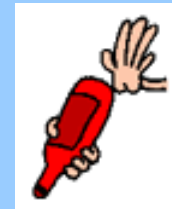


# REOLOGIA

Analisi delle deformazioni di fluidi soggetti a scorrimento.

- *Preparazione* di emulsioni, paste, supposte, rivestimenti per compresse, etc.

Le proprietà reologiche possono influenzare la scelta dell'apparecchiatura usata nella produzione.



- *Confezionamento*

- *Stabilità fisica* del prodotto

- *Accettabilità del paziente*: facilità di rimozione del prodotto da un tubo, passaggio attraverso l'ago di una siringa, etc.

- *Biodisponibilità biologica*: velocità di assorbimento di farmaci da parte del tratto gastrointestinale.

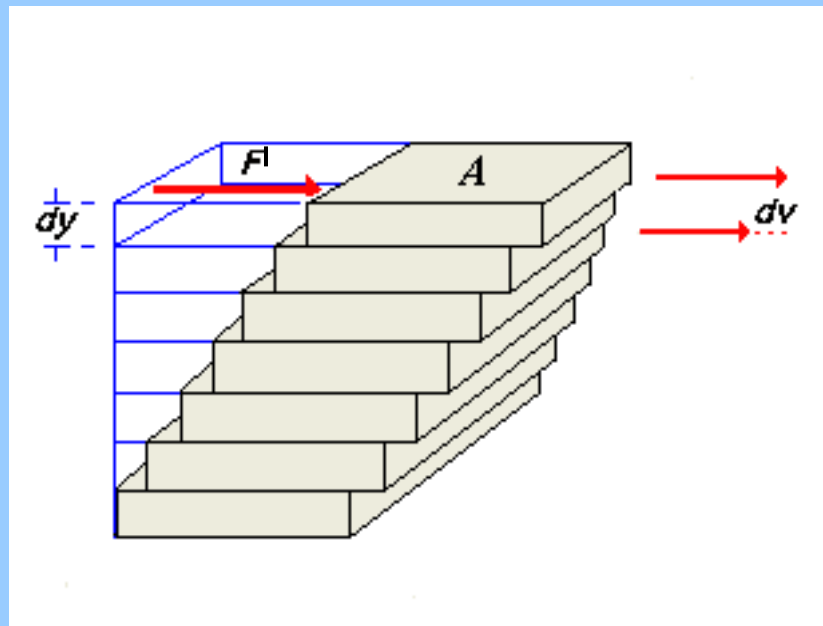
I materiali si classificano in base al flusso e alla deformazione in due categorie:

*sistemi Newtoniani e sistemi non-Newtoniani.*

Si consideri un flusso delimitato da due superfici piane e parallele di area  $A$ , poste a distanza  $dy$  l'una dall'altra.

Si applichi una forza costante,  $F$ , tangente alla superficie superiore. Questa si muoverà con una velocità costante,  $v$ , trascinando con sé la superficie ad essa inferiore, che a sua volta trascinerà quella sottostante, e così via.

Ognuna di queste superfici, scorrerà con velocità sempre minore rispetto a quella sovrastante, fino ad arrivare all'ultimo strato che rimarrà fermo.



La differenza di velocità tra due superfici è espressa dalla relazione:

$$dv = f \cdot F' \cdot \frac{dy}{A}$$

ed è:

- direttamente proporzionale alla *fluidità*,  $f$ , del mezzo;
- direttamente proporzionale alla forza esterna applicata,  $F'$ ;
- direttamente proporzionale alla distanza tra due superfici (maggiore è la distanza dalla base, maggiore è la velocità di scorrimento);
- inversamente proporzionale all'area,  $A$ , di una qualsiasi superficie (in quanto con essa aumentano, con azione frenante, le interazioni fra due superfici affacciate)

