e riportati da Fowkes.

In ascissa è riportato il rapporto $\sqrt{\gamma_{LV}^d}/\gamma_{LV}$, mentre nei due assi delle ordinate il valore dell'angolo di contatto a destra ed il corrispondente coseno a sinistra. I solidi sono polietilene (triangoli), cera paraffinica (quadrati vuoti), $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ (cerchi vuoti) e *monolayer* di acido fluorododecanoico su platino (quadrati pieni). I punti sperimentali fanno riferimento a prove con una vasta gamma di liquidi idrocarburici in base ai quali è stata ottenuta la retta di interpolazione di pendenza $2\sqrt{\gamma_S^d}$ secondo la (1.22) per ogni solido. In base a tali rette di interpolazione, è stata fatta una previsione per l'angolo di contatto tra acqua e cera paraffinica. Il risultato previsto di 111° è in ottimo accordo con i valori sperimentali che sono compresi tra 108° e 112° . Inoltre è stato previsto che il coseno dell'angolo di contatto tra mercurio ed il solido precedente sia pari a -0.8, mentre si ottiene un valore osservato di -0.9. Questo è stato giustificato con un calo della tensione superficiale dovuto allo spandimento di parte della cera sul mercurio.

È bene ricordare che l'equazione (1.22) è valida esclusivamente se le due fasi interagiscono con interazioni di tipo dispersivo e se π_{SV} è trascurabile.

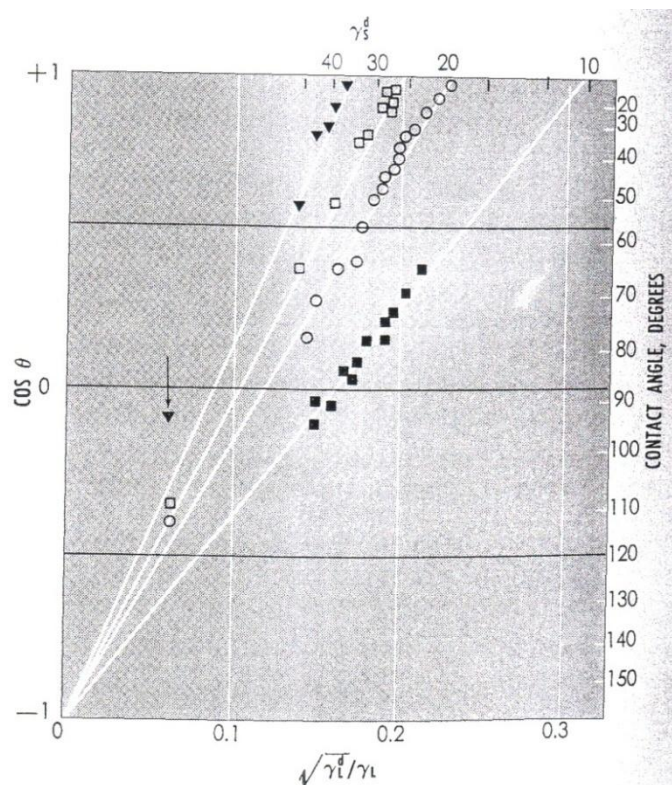


Figura 1.9 Dipendenza lineare tra il coseno dell'angolo di contatto e il rapporto $(\gamma_{LV}^d)^{0.5} / \gamma_{LV}$ mostrata a partire da prove sperimentali con materiali differenti. Fonte: Fowkes (1964).

Per quanto riguarda quest'ultima assunzione, Fowkes indica che essa è valida nel caso in cui si hanno liquidi altamente energetici in contatto con solidi a bassa energia ossia che interagiscono con sole forze dispersive. Tale assunzione è basata su prove sperimentali che mostrano appunto che la tensione superficiale di un solido a bassa energia non viene ridotta dall'assorbimento di un liquido molto energetico.

La relazione (1.22) permette il calcolo della componente dispersiva della tensione superficiale del solido γ_S^d da misure di angolo di contatto con più liquidi con γ_{LV} e γ_{LV}^d noti. Un altro modo di calcolare tale componente è quella di ricorrere a misure di assorbimento di vapore sul solido. Infatti è possibile correlare γ_S^d alla riduzione della tensione superficiale dovuta all'assorbimento. Harkins (1952) ha dimostrato la seguente relazione.

$$\pi_{SV} = \gamma_S - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad (1.23)$$

Sostituendo l'equazione (1.5) nella precedente si ottiene l'equazione (1.24) la quale mostra che, nota la riduzione della tensione superficiale π_{SV} , dovuta all'assorbimento del vapore, e le componenti della tensione superficiale del liquido, è possibile calcolare γ_S^d .

$$\gamma_S^d = \frac{(\pi_{SV} + 2\gamma_{LV})^2}{4\gamma_{LV}^d} \quad (1.24)$$

Questo è un metodo per il calcolo di γ_S^d che permetterebbe in primo luogo di caratterizzare la tensione superficiale del solido ed in secondo luogo, mediante l'equazione (1.21), di calcolare l'angolo di contatto.

Tuttavia finora sono state considerate esclusivamente interazioni dispersive tra solido e liquido. L'approccio riportato di seguito prende spunto da quanto esposto da Siebold *et al.* (1997). Nel caso in cui sussistano anche interazioni di tipo non dispersivo l'equazione (1.17) si modifica come indicato nell'equazione (1.25) dove W_{SL}^{nd} [J/m²] rappresenta il contributo della componente non dispersiva delle forze attrattive tra le fasi. Essa viene indicata in tal modo poiché l'unità di misura della tensione superficiale è equivalente a quella del lavoro su unità di superficie. Tale contributo comparirà nella forma del lavoro di adesione che verrà esposta successivamente.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - W_{SL}^{nd} \quad (1.25)$$

Combinando tale equazione con l'equazione di Young (1.5) si ottiene l'equazione (1.26) seguente che descrive il legame tra il coseno dell'angolo di contatto e il rapporto $\sqrt{\gamma_{LV}^d}/\gamma_{LV}$ nel caso in cui le due fasi interagiscano anche con forze non dispersive. Inoltre viene tenuta in considerazione la possibilità che π_{SV} possa non essere trascurabile.

$$\cos\theta = -1 + \frac{W_{SL}^{nd}}{\gamma_{LV}} - \frac{\pi_{SV}}{\gamma_{LV}} + 2\sqrt{\gamma_S^d} (\sqrt{\gamma_{LV}^d}/\gamma_{LV}) \quad (1.26)$$

Tale relazione mostra che la dipendenza lineare tra il coseno dell'angolo di contatto ed il valore di $\sqrt{\gamma_{LV}^d}/\gamma_{LV}$ risulta valida anche in tal caso. Tuttavia il valore dell'intercetta di tale retta varia in base al tipo di liquido poiché essa dipende dal valore della tensione superficiale γ_{LV} .

Il lavoro di adesione dell'equazione (1.1) può essere espresso come nell'equazione (1.27) seguente.

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + W_{SL}^{nd} - \pi_{SV} \quad (1.27)$$

In conclusione il modello di Fowkes permette una descrizione dell'angolo di contatto in base a proprietà chimico-fisiche del sistema solido, liquido e vapore sulla base dell'equazione di Young e di un modello per la descrizione delle interazioni solido-liquido. In questo modo è possibile una previsione dell'angolo di contatto o di altre grandezze che caratterizzano la bagnabilità come il lavoro di adesione note appunto

alcune proprietà fisiche fondamentali e non mediante l'osservazione di fenomeni sperimentali come ad esempio con il metodo di risalita capillare o della goccia sessile.

1.4 Importanza industriale della bagnabilità

A livello industriale il fenomeno della bagnabilità è strettamente legato a molti problemi pratici. Ad esempio la caratterizzazione della dispersione di un solido granulare in un liquido dipende strettamente dalla sua affinità con la fase liquida. Questo fenomeno è legato a svariate applicazioni dell'industria chimica, alimentare, farmaceutica, edilizia e mineraria. Un esempio di tale applicazione viene esposto da Forny *et al.* (2011). In tale articolo il loro interesse è rivolto allo studio della solubilizzazione di polveri alimentari quali ad esempio le bevande in polvere, come ad esempio il caffè solubile. In particolare l'obiettivo principale è la riduzione di quello che viene indicato come "tempo di ricostituzione". Questo è il tempo necessario alla polvere per poter essere passare in soluzione, che è anche uno dei principali indicatori di qualità del prodotto al livello del consumatore. La dissoluzione è composta di varie fasi che avvengono contemporaneamente. Queste fasi sono mostrate nella Figura 1.10 seguente. La polvere viene messa in contatto con il liquido ed inizia il fenomeno della risalita capillare attraverso i pori presenti nei granuli. In questo modo i ponti tra le particelle iniziano a rompersi ed esse vengono disperse nella fase liquida, nella quale successivamente vengono solubilizzate.

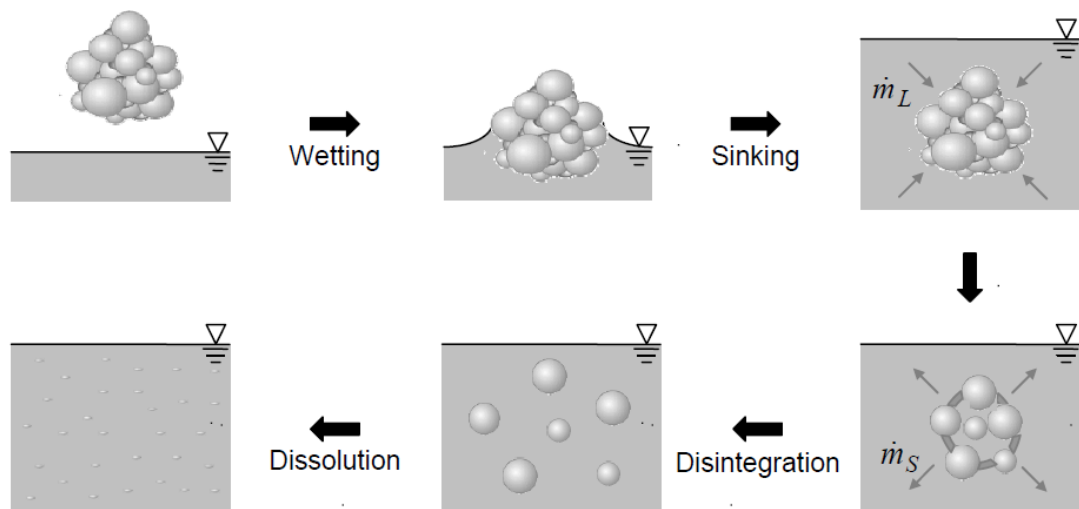


Figura 1.10 Descrizione delle fasi del processo di ricostituzione, ossia del processo che porta alla solubilizzazione del materiale inizialmente sotto forma di polvere.
Fonte: Forny *et al.* (2011).

Per ottenere la riduzione del tempo di ricostituzione, si agisce sulla struttura e sulla composizione della polvere. Quindi il fenomeno della dissoluzione è strettamente

collegato alla formazione di pori interparticellari che per risalita capillare vengono attraversati dal liquido e questo permette un più rapido contatto tra la fase liquida e quella solida accelerando di fatto il fenomeno di dissoluzione. Tutto ciò dipende dalla bagnabilità del solido dal parte del liquido e quindi nasce la necessità di utilizzare una tecnica adeguata per la caratterizzazione dell'angolo di contatto.

L'importanza della bagnabilità riguarda varie fasi del processo produttivo. Una di queste è ad esempio la fase di reazione nella quale una fase solida è presente con una fase fluida. È necessario studiare come vengono in contatto le due fasi al fine di capire l'evoluzione della reazione stessa ed ottimizzarne le condizioni operative.

Un'altra applicazione è quella della granulazione nella quale avviene l'accrescimento delle dimensioni delle particelle. Questo processo può essere realizzato in una vasta gamma di apparecchiature industriali, tra cui i *mixers* ad alto *shear*. La granulazione è un esempio di *particle design* nel quale vengono manipolate varie proprietà e parametri di processo per fare in modo che i granuli formati abbiano proprietà controllate oltre a porosità e distribuzione di dimensioni ben precise. Tale processo avviene in presenza di un legante chimico le cui caratteristiche di bagnabilità del solido in questione sono di fondamentale importanza al fine della corretta riuscita dell'operazione.

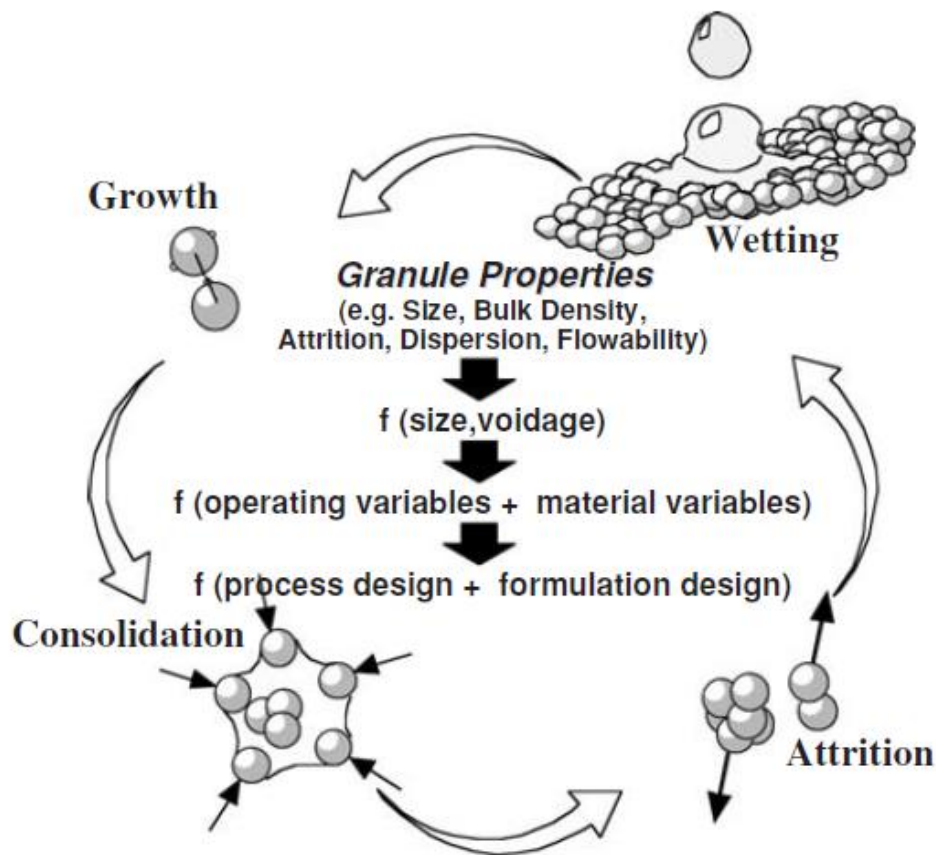


Figura 1.11 Schematizzazione delle varie fasi del processo di granulazione.

La granulazione avviene attraverso più fasi che avvengono simultaneamente e che influenzano le proprietà dei granuli. Tali fasi, schematizzate nella Figura 1.11, sono:

- bagnatura e nucleazione;
- consolidazione e coalescenza (crescita) dei granuli;
- attrito tra i granuli e rottura.

È quindi importante lo studio del fenomeno di bagnatura a livello industriale per cercare di modellare i fenomeni che sono governati dal contatto tra una fase liquida ed una solida. Perciò risulta fondamentale caratterizzare la bagnabilità utilizzando un metodo sperimentale che permetta di valutare l'angolo di contatto con una buona accuratezza.

Capitolo 2

Metodo delle pressioni all'equilibrio e proprietà fondamentali

Come è stato spiegato nel capitolo precedente, la caratterizzazione del fenomeno della bagnatura avviene mediante l'angolo di contatto che si forma dove l'interfaccia liquido-solido incontra quella liquido-vapore. In questo capitolo è stato esposto il metodo applicato da Dorighet (2011) nel suo studio di Tesi per il calcolo dell'angolo di contatto e le metodologie utilizzate per valutare le proprietà fondamentali necessarie.

2.1 Metodo delle pressioni all'equilibrio

Un metodo sperimentale applicabile per il calcolo dell'angolo di contatto è quello utilizzato da Dorighet (2011) il quale applica un approccio analogo a quello di Iveson *et al.* (1999). Tale metodo è basato sullo studio della risalita capillare di un liquido bagnante attraverso un letto di materiale granulare ed in particolare sul raggiungimento dell'equilibrio delle forze di pressione coinvolte, condizione che permette appunto il calcolo dell'angolo di contatto attraverso un opportuno bilancio. Nella Figura 2.1 è presentata una schematizzazione della strumentazione utilizzata da Iveson *et al.* (1999) che permette di visualizzare il fenomeno studiato.

L'apparato sperimentale consiste di un letto di materiale che deve essere posto in contatto con il liquido bagnante. Il volume d'aria è fissato e di conseguenza la risalita del liquido attraverso i pori del letto, porta allo spostamento dell'aria precedentemente allocata in essi. In questo modo si ha un aumento di pressione che man mano si oppone alla risalita capillare stessa. Valutando la condizione finale di equilibrio, in cui sono bilanciate tra loro le pressioni che favoriscono la risalita del liquido e quelle che vi si oppongono, è possibile calcolare l'angolo di contatto. Le pressioni che favoriscono la risalita del liquido nel letto impaccato del materiale in analisi sono la pressione capillare $\Delta P_{capillare}$ e la pressione relativa al battente di immersione nel liquido $\Delta P_{battente}$ [Pa] (legato alla posizione del porta-campioni rispetto al livello liquido bagnante). A queste due pressioni si oppongono la pressione idrostatica $\Delta P_{idrostatica}$ [Pa] dovuta alla massa del liquido risalito e la pressione esercitata dall'aria intrappolata nella parte superiore del sistema porta-campioni che viene compressa ΔP_{aria} [Pa].

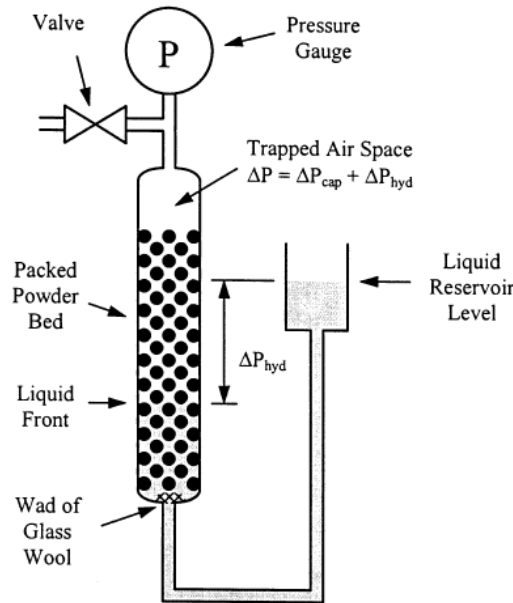


Figura 2.1 Schematizzazione dello strumento utilizzato da Iveson et al. (1999) per lo studio della risalita capillare attraverso il raggiungimento dell'equilibrio delle forze di pressione. Fonte: Iveson et al. (1999).

Ciascuna di queste pressioni agisce sulla sezione disponibile alla risalita del liquido generando una corrispondente forza. La sezione utile è pari a $(\pi D^2 \varepsilon / 4)$ dove D [m] è il diametro del cilindro porta-campioni mentre ε rappresenta la frazione di vuoto del letto (o porosità). Tale formula presuppone che la porosità ε , che viene calcolata su base tridimensionale, sia pari a quella bidimensionale. Ciò è stato comunque dimostrato da Gray (1968).

Dato che le forze di pressione agiscono sulla stessa sezione, il bilancio di forze si riduce esclusivamente ad un bilancio di pressioni. La condizione di equilibrio tra le forze di pressione può essere quindi descritta dall'equazione (2.1) seguente.

$$\Delta P_{\text{capillare}} + \Delta P_{\text{battente}} = \Delta P_{\text{idrostatica}}^{eq.} + \Delta P_{\text{aria}}^{eq.} \quad (2.1)$$

La pressione capillare può essere espressa mediante l'equazione di Laplace (1.8), mentre le pressioni relative al battente di immersione b ed all'altezza del liquido risalito all'equilibrio $h_L^{eq.}$ [m] sono date rispettivamente dai prodotti $\rho_L g b$ e $\rho_L g h_L^{eq.}$. Di conseguenza il bilancio all'equilibrio assume la forma espressa nell'equazione (2.2).

$$\frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{R_{eff}} + \rho_L g b = \rho_L g h_L^{eq.} + \Delta P_{\text{aria}}^{eq.} \quad (2.2)$$

Esplicitando il bilancio precedente si ottiene l'equazione (2.3) che permette di calcolare il coseno dell'angolo di contatto.

$$\cos\theta = \left(\frac{R_{eff}}{2\gamma_{LV}}\right) [\rho_L g h_L^{eq} + \Delta P_{aria}^{eq} - \rho_L g b] \quad (2.3)$$

Per calcolare l'angolo di contatto è necessario conoscere le proprietà del liquido bagnante, ossia la densità ρ_L e la tensione superficiale γ_{LV} . Inoltre occorre misurare l'altezza raggiunta dal liquido all'equilibrio h_L^{eq} , il battente di immersione del liquido b (che tuttavia può essere posto uguale a zero posizionando il fondo del porta-campioni al pelo libero del liquido bagnante) e la pressione dell'aria all'equilibrio. Infine occorre caratterizzare il raggio capillare effettivo R_{eff} del letto di materiale granulare.

La pressione dell'aria all'equilibrio può essere misurata mediante un sensore di pressione posizionato alla sommità del sistema porta-campioni. Le due grandezze la cui caratterizzazione è maggiormente difficoltosa sono l'altezza raggiunta dal liquido all'equilibrio e soprattutto il raggio capillare effettivo del letto.

Per quanto riguarda l'altezza del liquido, la difficoltà risiede nel fatto che l'altezza raggiunta non è uniforme su tutta la sezione, come mostrato nella Figura 2.2, a causa delle disomogeneità delle dimensioni dei pori del letto. Quindi, in base al punto in cui viene effettuata la misurazione, l'altezza riscontrata può risultare leggermente differente e tale operazione è fortemente dipendente dall'operatore che la effettua.

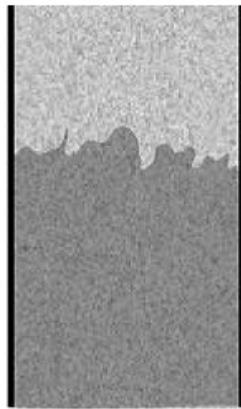


Figura 2.2 L'altezza raggiunta dal liquido nel porta-campioni non è uniforme su tutta la sezione a causa della disomogeneità dei pori.

Un metodo che può essere applicato per ottenere il valore dell'altezza in modo più sistematico è quello di misurare la massa di liquido risalita nel letto w_L [kg]. Infatti essa è direttamente collegata all'altezza del liquido attraverso la relazione (2.4).

$$w_L = \rho_L h_L \left(\frac{\pi D^2 \varepsilon}{4}\right) \quad (2.4)$$

Esplicitando si ottiene l'equazione (2.5) che permette di calcolare l'altezza del liquido risalita all'equilibrio dalla massa di tale liquido w_L^{eq} .

$$h_L^{eq.} = \frac{4w_L^{eq.}}{\rho_L \pi D^2 \varepsilon} \quad (2.5)$$

In questo modo il valore inserito nel calcolo del coseno dell'angolo di contatto non è più soggetto alla modalità con cui l'operatore misura l'altezza, dato che il valore utilizzato è una massa che viene fornita da una bilancia analitica. L'equazione (2.3) viene così modificata come mostrato nell'equazione (2.6).

$$\cos\theta = \left(\frac{R_{eff}}{2\gamma_{LV}} \right) \left[\frac{4w_L^{eq.} g}{\pi D^2 \varepsilon} + \Delta P_{aria}^{eq.} - \rho_L g b \right] \quad (2.6)$$

Nella (2.6) compare a differenza della (2.3) una nuova variabile, ossia la porosità del letto ε , la cui misurazione verrà descritta nel §2.1.2. Per quanto riguarda invece la caratterizzazione del raggio capillare effettivo tale argomento verrà sviluppato nel paragrafo seguente.

2.1.1 Raggio capillare effettivo

La problematica più importante riguardante lo studio della bagnabilità attraverso la risalita capillare è quella riguardante la definizione del raggio capillare effettivo da inserire all'interno dell'espressione della pressione capillare di Laplace e della resistenza viscosa di Poiseuille. In questo paragrafo vengono discussi alcuni degli approcci maggiormente utilizzati.

Un primo approccio è quello di utilizzare un liquido che bagni perfettamente il solido in questione. In letteratura, dove tale metodo è quello storicamente più frequente, la tipologia di liquido usata nella grande maggioranza dei casi è un normal-alcano. In questo modo viene dapprima effettuata una prova di calibrazione con tale liquido. Essendo noto che per quest'ultimo risulta unitario il valore del coseno dell'angolo di contatto, per la definizione di liquido perfettamente bagnante, è possibile determinare il raggio capillare effettivo del letto di materiale granulare in questione. Quindi si procede alla prova con il liquido bagnante di interesse ed è perciò possibile calcolare il coseno dell'angolo di contatto. Tale metodologia risulta applicabile sia al metodo di Washburn, descritto al §1.2.2, che a quello delle pressioni all'equilibrio descritto in precedenza come si può evincere dalle equazioni (1.11) e (2.6). Una prima problematica che si incontra nell'utilizzo di questo metodo è legato alla ripetibilità nella preparazione del letto che assicura che l'impaccamento risulti uguale sia nella prova di calibrazione con il liquido perfettamente bagnante sia in quella con il liquido bagnante di interesse. Tuttavia questa questione sorge anche con altri metodi e deve essere comunque affrontata per effettuare prove ripetute per caratterizzare statisticamente la tecnica sperimentale. La questione più delicata, riguardante l'utilizzo di un liquido perfettamente bagnante di calibrazione, è

legata al trovare un liquido che risulti completamente bagnante per una vasta gamma di materiali i quali sono spesso eterogenei e con proprietà chimico-fisiche molto diverse tra loro (solidi organici, solidi inorganici, etc.). Inoltre, come mostrato nello studio di Tesi di Santato (2010), utilizzando il n-eptano quale liquido completamente bagnante, scelta molto ricorrente nella letteratura, sono stati riscontrati alcuni valori del coseno dell'angolo di contatto maggiori di uno nei risultati relativi agli altri liquidi bagnanti. Questo indica che tali liquidi risultano più bagnanti del n-eptano per tale solido e questo è in disaccordo con l'ipotesi fatta di perfetta bagnatura. Nella Tabella 2.1 sono mostrati alcuni dei risultati sopra citati ottenuti da Santato. Utilizzando il n-eptano come liquido perfettamente bagnante, sono stati ottenuti valori di coseno dell'angolo di contatto superiori a uno per i materiali Fe W100, Fe W60, Mn e Fe - Mn affinato con liquido bagnante una soluzione di silicato di potassio. Inoltre tale problema è presente per la soluzione di silicato di sodio con il primo, il secondo ed il quarto dei materiali appena citati.

Tabella 2.1 Risultati ottenuti da Santato (2010) utilizzando come liquido perfettamente bagnante il n-eptano. Si noti come per alcune polveri sia stato ottenuto un valore del coseno dell'angolo di contatto superiore a 1. Fonte: 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 rutilo	0.0451	0.0057	1.83E-15	0.8322	33.67	0.6183	51.81

L'incongruenza di fondo è che il liquido perfettamente bagnante per tutti solidi non esiste, come esposto da Lazghab *et al.* (2005). In tale articolo si evidenzia il fatto che nell'applicazione di tale approccio, accoppiato ad esempio al metodo di Washburn, si utilizza spesso come liquido perfettamente bagnante il liquido maggiormente bagnante tra quelli utilizzati e non tra tutte le tipologie di liquido esistenti. Quindi i risultati che si ottengono hanno sempre carattere relativo alla scelta di tale liquido, che è arbitrariamente presa da chi effettua la campagna sperimentale.

Un ulteriore metodo che viene spesso utilizzato è quello relativo all'utilizzo del mercurio. Questo metodo è basato sul fatto che è noto che l'angolo di contatto del mercurio con la grande maggioranza dei solidi è compresa tra 130° e 140°. Di conseguenza, assumendo per tale sostanza come angolo di contatto un valore compreso in tale intervallo, è

possibile ricavare il valore del raggio capillare effettivo analogamente a quanto fatto con il liquido perfettamente bagnante. L'inconveniente principale di tale metodologia è legata al fatto che per tali valori di angolo di contatto la risalita capillare non è spontanea in quanto il valore del coseno dell'angolo di contatto è negativo come anche la pressione capillare che quindi risulta opporsi alla risalita. È necessario in questo caso applicare una pressione esterna per favorire la risalita del liquido.

Un ulteriore approccio è quello proposto da Tamy *et al.* (1988) che permette di descrivere il raggio capillare effettivo attraverso le caratteristiche del letto di materiale granulare. Viene utilizzato il raggio idraulico R_h [m] che è definito come nell'equazione (2.7).

$$R_h = \frac{\text{sezione di flusso}}{\text{perimetro bagnato}} \quad (2.7)$$

Considerando un tubo capillare il raggio idraulico può essere legato al raggio del tubo capillare R_{eff} come nell'equazione (2.8).

$$R_h = \frac{\pi R_{eff}^2}{2\pi R_{eff}} = \frac{R_{eff}}{2} \quad (2.8)$$

Inoltre il raggio idraulico è collegato alle caratteristiche del letto impaccato, quali la porosità ed il diametro medio. Moltiplicando l'equazione (2.7), a numeratore e denominatore, per l'altezza del letto e successivamente dividendo, sempre sia a numeratore che a denominatore, per il volume del letto si ottiene l'equazione (2.9) dove a [m^{-1}] rappresenta la superficie specifica su unità di volume di letto.

$$R_h = \frac{[(\text{volume vuoti})/(\text{volume letto})]}{[(\text{superficie bagnata})/(\text{volume letto})]} = \frac{\varepsilon}{a} \quad (2.9)$$

La grandezza a è legata alla superficie specifica per unità di volume di particelle a_s [m^{-1}] come mostrato nell'equazione (2.10).

$$a = a_s(1 - \varepsilon) \quad (2.10)$$

La superficie specifica a_s per una sfera è esprimibile in funzione del suo diametro d [m] come nell'equazione (2.11).

$$a_s = \frac{\text{superficie particelle}}{\text{volume particelle}} = \frac{6}{d} \quad (2.11)$$

Per particelle non sferiche, come i materiali granulari, è comunque possibile utilizzare tale formula inserendo nella (2.11) il diametro della sfera che ha mediamente la stessa superficie specifica delle particelle. Tale diametro nella letteratura è indicato come diametro di Sauter $d_{3,2}$ [m]. Di conseguenza, sostituendo le espressioni trovate nella (2.8), si ottiene che il raggio effettivo può essere espresso come nell'equazione (2.12).

$$R_{eff} = \frac{d_{3,2}}{3} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad (2.12)$$

In questo modo si ha un metodo assoluto per valutare il raggio capillare effettivo in base alle caratteristiche del materiale granulare e dell'impaccamento del letto. Quindi è necessario valutare diametro $d_{3,2}$ e la porosità ε . Per il primo si rimanda al §2.1.3, mentre nel paragrafo seguente viene analizzata la porosità, per la quale è importante definire il modello più opportuno alla sua caratterizzazione.

È possibile ottenere un'altra formulazione per il raggio capillare effettivo considerando che la forza motrice del processo di risalita capillare è localizzata nella sezione del letto che separa la parte bagnata da quella asciutta. La parte del letto già bagnata dal liquido non esercita nessun effetto sulla risalita capillare successiva. Per questo è ipotizzabile che il raggio capillare effettivo possa essere collegato al diametro della sfera che conserva il rapporto tra l'area proiettata ed il perimetro delle particelle, detto $d_{2,1}$. Esso descrive la sezione del letto disponibile alla risalita del liquido. È possibile ottenere l'equazione (2.13), mediante passaggi algebrici simili a quelli utilizzati per trovare l'equazione (2.12).

$$R_{eff} = \frac{d_{2,1}}{2} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad (2.13)$$

Questa formulazione esprime il raggio capillare effettivo in base ad una caratterizzazione bidimensionale della sezione del letto di polvere a differenza dell'equazione (2.12), dove la descrizione ha carattere tridimensionale.

2.1.2 Descrizione della porosità del letto

Per il calcolo del raggio capillare effettivo R_{eff} del letto di particelle, ed inoltre per descrivere l'altezza di liquido risalito attraverso la massa come mostrato nei paragrafi precedenti, è necessario valutare la porosità ε del letto stesso. La porosità è definita come il rapporto tra il volume occupato dai vuoti ed il volume totale del letto e per questo spesso indicata anche come frazione di vuoto. Per valutare tale proprietà è necessario conoscerne altre due: la densità di *bulk* del letto di particelle ρ_b [kg/m³] e la densità intrinseca del solido ρ_s [kg/m³].

La prima rappresenta la densità del letto che comprende anche il volume dei vuoti presenti ed occupati dall'aria. In generale essa è inferiore alla seconda, cioè quella intrinseca, in quanto essa è relativa ad un volume occupato esclusivamente dal solido. Queste due densità sono legate dall'equazione (2.14) dove ρ_{aria} [kg/m^3] rappresenta la densità dell'aria, il cui contributo risulta pressoché trascurabile.

$$\rho_b = \rho_s(1 - \varepsilon) + \rho_{aria} \varepsilon \cong \rho_s(1 - \varepsilon) \quad (2.14)$$

Attraverso semplici passaggi algebrici è possibile dimostrare che la porosità è legata alle densità precedentemente definite attraverso l'equazione (2.15).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (2.15)$$

La densità di *bulk* si ottiene semplicemente calcolando la massa di materiale inserita in un volume noto e dividendo per il volume stesso. L'accorgimento principale da adottare è quello di mantenere una metodologia di preparazione del letto uguale sia nella fase di valutazione di tale densità che nelle prove sperimentali. Ad esempio è possibile imporre un numero scelto a priori di vibrazioni al porta-campioni in modo da impaccare il materiale in modo quanto più omogeneo tra una prova e l'altra rispetto al semplice versamento del materiale che potrebbe risentire maggiormente di errori casuali, come ad esempio l'altezza da cui si versa il materiale stesso nel porta-campioni. Questo procedimento è stato effettuato nella preparazione del letto di polvere per le prove sperimentali e verrà descritto nel §4.3.

Per misurare la densità intrinseca è possibile ricorrere ad esempio a dati di letteratura per materiali comuni o a tecniche analitiche apposite quali la picnometria che verrà discussa nel Capitolo 4.

Come osservato da Hapgood *et al.* (2002), non tutti i vuoti contribuiscono alla risalita capillare e questo dipende dalle loro dimensioni. Infatti se il raggio di tali pori aumenta, si ha un rallentamento della risalita capillare ed il menisco riduce il suo raggio di curvatura. Se l'allargarsi del raggio di curvatura è molto elevato è possibile che la risalita capillare lungo questo poro si arresti completamente. Queste porosità non partecipano quindi alla risalita e Hapgood *et al.* (2002) hanno proposto una formulazione che permette di considerare tale fenomeno modificando il valore della porosità calcolata attraverso l'equazione (2.15). In pratica vengono definiti come "macrovuoti" quei pori che non contribuiscono alla risalita capillare. Nella Figura 2.3 viene mostrato l'effetto di questo fenomeno nella penetrazione di una goccia in un letto di polvere, studiato da Hapgood *et al.* (2002). Tali macrovuoti sono assenti quando l'impaccamento del letto di particelle è massimo.

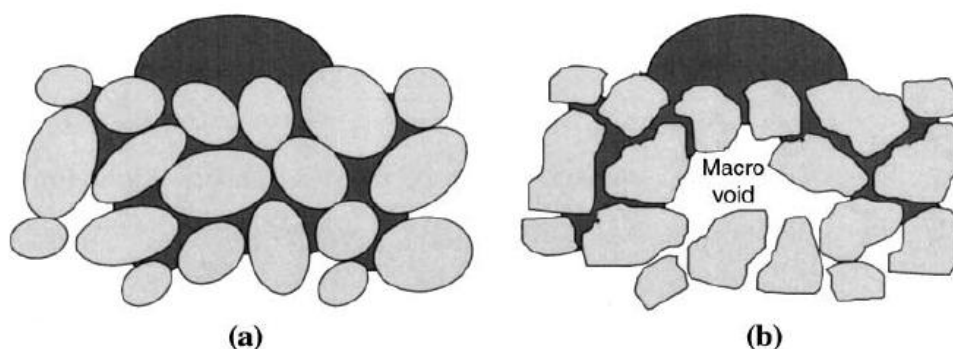


Figura 2.3 Effetto dei macrovuoti nel fenomeno di penetrazione della goccia studiato da Hapgood *et al.* (2002). Tali macrovuoti non contribuiscono ai fenomeni capillari come mostrato in b). In a) invece è mostrata la condizione di massimo impaccamento in cui tali macrovuoti sono assenti. Fonte: Hapgood *et al.* (2002).

Per tale condizione la porosità del letto ε_{max} [adim] è calcolabile con l'equazione (2.16) essendo nota la densità massima ρ_{max} [kg/m³].

$$\varepsilon_{max} = 1 - \frac{\rho_{max}}{\rho_s} \quad (2.16)$$

È importante sottolineare che tale porosità è la minima ottenibile ma è denominata ε_{max} poiché è relativa alla massima densità ottenibile impaccando il letto.

Hapgood *et al.* (2002) considerano come densità massima quella battuta ρ_{tap} [kg/m³], ossia quella ottenuta impartendo al letto delle vibrazioni in modo da compattarlo. L'andamento della densità battuta è quindi crescente all'aumentare del numero di colpi ma tale andamento presenta un asintoto e per questo dopo un certo numero di colpi il valore della densità battuta risulta pressoché costante. Tuttavia, come mostrato da Santomaso *et al.* (2003), la densità battuta è quella massima ottenibile per un letto di particelle coesive mentre al contrario per materiali non (o poco) coesivi è più corretto considerare come densità massima quella dispersa ρ_{disp} [kg/m³], ossia quella ottenuta versando il materiale dall'alto e disperdendolo con delle reti metalliche.

Quindi è necessario prima conoscere il tipo di comportamento del materiale (coesivo o meno) per poter capire quale densità, tra quella battuta e quella dispersa, considerare come quella massima, per poter successivamente calcolare la porosità ε_{max} mediante la (2.16). Nel §4.4 verrà descritto come sono state misurate le densità esposte in precedenza. La porosità relativa ai macrovuoti $\varepsilon_{macrovuoti}$ [adim] in un letto di materiale a porosità ε può essere quindi calcolata con relazione (2.17) seguente.

$$\varepsilon_{macrovuoti} = \varepsilon - \varepsilon_{max} \quad (2.17)$$

La porosità effettiva del letto ε_{eff} [adim], cioè la frazione dei vuoti che effettivamente contribuiscono al fenomeno della risalita capillare, è data dalla differenza tra la porosità

massima ottenibile e la porosità relativa ai macrovuoti. L'espressione della porosità effettiva ε_{eff} è mostrata nell'equazione (2.18).

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{max} (1 - \varepsilon + \varepsilon_{max}) \quad (2.18)$$

Per considerare l'effetto dei macrovuoti occorre considerare tale valore come quello da inserire al posto della porosità ε nelle equazioni del metodo sperimentale.

Un altro modello presente in letteratura per descrivere questo fenomeno è quello elaborato da Kusik e Happel (1962). In tale modello viene calcolata con l'equazione empirica (2.19) la frazione di vuoto che non contribuisce ai fenomeni capillari ed essa è indicata come porosità stagnante $\varepsilon_{stagnante}$ [adim]. La porosità effettiva è data dalla differenza tra quella di *bulk* e quella stagnante.

$$\varepsilon_{stagnante} = 0.75(1 - \varepsilon)(\varepsilon - 0.2) \quad (2.19)$$

Inoltre è da considerare il fatto che la porosità non è costante su tutta la sezione del letto in quanto alle pareti il materiale è meno impaccato. Questo effetto viene mostrato da Vortmeyer e Schuster (1983) attraverso l'equazione (2.20) dove è mostrata la dipendenza della porosità ε dalla coordinata radiale r [m] nel porta-campioni cilindrico, dal raggio di tale porta-campioni R_{pc} [m] e dal diametro medio delle particelle d_p [m].

$$\varepsilon(r) = 1 - (1 - \varepsilon) \left\{ 1 - \exp \left[-2 \left(\frac{R_{pc} - r}{d_p} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.20)$$

Inserendo le formulazioni di Hapgood *et al.* e di Kusik e Happel nell'equazione (2.20) di Vortmeyer e Schuster è possibile ottenere l'andamento della porosità effettiva in funzione della coordinata radiale per ciascuno di questi due modelli. Nella Figura 2.4 è riportato l'andamento della porosità effettiva in funzione del rapporto r/R_{pc} , ottenuto da Doriget (2011) per il materiale ballottini di vetro di dimensioni comprese tra i 150 e i 200 μm .

Gli andamenti ottenuti per i due modelli sono molto differenti. Innanzitutto il modello di Kusik e Happel, indicato in verde nella figura, fornisce valori di porosità inferiori al modello di Hapgood *et al.* nella parte centrale del porta-campioni mentre vicino alla parete presenta un rapido aumento fino al valore unitario. Tuttavia alla parete i vuoti non contribuiscono alla risalita capillare poiché di dimensione troppo grande. Quindi la porosità sopra indicata, che deve descrivere la porosità effettiva, dovrebbe calare in prossimità della parete. Per questo motivo è stato preferito l'utilizzo del modello di Hapgood *et al.*, rispetto a quello di Kusik e Happel, per descrivere il fenomeno in questione.

