

PRINCIPI DI REOLOGIA

La reologia è la disciplina che **studia lo scorrimento e la deformazione dei materiali** in seguito all'azione di una forza ed in relazione a:

- L'intensità della forza;
- La durata di applicazione della forza;
- La velocità di applicazione della forza.

Il parola reologia è stata coniata da Eugene C. **Bingham** nel 1920 grazie ad un suggerimento del collega Markus **Reiner**, per sostituire il termine in voga in quel periodo di meccanica dei sistemi continui. Il professor Bingham credeva che tale terminologia non avrebbe aiutato i ricercatori di settori chimico-biologici ad avvicinarsi a tale disciplina.

La parola reologia fu ispirata dall'aforisma di Simplicio panta rei “tutto scorre”.

Tutti noi abbiamo avuto che fare inconsapevolmente con la reologia, perlomeno a livello di percezione. Infatti, quando veniamo in contatto con qualsiasi prodotto lo definiamo viscoso, cremoso, colloso, gelatinoso, gommoso, appiccicoso, rigido, flessibile, elastico ecc. Diamo quindi un giudizio, seppur in maniera empirica, di natura reologica.

Molti prodotti che ci circondano devono possedere specifiche proprietà reologiche per poter svolgere la loro azione in maniera ottimale, ad es:

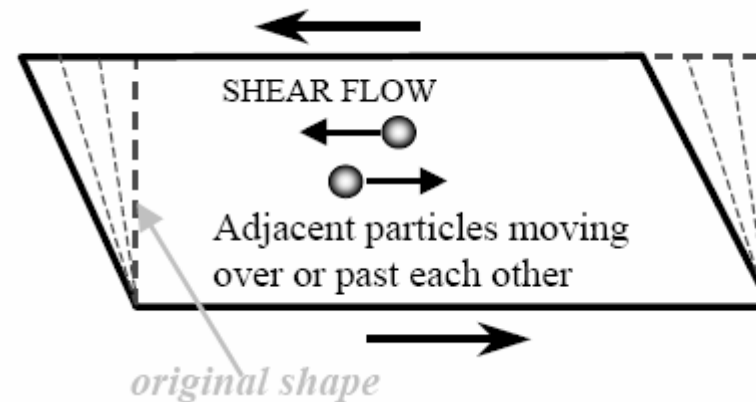
- Lo shampoo deve essere leggermente viscoso per poter essere versato nelle mani e poi in testa, senza scorrere via appena versato.
- Il dentifricio deve essere abbastanza viscoso da rimanere sullo spazzolino e non “affondare” tra le spazzole, ma deve anche essere abbastanza scorrevole da fuoriuscire dal tubetto in seguito all’applicazione di una minima pressione.
- Nelle penne a sfera l’inchiostro deve essere abbastanza liquido da poter essere applicato dalla sfera ma non troppo da scorrere sul foglio.

DEFINIZIONI

Prima di tutto è bene definire alcune parametri fondamentali.

La reologia applicata ai **sistemi liquidi o semisolidi** studia essenzialmente il **flusso**, mentre quella applicata ai **sistemi solidi** (ed a semisolidi molto consistenti) si occupa della **deformazione**.

Il **flusso** è lo scorrimento di un materiale in cui gli elementi adiacenti che lo costituiscono si muovono in maniera relativa gli uni agli altri. Se tali elementi si muovono uno dietro l'altro o uno su l'altro, si parla di flusso di taglio (**shear flow**).



la **deformazione** di un corpo continuo è un qualsiasi cambiamento della configurazione geometrica del corpo che porta ad una variazione della sua forma o delle sue dimensioni in seguito all'applicazione di una sollecitazione.

In reologia la deformazione è chiamata **strain** ed è definita dal simbolo ϵ (in genere per deformazioni tensili o in compressione) o γ (per deformazioni di taglio).

La strain è calcolato come la variazione delle dimensioni del campione (ΔY) diviso le dimensioni originali (Y):

$$\epsilon = \frac{\Delta Y}{Y}$$

Lo strain è quindi un valore adimensionale. A volte viene moltiplicato per cento, ottenendo lo strain %.

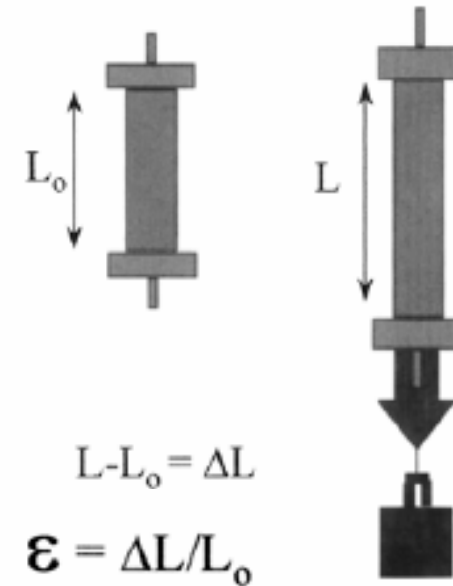
Lo strain così calcolato è definito strain ingegneristico (**engineering strain**) e costituisce quello normalmente utilizzato. Esistono comunque molti altri modi per calcolare la deformazione:

Cauchy or Engineering Strain	$\epsilon = \Delta L/L_0$	Kirchhoff Strain	$\epsilon = 1/2 \{ (L/L_0)^2 - 1 \}$
Hencky or True Strain	$\epsilon = \ln (\Delta L/L_0)$	Murnaghan Strain	$\epsilon = 1/2 \{ 1 - (L_0/L)^2 \}$
Kinetic Theory of Rubber Strain	$\epsilon = 1/3 \{ L/L_0 - (L_0/L)^2 \}$		

Nello specifico, i due tipi di deformazioni osservabili sono:

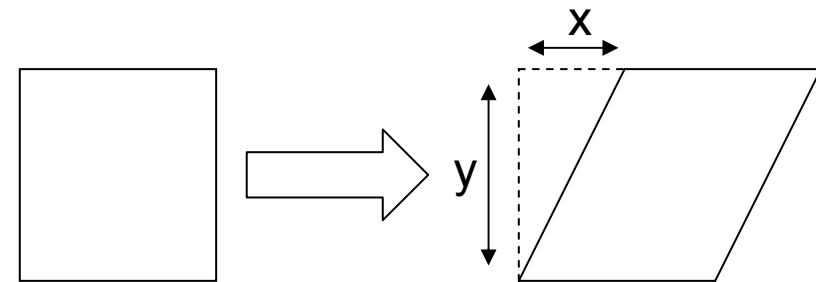
- ϵ (Tensile strain o extensional strain)

Rappresenta l'aumento di lunghezza in allungamento (o anche in compressione) diviso la lunghezza originaria



- γ (Shear strain)

Rappresenta lo spostamento laterale diviso la distanza perpendicolare.



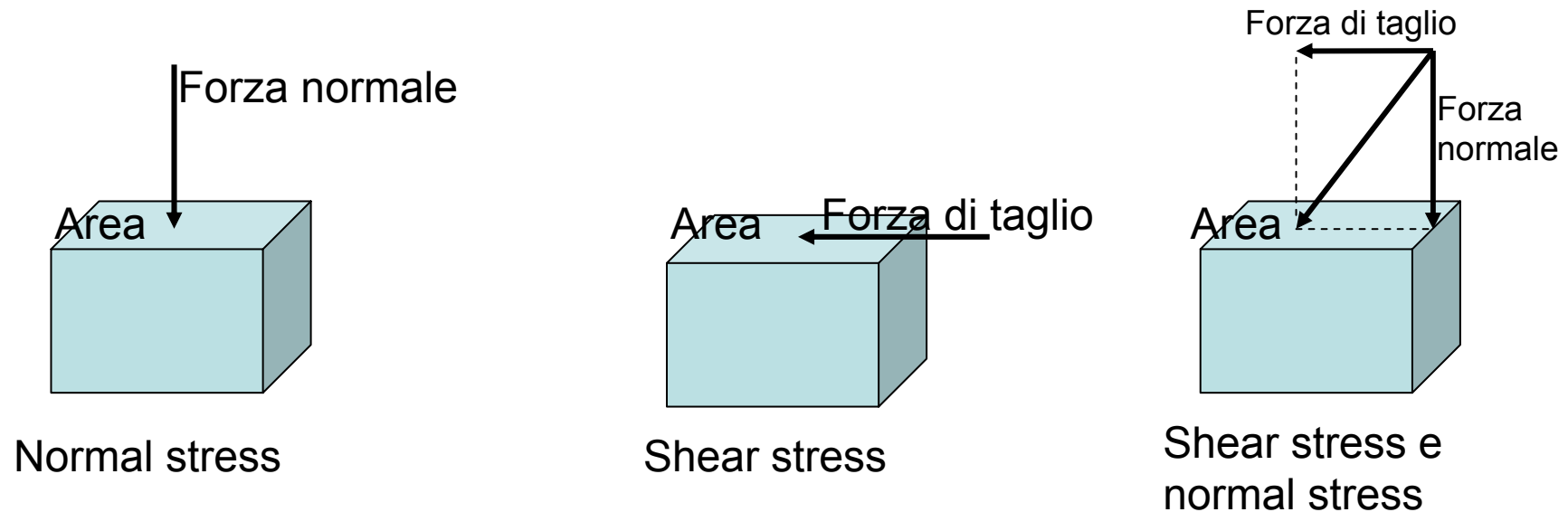
$$\gamma = \frac{x}{y}$$

Non sempre la simbologia ϵ e γ viene rispettata, anzi spesso vengono utilizzati indifferentemente per indicare la deformazione.

Affinché una materiale scorra o sia deformato è necessario che venga applicata una certa forza. Se versiamo dell'acqua in un bicchiere la forza che determina il flusso è la forza di gravità.

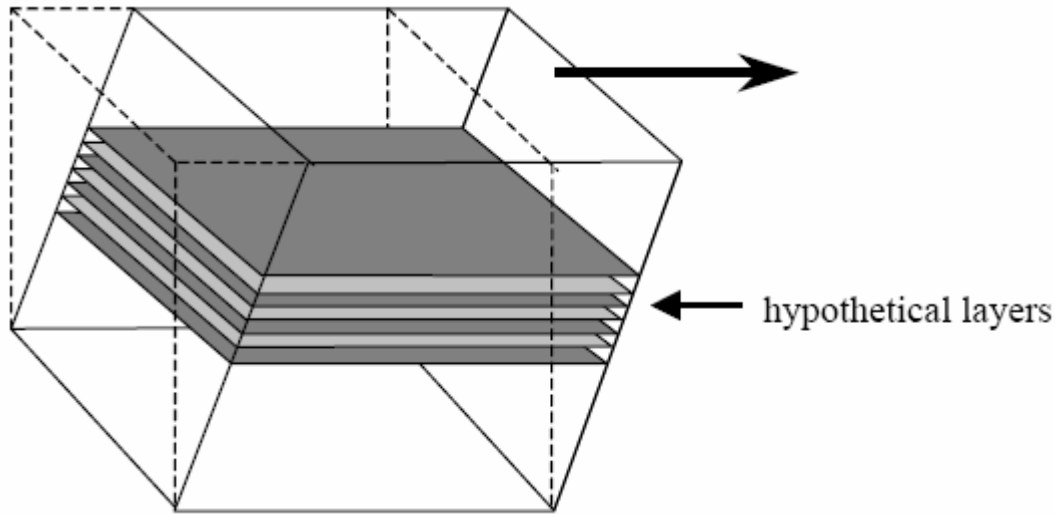
In realtà, in reologia, la forza viene sempre convertita in pressione e definita **sforzo, carico** o **stress** (σ , unità di misura Pa).

Lo stress può essere applicato perpendicolarmente alla superficie del corpo (**normal stress** o sforzo normale) o parallelamente (**shear stress** o sforzo di taglio, tangential stress o sforzo tangenziale). Naturalmente, se viene applicato da qualsiasi altra direzione, sarà composto da entrambi le componenti.



Lo sforzo normale è definito sforzo tensile (tensile stress) se si allontana dalla superficie o sforzo compressivo (compressive stress) se è diretto verso la superficie.

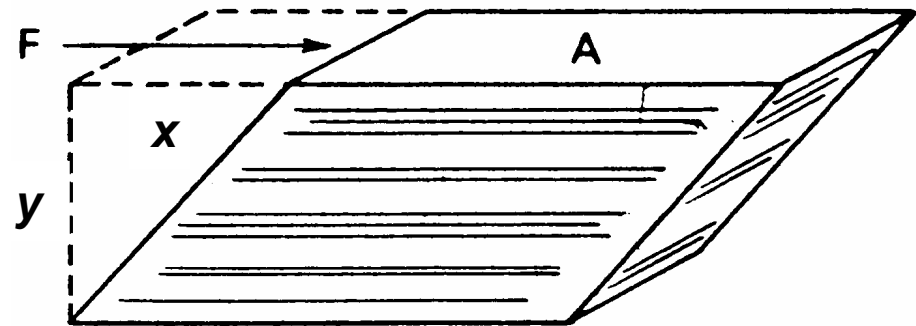
Se applichiamo uno shear stress ad un liquido o ad un semisolido, genereremo un flusso di taglio. Tale flusso può essere immaginato come una serie di piani paralleli che scorrono uno su l'altro, con gli strati più vicini alla superficie dove è applicato lo sforzo che scorrono più velocemente di quelli sottostanti.



Nel caso più semplice la differenza di velocità è proporzionale alla distanza, così se mi allontano di una distanza doppia anche la variazione di velocità sarà doppia. In questo modo **la differenza di velocità di ogni strato è costante**. Tale parametro è definito velocità di taglio (**shear rate** o anche gradiente di velocità). La shear rate è espressa dal simbolo D (oppure gamma puntato) e l'unità di misura è s^{-1} .

Matematicamente, la shear rate è calcolata come La differenza di velocità (dV) tra due strati di liquido, separati da una distanza piccolissima (dy),

$$D = \frac{dV}{dy} \Rightarrow \frac{m/s}{m} = s^{-1}$$



In generale, per lo studio dei vari materiali si procede:

Liquidi e semi solidi

(materiali che scorrono)

Si applica



Shear stress

Si misura



Flusso (in realtà
si misura la
shear rate)

Solidi

(materiali che scorrono)

Si applica



Stress (se ne usano vari tipi, in
genere quello tensile o di
piegamento)

Si misura



Deformazione

Naturalmente la sequenza può anche essere invertita: si deforma un materiale di una certa quantità e si determina lo stress necessario per quella deformazione. Il risultato non cambia.

La sequenza dipende essenzialmente dallo strumento utilizzato per la misura; esistono infatti apparecchiature a controllo di stress (applicano uno stress e misurano la deformazione o la shear rate) e a controllo di strain.

SISTEMI LIQUIDI, SOLIDI e VISCOELASTICI

" Le montagne si scioglieranno davanti al Signore, Dio di Israele "

Questa frase è tratta dalla bibbia, in particolare dal Libro dei Giudici (5,-5) ed è contenuta nel racconto relativo alla profetessa Deborah (circa 1000 AC).

La frase sta ad indicare che Dio è infinito e che ogni cosa avrà termine prima di lui.