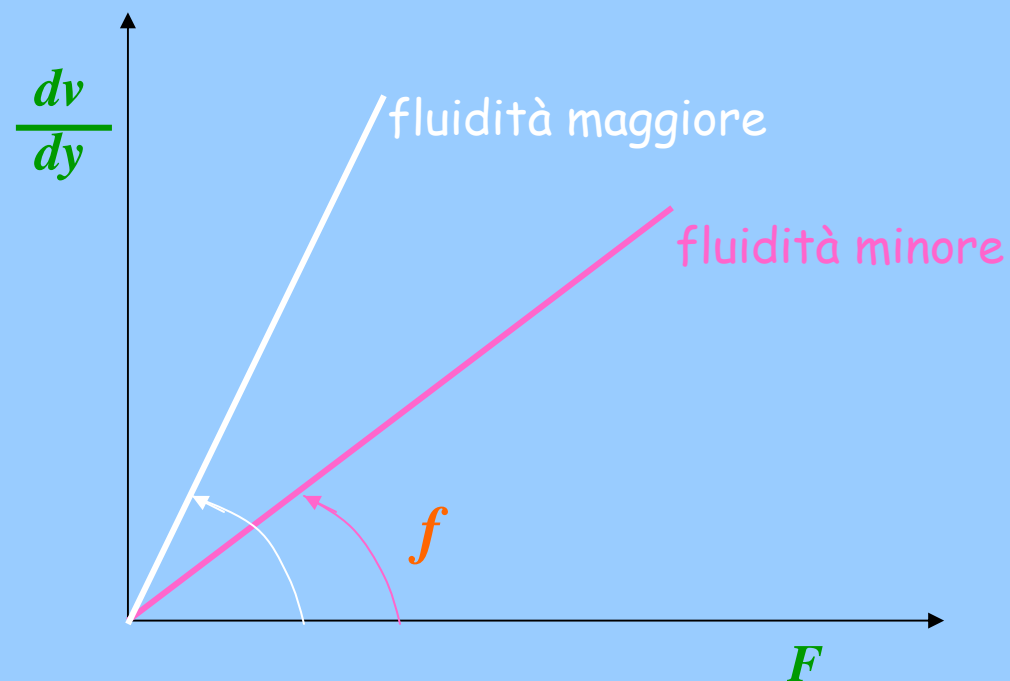
$$dv = f \cdot F' \cdot \frac{dy}{A}$$

$$\frac{F'}{A} = F \quad \text{forza per unità di superficie, forza di taglio}$$

$$\frac{dv}{dy} = f \cdot F$$

$dv/dy$  (velocità di taglio) contro forza applicata  $F$   $\longrightarrow$  reogramma

Se si ottiene retta passante per l'origine, il fluido è detto *newtoniano*.



$$dv = f \cdot F' \cdot \frac{dy}{A}$$

$$\text{Coefficiente di viscosità} = \eta = \frac{1}{f} = \frac{F'}{A} \cdot \frac{dy}{dv}$$

cgs  $\longrightarrow$   $[\eta] = (\text{dine} \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{cm/s}) = \text{dine} \cdot \text{s} / \text{cm}^2$

S.I.  $[\eta] = (\text{N} \cdot \text{m}) / (\text{m}^2 \cdot \text{m/s}) = \text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2 = \text{Pa} \cdot \text{s}$

La forza di taglio richiesta per produrre una velocità di 1 cm/s tra due piani paralleli di liquido ciascuno di area 1 cm<sup>2</sup> e separate da una distanza di 1 cm corrisponde al *poise* (P), l'unità di misura della viscosità.

$$1 \text{ cp (centipoise)} = 0.01 \text{ poise}$$

## Dipendenza della viscosità di un liquido dalla temperatura

$$\eta = A \exp(E / RT)$$

$A$  è una costante legata al PM e al volume molare del liquido.  
 $E$  è l'energia di attivazione necessaria per iniziare il flusso.

