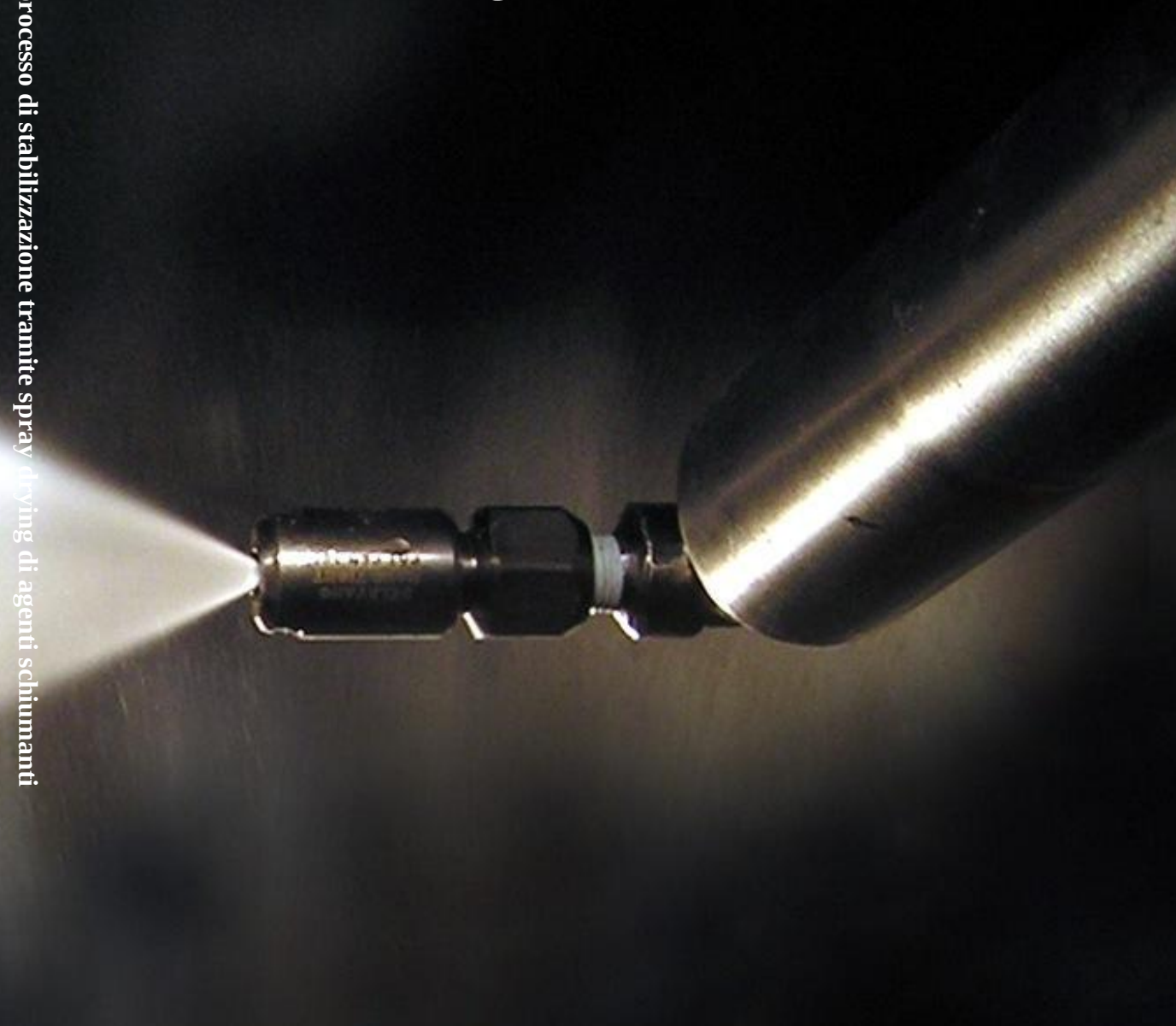


Analisi del processo di stabilizzazione tramite spray drying di agenti schiumanti

