
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI ASTARITA

Diffusività in liquidi altamente viscosi, newtoniani e non-newtoniani

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.3, p. 361–367.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_3_361_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Chimica (Principi di Ingegneria Chimica). — *Diffusività in liquidi altamente viscosi, newtoniani e non-newtoniani.* Nota di GIOVANNI ASTARITA, presentata (*) dal Corrisp. G. MALQUORI.

È ben noto che i valori della diffusività molecolare di un componente presente in forte diluizione in una soluzione liquida vengono usualmente correlati sulla base di una delle svariate forme [1, 2, 3] della legge di Stokes-Einstein [4]:

$$(1) \quad \frac{D\mu}{T} = F.$$

Le varie equazioni che sono state proposte nella letteratura scientifica differiscono per i metodi consigliati per la valutazione del parametro F , ma non per la forma della equazione (1): si veda ad esempio l'articolo riassuntivo di Johnson e Babb [9]. Il valore numerico del parametro F dipende dalla natura del soluto e del solvente, ma non dalla temperatura, né, per basse concentrazioni, dalla concentrazione.

La forma della equazione (1) è basata su considerazioni di carattere teorico [4, 5, 6, 7]; i metodi consigliati per la valutazione del parametro F sono al contrario generalmente semiempirici, essendo basati sulla analisi dei dati disponibili nella letteratura.

È importante a tal proposito osservare che la *forma* della equazione (1) viene assunta come ipotesi nell'analisi dei dati disponibili, e non può essere sottoposta *in se* al vaglio dell'esperienza. Infatti, poiché F è una funzione della natura del solvente, non vi è modo di analizzare la dipendenza di D dalla viscosità μ se non facendo variare la temperatura; il che significa che la forma della (1) è stata controllata, in linea di principio, soltanto per quanto concerne la dipendenza di D dalla temperatura, ma non per la dipendenza dalla viscosità.

In pratica, è ben noto che l'ordine di grandezza dei valori del parametro F non varia sostanzialmente da un solvente all'altro. Ciò significa che in effetti l'equazione (1) prevede che il valore della diffusività sia tanto più basso quanto più alta è la viscosità del solvente considerato, pur non implicando che a parità di viscosità del solvente la diffusività di un assegnato soluto sia funzione solo della temperatura e rigorosamente indipendente dalla natura del solvente.

Peraltro, ben pochi dati concernenti solventi altamente viscosi sono stati pubblicati a tutt'oggi [3, 8, 9]; questi pochi dati, benché in linea di massima, sembrano confermare che le diffusività sono in effetti particolarmente basse (dell'ordine cioè di $10^{-6} \div 10^{-7}$ cm²/sec), come previsto dalla

(*) Nella seduta del 14 marzo 1964.

forma della (1), indicano altresì che i valori osservati sono meno bassi di quanto l'applicazione quantitativa della (1) farebbe ritenere, e mostrano altresì che, a parità di solvente, la dipendenza del valore di F dalla natura del soluto è abnorme.

Ove poi si passi a considerare il caso di un solvente non-newtoniano, non soltanto la scarshezza di dati desumibili dalla letteratura è rilevante, ma la forma stessa della (1) rende impossibile la valutazione sia pure dell'ordine di grandezza della diffusività.

Infatti, per un fluido non-newtoniano non può definirsi una viscosità, se non come valore apparente, fortemente variabile con lo sforzo di taglio applicato. È però da osservare che sia i dati di Clough e coll. [10] sia quelli di Astarita [11] sembrano indicare al contrario che la diffusività in un solvente non-newtoniano è indipendente dal valore dello sforzo di taglio applicato, e quindi anche dal valore della viscosità apparente. Sul piano teorico, l'unica trattazione disponibile per fluidi non newtoniani è quella proposta da Clough e coll. [10]; tale teoria prevede sì una assai debole dipendenza del valore di D dalla viscosità apparente, ma d'altronde prevede valori di D in stridente contrasto con i valori osservati da Astarita [11] e da altri sperimentatori [14, 15].