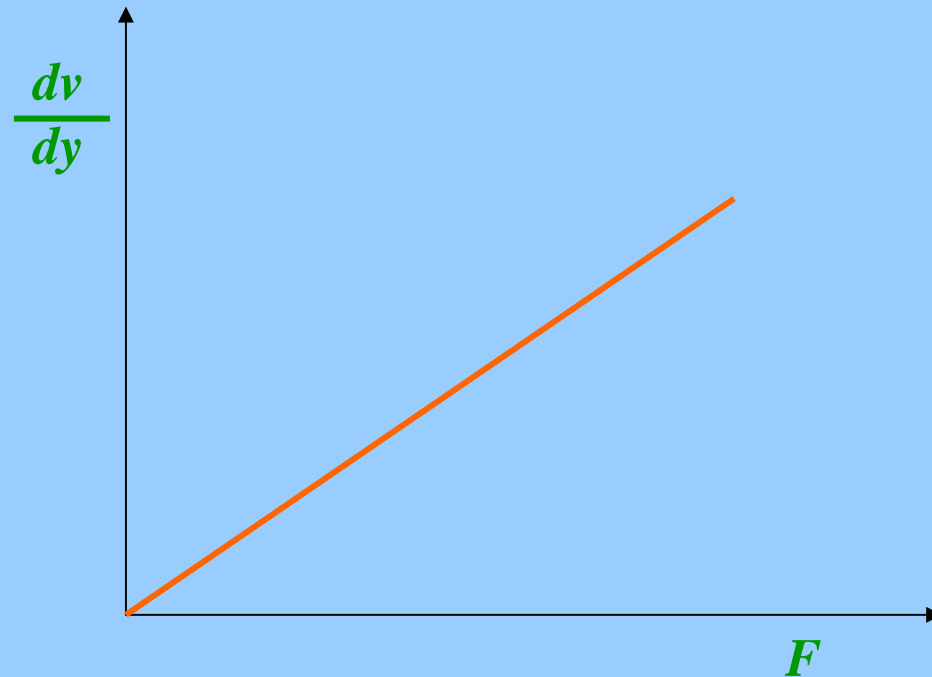
*Viscosità della Glicerina  
a diverse temperature*



Temperatura, °C	Viscosità, cp
- 42	$6.71 \cdot 10^6$
- 20	$1.34 \cdot 10^5$
0	12110
6	6260
15	2330
20	1490
25	954
30	629

*Fluido Newtoniano*: la velocità di taglio aumenta linearmente all'aumentare della forza applicata.

(acqua, glicerina, cloroformio, soluzioni e sistemi colloidali molto diluiti)



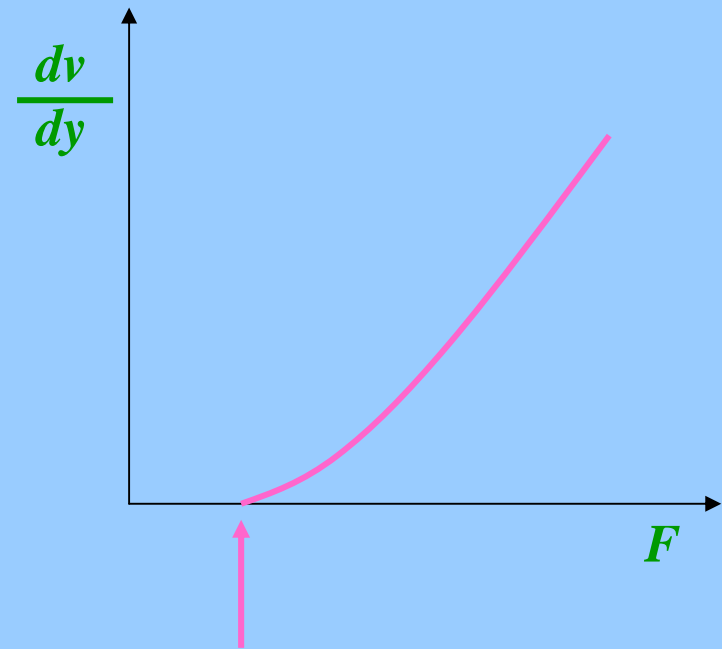


# Fluido non-Newtoniano

## *Flusso plastico*

I fluidi che presentano flusso plastico iniziano a scorrere solo dopo che la forza di taglio ha superato un valore soglia. Superato questo valore, il fluido si comporta come Newtoniano.

Tale comportamento è caratteristico di quelle sospensioni concentrate in cui le particelle sono flocculate in modo da conferire una certa struttura al sistema. Le particelle adiacenti sono infatti soggette a forze di legame che devono essere vinte prima che il sistema inizi a scorrere; ne segue che il valore limite fornisce un'indicazione sull'entità della flocculazione.