Il professor M. Reiner prese spunto da questa frase per spiegare uno dei concetti più importanti in reologia:

“But Deborah knew two things. First, that the mountains flow, as everything flows. But, secondly, that they flowed before the Lord, and not before man, for the simple reason that man in his short lifetime cannot see them flowing, while the **time of observation** of God is *infinite*.” M.Reiner, The Deborah Number, Physics today, 62 (1964)

La percezione che si ha di un materiale (solido o liquido) è dipendente dal tempo di osservazione. Anche alcuni materiali apparentemente solidi si comportano come fluidi se osservati sufficientemente a lungo e materiali apparentemente solidi si comporteranno come liquidi se osservati in tempi particolarmente brevi.

Il concetto di tempo di osservazione in reologia è definito dal cosiddetto **numero di Deborah (De)**:

$$De = \frac{\tau}{t}$$

Dove:

t è il tempo di osservazione o di misura

τ è il tempo di rilassamento

Il tempo di rilassamento τ può essere definito in molti modi, tuttavia, quello più semplice è considerarlo come il tempo necessario ai legami delle molecole che costituiscono un materiale per rispondere ad uno stimolo esterno. Può quindi essere considerato **il tempo di applicazione di uno stress necessario per indurre scorrimento o deformazione (o tempo di risposta)**.

La conseguenza del numero di Deborah è che possiamo classificare i materiali in tre categorie:

• **De \gg 1 ($\tau \gg t$)**

I materiali di questo tipo rispondono molto lentamente e conseguentemente verranno percepiti come solidi (**materiali solid-like**).

• **De \ll 1 ($t \gg \tau$)**

I materiali di questo tipo rispondono istantaneamente e conseguentemente verranno percepiti come liquidi (**materiali liquid-like**).

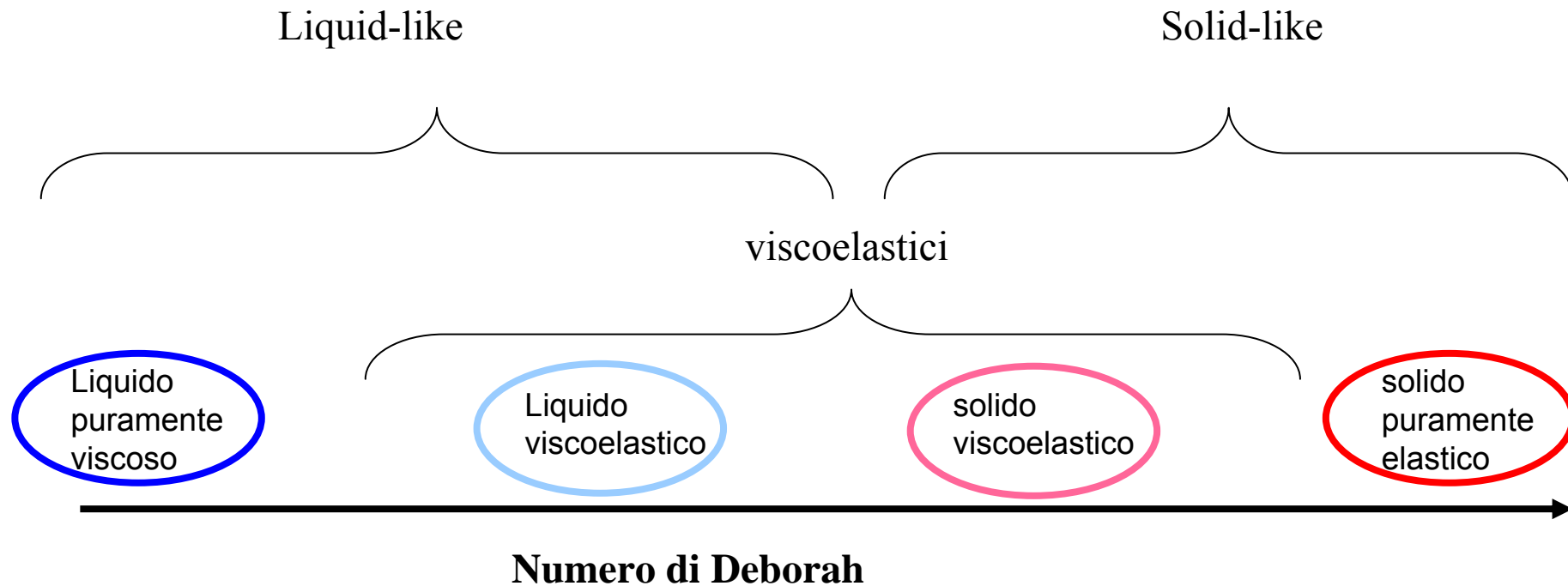
• **De \approx 1 ($\tau \approx t$)**

I materiali di questo tipo hanno un comportamento intermedio e verranno percepiti come più o meno solidi o liquidi a seconda del tempo di applicazione dello stimolo (**materiali viscoelastici**).

Un esempio di materiale viscoelastico è il silly putty o slime. Se stressato lentamente scorre come un liquido, mentre se la forza viene applicata rapidamente non scorre e si può rompere in pezzi più piccoli, comportandosi come un solido.



Dal punto di vista reologico, il comportamento di tutti i materiali ricade all'interno di un range di proprietà definito dai limiti estremi di liquido puramente viscoso e solido puramente elastico. Ogni materiale si comporterà in un certo modo a seconda della sua struttura e del tempo di analisi.

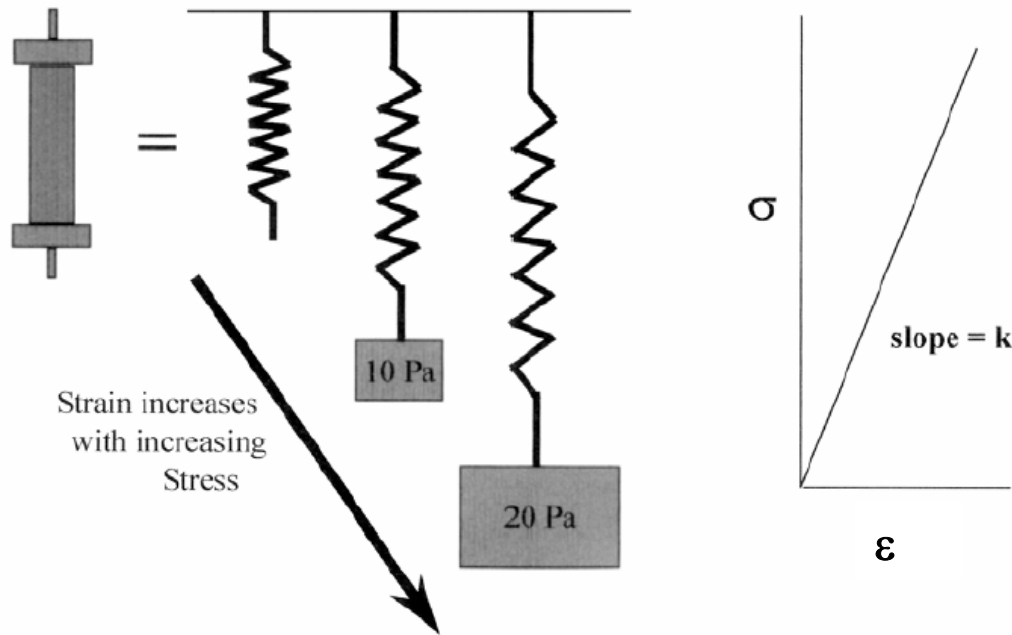


Solidi puramente elastici

Nei materiali puramente elastici la deformazione dipende solamente dallo strain applicato, seguono cioè la legge di Hooke:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

La costante di proporzionalità tra lo stress e lo strain è definito **modulo di Young o modulo elastico (E)** ed è in relazione con la resistenza di un materiale alla deformazione (rappresenta cioè la rigidità del materiale). Il modulo di Young ha le dimensioni di una pressione (in genere espresso in GPa). L'applicazione di un carico crescente e la contemporanea misura delle deformazione viene definito **test stress-strain**.



La legge di Hooke rappresenta l'equazione di una retta che parte per l'origine dove il modulo di Young ne rappresenta la pendenza.

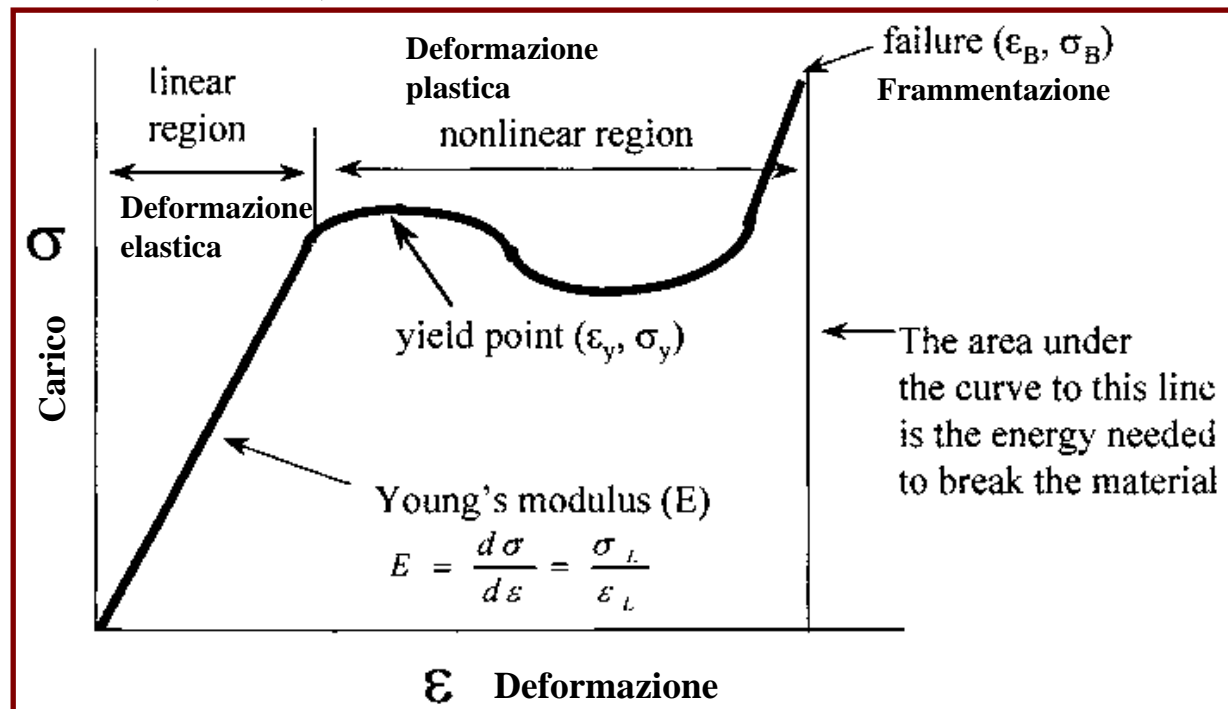
Se applichiamo una deformazione di taglio il modulo verrà indicato come **shear modulus G**. Per uno stesso materiale E non sarà mai uguale a G, tuttavia i due moduli potranno essere convertiti l'uno nell'altro conoscendo il rapporto di Poisson ν (Poisson'ratio).

$$E = 2G(1 - \nu)$$

Il reciproco del modulo elastico è chiamato **compliance J** e rappresenta la cedevolezza di un materiale.

$$J = \frac{1}{E} \text{ oppure } \frac{1}{G}$$

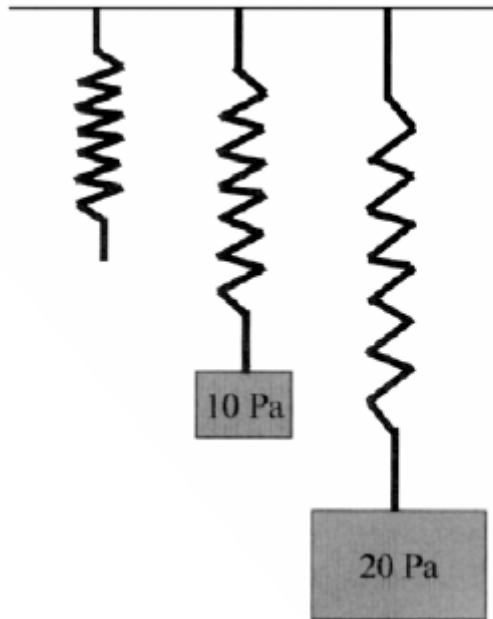
Idealmente un materiale elastico genera una risposta lineare indipendentemente dallo stress o dallo strain. Tuttavia, nella realtà, oltre un certo valore di carico applicato (**yield point** o carico di snervamento) la risposta tende a divenire **non lineare** e, continuando ad applicare stress il materiale può rompersi. Il valore a cui avviene la rottura è definito **ultimate strength** (o failure).



Per un solido puramente elastico la **deformazione è istantanea e completamente reversibile**.

Il solido elastico ha una forma ben definita, in seguito all'applicazione di forze esterne viene deformato fino a raggiungere una nuova forma all'equilibrio in cui le forze esterne sono bilanciate perfettamente da quelle interne. Alla rimozione delle forze esterne corrisponde un istantaneo ritorno alla forma originaria. **Tutta l'energia fornita da stimoli esterni viene immagazzinata e restituita immediatamente alla rimozione dello stimolo.**

I comportamenti reologici possono essere schematizzati utilizzando modelli meccanici. Il solido idealmente elastico è rappresentato da una **molla** (spring):



Il carico applicato alla molla determina la sua deformazione immediata (allungamento o compressione).

L'entità della deformazione dipende dal modulo elastico della molla.

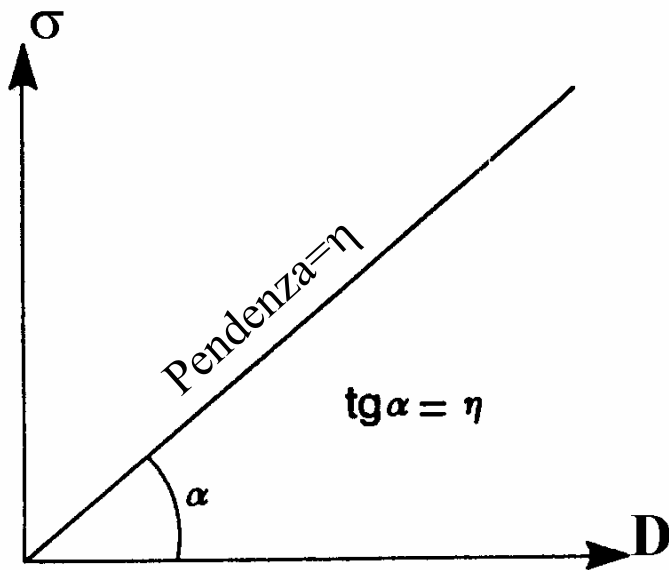
Una volta rimosso il carico, la molla recupera la dimensione originaria.

Liquidi puramente viscosi

Nei liquidi puramente viscosi si osserva scorrimento in seguito all'applicazione di uno sforzo di taglio. La shear rate osservata dipende solamente dallo shear stress applicato, seguono cioè la legge di Newton:

$$\sigma = \eta \cdot \frac{dV}{dy} \quad \Rightarrow \quad \eta = \sigma \frac{dy}{dV} = Pa \frac{\frac{m}{m}}{s} = Pa \cdot s$$

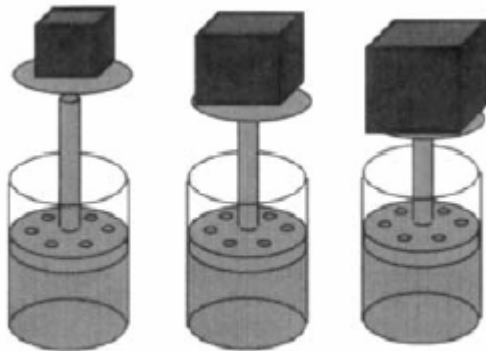
La costante di proporzionalità tra lo shear stress e la shear rate è definita **viscosità** ed è in relazione con la resistenza di un materiale allo scorrimento. La viscosità ha le dimensioni di una pressione per il tempo (Pa*s). L'applicazione di un sforzo di taglio crescente e la contemporanea misura delle shear rate viene definito **test viscometry o curva di flusso**.