Può pertanto concludersi che, a tutt'oggi, la previsione del valore della diffusività in un liquido altamente viscoso è praticamente impossibile per il caso di solventi non-newtoniani, e per lo meno assai dubbia nel caso di liquidi newtoniani.

Scopo di questo lavoro è stata l'indagine della relazione esistente tra diffusività e viscosità per solventi newtoniani altamente viscosi, e di quella esistente tra diffusività e viscosità apparente per solventi non-newtoniani.

Il metodo di misura adottato è un metodo dinamico, rivelatosi particolarmente utile nel caso di liquidi altamente viscosi; la sua applicabilità al caso di fluidi non-newtoniani, nonché il dettaglio della tecnica sperimentale adottata, sono illustrati in una precedente Nota di questo autore [11]; i dati originali raccolti sono archiviati presso questo Istituto [12, 13].

I solventi studiati sono stati: come liquidi newtoniani, soluzioni acquose di glicerina; come liquidi non-newtoniani, soluzioni acquose di sale sodico di carbossimetilcellulosa (CMC).

I soluti studiati sono stati l'anidride carbonica e l'etilene. Tali soluti sono stati scelti per due ragioni:

a) il metodo adottato permette la determinazione della diffusività di componenti che, nelle condizioni di lavoro, siano gassosi ed abbiano solubilità comprese in un certo intervallo;

b) anidride carbonica ed etilene non subiscono interazioni chimiche né con la glicerina né con la carbossimetilcellulosa.

Per ognuno dei solventi trattati, sono state determinate le seguenti grandezze:

a) solubilità del soluto studiato;

b) viscosità. Per i solventi non-newtoniani, si è determinata la viscosità apparente sotto uno sforzo di taglio nullo, in quanto il metodo di misura della diffusività adottato determina il valore della stessa in condizioni di sforzo di taglio nullo;

c) diffusività del soluto considerato.

I dati ottenuti sono riportati nella Tabella I.

TABELLA I.

Soluzione	Concentrazione peso % (*)	Solubilità lt/lt	Soluto	Viscosità cp. (**)	Diffusività cm ² /sec × 10 ⁵
glicerina	24 %	0,660	CO ₂	2,5	1,15
»	35 %	0,580	»	3,5	0,96
»	46 %	0,527	»	4,5	0,73
»	56 %	0,483	»	7,3	0,55
»	66 %	0,452	»	13,8	0,30
»	74 %	0,427	»	25,5	0,21
»	84 %	0,407	»	52,8	0,12
»	21 %	0,0855	C ₂ H ₄	2,2	0,85
»	30 %	0,079	»	3,0	0,65
»	45 %	0,0725	»	4,4	0,52
»	56 %	0,0725	»	7,3	0,33
»	63 %	0,0720	»	11,3	0,28
»	74 %	0,0815	»	25,7	0,097
»	85 %	0,0890	»	54,0	0,080
CMC	0,5	0,120	C ₂ H ₄	17,3	1,06
»	1,0 %	0,113	»	70	1,08
»	2,0 %	0,105	»	172	1,29
»	0,375 %	0,950	CO ₂	21	1,72
»	0,75 %	0,935	»	45	2,06
»	1,5	0,940	»	150	2,44

(*) Valori nominali. In particolare, per quanto concerne le soluzioni di CMC, le proprietà fisiche delle stesse dipendono non soltanto dalla composizione ma altresì dalle modalità di preparazione.

(**) Viscosità reale per le soluzioni di glicerina; viscosità apparente a sforzo di taglio nullo per le soluzioni di CMC.