# Fluido non-Newtoniano

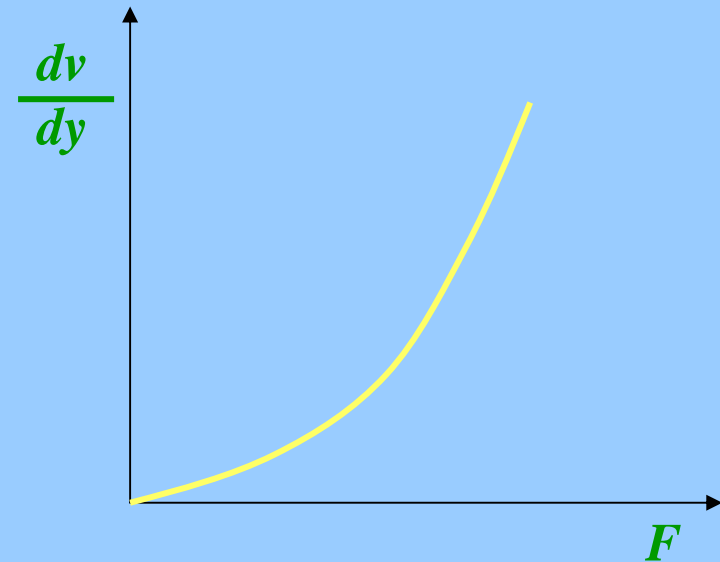
## *Flusso pseudoplastico*

Lo scorrimento inizia a presentarsi, sia pure in misura limitata, anche per azione di piccole forze di taglio.

Il reogramma ha però andamento curvilineo e quindi non è possibile esprimere con un unico valore il coefficiente di viscosità del fluido.

La non-linearità del reogramma riflette l'azione delle forze di taglio sulle molecole a lunga catena che, inizialmente disposte in modo intrecciato nella dispersione, tendono a districarsi e ad allinearsi nel verso della loro lunghezza, riducendo così la resistenza interna del sistema.

Flusso caratteristico dei polimeri in soluzione e dei sistemi colloidali: dispersioni liquide di gomme arabiche o sintetiche.



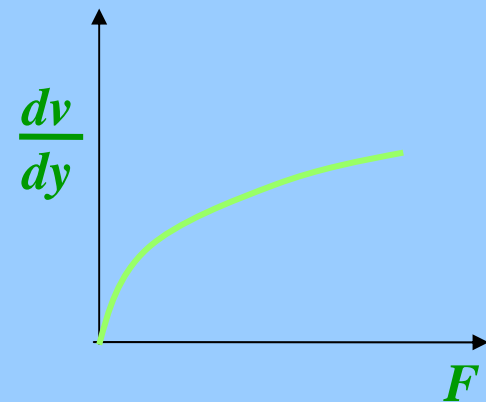
## Fluido non-Newtoniano

### *Flusso dilatante*

La resistenza allo scorrimento aumenta via via che aumenta l'entità delle forze di taglio.

Caratteristico delle sospensioni molto concentrate di particelle solide sufficientemente piccole e non flocculate. Queste particelle, allo stato di quiete, sono impacchettate in misura tale da ridurre al minimo gli spazi interparticellari e la quantità di liquido trattenuta in questi spazi è appena sufficiente ad assicurare una lubrificazione che permette un certo scorrimento. Quando il sistema viene agitato rapidamente, diventa più viscoso in quanto il moto delle particelle determina un aumento di volume del sistema, per cui la limitata quantità di veicolo liquido non essendo sufficiente a riempire gli spazi vuoti non può più assicurare la lubrificazione necessaria a ridurre l'attrito tra le particelle (responsabile dell'aumento di viscosità).

Flusso caratteristico di sistemi polifasici quali sospensioni di amido in acqua o in glicerina acquosa, paste all'ossido di zinco.