Analisi del processo di stabilizzazione tramite spray drying di agenti schiumanti

Chiara Pastore

Chiara Pastore





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

Analisi del processo di stabilizzazione tramite spray drying di agenti schiumanti

Tesi in

Principi di Ingegneria Chimica

Relatore:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Candidata:

Chiara Pastore

matricola 0612200195

Correlatore:

Ing. Annalisa Dalmoro

Anno Accademico 2012/2013

*Look here. Nietzsche says: "All life, no
matter how we idealize it, is nothing
more, nor less, than exploitation."*

Baby Face (USA 1933)

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman.
La data prevista per la discussione della tesi è il 18 dicembre 2013
Fisciano, 10 dicembre 2013

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	V
Indice delle tabelle.....	VII
Abstract	IX
Introduzione.....	1
1.1 Incapsulamento di aromi, additivi, prodotti degradabili____	2
1.2 Sistemi e tecniche di incapsulamento nell'industria alimentare_____	2
1.3 Obiettivo della tesi _____	4
Stato dell'arte.....	7
2.1 Analisi dei lavori di letteratura _____	8
2.1.1 Incapsulamento di KHCO_3	8
2.1.2 Incapsulamento di NAHCO_3	11
Materiali, metodi e apparecchiature	17
3.1 Materiali _____	18
3.1.1 Bicarbonato di sodio	18
3.1.2 Evatane	19
3.1.3 Diclorometano	23
3.1.4 Altri materiali	24

3.2 Metodi	24
3.2.1 Prove di solubilità del polimero in solventi	24
3.2.2 Analisi della distribuzione dimensionale del bicarbonato	25
3.2.3 Preparazione delle sospensioni	25
3.2.4 Produzione di bicarbonato incapsulato mediante spray drying	26
3.2.5 Analisi termogravimetrica	27
3.2.6 Verifica della capacità di schiumatura dei sistemi	29
3.2.7 Verifica della stabilità nel tempo dell'agente schiumante	31
3.3 Apparecchiature	32
3.3.1 Spray Dryer	32
3.3.2 TGA	34
3.3.3 Cavità a microonde commerciale	34
3.3.4 Microscopio ottico	35
3.3.5 Sensore a fibra ottica	35
Risultati e discussione	37
4.1 Selezione del solvente	38
4.2 Distribuzione dimensionale del bicarbonato	39
4.3 Produzione di bicarbonato incapsulato nello spray dryer	40
4.4 Verifica carico effettivo di agente schiumante	44
4.4.1 Analisi TGA sui primi tre step a temperatura crescente	44
4.4.2 Analisi TGA sull'ultimo step	46
4.4.3 Risultati	48
4.5 Verifica della capacità di schiumatura dei sistemi	54
4.6 Verifica della stabilità dei prodotti nel tempo	59
4.7 Scale-up dell'impianto	60
4.7.1 Definizione dei parametri di processo e delle condizioni operative	60
4.7.2 Layout dell'impianto	66
Conclusioni	69
5.1 Conclusioni	70

Bibliografia.....	73
--------------------------	-----------

Indice delle figure

Figura 1. Morfologia delle microcapsule.....	3
Figura 2. Schema di processo di un impianto di spray drying.....	4
Figura 3. Sezione di un contenitore del sistema impasto-microcapsule.	12
Figura 4. Sezione di una microcapsula contenente agente lievitante.....	12
Figura 5. Schema a blocchi del processo di preparazione del sistema impasto-microcapsule.....	14
Figura 6. Formula del bicarbonato di sodio.....	18
Figura 7. Formula dell'etilene vinil acetato.	19
Figura 8. Effetto della % VA sulla densità.	20
Figura 9. Effetto della % VA sulla T_{fus}	20
Figura 10. Effetto della % VA sulla T di decomposizione.	21
Figura 11. Effetto della % VA sulla cristallinità.	21
Figura 12. Confronto tra i dati di letteratura sulla $T_{fusione}$ dei copolimeri EVA al variare della % di VA.	23
Figura 13. Formula del diclorometano.	24
Figura 14. Output della TGA per un campione di EVA.	28
Figura 15. Output della TGA per $NaHCO_3$ in presenza di N_2 secco, valutata fino a 300 °C.....	29
Figura 16. Principio di funzionamento del “Mini Spray Dryer B-290”.....	33
Figura 17. Descrizione dettagliata del funzionamento del “Mini Spray Dryer B-290”.....	33
Figura 18. Immagine al microscopio ottico della polvere di bicarbonato di sodio...	39
Figura 19. Distribuzione numerica delle particelle di bicarbonato di sodio.	40
Figura 20. TGA relativa al BIC puro.....	49