Dall'esame dei dati riportati in Tabella I e nelle figure 1 e 2 possono desumersi tre importanti considerazioni:

(i) per solventi newtoniani, la diffusività decresce al crescere della viscosità. Per quanto le rette che correlano i dati relativi alla glicerina nelle figg. 1 e 2 abbiano pendenza minore, in valore assoluto, di uno, la forte diminuzione della diffusività in liquidi newtoniani viscosi può ritenersi sufficientemente ben confermata sperimentalmente.

(ii) per solventi non-newtoniani, la diffusività non decresce affatto al crescere della viscosità apparente, e l'errore che si commetterebbe usando l'equazione (1) per prevedere i valori di D , dopo aver sostituito per μ il

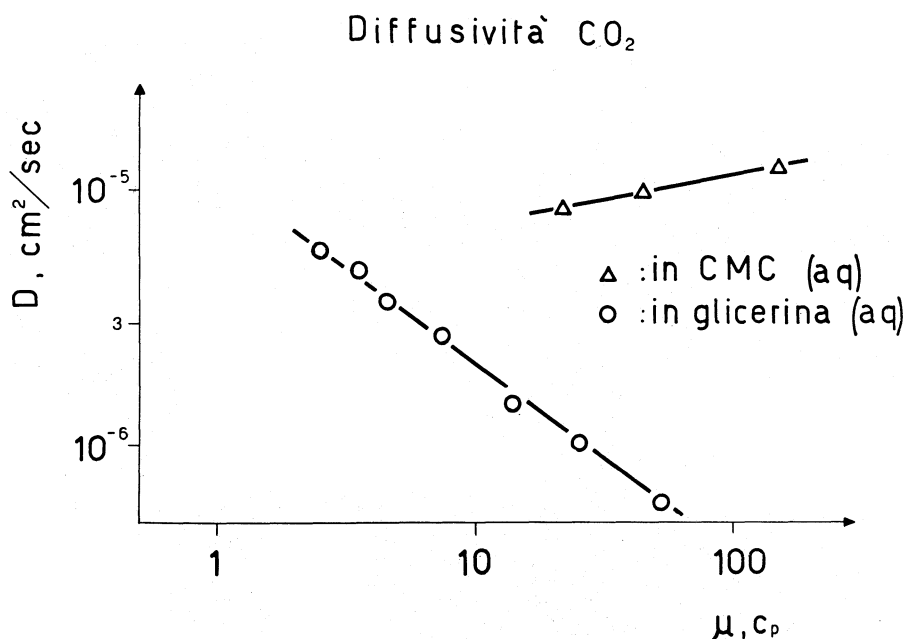


Fig. 1.

valore della viscosità apparente, sarebbe estremamente grave, fino ad un fattore di 100;

(iii) la diffusività in un solvente non-newtoniano, costituito da una soluzione acquosa di CMC, sembra addirittura crescere al crescere della viscosità apparente dello stesso.

Mentre la conclusione (i) non richiede ulteriore commento, le considerazioni (ii) e (iii) meritano un esame approfondito.

Innanzitutto, va notato quanto segue: se, come sembra potersi concludere da dati pubblicati [10, 11], la diffusività in un fluido non-newtoniano *non* dipende dal valore dello sforzo di taglio applicato, è evidente che la viscosità apparente, la quale dipende invece fortemente dallo sforzo di taglio applicato, non può essere un parametro soddisfacente per la correlazione delle diffusività. D'altronde, poiché su basi teoriche è indubbia la correla-

zione esistente tra diffusività e viscosità, sembra necessario doversi ricorrere, come parametro caratteristico dei fluidi non-newtoniani, ad un valore limite della viscosità apparente.

Poiché i fluidi non-newtoniani approssimano *in genere* il comportamento newtoniano a sforzo di taglio nullo, e *sempre* a sforzo di taglio infinito, più che la viscosità apparente a sforzo di taglio nullo sembra doversi ricorrere alla viscosità apparente a sforzo di taglio infinito μ_∞ .