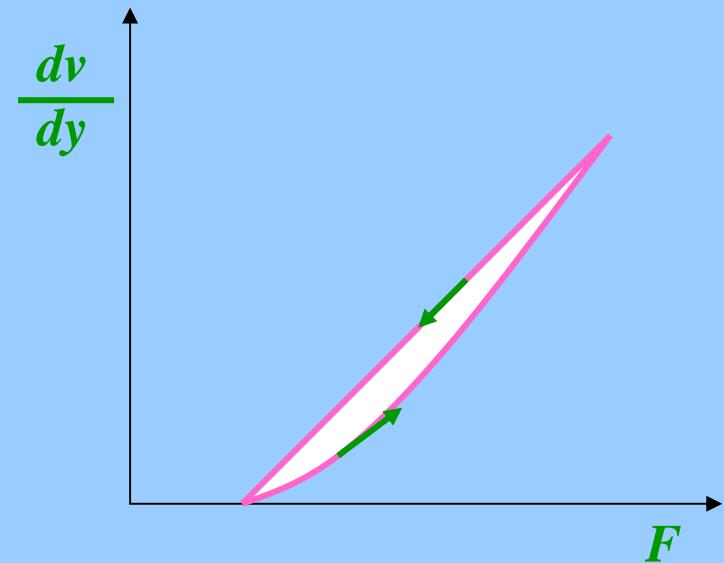


## Tissotropia

Caratterizza quelle sostanze che sottoposte a sollecitazioni di taglio possono aumentare la loro fluidità e, in certi casi, possono passare da uno stato pastoso, quasi solido, allo stato liquido (es. salsa ketchup).

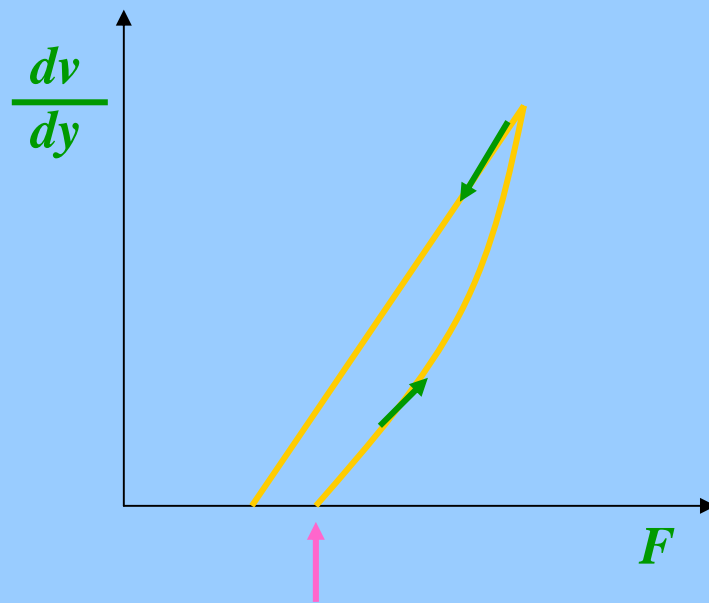
La curva di ritorno spesso non coincide con quella di andata, bensì è spostata a sinistra. Questo significa che il materiale nel riprendere le condizioni iniziali presenta consistenza diversa: il processo è temporaneamente irreversibile.

Questo fenomeno prende il nome di *tissotropia* e si spiega ammettendo che quando si annulla l'azione delle forze di taglio non si riforma la struttura che dà consistenza al sistema.

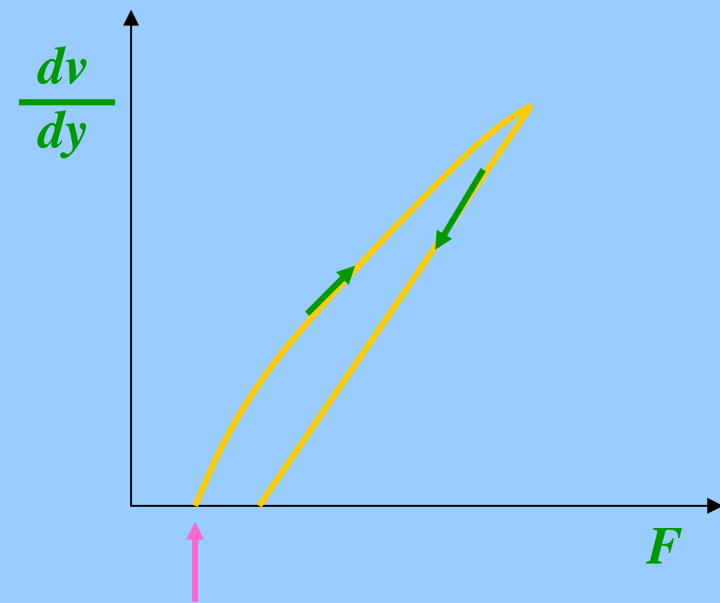


Come valutare l'entità della tissotropia di un sistema:  
si valuta l'area racchiusa dal ciclo di isteresi.

