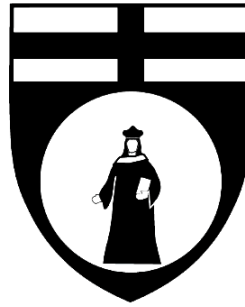


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

SCUOLA POLITECNICA



DICCA

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale

TESI TRIENNALE

IN

INGEGNERIA CHIMICA

PRODUZIONE DI EMULSIONI CON EMULSIONATORE ROTORE/STATORE, VALIDAZIONE DI MODELLI MATEMATICI SULLA BASE DI DATI SPERIMENTALI

Relatori

Prof. Roberta Campardelli

Prof. Jan Oscar Pralits

Correlatore

Dott.ssa Giulia De Negri Atanasio

Candidato

Alessio Del Lungo

n.° 4490553

Anno Accademico 2020-2021

Grazie a chi c'è stato in questi anni

Sommario

Le emulsioni al giorno d'oggi sono fondamentali in molti ambiti della vita comune e non. Grazie alle loro ottime proprietà e vaste applicazioni, vengono prodotte in scala industriale e ampiamente studiate nell'ambito della ricerca cercando di migliorarle e di trovare nuove applicazioni. Alla luce di ciò vengono descritte e definite le principali tipologie di emulsione, le loro proprietà e i campi di applicazione, per poi passare a come vengono prodotte e ai modelli matematici utilizzati per la descrizione dei fenomeni correlati alla formazione di una emulsione. L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di descrivere il fenomeno di formazione delle gocce di una emulsione olio/acqua attraverso modelli matematici proposti in letteratura. I modelli matematici sono stati applicati per l'interpretazione di dati sperimentali ottenuti da emulsioni prodotte in laboratorio.

Indice

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Che cosa sono le emulsioni? | 1 |
| 1.1 | Classificazione e caratteristiche delle emulsioni | 1 |
| 1.2 | Tensioattivi: che cosa sono e il loro ruolo | 5 |
| 1.3 | Stabilità di una emulsione | 7 |
| 1.4 | Campi di applicazione | 10 |
| 2 | Emulsionatore rotativo | 13 |
| 2.1 | Rotore e statore | 14 |
| 2.2 | Effetto del tempo | 15 |
| 2.3 | Altre apparecchiature | 15 |
| 3 | Modelli matematici | 20 |
| 3.1 | Teoria di Kolmogorov | 20 |
| 3.2 | Diametro medio di Sauter | 22 |
| 4 | Esperienza Laboratorio | 26 |
| 4.1 | Materiali | 26 |
| 4.2 | Impianto sperimentale | 27 |
| 4.3 | Procedimento | 28 |
| 4.4 | Caratterizzazione emulsioni | 28 |
| 4.5 | Attività sperimentale | 34 |
| 4.5.1 | Paraffina | 35 |
| 4.5.2 | Olio di semi di soia | 38 |
| 4.5.3 | Isopropil Miristato | 41 |
| 4.5.4 | Stabilità | 46 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | Confronto tra dati sperimentali e modelli analitici in letteratura | 50 |
| 5.1 | Confronto modello con i dati di laboratorio che soddisfano i criteri dei modelli matematici | 52 |
| 5.1.1 | Paraffina | 52 |
| 5.1.2 | Olio di semi di soia | 54 |
| 5.1.3 | Isopropil Miristato | 55 |
| 5.2 | Confronto modello con i dati di laboratorio che non soddisfano i criteri dei modelli matematici | 57 |
| 5.2.1 | Modello 1A | 57 |
| 5.2.2 | Modello 2 | 59 |
| 5.2.3 | Modello 3 | 62 |
| | Conclusioni | 64 |

Capitolo 1

Che cosa sono le emulsioni?

Le emulsioni sono sistemi dispersi più o meno stabili, cioè eterogenei, costituiti da due fasi liquide immiscibili tra loro. Le emulsioni sono impiegate in molti settori industriali, sono ampiamente utilizzate nell'industria alimentare, in quella farmaceutica e cosmetica. In una emulsione possiamo distinguere la fase dispersa (o discontinua, interna) e la fase disperdente (o continua, esterna), che se agitate vigorosamente si disperdono l'una nell'altra.

Si usa un emulsionatore per ridurre le dimensioni delle gocce. Le dimensioni delle gocce sono principalmente determinate dalle forze che si generano all'interno di questi macchinari. Si possono settare diversi parametri operativi che influiscono sulle dimensioni finali delle gocce [1].

1.1 Classificazione e caratteristiche delle emulsioni

I liquidi più utilizzati per formare emulsioni sono acqua ed olio. A seconda della natura della fase dispersa, le emulsioni possono essere di due tipi (Figura 1.1). Emulsione di olio in acqua (O/W) in cui l'olio costituisce la fase dispersa e l'acqua quella disperdente, sono utilizzate per la distribuzione di sostanze idrofobiche e fanno parte di questa categoria il latte, la panna, la maionese e le creme cosmetiche. Se invece abbiamo sistemi con gocce d'acqua disperse in olio abbiamo emulsioni W/O, che sono utilizzate per la distribuzione di sostanze idrofile e tra gli esempi troviamo la margarina e il burro.

Abbiamo anche emulsioni multiple olio-in-acqua-in-olio (o/w/o) ed acqua-in-olio-in-acqua (w/o/w), quest'ultima ad esempio è costituita da gocce di acqua disperse in gocce di olio più grandi che sono ancora disperse in una fase continua acquosa. Queste emulsioni hanno vantaggi sfruttati in molte applicazioni come il controllo del rilascio di una sostanza, ridurre il contenuto complessivo di grasso in un prodotto o isolare una sostanza da un'altra con cui normalmente reagirebbe [1].