Figura 21. TGA relativa al film del sistema EVATANE 42/BIC = 2/1, film A, come nell'Esperimento 4.	50
Figura 22. TGA relativa al film del sistema EVATANE 40/BIC = 1/1, film B, come nell'Esperimento 5.....	50
Figura 23. TGA relativa al campione del sistema EVA/BIC dell'Esperimento 4.	52
Figura 24. TGA relativa al campione del sistema EVA/BIC dell'Esperimento 5.	53
Figura 25. Miscele senza bicarbonato (becher 4), con bicarbonato non incapsulato (becher 3), con il sistema EVATANE 40-55/BIC (becher 2) e con il sistema EVATANE 42-60/BIC, dopo 15 minuti di riposo a temperatura ambiente.	55
Figura 26. Evoluzione della temperatura del campione contenuto nel becher 2 e dell'ambiente nella cavità a microonde commerciale durante i 10 secondi di riscaldamento.....	56
Figura 27. Confronto tra riso a cui è stato aggiunto il contenuto del becher 2 con il riso tal quale.	57
Figura 28. Confronto tra riso a cui è stato aggiunto il contenuto del becher 3 con il riso tal quale.	58
Figura 29. Tipologia di ugello scelta per realizzare l'impianto pilota: in alto, modello dello spray ottenuto da un ugello a miscelazione interna con getto circolare; in basso, proprietà dello spray evidenziate per le portate di liquido trattate.	61
Figura 30. Diametro delle gocce ottenibile al variare della portata di alimentazione e della pressione del gas di atomizzazione.	62
Figura 31. Parametri del getto in uscita dall'ugello selezionato.	65
Figura 32. Layout dell'impianto pilota.	66

Indice delle tabelle

Tabella 1. Analisi della %CO ₂ persa in cella d'umidità, per vari ricoprimenti di KHCO ₃ e per due diverse tipologie d'impasto.	10
Tabella 2. Quantitativi degli ingredienti utilizzati nell'esperimento condotto da Selenke.	15
Tabella 3. pH registrati a 24h dalla preparazione dell'impasto e dopo 3 mesi di stoccaggio a due differenti temperature.....	15
Tabella 4. Andamento delle varie proprietà all'aumentare di % VA.	21
Tabella 5. Valori della T _{fus} per % di VA crescenti.	22
Tabella 6. Proprietà dei due EVATANE utilizzati.	22
Tabella 7. Solubilità di tre copolimeri EVA in diversi solventi e relativa viscosità intrinseca [dl/g].....	25
Tabella 8. Modalità di etichettatura dei vials X-Y.....	31
Tabella 9. Dati tecnici del Mini Spray Dryer B-290.....	34
Tabella 10. Valutazione della solubilità di 0.1 g di EVA a differenti %VA in 20 mL di solvente (soluzione allo 0.5% w/v).	38
Tabella 11. Risultati dei test di solubilità del polimero EVATANE 42-60 a diverse concentrazioni in 20 mL di DCM.	39
Tabella 12. Parametri utilizzati nelle prove di produzione in spray dryer, per differenti tipi di polimero e in diverse proporzioni con il bicarbonato e con il solvente.....	43
Tabella 13. Parametri ottimali per la produzione in spray dryer di un sistema EVATANE/BIC.	44
Tabella 14. Parametri utilizzati sia negli esperimenti 4.....	51
Tabella 15. Risultati ottenuti dall'analisi TGA sui primi tre step a temperatura crescente, per i film.	51
Tabella 16. Risultati ottenuti dall'analisi TGA sull'ultimo step, per i film.	51
Tabella 17. Confronto tra i risultati ottenuti nelle due analisi TGA, per i film.	51