A tale scopo si usa un viscosimetro mediante il quale vengono aumentate, in misura costante, la velocità e l'entità delle sollecitazioni di taglio, ottenendo i punti della curva di andata. Raggiunto un valore arbitrario della velocità di taglio, si effettua il ciclo inverso ottenendo così la curva di ritorno.



Aumento di fluidità  
nella curva di ritorno



Diminuzione di fluidità  
nella curva di ritorno

I reogrammi dei sistemi tissotropici dipendono dalla velocità con cui aumentano o diminuiscono le forze di taglio e dal tempo durante il quale si realizza il processo. Questo fenomeno può comportare variazioni della viscosità di un fluido lasciato a riposo per un certo tempo.

- *sostanze tissotropiche*: reversibilmente diventano più fluide con l'aumento del tempo di flusso;
- *sostanze reopressiche*: reversibilmente diventano meno fluide con l'aumento del tempo di flusso.

Nei processi di confezionamento, una sospensione potrebbe mostrare un comportamento reopressico durante il processo di inflaconamento, con conseguenti difficoltà di riempimento e dosaggio.

La tixotropia è una proprietà desiderabile in alcune preparazioni farmaceutiche (emulsioni, creme, lozioni) che devono essere versate o spalmate facilmente pur mantenendo una consistenza elevata finchè rimangono nel contenitore.

Una sospensione tixotropica ben formulata non deve sedimentare facilmente nel contenitore, però deve diventare fluida per agitazione e restare tale per il tempo necessario al prelievo della dose ed alla sua assunzione. Dopo dovrà riacquistare più o meno rapidamente la consistenza iniziale in modo da mantenere omogeneamente disperso il solido.

## *Le sabbie mobili hanno comportamento reopressivo*

Non lasciarsi prendere dal panico!

Più ci si agita e più velocemente si affonda.

Se si estrae velocemente un piede si lascia un vuoto (perchè le sabbie mobili reagiscono alle forze di taglio con un aumento di viscosità nella fase di ritorno, conseguentemente lo spazio vuoto viene riempito lentamente dalla miscela sabbia-acqua) scivolando al cui interno si viene sbilanciati favorendo il risucchio del corpo.





Le animazioni che seguono, mostrano il comportamento di una sostanza tissotropica sottoposta ad agitazione lenta o veloce.

**agitazione lenta:** durante la lenta agitazione, le particelle irregolari hanno tempo di ruotare o scorrere una rispetto all'altra nella miscela. La bacchetta usata per l'agitazione può muoversi facilmente attraverso la miscela che rimane semifluida.



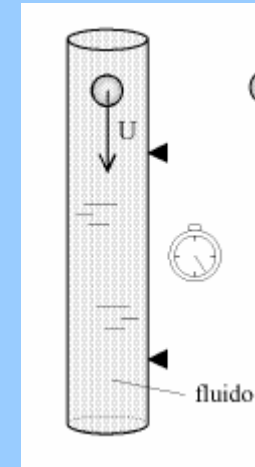


**agitazione rapida:** durante l'agitazione rapida, le particelle non hanno il tempo di ruotare o scorrere una rispetto all'altra nella miscela. La loro conformazione le impacchetta, e più l'agitazione è rapida, più si impacchettano. La miscela si addensa e lo scorrimento diventa difficile.

## Misura della viscosità

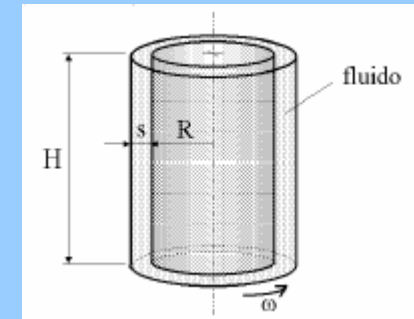
### *Viscosimetro a caduta di sfera:*

si misura la velocità stabilizzata di caduta di una sfera entro un cilindro contenente il liquido viscoso in esame.



### *Viscosimetro rotazionale:*

il fluido è interposto tra due superfici cilindriche coassiali, una fissa interna e una mobile.



### *Viscosimetro capillare:*

si misurano la differenza di pressione  $\Delta p$  tra le estremità di un condotto capillare e la portata volumetrica di fluido che lo attraversa.

### *Coppa Ford:*

si misura il tempo in cui una coppa con un orifizio calibrato sul fondo, inizialmente colmata del fluido da caratterizzare, si svuota.