Quest'ultima è, per fluidi pseudoplastici come la soluzione di CMC da noi studiata, minore della prima, ma comunque maggiore della viscosità

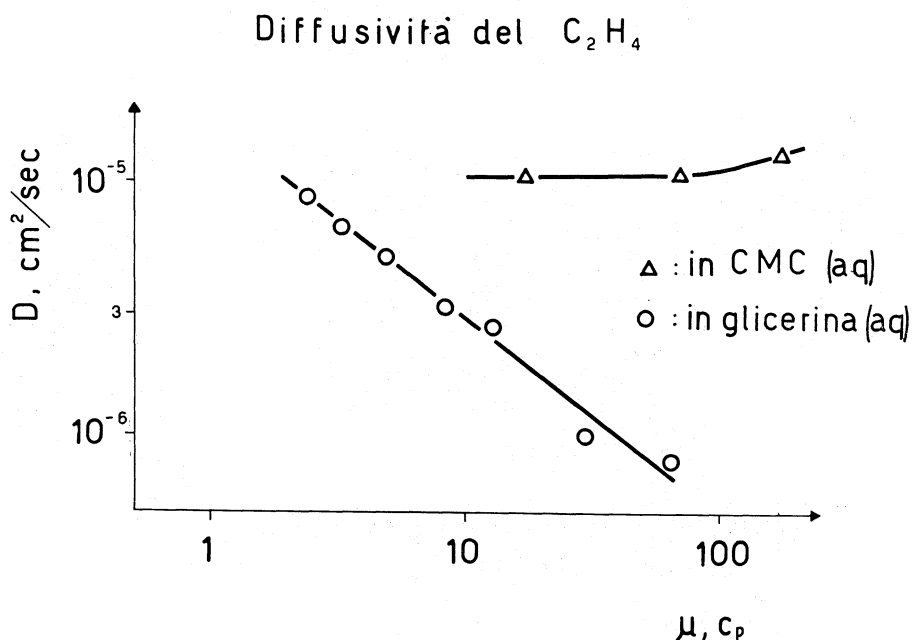


Fig. 2.

dell'acqua. L'effetto considerato come voce (ii), cioè il fatto che la diffusività non decresce al crescere della viscosità apparente, permane pertanto anche se si sceglie μ_∞ come parametro caratteristico.

Clough e coll. [10] proposero una teoria della diffusione di non-elettroliti in soluzioni non-newtoniane di polimeri, che può porsi nella forma seguente:

$$(2) \quad D = x_1 D_1 + x_2 D_2$$

dove: x_1 e x_2 sono le frazioni di volume occupate nella soluzione non-newtoniana rispettivamente dalla cosiddetta « fase continua » e dagli agglomerati di polimero (nel nostro caso le molecole di CMC idrate); D_1 e D_2 sono le diffusività del componente considerato (nel nostro caso CO_2 oppure C_2H_4) rispettivamente nella fase continua e negli agglomerati di polimero.

Per soluzioni relativamente diluite, x_1 è un numero vicino ad 1. Clough e collaboratori assunsero che:

(i) la « fase continua » avesse le caratteristiche della soluzione quando sotto uno sforzo di taglio infinito, per cui D_1 e μ dovessero essere correlate dalla equazione (1);

(ii) il valore di D_2 fosse praticamente zero.

È chiaro che, sulla base di tali due ipotesi, i dati qui riportati non possono essere correlati, in quanto l'equazione (2) prevederebbe comunque per D valori minori di quelli relativi all'acqua, a meno che non si ammetta che, nonostante che μ_∞ sia maggiore della viscosità dell'acqua, il valore di D_1 risulti maggiore del valore in acqua in quanto il parametro F da usarsi nella (1) è decisamente diverso da quello relativo all'acqua.