Tabella 18. Risultati ottenuti dall'analisi TGA sui primi tre step a temperatura crescente, per i campioni ottenuti in spray dryer.	53
Tabella 19. Risultati ottenuti dall'analisi TGA sull'ultimo step, per i campioni ottenuti in spray dryer.	53
Tabella 20. Confronto tra i risultati ottenuti nelle due analisi TGA, per i campioni ottenuti in spray dryer.	54
Tabella 21. Tipologia, quantità di polimero e rapporto con il bicarbonato per i sistemi destinati alla verifica della schiumatura.	54
Tabella 22. Test di rigonfiamento a temperatura ambiente e in un forno commerciale a microonde.	56
Tabella 23. Confronto tra le variazioni di area e di diametro nei campioni aventi il contenuto dei becher 2 e 3.	58
Tabella 24. Confronto tra i tempi di inizio e fine schiumatura per i 20 vials.....	59
Tabella 25. Parametri di processo e operativi per lo scale-up dell'impianto.	65
Tabella 26. Elenco delle apparecchiature dell'impianto.	67

Abstract

It's part of the human tradition the addition of ingredients, such as flavors or additives, in food products. Thus strategies are developed to avoid both ingredients degradation and the release of a particular active ingredient before a given time.

The aim of this work was to develop a system for the stabilization of the most common foamy ingredient, i.e. sodium bicarbonate. A system encapsulating this foamy ingredient was realized to guarantee the swelling of pre-cooked foods (due to carbonic dioxide release) only at the desired temperature (temperature of the food heated in a microwave oven before consuming it).

The research required four essential steps. In the first step, suitable and edible encapsulating materials were selected: ethylene vinyl acetate copolymer with low melting point was chosen.

In the second step, optimal conditions for the production of encapsulated foamy ingredients in a spray dryer were found. A bicarbonate/copolymer suspension in dichloromethane was used as feed. In particular, the most important parameter was the heating chamber temperature, not too high to avoid the polymer softening, nor too low to avoid the lack of evaporation for dichloromethane: a good value was 35°C. After several tests in the spray dryer, a good system was found in the formulation Evatane 40-55/bicarbonate = 1 / 1.

In the third step, the system made of copolymer and encapsulated bicarbonate was tested to verify its effective functionality. First, the bicarbonate encapsulation efficiency was proved, elaborating the data from the thermo gravimetric analysis. Then, the foaming feature was verified by mixing the Evatane 40-55/encapsulate-bicarbonate system with food additives, simulating the food dressing, and putting this mixture in a microwave cavity. Finally, the stability over the time (one month) of the encapsulated bicarbonate mixed with the food dressing

was verified, finding the best preservation for the system stocked in a conventional refrigerator.

The best operative conditions for a process scale-up and a possible plant design were also proposed.

