



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

Studio del processo di granulazione di prodotti a base di polifenoli per uso zootecnico

Tesi in
Reattori chimici alimentari

Relatori:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Dott. Ing. Diego Caccavo

Candidato/a:

Marianna Cecere

matricola 0612201120

Anno Accademico 2020/2021

A nonna e nonno

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman

La data prevista per la discussione della tesi è il 13/12/2021

Fisciano, 02/12/2021

Sommario

<u>Sommario</u>	I
<u>Indice delle figure</u>	III
<u>Indice delle tabelle</u>	V
<u>Abstract</u>	VII
<u>Introduzione</u>	9
<u>1.1 Granulazione</u>	10
<u>1.1.1 Granulazione a secco</u>	10
<u>1.1.2 Granulazione a umido</u>	11
<u>1.1.3 Effetti dei parametri delle condizioni operative</u>	12
<u>1.2 Stato dell'arte</u>	15
<u>Materiali e metodi</u>	19
<u>2.1 Materiali</u>	20
<u>2.2 Strumenti</u>	21
<u>2.2.1 Planetaria</u>	21
<u>2.2.2 Atomizzatore ad ultrasuoni</u>	21
<u>2.2.3 Essiccatore</u>	21
<u>2.2.4 Termobilancia</u>	22
<u>2.2.5 Spettrofotometro</u>	22
<u>2.3 Metodi</u>	23
<u>2.3.1 Granulazione</u>	23

2.3.2 Essiccamento	24
2.3.3 Determinazione dei polifenoli	24
2.3.4 Analisi dei granulati	27
2.3.5 Funzioni di distribuzione	29
<u>Risultati e discussione</u>	37
3.1 Quantificazione dei polifenoli nel prodotto commerciale	38
3.2 Granulazione Classica	39
Soluzione legante o “bagnante”	39
3.2.1 Granulazione con prodotto polifenoli-CaCO ₃ -CaCl ₂ (30-60-10%)	40
3.2.2 Granulazione prodotto-CaCO ₃ -CaCl ₂ 10-70-20	47
3.2.3 Considerazioni sulla granulazione ad umido classica	49
3.3 Granulazione MADG (Moisture Activated Dry Granulation)	50
3.3.1 Aggiunta di CaCO ₃	50
3.3.2 Aggiunta di CMC	53
3.3.3 Aggiunta di CaCl ₂	58
3.3.4 Aggiunta di CMC con essiccamento in stufa	61
<u>Conclusioni</u>	67
4.1 Conclusioni	68
<u>Bibliografia</u>	71

Indice delle figure

<u>Figura 1 Retta di taratura ottenuta con acido gallico</u>	26
<u>Figura 2 Funzione di distribuzione cumulativa percentuale “undersize”</u>	30
<u>Figura 3 Funzione densità di distribuzione [8]</u>	31
<u>Figura 4 Rappresentazione continua della funzione cumulativa e della densità</u>	32
<u>Figura 5 Relazione tra distribuzione cumulativa massica e numerica</u>	33
<u>Figura 6 Relazione tra distribuzione di densità massica e numerica</u>	34
<u>Figura 7 Analisi dimensionale del prodotto commerciale contenente polifenoli: a). distribuzione cumulativa volumetrica undersize; b) % in massa</u>	39
<u>Figura 8 Variazione di massa e umidità durante la fase di essiccamento nel caso di utilizzo del 4% di bagnante aggiunto con nebulizzazione</u>	41
<u>Figura 9 Grafico distribuzione volumetrica dei granuli ottenuti con il 4% di legante aggiunto mediante nebulizzazione: a. distribuzione cumulativa volumetrica undersize; b) % in massa</u>	42
<u>Figura 10 Grafico distribuzione volumetrica dei granuli ottenuti con il 5% di legante aggiunto goccia a goccia: a. distribuzione cumulativa volumetrica undersize; b) % in massa</u>	43
<u>Figura 11 Grafico distribuzione volumetrica dei granuli ottenuti con più del 5% di legante, aggiunto mediante nebulizzazione: a. distribuzione cumulativa volumetrica undersize; b) % in massa</u>	44
<u>Figura 12 Analisi quantità di polifenoli prima e dopo essiccamento nel caso di bagnante aggiunto con nebulizzazione</u>	44
<u>Figura 13 Variazione di massa e umidità durante la fase di essiccamento nel caso di utilizzo del 5% di bagnante aggiunto con nebulizzazione</u>	45
<u>Figura 14 Variazione di massa e umidità durante la fase di essiccamento nel caso di utilizzo del 5% di bagnante aggiunto con atomizzatore</u>	46
<u>Figura 15 Grafico distribuzione volumetrica dei granuli ottenuti con più del 5% di legante, aggiunto mediante atomizzazione: a. distribuzione cumulativa volumetrica undersize; b) % in massa</u>	47
<u>Figura 16 Grafico distribuzione volumetrica dei granuli ottenuti con una proporzione tra i prodotti di 10-70-20 e bagnante pari al 5%, aggiunto mediante atomizzazione: a. distribuzione cumulativa volumetrica undersize; b) % in massa</u>	48