Tale interpretazione sembra assai problematica, specie se sulla sua base volesse spiegarsi la osservata crescita di D al crescere della concentrazione di polimero; e potrebbe invece essere preferibile [17], nel tentativo di interpretare i dati raccolti sulla base della teoria di Clough, sostituire alle ipotesi (i) e (ii) le seguenti:

(i)' la « fase continua » sia costituita dal solo solvente, nel nostro caso dall'acqua, per cui D_1 sia praticamente coincidente con il valore di D nel solvente;

(ii)' il valore di D_2 non sia zero, ma dipenda dalla mobilità delle molecole di polimero.

Sulla base delle ipotesi (i)' e (ii)', il valore di D previsto dalla (2) per soluzioni acquose di polimeri risulta, quale che sia il valore di D_2 , poco diverso dal valore in acqua se x_2 è un numero molto minore di 1; e ciò risulta confermato dai dati qui riportati, relativi appunto a soluzioni acquose a bassa concentrazione di polimero.

L'effetto osservato di *crescita* del valore di D al crescere della concentrazione di polimero andrebbe addebitato ad un valore di D_2 *superiore* al valore in acqua, cioè ad una notevole mobilità delle molecole di polimero. Tale notevole mobilità è confermata da qualche indicazione (16) sulla elevata diffusività dello stesso polimero nelle sue soluzioni acquose.

La teoria avanzata per spiegare i dati di diffusività in fluidi non-newtoniani appare soddisfacente. Peraltro, è da osservare che tale teoria prevede non soltanto che la diffusività in soluzioni acquose non-newtoniane sia poco diversa da quella in acqua (come osservato sperimentalmente) ma anche che *il verso* del discostamento dal valore in acqua dipenda solo dal tipo di solvente e non dal tipo di soluto. Poiché sono stati ottenuti solo dati relativi ad un solvente e a due soluti, tale seconda previsione ricavabile dalla teoria proposta non può ancora considerarsi sufficientemente provata.

Ringraziamento: L'Autore di questa Nota è debitore al prof. A. B. Metzner della University of Delaware, al prof. V. C. Behn della Cornell University, e al dott. T. Secors della Dupont, per un utilissimo scambio di vedute sull'argomento trattato.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. B. BIRD, W. E. STEWART e E. N. LIGHTFOOT, *Transport Phenomena*, J. Wiley, New York 1960.
- [2] J. H. PERRY, *Chemical Engineers Handbook*, IV Edizione, McGraw-Hill, New York 1963.
- [3] C. R. WILKE, «Chem. Eng. Progr.», 45, 95 (1950).
- [4] F. DANIELS, R. A. ALBERTY, *Physical Chemistry*, J. Wiley, New York 1955.
- [5] S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER e H. EYRING, *The theory of rate processes*, McGraw-Hill, New York 1941.
- [6] F. M. REE, T. REE e H. EYRING, «Ind. Eng. Chem.», 50, 1036 (1958).
- [7] T. REE e H. EYRING, in *Rheology*, vol. 2, F. R. Eirich Ed., Academic Press, New York 1958.
- [8] *International Critical Tables*, McGraw-Hill, New York 1929, vol. V.
- [9] P. A. JOHNSON e A. L. BABB, «Chem. Revs.», 56, 387 (1956).
- [10] S. B. CLOUGH, H. E. READ, A. B. METZNER e V. C. BEHN, «A. I. Ch. E. J.», 8, 346 (1962).
- [11] G. ASTARITA, *Non newtonian Laminar jet: Fluid Mechanics and the measure of diffusivity*, «A. I. Ch. E. Meeting», Paper n. 38 a, Houston, Texas (1963).
- [12] V. RAITANO, Tesi in ingegneria chimica, Napoli 1963.
- [13] G. FORTINO, Dati di laboratorio, Istituto di Chimica Industriale, Università di Napoli, 1964.
- [14] A. B. METZNER, Comunicazione al Seminario sulla diffusività in non-newtoniani, University of Delaware, 24-XI-1963.
- [15] V. C. BEHN, Ibidem.
- [16] T. SECORS, Ibidem.
- [17] G. ASTARITA, Ibidem.