La legge di Newton rappresenta l'equazione di una retta che parte per l'origine dove la viscosità ne rappresenta la pendenza.

Per un fluido puramente viscoso lo scorrimento (può essere considerato come un tipo di deformazione) **dipende dal tempo ed è irreversibile**. Tutta l'**energia meccanica applicata per indurre lo scorrimento viene interamente dissipata sotto forma di calore ed attrito**;

Il comportamento di un liquido puramente viscoso viene schematizzato, attraverso l'uso di modelli meccanici, da uno **smorzatore ad olio (pistone, dashpot)**:



Il carico applicato al pistone determina lo scorrimento del liquido con una certa velocità (lo scorrimento è ritardato rispetto all'applicazione del carico). La velocità di scorrimento è dipendente dalla viscosità del liquido.

Una volta rimosso il carico, il pistone non recupera la posizione originaria.

Materiali viscoelastici

La maggior parte dei **materiali reali ha in realtà un comportamento intermedio rispetto a quello previsto per un liquido puramente viscoso o un solido puramente elastico.**

Naturalmente i materiali reali potranno assomigliare al solido puramente elastico (solidi viscoelastici o materiali solid-like) o al liquido puramente viscoso (fluidi liquid-like o liquidi viscoelastici), in ogni modo in tutti è riscontabile :

- un comportamento tempo-dipendente,**
- la deformazione osservata può essere considerata come la somma della componente elastica e della componente viscosa.**

Se c'è proporzionalità tra carico e deformazione, allora ci troviamo all'interno del regime **viscoelastico lineare** ed il comportamento può essere descritto da modelli matematici ottenuti combinando in modo additivo le equazioni di Newton ed Hooke.

Oltre un certo valore di carico o deformazione anche il comportamento viscoelastico diviene non lineare.

La viscoelasticità può essere evidenziata da test stress-strain o curve di flusso quando il comportamento dei materiali si allontanano marcatamente da quello dei materiali ideali (ossia quando il numero di Deborah si avvicina ad 1).

Ad esempio, se eseguiamo un test stress-strain su di un materiale solido, variando la velocità di applicazione del carico dovremmo ottenere delle curve sovrapposte, poiché **secondo la legge di Hooke il fattore tempo non è rilevante ed il modulo elastico è una costante del materiale per una certa temperatura.**

In realtà potremmo ottenere curve diverse e conseguentemente diversi moduli elastici. In particolare si osserva che **il modulo elastico cresce all'aumentare della velocità di applicazione del carico** (il materiale appare più rigido).

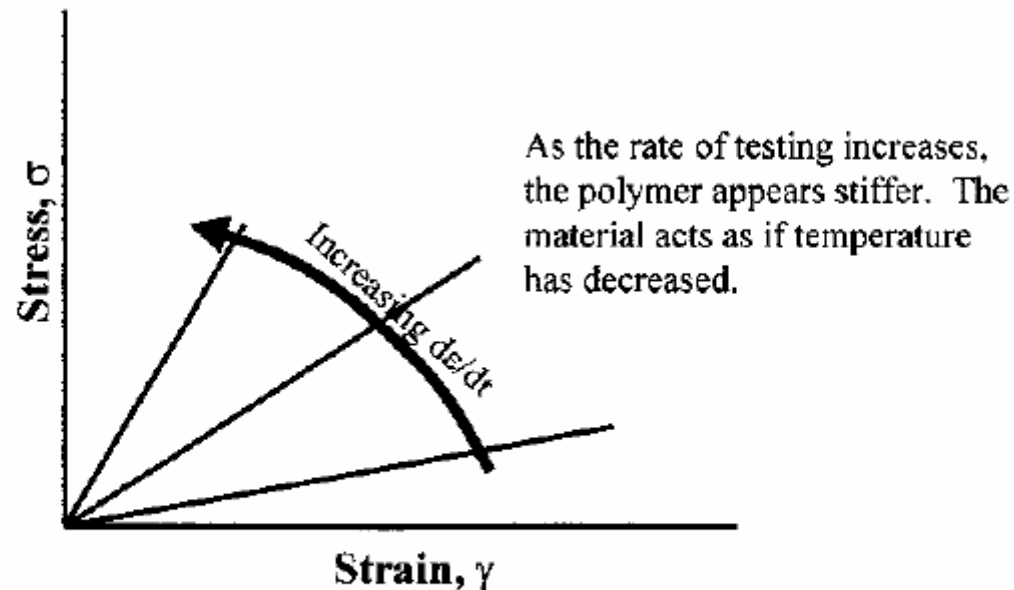


FIGURE 2.18 Rate of testing affects polymers because they are viscoelastic, not Hookean solids. Increasing the rate of applying stress acts as if we raised the temperature. All materials are at least slightly rate dependent, but the effect is small in elastic materials.

ANALISI DEI SISTEMI LIQUID-LIKE (LIQUIDI E SEMISOLIDI)

Abbiamo già visto che i materiali possono essere classificati come liquidi, viscoelastici o solidi in relazione al loro comportamento in risposta a stimoli meccanici. In particolare, la maggior parte dei materiali reali è di tipo viscoelastico, tuttavia, noi li percepiamo come liquidi o solidi in funzione della scala temporale in cui possiamo osservarli.

Da un punto di vista pratico definiamo liquid-like tutto ciò che scorre in relazione all'applicazione di un carico, sia esso blando (forza di gravità) o meno. I sistemi che definiamo liquid-like da un punto di vista reologico più diffusi in campo farmaceutico sono:

- Soluzioni
- Sospensioni
- Emulsioni
- Dispersioni colloidali
- Creme
- Gel
- Unguenti
- Paste.

Tutti i sistemi liquid-like possono essere studiati tramite uno o più dei seguenti metodi:

Curve di flusso (viscometry)

Si basano sulla relazione tra lo shear stress e lo shear rate quando il campione è sottoposto ad un flusso di taglio. Sono utilizzati per la determinazione della viscosità, specie per sistemi non troppo consistenti (alcuni sistemi semisolidi).

Test in oscillazione

Si basano sulla relazione tra lo shear stress e lo shear rate quando il campione è sottoposto ad un flusso di taglio oscillatorio con una certa frequenza. Sono utilizzati per la determinazione dei parametri viscoelastici.

Test transienti

Si basano sulla relazione tra lo stress normale e lo strain quando uno dei due è applicato in maniera non dinamica (costante). Per i sistemi liquid-like sono utilizzati per la determinazione della viscosità e dei parametri viscoelastici solamente quando i campioni sono così consistenti da non essere in grado di generare un flusso di taglio (sistemi semisolidi molto viscosi).

Strumenti per le analisi reologiche dei sistemi liquid-like

Per quanto riguarda i campioni liquid-like, il loro comportamento può essere analizzato tramite:

- **Viscosimetri capillari**
- **Viscosimetri rotazionali**
- **Reometri rotazionali**

I viscosimetri permettono solamente di applicare uno sforzo o una velocità di taglio, risultando utili solamente per la determinazione della viscosità del sistema. I più evoluti permettono anche l'esecuzione di curve di flusso.

I reometri possono invece lavorare sia in flusso che in oscillazione, permettendo l'analisi del campione sia in termini di curve di flusso che di test dinamici-meccanici, entrambi in modalità shear. Possono inoltre applicare anche degli sforzi normali, per l'analisi di campioni tramite test di creep o stress relaxation in compressione (solo per campioni liquid-like).

Viscosimetro capillare

I viscosimetri capillari sono anche definiti viscosimetri con tubo ad U (U tube viscosimeter) per la loro forma caratteristica.

Sono costituiti da un serbatoio superiore, collegato ad un serbatoio inferiore da un capillare di una certa lunghezza ed un tubo a U.

Il serbatoio superiore viene completamente riempito con il liquido da testare e si misura il tempo necessario al liquido per svuotarlo completamente passando attraverso il capillare con lunghezza e larghezza predefinita.

Il funzionamento del viscosimetro capillare si basa sull'**equazione di Poisselle**, relativa alla portata di un fluido (Newtoniano) che scorre di moto laminare all'interno di un cilindro:

$$Q = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot L}$$

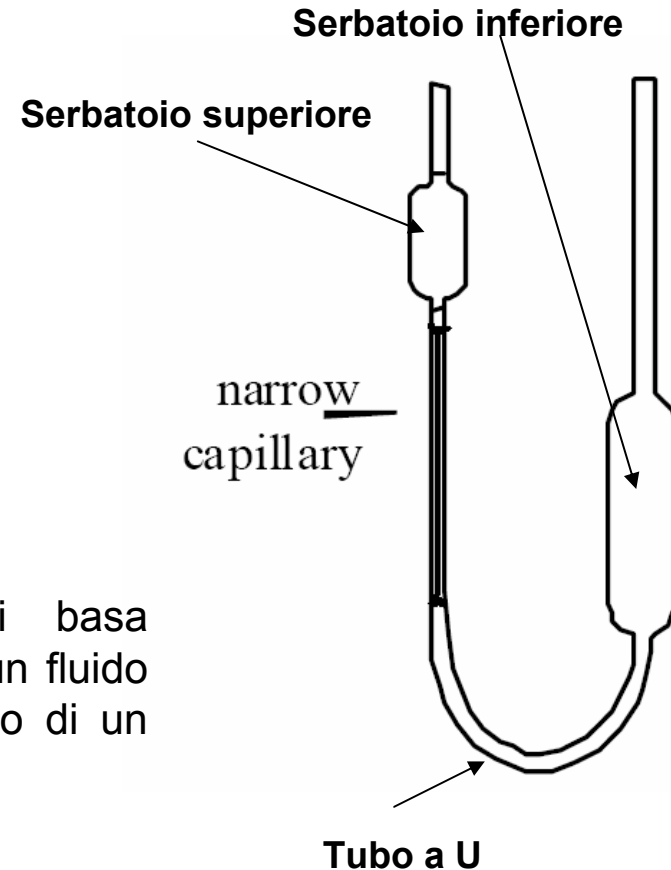
Dove

Q è la portata (Volume di liquido trasportato al secondo);

R ed **L** sono il diametro e la lunghezza del capillare;

ΔP è la differenza di pressione all'estremità del capillare

η è la viscosità



I viscosimetri capillari permettono di ottenere il valore di viscosità relativo alla shear rate che si è venuta a creare all'interno del capillare (la velocità di scorrimento è diversa tra il liquido in contatto con le pareti del capillare e quello in mezzo).

In definitiva, i viscosimetri capillari sono utilizzati solamente per determinare la viscosità di campioni prettamente liquidi per i quali le altre tecniche risultano scomode.

Vantaggi

Può lavorare su campioni poco viscosi.

Apparecchiatura molto economica.

Svantaggi

Permettono di ottenere poche informazioni.

In funzione della viscosità da analizzare va usato un viscosimetro con capillari di opportune dimensioni.

Non adatto per sistemi viscosi.

Grandezze fisiche utili

Grandezze rotazionali

Confrontando le misure rotazionali con quelle lineari avremo che:

- La forza corrisponde al torque
- La massa corrisponde all'inerzia
- La velocità corrisponde alla velocità angolare
- L'accelerazione corrisponde all'accelerazione angolare

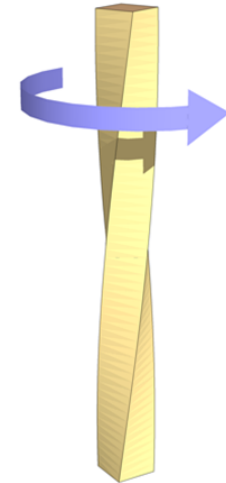
Momento torcente (torque)

Tendenza di un forza a far ruotare un oggetto su di un asse, detto fulcro o pivot. L'applicazione di un momento torcente genera uno sforzo di torsione.

Il torque si misura in $N \cdot m$ (o $J \cdot rad$).

Velocità angolare

Velocità con cui varia l'angolo quando un oggetto ruota attorno ad un asse.



Viscosimetro rotazionale

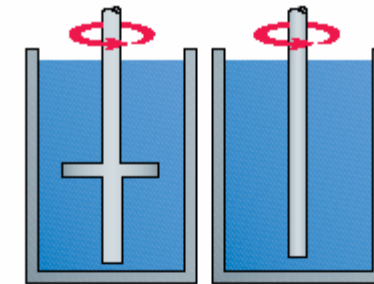
Sono costituiti da una asta rotante immersa nel liquido da analizzare. La parte terminale dell'asta è immersa nel liquido ed ha forma specifica definita geometria.



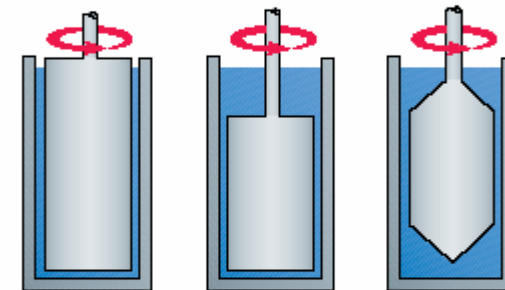
Le più comuni geometria disponibili sono:

- Spindle
- Cilindri concentrici (detti anche Bob o geometria di Couette)

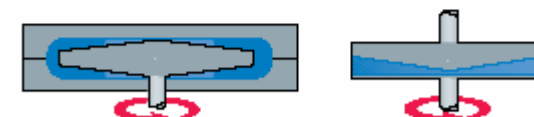
Le geometrie piatto-piatto e cono-piatto sono poco diffuse nei viscosimetri rotazionali (sono invece molto diffuse per i reometri).



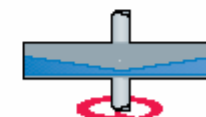
Spindle type



Concentric cylinder



Double cone - plate



Cone - plate

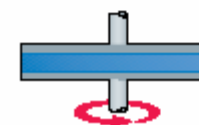


Plate - plate



Cone - cone

I viscosimetri rotazionali sono utilizzati per la determinazione della viscosità a valori specifici di shear rate o per costruire curve di flusso.

Sono molto diffusi per il **controllo qualità** dei prodotti liquidi con viscosità media-bassa.

Vantaggi

- Semplicità d'uso.
- Apparecchiatura relativamente economica (rispetto ai reometri).