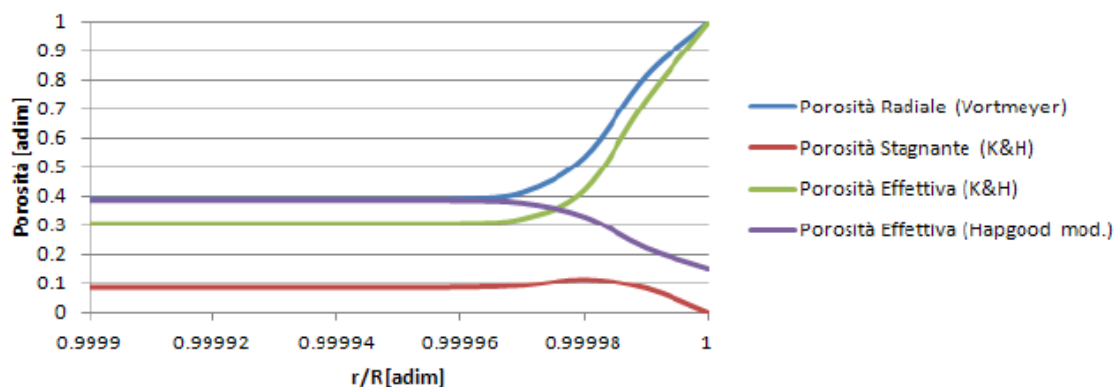


Figura 2.4 Andamento della porosità effettiva secondo Hapgood *et al.* (viola) e Kusik e Happel (verde) in funzione del rapporto r/R_{pc} (coordinata radiale divisa per il raggio del portacampioni cilindrico) per pallottini di vetro 150-200 μm . Fonte: Doriget (2011).

Inoltre quest'ultimo modello ha una formulazione empirica riscontrata solo per i materiali utilizzati per ottenerla. Invece il modello di Hapgood *et al.* presenta al suo interno una variabile come la porosità relativa al massimo impaccamento che è caratteristica di ciascuna polvere a differenza dei parametri empirici dell'altro modello.

2.1.3 Caratterizzazione delle dimensioni delle particelle

Uno degli argomenti più complessi nell'analisi dei materiali granulari è la caratterizzazione delle dimensioni del materiale stesso. Infatti ciascuna particella ha dimensione e forma diversa dalle altre ed è quindi difficoltoso identificare un campione di materiale con un singolo valore di riferimento.

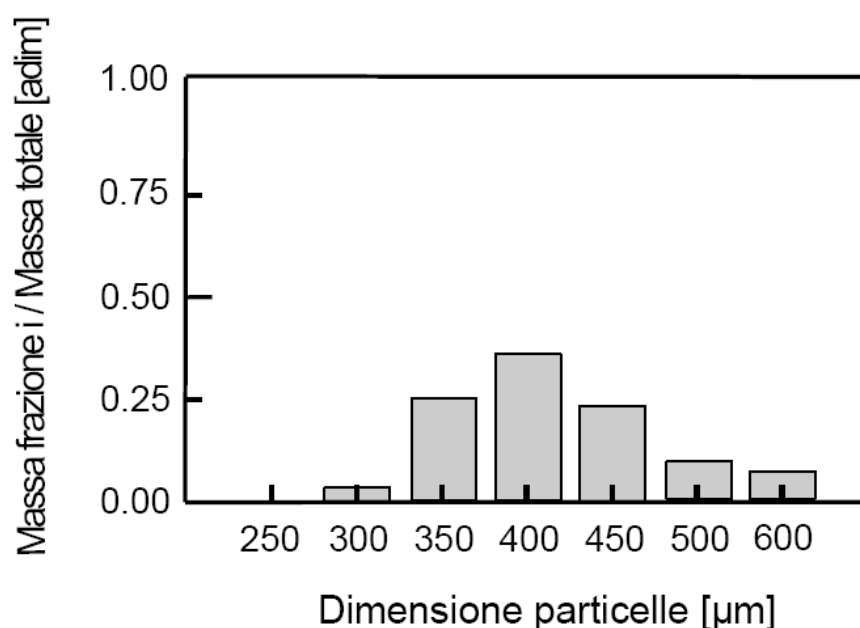


Figura 2.5 Istogramma relativo alla setacciatura di un materiale. A ciascuna classe dimensionale, identificata con un valore medio di riferimento, appartiene una certa frazione di massa del materiale.

Inoltre la forma di una particella è del tutto irregolare è per questo non è semplice capire la grandezza adatta alla sua caratterizzazione, a differenza ad esempio di una sfera la quale è completamente caratterizzabile attraverso il suo diametro.

Tuttavia esistono numerose tecniche che permettono di caratterizzare comunque il materiale in base alle sue dimensioni. Una di queste tecniche è la setacciatura nella quale il materiale viene fatto passare attraverso una serie di reti metalliche con maglie a dimensione diversa tra loro che permettono una separazione del materiale in base ad intervalli di dimensione, dipendenti appunto dalle dimensioni delle maglie stesse. Una volta separate, le frazioni ottenute possono essere pesate e, dividendo la massa di ciascuna frazione per la massa totale analizzata, è possibile identificare la frazione di massa di materiale appartenente a ciascuna classe dimensionale. Nella Figura 2.5 precedente è possibile osservare un esempio di tale caratterizzazione del materiale ottenuta con la setacciatura ed identificando per ogni classe dimensionale un valore di riferimento (ad esempio la media aritmetica degli estremi dell'intervallo).

Tale tipo di distribuzione è detta differenziale, mentre sommando classe per classe le singole frazioni si ottiene la curva di tipo cumulata, che indica la porzione del campione di materiale inferiore o uguale a tale dimensione. Tale distribuzione è visualizzata nella Figura 2.6 successiva.

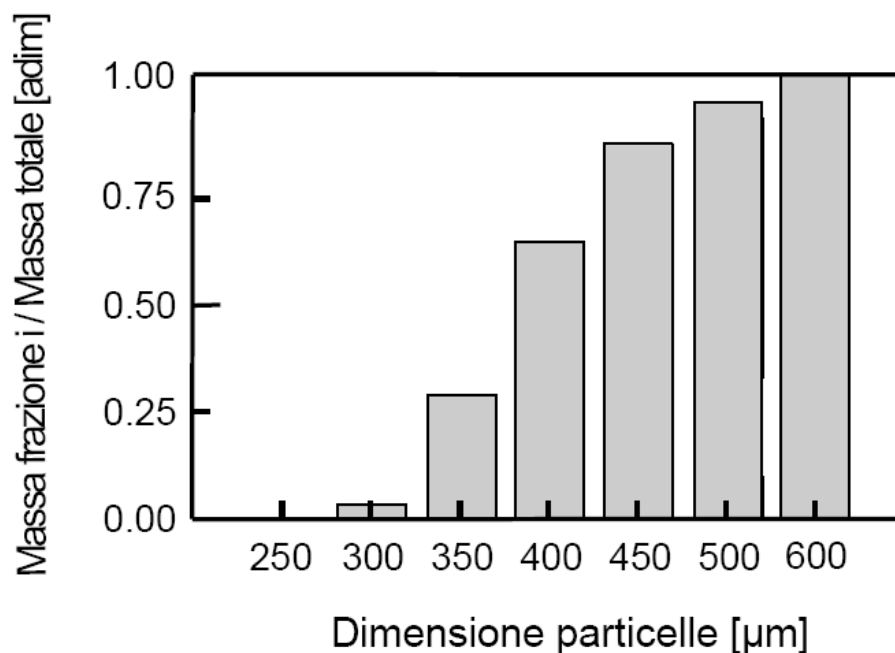


Figura 2.6 Distribuzione cumulata relativa alla distribuzione differenziale della Figura 2.5.

In questo modo si ottiene quella che è chiamata distribuzione granulometrica del materiale (*Particle Size Distribution*, PSD). Riducendo la dimensione delle classi è possibile ottenere una distribuzione molto simile ad una curva continua.

La distribuzione ottenuta pesa le varie frazioni sulla loro massa. Tuttavia se fosse stato possibile contare il numero di particelle in ciascun intervallo granulometrico, le frazioni ottenute sarebbero state differenti. È quindi possibile ottenere PSD con frazioni pesate sulla massa, volume, superficie, lunghezza e numero. Le distribuzioni su massa e volume coincidono se vale l'ipotesi di densità costante per tutte le particelle delle varie classi. La Figura 2.7 mostra le varie PSD ottenibili.

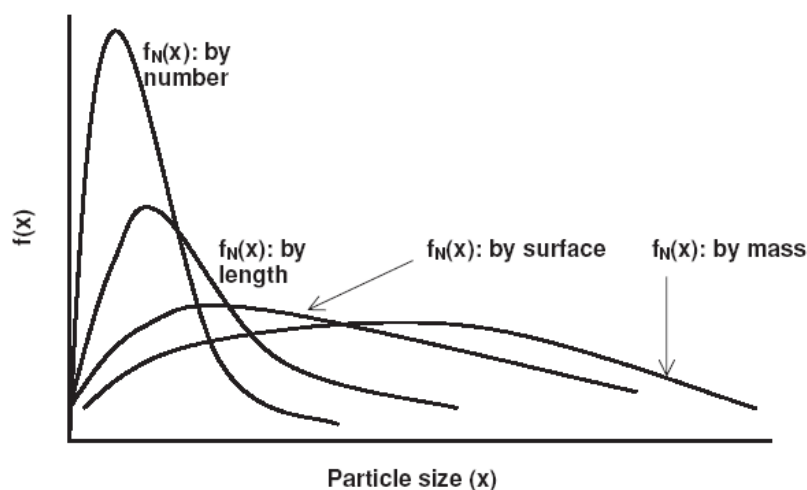


Figura 2.7 La stessa distribuzione granulometrica può essere espressa convertendo le frazioni basandole su massa, superficie, lunghezza e volume.

Il tipo di distribuzione ottenuta dipende dalla tecnica utilizzata per l'analisi. La distribuzione granulometrica può essere ottenuta con tecniche differenti tra loro in base alla modalità di selezione delle dimensioni delle particelle. Quindi le PSD ottenute con metodi sperimentali diversi possono non coincidere. Si considerino ad esempio la tecnica della foto-sedimentazione e la tecnica del *light scattering*. La foto-sedimentazione sfrutta il fatto che particelle di dimensioni diverse hanno una velocità di sedimentazione diversa come definito dalla legge di Stokes. Tale tecnica prevede la caratterizzazione della dimensioni delle particelle andando ad analizzare intensità della luce trasmessa attraverso la camera dove avviene la sedimentazione. Per questa ragione la distribuzione ottenuta dipenderà dall'area proiettata delle singole particelle e quindi la frazione ottenuta per ogni singolo intervallo dimensionale sarà su base superficiale. Invece per la tecnica del *light scattering*, che sfrutta la rifrazione di un raggio laser da parte di particelle disperse in un mezzo liquido, le frazioni ottenute sono funzione del volume delle singole particelle, cioè espresse su base volumetrica.

Per poter quindi confrontare risultati ottenuti con tecniche diverse tra loro, occorre verificare a che tipo di informazione sono legate le frazioni e, se necessario, effettuare un cambio di base per rendere le PSD confrontabili. Partendo da una distribuzione di tipo volumetrico è possibile passare a quella numerale sotto certe ipotesi semplificative. Il

volume associabile alla frazione i-esima V_i [m³] è legato al numero di particelle N_i [adim] della stessa frazione i-esima dalla relazione (2.21), dove $k_{V,i}$ [adim] è il fattore di forma che lega la dimensione caratteristica x_i [m] della frazione i-esima al volume di tale particella, appartenente a tale intervallo dimensionale.

$$V_i = k_{V,i} x_i^3 N_i \quad (2.21)$$

Ipotizzando che tutte le particelle abbiano la stessa forma si può ottenere la relazione (2.22) che lega la frazione volumetrica $f_{V,i}$ [adim] a quella numerale $f_{N,i}$ [adim].

$$f_{V,i} = \frac{x_i^3 f_{N,i}}{\sum_j x_j^3 f_{N,j}} \quad (2.22)$$

Con semplici passaggi algebrici è inoltre possibile ottenere la relazione opposta alla (2.22), che è data dall'equazione (2.23).

$$f_{N,i} = \frac{f_{N,i}/x_i^3}{\sum_j (f_{N,j}/x_j^3)} \quad (2.23)$$

In modo del tutto analogo sono ottenibili le altre relazioni che legano i vari tipi di frazioni (su massa, su volume, su superficie, su lunghezza e numerale) tra loro. Nel caso di trasformazione della frazione su massa occorre ipotizzare anche che la densità del solido sia costante per tutti gli intervalli granulometrici.

Una prima modalità per caratterizzare una distribuzione granulometrica attraverso un singolo valore è quello mediante la *moda* e la *mediana*. La prima è il valore della dimensione particellare corrispondente al massimo valore assunto dalla PSD in forma differenziale. La seconda è il valore di dimensione particellare corrispondente al valore di 0.50 della distribuzione cumulata delle frazioni. La mediana è indicata anche come cinquantesimo percentile.

Una seconda modalità è quella di ricorrere alle medie delle distribuzioni. Per ciascun tipo di PSD è possibile identificare le medie:

- aritmetica;
- armonica;
- geometrica;
- cubica;
- quadratica.

La formula generica per il calcolo di tali medie è espressa nella (2.24) dove f_i rappresenta una delle frazioni elencate in precedenza, mentre nella Tabella 2.2 è espressa la forma della funzione $g(x_i)$ per ciascun tipo di media sopra elencato.

$$g(\bar{x}) = \frac{\sum_i g(x_i) \cdot f_i}{\sum_i f_i} \quad (2.24)$$

Tabella 2.2 Formulazione di $g(x_i)$ per ogni tipologia di media esposta di seguito.

$g(x_i)$	Tipo di media e notazione
x_i	Media aritmetica
x_i^2	Media quadratica
x_i^3	Media cubica
$\log x_i$	Media geometrica
$1/x_i$	Media armonica

Ciascuna di queste medie ha un valore diverso delle altre per ogni tipologia di PSD. Nella Figura 2.8 sono mostrati i valori della moda e delle varie medie per una distribuzione generica.

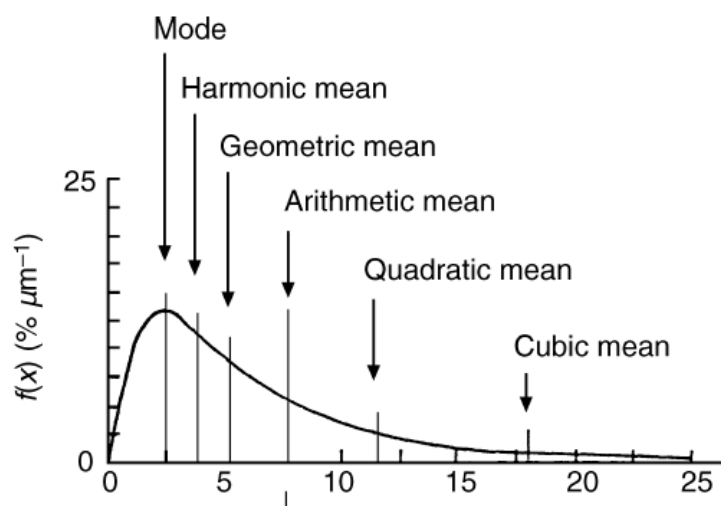


Figura 2.8 I valori della moda e delle medie per una PSD differiscono tra loro. Fonte: Rhodes (1998).

Una metodologia molto comune per caratterizzare una PSD è l'utilizzo di analogie tra una particella irregolare di polvere ed una sfera. Ad esempio si vuole trovare la sfera che ha volume pari al volume medio della distribuzione granulometrica. Questo ragionamento può essere adottato per altre proprietà, tra le quali le più importanti sono la superficie specifica e l'area proiettata su unità di perimetro della particella. Il diametro della sfera che ha volume pari al volume medio della distribuzione è indicato come diametro volumetrico d_V o $d_{4,3}$ [m].

La seconda denominazione nasce dal fatto che per trovare il volume medio della distribuzione viene utilizzata comunemente la media aritmetica della distribuzione

volumetrica. Infatti la definizione comune di diametro volumetrico è data dalla relazione (2.25) che può essere riscritta come nella (2.26) in funzione della frazione numerale.

$$d_{4,3} = \frac{\sum_i x_i \cdot f_{V,i}}{\sum_i f_{V,i}} \quad (2.25)$$

$$d_{4,3} = \frac{\sum_i x_i^4 \cdot f_{N,i}}{\sum_i x_i^3 \cdot f_{N,i}} \quad (2.26)$$

Gli apici della dimensione particellare x_i , rispettivamente a numeratore e a denominatore della (2.26), sono riportati a pedice nella seconda denominazione.

Un secondo diametro molto utilizzato è il diametro della sfera che ha superficie specifica media della distribuzione. Tale diametro è indicato come di diametro di Sauter d_{SV} o $d_{3,2}$ [m]. L'equazione (2.27) rappresenta la definizione di tale diametro.

$$d_{3,2} = \frac{\sum_i x_i^3 \cdot f_{N,i}}{\sum_i x_i^2 \cdot f_{N,i}} \quad (2.27)$$

Attraverso l'equazione (2.22) mostrata in precedenza, che permette il passaggio da distribuzione numerale a volumetrica, è possibile verificare che il diametro di Sauter rappresenta la media armonica della distribuzione volumetrica come indicato nell'equazione (2.28).

$$d_{3,2} = \frac{1}{\sum_i (f_{V,i}/x_i)} \quad (2.28)$$

In modo analogo è possibile definire il diametro $d_{2,1}$ della sfera che ha il rapporto tra l'area proiettata ed il perimetro pari a quello medio della distribuzione granulometrica. Nell'equazione (2.29) è presente la definizione di tale diametro.

$$d_{2,1} = \frac{\sum_i x_i^2 \cdot f_{N,i}}{\sum_i x_i \cdot f_{N,i}} \quad (2.29)$$

Il diametro volumetrico e quello di Sauter sono legati da una proprietà della distribuzione detta sfericità ϕ_S [adim]. Tale proprietà è definita come il rapporto tra la superficie della sfera con lo stesso volume della particella e la superficie della particella stessa. La sfericità può essere quindi espressa come nell'equazione (2.30) dove d_S [m] è il diametro della sfera con la superficie pari a quella media della distribuzione granulometrica.

$$\phi_S = \left(\frac{\text{superficie sfera}}{\text{superficie particella}} \right)_{V=cost} = \frac{\pi d_V^2}{\pi d_S^2} = \left(\frac{d_V}{d_S} \right)^2 \quad (2.30)$$

La superficie specifica media della distribuzione granulometrica può essere calcolata come nell'equazione (2.31) seguente in funzione di d_S e d_V , mentre come nella (2.32) in funzione di d_{SV} .

$$a_S = \frac{\pi d_S^2}{\pi d_V^3 / 6} = \frac{6 d_S^2}{d_V^3} \quad (2.31)$$

$$a_S = \frac{6}{d_{SV}} \quad (2.32)$$

Dalle relazioni (2.31) e (2.32) si evince che il diametro di Sauter d_{SV} è legato a d_S e d_V dall'equazione (2.33) e attraverso tale relazione si ottiene la relazione (2.34) che lega d_{SV} e d_V attraverso la sfericità.

$$d_{SV} = \frac{d_V^3}{d_S^2} \quad (2.33)$$

$$d_{SV} = \varphi_S \cdot d_V \quad (2.34)$$

Attraverso un'analisi sperimentale, che permette di ottenere la PSD del materiale da sottoporre all'analisi di bagnabilità, è possibile ricavare il diametro di Sauter $d_{3,2}$ da inserire nell'equazione (2.12) per ottenere il valore del raggio capillare effettivo. Riguardo tale questione è importante sottolineare che nell'articolo di Hapgood *et al.* (2002) è riportata una formulazione inesatta del raggio capillare effettivo, che è stata riscontrata anche in altri articoli. Infatti, a differenza di quanto ricavato nell'equazione (2.12), a numeratore dell'espressione del raggio capillare effettivo è presente anche la sfericità. Tuttavia questo non è corretto poiché questo deriva dal porre la superficie specifica delle particelle pari a $6/(\varphi_S \cdot d_{SV})$ a differenza di quanto riportato nella (2.32). Se d_{SV} è il diametro della sfera con la stessa superficie specifica della distribuzione non è necessario correggere tale espressione con la sfericità come fatto da Hapgood *et al.* Tale errore è stato commesso anche da Doriget (2011) il quale ha utilizzato l'approccio di Tamy *et al.* (1988) per definire il raggio capillare effettivo. Riguardo tale approccio, in questo articolo viene inserita la sfericità come fatto da Hapgood *et al.* ed inoltre il diametro presente è indicato come un diametro generico e non specificando se conserva qualche proprietà della PSD. Se si inserisce la sfericità a numeratore occorre utilizzare d_V come diametro nella (2.12) in quanto il prodotto con la sfericità fornisce il diametro d_{SV} come risulta dalla (2.34).

Il raggio capillare effettivo secondo l'equazione (2.13) invece non è stato utilizzato poiché non stato ritenuto abbastanza affidabile il valore di $d_{2,1}$ ottenuto attraverso la tecnica del *light scattering*. Questo è da imputare al fatto che per caratterizzare tale

diametro occorre un'informazione sull'area proiettata cioè bidimensionale, mentre tale tecnica ne fornisce una di tipo volumetrica. È stato trovato che per molti materiali tra quelli analizzati il valore di $d_{2,1}$ è estremamente basso e non sembra essere rappresentativo della distribuzione.

2.2 Apparato sperimentale di Dorighet (2011)

L'apparato sperimentale utilizzato da Dorighet (2011) per l'implementazione del metodo all'equilibrio è stato schematizzato nella Figura 2.9. Il materiale da analizzare viene versato in un cilindro porta-campioni ricavato da una comune siringa da laboratorio. Sul fondo di essa è stata applicata una rete metallica a maglia fine che permette di sostenere il peso del materiale. Prima di ogni prova occorre posizionare della carta da filtro permeabile all'acqua, di forma e dimensioni opportune, che evita la fuoriuscita del materiale dal fondo.

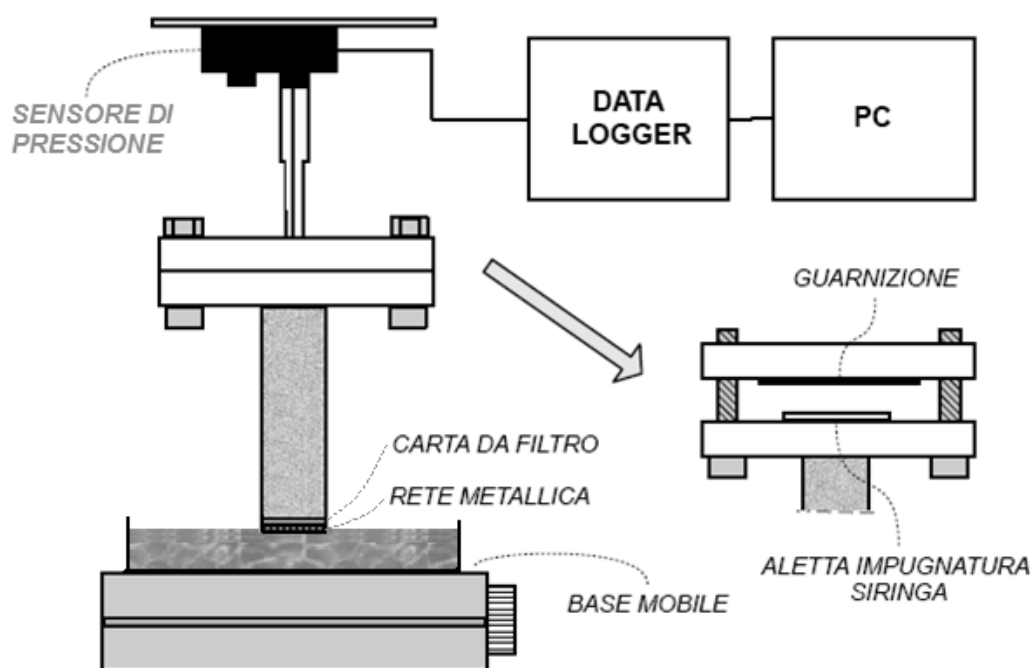


Figura 2.9 Schema della strumentazione utilizzata da Dorighet (2011) per lo studio della bagnabilità delle polveri.

Il fondo è posizionato sul pelo libero del liquido bagnante il quale è posizionato in una piastra porta-liquido da laboratorio appoggiata su una base mobile che permette di iniziare la prova sollevando appunto la piastra per mettere in contatto liquido ed il fondo del porta-campioni. All'estremità opposta del porta-campioni è presente l'aletta dell'impugnatura della siringa che permette suo mantenimento in posizione verticale del attraverso il sistema di sostegno. Esso è composto da una piastra in Nylon6 con una cavità circolare che permette di inserire il porta-campioni e sostenerlo attraverso l'aletta

presente nella parte superiore. Tale piastra è sostenuta da un sistema di staffe montate su una base in legno che viene inserita e mantenuta stabile da un'asta metallica da laboratorio. Inoltre è stata utilizzata una seconda piastra in Nylon6 delle stesse dimensioni della precedente nel cui centro è praticato un foro nel quale è inserito un tubicino in gomma che permette al sistema porta-campioni di essere collegato con un sensore di pressione. La seconda piastra viene posizionata sopra la prima attraverso un sistema di quattro viti e mediante dei bulloni le piastre vengono avvicinate e viene garantita la costanza del volume d'aria. Inoltre, per assicurare la tenuta idraulica, nella parte inferiore della seconda piastra è stata inserita una guarnizione. Il tubicino in gomma permette, come detto in precedenza, il collegamento al sensore di pressione che permette di monitorare l'aumento di pressione dell'aria intrappolata nel porta-campioni. Il sensore presenta una seconda uscita che viene lasciata in collegamento con l'ambiente esterno in modo da poter misurare la pressione rispetto a quella atmosferica. Il segnale del sensore viene convogliato al computer attraverso un *data logger* che permette la lettura del segnale di tensione elettrica in volt. Il segnale può essere elaborato su PC mediante l'utilizzo di un opportuno software.

2.3 Problematiche del metodo all'equilibrio e dello strumento

Il metodo sperimentale di Doriget (2011) presenta alcune problematiche legate sia al principio del metodo utilizzato che alla strumentazione. Tale analisi permette di valutare un equilibrio di forze di pressione attraverso cui si valuta l'angolo di contatto, originato dal menisco della colonna di liquido risalita attraverso le porosità del letto di materiale granulare. Quindi, a differenza del metodo di Washburn dove si valutano i fenomeni capillari durante la risalita del liquido, con il metodo delle pressioni all'equilibrio viene valutata una condizione statica.

Come osservato da Siebold *et al.* (2000), l'angolo di contatto durante l'avanzamento del liquido è superiore a quello che è possibile osservare nella condizione statica di equilibrio, come si può anche vedere nella Figura 2.10.

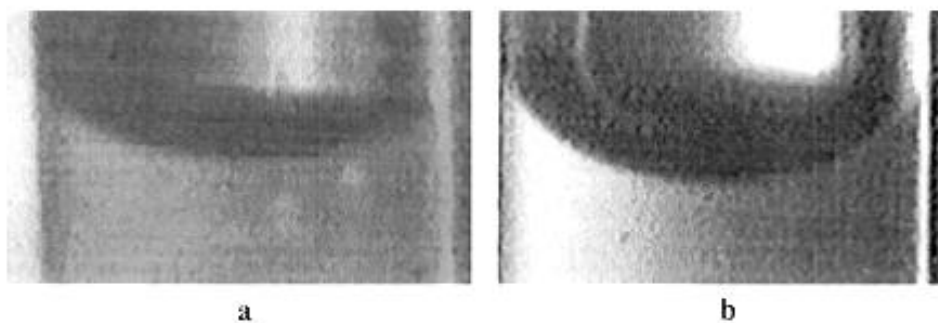


Figura 2.10 Menisco relativo ad un liquido in un capillare (a) durante la risalita e (b) all'equilibrio. Fonte: Siebold *et al.* (2000).

L'angolo di contatto che si forma durante la risalita del liquido viene indicato in letteratura come angolo di contatto di avanzamento θ_A (*advancing contact angle*) mentre quello all'equilibrio viene chiamato angolo di contatto all'equilibrio θ_E (*equilibrium contact angle*) o angolo di contatto statico. Esiste anche l'angolo di contatto associato alla discesa del liquido nel tubo capillare che risulta inferiore sia a quello di avanzamento che a quello di equilibrio. Tale angolo di contatto è indicato come angolo di contatto di retrocessione θ_R (*receding contact angle*). L'esistenza di queste tre tipologie di angoli di contatto nasce dal fatto che quando il liquido è in movimento il menisco del liquido è deformato rispetto a quando il liquido è in una condizione statica. Tale situazione viene spesso esemplificata considerando una goccia di liquido su un piano inclinato, come nella Figura 2.11.

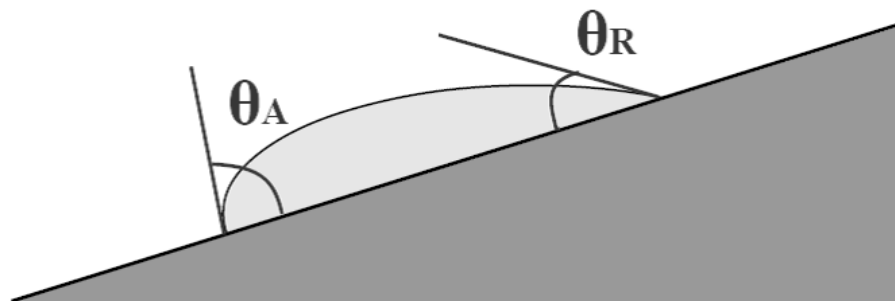


Figura 2.11 Formazione dell'angolo di contatto di avanzamento θ_A e retrocessione θ_R per una goccia di liquido su una superficie solida inclinata.

In alcuni articoli, tra cui quello di Forny *et al.* (2009), viene indicato che i fenomeni osservati sono in buon accordo con l'angolo di contatto ottenuto con il metodo di Washburn, quindi un angolo di contatto di avanzamento. Tuttavia non è da escludere che per altre applicazioni potrebbe essere maggiormente utile l'angolo di contatto che si forma all'equilibrio. Quindi un buon metodo per caratterizzare la bagnabilità dovrebbe permettere di calcolare angoli di contatto sia di avanzamento che di equilibrio. Gli angoli di contatto di retrocessione sono meno utilizzati e comunque sono stimabili dal fatto che la differenza tra l'angolo di contatto di avanzamento e quello di equilibrio è simile alla differenza tra quello di equilibrio e quello di retrocessione.

Una ulteriore problematica legata al raggiungimento dell'equilibrio è relativa al tempo necessario per ottenere tale condizione. Nella sperimentazione di Dorighet (2011) sono stati utilizzati materiali con comportamento ideale come i ballottini di vetro e la sabbia di fiume che hanno una granulometria compresa tra i 200-300 μm . È stato osservato che per il raggiungimento di uno stazionario con il primo tipo di materiale sono necessari circa 30 minuti mentre per la sabbia ne occorrono circa 15. Quindi la durata della prova non è fissa e potrebbe essere molto elevata per materiali con granulometria inferiore, come peraltro viene indicato in letteratura. Inoltre in quest'ultima viene anche indicato che, per

alcuni materiali, per raggiungere un equilibrio è necessario raggiungere altezze di liquido nel letto piuttosto elevate cosa non possibile con lo strumento precedente dato che l'altezza del porta-campioni è limitata.

In molti articoli che illustrano metodologie per il calcolo dell'angolo di contatto attraverso risalita capillare, come ad esempio nella sperimentazione di Galet *et al.* (2010), viene indicato che per ottenere una buona ripetibilità delle prove sperimentali è necessario che l'impaccamento del letto di polvere sia reso costante ed omogeneo tra una prova e l'altra. Nell'articolo sopra citato questo viene ottenuto con un impaccamento mediante centrifuga da laboratorio. Nel metodo di Dorighet tale passaggio non viene specificato ed invece risulta molto importante. Questo perché se si valuta il raggio capillare effettivo attraverso l'approccio dell'equazione (2.12) è necessario che la porosità effettiva del letto sia pressoché omogenea in tutto il porta-campioni e costante tra una prova e l'altra, cosa ottenibile attraverso una procedura ben precisa per la preparazione del letto.

Effettuando alcune prove con il metodo all'equilibrio sono state notate alcune problematiche legate all'apparato sperimentale. Innanzitutto il sistema di fondo del porta-campioni, composto da una rete metallica e da carta da filtro, non permette di ottenere una bagnatura immediata del letto. Infatti è stato osservato che è necessario immergere il porta-campioni per vincere la resistenza di tale sistema ad essere bagnato. Solo dopo tale passaggio la risalita capillare nel letto inizia e si può riportare il porta-campioni sul livello del pelo libero del liquido.

Il sistema di tenuta è basato sull'avvitamento dei bulloni nelle viti per far coincidere le due piastre. Tale metodo risulta piuttosto scomodo e lungo da applicare in ogni prova. Se i bulloni vengono avvitati troppo inoltre si creano dei punti di fuga per l'aria a causa della deformazione della piastra superiore dovuta allo spessore creato dall'aletta del porta-campioni e dalla guarnizione. È da tener presente inoltre che la tenuta è molto soggetta all'usura della guarnizione.

Un'ultima problematica è quella legata alla formazione di bolle d'aria che fuoriescono dal fondo e che è stata trattata più in dettaglio nel Capitolo 5.

Capitolo 3

Metodi di analisi della bagnabilità non all'equilibrio

Secondo quanto visto al Capitolo 2 precedente, nasce la necessità di utilizzare un metodo sperimentale che non necessiti di arrivare all'equilibrio per caratterizzare la bagnabilità di un materiale granulare. Per questo si è cercato di realizzare dei metodi sperimentali che, basandosi sull'apparato sperimentale di Dorighet (2011), rendano possibile lo studio della risalita capillare attraverso l'analisi dell'aumento di pressione non esclusivamente all'equilibrio.

3.1 Metodi dinamici legati all'aumento di pressione

La tecnica sperimentale di Dorighet (2011), analizzata nel dettaglio al §2.1, permette di valutare l'angolo di contatto statico nella condizione di equilibrio delle forze di pressione legate alla risalita capillare. Tuttavia è stato visto che i principali inconvenienti di tale metodologia sono:

- tempi lunghi per il raggiungimento dell'equilibrio;
- possibilità che l'altezza del liquido bagnante ecceda quella del letto di polvere per alcuni materiali (le dimensioni del letto dipendono da quelle del porta-campioni a disposizione);
- viene calcolato esclusivamente l'angolo di contatto di equilibrio che risulta essere differente da quello di avanzamento, che può essere spesso quello di interesse.

Un altro approccio utilizzabile per il calcolo dell'angolo di contatto attraverso lo studio della risalita capillare in un letto impaccato, mediante l'utilizzo dello stesso apparato strumentale del metodo dell'equilibrio delle pressioni, è quello che prevede l'analisi di tutto il profilo dell'aumento della pressione dell'aria.

Questo approccio è implementabile in due metodologie principali. La prima viene descritta nell'articolo di Wei Bigui *et al.* (2012) in cui viene analizzato un bilancio di forze di pressione scritto in forma differenziale. Perciò questo tipo di analisi è stata indicata come “differenziale”. La seconda tecnica è stata elaborata nel presente studio di Tesi sulla base dello stesso bilancio citato in precedenza, ma applicando una integrazione numerica. Quest'ultimo verrà appunto indicato come metodo “integrale”.

3.1.1 Metodo "differenziale"

Il metodo di analisi dell'aumento di pressione, dovuto alla risalita capillare del liquido bagnante in un letto di materiale granulare con volume finito, elaborato da Wei Bigui *et al.* (2012), applica un approccio all'analisi del bilancio delle forze di pressione che è stato qui indicato come "differenziale". Uno schema dell'apparato sperimentale da loro utilizzato è mostrato nella Figura 3.1.

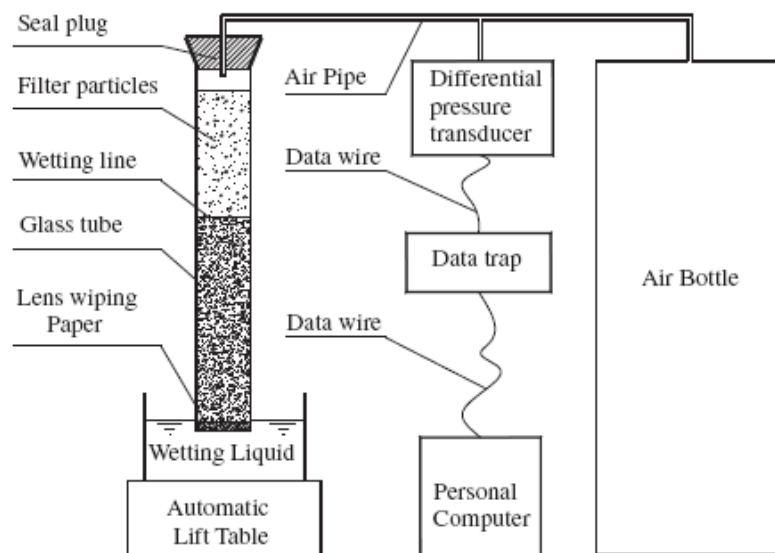


Figura 3.1 Schema dell'apparato sperimentale utilizzato da Wei Bigui *et al.* (2012).
Fonte: Wei Bigui *et al.* (2012).

Tale strumentazione è del tutto analoga a quella di Dorighet (2011). La risalita del liquido nel letto di polvere, a causa delle forze capillari, provoca una riduzione del volume dell'aria che di conseguenza si comprime. L'aumento della pressione viene analizzato mediante un sensore di pressione.

Rispetto a quanto avviene nell'articolo sopra citato, è stato scelto un approccio differente nella descrizione del raggio capillare effettivo. Infatti Wei Bigui *et al.* utilizzano due raggi differenti nell'equazione di Laplace (1.8) e di Poiseuille (1.9) indicati rispettivamente come raggio statico R_S [m] e raggio dinamico R_D [m]. Tale scelta obbliga all'utilizzo di un liquido perfettamente bagnante che è da sconsigliarsi per quanto detto al §2.1.1. A parte ciò le equazioni del metodo e la loro analisi è analoga.

Nella risalita capillare del liquido in un letto di polvere di porosità ϵ inserito in un portacampioni cilindrico di diametro D , occorre considerare che esistono diverse forze di pressione che agiscono sul liquido. Le pressioni che favoriscono la risalita del liquido sono:

- la pressione capillare ($\Delta P_{capillare}$);
- la pressione dovuta alla presenza di un battente di immersione b ($\rho_L g b$).

Invece le forze che sfavoriscono la risalita del liquido nel letto sono legate alla:

- pressione idrostatica esercitata dallo stesso liquido che risale il letto fino ad un'altezza h ($\rho_L gh$);
- pressione esercitata dall'aria che si comprime (ΔP_{aria});

Ciascuna di tali pressioni agisce sulla sezione disponibile al passaggio del liquido generando una corrispondente forza. La sezione è pari a $(\pi D^2 \varepsilon / 4)$, dove D è il diametro del cilindro porta-campioni mentre ε rappresenta la frazione di vuoto del letto (o porosità). Per questo, come nel caso del metodo all'equilibrio, il bilancio di forze diventa un bilancio di pressioni. Tale bilancio risulta esprimibile come nell'equazione (3.1) dove rispettivamente il primo ed il secondo termine a sinistra dell'equazione rappresentano la resistenza viscosa e quella inerziale al flusso del liquido. Per descrivere il primo termine è stata utilizzata l'equazione di Poiseuille (1.9).

$$\frac{8\eta l}{Re_{eff}^2} \frac{dl}{dt} + \rho_L \left[l \left(\frac{d^2 l}{dt^2} \right) + \left(\frac{dl}{dt} \right)^2 \right] = \Delta P_{capillare} + \rho_L g b - \Delta P_{aria} - \rho_L g h \quad (3.1)$$

La resistenza inerziale al moto del liquido può essere trascurata, dato che la dimensione ridotta del raggio capillare determina la prevalenza dei fenomeni viscosi. Per quanto concerne la pressione capillare, essa è descrivibile attraverso l'equazione di Laplace (1.8). La grandezza l rappresenta la lunghezza percorsa dal liquido nella risalita del letto. Tuttavia nel bilancio è necessario che compaia l'altezza del liquido nel letto h . Il liquido che risale nel letto compie un percorso superiore ad h , a causa del fatto che le porosità del letto portano ad avere un cammino irregolare. Queste due grandezze, ossia h e l , possono essere correlate attraverso una la tortuosità τ [adim], la quale secondo la definizione di Carman è definibile come nell'equazione (3.2).

$$\tau = l/h \quad (3.2)$$

Secondo quanto riportato da Bird *et al.* (2005) un valore sensato da attribuire alla tortuosità è un valore compreso tra 2 e 3. È stato scelto di utilizzare il valore consigliato, cioè 25/12.

Sempre per quanto riguarda l'equazione di Poiseuille, la velocità dl/dt rappresenta quella che viene comunemente indicata come "velocità interstiziale" che può essere correlata alla "velocità superficiale" dh/dt , secondo Bird *et al.* (2005), dall'equazione (3.3).

$$\frac{dl}{dt} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{dh}{dt} \quad (3.3)$$

Inserendo l'equazione di Laplace e le relazioni (3.2) e (3.3), il bilancio di pressioni risulta come nell'equazione (3.4) seguente.

$$\frac{8\eta\tau h}{\varepsilon R_{eff}^2} \frac{dh}{dt} + \rho_L g h + \Delta P_{aria} = \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{R_{eff}} + \rho_L g b \quad (3.4)$$

Da questo punto in poi verranno seguiti i passaggi effettuati da Wei Bigui *et al.* per analizzare la risalita capillare. Nel bilancio compare l'altezza del liquido risalito h che, secondo quanto indicato da Wei Bigui *et al.*, può essere legata all'aumento di pressione secondo l'equazione (3.5) in cui compare K [m/Pa], che verrà indicata come "costante di proporzionalità altezza-pressione". Dato che ad un aumento dell'altezza del liquido corrisponde un aumento di pressione, ne risulta che K deve risultare maggiore di zero.

$$h = K \cdot \Delta P_{aria} \quad (3.5)$$

Sostituendo l'ultima relazione nell'equazione (3.4) si ottiene il bilancio (3.6) espresso nella sola variabile ΔP_{aria} .

$$\frac{8\eta\tau K^2 \Delta P_{aria}}{\varepsilon R_{eff}^2} \frac{d(\Delta P_{aria})}{dt} + \rho_L g K \cdot \Delta P_{aria} + \Delta P_{aria} = \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{R_{eff}} + \rho_L g b \quad (3.6)$$

La derivata $d(\Delta P_{aria})/dt$ verrà indicata con v_P [Pa/s] per abbreviare la notazione. Dividendo entrambi i membri dell'equazione (3.6) per ΔP_{aria} e v_P , il bilancio diventa scritto come nell'equazione (3.7).

$$\frac{8\eta\tau K^2}{\varepsilon R_{eff}^2} + (1 + \rho_L g K) \frac{1}{v_P} = \left(\frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{R_{eff}} + \rho_L g b \right) \frac{1}{v_P \cdot \Delta P_{aria}} \quad (3.7)$$

Dall'equazione precedente può essere visto che esiste una dipendenza lineare tra $1/v_P$ e $1/(v_P \cdot \Delta P_{aria})$. La (3.8) è l'equazione della retta che esprime tale dipendenza.

$$\frac{1}{v_P} = \frac{1}{(1 + \rho_L g K)} \left(\frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{R_{eff}} + \rho_L g b \right) \frac{1}{v_P \cdot \Delta P_{aria}} - \frac{8\eta\tau K^2}{\varepsilon R_{eff}^2 (1 + \rho_L g K)} \quad (3.8)$$

Analizzando i dati sperimentali può essere valutata la derivata dell'aumento di pressione in modo da individuare tale retta. Wei Bigui *et al.* spiegano che l'ipotesi operata con la relazione (3.5) è buona quando esiste una dipendenza lineare tra il quadrato della pressione esercitata dall'aria ed il tempo. Questo perché il metodo di Washburn mostra che la dipendenza tra il quadrato dell'altezza del liquido risalito ed il tempo è lineare. Quindi negli intervalli di tempo in cui $\Delta P_{aria}^2 \propto t$ si ha anche che $\Delta P_{aria} \propto h$. Si trova che tale condizione si riscontra nei primi istanti della risalita e a fine prova, quando questa è molto lenta. Per questo Wei Bigui *et al.* sottolineano che i risultati migliori, dal punto di

vista della linearità dell'andamento, sono stati da loro ottenuti in tali intervalli di tempo, come mostrato nella Figura 3.2.