<u>Figura 17 Variazione di massa e umidità durante la fase di essiccamento nel caso MADG con CaCO₃</u>	51
<u>Figura 18 Analisi contenuto di polifenoli dopo l'essiccamento del campione ottenuto con la tecnica MADG con aggiunta di CaCO₃</u>	52
<u>Figura 19 Analisi dimensionale del prodotto ottenuto con tecnica MADG e aggiunta di CaCO₃: a). distribuzione cumulativa volumetrica undersize; b) % in massa</u>	53
<u>Figura 20 Variazione di massa e umidità durante la fase di essiccamento nel caso MADG con CMC</u>	55
<u>Figura 21 Analisi dimensionale del prodotto ottenuto con tecnica MADG e aggiunta di CMC: a). distribuzione cumulativa volumetrica undersize; b) % in massa</u>	56
<u>Figura 22 Analisi quantità di polifenoli dopo l'essiccamento del prodotto ottenuto con tecnica MADG e aggiunta di CMC in polvere</u>	57
<u>Figura 23 Variazione di massa e umidità durante la fase di essiccamento prova MADG con CaCl₂</u>	59
<u>Figura 24 Analisi dimensionale del prodotto ottenuto con tecnica MADG e aggiunta di CaCl₂ (seconda prova): a). distribuzione cumulativa volumetrica undersize; b) % in massa</u>	59
<u>Figura 25 Percentuale di polifenoli nel prodotto ottenuto con l'aggiunta di CaCl₂ alla fine della granulazione</u>	60
<u>Figura 26 Variazione di massa e umidità durante la fase di essiccamento prova MADG ed essiccamento in stufa statica</u>	62
<u>Figura 27 Analisi dimensionale del prodotto ottenuto con tecnica MADG ed essiccamento in stufa statica: a). distribuzione cumulativa volumetrica undersize; b) % in massa</u>	63
<u>Figura 28 Percentuale di polifenoli nel prodotto ottenuto con l'aggiunta di CaCl₂ alla fine della granulazione</u>	64

Indice delle tabelle

<u>Tabella 1 Grado di scorrevolezza corrispondente a vari valori di Indice di Caar e rapporto di Hausner</u>	29
<u>Tabella 2. Percentuali componenti - MADG con CaCO₃</u>	51
<u>Tabella 3: Caratterizzazione dei granuli ottenuti con tecnica MADG con CaCO₃</u>	53
<u>Tabella 4: Percentuali componenti - MADG con CMC</u>	54
<u>Tabella 5 Caratterizzazione grani ottenuti con tecnica MADG con CMC</u>	57
<u>Tabella 6 Percentuali componenti - MADG con CaCl₂</u>	58
<u>Tabella 7 Caratterizzazione grani ottenuti con tecnica MADG con CaCl₂</u>	61
<u>Tabella 8 Componenti presenti nelle fasi di lavorazione con tecnica MADG ed essiccamento in stufa</u>	62

Abstract

In this work the wet granulation of a product containing polyphenols was carried out.

Variations were made both in the percentages of the basic components and in the binder addition technique, to determine the best process parameters.

Two techniques were used to granulate: the classical granulation and the granulation with the MADG technique (Moisture Activated Dry Granulation); after each granulation operation a drying operation was also carried out.

The classic granulation involves the addition of a binder solution to the basic components that are in the dry state (in powder). The granulation was repeated using different techniques to add the liquid binder solution: by dripping, by spraying (nebulizer) and by atomizing (ultrasonic atomizer).

By adding a quantity of wetting agent equal to 3% of the weight of the products, the granulation did not take place; it was therefore deduced that 3% of wetting agent was not sufficient for the product to be granulated. With a quantity of wetting agent equal to 4%, the granulation took place only in part: a portion of the product, having dimensions too small, was lost during the drying phase.