Svantaggi

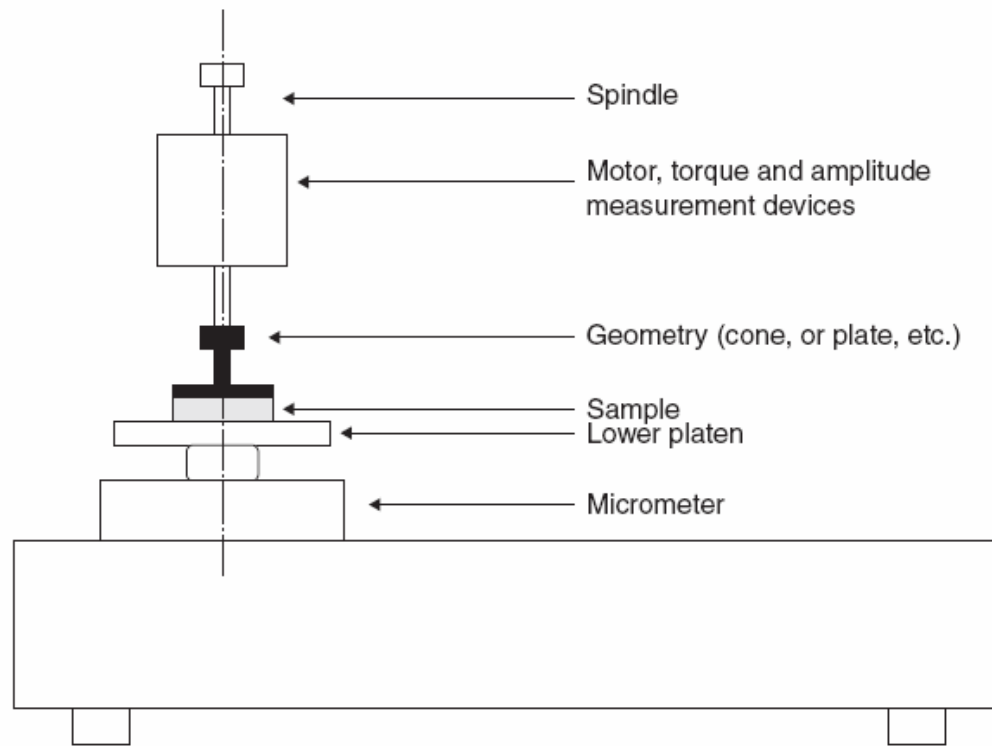
- Non permette l'analisi di campioni abbastanza viscosi o fluidi non newtoniani che non possono essere descritti da modelli tipo power-law (come quelli caratterizzati da soglie di scorrimento come i sistemi plastici).
- In funzione della viscosità da analizzare va usato uno spindle o un cilindro di dimensioni opportune.
- Non adatto per l'analisi della viscoelasticità.

Reometro rotazionale

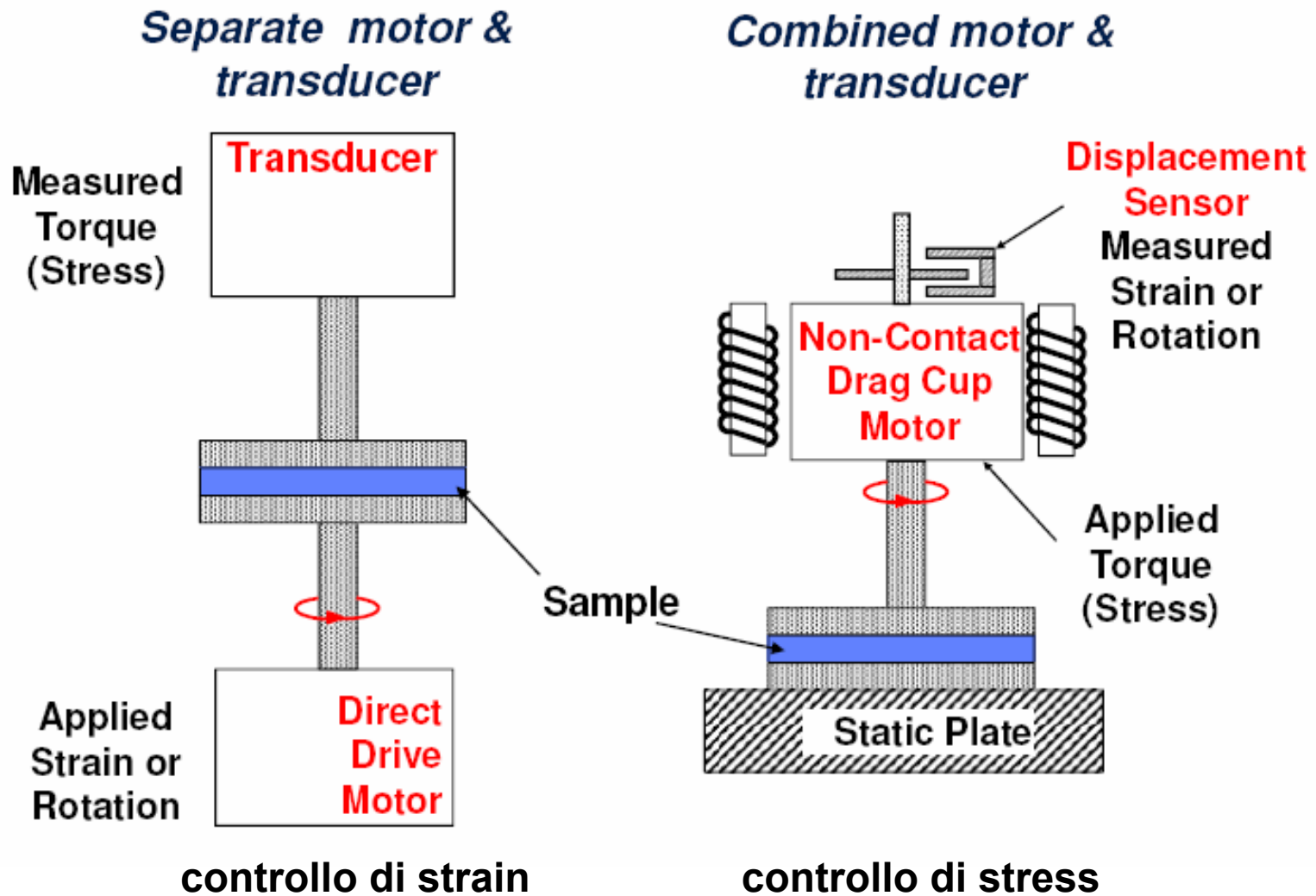
Sono apparente molto simili ai viscosimetri rotazionali, infatti anche in questo caso il motore determina la rotazione di un'asta connessa con la geometria che stressa o deforma il campione.

La principale differenza è nel motore, che può applicare torque in entrambe le direzioni, generando così delle sollecitazioni sempre nella stessa direzione (flusso del campione) o oscillatorie. Nel caso di deformazioni oscillatorie la macchina può controllare:

- L'intensità della sollecitazione
- La frequenza di sollecitazione



I reometri sono definiti **a controllo di stress** se lo strumento è in grado di applicare un certo sforzo di taglio e misurare la corrispondente shear rate o deformazione. Sono definiti **a controllo di strain** se lavorano in maniera opposta (più accurati ma più costosi).

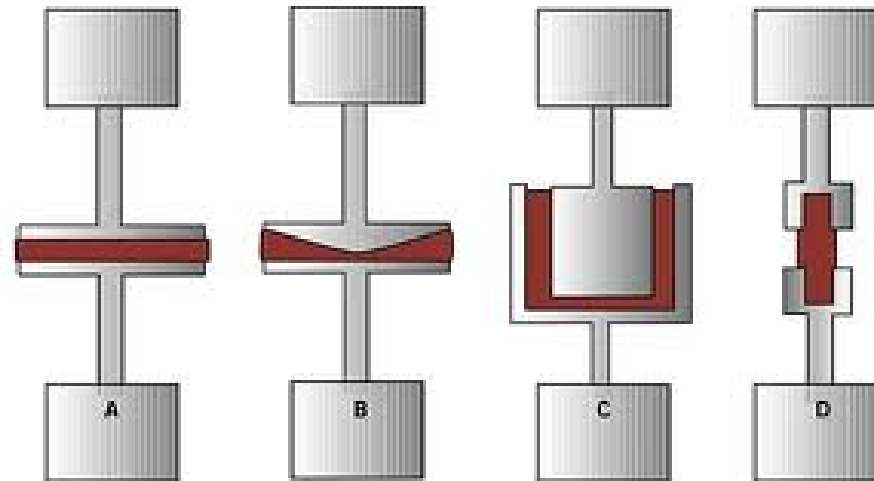


Le geometrie più comuni nei reometri rotazionali sono:

- Geometria cono-piatto
- Geometria piatto-piatto

Possono essere utilizzate anche altre geometrie come:

- Geometria a cilindri concentrici (geometria di Couette)
- Geometria per la torsione



Per ogni geometria il supporto inferiore è sempre fisso, si muove solo la parte superiore collegata al motore.

VISCOMETRY

Nei viscometry si applica un flusso di taglio la cui shear rate varia in un certo intervallo e si misura lo shear stress necessario per ottenerlo. Alternativamente, si applica un range di shear stress e si misura i valori di shear rate ottenuti.

I test di viscometry si basano sulla teoria di Newton a riguardo del flusso dei liquidi:

Secondo Newton, un fluido a riposo viene idealmente considerato come un insieme infinito di strati molecolari paralleli. Sottoposto ad una spinta tangenziale, uno degli strati si sposta rispetto all'altro, trasmettendo parzialmente a quest'ultimo il movimento con, al tempo stesso, una diminuzione della velocità di spostamento dello strato mobile. Questo **effetto ritardo dovuto allo strato stazionario sullo strato mobile è chiamato viscosità** (η). Si tratta dunque di una frizione interna risultante dalla resistenza allo scorrimento.

Secondo Newton, se un liquido si muove con un flusso laminare, la viscosità è data dal rapporto tra lo shear stress e lo shear rate:

$$\eta = \frac{\sigma}{D} \Rightarrow \frac{Pa}{s^{-1}} = Pa \cdot s$$

Tale viscosità è meglio detta **viscosità dinamica** e si esprime in Pascal-secondo ($Pa \cdot s = N \cdot s \cdot m^{-2}$). Nel sistema CGS, l'unità della viscosità dinamica è il **Poise (P)** espresso in $din \cdot s \cdot cm^{-2}$, che è uguale a $0,1 Pa \cdot s$.

$$1mPa \cdot s = 1cP$$

$$1Pa \cdot s = 1P$$

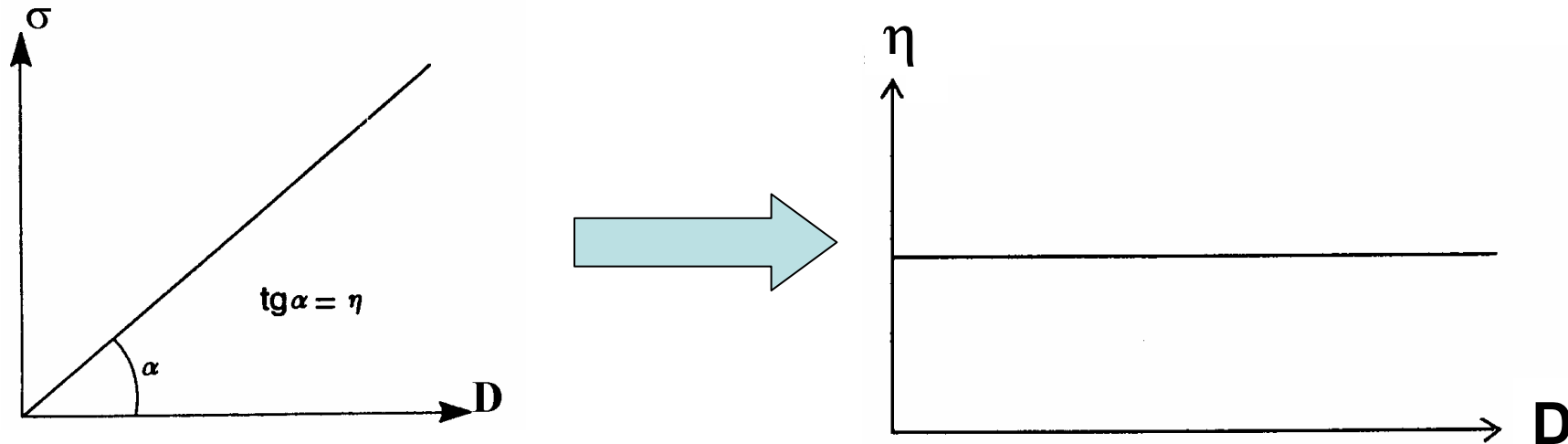
Equazione di Newton

N.B. La viscosità ricavata dai viscosimetri capillari è detta **viscosità cinematica** ν (mm^2/s o stokes). Le due viscosità sono legate dalla densità:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

L'equazione di Newton è l'equazione di una **retta** che parte dall'origine degli assi dove la **viscosità rappresenta il fattore di proporzionalità (pendenza) tra lo shear stress e la shear rate.**

$$\sigma = \eta \cdot D$$



La principale conseguenza dell'equazione di Newton è che **la viscosità è una costante indipendente dallo shear rate/shear stress.**

Questo tipo di comportamento è comune in molti liquidi puri come l'acqua o la glicerina, tuttavia è largamente disatteso dalla maggior parte dei sistemi colloidali, emulsioni, e sospensioni. Tutti i sistemi che seguono la legge di Newton sono definiti **fluidi newtoniani**, in contrapposizione con i sistemi che non la seguono, definiti **fluidi non newtoniani**.

Molti fluidi non newtoniani si comportano in maniera newtoniana a shear rate molto basse.

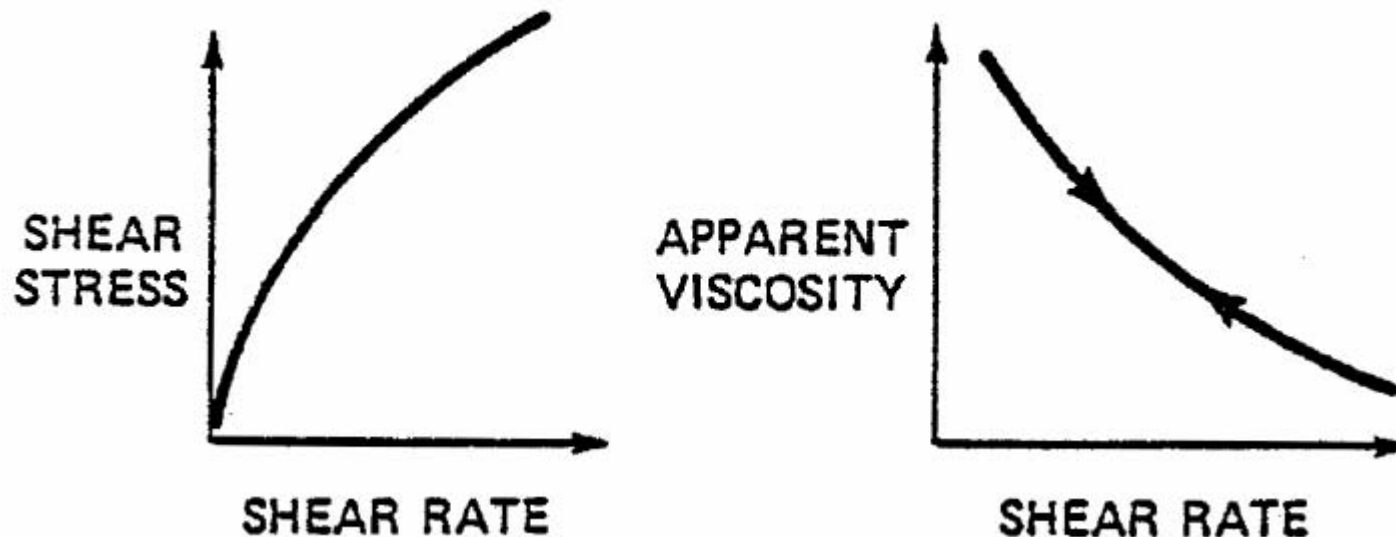
Fluidi non newtoniani

Il comportamento dei fluidi non newtoniani si allontana sempre più dal modello descritto da Newton in relazione alla tipologia delle particelle/goccioline disperse e dalla loro concentrazione.