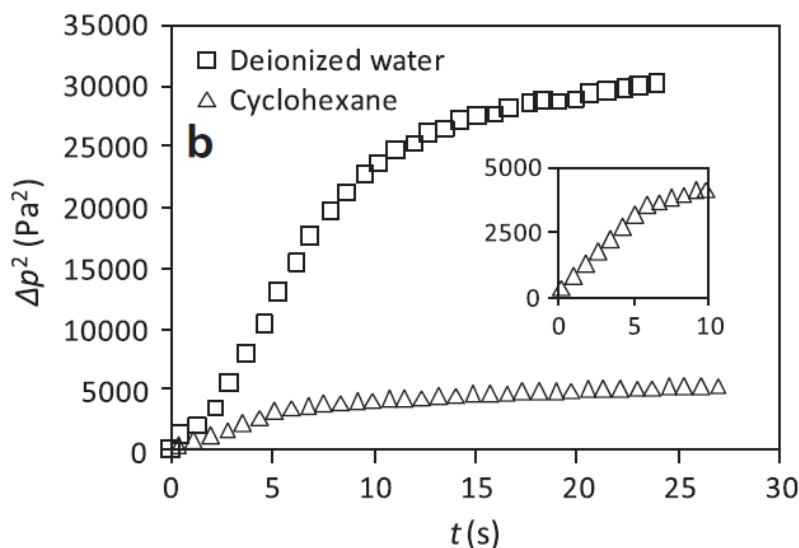


Figura 3.2 Andamento del quadrato della pressione dell'aria contro il tempo ottenuti da Wei Bigui et al. (2012) utilizzando come liquidi bagnanti acqua deionizzata e cicloesano. Fonte: Wei Bigui et al. (2012).

Tuttavia, dato che gli esperimenti non sono svolti con il porta-campioni aperto all'atmosfera come nel metodo di Washburn, tale ragionamento non sembra del tutto corretto.

Quindi, analizzando i dati sperimentali e ricavando l'andamento di $1/v_P$ contro $1/(v_P \cdot \Delta P_{aria})$, in tali intervalli si ottengono andamenti lineari come mostrato nella Figura 3.3.

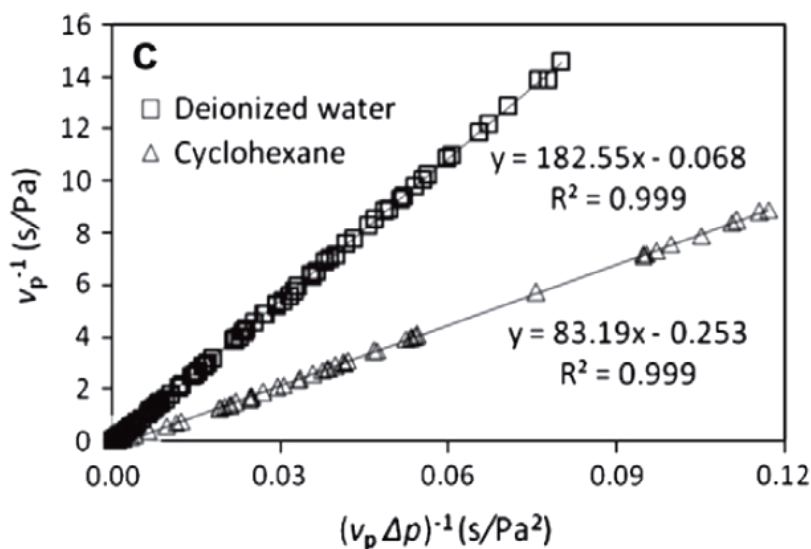


Figura 3.3 Andamento del reciproco della derivata della pressione nel tempo v_p^{-1} contro il prodotto tra il precedente ed il reciproco della pressione dell'aria $(v_p \Delta P)^{-1}$ ottenuto da Wei Bigui et al. (2012). Fonte: Wei Bigui et al. (2012).

Attraverso questa analisi è possibile interpolare i punti sperimentali e ottenere la pendenza m [Pa] e l'intercetta q [s/Pa] di tale retta in modo da avere il sistema composto dalle equazioni (3.9) e (3.10).

$$\frac{1}{(1+\rho_L gK)} \left(\frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{R_{eff}} + \rho_L g b \right) = m \quad (3.9)$$

$$- \frac{8\eta\tau K^2}{\varepsilon R_{eff}^2 (1+\rho_L gK)} = q \quad (3.10)$$

Tale sistema permette di calcolare dall'intercetta il valore di K , una volta definita una modalità di calcolo per il raggio capillare effettivo R_{eff} , secondo quanto visto al §2.1.1. In questo modo, una volta noto il valore della costante di proporzionalità K , è possibile inserire tale valore nell'equazione (3.11), ricavata dalla (3.9), e calcolare il coseno dell'angolo di contatto.

$$\cos\theta = \frac{R_{eff}}{2\gamma_{LV}} [m(1 + \rho_L gK) - \rho_L g b] \quad (3.11)$$

Applicando l'interpolazione per i primi istanti della risalita si può ottenere il valore dell'angolo di contatto di avanzamento. Man mano che la pressione dell'aria aumenta si osserva un rallentamento della risalita del liquido. Dato che la deformazione del menisco dipende dalla velocità di risalita, l'angolo di contatto avrà un valore decrescente con il trascorrere della prova sperimentale fino al raggiungimento dell'equilibrio dove tale angolo sarà pari appunto all'angolo di contatto di equilibrio (o statico). Tuttavia è possibile stimare tale angolo analizzando i dati sperimentali corrispondenti ad aumenti di pressione molto lenti. Infatti in tali condizioni il menisco è poco deformato e l'angolo di contatto è quindi prossimo a quello statico. In altri termini è possibile valutare l'angolo di contatto di equilibrio senza arrivare a tale condizione. Nella Tabella 3.1 seguente sono riportati i risultati ottenuti da Wei Bigui *et al.*

Tabella 3.1 Risultati ottenuti da Wei Bigui *et al.* (2012) espressi come coseno dell'angolo di contatto su raggio statico. I risultati sono riferiti al metodo "differenziale" (Eq.8), al metodo all'equilibrio e a quello di Washburn. Fonte: Wei Bigui *et al.* (2012)

Wetting liquid	$\cos\theta/r_s$ (mm ⁻¹)		
	Eq. (8)	Equilibrium method	Washburn equation
Deionized water	2.533	2.775	0.520
Cyclohexane	3.104	3.167	2.721

I risultati sono espressi come rapporto tra il coseno dell'angolo di contatto e il raggio statico R_S definito in precedenza. I risultati indicati come relativi alla "Eq. (8)" sono ottenuti con il metodo "differenziale" utilizzando punti sperimentali relativi alla risalita lenta del liquido, ossia vicini al raggiungimento dell'equilibrio. È possibile notare che tali valori del rapporto $\cos\theta/R_S$ sono molto simili a quelli ottenuti con il metodo all'equilibrio, mentre sono differenti rispetto a quelli del metodo di Washburn. Questo è giustificato da quanto detto in precedenza sulla differenza tra i valori dell'angolo di contatto all'equilibrio e quello di avanzamento.

Un ulteriore vantaggio legato a tale metodologia è quella legata alla doppia informazione fornita dall'interpolazione. Infatti misurando il valore di K , sarebbe possibile conoscere il valore del raggio capillare effettivo direttamente dall'intercetta della retta di interpolazione. Quindi l'unica incognita dell'equazione (3.10) sarebbe R_{eff} il cui valore potrebbe essere valutato senza utilizzare alcun modello per descrivere tale proprietà o senza l'utilizzo di un liquido assunto come perfettamente bagnante.

Un'altro approccio attuabile per ottenere direttamente dall'analisi dei dati sperimentali il valore del raggio capillare effettivo è quello di effettuare due prove a battente di immersione del porta-campioni b differenti. In questo modo si avrebbe un sistema di quattro equazioni, le (3.9) e (3.10) per le due prove, nelle quattro incognite coseno dell'angolo di contatto, costante di proporzionalità pressione-altezza K_1 e K_2 per le due prove ed il raggio capillare effettivo.

3.1.2 Metodo "integrale"

Il metodo "integrale" elaborato in questo studio di Tesi si basa sul bilancio di pressioni ottenuto al paragrafo precedente espresso nell'equazione (3.6). Integrando tale bilancio tra gli istanti di tempo generici t_1 e t_2 si ottiene l'equazione (3.12).

$$\begin{aligned} & \left(\frac{8\eta\tau K^2}{\varepsilon R_{eff}^2} \right) \left[\int_{t_1}^{t_2} \Delta P_{aria} d(\Delta P_{aria}) \right] + (1 + \rho_L g K) \left[\int_{t_1}^{t_2} \Delta P_{aria} dt \right] = \\ & = \left(\frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{R_{eff}} \right) \left[\int_{t_1}^{t_2} dt \right] + \rho_L g b \left[\int_{t_1}^{t_2} dt \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

Sviluppando il primo, il terzo ed il quarto integrale ed esplicitando in funzione del coseno dell'angolo di contatto si ottiene l'equazione (3.13).

$$\begin{aligned} \cos\theta = & \left[\frac{R_{eff}}{2\gamma_{LV}(t_2 - t_1)} \right] \left\{ \frac{4\eta\tau K^2}{\varepsilon R_{eff}^2} [\Delta P_{aria}(t_2)^2 - \Delta P_{aria}(t_1)^2] + \right. \\ & \left. + (1 + \rho_L g K) \left[\int_{t_1}^{t_2} \Delta P_{aria} dt \right] - \rho_L g b (t_2 - t_1) \right\} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Mediante tale equazione, noti il raggio capillare effettivo del letto di materiale granulare, la costante di proporzionalità pressione-altezza K e l'andamento della pressione dell'aria nel porta-campioni nel tempo, è possibile calcolare i valori dell'angolo di contatto nell'intervallo di tempo compreso tra t_1 e t_2 . Per il calcolo dell'integrale nel tempo dell'aumento della pressione dell'aria, è possibile utilizzare un metodo numerico come ad esempio il metodo dei trapezi. Come mostrato al §2.3, l'angolo di contatto nel transitorio che porta all'equilibrio delle forze di pressione decresce da un valore di avanzamento fino ad un valore asintotico di equilibrio. Nella Figura 3.4 è mostrato un esempio di tale andamento.

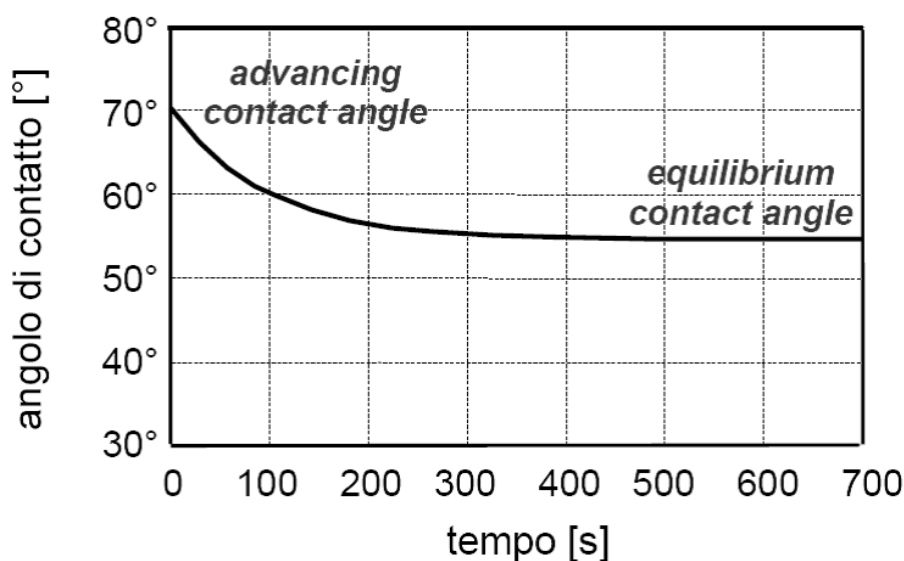


Figura 3.4 Andamento del valore dell'angolo di contatto nel tempo ottenibile con un metodo di risalita capillare con volume d'aria fisso.

Quindi l'equazione (3.13) a rigore non è esatta poiché è stato ipotizzato che l'angolo di contatto non varia nel tempo. Tuttavia effettuando integrazioni in intervalli di tempo brevi è possibile assumere che in tale intervallo quest'ultimo sia costante.

Analogamente al metodo "differenziale" di Wei Bigui *et al.*, è stata assunta la proporzionalità diretta tra l'altezza del liquido risalito e la pressione dell'aria, in base all'equazione (3.5). Occorre quindi verificare in che intervalli questa assunzione sia valida, poiché la spiegazione offerta dagli autori, esposta nel paragrafo precedente, non risulta del tutto chiara.

Nella Figura 3.5 è mostrato un tipico andamento della pressione dell'aria nel tempo per la configurazione strumentale utilizzata, e due possibili intervalli di integrazione per il calcolo del coseno dell'angolo di contatto rispettivamente di avanzamento (t_1 e t_2) e di equilibrio (t'_1 e t'_2).

A differenza del metodo "differenziale", l'analisi dei dati sperimentali attraverso l'integrazione del bilancio fornisce un'informazione in meno, in quanto per trovare il

valore del coseno dell'angolo di contatto, oltre a calcolare il valore del raggio capillare effettivo secondo quanto riportato al §2.1.1, è necessario conoscere il valore della costante K che lega l'aumento di altezza del liquido nel letto a quello di pressione dell'aria.

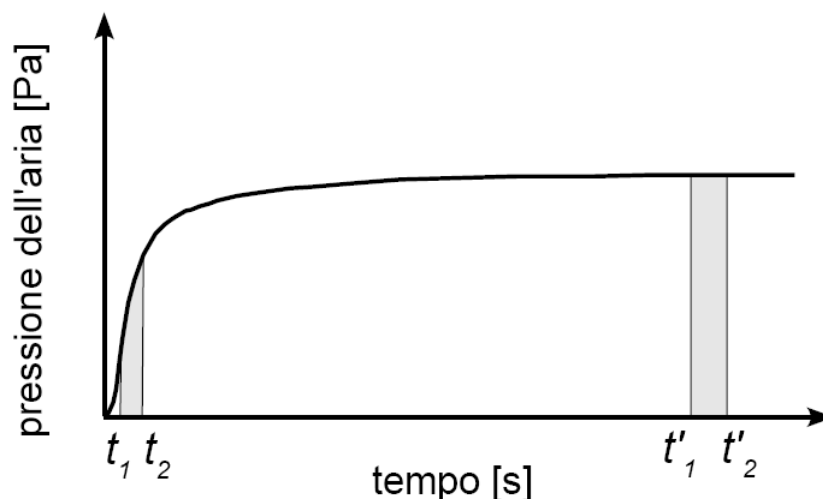


Figura 3.5 Andamento della pressione tipico ottenibile con volume d'aria fissato. Sono mostrati due intervalli di integrazione per il metodo "integrale" per ottenere l'angolo di avanzamento di avanzamento e di equilibrio.

Per quanto riguarda la possibile implementazione di un metodo che fornisca dai dati sperimentali il valore del raggio capillare effettivo, senza l'utilizzo di un liquido perfettamente bagnante o del modello (2.12), rimane aperta esclusivamente la strada legata all'utilizzo di due prove a battente di immersione del porta-campioni b differenti. In tal caso si avrebbe un sistema di due equazioni, la (3.13) per le due prove prima citate, nelle incognite $\cos\theta$ e R_{eff} .

3.2 Commenti relativi ai metodi illustrati

Le tecniche sperimentali illustrate nei paragrafi precedenti permettono di misurare l'angolo di contatto di avanzamento e di stimare quello di equilibrio.

Per quanto riguarda il metodo "differenziale", nella definizione della costante di proporzionalità altezza-pressione K nell'articolo di Wei Bigui *et al.* (2012), non viene ben specificato se essa sia costante per tutta la durata della prova o se si possa considerare costante negli intervalli di tempo utilizzati dagli autori per l'analisi dei dati (risalita veloce iniziale e risalita lenta finale). Anche se il valore di K viene restituito dall'intercetta della retta di interpolazione espressa nella (3.10) è stato scelto di tentare comunque di misurare tale costante. Questo è stato fatto per verificare se l'ipotesi di diretta proporzionalità tra l'altezza del liquido e la pressione dell'aria sia corretta ed inoltre per valutare se il valore ricavato con tale metodo sia più o meno affidabile. Inoltre nella strumentazione di Wei

Bigui *et al.* viene utilizzato un volume d'aria di circa mezzo litro. Questo viene giustificato dagli autori affermando che con tale volume d'aria si riescono ad ottenere valori della costante K ottimali. Questa scelta è molto differente da quella fatta da Dorighet (2011) che ha utilizzato un volume d'aria molto contenuto. Utilizzando un volume d'aria più grande, l'altezza del liquido risalito è maggiore a parità di materiale e impaccamento del letto. Per meglio comprendere questo, si considerino due cilindri di pari sezione ma di lunghezza uno il doppio dell'altro, muniti di pistone per comprimere l'aria al loro interno. Per raggiungere lo stesso aumento di pressione nei due pistoni, la corsa nel cilindro di lunghezza maggiore deve essere doppia rispetto all'altro cilindro. Lo stesso ragionamento è applicabile per le prove a volume d'aria contenuto e grande, perciò si deduce che maggiore è il volume di aria, maggiore è l'altezza raggiunta dal liquido. Inoltre, considerando per semplicità il bilancio delle forze di pressione all'equilibrio espresso nell'equazione (2.2) si vede che se l'altezza del liquido risalito è più grande, deve risultare inferiore la pressione dell'aria per mantenere valida l'uguaglianza dato che la pressione capillare e quella relativa al battente di immersione sono costanti. Nelle prove sperimentali è stato valutato come la scelta tra volume d'aria ridotto e grande influenzi i risultati ottenuti.

Per quanto riguarda il metodo "integrale" esso fornisce un'informazione in meno, come detto al paragrafo precedente, ma l'analisi dei dati si presume meno difficoltosa di quanto non sia per il metodo "differenziale" dove devono essere valutate delle derivate. Infatti in tal caso occorre cercare di ridurre l'effetto della rumorosità del segnale di pressione che è ottenuto da un sensore che fornisce un segnale di tensione in volt.

Per implementare il metodo "integrale" è necessario valutare il valore della costante K . La questione è stata spiegata nel dettaglio al §5.3.1.

Capitolo 4

Apparato sperimentale e caratterizzazione dei materiali

4.1 Apparato sperimentale

Lo strumento utilizzato si basa essenzialmente su quello elaborato da Doriget (2011) illustrato al Capitolo 2. Tuttavia sono state effettuate delle modifiche per ovviare alle problematiche già evidenziate. Gli elementi che compongono l'apparato, che è stato schematizzato nella Figura 4.1, sono:

- porta-campioni;
- sensore di pressione;
- alimentatore;
- *data logger*;
- piastra porta-liquido da laboratorio;
- sostegno mobile per la piastra;
- sostegno per il porta-campioni.

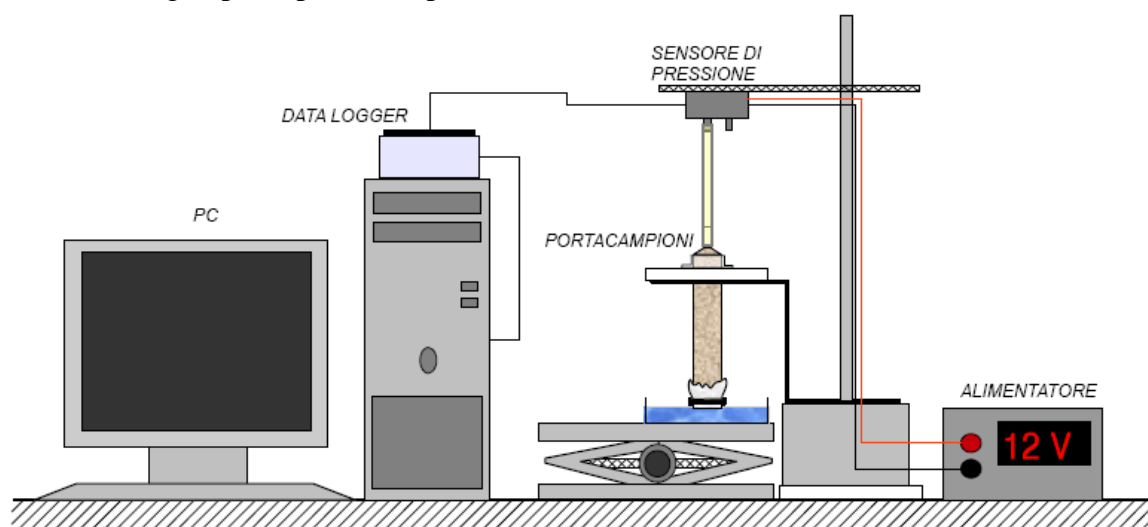


Figura 4.1 Strumentazione utilizzata per condurre le prove sperimentali di caratterizzazione della bagnabilità di materiali granulari attraverso risalita capillare, con volume d'aria ridotto.

Rispetto allo strumento di Doriget è stato sostanzialmente rivisto il sistema di tenuta. È stato rimosso il sistema a due piastre in Nylon6 con guarnizione che provocava difficoltà nell'assicurare la tenuta attraverso la chiusura con viti e bulloni e che era soggetto

all'usura della guarnizione stessa. Nel sistema utilizzato, il porta-campioni è stato sempre ricavato da una siringa da laboratorio in HDPE, ma eliminandone la parte dell'impugnatura e sfruttando invece la parte dove viene inserito l'ago per effettuare il collegamento con il sensore di pressione attraverso un tubo di gomma. In questo modo la tenuta del volume d'aria risulta molto migliorata a causa della riduzione del numero e della criticità dei possibili punti di fuga per l'aria.

Il sistema di fondo che causava difficoltà nella bagnatura del letto di materiale è stato anch'esso completamente rivisto come mostrato nella Figura 4.2.

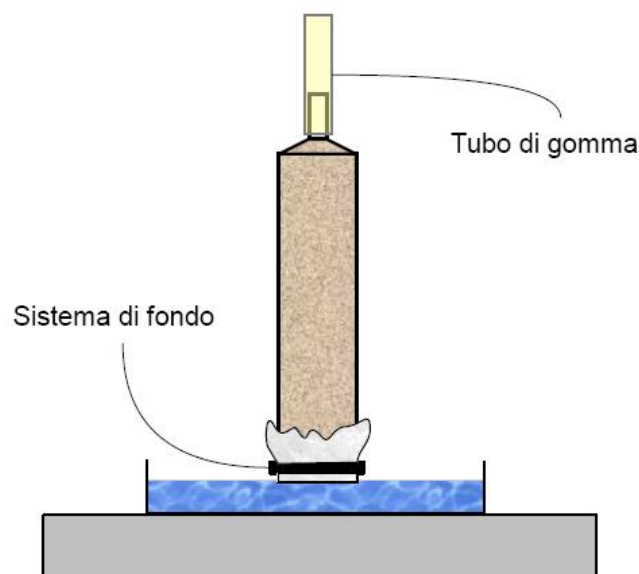


Figura 4.2 Sistema di fondo utilizzato composto da stoffa, carta da filtro e anello in gomma per fissaggio.

Esso è composto da un pezzo di stoffa in cotone sovrapposto ad un cerchio di carta da filtro di dimensione apposita, assicurati al cilindro mediante un anello in gomma. Tale sistema fornisce una bagnatura del fondo del letto quasi immediata, oltre a contenere perfettamente il materiale e ridurre la formazione di bolle nella fase iniziale in modo migliore rispetto al sistema precedente. La formazione di tali bolle è dovuta alla bagnatura del fondo del letto in modo poco omogeneo su tutta la sezione. In tale situazione, mediante le zone ancora asciutte, l'aria riesce a trovare punti di fuga da cui uscire invece che rimanere intrappolata nel sistema.

Il porta-campioni è mantenuto in posizione verticale mediante un anello di sostegno ricavato da una siringa di dimensione leggermente superiore a quella usata in precedenza. Il liquido bagnante è invece collocato in una piastra porta-liquido da laboratorio a sua volta posizionata su un sostegno mobile del quale, attraverso una manopola, può essere regolata l'altezza.

Il collegamento tra sensore di pressione e porta-campioni è ottenuto con un tubo in gomma lungo 10 cm, ovvero circa il triplo rispetto a quello usato da Doriget.

Mediante tale scelta è stato visto che si riesce a ridurre la rumorosità del segnale di pressione ottenuto.

È necessario inoltre utilizzare un alimentatore che converta la corrente alternata di rete a ~220 V in corrente continua ad una tensione adatta al funzionamento del sensore. Il segnale fornito dal sensore di pressione è un segnale in volt che viene convogliato ad un *data logger* che permette di elaborare i dati ottenuti mediante un software interfacciabile.

Per quanto riguarda le prove con volume d'aria maggiore è stata utilizzata una bottiglia da 300 ml. Essa è stata messa in collegamento al porta-campioni ed al sensore di pressione mediante un collegamento a tre vie. Tale bottiglia è stata isolata termicamente mantenendola immersa in un contenitore con cellulosa microcristallina. Questo accorgimento è necessario in quanto è stato osservato che, senza di esso, i profili di pressione assumevano un andamento leggermente oscillante a causa di variazioni, seppur modeste, di temperatura. L'apparato sperimentale usato per le prove a volume d'aria grande è mostrato nella Figura 4.3.

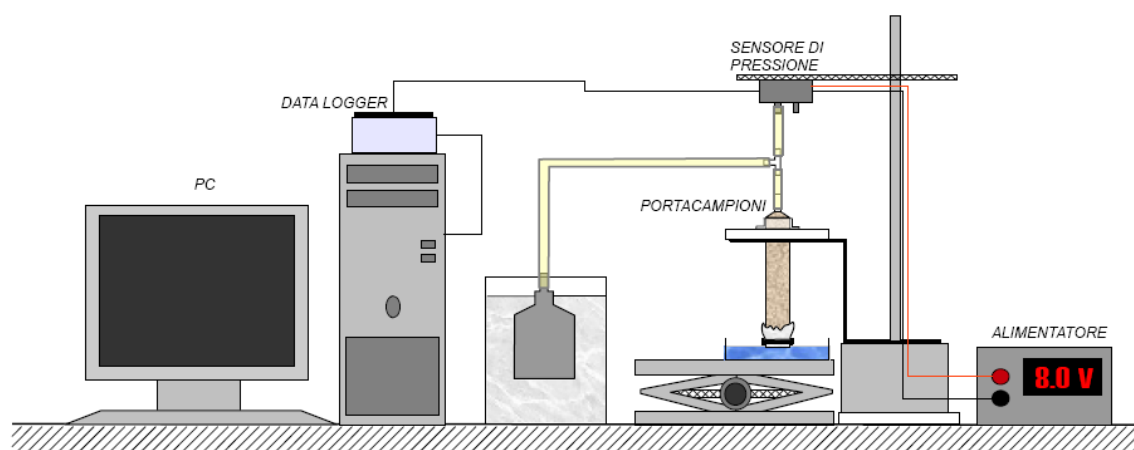


Figura 4.3 Strumentazione utilizzata per condurre le prove sperimentali di caratterizzazione della bagnabilità di materiali granulari attraverso risalita capillare, con volume d'aria grande.

Dato che utilizzando un volume d'aria maggiore si ottengono valori di pressione dell'aria inferiori, come detto al §3.3, è stato quindi necessario utilizzare un sensore di pressione diverso da quello usato nelle prove a volume d'aria ridotto, che necessita di una tensione di alimentazione differente dal precedente. La questione verrà chiarita nei paragrafi successivi.

4.1.1 Porta-campioni

Il porta-campioni è stato ricavato da una siringa in HDPE mantenendo la parte relativa all'inserimento dell'ago e rimuovendo la parte dell'impugnatura. In tal modo è facilmente ottenibile un collegamento con il sensore di pressione mediante un tubo di gomma.

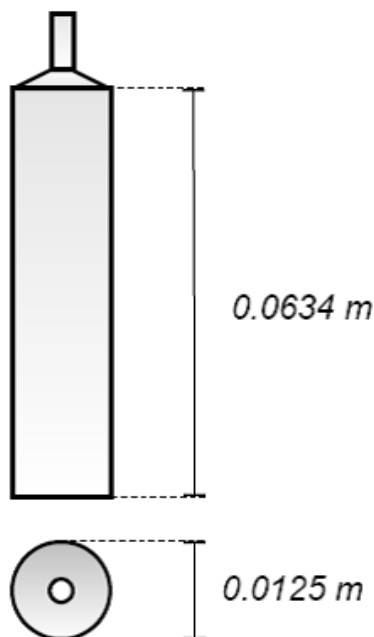


Figura 4.4 Forma e dimensioni del porta-campioni utilizzato e ricavato da una siringa in HDPE.

Nella Figura 4.4 sono mostrate le dimensioni del porta-campioni utilizzato. Dopo aver riempito il porta-campioni con il materiale da analizzare, il fondo viene richiuso con un cerchio di carta da filtro ed un quadrato di stoffa in cotone. Essi vengono assicurati al fondo mediante un anello in gomma. L'utilizzo combinato della stoffa e della carta da filtro fornisce il sostegno al letto, evita fuoriuscite di materiale e minimizza la formazione di bolle d'aria in quanto bagna la sezione del letto in modo quasi immediato ed uniforme.

4.1.2 Sensore di pressione

Nelle prove sperimentali sono stati utilizzati due tipi di sensore di pressione. Essi sono i modelli Honeywell 142PC01D e Honeywell 164PC01D37. Il primo lavora in un *range* di pressioni da 0 a 1 psi, mentre per il secondo la pressione massima raggiungibile è di 10 inH₂O (circa 0.361 psi). Il primo è stato utilizzato nelle prove con volume d'aria minore mentre in quelle con volume d'aria maggiore si è ricorso al secondo sensore in quanto, risultando minori le pressioni raggiunte, è stato necessario l'utilizzo di un sensore più sensibile.

Nelle tabelle seguenti sono state riportate le caratteristiche principali dei due sensori ossia: il tipo di misurazione tra differenziale e assoluta, il *range* di pressione ossia l'intervallo di pressioni misurabili, la tensione di alimentazione, la sensibilità (la variazione del segnale di tensione rispetto alla variazione della pressione), la tensione a ΔP nullo, la tensione a ΔP di fondo scala, la *overpressure* ovvero la massima pressione sopportabile dal sensore ed il tempo di risposta nel quale il segnale viene restituito.

Nelle Tabella 4.1 e 4.2 sono elencate le caratteristiche tecniche del primo e del secondo sensore.

Tabella 4.1 Caratteristiche tecniche del sensore di pressione Honeywell 142PC01D

<i>Sensore di pressione Honeywell 142PC01D</i>	
Tipo di misurazione	Differenziale
Range di pressione	0-1 psi
Tensione di alimentazione	7-16 V (consigliato 8V)
Sensibilità (a 8V)	5 V / psi
Tensione a ΔP nullo (a 8V)	(1.00 \pm 0.05) V
Tensione a ΔP fondo scala (a 8V)	(6.00 \pm 0.10) V
<i>Overpressure</i>	20 psi
Tempo di risposta	1 m sec max

Tabella 4.2 Caratteristiche tecniche del sensore di pressione Honeywell 164PC01D37

<i>Sensore di pressione Honeywell 164PC01D37</i>	
Tipo di misurazione	Differenziale
Range di pressione	0-10 inH ₂ O
Tensione di alimentazione	6-12 V (consigliato 8V)
Sensibilità (a 8V)	0.5 V / inH ₂ O
Tensione a ΔP nullo (a 8V)	(1.00 \pm 0.05) V
Tensione a ΔP fondo scala (a 8V)	(6.00 \pm 0.20) V
<i>Overpressure</i>	5 psi
Tempo di risposta	1 m sec max

Come mostrato nella Figura 4.5, i due sensori di pressione utilizzati hanno due ingressi.

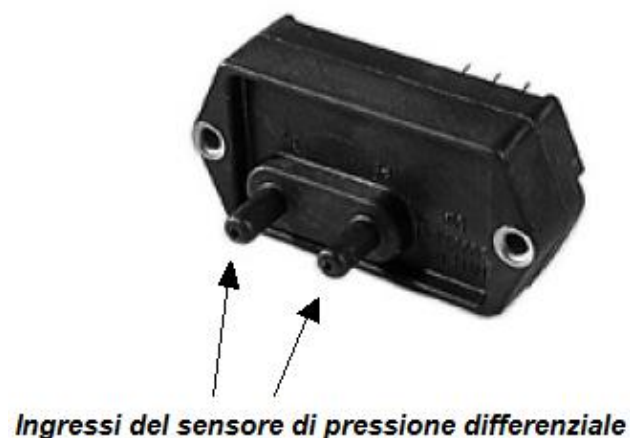


Figura 4.5 Sono mostrati i due ingressi dei sensori di pressione differenziale Honeywell 142PC01D e Honeywell 164PC01D37.

Uno dei due ingressi deve essere messo in collegamento con l'ambiente del quale vuole essere effettuata la misura di pressione. L'altro ingresso deve essere lasciato libero all'atmosfera in modo da avere un segnale di tensione legato alla pressione relativa a quella atmosferica.

4.1.3 Alimentatore

L'alimentatore converte la tensione di rete a ~220 V di corrente alternata in una corrente continua, necessaria al funzionamento del sensore di pressione, a tensione ben definita. Gli alimentatori utilizzati sono i seguenti:

- alimentatore stabilizzato KERT mod. KAT5 con tensione disponibile a due valori: 12 V e 13.8 V.
- alimentatore stabilizzato STAB mod. AR25 con tensione regolabile tra 0 e 30 V.

È stato scelto di utilizzare il primo alimentatore, impostato con tensione fissa a 12 V, con il sensore di pressione da 0-1 psi per le prove con volume d'aria ridotto. Questo perché tale tensione è circa a metà dell'intervallo di funzionamento di 7-16 V e soprattutto perché l'utilizzo di questo alimentatore non presenta il problema dell'alimentatore a tensione regolabile da 0 a 30 V, già riscontrato peraltro da Dorighet (2011), ossia di erogazione in alcuni casi di una tensione differente da quella impostata. Tale inconveniente provoca un salto nel profilo del segnale di tensione fornita dal sensore, come può essere visto nella Figura 4.6, e compromette l'attendibilità dei risultati ottenuti.

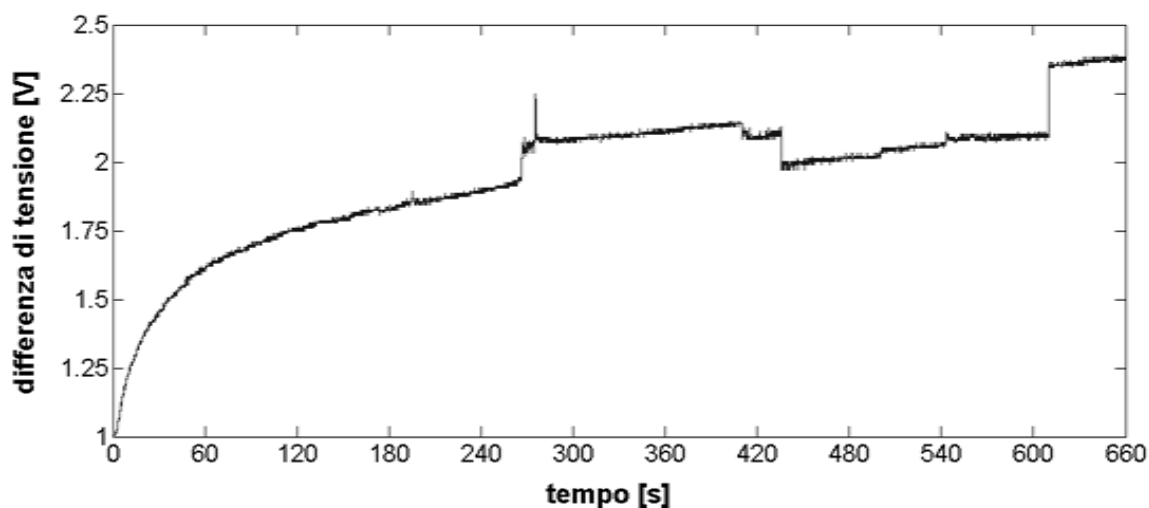


Figura 4.6 Prova sperimentale in cui l'alimentatore regolabile tra 0 e 30 V ha fornito una tensione superiore a quella impostata, ossia per tempi compresi tra circa 270 s e 440 s e per i tempi dopo 600 s.

Per le prove con volume d'aria grande, con le quali è stato utilizzato il sensore da 0-10 inH₂O (~0.361 psi), è stato necessario utilizzare l'alimentatore a tensione regolabile nell'intervallo 0-30 V, impostato su una tensione di 8 V, in quanto la tensione di 12 V

fornibile con il primo alimentatore è al limite dell'intervallo operativo di tensioni di tale sensore, ed è buona norma non lavorare in tali condizioni.

Per ottenere il passaggio dal segnale di tensione fornito dal sensore a quello di pressione, è necessario conoscere il valore della sensibilità, ossia la variazione del segnale di tensione rispetto a quella del segnale di pressione relativa. Dato che i valori di riferimento di sensibilità dei sensori sono forniti dal costruttore per tensione di funzionamento di 8 V, è necessario per il sensore da 0-1 psi usato a 12 V ottenere tale valore con una prova di taratura. È stato scelto di usare tale procedura con entrambi i sensori per verificare il corretto funzionamento dell'apparecchiatura. Il procedimento utilizzato e i risultati ottenuti nella taratura sono esposti al §4.2.

4.1.4 Data logger

Il segnale di tensione fornito dal sensore di pressione viene letto dal computer mediante l'utilizzo di un *data logger* ed utilizzando un software opportuno. Il *data logger* utilizzato è il modello USB-1208FS, che è mostrato nella Figura 4.7, mentre il software usato è TracerDaq. La casa costruttrice di entrambi è Measurement Computing®.



Figura 4.7 *Data logger USB-1208FS di Measurement Computing® utilizzato per acquisire il segnale di tensione fornito dal sensore di pressione.*

In questo modo è possibile visualizzare il segnale di tensione durante la prova, registrarlo e salvarlo in un foglio di calcolo.

4.2 Rette di taratura dei sensori di pressione

Come descritto nella sezione relativa all'apparato strumentale, il porta-campioni è collegato attraverso un tubo in gomma ad una delle due estremità di un sensore di pressione che fornisce un segnale di tensione in volt, legato alla pressione.

Anche in presenza dei dati tecnici dei sensori di pressione, è stato scelto di effettuare una taratura che permette di correlare il segnale di tensione in volt ai capi del sensore ad una

differenza di pressione espressa in pascal. Questo è stato fatto anche per poter verificare il corretto funzionamento dell'apparato strumentale.

Per effettuare questa procedura è stato utilizzato un sistema composto di una siringa collegata mediante due tubi in gomma ad una estremità del sensore di pressione (l'altra estremità come nelle prove sperimentali è lasciata libera all'atmosfera) e ad un manometro ad acqua. Agendo sul pistone della siringa è stato quindi possibile esercitare una pressione al sensore e leggerne il valore in mmH₂O mediante il manometro. È stato verificato che la dipendenza tra la tensione e la differenza di pressione è lineare, ed è stata quindi ottenuta una retta di taratura.

Durante lo svolgimento delle prove sperimentali, probabilmente a causa del riscaldamento dell'alimentatore, il segnale di tensione a differenza di pressione nulla non presenta un valore costante. Tuttavia tale fenomeno non influenza la sensibilità del sensore. Per questi motivi è stato scelto di operare nel modo indicato di seguito. Dalla taratura del sensore è stato ricavato il valore della sensibilità, ossia la variazione del segnale di tensione rispetto alla variazione della pressione relativa. In ogni prova sperimentale nel primo minuto di registrazione è stato acquisito il valore di tensione a differenza di pressione nulla e solo dopo tale intervallo di tempo è stato posto in contatto il liquido bagnante con il porta-campioni.

Mediante il valore di tensione a pressione relativa nulla ΔV_0 registrato nel primo minuto, l'andamento del segnale di tensione nel tempo $\Delta V(t)$, ed il valore della pendenza della retta di taratura $m_{P/V}$ [Pa/V], che rappresenta quindi il reciproco della sensibilità dello strumento, è possibile ottenere il valore della pressione dell'aria nel tempo $\Delta P_{aria}(t)$ secondo l'equazione (4.1).

$$\Delta P_{aria}(t) = m_{P/V}[\Delta V(t) - \Delta V_0] \quad (4.1)$$

Riportando in ascissa la variazione del segnale di tensione espressa in volt ed in ordinata la variazione di pressione in pascal, è possibile ottenere la retta di taratura la cui pendenza è pari al valore di $m_{P/V}$ cercato, espresso in pascal su volt. Nella Tabella 4.3 successiva sono riportati i valori della pendenza della retta di taratura ottenuti per i due sensori di pressione ed il valore del coefficiente di correlazione relativo alla retta di regressione.