In the tests carried out with an amount of wetting agent equal to 5% it was noted that all the product participated in the granulation. The quantity of wetting agent was therefore adequate but the difficulties were encountered after the granulation: the product continued to agglomerate into larger granules and in the drying phase it always packed itself on the bed, becoming in some cases a single block of product; it was necessary to intervene manually to detach it and make it turn into granules.

The analysis of the quantity of polyphenols showed that the product dried at 60 ° C was not affected by this heat treatment.

The often-large size of the granules is due to the hygroscopicity of the components. In particular the product containing polyphenols, very viscous and sticky, processed with the standard granulation technique, led to agglomeration even after the granulation phase, with the formation of solid masses.

It was therefore decided to repeat the tests by changing the granulation method and applying the MADG method.

The MADG method is a wet granulation technique which involves the addition of an additional part of powders in the final stage of granulation, when all the wetting agent has already been combined with the starting product. The powder product added at the end of the process "closes" the granules, preventing them from clumping together.

The product obtained with the MADG technique resulted, for each test, stable and with a good dimensional distribution. Tests were carried out using as final powder of 17% by weight of CaCO₃, or CMC 1000 or CaCl₂. After granulations, all the products obtained have never continued to agglomerate. In none of the tests, there was packaging of the product on the dryer bed.

The analysis of the quantity of polyphenols, before and after drying (at 60°C), has never produced significant variations: the product did not lose quantity of active principles.

Wanting to classify which is the best product to add in the final phase of the MADG technique, it is possible to say that the best results were those obtained with the CMC: in the light of the analyzes carried out, it is clear that the flowability index is better than the others and the dimensional distribution has 80% of the granules in the size range below 400-2000 μm .

It can therefore be said that the products with the MADG technique have always granulated and have not presented packing problems on the bed of the dryer: these reasons make the MADG technique suitable for granulating the product.

Bibliografia

1. De Simone, V., et al., *Inside the phenomenological aspects of wet granulation: Role of process parameters*. Granularity in Materials Science, 2018.
2. De Stefano, S., *Modellazione di un processo industriale di granulazione ad umido*. 2019: Università degli studi di Salerno.
3. Armenante, M., *Analisi e modellazione del processo di granulazione ad umido*. 2017, Università degli studi di Salerno.
4. Rotella, M., *Granulazione ad umido di polveri di IdrossiPropil MetilCellulosa: correlazioni tra proprietà dei prodotti e parametri di processo*. 2017, Università degli studi di Salerno.
5. Home, I., *Polifenoli: cosa sono, dove si trovano e quali sono le proprietà nutrizionali*.
6. Giovannini, C., et al., *Polifenoli e difese antiossidanti endogene: effetti sul glutatione e sugli enzimi ad esso correlati*. ANNALI-ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA, 2006. 42(3): p. 336.
7. D Archivio, M., et al., *Polyphenols, dietary sources and bioavailability*. Annali-Istituto Superiore di Sanita, 2007. 43(4): p. 348.
8. Cimmino, R., et al. *Performance di accrescimento e caratteristiche della carne in capretti alimentati con una dieta integrata con polifenoli*. in *XXI Congresso Nazionale SIPAOC, XXI Congresso Nazionale SIPAOC*. 2014.
9. Di Grigoli, A., F. Vitale, and A. Bonanno, *Introdurre la crusca di frumento duro nelle razioni alimentari dei ruminanti*. 2017.
10. *Carbonato di Calcio*. Available from: Carbonato di calcio (chimica-online.it).
11. Chimica-online.it, *Cloruro di calcio*.
12. Coppola, V. *La Carbossimetilcellulosa (CMC)*.
13. *reattivo di Folin–Ciocâlțeu*. Available from: Reattivo di Folin–Ciocâlțeu - Chemicamo.org.

14. *Carbonato di Sodio*. Available from: Carbonato di sodio (chimica-online.it).
 15. Shanmugam, S., *Granulation techniques and technologies: recent progresses*. BioImpacts: BI, 2015. 5(1): p. 55.
 16. De Simone, V., *Analisi dei principali parametri operativi per il processo di granulazione ad umido*. 2014/2015, Università degli studi di Salerno.
 17. Caccavo, D., *Analisi del processo di granulazione per la produzione di forme farmaceutiche solide*. 2011, BS Degree, University of Salerno.
-