In funzione della relazione tra shear stress e shear rate possono essere individuati dei comportamenti caratteristici:

- **Fluidi pseudoplastici** (fluidi reofluidificanti o shear thinning fluids)

La shear rate aumenta più velocemente dello shear stress, e conseguentemente **la viscosità diminuisce all'aumentare della velocità di taglio stessa**. In pratica divengono più fluidi all'aumentare dello stress applicato.



A questo gruppo appartengono di solito le dispersioni di polimeri a lunga catena (colloidi idrofili, per quanto riguarda l'acqua), succo di arancia, shampoos.

A riposo o per deboli forze di taglio, le molecole si trovano disperse nel solvente in uno stato disordinato e più o meno intrecciate tra loro.

Man mano che si applica uno stress crescente, si ha il “disintrecciamento” delle catene polimeriche che si orientano tutte verso la direzione della forza. Questo permette un migliore scorrimento ed una diminuzione della viscosità.

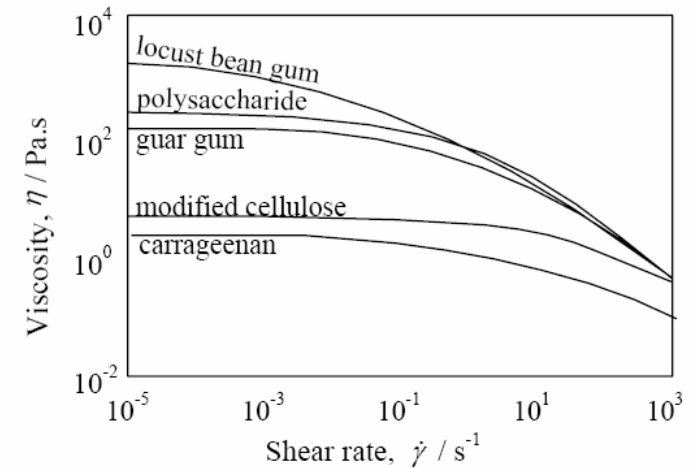
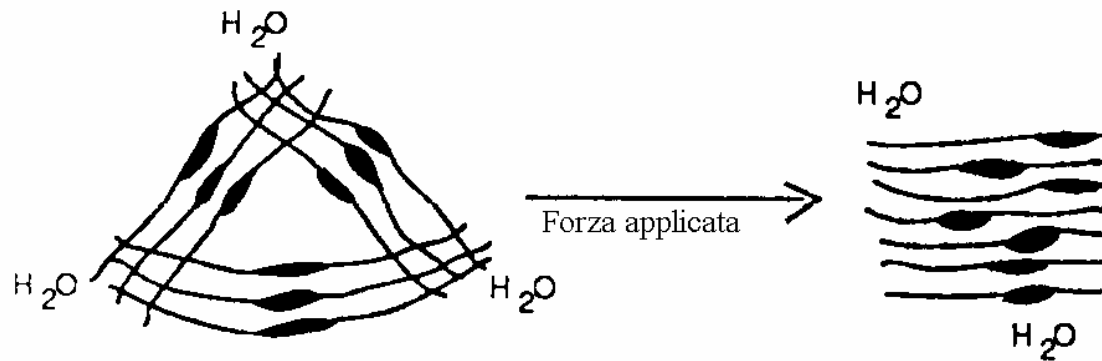
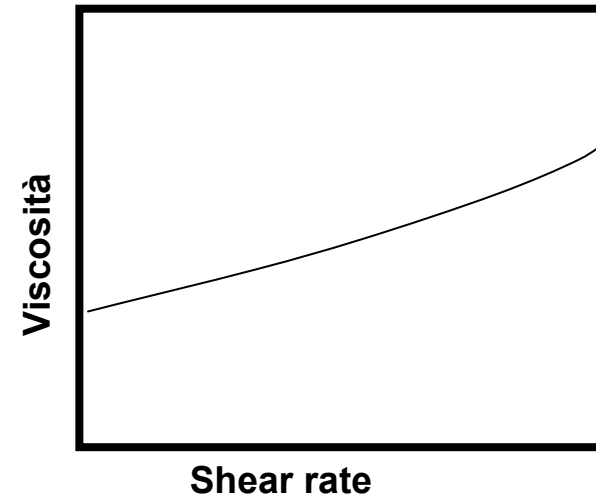
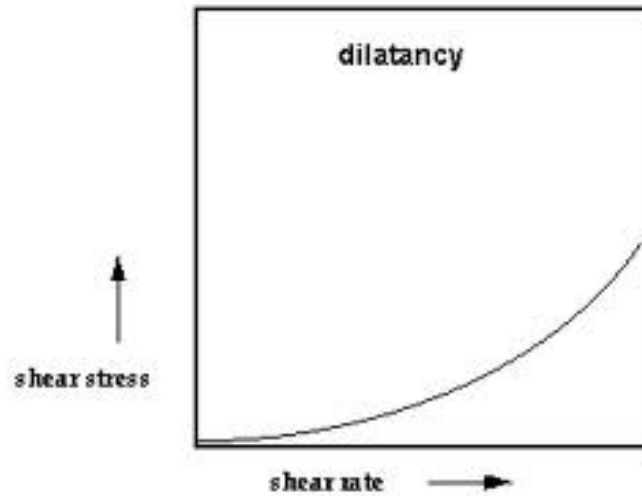


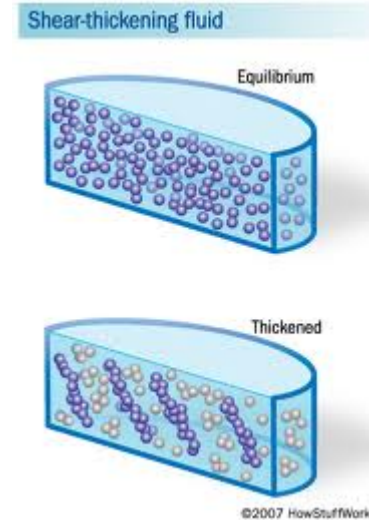
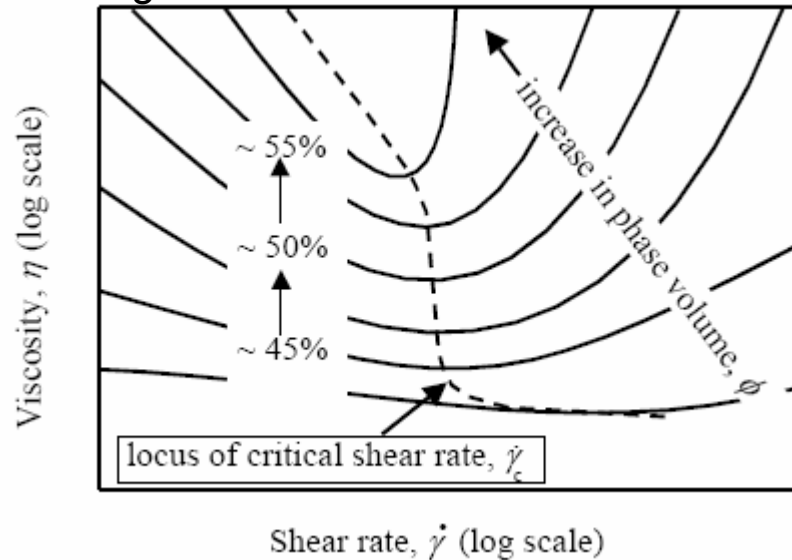
Figure 13: Viscosity/shear-rate curves for 1% by wt. various natural polymeric thickeners in water.

• **Fluidi dilatanti** (fluidi reispessenti o shear thickening fluids)

Presentano il comportamento opposto. La shear rate diminuisce più velocemente dello shear stress, e conseguentemente **la viscosità aumenta all'aumentare della velocità di taglio stessa**. In pratica divengono meno fluidi all'aumentare dello stress applicato.



E' un fenomeno osservato in sospensioni concentrate. Normalmente in questi sistemi si osserva una diminuzione della viscosità (comportamento pseudoplastico) a basse forze, poiché l'applicazione dello stress tende a disporre le particelle nella direzione di scorrimento. Tuttavia, ad alte forze, le particelle tendono ad agglomerarsi tra loro opponendosi allo scorrimento con conseguente aumento di viscosità.



Il valore di shear rate in cui si osserva il comportamento ispessente è definito **critical shear rate**.

Tale soglia è in relazione con la concentrazione e con la taglia particellare.

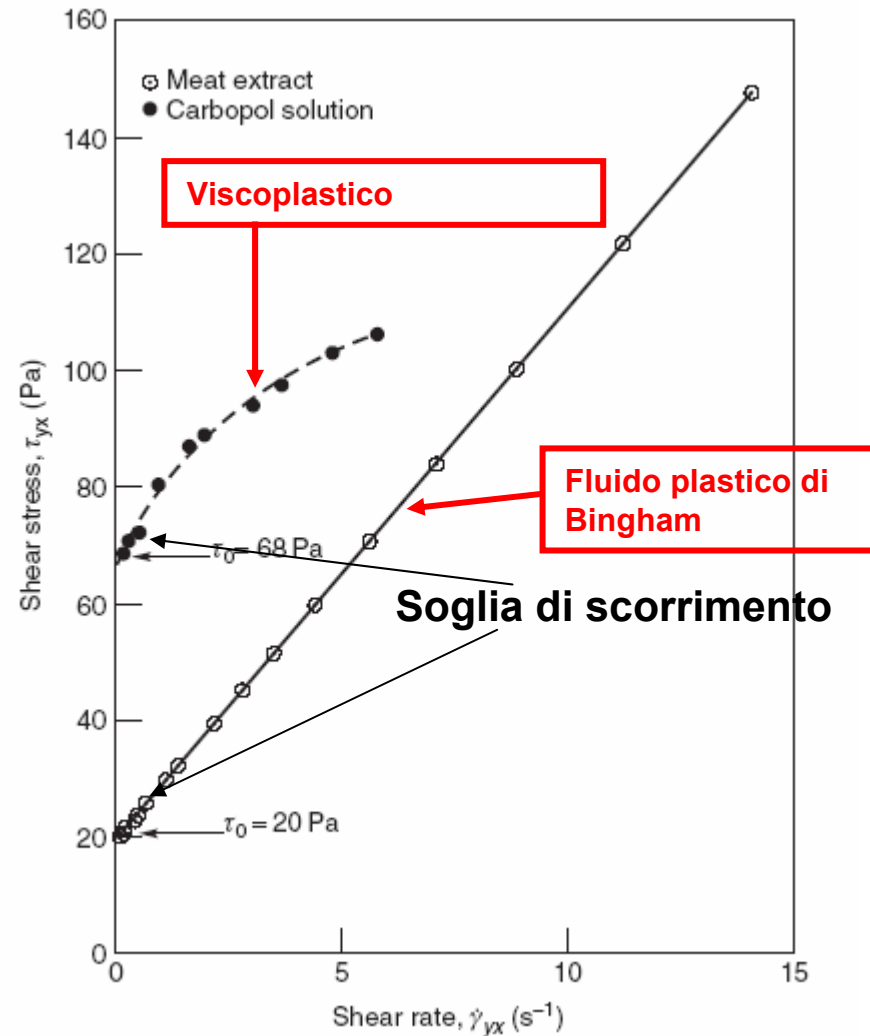
•Fluidi plastici

Sono dei fluidi, in genere pseudoplastici (ma non sempre), che per iniziare a scorrere necessitano dell'applicazione di una certo sforzo. Tale sforzo è definito soglia di scorrimento o **yield stress**.

Al di sotto dello yield stress il campione non scorre ma si comporta in maniera elastica

Per forze superiori allo shear stress lo scorrimento può essere di tipo pseudoplastico (la velocità decresce all'aumentare dello shear rate, in questo caso sono definiti anche fluidi **viscoplastici**) o newtoniano (viscosità costante, in questo caso definiti anche **fluidi plastici di bingham**)

In ogni caso lo curva shear stress-shear rate non parte mai da zero.



Il fenomeno della plasticità è in genere interpretato ipotizzando che il sistema sia costituito da molecole in grado di organizzarsi in strutture reticolari. Perché queste strutture vengano “rotte” sono necessarie delle sollecitazioni uguali o superiori al limite di scorrimento.

In questo senso è **come se il sistema passasse da uno stato solid-like and uno liquid-like in relazione alla sollecitazione applicata.**

Il fenomeno della plasticità può risultare reversibile o meno a seconda se la struttura reticolare può essere ricostituita o meno.

Esempi di sistemi plastici sono il ketchup, il dentifricio e molti tipi di creme, gel o unguenti.

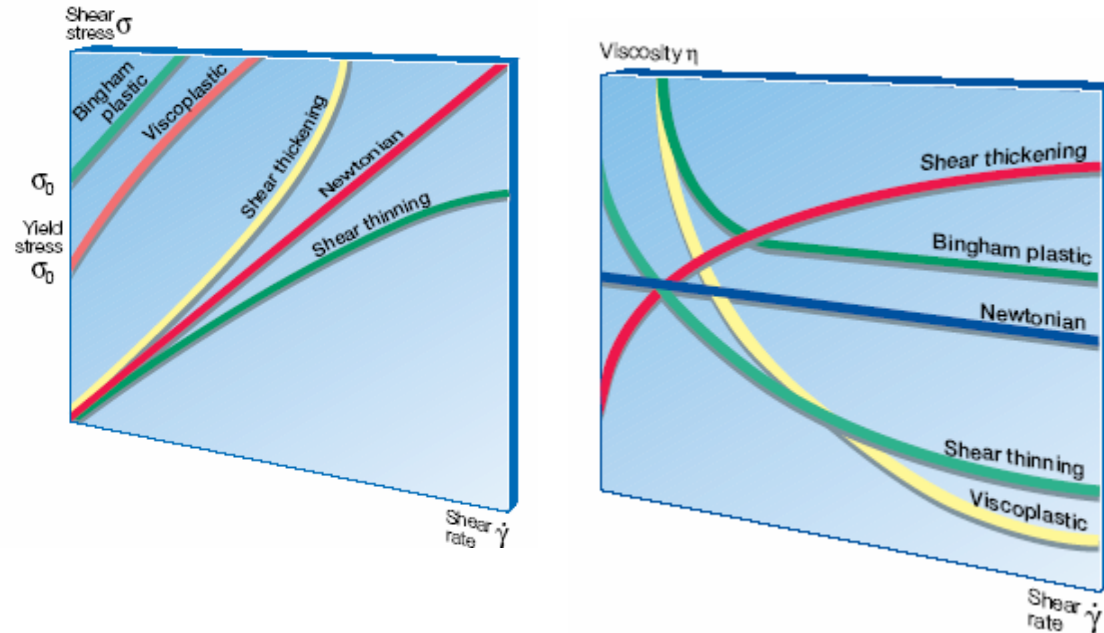
The values of apparent yield stresses measured for different sorts of liquid-like foods range over the following values,

ketchup and drilling muds	~ 15 Pa
spaghetti sauce	~ 25 Pa
mustard, and apple sauce	~ 60 Pa
mayonnaise	~ 90 Pa
tomato paste	~ 125 Pa

Analisi delle curve di flusso

Visto il differente comportamento dei vari fluidi, per analizzarli è necessario ricavare dei parametri validi in tutte le condizioni di scorrimento.