Tabella 4.3 Pendenza della retta di taratura, espressa in Pa/V, e coefficiente di correlazione relativo alla regressione per i due sensori di pressione utilizzati.

<i>Sensore</i>	<i>Pendenza</i>	<i>Coefficiente di correlazione</i>
Honeywell 142PC01D (0-1 psi)	896.6 Pa/V	0.999
Honeywell 164PC01D37 (0-10 inH ₂ O)	498.3 Pa/V	0.999

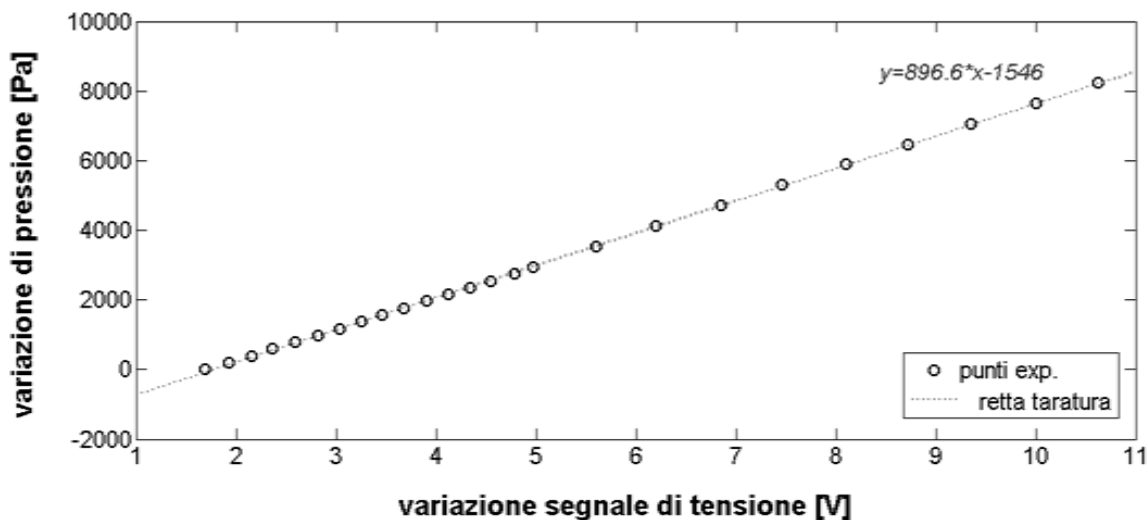


Figura 4.8 Retta di taratura relativa al sensore di pressione Honeywell 142PC01D. In ascissa è indicata la variazione del segnale di tensione mentre in ordinata la variazione di pressione.

La taratura per il sensore da 0-10 inH₂O mostra risultati in ottimo accordo a quanto esposto nella Tabella 4.2. Per quanto riguarda il sensore da 0-1 psi i valori sono differenti da quelli in Tabella 4.1 in quanto si ricorda che tali valori fanno riferimento ad una tensione di alimentazione di 8 V, mentre nelle prove sperimentali e nella taratura è stata utilizzata una tensione di 12 V per tale sensore per i motivi già esposti.

Nella Figura 4.8 è mostrata la retta di taratura relativa al sensore Honeywell 142PC01D.

4.3 Preparazione del letto di materiale

La preparazione del letto di materiale all'interno del porta-campioni riveste un ruolo fondamentale in quanto assicura la ripetibilità delle misure effettuate.

Per questa fase è stato utilizzato l'apparato per la densità battuta (che verrà illustrato al §4.4.2), una piastra di sostegno con un foro per inserire il porta-campioni, l'anello di sostegno usato anche durante le prove sperimentali ed un cilindro per prolungare la lunghezza del porta-campioni. La piastra di sostegno è posizionata sull'apparato della densità battuta. Il porta-campioni, mediante l'anello di sostegno, viene inserito nella piastra con la parte destinata al collegamento con il sensore di pressione verso il fondo (in tale fase essa deve essere ostruita per non fare fuoriuscire il materiale). Viene quindi applicato il cilindro per il prolungamento dell'altezza. Il materiale viene introdotto nel porta-campioni, in modo da essere in eccesso rispetto all'altezza di quest'ultimo, e successivamente viene applicato un numero di colpi arbitrario in modo da compattare e rendere il letto omogeneo e stabile. Una volta terminata tale procedura, viene rimosso il cilindro e livellato il materiale. A tal punto possono essere applicati il cerchio di carta da filtro ed il pezzo di stoffa che vengono fissati con l'anello in gomma. Il porta-campioni

viene estratto e capovolto e viene rimossa l'ostruzione inserita in testa. Infine viene posizionato nel sistema di analisi e collegato al sensore di pressione.

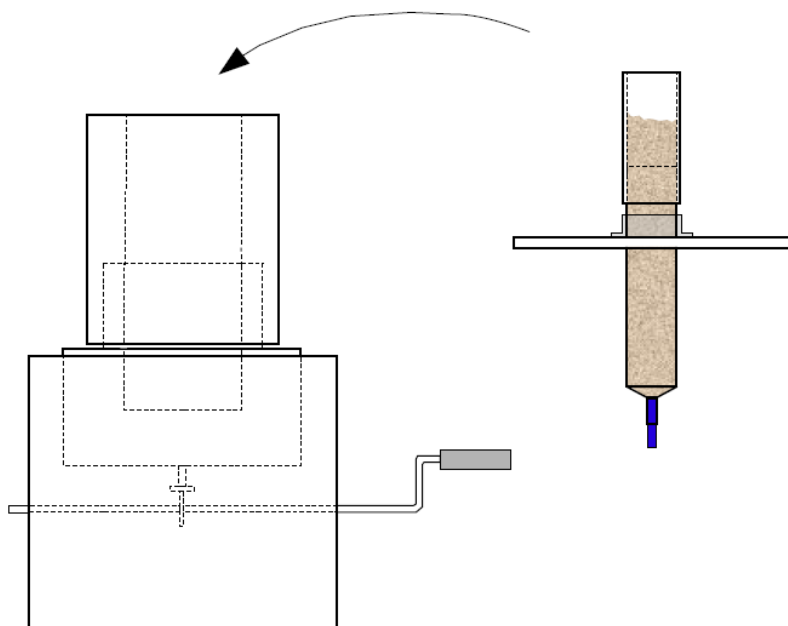


Figura 4.9 A destra viene mostrato l'apparato per la preparazione del letto che deve essere disposto sull'apparecchio per la densità battuta. In tal modo è possibile impaccare il letto di materiale.

Nella Figura 4.9 viene mostrato l'apparato per la preparazione del letto di materiale granulare descritto in precedenza.

4.4 Caratterizzazione preliminare del materiale in analisi

Per poter effettuare il calcolo dell'angolo di contatto occorre innanzitutto misurare alcune proprietà del materiale granulare quali la densità intrinseca, la densità battuta e la densità dispersa, che servono a caratterizzare la porosità del letto di polvere, ed il valore del diametro di Sauter $d_{3,2}$. Inoltre è necessario conoscere la densità, la tensione superficiale e la viscosità del liquido bagnante.

4.4.1 Densità intrinseca

La densità intrinseca può essere calcolata con la tecnica della picnometria a liquido. Lo strumento principale è il picnometro ossia un contenitore in vetro a collo largo, per l'introduzione del materiale, e un tappo con tubo capillare con segno di riferimento che permette una valutazione precisa del volume. La prova consiste nel valutare quattro pesate:

- massa del picnometro vuoto (m_1);
- massa del picnometro contenente il materiale in analisi (m_2);

- massa del picnometro riempito fino al livello di riferimento contenente il materiale in analisi e un liquido in cui il materiale sia insolubile (m_3);
- massa del picnometro riempito fino al livello di riferimento con il liquido picnometrico usato al punto precedente (m_4).

È dimostrabile con alcuni passaggi algebrici che la densità intrinseca del materiale risulta calcolabile attraverso la seguente equazione (4.2).

$$\rho_S = \rho_L \left[\frac{m_2 - m_1}{m_4 - (m_3 - m_2)} \right] \quad (4.2)$$

Nella Figura 4.10 sono schematizzate le quattro pesate che devono essere effettuate per poter valutare la densità intrinseca del materiale granulare.

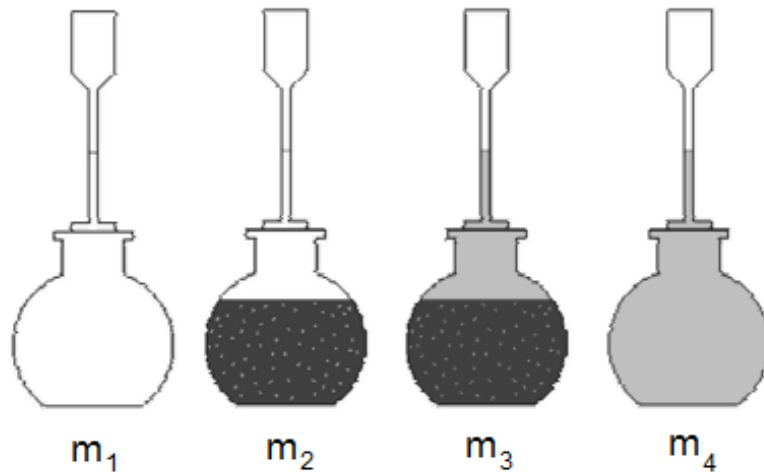


Figura 4.10 Pesate necessarie per la valutazione della densità intrinseca: massa del picnometro (m_1), massa del picnometro con materiale (m_2), massa del picnometro con materiale e liquido fino a livello fissato (m_3) e massa del picnometro con liquido fino al livello fissato (m_4).

Per il calcolo della densità intrinseca sono stati utilizzati un picnometro da 50 ml e una bilancia analitica Radwag PS 3500/C/2 di sensibilità di 0.01 g.

4.4.2 Densità battuta

La densità battuta, secondo le norme ASTM, è ottenuta facendo vibrare il contenitore nel quale la polvere stessa viene versata. Per effettuare questo tipo di misura è stato utilizzato un contenitore di volume noto, mostrato nella Figura 4.11(b), la cui altezza viene aumentata con un apposito cilindro. Questi vengono inseriti nell'apparato necessario ad impartire le vibrazioni, come mostrato in Figura 4.11(a).

Tale apparato permette di compattare il materiale poiché la base su cui viene inserito il contenitore è dotata di una maniglia che, venendo ruotata, impartisce al contenitore dei colpi sul fondo che permettono di imprimere le vibrazioni necessarie al materiale.

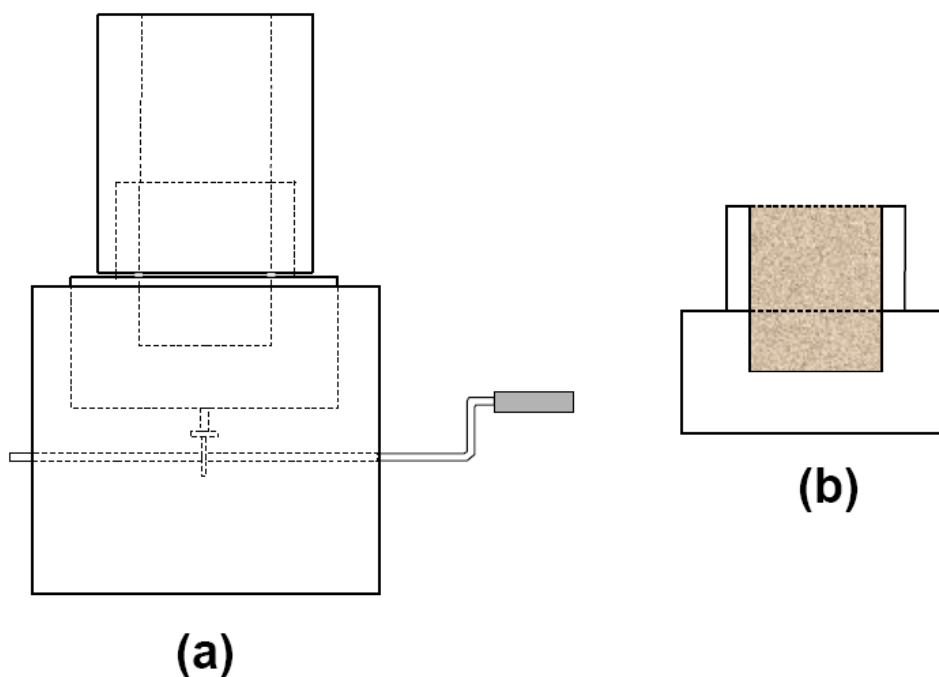


Figura 4.11 Nella presente figura viene mostrato l'apparato utilizzato per compattare il materiale per valutare la densità battuta (a) ed il contenitore utilizzato per le pesate necessarie (b).

La densità del letto aumenta fino ad un valore asintotico. Dopo aver impartito 800 colpi la densità può essere considerata la massima raggiungibile. Viene quindi rimosso il contenitore dalla base e il cilindro dal contenitore stesso per poter rimuovere il materiale in eccesso e livellarlo con una spatola. Pesando all'inizio il contenitore vuoto e, dopo aver effettuato la prova, il contenitore con il materiale compattato, è possibile trovare la massa di materiale contenuto e successivamente, noto il volume del contenitore, la densità battuta. Tale densità è quella massima ottenibile per un letto impaccato di polvere coesiva.

4.4.3 Densità dispersa

La densità dispersa è stata misurata versando la polvere “a pioggia” nello stesso contenitore usato per la densità battuta, come descritto nel metodo di Santomaso *et al.* (2003). Una volta riempito tutto il volume del contenitore si elimina il materiale in eccesso con una spatola e si ricava la densità dispersa in modo analogo a quanto descritto in precedenza per la densità battuta. Lo strumento utilizzato è quello in Figura 4.12, ideato da Bizzotto nel suo studio di Tesi. Nella parte alta è presente una zona in cui viene collocato il materiale da analizzare. Il fondo di tale zona presenta un foro che è ostruibile con una sfera legata ad uno spago. Rimuovendo tale sfera il materiale inizia a fuoriuscire e viene disperso da delle reti metalliche sottostanti. In questo modo il materiale riempie il

contenitore ed è possibile misurare la massa contenuta dalla quale si ricava il valore della densità dispersa.

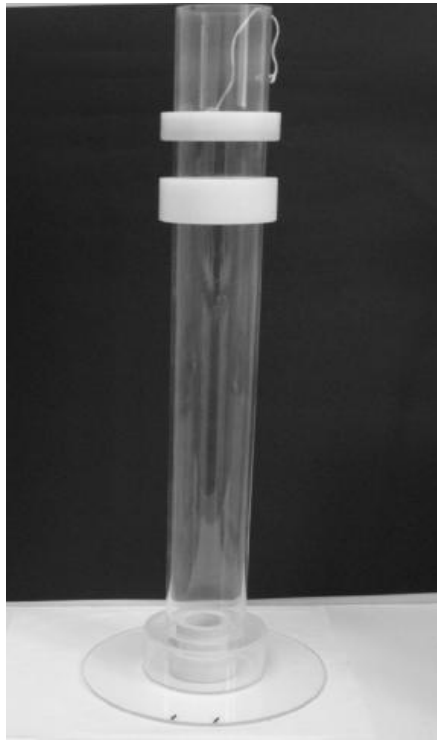


Figura 4.12 Strumento utilizzato per misurare la densità dispersa, ideato da Bizzotto nel suo studio di Tesi.

La densità dispersa è la massima ottenibile per un letto impaccato di polvere non coesiva.

4.4.4 Distribuzione granulometrica del materiale

La tecnica utilizzata per l'analisi del materiale è quella del *light scattering* in quanto permette di ottenere il diametro di Sauter $d_{3,2}$ definito al §2.1.3, cioè il diametro equivalente di una sfera che ha lo stesso rapporto superficie-volume della particella. Questo è possibile in quanto tale tecnica descrive tridimensionalmente le particelle, cosa che non si ottiene ad esempio attraverso un'analisi di immagine che invece caratterizza la particelle esclusivamente in due dimensioni.

Per realizzare questa analisi è stato utilizzato lo strumento Malvern Mastersizer 2000 che fornisce, oltre alla distribuzione granulometrica, i valori dei diametri medi $d_{3,2}$ (o d_{SV}) e $d_{4,3}$ (o d_V) ossia il diametro di una sfera che ha lo stesso volume della particella. Questi due diametri permettono inoltre di calcolare la sfericità media delle particelle ϕ_S , ossia il rapporto tra la superficie di una sfera e quella della particella a parità di volume, mediante la relazione (2.34). Nella Figura 4.13 sottostante viene riportata un'immagine relativa ai risultati ottenuti con il software dello strumento Malvern Mastersizer 2000.



MASTERSIZER 2000

Result Analysis Report

Sample Name: cellulosa - Average	SOP Name:	Measured: giovedì 15 marzo 2012 14.48.22	
Sample Source & type:	Measured by: laboratorio	Analysed: giovedì 15 marzo 2012 14.48.23	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged		
Concentration: 0.0491 %Vol	Span : 2.164	Uniformity: 0.671	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.203 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 29.584 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 85.785 um	
d(0.1): 18.498 um	d(0.5): 72.020 um	d(0.9): 174.345 um	

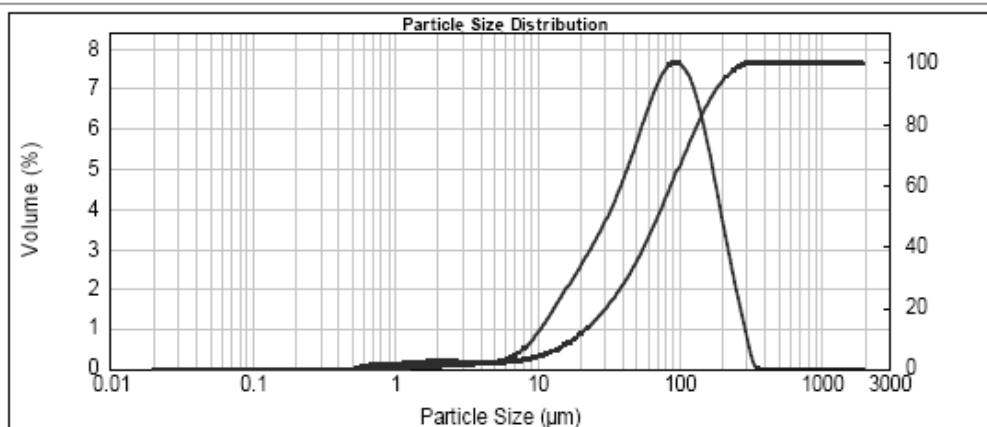


Figura 4.13 Esempio di risultati riportati dal software del Malvern Mastersizer 2000 per la cellulosa microcristallina.

Tale software permette di esportare in un file di testo le informazioni relative alla PSD. Questo permette di analizzare la distribuzione granulometrica per ottenere eventuali informazioni aggiuntive o semplicemente verificare i valori dei diametri medi riportati. Le frazioni riportate dallo strumento, per ciascun intervallo granulometrico, sono su base volumetrica. Tuttavia è possibile passare alle distribuzioni basate su superficie, lunghezza e numero come indicato al §2.1.3.

4.5 Liquidi bagnanti e materiali utilizzati

Per effettuare gli studi sulla bagnabilità e verificare il metodo sperimentale sono stati utilizzati i materiali ed i liquidi bagnanti mostrati nella Tabella 4.4 seguente. Per ogni materiale granulare è indicato il tipo di comportamento riguardo la scorrevolezza, che permette di valutare quale densità tra quella battuta e dispersa sia opportuna considerare come quella massima, ed il liquido bagnante utilizzato.

È stato scelto di utilizzare tali materiali per motivi diversi. Ad esempio i ballottini di vetro, la sabbia di fiume ed il carbonato di calcio di cava sono materiali già utilizzati nello studio di Tesi di Dorighet (2011) e forniscono una base di partenza per mettere a punto il metodo sperimentale.

Per quanto riguarda gli altri materiali, la cellulosa microcristallina, il lattosio monoidrato ed il carbonato di calcio farmaceutico trovano impiego nell'industria farmaceutica mentre le due tipologie di polvere di caffè ed il lattosio monoidrato stesso riguardano l'ambito dell'industria alimentare.

Tabella 4.4 Materiali granulari utilizzati, tipo di comportamento e liquido bagnante utilizzato.

<i>Materiali</i>	<i>Comportamento</i>	<i>Liquido bagnante utilizzato</i>
Ballottini di vetro	scorrevole	acqua deionizzata
Sabbia di fiume	scorrevole	acqua deionizzata
Carbonato di calcio di cava	scorrevole	acqua deionizzata
Lattosio monoidrato	coesivo	acqua deionizzata satura di lattosio
Cellulosa microcristallina	coesivo	acqua deionizzata
Carbonato di calcio farmaceutico	coesivo	acqua deionizzata
Polvere di caffè varietà "robusta"	coesivo	acqua deionizzata
Polvere di caffè varietà "arabica"	coesivo	acqua deionizzata

Nei paragrafi seguenti vengono discusse più nel dettaglio le caratteristiche dei materiali e dei liquidi bagnanti ed inoltre vengono elencate le proprietà misurate per ciascuno di essi.

4.5.1 Liquidi bagnanti

Per effettuare le prove sperimentali è stato scelto di utilizzare come liquido bagnante acqua deionizzata per quanto riguarda tutti i materiali, dato che è il liquido di maggior interesse per i fenomeni di bagnabilità. L'unica eccezione riguarda il lattosio monoidrato con il quale è stata utilizzata una soluzione acquosa satura dello stesso. Questo perché, essendo tale sostanza solubile in acqua, si sarebbe sovrapposto il fenomeno della solubilizzazione a quello della risalita capillare e questo altera i valori di pressione ottenuti in quanto parte del letto bagnato passa in soluzione.

Tabella 4.5 Proprietà dei liquidi bagnanti (acqua deionizzata e soluzione acquosa satura di lattosio).

	<i>Acqua deionizzata</i>	<i>Soluzione acquosa satura di lattosio</i>
Densità (ρ_L)	1000 kg/m ³	1071 kg/m ³
Tensione superficiale liquido-vapore (γ_{LV})	7.28·10 ⁻² J/m ²	7.16·10 ⁻² J/m ²
Viscosità (η)	10 ⁻³ Pa·s	1.1·10 ⁻³ Pa·s

Le proprietà dei liquidi bagnanti necessarie alla caratterizzazione della bagnabilità sono elencate nella Tabella 4.5 precedente. Queste sono la densità, la tensione superficiale liquido-vapore e la viscosità. I valori relativi alla soluzione satura di lattosio monoidrato sono quelli esposti da Hapgood *et al.* (2002).

4.5.2 *Ballottini di vetro*

I ballottini di vetro sono microsfele di vetro prodotte industrialmente e molto utilizzate nel campo della ricerca sui materiali granulari. Questo materiale permette di caratterizzare la bagnabilità senza introdurre nella prova sperimentali altri fenomeni aggiuntivi. Quindi sono materiali relativamente semplici da caratterizzare e sono utilizzabili come materiale di partenza nell'utilizzo del metodo sperimentale.

Data la natura scorrevole del materiale la densità dispersa è considerabile come quella massima ottenibile. Nella Tabella 4.6 seguente vengono mostrate le proprietà misurate per il materiale in questione. In riferimento alla preparazione del letto di polvere nel porta-campioni, esso è stato reso omogeneo con un numero di 100 colpi sfruttando l'apparato per la densità battuta. Per questo con ρ_{100} si indica la densità ottenuta preparando il letto con tale modalità ed è pertanto il valore di densità inserito nella formula (2.15), come valore della densità di *bulk*, per ricavare la porosità del letto ε .

Mediante quest'ultima e la porosità ε_{max} , corrispondente alla densità massima del letto impaccato, si ottiene la porosità effettiva secondo l'equazione (2.18).

Tabella 4.6 *Proprietà dei ballottini di vetro: valori delle densità, delle porosità e dei diametri medi.*

Ballottini di vetro	
Intervallo dimensionale di setacciatura	200-250 μm
Densità dispersa (ρ_{max})	1586 kg/m^3
Densità versata (ρ_{100})	1502 kg/m^3
Densità intrinseca (ρ_s , liquido picnometrico: acqua)	2574 kg/m^3
Porosità (ε)	0.417
Porosità effettiva (ε_{eff})	0.371
Diametro medio Sauter ($d_{3,2}$)	205.4 μm
Diametro medio volumetrico ($d_{4,3}$)	216.5 μm
Diametro area proiettata su perimetro ($d_{2,1}$)	194.8 μm
Sfericità (φ_s)	0.948

Nella Figura 4.14 sono rappresentate le distribuzioni granulometriche del materiale in termini di frazione di volume, superficie, lunghezza e numero. Per ottenere il passaggio da una distribuzione all'altra sono state utilizzate le formule esposte al §2.1.3. Si ricorda che tali formule ipotizzano che la forma e la densità delle particelle sia la stessa per ogni classe dimensionale.

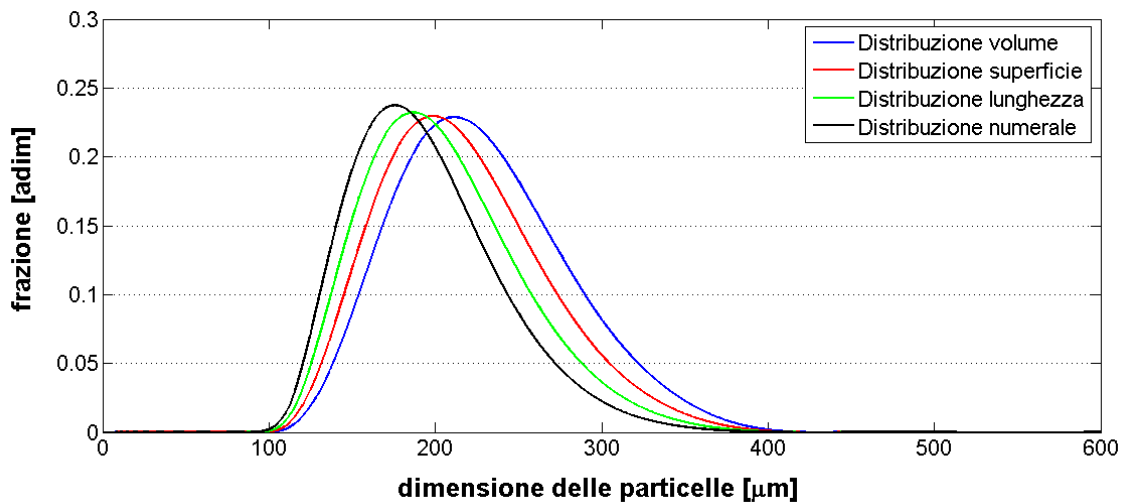


Figura 4.14 Distribuzione granulometrica differenziale su base volume, superficie, lunghezza e numero per i pallottini di vetro.

I valori del diametro di Sauter e della porosità effettiva ottenuti per i pallottini di vetro ed utilizzati nell'equazione (2.12) del raggio capillare effettivo sono rispettivamente 205.4 μm e 0.371.

4.5.3 Sabbia di fiume

Un'ulteriore materiale utilizzato è la sabbia di fiume. Anch'esso è un materiale di relativamente semplice caratterizzazione ed è scorrevole. Per questo anche in questo caso la densità massima ottenibile per un letto impaccato è da considerarsi quella dispersa. Inoltre il numero di colpi utilizzato per preparare il letto è sempre pari a 100. Nella Tabella 4.7 sono mostrate le proprietà del materiale.

Tabella 4.7 Proprietà della sabbia di fiume: valori delle densità, delle porosità e dei diametri medi.

<i>Sabbia di fiume</i>	
Intervallo dimensionale di setacciatura	250-300 μm
Densità dispersa (ρ_{max})	1605 kg/m^3
Densità versata (ρ_{100})	1462 kg/m^3
Densità intrinseca (ρ_s , liquido picnometrico: acqua)	2626 kg/m^3
Porosità (ϵ)	0.443
Porosità effettiva (ϵ_{eff})	0.368
Diametro medio Sauter ($d_{3,2}$)	303.5 μm
Diametro medio volumetrico ($d_{4,3}$)	321.2 μm
Diametro area proiettata su perimetro ($d_{2,1}$)	286.9 μm
Sfericità (ϕ_s)	0.945

Nella seguente Figura 4.15 sono presenti le distribuzioni granulometriche per la sabbia di fiume. Sono mostrate le frazioni, per ciascun valore di dimensione delle particelle, su base volumetrica, superficiale, di lunghezza e numerale.

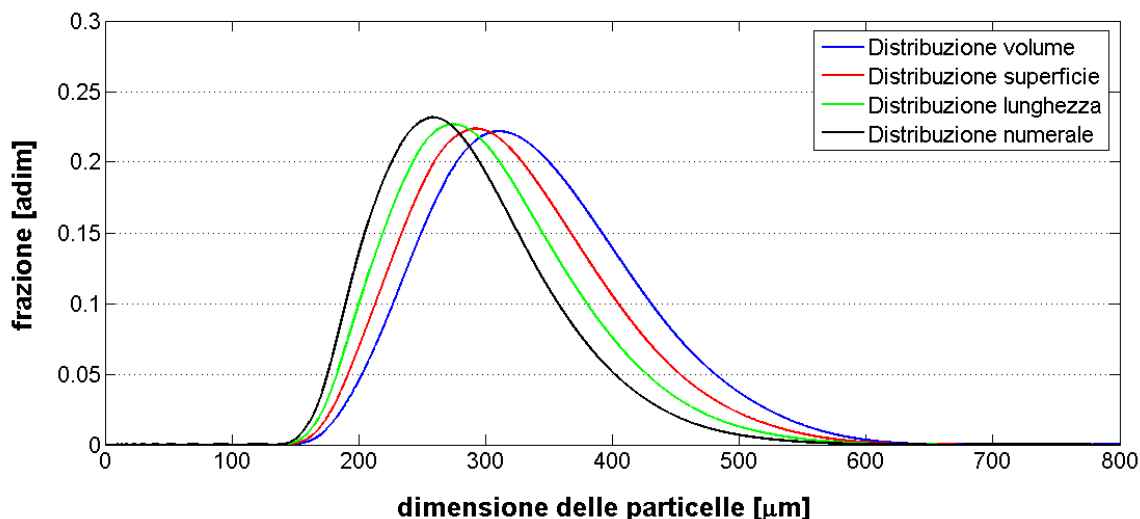


Figura 4.15 Distribuzione granulometrica differenziale su base volume, superficie, lunghezza e numero per la sabbia di fiume.

I valori principali ottenuti per la sabbia di fiume sono il diametro $d_{3,2}$ che risulta essere di 303.5 μm e la porosità effettiva che invece è di 0.368.

4.5.4 Carbonato di calcio di cava

Il carbonato di calcio di cava, a differenza di quello farmaceutico è il materiale più grossolano tra quelli analizzati. L'ostacolo principale incontrato nell'analisi di tale materiale è che si ottengono profili di pressione che dopo una iniziale e rapida risalita presentano un arco di tempo in cui la pressione rimane costante o cala leggermente, per poi assumere nuovamente un profilo crescente. Questo comportamento è stato legato alla porosità del materiale. Infatti il liquido che risale nel letto tende anche a penetrare nei pori delle particelle e tale fenomeno si sovrappone a quello della risalita capillare alterando il profilo di pressione atteso, ossia un profilo sempre crescente. Per annullare tale fenomeno il materiale è stato preventivamente saturato. Dopo averlo disposto in uno strato sottile in un contenitore, esso è stato bagnato con acqua e messo in un forno elettrico per circa 10 minuti a 120°. In tal modo è stato possibile far evaporare solo l'acqua all'esterno delle particelle ma mantenendo pressoché sature le porosità del materiale.

Così procedendo si ottengono profili di pressione sempre crescenti. Inoltre, come per i precedenti materiali, la densità massima è quella dispersa, data la natura scorrevole del materiale, ed il numero di colpi utilizzato per la preparazione del letto è pari a 100. Le caratteristiche del materiale sono mostrate nella Tabella 4.8 seguente.

Tabella 4.8 Proprietà del carbonato di calcio di cava: valori delle densità, delle porosità e dei diametri medi.

<i>Carbonato di calcio di cava</i>	
Intervallo dimensionale di setacciatura	500-600 μm
Densità dispersa (ρ_{max})	1557 kg/m^3
Densità versata (ρ_{100})	1433 kg/m^3
Densità intrinseca (ρ_s , liquido picnometrico: acqua)	2700 kg/m^3
Porosità (ϵ)	0.469
Porosità effettiva (ϵ_{eff})	0.404
Diametro medio Sauter ($d_{3,2}$)	656.6 μm
Diametro medio volumetrico ($d_{4,3}$)	723.3 μm
Diametro area proiettata su perimetro ($d_{2,1}$)	599.0 μm
Sfericità (ϕ_s)	0.908

Nella Figura 4.16 vengono rappresentate le PSD per il carbonato di calcio di cava, su base volumetrica, superficiale, di lunghezza e numerale. Anche in tal caso nel passaggio dalla distribuzione volumetrica alle altre l'ipotesi di fondo è che, per ogni intervallo di dimensioni, la forma delle particelle è costante.

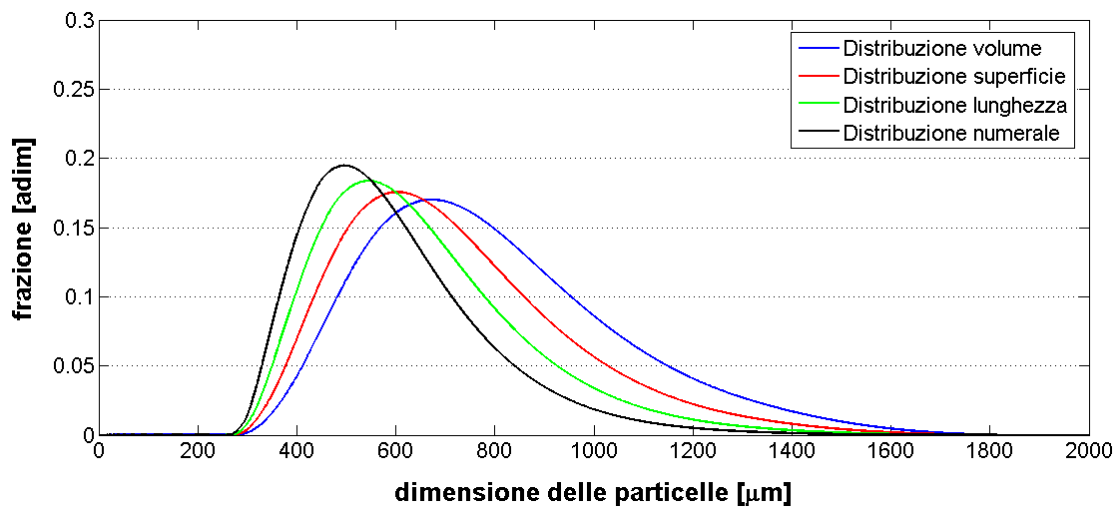


Figura 4.16 Distribuzione granulometrica differenziale su base volume, superficie, lunghezza e numero per il carbonato di calcio di cava.

Il carbonato di calcio di cava presenta una distribuzione granulometrica molto ampia il cui diametro di Sauter è pari a 656.6 μm . La porosità effettiva è invece pari a 0.404.

4.5.5 Lattosio monoidrato

Il lattosio monoidrato è una molecola solubile in acqua. Pertanto, per poter effettuare la prova sperimentale, non è possibile utilizzare acqua come liquido bagnante in quanto parte del letto bagnato passerebbe in soluzione alterando il profilo di pressione dell'aria. È stato scelto di utilizzare acqua deionizzata satura di lattosio, in quanto a livello

industriale quello che interessa principalmente è comunque l'interazione acqua-lattosio ed utilizzare tale liquido bagnante permette di minimizzare la variazione di tensione di superficiale del liquido e di viscosità, cosa che sarebbe ovviamente più marcata nel caso in cui si fosse scelto un liquido bagnante completamente differente. Un'altra problematica riscontrata nell'analisi è la frammentazione del letto durante la prova. Tale fenomeno è dovuto al fatto che la parte di letto bagnata tende a cedere e quindi staccarsi da quella asciutta sovrastante, ostacolando quindi la successiva risalita del liquido. Questo perché tale parte di letto è appesantita dal liquido che inoltre porta ad una contrazione del volume occupato dal materiale, dovuta alla formazione di ponti capillari tra le particelle. Sperimentalmente è stato osservato che tale fenomeno è tanto più frequente quanto più il letto viene compattato. È possibile ipotizzare che ciò sia dovuto al fatto che, quanto più il materiale viene impaccato, la quantità di materiale per unità di volume di letto è maggiore. Per questo le fratture sono più frequenti dato che sono dovute al peso stesso della parte bagnata dal liquido.

Perciò in questo caso è stato ritenuto opportuno compattare il letto con un numero di colpi inferiore, cioè pari a 20. Tale scelta permette di ridurre la frequenza di frattura del letto che tuttavia non è del tutto annullabile. Dato che, come detto in precedenza, il lattosio è solubile in acqua, come liquido picnometrico è stato utilizzato etanolo al 99%. La densità massima è quella battuta dato che il materiale è altamente coesivo.

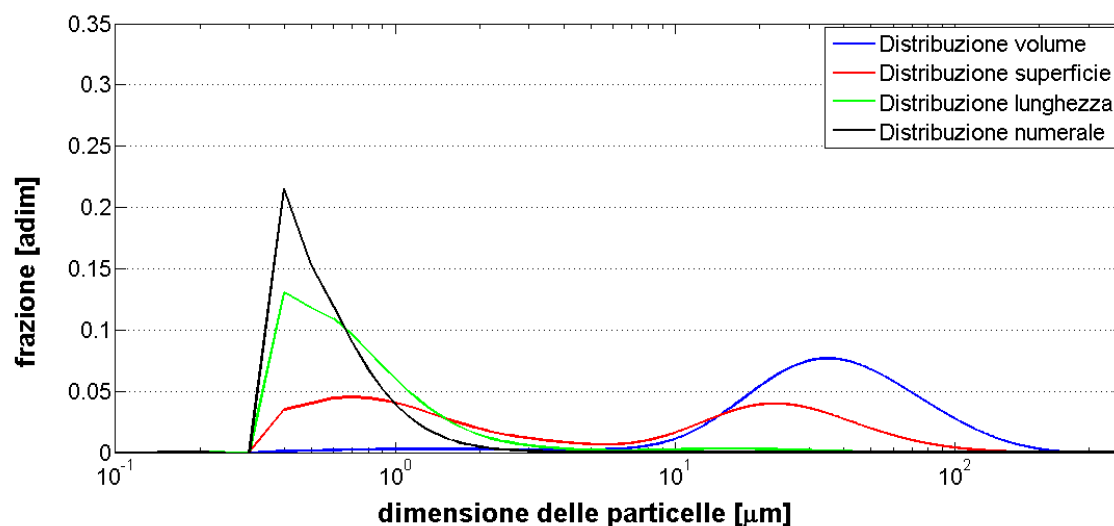


Figura 4.17 Distribuzione granulometrica differenziale su base volume, superficie, lunghezza e numero per il lattosio monidrato.

Nella Figura 4.17 precedente sono mostrate le distribuzioni granulometriche del lattosio monidrato. A partire dalla PSD restituita dal Malvern Mastersizer 2000, cioè quella su base volumetrica, sono state ottenute le distribuzioni su base superficiale, di lunghezza e numerale. È stata utilizzata, per l'asse delle ascisse, la scala logaritmica per visualizzare in

modo ottimale tutte le curve presenti. Le proprietà del materiale sono elencate nella Tabella 4.9 seguente.

Tabella 4.9 Proprietà del lattosio monoidrato: valori delle densità, delle porosità e dei diametri medi.

<i>Lattosio monoidrato</i>	
Densità battuta (ρ_{max})	625 kg/m ³
Densità versata (ρ_{20})	467 kg/m ³
Densità intrinseca (ρ_S , liquido picnometrico: etanolo 99%)	1455 kg/m ³
Porosità (ϵ)	0.679
Porosità effettiva (ϵ_{eff})	0.508
Diametro medio Sauter ($d_{3,2}$)	14.5 μm
Diametro medio volumetrico ($d_{4,3}$)	45.5 μm
Diametro area proiettata su perimetro ($d_{2,1}$)	1.5 μm
Sfericità (ϕ_S)	0.319

Il diametro medio di Sauter è pari a 14.5 μm , mentre la porosità effettiva è pari a 0.508. È da notare che tale valore si discosta molto dalla porosità non corretta dalla formulazione di Hapgood *et al.* (0.679) in quanto il ridotto numero di colpi e soprattutto la presenza di grandi vuoti dovuti alla natura coesiva del materiale portano alla presenza nel letto di una notevole frazione di “macrovuoti” che non contribuiscono ai fenomeni capillari.

Il diametro $d_{2,1}$, ottenuto dall’analisi del Malver Mastersizer 2000, non è da ritenersi abbastanza affidabile in quanto per ottenere una corretta caratterizzazione occorre un’informazione sull’area proiettata delle particelle mentre il *light scattering* fornisce un’informazione tridimensionale. Il valore ottenuto è piuttosto basso se si considera che quello ricavato dall’analisi di immagine al microscopio ottico (ingrandimento 40x e dimensione finestra di 500 μm) fornisce un $d_{2,1}$ pari a circa 13 μm .

4.5.6 Cellulosa microcristallina

La cellulosa microcristallina è importante dal punto di vista commerciale in quanto se ne ricavano numerosi derivati (rayon, cellophane, ecc.). La cellulosa utilizzata è del tipo ACCEL 101. Data la natura coesiva del materiale la densità massima di un letto impaccato di cellulosa è quella battuta. Nella Tabella 4.10 sono state elencate le proprietà misurate per la cellulosa microcristallina. Il numero di colpi utilizzati per la preparazione del letto di polvere è pari a 100 dato che, a differenza del lattosio monoidrato e del carbonato di calcio farmaceutico, non sono stati evidenziati fenomeni di cedimento della parte bagnata del letto. Questo può essere imputabile al fatto che la frazione amorfa della struttura della cellulosa interagisce con il liquido bagnante rigonfiando e tale fenomeno favorisce la stabilità del letto.

Tabella 4.10 Proprietà della cellulosa microcristallina: valori delle densità, delle porosità e dei diametri medi.