Bibliografia

1. Madene A., Jacquot M., Scher J., Desobry S., Flavour encapsulation and controlled release – a review, *International Journal of Food Science and Technology* **41** 1–21 (2006).
2. Augustin M.A. and Hemar Y., Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients, *Chemical Society Reviews* **38** 902-912 (2009).
3. Brown D.J. and Jordan D., Low-sodium leavening composition, EP 2 570 030 A1 (2013).
4. Selenke W.M., Process for preparing a storage stable premixed batter, US 4,022,917 (1977).
5. www.eni.com [Versalis – Greenflex]
6. Chauve G., Heux L., Arouini R., Mazeau K., Cellulose Poly(Ethylene-co-vinyl Acetate) Nanocomposites Studied by Molecular Modeling and Mechanical Spectroscopy, *Biomacromolecule* **6** (4) 2025-2031 (2005).
7. <http://www.evatane.com>
8. Kalachandra S., Dongming L., Offenbacher S., Controlled drug release for oral condition by a novel device based on ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **13** 53-58 (2002).
9. Almeida A., Possemiers S., Boone M.N., De Beer T., Quinten T., Van Hoorebeke L., Remon J.P., Vervaet C., Ethylene vinyl acetate as matrix for oral sustained release dosage forms produced via hot-melt extrusion, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **77** (2) 297-305 (2011).
10. Adrian J., Frangne R., Potus J., Dizionario degli alimenti. Scienza e tecnica, Escom Milano (2009).
11. Machado A.L.C., Lucas E.F., González G., Poly (ethylene-co-vinyl acetate)(EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **32** 159-165 (2001).
12. Graves R.A., Poole D., Moiseyev R., Bostanian L.A., Mandal T.K., Encapsulation of Indomethacin Using Coaxial Ultrasonic Atomization

- Followed by Solvent Evaporation, *Drug Development and Industrial Pharmacy* **34** 419-426 (2008).
13. Williams K. R., Analysis of Ethylene-Vinyl Acetate copolymers: a combined TGA/FTIR experiment, *Journal of Chemical Education* **71** (8) A195-198 (1994).
 14. Heda K. P., Dollimore D., Alexander K. S., Chen D., Law E., Bicknell P., A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate, *Thermochimica Acta* **255** 255-272 (1995).
 15. Motzfeldt K., The thermal decomposition of sodium carbonate by the effusion method, *The Journal of Physical Chemistry* **59** (2) 139-147 (1955).
 16. Mini Spray Dryer B-290 - Istruzioni per l'uso, Versione G, 093003 it/en (2009).
 17. Holzer B., Strobl G., Glass transition in ethylene-vinylacetate copolymers analyzed by combined dielectric and X-ray scattering experiments, *Acta Poymerica* **47** (1) 40-47 (1996).
 18. <http://it.spray.com/Home.aspx>
 19. Richardson J.F., Harker J.H., Backhurst J.R., Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 2 fifth edition, Particle Technology and Separation Processes, Butterworth-Heinemann (2002).
 20. Perry R.H., Green D.H., Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th Edition, McGraw-Hill (1999).
 21. <http://cameochemicals.noaa.gov/>
 22. <http://www.engineeringtoolbox.com/>
-

Ringraziamenti

Ringrazio il prof. Lamberti e la mia correlatrice Annalisa per avermi proposto questo argomento di tesi e per la grande disponibilità offertami al fine di trattarlo al meglio delle mie possibilità.

Ringrazio i miei amici Amedeo, Carmine, Claudia, Dina, Esther, Gf, Jaqueline, Mario, Olga, Peppe, Santino, Simona, Vincenzo per la loro presenza costante.

Ringrazio la mia amica Silvia per tutte le esperienze condivise.

Ringrazio il mio amico Femine per la sua funzione di antidepressivo umano.

Ringrazio il mio fidanzato Giuseppe per la disponibilità e la buona fede che nutre nei miei confronti.

Ringrazio la mia collega Mery per aver preparato insieme quasi tutti gli esami e per aver mandato a monte una fantomatica (quanto improbabile) carriera WTA in favore dell'università.

Ringrazio le compagne di università (e poi di Cantinella) Emanuela, Ilaria, Stefania.

Ringrazio i compagni di liceo (e poi di doppio misto) Eman, Marco e nuovamente Silvia.

Ringrazio le mie colleghe di lavoro Francesca, Katiuscia, Letizia, Marcella, Simona per la piacevole compagnia che non rende mai stressante l'ambiente lavorativo.

Ringrazio la mia famiglia per il non trascurabile supporto morale.