È quindi necessario ricavare dei modelli matematici in grado di descrivere e discriminare tra i vari sistemi Newtoniani e non.



•Modello della legge di potenza (Power law model o Ostwald de Waele model)

Si utilizza la ben nota equazione della power law. Questo modello, pur di natura totalmente empirica, riesce a descrivere il flusso di tutti i sistemi newtoniani e non.

$$(\sigma - \sigma_0) = K \cdot D^n$$

Dove

σ è lo shear stress;

σ_0 è lo yield stress

D la shear rate;

K il coefficiente di consistenza del sistema (chiamata anche power law viscosity);

n è un indice adimensionale indicativo del tipo di comportamento del sistema

Il **coefficiente K** è utilizzato come indice di viscosità e per il confronto di materiali differenti (anche con caratteristiche di flusso differenti). K ha le dimensioni di Pa*sⁿ.

n è una grandezza adimensionale indicativa del tipo di comportamento del materiale:

- n=1 fluidi newtoniani o fluido di Bingham (se σ_0 è >0)
- n>1 fluidi reospessenti
- n<1 fluidi pseudoplastici o fluidi viscoplastici (se σ_0 è >0)

Molto spesso la power law è riportata nella sua forma semplificata che non prevede la soglia di scorrimento:

$$\sigma = K \cdot D^n$$

Shear rates	sedimentation	10 ⁻⁶	–	10 ⁻⁴	s ⁻¹
	chewing	10 ¹	–	10 ²	s ⁻¹
	stirring	10 ¹	–	10 ³	s ⁻¹
	pumping	10 ²	–	10 ³	s ⁻¹
	spraying	10 ³	–	10 ⁴	s ⁻¹
	rubbing	10 ⁴	–	10 ⁵	s ⁻¹
Viscosities	air	10 ⁻⁵			Pas
	water	10 ⁻³			Pas
	olive oil	10 ⁻¹			Pas
	glycerol	10 ⁰			Pas
	syrup	10 ²			Pas
	molten polymers	10 ³			Pas
	molten glass	10 ¹²			Pas
	glass	10 ⁴⁰			Pas
n and K values	fruit concentrate	n=0.7	K =	2	Pas ⁿ
	molten chocolate	n=0.5	K =	50	Pas ⁿ
	sour milk	n=0.3	K =	3	Pas ⁿ
	quarg	n=0.3	K =	4	Pas ⁿ
	apple puree	n=0.3	K =	10	Pas ⁿ
	tomato paste	n=0.2	K =	70	Pas ⁿ
	grease	n=0.1	K =	1000	Pas ⁿ
Yield stress	ketchup	14			Pa
	mustard	38			Pa
	mayonnaise	85			Pa

Alcuni dati relativi a materiali analizzati tramite power law

Tissotropia

Finora sono state analizzate le curve di flusso in relazione all'intensità di shear stress o shear rate applicati. Si è osservando che oltre un certo valore i materiali iniziano a comportarsi in maniera non-lineare, deviando dal comportamento descritto da Newton. In questi casi si può parlare di **effetti shear rate dipendenti**.

Nello studio del flusso dei materiali esiste un altro fenomeno anomalo, **la variazione della viscosità in relazione al tempo in cui lo stimolo è applicato**. Tale fenomeno è chiamato **tissotropia** ed è in genere osservato in materiali di tipo plastico o pseudoplastico.

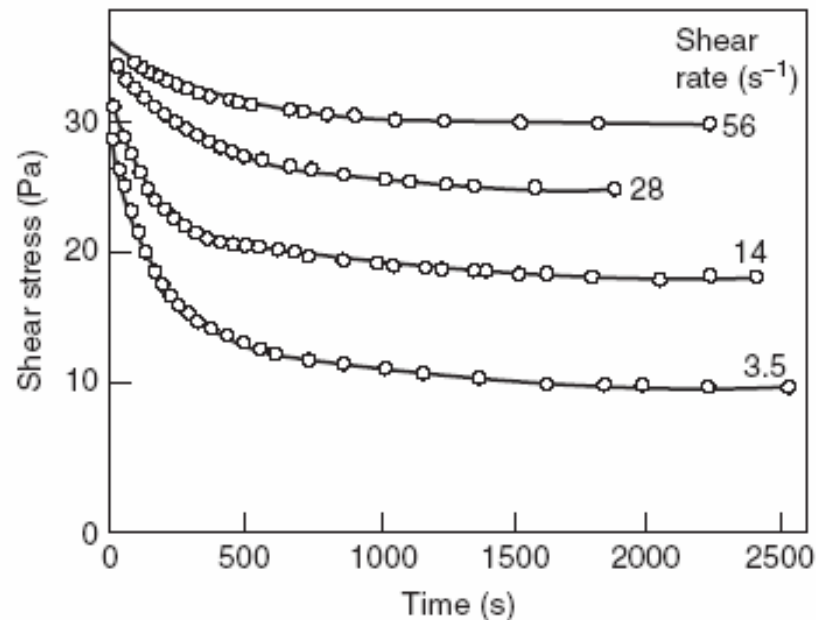
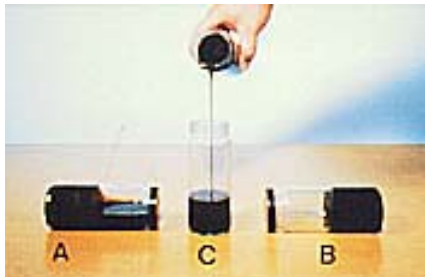


Figure 1.12 *Representative data showing thixotropy in a 59% (by weight) red mud suspension*

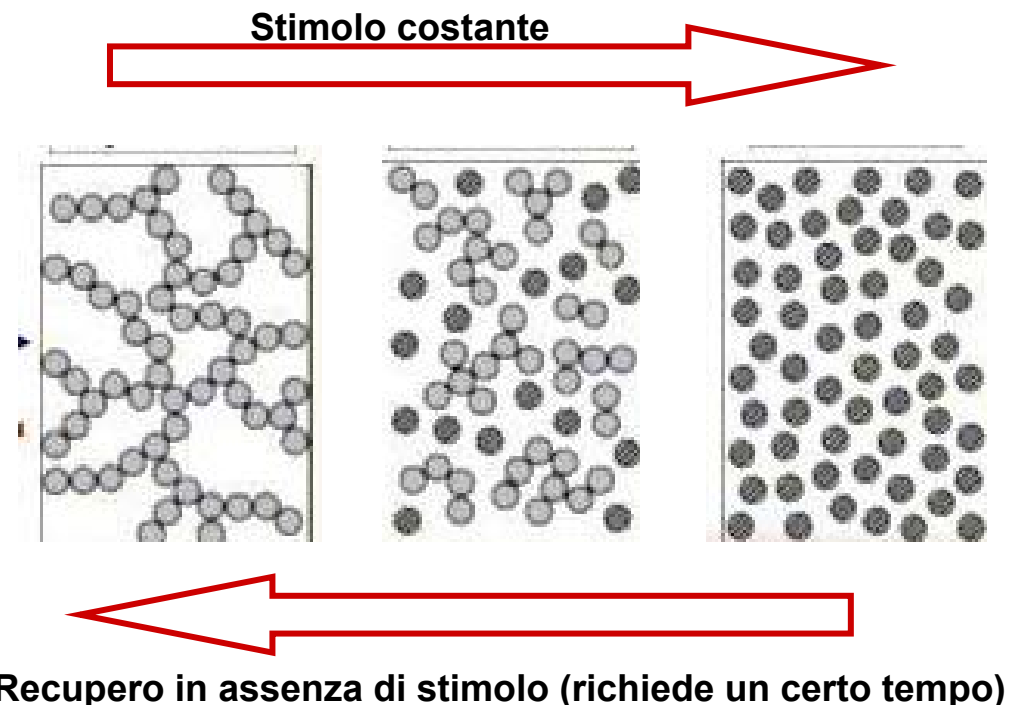
La tixotropia è in relazione alla struttura del sistema liquid-like che si stà analizzando. L'applicazione di uno stimolo (shear stress o shear rate) distrugge la struttura interna al sistema (reticolo formato dalle interazioni dei vari componenti) determinando una diminuzione di viscosità. Cessata l'azione di taglio, la struttura reticolata si ricostituisce grazie al moto browniano delle particelle in gioco, impiegando tuttavia un certo tempo.

Conseguentemente il materiali diviene più fluido in seguito all'azione di stimoli esterni e permane in questa condizione per il tempo necessario a ricostituire la struttura responsabile della viscosità.

Thixotropy Demonstrated



- A Simple blend*
- B Suspension supplement before shaking*
- C Suspension supplement after shaking*



A Thixotropic mixture like the blood of Saint Januarius (San Gennaro)

"Nature", vol.353, 10 oct 1991

Luigi Garlaschelli Dept. Organic Chemistry University of Pavia Via Taramelli 10 27100 Pavia
Franco Ramaccini Viale Papiniano 44 20123 Milano
Sergio Della Sala Dept of Neurology S.Paolo Hospital Via Di Rudini' 8 20142 Milano

SIRS - Among the religious relics from mediaeval times that are today venerated by the Roman Catholic Church are remains of the blood of early saints. Some of these relics become liquefied from their usual clotted state on specific occasions when their containers are handled by religious leaders. A vial of the blood of Saint Januarius (San Gennaro), for example, has been liquefied every few months since 1389 in Naples. The event draws crowds of thousands and a television and media audience of millions. **The phenomenon seems genuine, is well documented and is still regarded as unexplained.**[1]

We propose that thixotropy may furnish an explanation. Thixotropy denotes the property of certain gels to liquefy when stirred or vibrated, and to solidify again when left to stand. Shaking or often slight mechanical disturbances thus make a thixotropic substance more fluid, even to the extent of changing it from a solid to a liquid.[2]

In the typical blood-liquefaction ceremony, performed at different room temperatures, the act of checking whether liquefaction has occurred comprises repeatedly inverting the glass-walled portable relic case: a shear stress is thereby applied at this critical moment. Thus, **a successful performance of the rite does not involve any conscious cheating. Indeed, inadvertent liquefaction events have been observed many times over the centuries during handling for repairs to the case that contains the sealed vial.** [3]

In support of our hypothesis of thixotropy we have been able to reproduce liquefaction of samples resembling the blood relics that we have prepared using substances available in the fourteenth century.

To a solution of 25 g **FeCl₃·6H₂O** in 100 ml of water we slowly added 10 g **CaCO₃**, and dialysed this solution for four days against distilled water from a Spectra/por tubing (parchment or animal gut works as well; a simple procedure[4] even allows us to avoid this dialysis step). The resulting solution was allowed to evaporate from a crystallization disk to a volume of 100 ml (containing about 7.5 % **FeO(OH)**). Addition of 1.7 g **NaCl** yielded a **dark brownish thixotropic sol which set in about 1 hour to a gel. The gel could be easily liquefied by gentle shaking and the liquefaction - solidification cycle was highly repeatable.**[5]

The thixotropic property of this mixture was tested[6] in a CS-Bohlin rheometer (C14 coaxial cylinder system; stress sweep test, 1 Hz, 25 °C). After a 50-min setting time inside the sample cell, a shear stress (0.15-5 Pa) was applied; from the maximum in the G'' (loss modulus) curve and the inflection point of the (lag phase) curve, we deduce a yield stress of about 4.5 Pa, corresponding to an elastic-viscous (gel-sol) transition. The same test, performed after a 50-min setting time, followed by a shear stress of 5 Pa for 30 sec, showed no evidence for a transition.

After making fine adjustments by adding water or NaCl, we obtained the best visual match to the contents of the Naples vial using 30 ml of this mixture in a 50-ml round and flattened bottle. We note that **ferric chloride can be found in the form of the mineral molysite on active volcanoes such as Vesuvius.**

We are attempting to prepare thixotropic mixtures from other substances. Among those that have met with some success are clays (56 g finely ground bentonite[7] stirred in 100 ml of water works well), beeswax in alcohol, and inorganic pigments in linseed or castor oil.

The chemical nature of the Naples relic can be established only by opening the vial, but a complete analysis is forbidden by the Catholic Church. Our replication of the phenomenon seems to render this sacrifice unnecessary.

La tissotropia è studiata tramite l'uso di curve di flusso andata e ritorno.

In caso di materiali tissotropico la curva di ritorno sarà traslata sull'asse x. L'area compresa tra le due curve (**isteresi**) è in relazione con la tempo-dipendenza del materiale.

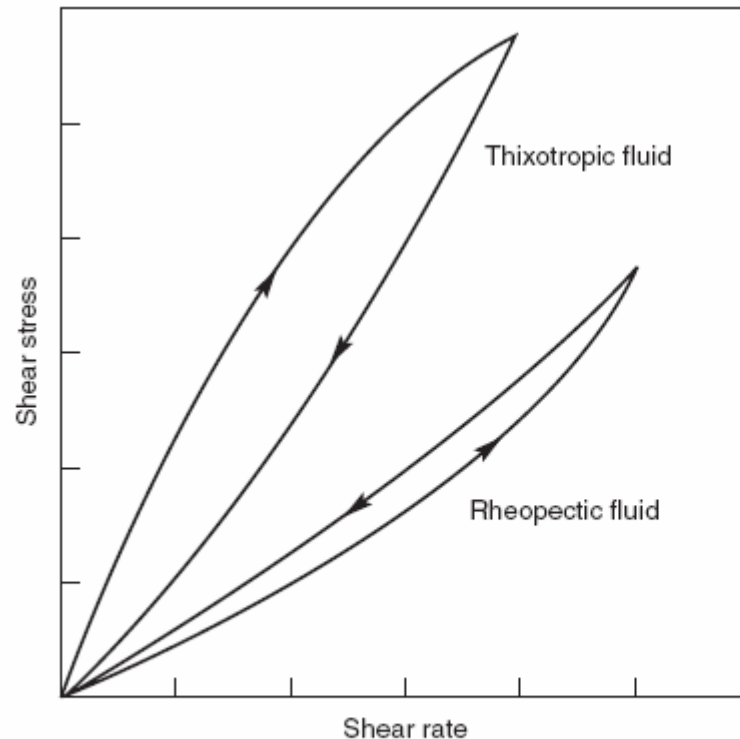


Figure 1.13 *Schematic shear stress–shear rate behaviour for time-dependent fluid behaviour*

Esiste anche il fenomeno opposto alla tissotropia, definito **anti-tissotropia** o **reopessia**. In questi casi la viscosità cresce con il tempo di applicazione dello stimolo e ritorna poi a valori normali a riposo. Il comportamento è molto raro.

La tissotropia può anche essere definita **pseudoplasticità tempo-dipendente**, mentre l'antitissotropia come il **comportamento dilatante tempo-dipendente**.

Analisi oscillatoria

La viscoelasticità dei materiali può essere evidenziata utilizzando i test in oscillazione. Questi test sono basati sull'applicazione di **sollecitazioni** (stress o deformazione) **la cui intensità varia sinusoidalmente con il tempo**. Questi test vengono anche definiti di tipo **dinamico o dinamico-meccanico**.