<i>Cellulosa microcristallina</i>	
Densità battuta (ρ_{max})	360 kg/m ³
Densità versata (ρ_{100})	328 kg/m ³
Densità intrinseca (ρ_S , liquido picnometrico: acqua)	1571 kg/m ³
Porosità (ϵ)	0.792
Porosità effettiva (ϵ_{eff})	0.755
Diametro medio Sauter ($d_{3,2}$)	29.7 μm
Diametro medio volumetrico ($d_{4,3}$)	86.0 μm
Diametro area proiettata su perimetro ($d_{2,1}$)	2.9 μm
Sfericità (ϕ_S)	0.345

Tuttavia il rigonfiamento potrebbe avere conseguenze anche sulla risalita capillare. Questa questione verrà ripresa nel Capitolo 5 dove sono mostrati i risultati delle prove sperimentali.

Nella Figura 4.18 sono mostrate le PSD della cellulosa basate su frazioni di volume, superficie, lunghezza e numero. Anche in questo caso è stato utilizzato un asse delle ascisse in scala logaritmica per ottimizzare la visualizzazione di tutte le PSD.

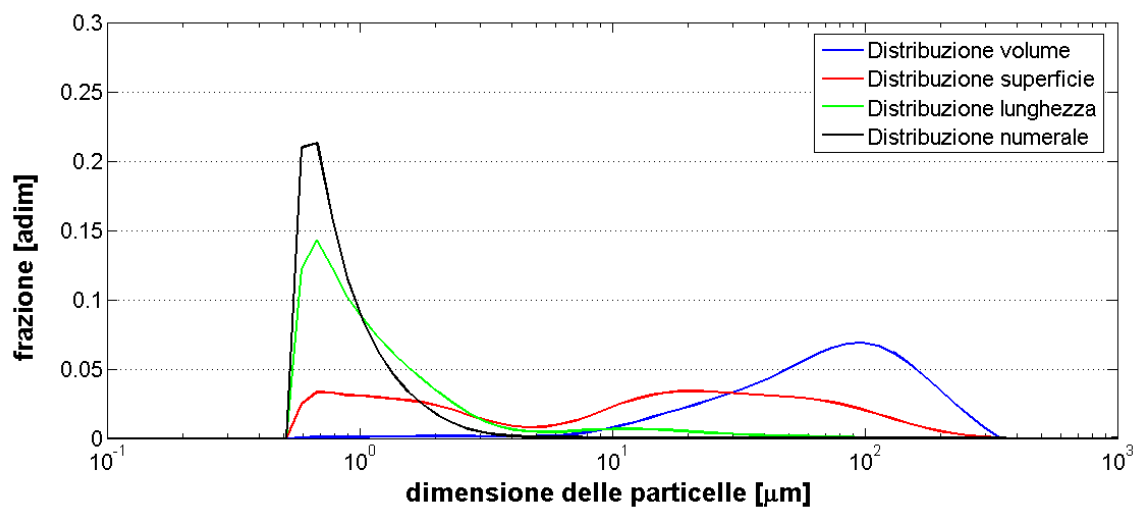


Figura 4.18 Distribuzione granulometrica differenziale su base volume, superficie, lunghezza e numero per la cellulosa microcristallina.

Il diametro $d_{3,2}$ risulta essere pari a 29.7 μm mentre la porosità effettiva ha un valore di 0.755.

4.5.7 Carbonato di calcio farmaceutico

Il carbonato di calcio farmaceutico è un materiale utilizzato nell'ambito farmaceutico. Esso ha valori delle dimensioni particellari molto basse e perciò presente un

comportamento coesivo. Di conseguenza, la densità massima per un letto impaccato di tale materiale risulta essere la densità battuta.

Il numero di colpi per la preparazione del letto di polvere per la prova sperimentale è pari a 20 poiché, come per il lattosio, con un impaccamento maggiore è stato visto che si verificano molto frequentemente fratture del letto. Nella Tabella 4.11 sono indicate le proprietà misurate per tale materiale.

Tabella 4.11 Proprietà del carbonato di calcio farmaceutico: valori delle densità, delle porosità e dei diametri medi.

<i>Carbonato di calcio farmaceutico</i>	
Densità battuta (ρ_{max})	582 kg/m ³
Densità versata (ρ_{20})	478 kg/m ³
Densità intrinseca (ρ_s , liquido picnometrico: acqua)	2930 kg/m ³
Porosità (ϵ)	0.837
Porosità effettiva (ϵ_{eff})	0.773
Diametro medio Sauter ($d_{3,2}$)	5.0 μm
Diametro medio volumetrico ($d_{4,3}$)	11.7 μm
Diametro area proiettata su perimetro ($d_{2,1}$)	1.3 μm
Sfericità (ϕ_s)	0.424

Nella Figura 4.19 sono mostrate le distribuzioni granulometriche per il carbonato di calcio farmaceutico.

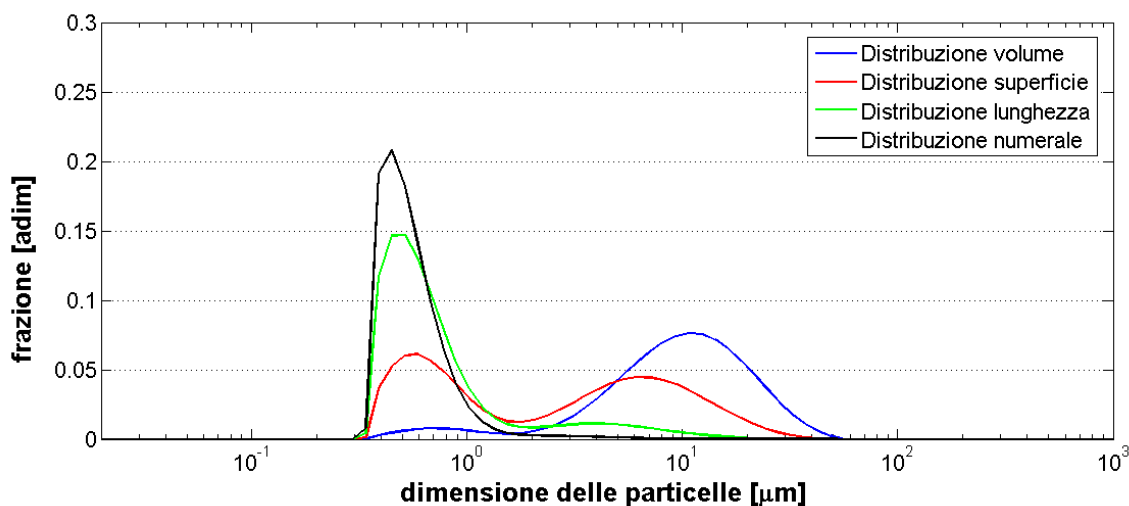


Figura 4.19 Distribuzione granulometrica differenziale su base volume, superficie, lunghezza e numero per il carbonato di calcio farmaceutico.

Il valore del diametro di Sauter e della porosità effettiva che sono stati utilizzati nel modello del raggio capillare effettivo secondo l'equazione (2.12) sono pari rispettivamente a 5.0 μm e a 0.773. Anche in questo caso, come ottenuto per il lattosio monoidrato, la porosità effettiva risulta abbastanza inferiore alla porosità ottenuta senza la

correzione del modello di Hapgood *et al.* (2002). Infatti il basso numero di colpi per l'impaccamento e la natura coesiva del materiale portano ad avere una grande presenza di macrovuoti che non contribuiscono effettivamente alla risalita capillare.

4.5.8 Polvere di caffè varietà "robusta"

Il caffè è una polvere alimentare molto comune. È stata dapprima analizzata la varietà denominata "robusta", analizzata da Domaschi nel suo studio di Tesi attualmente in corso. Il numero di colpi per la preparazione del letto di polvere è pari a 100, mentre la densità massima è quella battuta dato che si tratta di una polvere coesiva. Le proprietà di tale materiale sono elencate nella Tabella 4.12.

Tabella 4.12 Proprietà del caffè varietà "robusta": valori delle densità, delle porosità e dei diametri medi.

Polvere di caffè varietà "robusta"	
Densità battuta (ρ_{max})	362 kg/m ³
Densità versata (ρ_{100})	356 kg/m ³
Densità intrinseca (ρ_s , liquido picnometrico: acqua)	1068 kg/m ³
Porosità (ϵ)	0.666
Porosità effettiva (ϵ_{eff})	0.657
Diametro medio Sauter ($d_{3,2}$)	42.4 μm
Diametro medio volumetrico ($d_{4,3}$)	274.9 μm
Diametro area proiettata su perimetro ($d_{2,1}$)	3.2 μm
Sfericità (ϕ_s)	0.154

Nella Figura 4.20 sono rappresentate le PSD, sulle varie basi già mostrate nel §2.1.3, del caffè varietà "robusta".

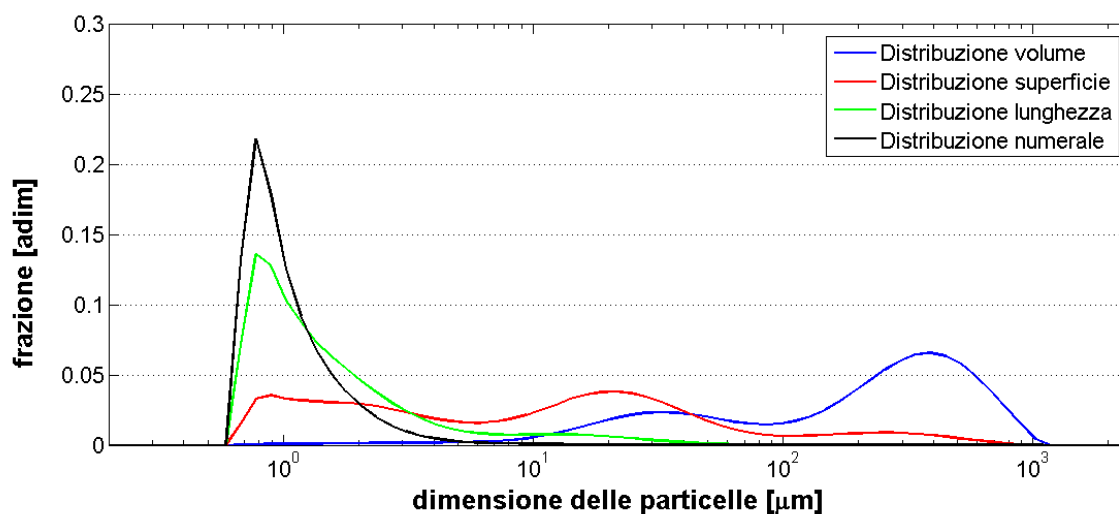


Figura 4.20 Distribuzione granulometrica differenziale su base volume, superficie, lunghezza e numero per il caffè varietà "robusta".

Il diametro $d_{3,2}$ risulta pari a 42.4 μm mentre la porosità effettiva data dall'equazione (2.18) risulta essere di 0.657.

4.5.9 Polvere di caffè varietà "arabica"

Una ulteriore tipologia di caffè analizzata da Domaschi nella sua sperimentazione è quella denominata varietà "arabica". Anche per tale polvere la densità massima è quella battuta, dato il comportamento coesivo, ed inoltre il numero di colpi utilizzato per la preparazione del materiale è pari a 100. Nella Tabella 4.13 sono presenti le proprietà misurate di tale materiale.

Tabella 4.13 Proprietà del caffè varietà "arabica": valori delle densità, delle porosità e dei diametri medi.

<i>Polvere di caffè varietà "arabica"</i>	
Densità battuta (ρ_{max})	361 kg/m^3
Densità versata (ρ_{100})	351 kg/m^3
Densità intrinseca (ρ_s , liquido picnometrico: acqua)	1088 kg/m^3
Porosità (ϵ)	0.677
Porosità effettiva (ϵ_{eff})	0.662
Diametro medio Sauter ($d_{3,2}$)	34.7 μm
Diametro medio volumetrico ($d_{4,3}$)	239.3 μm
Diametro area proiettata su perimetro ($d_{2,1}$)	2.6 μm
Sfericità (ϕ_s)	0.145

Il diametro di Sauter e la porosità effettiva ottenuta secondo la formulazione di Hapgood risultano pari a 34.7 μm e 0.662.

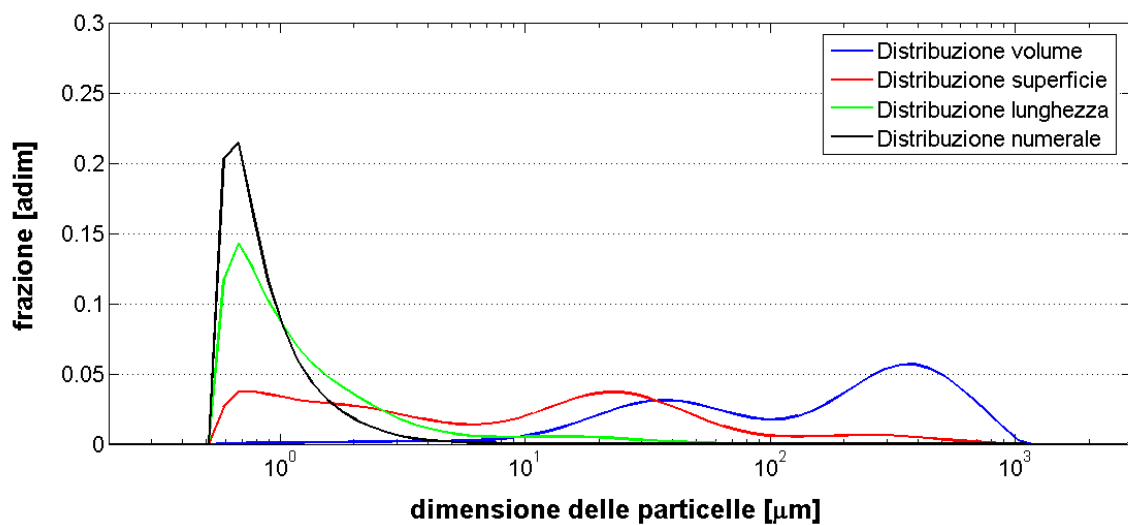


Figura 4.21 Distribuzione granulometrica differenziale su base volume, superficie, lunghezza e numero per il caffè varietà "arabica".

Nella Figura 4.21 precedente sono mostrate le curve di distribuzione granulometrica di tale materiale. È stata utilizzata una scala logaritmica per l'asse delle ascisse per ottimizzare la visualizzazione di tutte e quattro le curve.

Capitolo 5

Risultati delle prove sperimentali

In questo capitolo sono stati riportati i risultati delle prove sperimentali effettuate sui materiali granulari elencati al §4.5. Innanzitutto è stata effettuata la valutazione delle dinamiche relative al raggiungimento dell'equilibrio delle pressioni per i vari materiali, al fine di valutare la fattibilità dell'applicazione del metodo usato da Dorighet (2011). Dopodiché sono stati messi a punto il metodo “differenziale” e quello “integrale” esposti al Capitolo 3 verificando quale tra questi fornisca i risultati più affidabili.

5.1 Valutazione delle dinamiche di raggiungimento dell'equilibrio

L'aumento di pressione dell'aria nel porta-campioni, dovuto alla risalita del liquido nel letto, ha un andamento che ci si aspetta essere monotono crescente fino al raggiungimento dell'equilibrio tra le pressioni. Il tempo necessario per raggiungere questa condizione, oltre all'altezza raggiunta dal liquido nel letto all'equilibrio la quale deve essere inferiore a quella del letto di polvere, sono due condizioni che sono state valutate per verificare la fattibilità dell'utilizzo del metodo di Dorighet (2011) con i materiali che si vogliono analizzare in questa Tesi. In primo luogo l'analisi ha riguardato i pallottini di vetro, la sabbia di fiume, il carbonato di calcio di cava, il lattosio monoidrato e la cellulosa microcristallina utilizzando l'apparato sperimentale con volume d'aria ridotto.

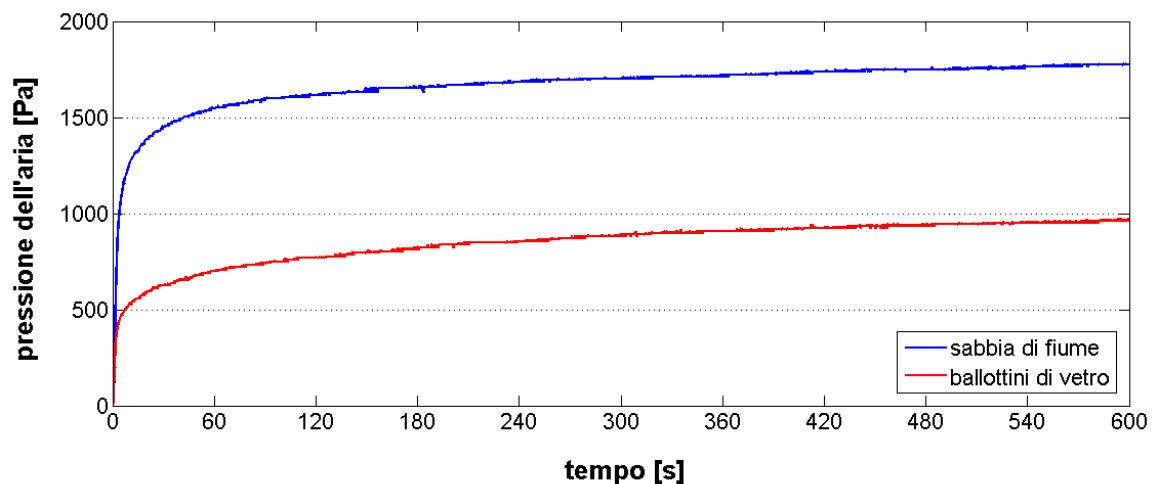


Figura 5.1 Andamenti della pressione dell'aria nel porta-campioni per prove con pallottini di vetro e sabbia di fiume con volume d'aria ridotto.

Per quanto riguarda i pallottini di vetro e la sabbia di fiume, sperimentalmente è stato visto che la dinamica con la quale viene raggiunto l'equilibrio è relativamente rapida. Infatti, come si può vedere nella Figura 5.1 precedente, in 10 minuti di prova il sistema ha quasi raggiunto tale condizione. Quindi si può stimare che in circa 20 minuti il sistema può essere ragionevolmente considerato all'equilibrio.

Per quanto riguarda il carbonato di calcio di cava l'andamento di pressione ottenuto non è monotono crescente, come si può vedere dalla Figura 5.2.

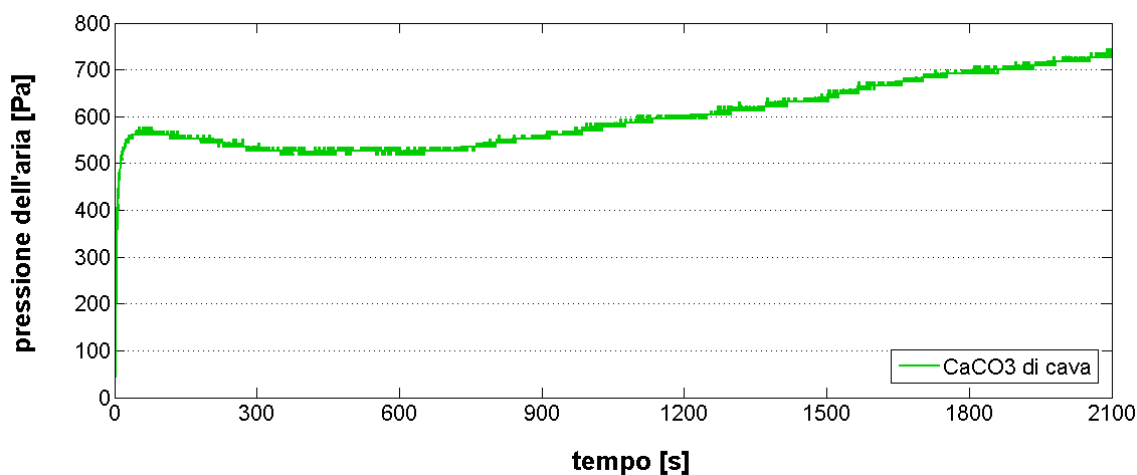


Figura 5.2 Andamento della pressione dell'aria ottenuto per una prova con carbonato di calcio di cava con volume d'aria ridotto.

Questo andamento è stato imputato al fatto che, presentando le particelle di carbonato di calcio di cava delle porosità, al fenomeno della bagnatura del letto per risalita capillare si sovrappone il fenomeno della penetrazione del liquido bagnante nei pori delle particelle. L'entità del calo di pressione nella fase intermedia non è costante in tutte le prove ed in alcuni casi si ottiene, in tale arco di tempo, un andamento quasi costante. Inoltre si nota che la dinamica con la quale il sistema si avvicina all'equilibrio è più lenta rispetto a quella dei pallottini di vetro e della sabbia di fiume. Quindi per poter analizzare il carbonato di calcio di cava appare evidente la necessità di limitare il fenomeno della penetrazione del liquido nelle porosità delle particelle.

Per le prove effettuate con il lattosio monoidrato e la cellulosa microcristallina, si ottengono gli andamenti della pressione mostrati nella Figura 5.3.

Per quanto riguarda il lattosio monoidrato (andamento in nero) si nota un profilo di pressione monotono crescente con una dinamica abbastanza lenta. Invece, per quanto riguarda la cellulosa microcristallina (andamento in arancio), si ha un profilo di pressione che presenta un rapido aumento iniziale per poi avere un andamento decrescente. I bruschi cali di pressione dell'aria situati vicino al punto di massima pressione sono dovuti alla formazione di bolle d'aria. Occorre anche capire se il fenomeno del rigonfiamento

delle zone amorfe, che insieme a quelle cristalline compongono la struttura di tale polimero, possa alterare i risultati ottenuti.

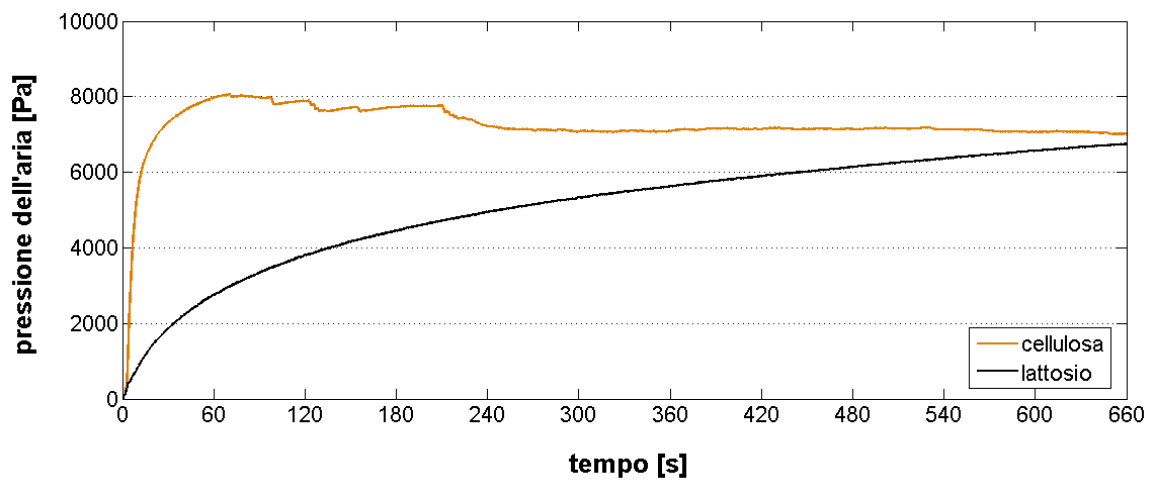


Figura 5.3 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti per prove con cellulosa microcristallina e lattosio monoidrato con volume d'aria ridotto.

Dall'andamento della pressione dell'aria per la cellulosa microcristallina, si vede che l'unica fase della risalita analizzabile è quella iniziale (fino a circa 60 s) in quanto, successivamente, la formazione di bolle d'aria sul fondo non rende attuabile, con volume d'aria ridotto, l'implementazione dei metodi "differenziale" ed "integrale" oltre tale fase.

Da quanto mostrato in questo paragrafo, si evince che il raggiungimento dell'equilibrio avviene con tempi dipendenti dal tipo di materiale analizzato. Per alcuni materiali le dinamiche sono molto lente e l'utilizzo del metodo delle pressioni all'equilibrio è meno adatto. Con tutti i materiali finora citati, utilizzando un volume d'aria ridotto, le altezze raggiunte dal liquido sono contenute e non raggiungono la sommità del letto di polvere.

L'equilibrio delle pressioni è quindi comunque raggiungibile, anche se dopo tempi abbastanza lunghi. Tuttavia utilizzando un volume d'aria maggiore le altezze raggiunte sono maggiori, come visto al §3.2, e per alcuni materiali la condizione di equilibrio potrebbe non essere ottenibile.

Dato che le prove possano avere una durata molto lunga e soprattutto che in molti casi l'angolo di interesse è quello di avanzamento, è stato scelto di valutare l'utilizzo di altri metodi per caratterizzare i materiali.

5.2 Analisi delle prove sperimentali con il metodo "differenziale"

Questo paragrafo riguarda l'analisi delle prove sperimentali di risalita capillare utilizzando il metodo "differenziale" descritto al §3.1.1. Di seguito è stato esposto come le prove sperimentali sono state analizzate ed i risultati ottenuti.

5.2.1 Procedura di analisi dei dati relativa al metodo "differenziale"

Il sensore di pressione fornisce un segnale di tensione in volt proporzionale all'aumento di pressione dell'aria nel porta-campioni dovuto alla risalita capillare del liquido nel letto di polvere. Per l'analisi dei dati è stato utilizzato il software Matlab. Il segnale di tensione in volt, fornito dal sensore di pressione, è stato salvato in un foglio di calcolo mediante il software TracerDaq. Esso è stato quindi convertito in un file di testo in modo da poterlo facilmente utilizzare nell'ambiente Matlab. È stato quindi ottenuto l'andamento nel tempo della pressione relativa dell'aria nel porta-campioni, espressa in pascal, come esposto al §4.2. L'analisi "differenziale" del profilo di pressione dell'aria richiede il calcolo della derivata nel tempo dell'andamento stesso. È stato quindi necessario filtrare i dati ottenuti dal sensore in modo da minimizzare l'effetto della rumorosità del segnale.

Il segnale di tensione è stato acquisito ad intervalli di 0.1 s in modo che il rapporto incrementale della pressione nel tempo possa approssimare adeguatamente il valore della derivata. In questo modo è possibile analizzare gli andamenti di $1/v_p$ contro $1/(v_p \cdot \Delta P_{aria})$, ricavando la pendenza m e l'intercetta q della retta di interpolazione, come mostrato nell'esempio in Figura 5.4.

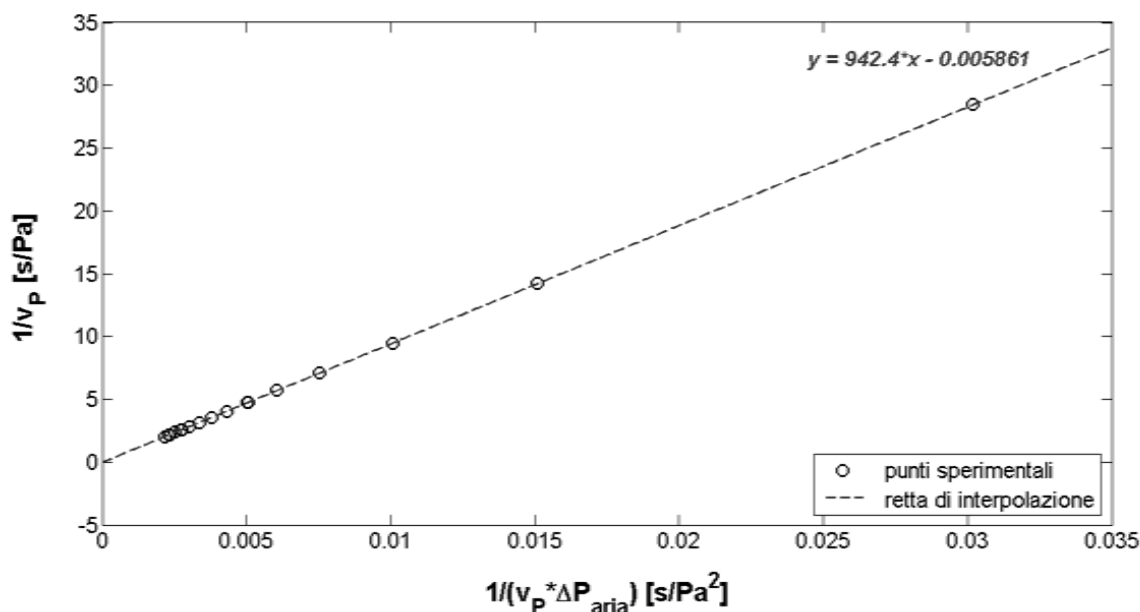


Figura 5.4 Esempio di retta di interpolazione ricavata dall'analisi dei dati sperimentali riportando l'andamento del reciproco della derivata della pressione $1/v_p$ contro il rapporto tra quest'ultimo e la pressione relativa dell'aria nel porta-campioni $1/(v_p \cdot \Delta P_{aria})$.

Una volta ottenuti i valori della pendenza e dell'intercetta della retta di interpolazione essi possono essere utilizzati per il calcolo del coseno dell'angolo di contatto secondo le equazioni (3.10) e (3.11). Le *function* Matlab utilizzate sono esposte in §A.1.

5.2.2 Risultati dell'analisi "differenziale" dei dati

I materiali che sono stati analizzati con il metodo "differenziale" esposto al §3.1 sono: pallottini di vetro, sabbia di fiume, carbonato di calcio di cava, lattosio monoidrato e cellulosa microcristallina.

Per descrivere il raggio capillare effettivo è stata utilizzata l'equazione (2.12), utilizzando la porosità effettiva espressa nell'equazione (2.18). I valori ottenuti sono riportati nella Tabella 5.1 seguente.

Tabella 5.1 Valori del raggio capillare effettivo R_{eff} calcolati con l'equazione (2.12) per i materiali analizzati con il metodo "differenziale".

Materiale	$d_{3,2}$ [μm]	ε_{eff} [adim]	R_{eff} [m]
Ballottini di vetro	205.4	0.371	$4.04 \cdot 10^{-5}$
Sabbia di fiume	303.5	0.368	$5.88 \cdot 10^{-5}$
Carbonato di calcio di cava	656.6	0.404	$1.48 \cdot 10^{-4}$
Lattosio monoidrato	14.5	0.508	$5.01 \cdot 10^{-6}$
Cellulosa microcristallina	29.7	0.755	$3.05 \cdot 10^{-5}$

Nei seguenti paragrafi sono riportati gli andamenti della pressione dell'aria ottenuti con l'apparato strumentale con volume d'aria ridotto ed i relativi risultati.

5.2.2.1 Ballottini di vetro

Per i pallottini di vetro, come per gli altri materiali analizzati, sono state effettuate tre prove sperimentali per descrivere statisticamente il metodo attraverso il valore della deviazione standard dell'angolo di contatto (e del relativo coseno). I profili di pressione ottenuti sono mostrati nella Figura 5.5.

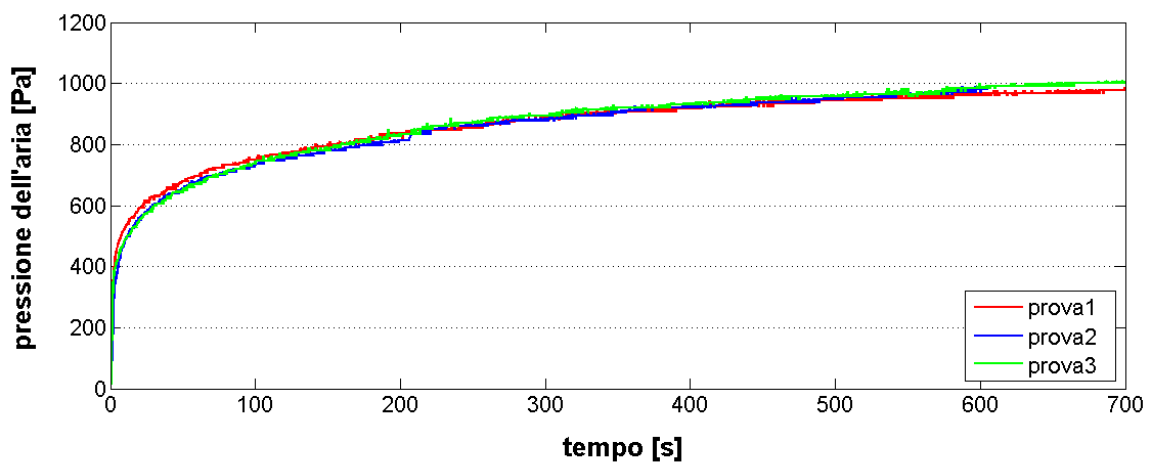


Figura 5.5 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria ridotto per i pallottini di vetro.

I valori dell'angolo di contatto nel tempo, relativi ai profili di pressione precedenti, sono esposti in Tabella 5.2. Per effettuare le interpolazioni sono stati scelti intervalli di tempo brevi (circa 10 s) in quanto l'angolo di contatto varia nel tempo ma nell'analisi dei dati si ipotizza che esso sia costante. L'errore di approssimazione commesso è meno significativo quanto più gli intervalli di tempo analizzati sono brevi.

Tabella 5.2 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, in vari istanti di tempo ottenuti con il metodo "differenziale" per i ballottini di vetro.

<i>Ballottini di vetro - Risultati metodo differenziale</i>				
tempo [s]	$\cos\theta$ [adim]	dev.std. ($\cos\theta$) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
10	0.204	0.011	78.25	0.63
55	0.233	0.024	76.52	1.42
225	0.293	0.013	72.98	0.77
550	0.292	0.011	73.05	0.67

Nella Figura 5.6 seguente è mostrato l'andamento nel tempo dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, in base ai risultati precedenti.

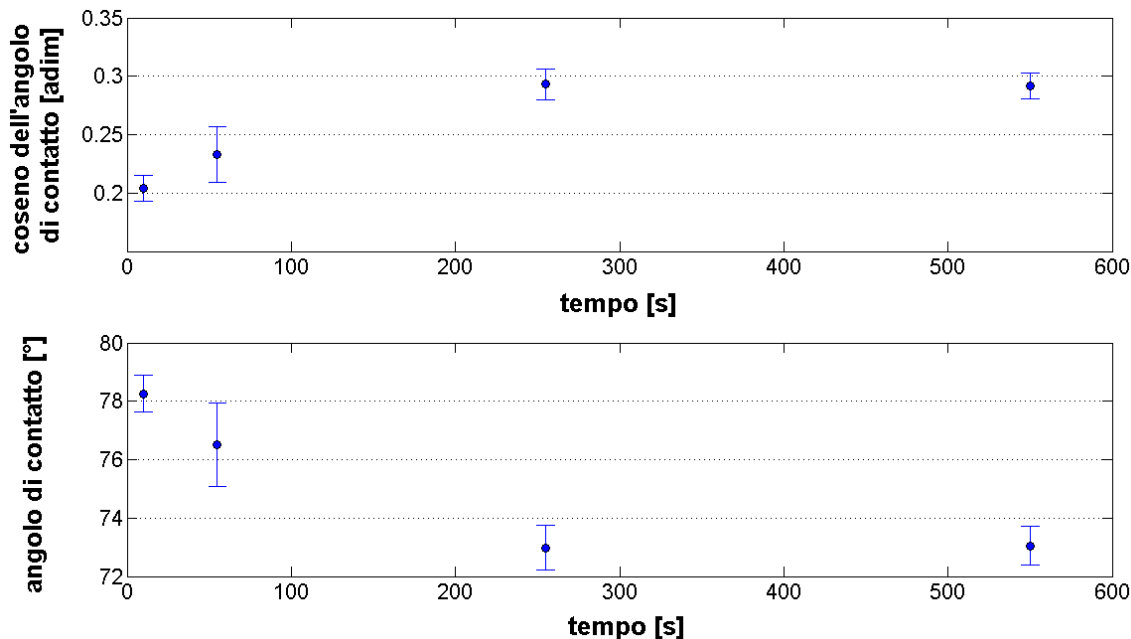


Figura 5.6 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo ottenuti con il metodo "differenziale" per i ballottini di vetro.

Dalla Figura 5.6 si nota che, come atteso, l'angolo di contatto ha un andamento decrescente verso un valore asintotico pari al valore dell'angolo di contatto di equilibrio.

5.2.2.2 Sabbia di fiume

Per la sabbia di fiume gli andamenti ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria ridotto sono mostrati nella Figura 5.7.

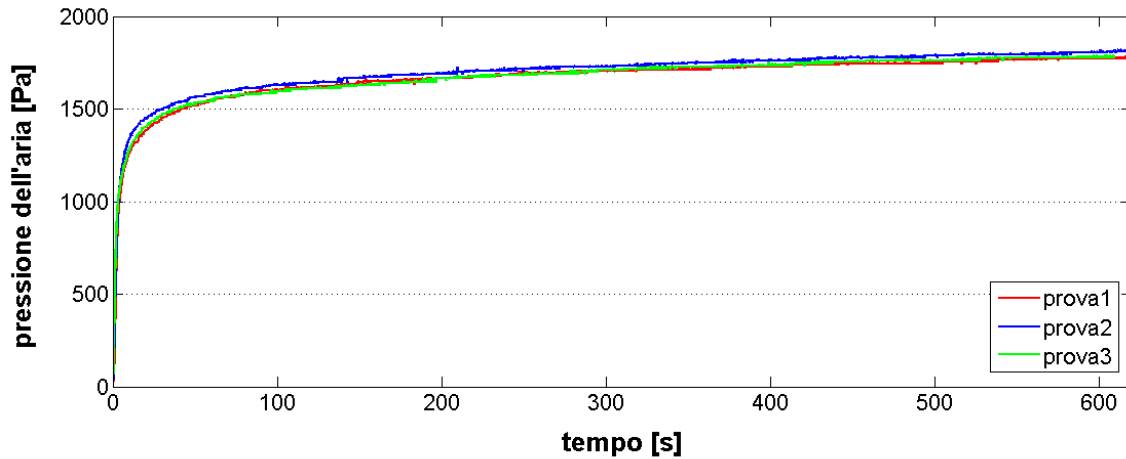


Figura 5.7 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria ridotto per la sabbia di fiume.

I risultati relativi ai valori dell'angolo di contatto, ottenuti con il metodo "differenziale" analizzando tali andamenti, sono elencati in Tabella 5.3.

Tabella 5.3 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, in vari istanti di tempo ottenuti con il metodo "differenziale" per la sabbia di fiume.

<i>Sabbia di fiume - Risultati metodo differenziale</i>				
tempo [s]	$\cos\theta$ [adim]	dev.std. ($\cos\theta$) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
10	0.692	0.022	46.20	1.78
55	0.745	0.020	41.82	1.74
175	0.758	0.032	40.66	2.82
550	0.789	0.038	37.85	3.57

Anche in questo caso gli andamenti nel tempo dell'angolo di contatto sono decrescenti verso un valore asintotico.

5.2.2.3 Carbonato di calcio di cava

Per l'analisi del carbonato di calcio di cava è stato necessario effettuare, prima di ogni prova sperimentale, una fase di pre-saturazione delle porosità delle particelle. Infatti, come visto in precedenza, per tale materiale si ha la presenza oltre della risalita capillare anche della penetrazione del liquido nei pori delle particelle che porta ad ottenere andamenti della pressione dell'aria come in Figura 5.3.

Prima di analizzare il materiale, esso è stato disposto su uno strato sottile e bagnato con il liquido usato anche nella prova, ossia acqua deionizzata. Successivamente è stato disposto in un forno elettrico per circa 10 minuti a 120° per fare evaporare l'acqua in eccesso ma mantenendo pressoché saturi i pori all'interno delle singole particelle. Una volta trascorso qualche minuto per raffreddare il materiale, è stata effettuata la prova sperimentale. Gli andamenti così ottenuti, nelle tre prove effettuate, sono mostrati nella Figura 5.8 seguente.

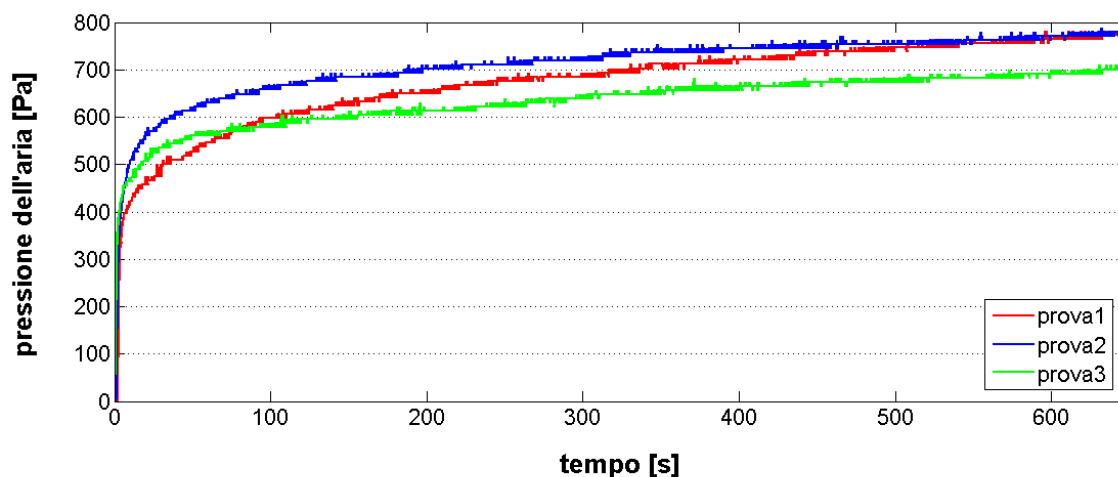


Figura 5.8 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria ridotto per carbonato di calcio di cava con pre-saturazione.

Dagli andamenti si evince che, applicando la procedura di pre-saturazione dei pori delle particelle, gli andamenti ottenuti sono monotoni crescenti e possono così essere analizzati correttamente. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 5.4.

Tabella 5.4 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, in vari istanti di tempo ottenuti con il metodo "differenziale" per il carbonato di calcio di cava.

<i>Carbonato di calcio di cava - Risultati metodo differenziale</i>				
tempo [s]	$\cos\theta$ [adim]	dev.std. ($\cos\theta$) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
7.5	0.892	0.266	26.89	-
27.5	0.924	0.257	22.54	-
275	1.024	0.252	-	-
550	1.319	0.164	-	-

I risultati ottenuti per tempi in cui la risalita capillare è molto lenta presentano valori di coseno dell'angolo di contatto superiori a uno, sintomo della possibile presenza di errori nell'elaborazione dei dati sperimentali.