Da un punto di vista matematico tale sollecitazioni possono essere descritte da due funzioni equivalenti:

$$y = y_0 \sin \omega t$$

$$y = y_0 \cos \omega t$$

Dove

y è lo stimolo (stress o strain) applicato;

y_0 è l'**ampiezza** massima dello stimolo;

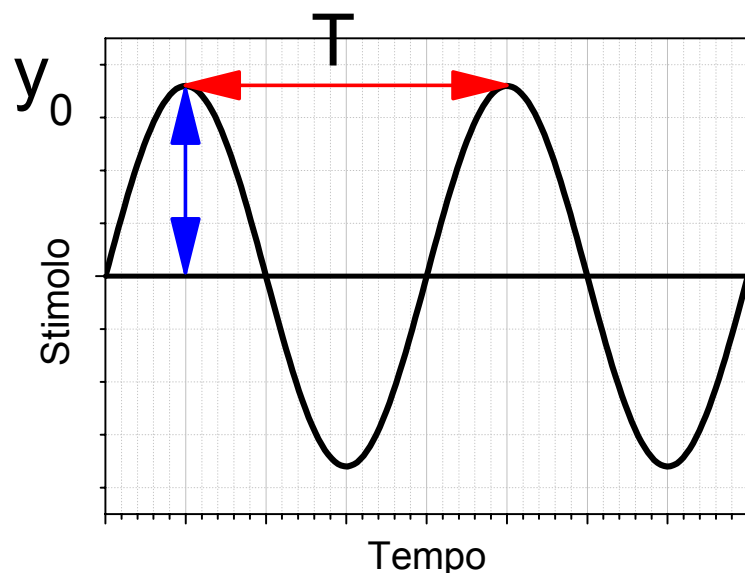
t è il tempo;

ω è la **frequenza angolare o velocità angolare**, ossia la velocità con cui è compiuto un ciclo completo 2π (360°). Si esprime in rad/sec.

Il prodotto ωt esprime l'angolo.

Il **periodo** di oscillazione è pari a $T=2\pi/\omega$ ed esprime il tempo necessario affinché un ciclo completo di oscillazione venga completato. Si esprime in secondi.

La **frequenza** (ν) è il numero di periodi per unità di tempo. Si calcola dal periodo tramite $\nu=1/T$ o dalla velocità angolare $\nu=\omega/2\pi$. Si esprime in Herz (s^{-1}), ossia il numero di cicli al secondo.



Ipotizziamo di utilizzare la funzione seno e di applicare come stimolo una deformazione oscillatoria. All'equilibrio avremo:

- Stimolo applicato: deformazione

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

- Parametro misurato: Sforzo

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

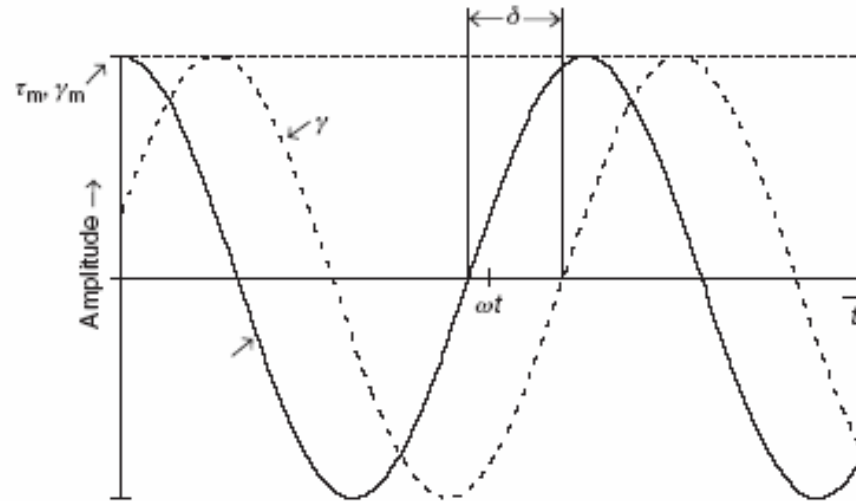


Figure 2.30 Oscillatory shear strain (---) out of phase with stress (-) by a phase angle δ

In questo caso la differenza tra le due curve è identificata da δ , **l'angolo di sfasamento**. Il valore di δ è caratteristico del comportamento del materiale:

$\delta=90^\circ$: Liquido idealmente viscoso

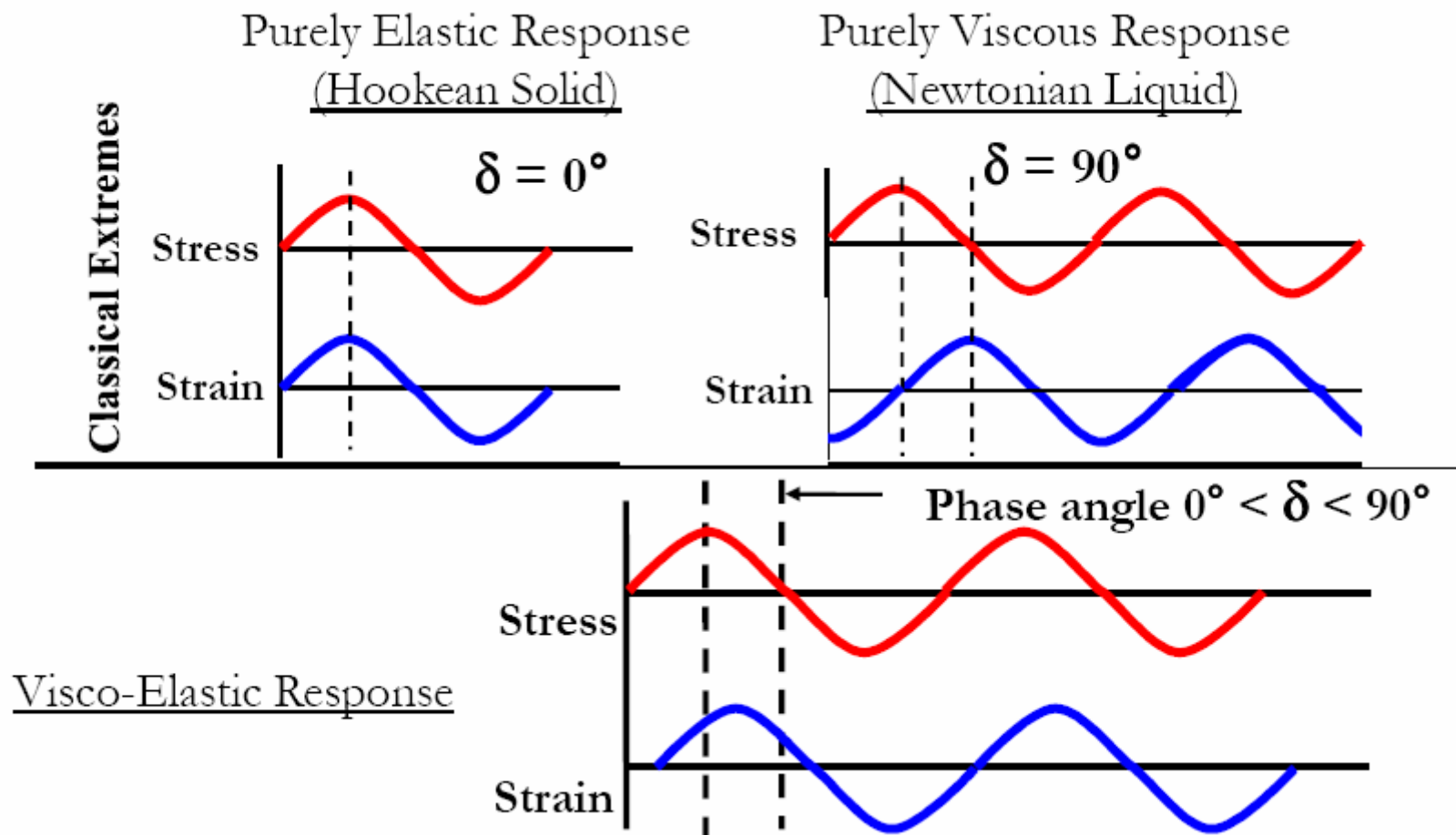
Nei liquidi ideali lo scorrimento è ritardato (sfasato) di un angolo pari a 90° .

$\delta=0^\circ$: Solido idealmente elastico

Nei solidi ideali l'applicazione di un carico genera una deformazione istantanea (i due segnali sono in fase).

$0 < \delta < 90^\circ$: Materiale viscoelastico

Presentano un comportamento intermedio. Valori inferiori a 45° sono indicativi di **materiali solid-like**, mentre valori tra $45-90^\circ$ di materiali **liquid-like**.



Se un materiale viscoelastico ha uno sfasamento tra 0-90°, allora potremo descriverlo come la combinazione di un materiale con angolo di sfasamento pari a 0 (componente elastica o componente in fase) ed uno con angolo di sfasamento pari a 90° (componente viscosa o fuori fase). Consideriamo le equazione precedenti:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Lo stress misurato potrà essere descritto da una equazione contenente le due componenti, identificate come G' e G''

$$\sigma = \varepsilon_0 G' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 G'' \cos(\omega t)$$

G' , la componente in fase, è definita **storage modulus**, poiché è in relazione con l'energia immagazzinata dal sistema e poi restituita.

G'' , la componente fuori fase di 90°, è definita **loss modulus**, poiché è in relazione con l'energia dissipata durante lo scorrimento viscoso.

La simbologia G' e G'' è solitamente utilizzata per stress e deformazioni di taglio. In tutti gli altri casi si utilizza E' ed E'' .

La somma dei due moduli rappresenta il **modulo complesso G^*** , che descrive la **rigidità complessiva del materiale**.

$$G' + G'' = G^* = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Il rapporto tra il loss modulus (G'') e lo storage modulus (G') è uguale alla tangente dell'angolo di sfasamento **$\tan \delta$** (chiamata anche **dumping**). Il dumping ha lo stesso significato dell'angolo di sfasamento.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \Rightarrow \frac{\frac{\sigma}{\varepsilon} \sin \delta}{\frac{\sigma}{\varepsilon} \cos \delta} = \frac{\sin \delta}{\cos \delta}$$

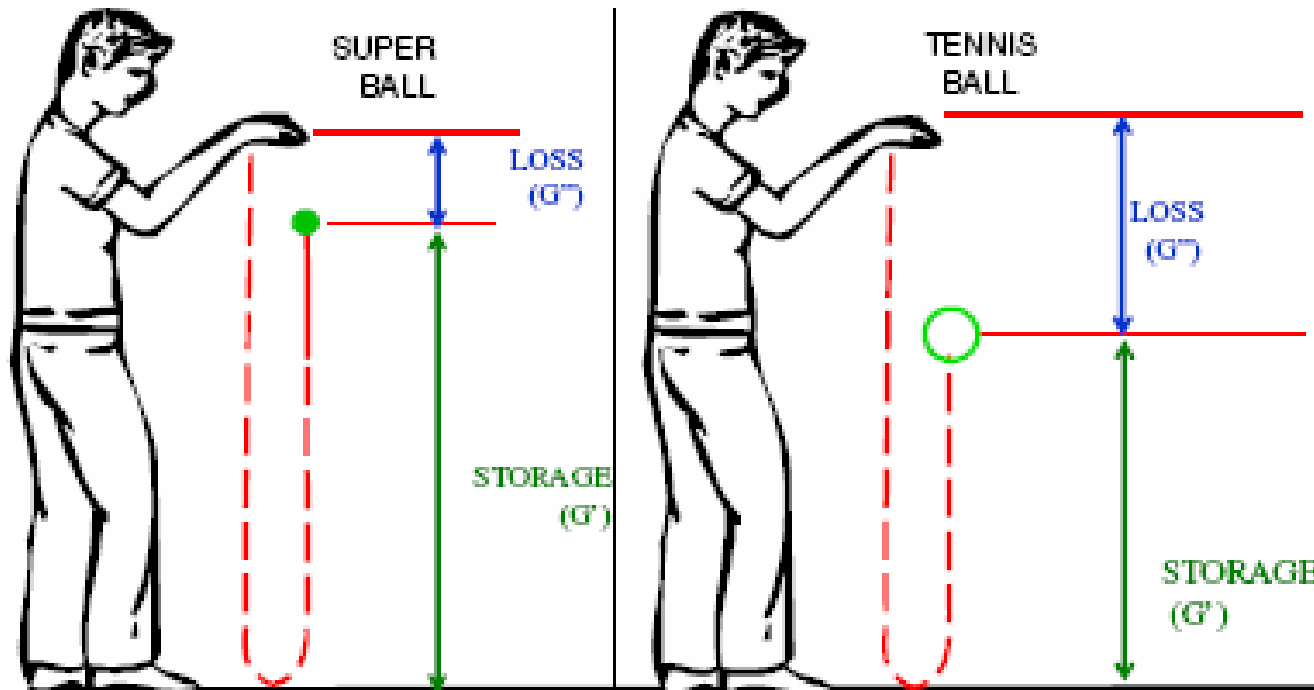
$\delta = 0^\circ$	\rightarrow	$\tan \delta = 0$
$\delta = 90^\circ$	\rightarrow	$\tan \delta = +\infty$
$0^\circ < \delta < 90^\circ$	\rightarrow	$0 < \tan \delta < +\infty$
$\delta = 45^\circ$	\rightarrow	$\tan \delta = 1$

Dagli esperimenti in oscillazione è possibile derivare anche un parametro di viscosità del sistema (come se stessimo eseguendo una curva di flusso). Tale parametro è la **viscosità complessa η^*** .

La viscosità complessa è assimilabile a quella ottenuta da esperimenti di viscometry.

I moduli G' e G'' , pur essendo comunemente detti modulo elastico e viscoso, devono essere interpretati in relazione alla capacità di dissipare o meno energia e quindi in relazione al carattere liquid o solid-like, e non in relazione alla viscosità ed allo scorrimento.

Un esempio per comprendere il significato dei moduli è costituito dalle cosiddette “palline matte” (super balls o happy balls). La principale caratteristica rispetto ad una normale pallina (come ad esempio quella da tennis) è costituita da un basso valore del rapporto G''/G' , con conseguente minor energia dissipata in scorrimento e conseguente mantenimento di una elevata altezza dopo il/i rimbalzi.



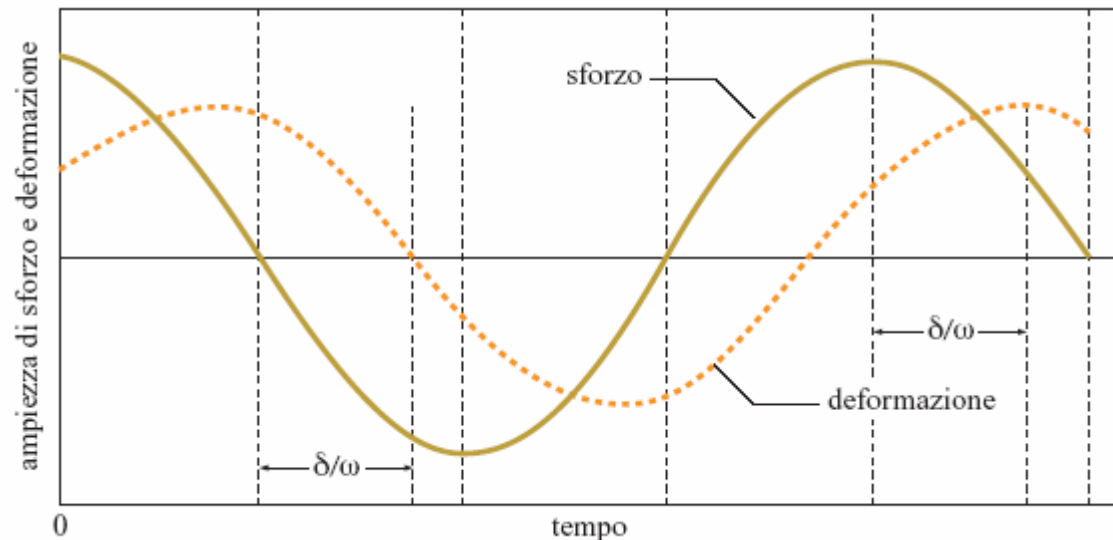
Test in oscillazione

Nei test in oscillazione si applica una sollecitazione (stress o deformazione) la cui intensità varia sinusoidalmente con il tempo.