5.2.2.4 Lattosio monoidrato

Per quanto riguarda la realizzazione del letto di polvere con il lattosio è stato verificato sperimentalmente che, compattando il materiale con un numero di colpi pari a 100, come fatto per gli altri materiali, è molto frequente la frattura del letto, ovvero la porzione bagnata del letto tende a cedere poiché aumenta di peso a causa del liquido risalito ed inoltre si ha anche una contrazione del suo volume a causa della formazione di ponti capillari. In questo modo la risalita capillare si arresta. È stato osservato che la frequenza di questo fenomeno cala impaccando il letto con un numero di colpi pari a 20. Operando in questo modo tuttavia sono presenti nel letto molti pori di dimensione molto elevata, che perciò non contribuiscono alla risalita capillare. Di questo comunque si tiene conto utilizzando il modello di Hapgood *et al.* (2012) esposto al §2.1.2. Nella Figura 5.9 è mostrata una schematizzazione di come si presenta il letto dopo che è avvenuto il crollo della parte bagnata.

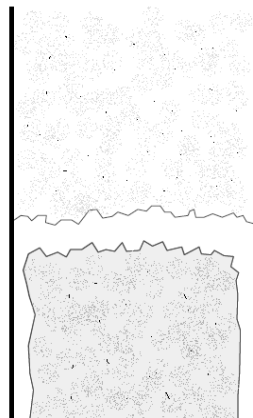


Figura 5.9 Fenomeno della frattura del letto riscontrato con il lattosio monoidrato. Esso è più frequente se si compatta molto il letto.

Nella Figura 5.10 sono mostrati gli andamenti della pressione dell'aria nel tempo.

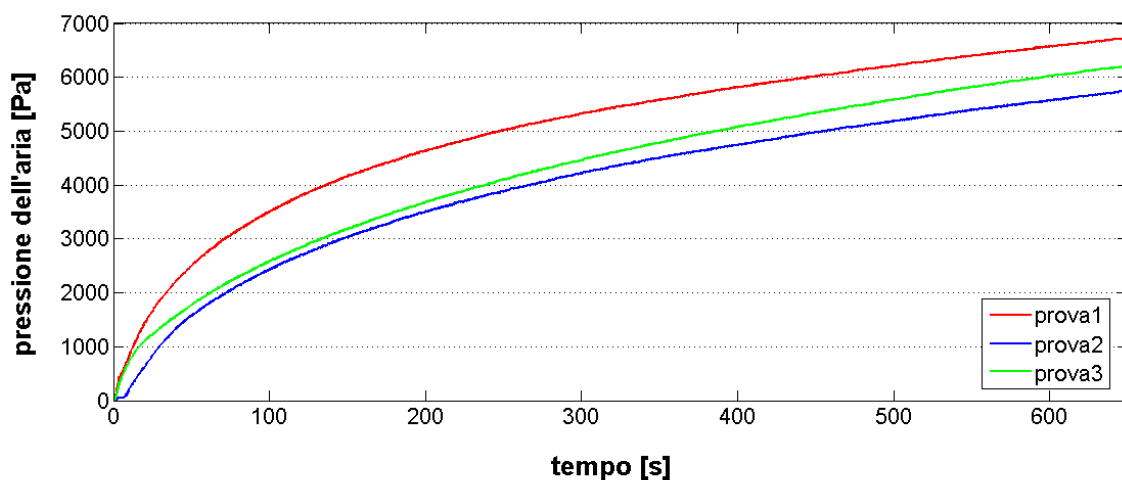


Figura 5.10 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria ridotto per il lattosio monoidrato.

Nella Tabella 5.5 seguente sono presenti i risultati ottenuti analizzando tali andamenti con il metodo "differenziale".

Tabella 5.5 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, in vari istanti di tempo ottenuti con il metodo "differenziale" per il lattosio monoidrato.

<i>Lattosio monoidrato - Risultati metodo differenziale</i>				
tempo [s]	$\cos\theta$ [adim]	dev.std. ($\cos\theta$) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
55	0.077	0.026	85.57	1.48
110	0.104	0.022	84.03	1.25
205	0.138	0.022	82.05	1.27
510	0.197	0.017	78.61	1.01
625	0.207	0.018	78.05	1.05

L'andamento dell'angolo di contatto e del relativo coseno sono mostrati nella Figura 5.11.

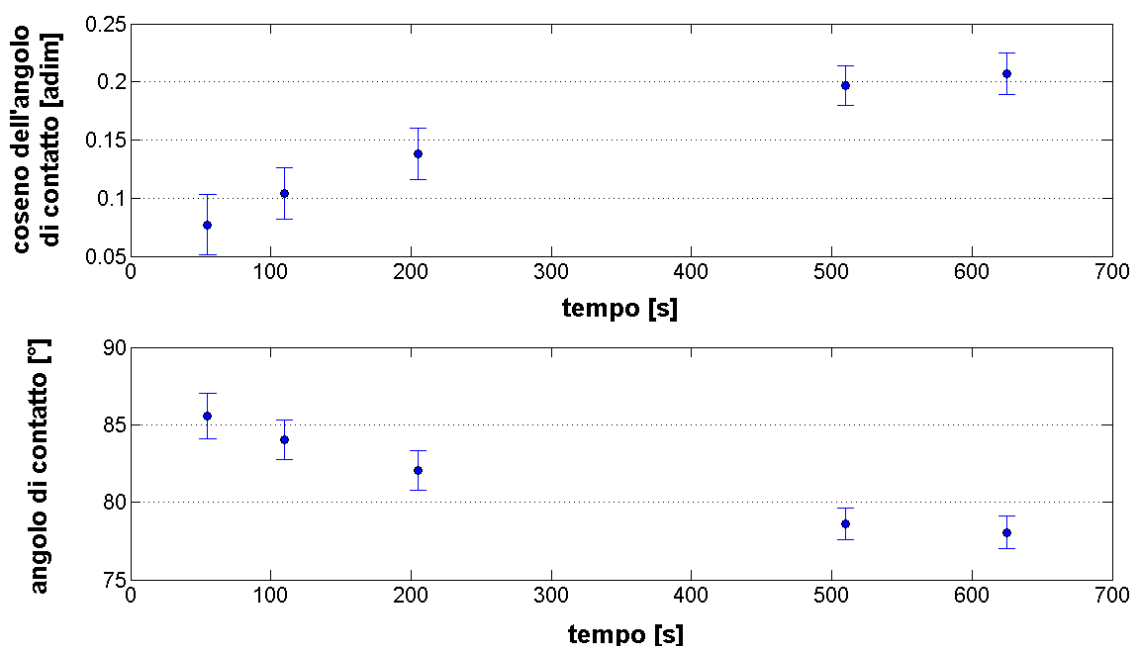


Figura 5.11 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo ottenuti con il metodo "differenziale" per il lattosio monoidrato.

In questo caso, il valore dell'angolo di contatto di 78.05° , ottenuto a circa 625 s dall'inizio della prova, è una stima dell'angolo di contatto di equilibrio dato che l'andamento dell'angolo di contatto sembra molto vicino al valore asintotico. È ipotizzabile quindi che indicativamente il valore dell'angolo di contatto di equilibrio effettivo ricada nell'intervallo di valori identificato dalla deviazione standard, ossia $78.05^\circ \pm 1.05^\circ$.

5.2.2.5 Cellulosa microcristallina

Quando la cellulosa microcristallina viene messa in contatto con un liquido si ha il rigonfiamento delle zone amorphe. Occorre capire se tale fenomeno influenza o meno il profilo di pressione ottenuto in quanto può alterare la porosità del letto e quindi il valore del raggio capillare effettivo. Innanzitutto occorre chiarire che la risalita capillare non dipende dalla parte già bagnata del letto ma esclusivamente dalla forza motrice che è collocata all'interfaccia tra la parte bagnata e la parte asciutta del letto. È ipotizzabile che in tale punto l'effetto del rigonfiamento sia comunque trascurabile poiché il liquido sale piuttosto rapidamente e quindi non si ha una variazione sensibile della porosità in tali punti. Inoltre il rigonfiamento non dovrebbe produrre effetti sulla pressione poiché il volume di aria è comunque fissato.

L'andamento tipico ottenibile analizzando la cellulosa, già visto nella Figura 5.3, quindi non dovrebbe essere legato al rigonfiamento ma piuttosto alla formazione di bolle d'aria che fuoriescono dal fondo e che compromettono l'analisi nel lungo periodo.

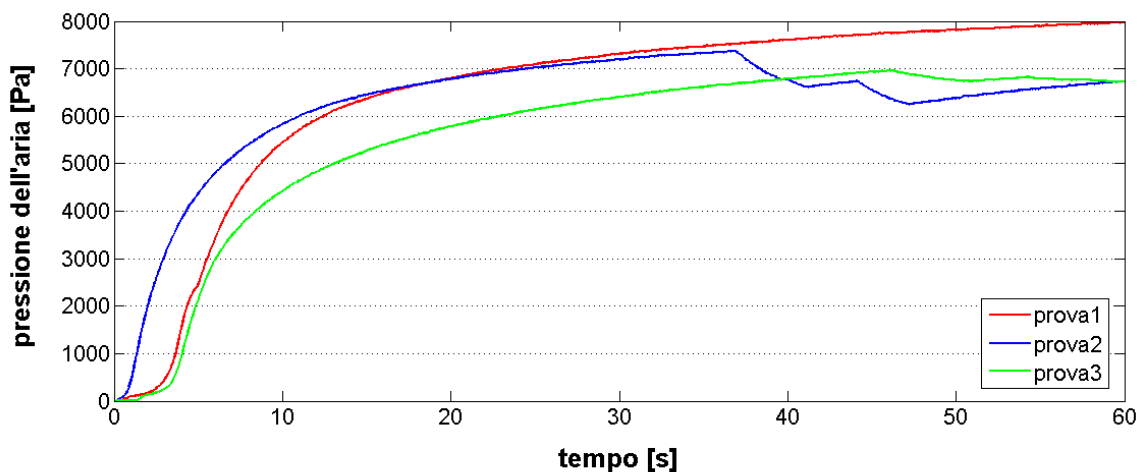


Figura 5.12 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria ridotto per la cellulosa microcristallina.

Degli andamenti ottenuti, presenti in Figura 5.12, è comunque possibile analizzare la risalita iniziale fino a circa 30-35 s, dove non sono presenti i cali di pressione associabili alla formazione di bolle d'aria che fuoriescono dal fondo. I valori dell'angolo di contatto e del relativo coseno ottenuti in tale fase sono presenti in Tabella 5.6.

Anche in questo caso, come per il carbonato, sono stati ottenuti valori del coseno dell'angolo di contatto superiori a 1. Questo evidenzia ancora una volta che il metodo "differenziale", per come è stato implementato fino a questo punto, presenta degli errori nell'analisi. Inoltre è necessario affrontare la questione legata alla formazione di bolle d'aria sul fondo del porta-campioni che compromette la valutazione corretta dell'andamento di pressione dell'aria nel porta-campioni.

Tabella 5.6 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, in vari istanti di tempo ottenuti con il metodo "differenziale" per la cellulosa microcristallina.

<i>Cellulosa microcristallina - Risultati metodo differenziale</i>				
tempo	cosθ	dev.std. (cosθ)	θ	dev.std. (θ)
[s]	[adim]	[adim]	[°]	[°]
12.5	1.703	0.205	-	-
25	1.786	0.057	-	-

I risultati ottenuti sono relativi a valori dell'angolo di contatto di avanzamento. A causa della formazione delle bolle d'aria sul fondo, non è possibile quindi avere valori vicini all'angolo di contatto di equilibrio.

5.2.3 Valutazione dei valori della costante di proporzionalità altezza-pressione

Dato che i risultati ottenuti per il carbonato di calcio di cava e per la cellulosa hanno portato ad ottenere valori di coseno dell'angolo di contatto superiori a 1, è stato cercato di individuare le possibili cause di questi risultati anomali.

Analizzando i valori delle costanti di proporzionalità altezza-pressione K , ottenuti dall'intercetta della retta di interpolazione, si nota che essi variano per i vari tempi di analisi in una singola prova e da una prova all'altra a parità di materiale. I valori di K ottenuti nelle varie prove, per i materiali analizzati, sono elencati nella Tabella 5.7.

Nell'articolo di Wei Bigui *et al.* (2012) non viene ben chiarito se il valore di K sia costante in tutta la prova sperimentale o esclusivamente negli archi di tempo dove gli autori effettuano l'analisi dei dati, ossia nella risalita iniziale veloce ed in quella lenta finale. È quindi necessario valutare sperimentalmente il valore di K per verificare la correttezza dei valori ottenuti dall'interpolazione. Comunque appare abbastanza strano il fatto che i valori di K siano molto diversi per prove con lo stesso materiale, a parità di tempo di analisi, come accade in vari casi.

Dato che aumentando l'altezza del liquido risalito nel letto di polvere aumenta la pressione, quello che ci si aspetterebbe è che l'altezza del liquido e la pressione siano direttamente proporzionali con costante di proporzionalità dello stesso valore in tutta la prova. Per verificare questo è stata effettuata una prova monitorando, oltre all'aumento della pressione dell'aria nel porta-campioni, anche la massa del liquido risalito in un letto di ballottini di vetro, in modo da ottenere l'andamento dell'altezza mediante l'equazione (2.4). Per effettuare questa prova sperimentale è stata posizionata la piastra porta-liquido bagnante su una bilancia analitica. In tal modo si misura la diminuzione della massa di liquido bagnante nella piastra porta-liquido, associabile al liquido risalito nel letto.

Tabella 5.7 Valori della costante di proporzionalità altezza-pressione K ottenuti dall'intercetta della retta di interpolazione del metodo "differenziale" per le prove effettuate.

Materiale	tempo [s]	K (prova1) [m/Pa]	K (prova2) [m/Pa]	K (prova3) [m/Pa]
Ballottini di vetro	10	$2.74 \cdot 10^{-5}$	$2.83 \cdot 10^{-5}$	$2.61 \cdot 10^{-5}$
	55	$2.72 \cdot 10^{-5}$	$1.70 \cdot 10^{-5}$	$2.54 \cdot 10^{-5}$
	225	$2.44 \cdot 10^{-5}$	$1.58 \cdot 10^{-5}$	$2.19 \cdot 10^{-5}$
	550	$1.19 \cdot 10^{-5}$	$1.28 \cdot 10^{-5}$	$4.53 \cdot 10^{-6}$
Sabbia di fiume	10	$2.03 \cdot 10^{-5}$	$1.88 \cdot 10^{-5}$	$2.35 \cdot 10^{-5}$
	55	$1.93 \cdot 10^{-5}$	$1.83 \cdot 10^{-5}$	$2.53 \cdot 10^{-5}$
	175	$1.00 \cdot 10^{-5}$	$1.75 \cdot 10^{-5}$	$1.05 \cdot 10^{-5}$
	550	$8.94 \cdot 10^{-6}$	$7.61 \cdot 10^{-6}$	$1.61 \cdot 10^{-5}$
Carbonato di calcio di cava	7.5	$6.70 \cdot 10^{-5}$	$1.15 \cdot 10^{-4}$	$5.94 \cdot 10^{-5}$
	27.5	$2.14 \cdot 10^{-5}$	$7.83 \cdot 10^{-5}$	$9.54 \cdot 10^{-5}$
	275	$6.56 \cdot 10^{-5}$	$6.55 \cdot 10^{-5}$	$1.49 \cdot 10^{-5}$
	550	$6.48 \cdot 10^{-5}$	$9.46 \cdot 10^{-5}$	$6.77 \cdot 10^{-6}$
Lattosio monoidrato	55	$2.22 \cdot 10^{-6}$	$2.62 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-6}$
	110	$9.75 \cdot 10^{-7}$	$7.62 \cdot 10^{-7}$	$1.35 \cdot 10^{-7}$
	205	$8.23 \cdot 10^{-7}$	$1.18 \cdot 10^{-7}$	$6.84 \cdot 10^{-7}$
	510	$4.54 \cdot 10^{-7}$	$9.34 \cdot 10^{-7}$	$4.09 \cdot 10^{-7}$
	625	$4.88 \cdot 10^{-7}$	$3.85 \cdot 10^{-7}$	$5.42 \cdot 10^{-7}$
Cellulosa microcristallina	12.5	$6.82 \cdot 10^{-6}$	$7.17 \cdot 10^{-6}$	$3.66 \cdot 10^{-5}$
	25	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$1.05 \cdot 10^{-5}$	$1.26 \cdot 10^{-5}$

La bilancia è interfacciabile al PC ed è possibile registrare i valori della massa utilizzando Matlab. L'unico inconveniente riguarda la difficoltà nell'avere la partenza simultanea delle acquisizioni dei dati dal sensore di pressione e dalla bilancia. Una volta acquisiti i dati necessari è stato ottenuto l'andamento dell'altezza del liquido nel letto e, successivamente, della costante di proporzionalità altezza-pressione nel tempo. L'andamento è mostrato nella Figura 5.13. Si osserva un brusco calo iniziale, il quale è presumibilmente dovuto ad una non perfetta sincronia nell'acquisizione dei segnali di pressione e massa in quanto esso occupa un periodo di circa 10 s, mentre successivamente il valore di K si assesta su un valore costante.

Quindi, in base al risultato ottenuto, il valore della costante di proporzionalità altezza-pressione può essere considerato pressoché costante durante la singola prova (a meno della breve fase iniziale di 10 secondi). Inoltre ci si aspetta che i valori di K per le tre prove ripetute siano simili, dato che la pressione dell'aria e le altezze di liquido raggiunte nelle tre prove effettuate lo sono anch'esse. Se ne è concluso che i valori dell'intercetta della retta di interpolazione dei punti sperimentali, basati su prove con volume d'aria ridotto e filtraggio dei dati, non sono abbastanza accurati da ottenere un valore di K verosimile. Questo perché i valori di K ottenuti non rispecchiano l'andamento verificato sperimentalmente.

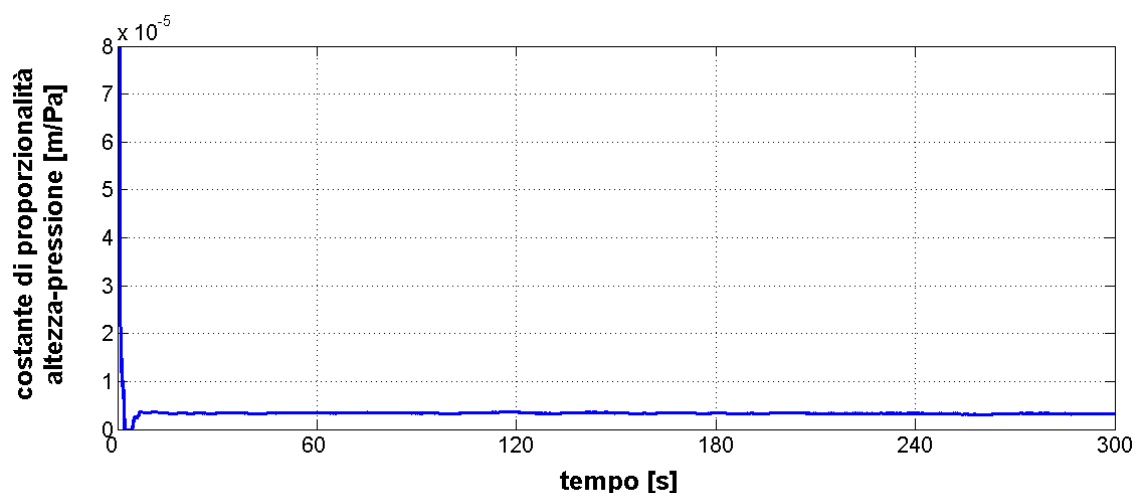


Figura 5.13 Andamento della costante di proporzionalità altezza-pressione K nel tempo, ottenuto dalla prova sperimentale con pallottini di vetro monitorando la massa del liquido risalita nel letto.

Il filtraggio del segnale di pressione dipende da una variabile nota come “ampiezza della finestra del filtro”. Essa serve a modificare l’entità del filtraggio applicato ai dati sperimentali. È stato visto che il valore dell’intercetta ottenuto dalla retta di interpolazione dipende anche dal valore assegnato a tale variabile. Si è quindi provato, in alternativa al filtraggio, ad interpolare i dati sperimentali con una funzione che ne segua adeguatamente l’andamento, tuttavia non riscontrando miglioramenti nei valori della costante K ottenuti. Come detto al §3.2, Wei Bigui *et al.* (2012) indicano che l’utilizzo di un volume di aria grande permette loro di ottenere valori della costante K ottimali. Per questo è stato modificato l’apparato sperimentale aumentando il volume d’aria utilizzato come esposto al §4.1.

Tabella 5.8 Valori della costante di proporzionalità altezza-pressione K ottenuti dall’intercetta della retta di interpolazione del metodo “differenziale” per le prove effettuate con il lattosio con volume d’aria grande.

tempo [s]	K (prova1) [m/Pa]	K (prova2) [m/Pa]	K (prova3) [m/Pa]
55	$7.95 \cdot 10^{-7}$	$9.38 \cdot 10^{-7}$	$4.62 \cdot 10^{-7}$
110	$3.51 \cdot 10^{-7}$	$2.75 \cdot 10^{-7}$	$4.89 \cdot 10^{-8}$
205	$2.97 \cdot 10^{-7}$	$4.26 \cdot 10^{-8}$	$2.47 \cdot 10^{-7}$
510	$1.64 \cdot 10^{-7}$	$3.36 \cdot 10^{-7}$	$1.47 \cdot 10^{-7}$
625	$1.76 \cdot 10^{-7}$	$1.39 \cdot 10^{-7}$	$1.95 \cdot 10^{-7}$

Tuttavia anche in questo caso i risultati ottenuti non sono soddisfacenti. Nella Tabella 5.8 soprastante sono elencati i valori della K relativi alle tre prove con volume d’aria grande effettuate con il lattosio monoidrato. È possibile notare anche in questo caso che il valore

di K ottenuto dall'analisi "differenziale" tende a variare durante la prova. Inoltre le variazioni dei valori di K da una prova all'altra, a parità di tempo considerato, sono sintomatiche di una notevole inadeguatezza del valore dell'intercetta della retta di interpolazione.

5.2.4 Valutazione dei risultati del metodo "differenziale"

Come si evince dai risultati esposti in precedenza, i risultati prodotti dall'analisi dei dati sperimentali con il metodo "differenziale" presentano alcune criticità. I valori della costante di proporzionalità altezza-pressione ottenuti non sono attendibili e di conseguenza non lo sono anche i valori degli angoli di contatto, cosa peraltro evidente per il carbonato di calcio di cava e per la cellulosa microcristallina per i quali si ottengono valori di coseno dell'angolo superiori a 1. Questo è legato al valore dell'intercetta che è stato visto essere molto sensibile al tipo procedura adottata per ridurre l'entità del rumore (filtraggio o regressione con funzione che segue l'andamento della pressione dell'aria). Molto frequentemente inoltre il valore dell'intercetta della retta di interpolazione risulta positivo, cosa non possibile, dato che per tali valori si ha che $K < 0$, come si evince dall'equazione (3.10). Tuttavia, dato che ad un aumento dell'altezza del liquido deve conseguire un aumento della pressione dell'aria, K deve risultare maggiore di zero. Anche questo fatto è sintomatico di un eccessivo errore associato all'intercetta. Molto probabilmente, per applicare questo metodo, è necessario un sensore di pressione molto più sensibile di quelli a disposizione. Per tutti questi motivi i risultati ottenuti con il metodo "differenziale" non sono stati ritenuti affidabili.

Come esposto al paragrafo precedente, anche l'utilizzo di un volume d'aria maggiore non permette di avere vantaggi significativi per quanto riguarda l'attendibilità del valore di K . Tuttavia tale scelta permette di minimizzare la problematica della formazione di bolle d'aria che fuoriescono dal fondo, che altera il profilo di pressione ottenuto.

È stato infatti osservato che in tale condizione si ha la formazione di una o due bolle d'aria nei primi istanti della prova, ma non per tempi successivi. La formazione di bolle all'inizio della prova è dovuto al fatto che il liquido non risale istantaneamente in modo omogeneo in tutta la sezione orizzontale del letto. In questo modo l'aria che viene spinta dal liquido che sta risalendo riesce a trovare un cammino che le permette di fuoriuscire dal fondo del porta-campioni. Occorre rimuovere la bolla d'aria che si forma al fondo per non ostacolare la successiva risalita del liquido stesso. La scelta fatta per il fondo del porta-campioni minimizza questo tipo di fenomeno. Le bolle che si formano invece quando il fondo del letto è già completamente bagnato sono legate ad aumenti di pressione molto marcati. Infatti lungo la parete il materiale è meno impaccato e, quando la pressione è molto alta, l'aria è spinta a trovare un cammino per arrivare fino al fondo del porta-campioni e fuoriuscire sotto forma di bolle. Tale fenomeno è stato osservato da

Iveson *et al.* (1999) i quali utilizzano il metodo delle pressioni all'equilibrio, esposto al §2.1. Nella Figura 5.14, tratta dal loro articolo, si può vedere come alla parete il letto sia meno impaccato (a) e come l'aria riesca tramite tali punti ad arrivare al fondo del portacampioni (b) e successivamente fuoriuscire come bolle d'aria con un fenomeno di gorgogliamento.

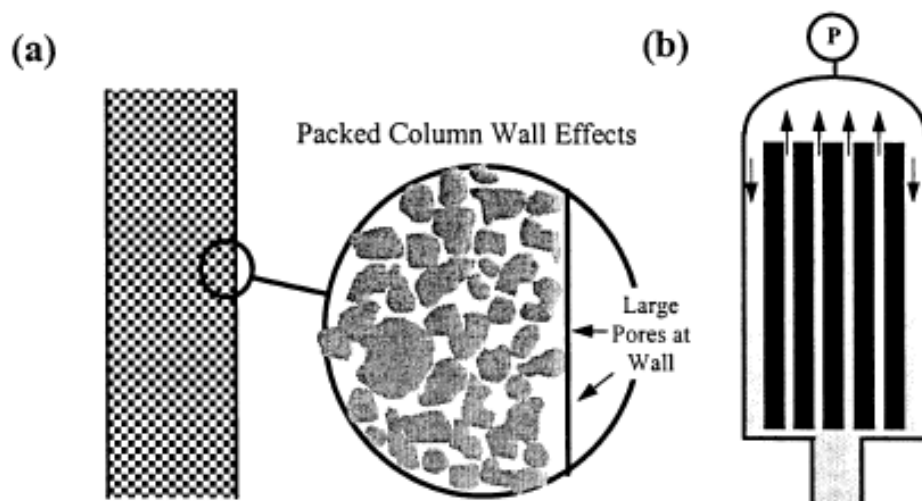


Figura 5.14 L'impaccamento del letto alle pareti è minore (a) e l'aria riesce a farsi strada e fuoriuscire dal fondo (b) sotto forma di bolle, nel caso in cui la pressione dell'aria è abbastanza elevata. Fonte: Iveson *et al.* (1999).

Utilizzando un volume d'aria grande, le pressioni raggiunte sono inferiori, per quanto detto al §3.2, e il fenomeno appena descritto perciò è molto limitato. Inoltre la variazione della pressione dovuta alla fuoriuscita di poche bolle è pressoché trascurabile.

Per quanto riguarda invece il valore di K durante la prova è stato trovato che esso è costante e perciò l'equazione (3.5), che definisce tale costante, risulta essere valida lungo tutta la prova e non esclusivamente nella risalita veloce iniziale e in quella lenta finale, come indicato da Wei Bigui *et al.* (2012).

Un'ultima problematica del metodo sperimentale è quella legata alla ripetibilità nella preparazione del letto impaccato. Questo influenza la ripetibilità stessa della misura dell'angolo di contatto. Con la procedura utilizzata si ottengono buoni risultati a riguardo, sia per pallottini di vetro che per la sabbia di fiume, dato che gli andamenti dell'aumento di pressione nel tempo sono molto simili tra le varie prove. Ciò non accade per il lattosio monoidrato e la cellulosa microcristallina poiché, essendo materiali coesivi, la procedura di impaccamento risente di tale comportamento e, date le pressioni elevate, si ha anche la fuoriuscita di bolle d'aria dal fondo. Gli andamenti meno ravvicinati, soprattutto in termini di pendenza delle curve, si hanno con il carbonato di calcio di cava. Tuttavia la motivazione è legata alla procedura di pre-saturazione che, per quanto si cerchi di attuarla in modo costante, risente di varie fasi poco sistematiche.

5.3 Analisi delle prove sperimentali con il metodo "integrale"

In questo paragrafo sono state analizzate con il metodo "integrale" le prove sperimentali di risalita capillare effettuate utilizzando la configurazione con volume d'aria grande. Questo, come detto in precedenza, permette di minimizzare la formazione di bolle d'aria sul fondo del porta-campioni e la loro incidenza sui risultati dell'analisi.

5.3.1 Procedura di analisi dei dati relativa al metodo "integrale"

Il metodo "integrale", come visto in dettaglio al §3.1.2, permette il calcolo del coseno dell'angolo di contatto attraverso l'equazione (3.13) una volta noti l'andamento nel tempo della pressione dell'aria nel porta-campioni, il raggio capillare effettivo R_{eff} e il valore della costante di proporzionalità altezza-pressione K . Questo metodo fornisce un'informazione in meno rispetto a quello "differenziale" nel quale si riesce ad ottenere il valore di K direttamente dall'analisi dei dati. Tuttavia calcolando degli integrali, invece che delle derivate, dovrebbero essere meno importanti le problematiche legate all'effetto della rumorosità del segnale sui risultati.

Anche in questo caso per analizzare i dati sperimentali è stato utilizzato il software Matlab. Il segnale di tensione restituito dal sensore è stato trasformato in un segnale di pressione utilizzando i risultati della taratura del sensore, come detto al §4.2. Il segnale di pressione è stato filtrato per ridurre l'incidenza del rumore, come fatto anche per l'analisi "differenziale". Il calcolo dell'integrale della pressione dell'aria nel tempo, richiesto dall'equazione (3.13) per la valutazione del coseno dell'angolo di contatto, è stato realizzato utilizzando il metodo dei trapezi. Le *function* Matlab utilizzate sono espresse in §A.2.

Il raggio capillare effettivo è stato calcolato, anche in questo caso, mediante l'equazione (2.12) una volta noti il diametro $d_{3,2}$ e la porosità effettiva del letto di polvere ε_{eff} .

Per quanto riguarda il calcolo della costante K , è stato visto al §5.2.3 che essa assume un valore pressoché costante lungo la prova. Quindi è stato scelto di calcolarla in base alla massa del liquido risalito nel porta-campioni ed alla pressione dell'aria alla fine della prova sperimentale. Per ogni prova, in pratica, è stato pesato il porta-campioni con il letto di polvere da analizzare prima della prova e subito dopo il suo svolgimento. L'aumento della massa è dovuto al liquido risalito. Dalla massa del liquido risalito, si ricava l'altezza raggiunta nel letto dal liquido bagnante alla fine della prova, attraverso l'equazione (2.4). Inoltre la pressione finale, relativa all'istante di tempo in cui l'acquisizione dei dati dal sensore è stata terminata, è nota.

Quindi il valore di K è stato ottenuto dal rapporto tra l'altezza del liquido, ottenuta dalla massa, e il valore di pressione appena citati.

Per verificare il fatto che K assume valore costante, per alcune prove è stata misurata l'altezza del liquido con un calibro a vari istanti di tempo. Conoscendo i valori della

pressione dell'aria in tali tempi, è stato possibile ottenere i vari valori di K i quali risultano essere pressoché costanti, come peraltro atteso.

5.3.2 Risultati dell'analisi "integrale" dei dati

Con il metodo "integrale" è stata effettuata oltre alla caratterizzazione dei materiali esposti al §5.2.2, anche quella delle seguenti polveri: carbonato di calcio farmaceutico, polvere di caffè varietà "robusta" ed "arabica". Nella Tabella 5.9 seguente sono elencati i valori del raggio capillare effettivo ottenuti per tali polveri utilizzando l'equazione (2.12).

Tabella 5.9 Valori del raggio capillare effettivo R_{eff} calcolati con l'equazione (2.12) per i materiali analizzati con il metodo "integrale".

Materiale	$d_{3,2}$ [μm]	ε_{eff} [adim]	R_{eff} [m]
Ballottini di vetro	205.4	0.371	$4.04 \cdot 10^{-5}$
Sabbia di fiume	303.5	0.368	$5.88 \cdot 10^{-5}$
Carbonato di calcio di cava	656.6	0.404	$1.48 \cdot 10^{-4}$
Lattosio monoidrato	14.5	0.508	$5.01 \cdot 10^{-6}$
Cellulosa microcristallina	29.7	0.755	$3.05 \cdot 10^{-5}$
Carbonato di calcio farmaceutico	5.0	0.773	$5.64 \cdot 10^{-5}$
Polvere di caffè varietà "robusta"	42.2	0.657	$2.71 \cdot 10^{-4}$
Polvere di caffè varietà "arabica"	34.7	0.662	$2.62 \cdot 10^{-4}$

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti analizzando le prove sperimentali, effettuate con volume d'aria grande, con il metodo "integrale".

5.3.2.1 Ballottini di vetro

Gli andamenti della pressione dell'aria nel porta-campioni nelle tre prove effettuate con i ballottini di vetro sono mostrati nella Figura 5.15.

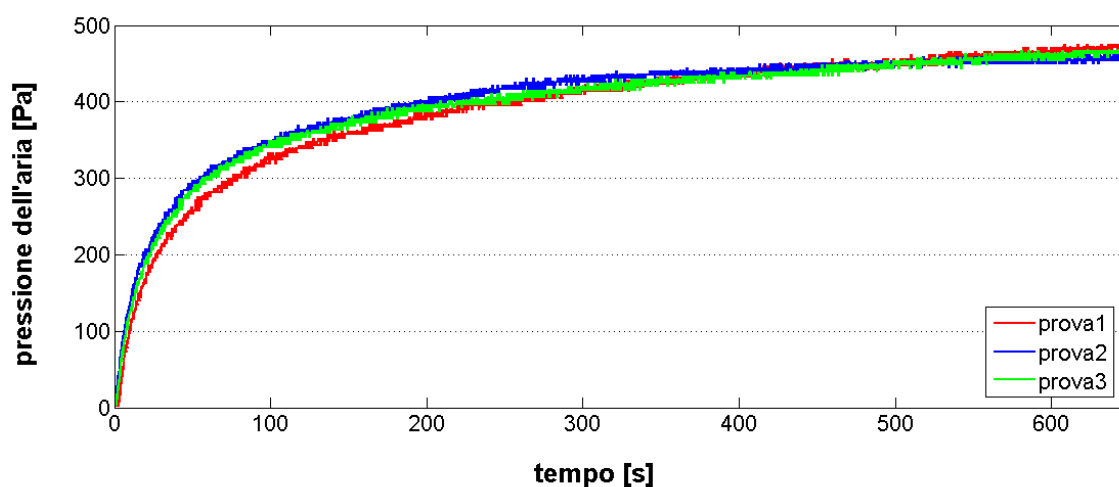


Figura 5.15 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria grande per i ballottini di vetro.

Si può notare che, come atteso, le pressioni ottenute sono molto inferiori rispetto all'utilizzo di un volume di aria ridotto. Inoltre gli andamenti sono molto vicini tra loro, indice di una buona ripetibilità nella preparazione del letto di polvere.

In base all'analisi dei dati effettuata con il metodo "integrale", l'andamento dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo sono mostrati nella Figura 5.16.

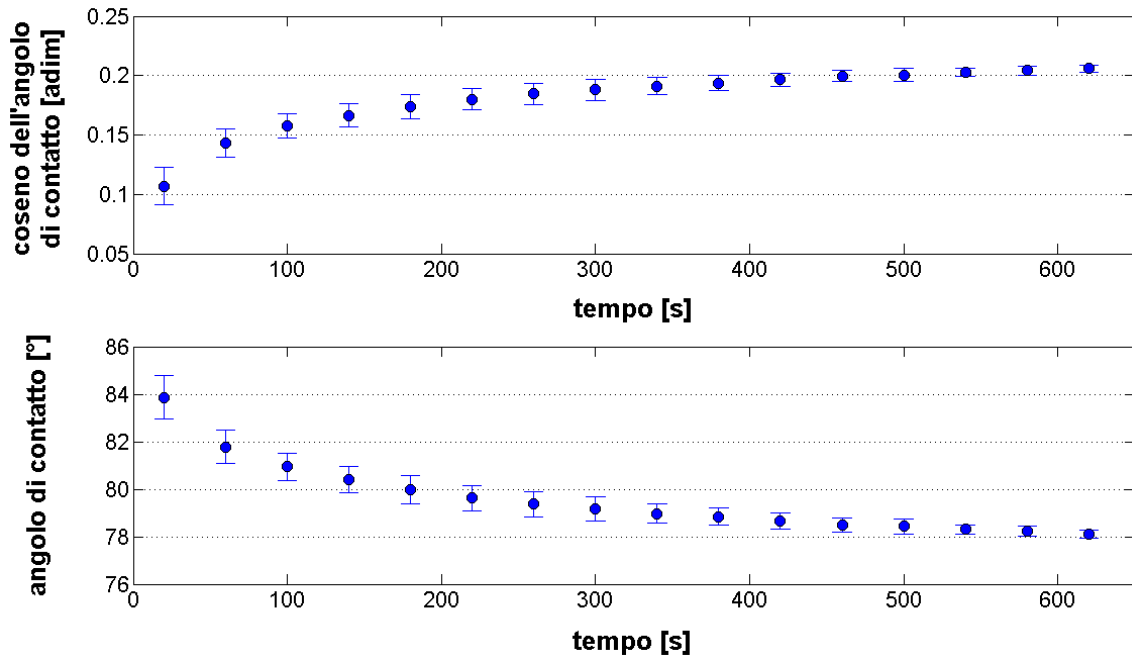


Figura 5.16 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo ottenuti con il metodo "integrale" per i pallottini di vetro.

I valori della costante di proporzionalità altezza-pressione K misurati nelle tre prove, sono esposti nella Tabella 5.10, dove w_0 [g] rappresenta la massa iniziale del porta-campioni contenente il letto di polvere prima della prova, w_f [g] la massa di quest'ultimo al termine della prova e ΔP_f la pressione dell'aria alla fine della prova.

Tabella 5.10 Valori della massa del porta-campioni prima e dopo la prova, pressione dell'aria alla fine della prova e valore della costante K , ottenuti per le tre prove con i pallottini di vetro con volume d'aria grande.

Prove	w_0 [g]	w_f [g]	ΔP_f [Pa]	K [m/Pa]
Prova 1	15.32	16.68	475	$5.59 \cdot 10^{-5}$
Prova 2	15.41	16.92	459	$6.49 \cdot 10^{-5}$
Prova 3	15.36	16.81	463	$6.16 \cdot 10^{-5}$

Dall'analisi statistica dei dati il valore massimo di deviazione standard relativo al coseno dell'angolo di contatto è di 0.016, mentre quello relativo all'angolo di contatto è di 0.92° . Tutti i risultati relativi alla Figura 5.16 sono esposti in §A.3.

Dall'analisi emerge che per i pallottini di vetro l'angolo di contatto di avanzamento, corrispondente ai tempi iniziali della risalita, è di circa 84° mentre una stima verosimile per l'angolo di contatto di equilibrio è di circa 78° .

5.3.2.2 Sabbia di fiume

Gli andamenti della pressione ottenuti sono esposti di seguito nella Figura 5.17.

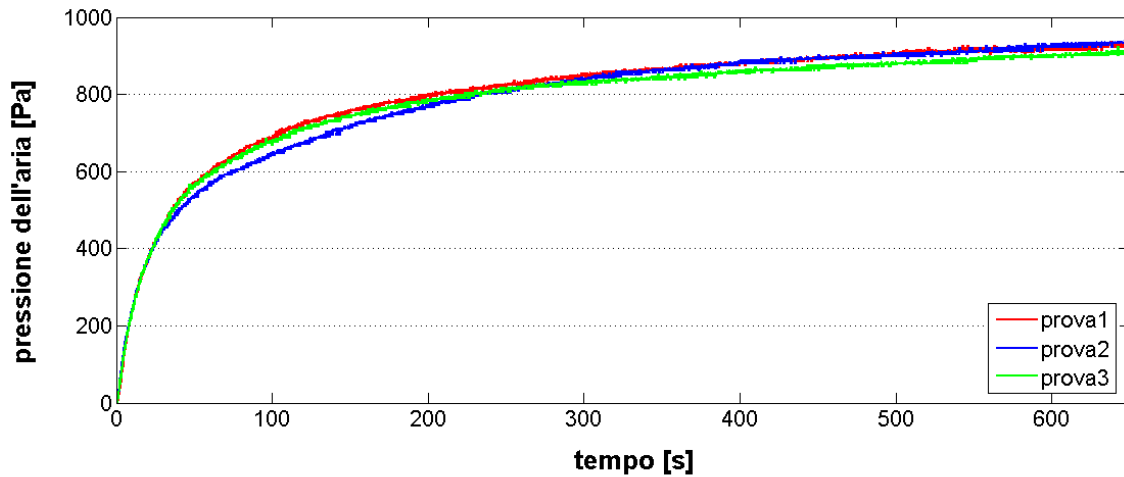


Figura 5.17 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria grande per la sabbia di fiume.

Anche in questo caso si hanno andamenti abbastanza vicini da poter ritenere buona la ripetibilità nella preparazione del letto di polvere.