Il campione è monitorato misurando l'intensità della risposta ed il suo sfasamento (δ) rispetto allo stimolo applicato.

Da questi valori misurati sono poi derivati i parametri caratteristici del sistema:

- **Modulo complesso G^***
- **Modulo di conservazione G'**
- **Modulo di perdita G''**
- **Tangente dell'angolo di sfasamento $\tan\delta$ o l'angolo di sfasamento δ**
- **Viscosità complessa η^***



L'analisi oscillatoria permette di analizzare la tempo-dipendenza dei materiali viscoelastici.

L'analisi in oscillazione è condotta variando:

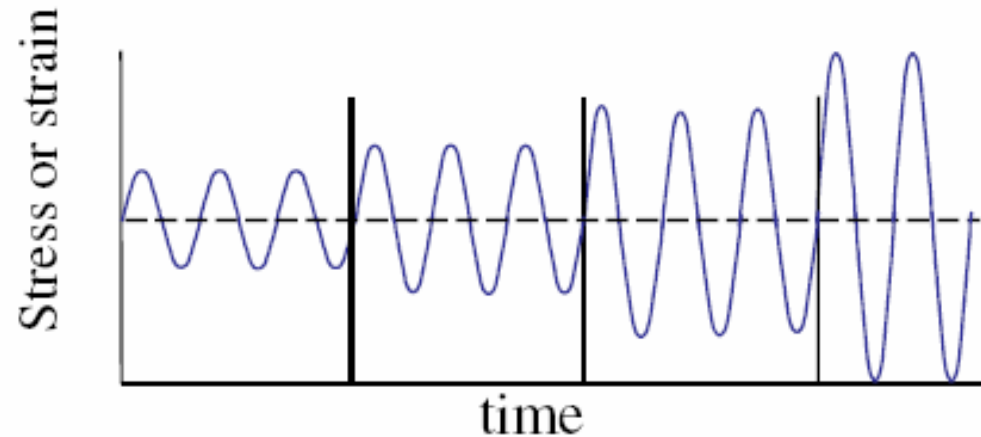
- L'intensità massima dello stimolo applicato (**stress o strain sweep**)
- Il tempo di applicazione dello stimolo (**time sweep**)
- La frequenza di applicazione dello stimolo applicato (**frequency sweep**)
- La temperatura (**temperature sweep**)

Le varie modalità di analisi permettono di analizzare il fenomeno viscoelastico da diverse prospettive, assicurando nel complesso una caratterizzazione completa.

Spesso i test non vengono eseguiti tutti insieme, ma si seleziona solo quello/quelli ritenuti più idonei alle nostre finalità.

Stress (o strain) sweep

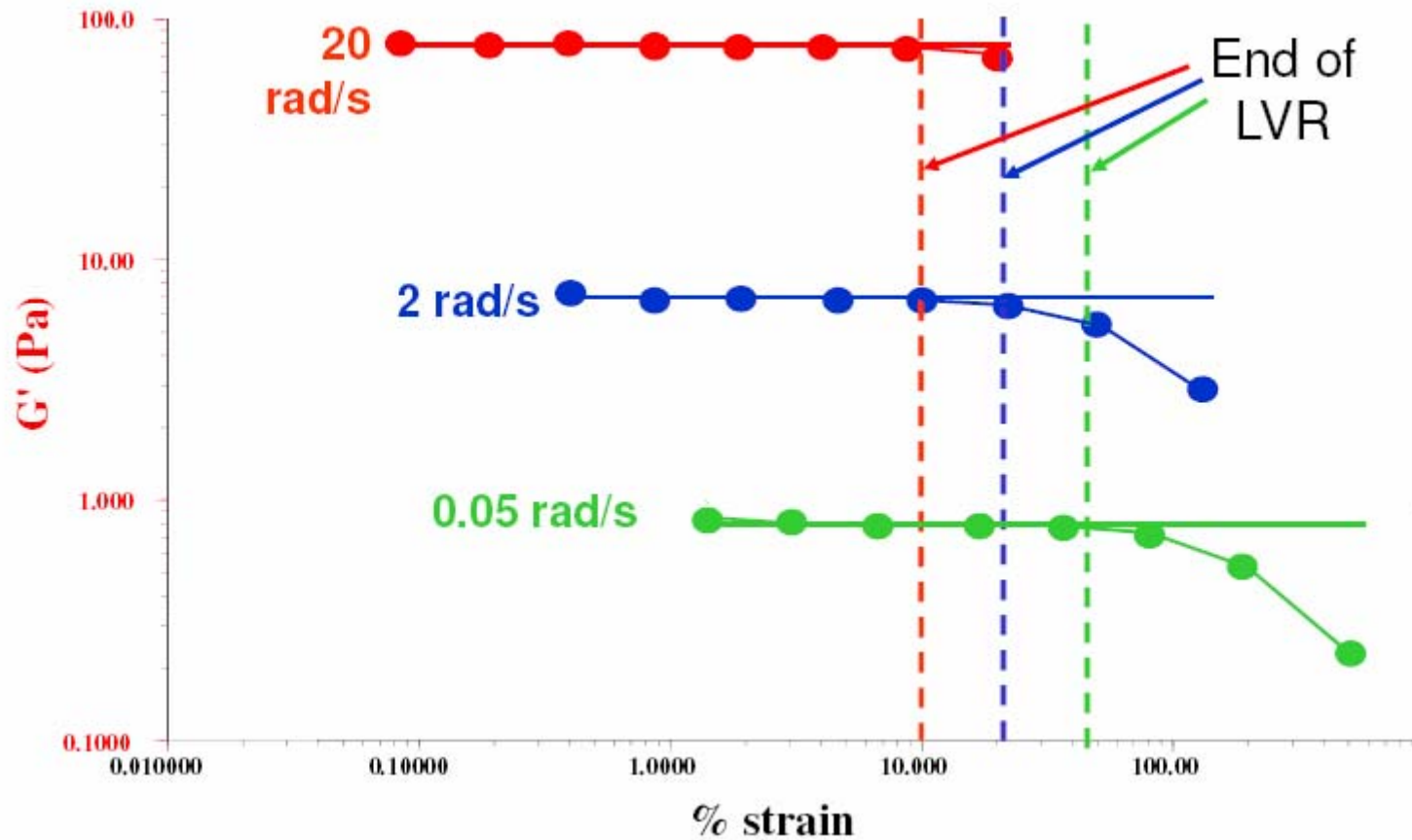
Si applica uno stimolo la cui intensità massima varia costantemente ad ogni ciclo.



Il test di stress (strain) sweep serve per determinare il regime viscoelastico lineare (LVR) all'interno del quale vanno eseguiti poi gli altri test.

LVR rappresenta il range di stress o deformazione all'interno del quale tutti i parametri reologici misurati sono caratteristici del sistema indipendentemente dalle condizioni di analisi.

Gli stress sweep andrebbero eseguiti a diverse frequenze poiché per ogni frequenza LVR cambia. LVR diviene più larga al diminuire della frequenza come evidente nell'esempio sotto (è in realtà uno strain sweep).



Time sweep

Si applica uno stimolo la cui intensità massima, frequenza e temperatura di analisi rimangono costanti per un certo tempo. Il test si esegue all'interno dell'LVR

Questa tipologia di test è utilizzata per:

- Misura della stabilità di un materiale;
- Studi di reticolazione;
- Evaporazione di solventi;
- Valutazione del recupero di sistemi strutturati.

Nell'esempio a fianco è monitorato il tempo di evaporazione relativo ad una emulsione.

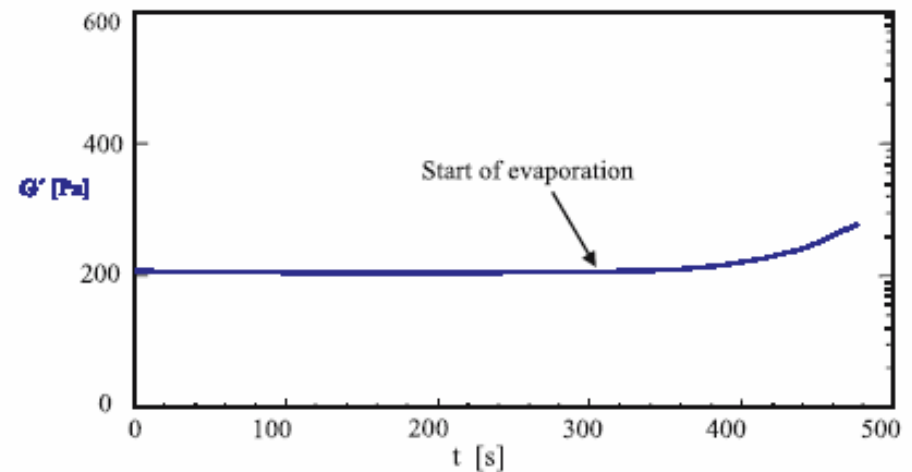
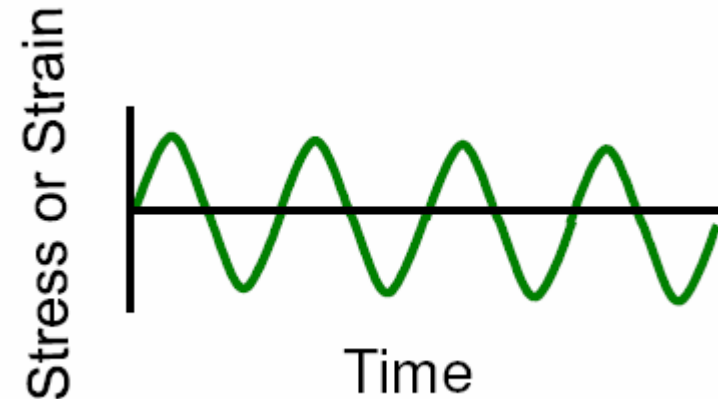
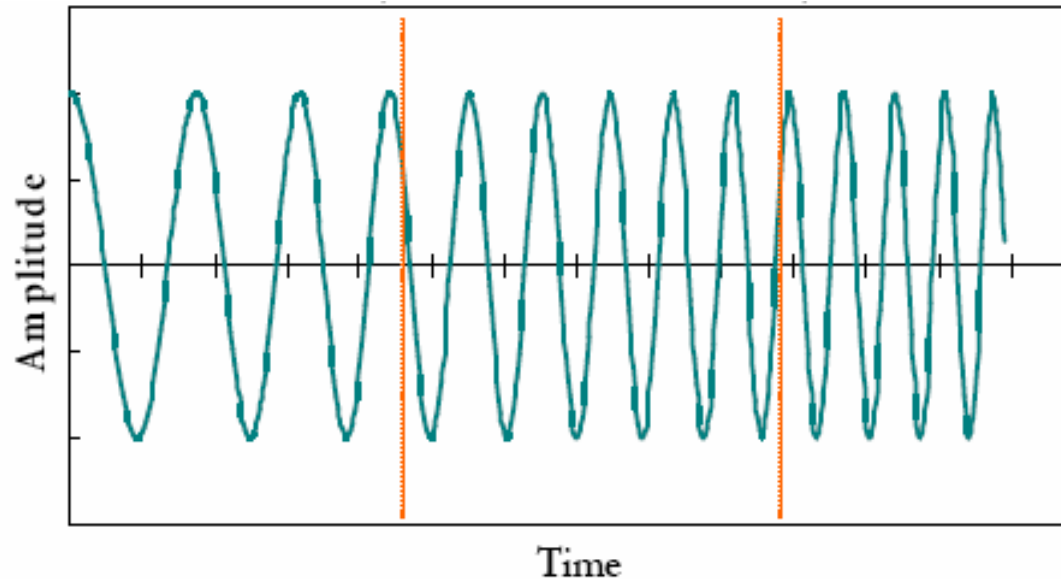


Fig. 7.24. Time dependence of the storage modulus with $T, \omega, \gamma = \text{const.}$

Frequency sweep

Si applica uno stimolo la cui frequenza varia con il tempo. Tutti gli altri parametri, intensità massima dello stimolo e temperatura di analisi, rimangono costanti. Il test si esegue all'interno dell'LVR.



Questa tipologia di test è utilizzata per:

- Misura della viscoelasticità del materiale;
- Dati analizzabili con i modelli teorici di Maxwell o Voigt (utilizzando anche il TTS), con i quali determinare i parametri assoluti del sistema quali G^* , G' , G'' e η^* in funzione di ν e lo spettro dei tempi di rilassamento ($H(\tau)$).

Temperature sweep

Si applica uno stimolo la cui frequenza e ampiezza massima sono costanti, variando però la temperatura (continua o a scalini). Il test si esegue all'interno dell'LVR.

L'obiettivo è quello di :

- Monitorare la variazioni reologiche del campione in funzione della temperatura (variazione della consistenza, transizioni sol-gel, studi di reticolazione).

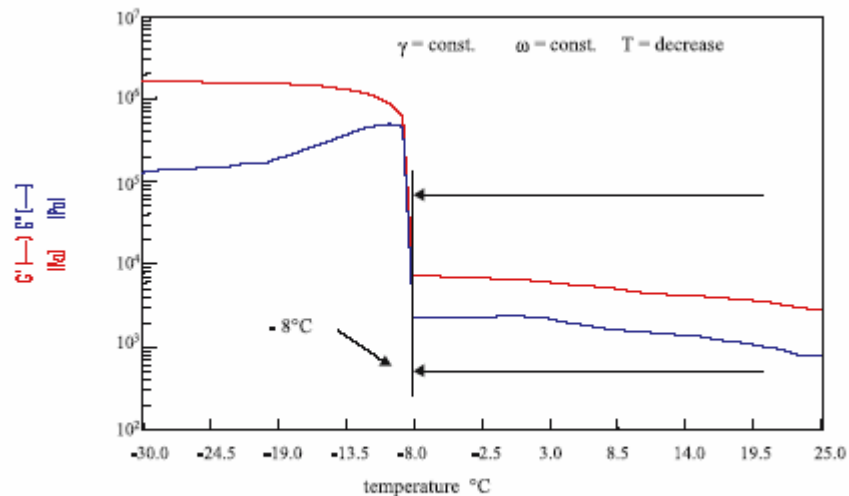


Fig. 8.27. Cooling curve for an o/w emulsion

In questo esempio si è determinato il punto di congelamento di una emulsione O/W. Tale valore corrisponde ad una brusca crescita di entrambi i moduli.