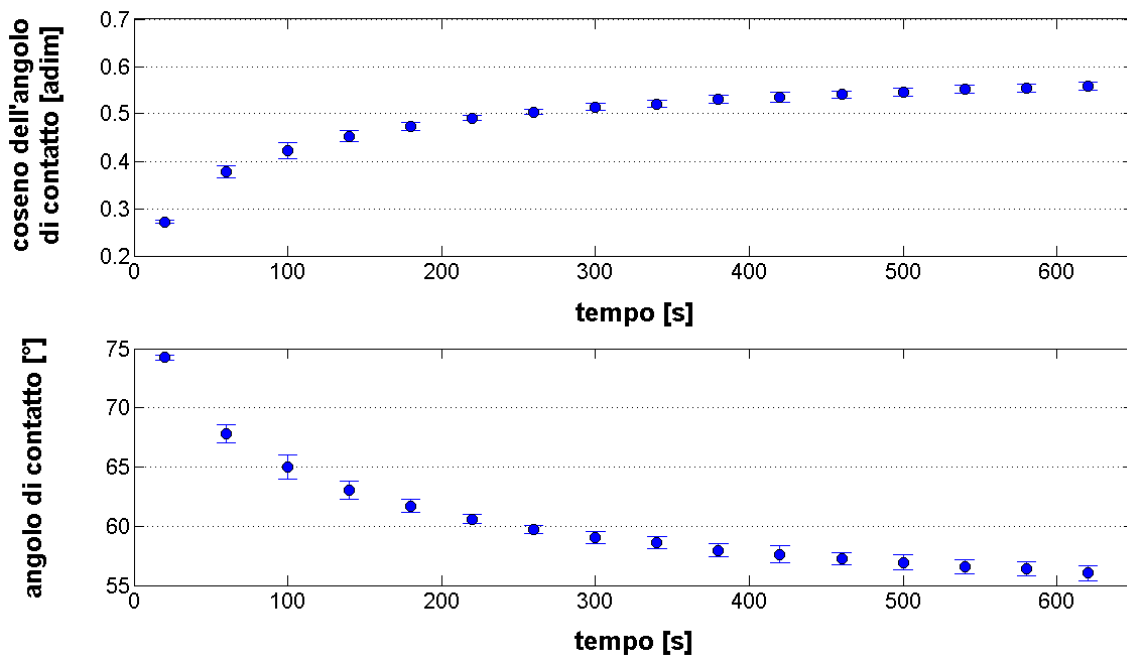


Figura 5.18 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo ottenuti con il metodo "integrale" per la sabbia di fiume.

I risultati ottenuti dal metodo "integrale" in base agli andamenti della pressione dell'aria sono mostrati in Figura 5.18, mentre nella Tabella 5.11 sono riportati i valori di K ottenuti. La deviazione standard massima relativa al coseno dell'angolo di contatto è di 0.017 mentre quella relativa all'angolo è di 1.04° .

Tabella 5.11 Valori della massa del porta-campioni prima e dopo la prova, pressione dell'aria alla fine della prova e valore della costante K , ottenuti per le tre prove con la sabbia di fiume con volume d'aria grande.

Prove	w_0 [g]	w_f [g]	ΔP_f [Pa]	K [m/Pa]
Prova 1	15.07	17.41	937	$5.11 \cdot 10^{-5}$
Prova 2	14.98	17.31	936	$5.09 \cdot 10^{-5}$
Prova 3	14.84	17.10	909	$5.07 \cdot 10^{-5}$

I risultati completi, relativi agli andamenti dell'angolo di contatto e del relativo coseno, sono elencati in §A.3.

5.3.2.3 Carbonato di calcio di cava

Gli andamenti della pressione dell'aria nel porta-campioni ottenuti nelle tre prove sono mostrati nella Figura 5.19 seguente. È possibile notare che tali andamenti si discostano tra loro in modo maggiore a quanto accade per i materiali precedenti. Ciò è legato alla procedura di pre-saturazione del materiale, che è meno sistematica dell'impaccamento del letto, ma che è comunque necessaria per non sovrapporre al fenomeno della risalita capillare quello della penetrazione del liquido nei pori del materiale.

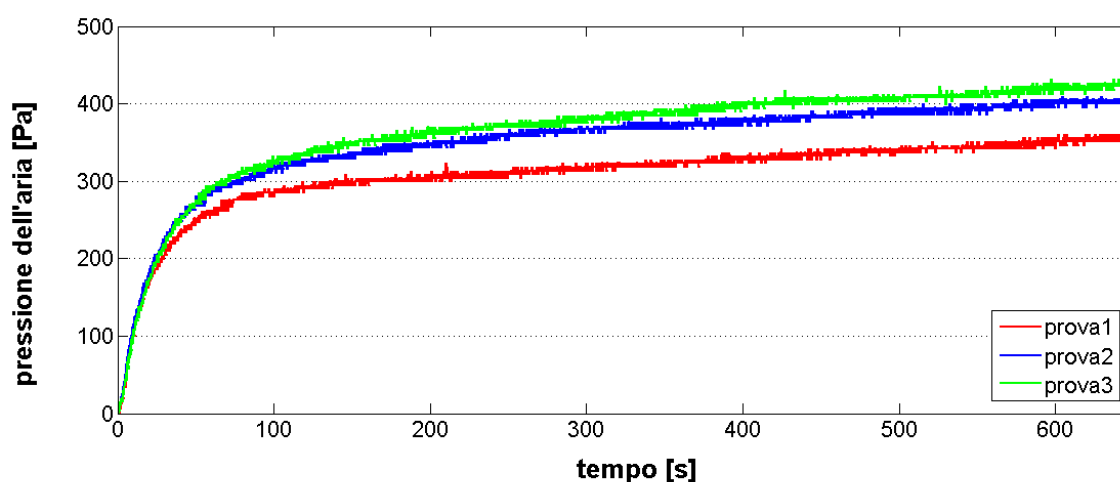


Figura 5.19 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria grande per il carbonato di calcio di cava.

I risultati ottenuti dall'analisi integrale, mostrati nella Figura 5.20, mostrano che l'angolo di contatto di avanzamento di tale materiale è di circa 75° mentre una stima di quello di equilibrio è di 53° .

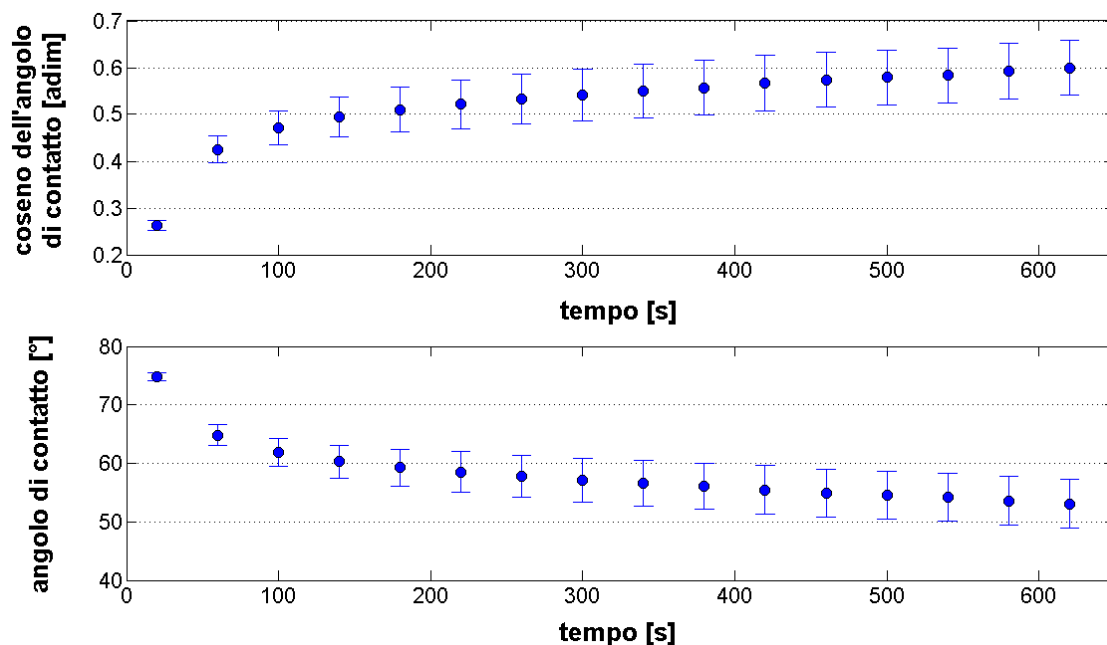


Figura 5.20 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo ottenuti con il metodo "integrale" per il carbonato di calcio di cava.

La deviazione standard massima relativa al coseno è di 0.06 mentre quella relativa all'angolo di contatto è di 4.14° . Nella Tabella 5.12 seguente sono elencati i valori di K ottenuti per le tre prove.

Tabella 5.12 Valori della massa del porta-campioni prima e dopo la prova, pressione dell'aria alla fine della prova e valore della costante K , ottenuti per le tre prove con carbonato di calcio di cava con volume d'aria grande.

Prove	w_0 [g]	w_f [g]	ΔP_f [Pa]	K [m/Pa]
Prova 1	14.88	15.88	356	$4.94 \cdot 10^{-5}$
Prova 2	15.04	16.21	410	$5.06 \cdot 10^{-5}$
Prova 3	15.04	16.29	427	$5.22 \cdot 10^{-5}$

Le deviazioni standard superiori a quelle ottenute con i ballottini di vetro ed alla sabbia di fiume sono da imputare agli andamenti della pressione dell'aria meno ravvicinati tra loro a causa della fase di pre-saturazione. Per i risultati completi relativi agli andamenti dell'angolo di contatto e del coseno, si veda la §A.3.

5.3.2.4 Lattosio monoidrato

Nella Figura 5.21 sono rappresentati gli andamenti della pressione dell'aria nel porta-campioni ottenuti nelle tre prove per il lattosio monoidrato.

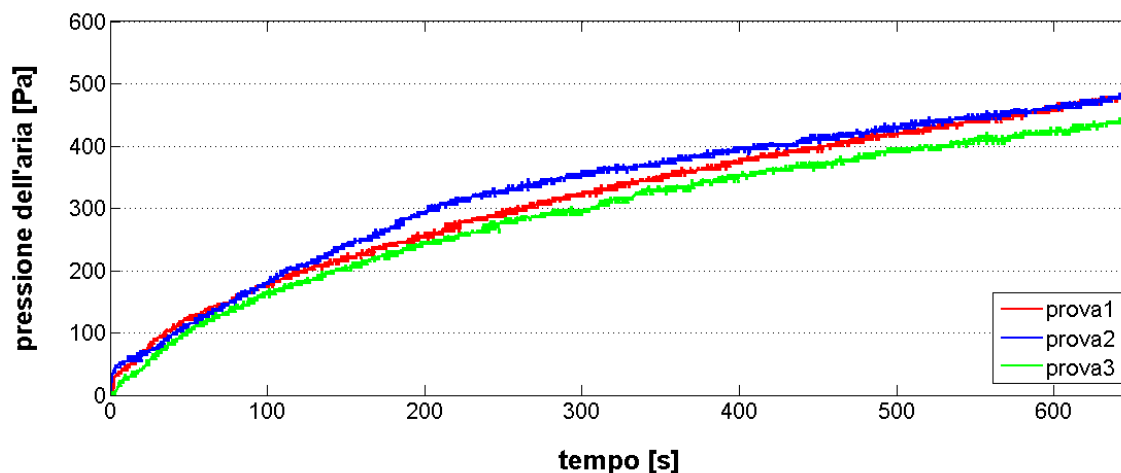


Figura 5.21 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria grande per il lattosio monoidrato.

Questi sono meno simili di quanto accada per ballottini di vetro e sabbia di fiume a causa della natura coesiva del materiale e del basso numero di colpi (20) con cui è stato necessario impaccare il letto per minimizzarne il fenomeno di frattura, come spiegato al §5.2.2.4.

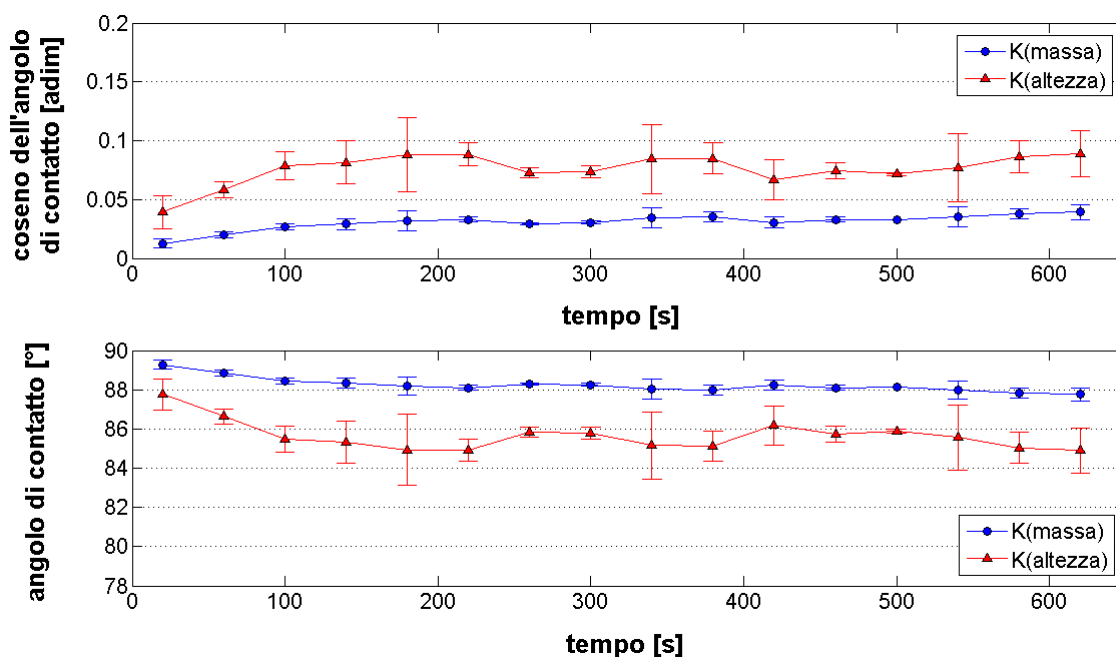


Figura 5.22 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo ottenuti con il metodo "integrale" per il lattosio monoidrato, con costante K relativa all'altezza del liquido ottenuta da misura di massa e da lettura diretta con un calibro.

La conseguenza di ciò è la presenza nel letto di "macrovuoti" che non contribuiscono effettivamente alla risalita capillare. Comunque di questo fenomeno se ne tiene conto utilizzando la porosità effettiva. Gli andamenti dell'angolo di contatto nel tempo, e del relativo valore del coseno, ottenuti dall'analisi "integrale" sono mostrati nella Figura 5.22. Nelle figure precedenti sono presenti due andamenti. L'andamento indicato in blu, " $K(\text{massa})$ ", è relativo all'angolo di contatto ottenuto inserendo nell'equazione la costante di proporzionalità K che si ottiene utilizzando l'altezza del liquido ottenuta tramite la misura di massa secondo l'equazione (2.4). In questo caso tuttavia sono da ritenersi più corretti i risultati relativi all'andamento rappresentato in rosso, " $K(\text{altezza})$ ", dove la costante K è ottenuta attraverso l'altezza del liquido nel letto, alla fine della prova, misurata direttamente con un calibro. Questo perché nell'equazione (2.4) è presente il diametro interno D del porta-campioni che, a differenza di quanto accade per gli altri materiali, non si può ritenere pari al diametro della sezione del letto bagnato. Infatti, a causa dei ponti capillari creati dal liquido bagnante, il letto si contrae e la sua sezione diminuisce. I valori di K ottenuti con questi due approcci sono mostrati nella Tabella 5.13, dove h_f è l'altezza del liquido nel letto alla fine della prova misurata con il calibro (la misura è affiancata dal simbolo "~" poiché l'altezza non è perfettamente costante su tutta la sezione).

Tabella 5.13 Valori della massa del porta-campioni prima e dopo la prova, altezza del liquido nel letto e pressione dell'aria alla fine della prova e valore della costante $K(\text{massa})$ e $K(\text{altezza})$ ottenuti per le tre prove con lattosio monoidrato con volume d'aria grande.

<i>Prove</i>	w_0 [g]	w_f [g]	h_f [cm]	ΔP_f [Pa]	$K(\text{massa})$ [m/Pa]	$K(\text{altezza})$ [m/Pa]
Prova 1	6.97	8.49	~ 4.2	499	$4.39 \cdot 10^{-5}$	$8.42 \cdot 10^{-5}$
Prova 2	7.08	8.60	~ 4.3	527	$4.16 \cdot 10^{-5}$	$8.16 \cdot 10^{-5}$
Prova 3	7.24	8.80	~ 4.2	450	$5.01 \cdot 10^{-5}$	$9.33 \cdot 10^{-5}$

I valori di K ottenuti con i due approcci per il calcolo dell'altezza del liquido sono abbastanza diversi per il motivo detto in precedenza.

L'andamento dell'angolo di contatto nel tempo ottenuto non è regolare come quelli ottenuti per gli altri materiali presumibilmente a causa degli andamenti della pressione dell'aria meno ravvicinati rispetto agli altri casi e della rumorosità del segnale. Inoltre, essendo il letto poco impaccato e quindi meno omogeneo, l'ipotesi di fondo di raggio capillare effettivo costante lungo il letto è meno valida rispetto alle altre prove.

L'angolo di contatto di avanzamento ottenuto per il lattosio monoidrato è di circa 88° . Per quanto riguarda l'angolo di equilibrio la pendenza dell'andamento della pressione dell'aria alla fine della prova è ancora elevata e stimare tale angolo con l'ultimo valore ottenuto sarebbe poco accurato. Tuttavia il liquido alla fine della prova è quasi arrivato

alla sommità del letto, anche per il fenomeno di contrazione indicato in precedenza, e quindi con il porta-campioni utilizzato non è stato possibile procedere oltre nelle prove. Nel §A.3 sono elencati i risultati completi per quanto riguarda gli andamenti dell'angolo di contatto, del relativo coseno e i valori delle deviazioni standard.

5.3.2.5 Cellulosa microcristallina

Per la cellulosa microcristallina, gli andamenti della pressione dell'aria nel porta-campioni ottenuti utilizzando il volume d'aria grande sono mostrati nella Figura 5.23 seguente.

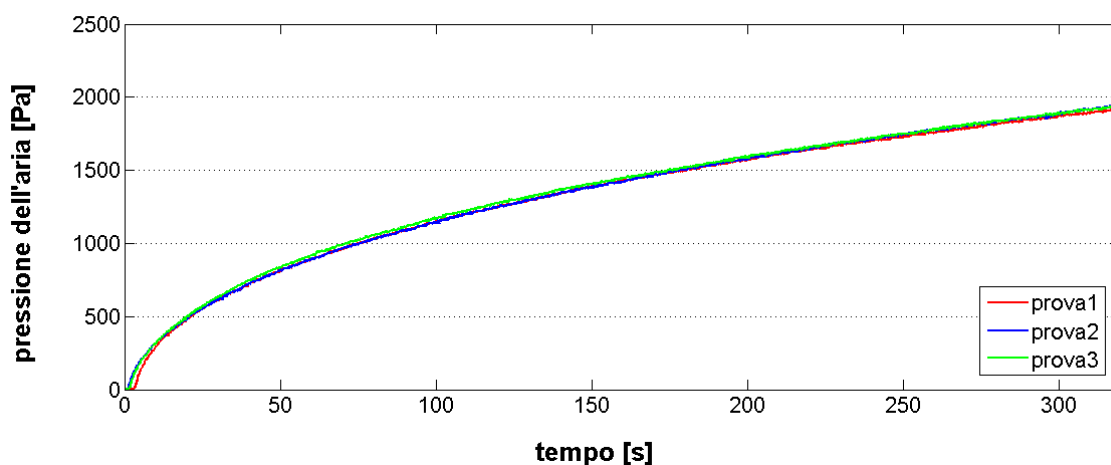


Figura 5.23 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria grande per la cellulosa microcristallina.

Tali andamenti sono molto ravvicinati e ciò causa deviazioni standard molto basse, per quanto riguarda l'analisi statistica dei dati. I risultati sono visualizzati nella Figura 5.24.

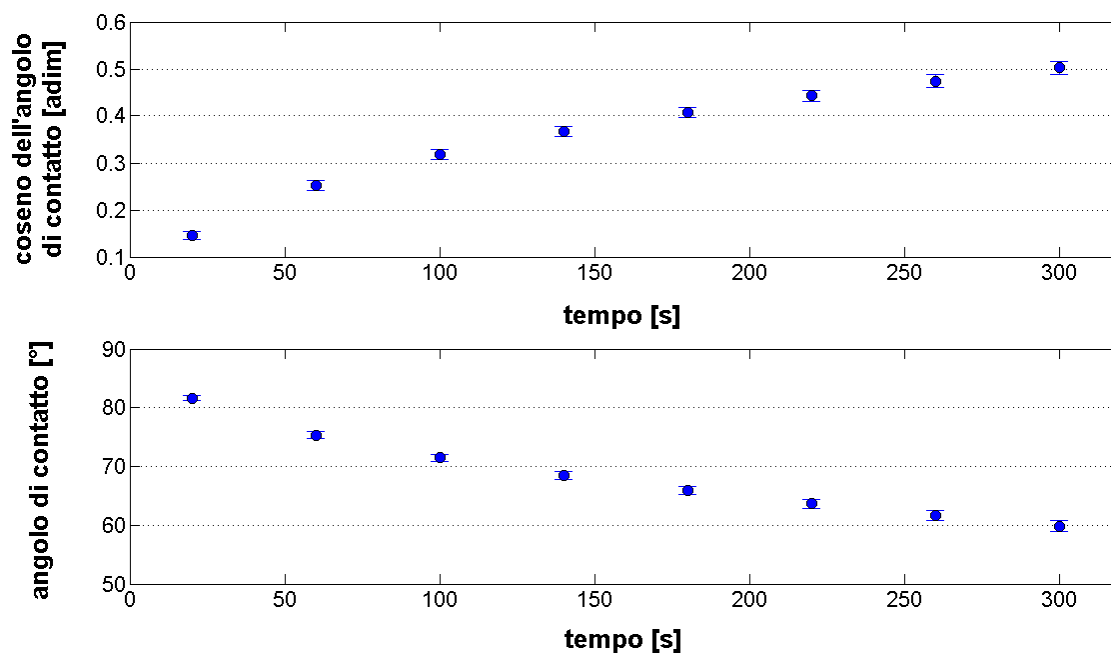


Figura 5.24 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo ottenuti con il metodo "integrale" per la cellulosa microcristallina.

La deviazione standard maggiore per quanto riguarda il coseno dell'angolo è di 0.014, mentre per l'angolo è di 0.91. L'angolo di contatto di avanzamento ottenuto è di circa 81° . Anche in questo caso, come per il lattosio monoidrato, il valore dell'angolo di contatto relativo a $t \approx 300$ s non è una stima sufficientemente accurata dell'angolo di contatto di equilibrio in quanto la pendenza dell'andamento della pressione dell'aria è ancora troppo elevata. Tuttavia non è stato possibile procedere oltre nelle prove poiché è stata raggiunta la sommità del letto di polvere. In Tabella 5.14 sono mostrati i valori della costante K ottenuti nelle prove con tale materiale.

Tabella 5.14 Valori della massa del porta-campioni prima e dopo la prova, pressione dell'aria alla fine della prova e valore della costante K , ottenuti per le tre prove con cellulosa microcristallina con volume d'aria grande.

Prove	w_0 [g]	w_f [g]	ΔP_f [Pa]	K [m/Pa]
Prova 1	5.74	10.73	2320	$2.20 \cdot 10^{-5}$
Prova 2	5.61	10.53	2237	$2.49 \cdot 10^{-5}$
Prova 3	5.66	10.62	1948	$2.60 \cdot 10^{-5}$

I risultati completi, relativi agli andamenti della Figura 5.24 sono mostrati in §A.3.

5.3.2.6 Carbonato di calcio farmaceutico

Le tre prove effettuate con il carbonato di calcio farmaceutico, con volume d'aria grande, presentano gli andamenti della pressione dell'aria nel porta-campioni mostrati in Figura 5.25.

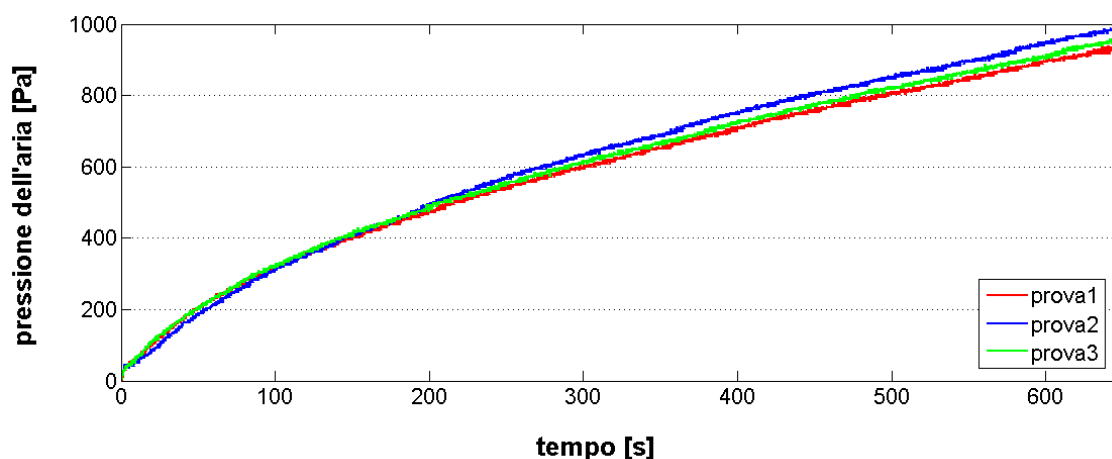


Figura 5.25 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria grande per il carbonato di calcio farmaceutico.

Anche per questo materiale, oltre al lattosio monoidrato, il numero di colpi utilizzato per l'impaccamento del letto è minore degli altri (20 colpi) per ridurre il fenomeno della

frattura del letto. Gli andamenti dell'angolo di contatto ottenuti, mostrati in Figura 5.26, risultano molto più regolari di quanto accada con il lattosio evidenziando il fatto che tale fenomeno è legato soprattutto alla rumorosità del segnale, che è meno evidente per il carbonato di calcio farmaceutico dato che i valori di pressione raggiunti sono più elevati.

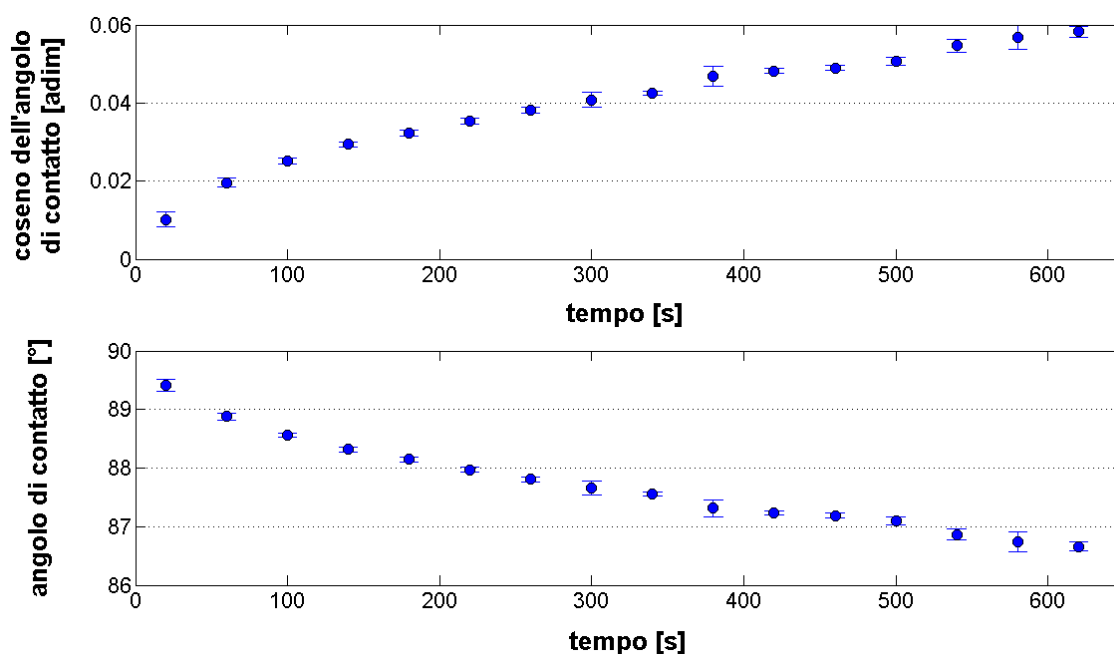


Figura 5.26 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo ottenuti con il metodo "integrale" per il carbonato di calcio farmaceutico.

Anche in questo caso il letto bagnato tende a subire una contrazione di volume, a causa dei ponti capillari tra le particelle, tuttavia il fenomeno è meno marcato di quanto accada per il lattosio. Quindi il calcolo dell'altezza del liquido mediante la misura della massa è abbastanza accurato. I valori della costante di proporzionalità altezza-pressione K ottenuti sono elencati nella Tabella 5.15.

Tabella 5.15 Valori della massa del porta-campioni prima e dopo la prova, pressione dell'aria alla fine della prova e valore della costante K , ottenuti per le tre prove con carbonato di calcio farmaceutico con volume d'aria grande.

Prove	w_0 [g]	w_f [g]	ΔP_f [Pa]	K [m/Pa]
Prova 1	6.30	8.68	940	$2.47 \cdot 10^{-5}$
Prova 2	6.67	9.09	1007	$2.34 \cdot 10^{-5}$
Prova 3	6.55	9.03	968	$2.50 \cdot 10^{-5}$

L'angolo di contatto di avanzamento per tale materiale risulta essere pari a circa 89° . Per quanto riguarda la stima dell'angolo di contatto di equilibrio, dato che la pendenza del profilo di pressione alla fine della prova, il valore finale di 86° non è abbastanza vicino a

tale angolo. I risultati completi relativi all'angolo di contatto ed alle deviazioni standard sono presenti in §A.3.

5.3.2.7 Polvere di caffè varietà "robusta"

Per la polvere di caffè varietà "robusta" sono state effettuate, come per gli altri materiali, tre prove per caratterizzare statisticamente i risultati ottenuti. Nella Figura 5.27 sono visualizzati gli andamenti della pressione dell'aria nel porta-campioni.

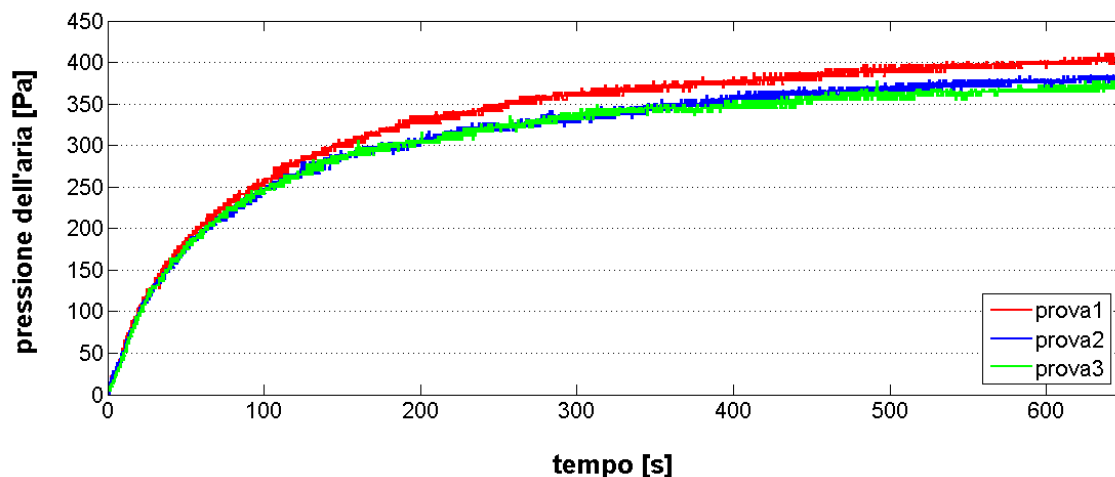


Figura 5.27 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria grande per la polvere di caffè varietà "robusta".

Questi andamenti, analizzati con il metodo "integrale", producono i profili di angolo di contatto, e relativo valore del coseno, nel tempo mostrati in Figura 5.28.

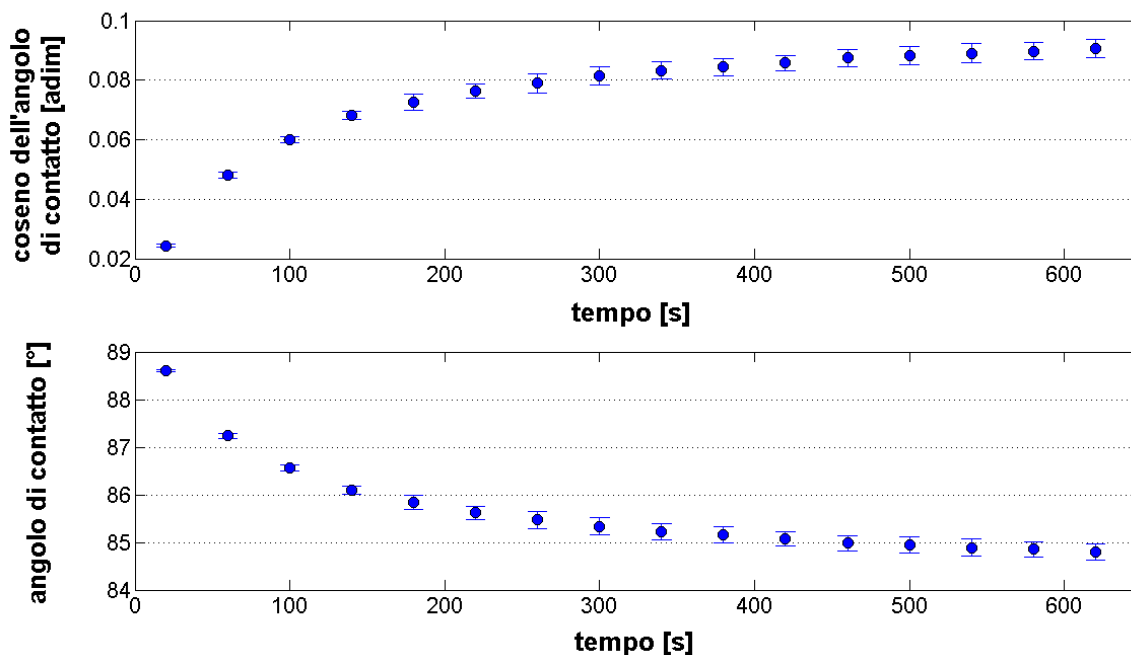


Figura 5.28 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo ottenuti con il metodo "integrale" per la polvere di caffè varietà "robusta".

L'angolo di contatto di avanzamento è di circa 89° , mentre quello statico può essere stimato molto vicino al valore di 85° . I valori di K ottenuti per le tre prove sono elencati in Tabella 5.16.

Tabella 5.16 Valori della massa del porta-campioni prima e dopo la prova, pressione dell'aria alla fine della prova e valore della costante K , ottenuti per le tre prove con polvere di caffè varietà "robusta".

Prove	w_0 [g]	w_f [g]	ΔP_f [Pa]	K [m/Pa]
Prova 1	6.10	7.10	407	$2.63 \cdot 10^{-5}$
Prova 2	6.06	7.03	384	$2.69 \cdot 10^{-5}$
Prova 3	6.19	7.21	373	$2.93 \cdot 10^{-5}$

I risultati completi relativi al metodo "integrale" per tale materiale sono presenti in §A.3.

5.3.2.8 Polvere di caffè varietà "arabica"

L'ultimo materiale analizzato con il metodo "integrale" è la polvere di caffè varietà "arabica". Gli andamenti di pressione dell'aria nel tempo ottenuti nelle prove effettuate sono presenti in Figura 5.29. Essendo questi molto vicini tra loro, evidenziano la buona ripetibilità nella preparazione del letto impaccato di polvere.

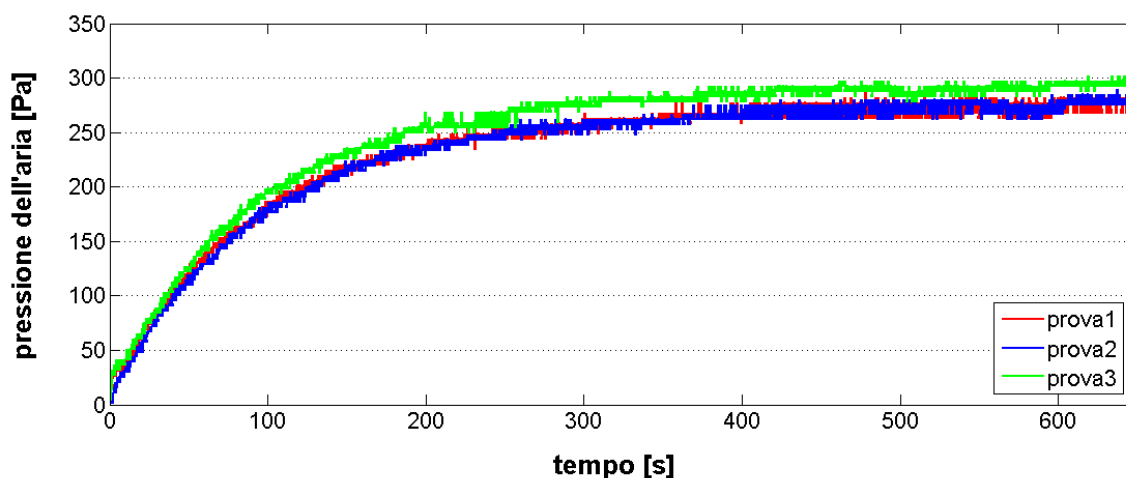


Figura 5.29 Andamenti della pressione dell'aria ottenuti nelle tre prove effettuate con volume d'aria grande per la polvere di caffè varietà "arabica".

I valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, in funzione del tempo ottenuti dall'analisi "integrale" sono visualizzati nella Figura 5.30.

L'angolo di contatto di avanzamento ottenuto è pari a circa 89° , mentre la stima dell'angolo di contatto di equilibrio è di circa 86.7° . La deviazione standard massima ottenuta per il coseno dell'angolo di contatto è di 0.002, mentre quella relativa all'angolo è di 0.11° .

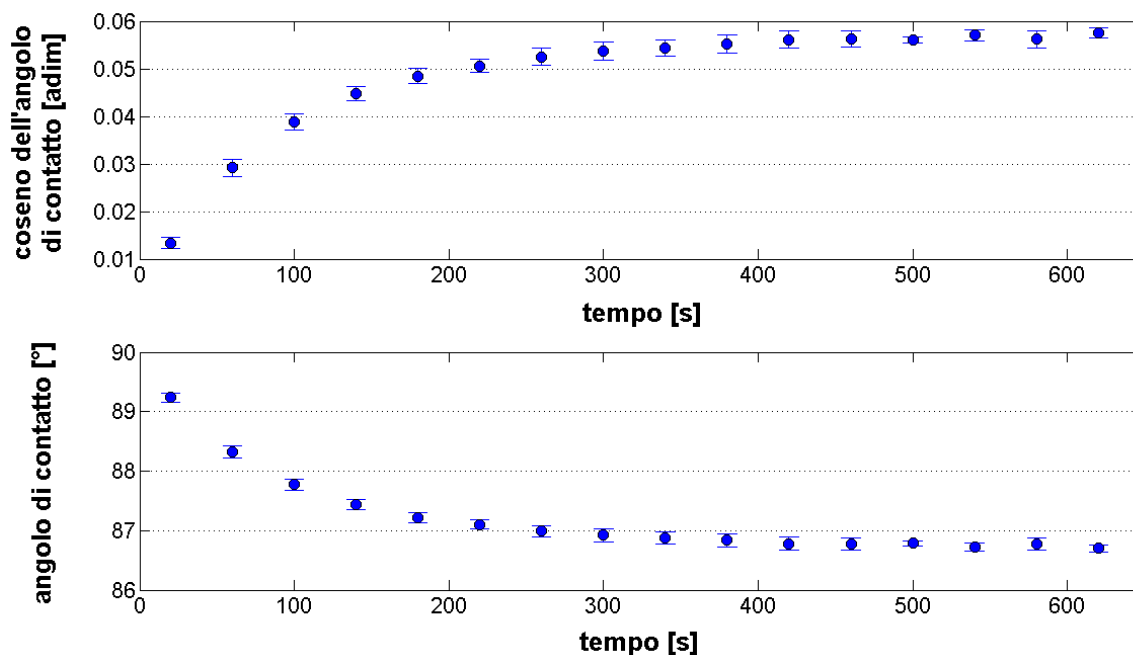


Figura 5.30 Valori dell'angolo di contatto, e del relativo coseno, nel tempo ottenuti con il metodo "integrale" per la polvere di caffè tipo "arabica".

Nella Tabella 5.17 sono elencati i valori della costante di proporzionalità altezza-pressione K relativa alle varie prove.

Tabella 5.17 Valori della massa del porta-campioni prima e dopo la prova, pressione dell'aria alla fine della prova e valore della costante K , ottenuti per le tre prove con polvere di caffè varietà "arabica".

Prove	w_0 [g]	w_f [g]	ΔP_f [Pa]	K [m/Pa]
Prova 1	5.73	6.67	282	$3.51 \cdot 10^{-5}$
Prova 2	5.78	6.59	276	$3.03 \cdot 10^{-5}$
Prova 3	5.80	6.63	297	$2.89 \cdot 10^{-5}$

I risultati completi relativi all'angolo di contatto ed ai valori delle deviazioni standard sono riportati in §A.3.

5.3.3 Valutazione dei risultati del "metodo integrale"

Nei paragrafi precedenti sono stati esposti i risultati relativi al metodo "integrale" applicato alle prove sperimentali con volume d'aria grande.

Tale metodo permette di analizzare gli andamenti della pressione dell'aria nel porta-campioni valutando il coseno dell'angolo di contatto. I valori ottenuti mostrano buona affidabilità e ripetibilità rispetto a quelli ottenuti con l'analisi differenziale. Questo perché il valore della costante di proporzionalità altezza-pressione K viene ottenuto mediante la misurazione della massa del liquido risalito alla fine della prova, dato che è stato visto al

§5.2.3 che il suo valore è pressoché costante. Il metodo "differenziale" invece ottiene il valore della costante K attraverso l'intercetta della retta di interpolazione, come esposto al §3.1.1. Il valore di quest'ultima è stato trovato essere troppo soggetto al tipo di analisi dei dati per limitare l'effetto del rumore del segnale (filtraggio o regressione di una funzione che segue il profilo di pressione). Inoltre tale analisi origina valori di K non costanti lungo durante la singola prova, e quindi non corretti.

I risultati ottenuti con il metodo "integrale", riassunti nella Tabella 5.18, mostrano che tutti i materiali gli angoli di contatto risultano essere compresi tra 0° e 90° . Peraltro, per materiali con angoli di contatto superiori a 90° , non si riuscirebbe ad osservare il fenomeno della risalita capillare in quanto la pressione capillare si oppone alla risalita stessa, dato che il coseno risulta essere negativo.

Tabella 5.18 Riassunto dei valori di angolo di contatto di avanzamento e stima dell'angolo di contatto di equilibrio ottenuti con il metodo "integrale" per i materiali analizzati.

Materiali	angolo di contatto di avanzamento [°]	stima dell'angolo di contatto di equilibrio [°]
Ballottini di vetro	83.86 ± 0.92	~ 78
Sabbia di fiume	74.25 ± 0.18	~ 56
Carbonato di calcio di cava	74.82 ± 0.62	~ 53
Lattosio monoidrato	87.76 ± 0.78	-
Cellulosa microcristallina	81.64 ± 0.47	-
Carbonato di calcio farmaceutico	89.42 ± 0.10	-
Polvere di caffè varietà "robusta"	88.61 ± 0.03	~ 85
Polvere di caffè varietà "arabica"	89.24 ± 0.07	~ 86.7

È stato visto che attraverso tale analisi è possibile ottenere l'andamento dell'angolo di contatto nel tempo da un valore massimo ad uno asintotico, evidenziando quindi la differenza esistente tra l'angolo di contatto di avanzamento e quello di equilibrio. In realtà non esiste un unico valore di angolo di contatto definibile come quello di avanzamento, poiché tutti i valori trovati si riferiscono ad una condizione di liquido in moto. La scelta fatta è quella di definire come angolo di contatto di avanzamento quello ottenuto dall'analisi relativa agli istanti iniziali (~20 s). Questo perché in letteratura si fa spesso riferimento all'angolo di contatto di avanzamento come quello ottenuto attraverso il metodo di Washburn (§1.2.2), nel quale il porta-campioni è aperto all'atmosfera. Quindi, nell'apparato utilizzato, la fase iniziale, in cui la pressione è ancora piuttosto bassa, è quella più simile alla condizione del metodo di Washburn.

Per quanto riguarda la possibilità di stimare l'angolo di contatto di equilibrio, non è stato possibile farlo per tutti i materiali. Questo perché con cellulosa microcristallina, lattosio monoidrato e carbonato di calcio farmaceutico la pendenza dell'andamento della

pressione dell'aria alla fine della prova risulta essere ancora piuttosto elevata, e di conseguenza il menisco del liquido risulta piuttosto deformato rispetto alla condizione di equilibrio. Inoltre per tali materiali non è stato possibile proseguire oltre nella prova poiché è stata raggiunta la sommità del letto di polvere. Peraltro, anche se il porta-campioni a disposizione fosse stato di dimensioni maggiori, la dinamica dell'andamento della pressione dell'aria fa presupporre che per raggiungere pendenze più basse siano necessari tempi molto lunghi. In questo caso ci sarebbe lo svantaggio di avere prove di durata molto lunga, cosa che si vuole evitare. Inoltre sarebbe stato in tal caso più conveniente l'utilizzo del metodo delle pressioni all'equilibrio.

Per verificare la stima dell'angolo di contatto di equilibrio ottenuta con il metodo "integrale" sono state eseguite delle prove con il metodo delle pressioni all'equilibrio con pallottini di vetro e sabbia di fiume. I risultati, presenti in Tabella 5.19, mostrano che i valori dell'angolo di contatto di equilibrio ottenuti con i due metodi sono piuttosto vicini, a conferma dell'affidabilità della stime effettuate con il metodo "integrale".

Tabella 5.19 Valori di angolo di contatto di equilibrio ottenuti con il metodo delle pressioni all'equilibrio per i pallottini di vetro e la sabbia di fiume.

Materiale	angolo di contatto di equilibrio [°]
Ballottini di vetro	77.00 ± 0.28
Sabbia di fiume	50.88 ± 0.51

Il metodo delle pressioni all'equilibrio è stato attuato utilizzando il volume d'aria grande, in quanto tale scelta permette di minimizzare la formazione di bolle d'aria, come visto in precedenza. Questo permette anche di ottenere profili di pressione molto ravvicinati tra loro, diversamente da quanto accadeva utilizzando il volume d'aria ridotto per cellulosa microcristallina e lattosio monoidrato.

In questo modo si ha anche che la quantità di liquido risalita è maggiore rispetto all'utilizzo del volume d'aria ridotto, in cui invece è estremamente bassa. Per questo motivo le altezze del liquido nel letto sono maggiori e per i materiali già citati non è possibile avvicinarsi sufficientemente alla condizione di equilibrio.

La tecnica di preparazione del letto utilizzata presenta una buona ripetibilità, in quanto tutti i profili ottenuti sono molto vicini tra loro. Gli andamenti più discordanti si hanno per il carbonato di calcio di cava. Ciò è da imputare alla fase di pre-saturazione delle particelle la quale è meno sistematica. Essa risulta però necessaria per non sovrapporre al fenomeno della risalita capillare quello della penetrazione del liquido bagnante nei pori delle particelle che si manifesta in profili di pressione dell'aria nel porta-campioni decrescenti, o pressoché costanti, nella fase intermedia.

Uno sviluppo che potrebbe essere apportato a questa tecnica riguarda l'ottenimento del raggio capillare effettivo mediante prove a battente di immersione diverso, analizzando in modo combinato le equazioni, come detto al §3.1.2. In alternativa è possibile svolgere, oltre ad una prova come quelle effettuate, anche una prova con una pressione aggiuntiva a favorire la risalita nel letto. Tuttavia quest'ultimo caso risulta di applicazione più complessa poiché la strumentazione deve essere modificata. Con queste due procedure si ottiene un sistema di due equazioni nelle incognite coseno dell'angolo di contatto e raggio capillare effettivo. Così facendo il valore del raggio capillare effettivo non sarebbe valutato a priori attraverso un modello, ma ottenuto direttamente dai risultati sperimentali.

Conclusioni

La caratterizzazione della bagnabilità di polveri alimentari e farmaceutiche influenza svariate applicazioni pratiche. Tra queste ad esempio la granulazione per quanto riguarda l'industria farmaceutica o la dissoluzione di granulati nella preparazione di bevande per quanto riguarda quella alimentare. In vari casi viene evidenziato il fatto che i risultati relativi alla bagnabilità ottenuti sono in accordo con l'angolo di contatto misurato mediante il metodo di Washburn. Questo metodo è di tipo dinamico e l'angolo di contatto ottenuto è definibile di avanzamento poiché si riferisce ad una condizione in cui il liquido è in moto. Quest'angolo è superiore a quello di equilibrio, valutabile in condizioni statiche, a causa della deformazione del menisco del liquido nella risalita capillare.

Con il metodo delle pressioni all'equilibrio, utilizzato da Doriget (2011), è possibile valutare l'angolo di contatto di equilibrio. La strumentazione è composta essenzialmente da un letto di materiale granulare inserito in un porta-campioni cilindrico a volume fissato, da un sensore di pressione comunicante con esso e da una piastra porta-liquido da laboratorio contenente il liquido di interesse. Quest'ultimo viene posto in contatto con il letto di polvere e la sua risalita provoca la compressione dell'aria intrappolata nel porta-campioni fino ad ottenere una condizione di equilibrio tra le forze di pressione coinvolte. Di conseguenza tale metodo permette di descrivere esclusivamente l'angolo di contatto di equilibrio, il quale non è da escludere possa essere di interesse pratico in altri tipi di applicazione rispetto a quelle descritte dall'angolo di contatto in condizioni dinamiche, come ad esempio la stima dei tempi di penetrazione di un liquido in un letto.

È stato inoltre osservato che i tempi necessari a raggiungere la condizione di equilibrio dipendono dalla tipologia di materiale utilizzato e in alcuni casi possono essere abbastanza lunghi (~40'-50'). Al contempo potrebbe non essere possibile raggiungere l'equilibrio se l'altezza del liquido eccede quella del letto di polvere. Per questo motivo è stato scelto di utilizzare altri due metodi, che permettono di ottenere informazioni sia sull'angolo di contatto di avanzamento che su quello di equilibrio, studiando tutto il profilo di aumento della pressione. Tali tecniche sono il metodo denominato "differenziale", elaborato da Wei Bigui *et al.*(2012), ed il metodo "integrale", messo a punto in questo studio di Tesi. Entrambi sono realizzabili con la stessa strumentazione del metodo delle pressioni all'equilibrio.

Per quanto emerso nello studio di Santato (2010) è stato ritenuto inadatto l'utilizzo di un liquido perfettamente bagnante per la definizione del raggio capillare effettivo, scelta che viene comunemente adottata in letteratura. È stato invece scelto di utilizzare un modello che descriva tale grandezza in base alle caratteristiche del letto ossia la porosità effettiva

secondo il modello elaborato da Hapgood *et al.* (2002) e il diametro medio di Sauter $d_{3,2}$ delle particelle.

Per quanto riguarda il metodo "differenziale", esso analizza il segnale di pressione restituito dal sensore con un tipo di analisi che volge il suo interesse sulla derivata della pressione del tempo. In base ai punti sperimentali si ottengono il valore della costante di proporzionalità tra l'altezza del liquido risalito nel letto e la pressione relativa dell'aria (K) ed il valore del coseno dell'angolo di contatto. È stato trovato che i risultati di tale metodo non sono abbastanza soddisfacenti in quanto il valore di K ottenuto non risulta essere costante lungo tutta la prova, come in realtà verificato. Inoltre il valore trovato dipende fortemente dal tipo di analisi effettuata per ridurre l'entità del rumore del segnale (filtraggio o regressione con una funzione), necessaria per il calcolo della derivata.

È stato verificato che il metodo "differenziale" non fornisce risultati soddisfacenti anche se viene utilizzato un volume d'aria grande, come indicato nell'articolo di Wei Bigui *et al.* (2012). Tuttavia tale configurazione permette di avere valori di pressione inferiori e quindi di minimizzare il fenomeno di formazione di bolle d'aria al fondo del porta-campioni che compromette l'affidabilità dei risultati.

Attraverso il metodo "integrale" è possibile ottenere il valore del coseno dell'angolo di contatto nel tempo, in base all'andamento della pressione dell'aria, valutando lo stesso bilancio di forze di pressione del metodo "differenziale", ma in forma integrata. Questo approccio fornisce meno informazioni in quanto è necessario conoscere a priori il valore di K , cosa peraltro non complessa, ma non risente molto dell'effetto della rumorosità del segnale, cosa che accade con il metodo precedente. Per questo motivo i risultati ottenuti con il metodo "integrale" sono stati ritenuti maggiormente affidabili.

In questo modo è stato possibile descrivere l'andamento dell'angolo di contatto nel tempo, il quale decresce da un valore massimo iniziale verso un valore asintotico, poiché il liquido rallenta la propria corsa ostacolato essenzialmente dall'aria che si comprime. Nella prima fase l'angolo di contatto è pari a quello di avanzamento, mentre se la risalita è abbastanza lenta l'angolo di contatto può ragionevolmente essere assunto pari a quello di equilibrio.

La tecnica messa a punto, permette quindi di ottenere entrambi i valori assumibili dall'angolo di contatto (equilibrio e avanzamento) ed è quindi in grado di fornire tutti i risultati che possono essere necessari per l'interesse pratico. Inoltre le prove sperimentali risultano essere di relativamente facile realizzazione, a basso costo e di durata non eccessiva, oltre che caratterizzate da una buona ripetibilità.

Un ulteriore sviluppo della tecnica sperimentale ideata riguarda la possibilità di valutare il raggio capillare effettivo accoppiando, a ciascuna delle prove effettuate, una prova con una pressione aggiuntiva a favorire la risalita del liquido, in modo tale da ottenere il valore di tale proprietà direttamente dai dati sperimentali e non attraverso un modello.

Appendice

A.1 *Function* Matlab utilizzate per il metodo “differenziale”

In questo paragrafo vengono elencate le *function* Matlab utilizzate per implementare l'analisi dei dati sperimentali con il metodo "differenziale". La *function* `andamento.m` permette di ottenere il segnale di pressione, espresso in pascal, a partire dal segnale di tensione in volt restituito dal sensore da 0-1 psi. Essa necessita in ingresso della variabile "data" ottenuta importando nel software il file di Excel contenente i risultati ottenuti dal sensore. Il segnale di tensione deve essere stato acquisito ogni 0.1 s e nei primi 60 s deve essere presente pressione relativa nulla (ossia il liquido non è in contatto con il fondo del porta-campioni). Il segnale di pressione viene salvato in un file di testo. Di seguito è mostrato il listato del programma.

```
function vett=andamento(data)
nomefile=input('Inserisci nome file: ');
file=fopen(nomefile,'w');
for i=1:size(data,1)
    vett(i)=data(i,3)-data(i,4);
end
dv0=mean(vett(1:600));
j=2;
fprintf(file,'%f\t %f\t %f\n',0.1,dv0,0.0);
for i=601:size(vett,2)
    if vett(i)>dv0
        fprintf(file,'%f\t %f\t %f\n',0.1*j,vett(i),(vett(i)-
dv0)*896.6);
        j=j+1;
    end
end
end
fclose(file)
```

La *function* `analisi7.m` permette il filtraggio dei dati in modo da cercare di minimizzare l'effetto della rumorosità del segnale sul calcolo delle derivate della pressione nel tempo. In ingresso è richiesta la variabile Matlab ottenuta caricando con il comando "load" il file di testo salvato con `andamento.m`. In uscita sono forniti il segnale di pressione filtrato (p), gli istanti di tempo relativi (t) ed i valori della pressione al quadrato (p_2). Di seguito è presente il listato della *function*.

```
function [p,t,p2]=analisi7(data)
s=size(data,1);
par=1000;
```

```

n=15; % valore dell'ampiezza della finestra del filtro
b=ones(1,n)/n;
p(1:par)=filtfilt(b,1,data(1:par,3)); % fase iniziale
n=30; % valore dell'ampiezza della finestra del filtro
b=ones(1,n)/n;
p(100:par)=filtfilt(b,1,data(100:par,3)); % fase intermedia
n=50; % valore dell'ampiezza della finestra del filtro
b=ones(1,n)/n;
p((par+1):s)=filtfilt(b,1,data((par+1):s,3)); % fase finale
t=data(:,1);
figure(1)
plot(data(:,1),data(:,3),'k');
hold on
plot(t,p,'r. ');
xlabel('tempo [s]');ylabel('\DeltaP [Pa]');
hold off
%
for i=1:s
    p2(i)=p(i)^2;
end
figure(2)
grid on
plot(t,p2)
xlabel('tempo [s]');ylabel('\DeltaP^2 [Pa^2]');

```

Infine `retta2.m` permette di analizzare i dati con il metodo "differenziale". In ingresso sono richiesti le variabili ottenute da `analisi7.m` (`p` e `t`). Si ottiene quindi l'andamento del reciproco della derivata della pressione relativa dell'aria nel tempo (\bar{y}) contro il rapporto tra quest'ultimo e la pressione relativa dell'aria stessa (\bar{x}). In tal modo si possono regredire i punti sperimentali ed ottenere la pendenza e l'intercetta necessarie al calcolo del coseno dell'angolo di contatto. La *function* è scritta di seguito.

```

function [x,y]=retta2(p,t)
% p=p';
% t=t';
n1=input('Estremo1: '); % primo estremo dati sperimentali (s)
n2=input('Estremo2: '); % secondo estremo dati sperimentali (s)
ext1=n1;
ext2=n2;
j=1;
for i=1:(size(p,2))
    if t(i)>=ext1 && t(i)<=ext2
        dp=p(i)-p(i-1);
        dt=t(i)-t(i-1);
        vp=dp/dt;
        pmean=(p(i)+p(i-1))/2;
        if dp>0

```

```

        y(j)=1/vp;
        x(j)=(1/vp)*(1/pmean);
        j=j+1;
    end
end
end
figure(3)
plot(x,y,'o');
xlabel('1/(v_\Delta_P*\Delta_P) [s/Pa^2]');ylabel('1/v_\Delta_P [s/Pa]');

```

I valori ottenuti da questa analisi, pendenza ed intercetta della retta di interpolazione, sono stati inseriti in un foglio di calcolo dove sono state implementate le equazioni (3.10) e (3.11) per il calcolo del coseno dell'angolo di contatto.

A.2 Function Matlab utilizzate per il metodo “integrale”

Il metodo "integrale" è stato implementato utilizzando il software Matlab. Mediante la *function* `andamento2.m` è stato convertito il segnale di tensione in volt ottenuto dal sensore da 0-10 inH₂O. In ingresso è richiesta la variabile "data" ottenuta importando nel software il file di Excel ottenuto salvando i dati della prova sperimentale. La *function*, il cui listato è mostrato di seguito, salva il segnale di pressione in un file di testo.

```

function vett=andamento2(data)
nomefile=input('Inserisci nome file: ');
file=fopen(nomefile,'w');
for i=1:size(data,1)
    vett(i)=data(i,3)-data(i,4);
end
dv0=mean(vett(1:600));
j=2;
fprintf(file,'%f\t %f\t %f\n',0.1,dv0,0.0);
for i=601:size(vett,2)
    if vett(i)>dv0
        fprintf(file,'%f\t %f\t %f\n',0.1*j,vett(i),(vett(i)-dv0)*484.7);
        j=j+1;
    end
end
fclose(file)

```

Il file di testo deve essere successivamente caricato attraverso il comando "load". In questo modo si ottiene una variabile Matlab. La *function* `integrando3.m` necessita in ingresso delle variabili Matlab, relative a tre prove dello stesso materiale, create come

detto in precedenza. In uscita la variabile `results` contiene i risultati del metodo “integrale” applicato a tali prove. Il listato della *function* è mostrato di seguito.

```
function results=integrando3(data1,data2,data3)
close all
[p1,t1]=analisi7(data1); % filtraggio prima prova
[p2,t2]=analisi7(data2); % filtraggio seconda prova
[p3,t3]=analisi7(data3); % filtraggio terza prova
close all
figure(1)
set(gca,'fontsize',16);
plot(data1(:,1),data1(:,3),'r','linewidth',2);
hold on
plot(data2(:,1),data2(:,3),'b','linewidth',2);
plot(data3(:,1),data3(:,3),'g','linewidth',2);
xlabel('tempo [s]','fontsize',20,'fontweight','bold');
ylabel('pressione                                dell''aria
[Pa]','fontsize',20,'fontweight','bold');
legend('prova1','prova2','prova3');
axis([0 max([max(t1) max(t2) max(t3)]) 0 max([max(p1) max(p2)
max(p3)+20])]);
% -----
gamma=7.28e-2; % tensione sup. liquido bagnante
ro=1000; % densità liquido bagnante
visc=1e-3; % viscosità liquido bagnante
tau=25/12; % tortuosità
g=9.81; % acc.gravità
eps=input('Porosità effettiva: ');
D32=input('Diametro Sauter: ');
reff=(D32/3)*(eps/(1-eps));
% Analisi 1^Prova -----
K1=input('\nInserire valore K: ');
T1=20:40:(size(p1,2)/10)-20;
DT=20;
for i=1:size(T1,2)
    ext2=(T1(i)+DT/2)*10;
    ext1=(T1(i)-DT/2)*10;
    area=trapz(t1(ext1:ext2),p1(ext1:ext2));
    A=(reff/(2*gamma*DT));
    B=4*visc*tau*(K1^2)*((p1(ext2)^2)-(p1(ext1)^2))/(eps*(reff^2));
    C=(1+ro*g*K1)*(area);
    cos1(i)=A*(B+C);
    thetal(i)=acos(cos1(i))*180/pi;
end
% Analisi 2^Prova -----
K2=input('\nInserire valore K: ');
T2=20:40:(size(p2,2)/10)-20;
DT=20;
```

```

for i=1:size(T2,2)
    ext2=(T2(i)+DT/2)*10;
    ext1=(T2(i)-DT/2)*10;
    area=trapz(t2(ext1:ext2),p2(ext1:ext2));
    A=(reff/(2*gamma*DT));
    B=4*visc*tau*(K2^2)*((p2(ext2)^2)-(p2(ext1)^2))/(eps*(reff^2));
    C=(1+ro*g*K2)*(area);
    cos2(i)=A*(B+C);
    theta2(i)=acos(cos2(i))*180/pi;
end
% Analisi 3^Prova -----
K3=input('\nInserire valore K: ');
T3=20:40:((size(p3,2)/10)-20);
DT=20;
for i=1:size(T3,2)
    ext2=(T3(i)+DT/2)*10;
    ext1=(T3(i)-DT/2)*10;
    area=trapz(t3(ext1:ext2),p3(ext1:ext2));
    A=(reff/(2*gamma*DT));
    B=4*visc*tau*(K3^2)*((p3(ext2)^2)-(p3(ext1)^2))/(eps*(reff^2));
    C=(1+ro*g*K3)*(area);
    cos3(i)=A*(B+C);
    theta3(i)=acos(cos3(i))*180/pi;
end
% Calcolo medie e deviazioni standard
s=min([size(T1,2) size(T2,2) size(T3,2)]);
for i=1:s
    T_m(i)=mean([T1(i) T2(i) T3(i)]);
    cos_m(i)=mean([cos1(i) cos2(i) cos3(i)]);
    theta_m(i)=mean([theta1(i) theta2(i) theta3(i)]);
    dev_cos(i)=std([cos1(i) cos2(i) cos3(i)]);
    dev_theta(i)=std([theta1(i) theta2(i) theta3(i)]);
end
fprintf('\n-----
-----');
fprintf('\n MEDIE E DEVIAZIONI STANDARD: '),
fprintf('\n-----
-----');
fprintf('\n
tempo
[s]\t\t\cos(theta) [adim]\tdev.cos [adim]\ttheta[°]\tdev.theta[°]');
fprintf('\n-----');
results=[T_m' cos_m' dev_cos' theta_m' dev_theta'];
for i=1:s
    fprintf('\n
%.3f\t\t%.3f\t\t%.3f\t\t%.3f\t\t%.3f\t\t%.3f', T_m(i),
cos_m(i), dev_cos(i), theta_m(i), dev_theta(i));
end
fprintf('\n-----\n');
figure(2)

```

```

subplot(2,1,1);
set(gca,'fontsize',16);
errorbar(T_m,cos_m,dev_cos,'ob','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','b','markersize',8);
xlabel('tempo [s]','fontsize',20,'fontweight','bold');ylabel('coseno dell''angolo di contatto [adim]','fontsize',20,'fontweight','bold');
subplot(2,1,2);
set(gca,'fontsize',16);
errorbar(T_m,theta_m,dev_theta,'ob','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','b','markersize',8);
xlabel('tempo [s]','fontsize',20,'fontweight','bold');ylabel('angolo di contatto [°]','fontsize',20,'fontweight','bold');

```

Anche in questo caso, prima di procedere con l'analisi vera e propria, sono stati filtrati con la *function* `analisi7.m` mostrata al §A.1 precedente.

A.3 Risultati completi del metodo "integrale"

In questo paragrafo sono elencate le tabelle relative ai risultati completi ottenuti con il metodo "integrale" in base agli andamenti della pressione dell'aria nel porta-campioni nelle prove con volume d'aria grande riportati al §5.3.2.

Tabella A.1 Risultati completi relativi alle prove effettuate con i ballottini di vetro (si veda §5.3.2.1).

<i>Ballottini di vetro - Risultati metodo integrale</i>				
tempo [s]	$\cos\theta$ [adim]	dev.std. ($\cos\theta$) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
20	0.107	0.016	83.86	0.92
60	0.143	0.012	81.79	0.69
100	0.158	0.010	80.94	0.58
140	0.167	0.010	80.41	0.56
180	0.174	0.010	79.97	0.60
220	0.180	0.009	79.62	0.53
260	0.184	0.009	79.37	0.53
300	0.188	0.009	79.17	0.51
340	0.191	0.007	78.98	0.42
380	0.194	0.006	78.83	0.36
420	0.197	0.006	78.66	0.33
460	0.200	0.005	78.48	0.29
500	0.201	0.005	78.43	0.31
540	0.203	0.003	78.31	0.20
580	0.204	0.004	78.23	0.21
620	0.206	0.003	78.12	0.17

Tabella A.2 Risultati completi relativi alle prove effettuate con la sabbia di fiume (si veda §5.3.2.2).

<i>Sabbia di fiume - Risultati metodo integrale</i>				
tempo [s]	cosθ [adim]	dev.std. (cosθ) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
20	0.272	0.003	74.25	0.18
60	0.378	0.012	67.78	0.77
100	0.422	0.017	65.02	1.04
140	0.453	0.012	63.07	0.77
180	0.474	0.008	61.71	0.55
220	0.491	0.006	60.61	0.37
260	0.504	0.005	59.73	0.36
300	0.515	0.008	59.03	0.53
340	0.521	0.008	58.60	0.52
380	0.531	0.008	57.96	0.55
420	0.536	0.011	57.61	0.73
460	0.541	0.008	57.25	0.53
500	0.546	0.009	56.94	0.63
540	0.551	0.009	56.55	0.58
580	0.554	0.009	56.37	0.59
620	0.559	0.009	56.02	0.62

Tabella A.3 Risultati completi relativi alle prove effettuate con il carbonato di calcio di cava (si veda §5.3.2.3).

<i>Carbonato di calcio di cava - Risultati metodo integrale</i>				
tempo [s]	cosθ [adim]	dev.std. (cosθ) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
20	0.262	0.011	74.82	0.62
60	0.425	0.029	64.82	1.81
100	0.472	0.036	61.84	2.35
140	0.496	0.043	60.27	2.81
180	0.510	0.048	59.29	3.15
220	0.521	0.052	58.53	3.48
260	0.533	0.053	57.75	3.55
300	0.542	0.055	57.13	3.75
340	0.550	0.058	56.61	3.93
380	0.557	0.058	56.07	3.96
420	0.566	0.060	55.43	4.14
460	0.574	0.059	54.90	4.08
500	0.580	0.058	54.52	4.07
540	0.584	0.059	54.22	4.11
580	0.593	0.059	53.57	4.19
620	0.599	0.059	53.09	4.18

Tabella A.4 Risultati completi relativi alle prove effettuate con il lattosio monoidrato con valutazione di K mediante calcolo dell'altezza del liquido basato sulla massa (si veda §5.3.2.4).

<i>Lattosio monoidrato - Risultati metodo integrale (K basato sulla massa)</i>				
tempo	$\cos\theta$	dev.std. ($\cos\theta$)	θ	dev.std. (θ)
[s]	[adim]	[adim]	[°]	[°]
20	0.013	0.004	89.28	0.22
60	0.020	0.002	88.85	0.13
100	0.027	0.003	88.45	0.15
140	0.029	0.005	88.34	0.27
180	0.032	0.008	88.17	0.47
220	0.033	0.002	88.10	0.14
260	0.030	0.001	88.30	0.05
300	0.030	0.001	88.26	0.08
340	0.034	0.009	88.03	0.50
380	0.035	0.004	87.99	0.24
420	0.031	0.005	88.25	0.27
460	0.033	0.002	88.10	0.13
500	0.033	0.000	88.12	0.01
540	0.035	0.008	87.98	0.48
580	0.038	0.004	87.83	0.24
620	0.039	0.006	87.75	0.34

Tabella A.5 Risultati completi relativi alle prove effettuate il lattosio monoidrato con valutazione di K mediante calcolo dell'altezza del liquido con calibro (si veda §5.3.2.4).

<i>Lattosio monoidrato - Risultati metodo integrale (K basato sull'altezza)</i>				
tempo	$\cos\theta$	dev.std. ($\cos\theta$)	θ	dev.std. (θ)
[s]	[adim]	[adim]	[°]	[°]
20	0.039	0.014	87.76	0.78
60	0.058	0.007	86.65	0.38
100	0.079	0.012	85.48	0.68
140	0.082	0.019	85.32	1.07
180	0.088	0.032	84.93	1.82
220	0.088	0.010	84.93	0.57
260	0.073	0.004	85.84	0.25
300	0.073	0.005	85.80	0.30
340	0.084	0.030	85.16	1.71
380	0.085	0.013	85.13	0.77
420	0.067	0.017	86.17	0.99
460	0.074	0.007	85.75	0.39
500	0.072	0.002	85.90	0.09
540	0.077	0.029	85.56	1.66
580	0.086	0.014	85.04	0.79
620	0.089	0.020	84.90	1.13

Tabella A.6 Risultati completi relativi alle prove effettuate con la cellulosa microcristallina (si veda §5.3.2.5).

<i>Cellulosa microcristallina - Risultati metodo integrale</i>				
tempo [s]	cosθ [adim]	dev.std. (cosθ) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
20	0.145	0.008	81.64	0.47
60	0.253	0.011	75.34	0.64
100	0.318	0.011	71.45	0.67
140	0.367	0.011	68.45	0.67
180	0.407	0.011	65.97	0.71
220	0.443	0.012	63.69	0.77
260	0.474	0.013	61.71	0.87
300	0.502	0.014	59.85	0.91

Tabella A.7 Risultati completi relativi alle prove effettuate con il carbonato di calcio farmaceutico (si veda §5.3.2.6).

<i>Carbonato di calcio farmaceutico - Risultati metodo integrale</i>				
tempo [s]	cosθ [adim]	dev.std. (cosθ) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
20	0.010	0.002	89.42	0.10
60	0.020	0.001	88.88	0.07
100	0.025	0.001	88.56	0.04
140	0.029	0.001	88.32	0.04
180	0.032	0.001	88.15	0.05
220	0.035	0.001	87.97	0.04
260	0.038	0.001	87.81	0.04
300	0.041	0.002	87.66	0.12
340	0.043	0.001	87.56	0.03
380	0.047	0.003	87.31	0.15
420	0.048	0.001	87.24	0.03
460	0.049	0.001	87.19	0.04
500	0.051	0.001	87.10	0.07
540	0.055	0.002	86.87	0.09
580	0.057	0.003	86.74	0.17
620	0.058	0.001	86.66	0.08

Tabella A.8 Risultati completi relativi alle prove effettuate con polvere di caffè varietà "robusta" (si veda §5.3.2.7).

<i>Polvere di caffè varietà "robusta" - Risultati metodo integrale</i>				
tempo [s]	cosθ [adim]	dev.std. (cosθ) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
20	0.024	0.001	88.61	0.03
60	0.048	0.001	87.24	0.05
100	0.060	0.001	86.56	0.06
140	0.068	0.001	86.09	0.09
180	0.073	0.003	85.84	0.15
220	0.076	0.002	85.62	0.13
260	0.079	0.003	85.47	0.18
300	0.081	0.003	85.34	0.18
340	0.083	0.003	85.22	0.16
380	0.084	0.003	85.16	0.17
420	0.086	0.003	85.08	0.15
460	0.087	0.003	84.98	0.16
500	0.088	0.003	84.95	0.18
540	0.089	0.003	84.89	0.19
580	0.090	0.003	84.85	0.17
620	0.091	0.003	84.80	0.17

Tabella A.9 Risultati completi relativi alle prove effettuate con la polvere di caffè varietà "arabica" (si veda §5.3.2.8).

<i>Polvere di caffè varietà "arabica" - Risultati metodo integrale</i>				
tempo [s]	cosθ [adim]	dev.std. (cosθ) [adim]	θ [°]	dev.std. (θ) [°]
20	0.013	0.001	89.24	0.07
60	0.029	0.002	88.33	0.10
100	0.039	0.002	87.78	0.09
140	0.045	0.002	87.43	0.09
180	0.048	0.002	87.22	0.09
220	0.051	0.001	87.10	0.08
260	0.053	0.002	86.99	0.10
300	0.054	0.002	86.92	0.11
340	0.054	0.002	86.88	0.10
380	0.055	0.002	86.84	0.11
420	0.056	0.002	86.78	0.11
460	0.056	0.002	86.77	0.10
500	0.056	0.001	86.78	0.04
540	0.057	0.001	86.73	0.07
580	0.056	0.002	86.78	0.11
620	0.058	0.001	86.70	0.06

Nomenclatura

W_a	= lavoro di adesione su unità di superficie [J/m^2]
W_i	= lavoro di immersione su unità di superficie [J/m^2]
W_a	= lavoro di spandimento su unità di superficie [J/m^2]
S	= parametro di diffusione [J/m^2]
H	= altezza della goccia di liquido [m]
g	= accelerazione di gravità [m/s^2]
r_c	= raggio del tubo capillare [m]
l	= lunghezza percorsa dal liquido [m]
h	= altezza del liquido nel letto [m]
t	= tempo [s]
b	= battente di immersione [m]
R_{eff}	= raggio capillare effettivo [m]
p_v	= tensione di vapore [Pa]
$p_v^{eq.}$	= tensione di vapore all'equilibrio [Pa]
R	= costante universale dei gas [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
T	= temperatura assoluta [K]
I_1	= potenziale di ionizzazione del liquido 1 [V]
r_{11}	= distanza intermolecolare relativa al liquido 1 [m]
N_1	= numero di elementi di volume di fase 1 per unità di volume [m^{-3}]
W_{SL}^{nd}	= contributo della componente non dispersiva alle forze di attrazione tra la fase solida e la fase liquida [J/m^2]
D	= diametro della sezione del porta-campioni [m]
$h_L^{eq.}$	= altezza del liquido risalito nel letto di polvere all'equilibrio [m]
w_L	= massa del liquido risalito nel letto di polvere [kg]
a	= superficie specifica su unità di volume di letto [m^{-1}]
a_S	= superficie specifica su unità di volume di particelle [m^{-1}]
d	= diametro di una sfera [m]
$d_{3,2} (d_{SV})$	= diametro di Sauter (sfera con superficie specifica pari a quella media della distribuzione granulometrica) [m]
r	= coordinata radiale relativa al porta-campioni cilindrico [m]
R_{pc}	= raggio relativo alla sezione del porta-campioni [m]
d_P	= diametro medio delle particelle [m]
V_i	= volume relativo all'intervallo dimensionale i-esimo della distribuzione granulometrica [m^3]

N_i	= numero di particelle nell'intervallo dimensionale i-esimo della distribuzione granulometrica [adim]
x_i	= dimensione caratteristica delle particelle appartenenti all'intervallo dimensionale i-esimo della distribuzione granulometrica [m]
$k_{V,i}$	= fattore di forma che lega la dimensione caratteristica delle particelle (x_i) al loro volume [adim]
$f_{V,i}$	= frazione volumetrica dell'i-esimo intervallo dimensionale [adim]
$f_{N,i}$	= frazione numerale dell'i-esimo intervallo dimensionale [adim]
f_i	= frazione generica dell'i-esimo intervallo dimensionale [adim]
$d_{4,3} (d_V)$	= diametro della sfera con volume pari a quello medio della distribuzione granulometrica [m]
$d_{2,1}$	= diametro della sfera con rapporto area proiettata su perimetro pari a quello medio della distribuzione granulometrica [m]
d_S	= diametro della sfera con superficie pari a quella media della distribuzione granulometrica [m]
R_S	= raggio statico [m]
R_D	= raggio dinamico [m]
v_P	= derivata nel tempo della pressione dell'aria nel porta-campioni [Pa/s]
m	= pendenza della retta di interpolazione [Pa]
q	= intercetta della retta di interpolazione [s/Pa]
K	= costante di proporzionalità altezza-pressione [m/Pa]
$m_{P/V}$	= pendenza della retta di taratura dei sensori di pressione [Pa/V]
w_0	= massa del porta-campioni contenente il letto di polvere prima della prova [g]
w_f	= massa del porta-campioni contenente il letto di polvere alla fine della prova [g]
h_f	= altezza del liquido nel letto misurata con il calibro alla fine della prova [cm]

Lettere greche

γ_{LV}	= tensione superficiale liquido-vapore [J/m^2]
θ	= angolo di contatto [$^\circ$]
γ_{SV}	= tensione superficiale solido-vapore [J/m^2]
γ_{SL}	= tensione superficiale solido-liquido [J/m^2]
ε	= porosità o frazione di vuoto [adim]
ρ_L	= densità del liquido bagnante [kg/m^3]
η	= viscosità del liquido bagnante [Pa·s]
γ_S	= tensione superficiale solido-vuoto [J/m^2]

π_{SV}	= pressione di condensazione di equilibrio [J/m ²]
Γ	= concentrazione superficiale di adsorbimento del vapore [mol/m ²]
γ_{LV}^d	= componente dispersiva della tensione superficiale liquido-vapore [J/m ²]
γ_{LV}^{nd}	= componente non dispersiva della tensione superficiale liquido - vapore [J/m ²]
γ_{12}	= tensione superficiale relativa alla superficie di separazione tra fase 1 e 2 [J/m ²]
α_1	= polarizzabilità del liquido 1 [C·m ² ·V ⁻¹]
μ_{11}	= potenziale di interazione relativo al liquido 1 [J/m ²]
Σ_{12}^d	= componente dispersiva della tensione superficiale relativa alle fasi 1 e 2 [J/m ²]
ρ_b	= densità di <i>bulk</i> del letto di polvere [kg/m ³]
ρ_s	= densità intrinseca del solido [kg/m ³]
ϵ_{max}	= porosità relativa al massimo impaccamento del letto di polvere [adim]
ρ_{max}	= densità massima del letto impaccato di polvere [kg/m ³]
ρ_{tap}	= densità battuta del letto impaccato di polvere [kg/m ³]
ρ_{disp}	= densità dispersa del letto impaccato di polvere [kg/m ³]
$\epsilon_{macrovuoti}$	= porosità relativa ai macrovuoti secondo Hapgood <i>et al.</i> (2002) [adim]
ϵ_{eff}	= porosità effettiva secondo Hapgood <i>et al.</i> (2002) [adim]
$\epsilon_{stagnante}$	= porosità che non contribuisce alla risalita capillare secondo Kusik e Happel (1962) [adim]
φ_s	= sfericità [adim]
τ	= tortuosità [adim]
$\Delta P_{capillare}$	= pressione capillare [Pa]
ΔP	= differenza di pressione tra i due capi del capillare [Pa]
$\Delta P_{idrostatica}$	= pressione idrostatica [Pa]
ΔG	= variazione di energia libera di Gibbs [J/m ²]
ΔG_i	= variazione di energia libera di Gibbs associata all'immersione [J/m ²]
ΔH_i	= variazione di entalpia associata all'immersione [J/m ²]
$\Delta P_{battente}$	= pressione relativa al battente di immersione [Pa]
ΔP_{aria}	= pressione relativa dell'aria nel porta-campioni [Pa]
ΔP_f	= pressione relativa dell'aria nel porta-campioni alla fine della prova [Pa]

Acronimi

IDA	= <i>Increasing Drawing Area</i>
CDA	= <i>Constant Drawing Area</i>
DDA	= <i>Decreasing Drawing Area</i>
PSD	= <i>Particle Size Distribution</i>

Riferimenti bibliografici

- Antonow G.J. (1907). Chem. Phys. **5**, 372.
- Berthelot D. (1898). Compt. Rend. **126**, 1857.
- Bird R.B., Stewart W.E. e Lightfoot E.N. (2005). *Fenomeni di trasporto*. Casa editrice Ambrosiana, Milano (Italia), p.196.
- Dorighet F. (2011). Implementazione di un metodo per la determinazione di angoli di contatto mediante risalita capillare in letti impaccati. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DIPIC, Università di Padova.
- Forny L., Marabi A., Palzer S. (2011). Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. *Powder Technology*, **206**, 72-78.
- Fowkes F.M. (1963). Additivity of the intermolecular forces at interfaces. *Journal of Physical Chemistry*, **67**, 2538-2541.
- Fowkes F.M. (1964). Attractive forces at interfaces. *Industrial Engineering chemistry*, **56**, 40-52.
- Galet L., Patry S., Doods J. (2010). 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*, **364**, 470-475.
- Gray W.A. (1968). *The packing of solids particles*. Chapman and Hall LTD, London.
- Hapgood K.P., Litster J.D., Biggs S.R., Howes T. (2002). Drop penetration into Porous Powder Beds. *Journal of Colloid and Interface Science*, **253**, 353-366.
- Harkins W.D. (1952). *Physical Chemistry of Surface Films*. Reinhold Pub., New York (U.S.A.).
- Hilpert M., Ben-David A. (2009). Infiltration of liquid droplets into porous media: effects of dynamic contact angle and contact angle hysteresis. *International Journal of Multiphase Flow*, **35**, 205-218.
- Iveson S.M., Holt S., Biggs S. (1999). Contact angle measurements of iron ore powders. *Colloids and Surface*, **166**, 203-214.
- Kossen N.W.F., Heertjes P.M. (1964). The determination of the contact angle for system with a powder. *Chemical Engineering Science*, **30**, 593-599.
- Kusik C.L., Happel J. (1962). Boundary Layer Mass Transport with Eterogeneous Catalysis. *I & EC Fundamentals*, **1**, 163-172.
- Lazghab M., K. Saleh, I. Pezron, P.Guigon e L. Komunjer (2005). Wettability assessment of finely divided solids. *Powder technology*, **157**, 79-91.
- Rhodes M. (1998). *Introduction to Particle Technology*. Wiley, New York (U.S.A.).

- Santato R. (2010). Studio sperimentale della bagnabilità di polveri minerali e metalliche con il metodo di Washburn. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DIPIC, Università di Padova.
- Santomaso A., Lazzaro P., Canu P. (2003). Powder flowability and density ratios: the impact of granules packing. *Chemical Engineering Science*, **58**, 2857-2874.
- Siebold A., Walliser A., Nardin M., Oppliger M., Schultz J. (1997). Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particle Surface. *Journal of Colloid and Interface Surface*, **186**, 60-70.
- Siebold A., Nardin M., Schultz J., Walliser A., Oppliger M. (2000). Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. *Colloids and Surface*, **161**, 81-87.
- Tampy G.T., Chen W.J., Prudich M.E., Savage R.L. (1988). Wettability Measurements of Coal Using a Modified Washburn Technique. *Energy & Fuels*, **2**, 782-786.
- Vortmeyer D., Schuster J. (1983). Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method. *Chemical Engineering Science*, **38**, 1691-1699.
- Wei Bigui, Chang Qing, Yan Caiyun (2012). Wettability determined by capillary rise with pressure increase and hydrostatic effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, **376**, 307-311.

Ringraziamenti

Per concludere la scrittura di questa Tesi vorrei ringraziare tutte le persone, parenti e amici, che mi hanno sostenuto nel mio percorso universitario. In particolare un ringraziamento al Prof. Santomaso, per la sua competenza, gentilezza e simpatia con le quali ha saputo consigliarmi in questi sei mesi.

Infine il ringraziamento più grande va ai miei genitori dato che senza il loro immenso supporto questo non sarebbe stato possibile.

Andrea