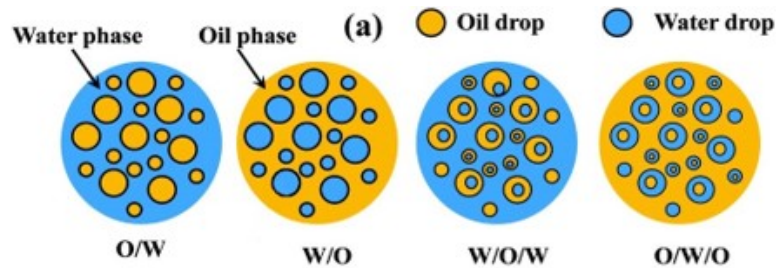


Figura 1.1: Diversi sistemi di emulsioni: emulsione singola O/W, emulsione singola W/O, emulsione doppia W/O/W e emulsione doppia O/W/O

In base alle dimensioni delle gocce disperse le emulsioni possono essere classificate in macroemulsioni, nanoemulsioni e microemulsioni. Le macroemulsioni sono caratterizzate da una dimensione di goccia maggiore di 200 nm. Le nanoemulsioni sono invece caratterizzate da una dimensione di goccia tra i 100nm e i 200 nm mentre le microemulsioni hanno dimensione minore di 100 nm [2].

Inoltre le emulsioni possono essere naturali, in cui l'emulsionante è già contenuto nella sostanza da emulsionare oppure artificiali, dove l'emulsionante viene aggiunto con la fase dispersa [1].

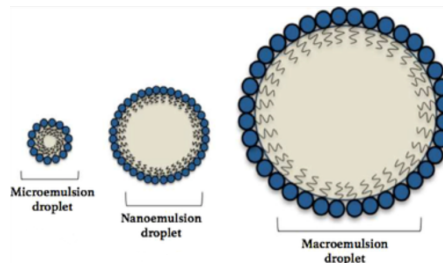


Figura 1.2: Dimensioni delle gocce per la classificazione delle emulsioni

Per stabilire il tipo di emulsione in esame, si può ricorrere a vari metodi [3]:

- Diluizione: se una data emulsione è diluibile in acqua è di tipo O/W, se non è diluibile è di tipo W/O;
- Uso di coloranti: un'emulsione addizionata con un colorante idrosolubile (ad esempio blu di metilene), risulterà uniformemente colorata se è di tipo O/W;
- Uso di indicatori: quelli che virano in acqua, vireranno in emulsioni O/W e non vireranno in emulsioni W/O;
- Uso di carta da filtro: le emulsioni che lasceranno l'alone untuoso saranno quelle W/O, viceversa se non è presente alone si tratterà di emulsioni O/W;
- Conducibilità elettrica: poiché l'olio, al contrario dell'acqua conduce la corrente elettrica in misura estremamente ridotta, è ovvio che solo le emulsioni di tipo O/W permetteranno il passaggio di corrente fra due elettrodi;
- Fluorescenza: la maggior parte degli oli, e quindi le emulsioni W/O, emettono fluorescenza se eccitati con radiazioni elettromagnetiche di opportuna lunghezza d'onda.

Un problema fondamentale consiste nel prevedere il tipo di emulsione che si formerà dalla agitazione delle due fasi immiscibili, e ciò dipende da vari fattori [3]:

- Temperatura, al quale non è presente in molti dei modelli matematici presi in esame;
- Velocità di rotazione del rotore, in genere in rpm o in rad/s. Aumentando la velocità di rotazione, aumenterà anche la temperatura dell'emulsione. Per favorire la formazione dell'emulsione, si aumenta la velocità di rotazione gradualmente;
- Volume di fase: è il rapporto tra la percentuale della fase acquosa e quello della fase oleosa. L'entità di questo fattore è legata alla tendenza delle gocce, che costituiranno o dovranno costituire la fase dispersa, a coalescere, ovvero a riunirsi tra loro per ricostituire una fase continua. In particolare, poiché la coalescenza aumenta in misura proporzionale al numero di gocce disperse, la fase presente in quantità maggiore avrà maggior tendenza a

costituire la fase continua. D'altra parte, con opportuni tensioattivi e per determinati valori di viscosità, si può limitare fino al 10% la percentuale di fase continua nell'emulsione; tuttavia, queste emulsioni sono poco stabili in quanto la fase presente in quantità maggiore avrà sempre la tendenza a divenire la fase continua, con inversione. In pratica, è comunque raro che si preparino emulsioni in cui la fase continua sia percentualmente minore della fase discontinua, così, al massimo, in alcuni cosmetici si arriva ad un 60% di fase continua;

- Viscosità delle fasi: la fase più viscosa si suddividerà meno facilmente producendo un minor numero di gocce e quindi avrà maggior tendenza a costituire la fase continua;
- Tensioattivi: l'azione emulsionante di un tensioattivo si può spiegare facilmente pensando che costituisce una sorta di "ancoraggio" tra le gocce che costituiscono la fase discontinua ed il liquido che costituisce la fase continua.

1.2 Tensioattivi: che cosa sono e il loro ruolo

Le molecole delle due fasi liquide di un'emulsione hanno una diversa interazione attrattiva, a causa di ciò è presente una tensione interfacciale γ a ogni punto in cui sono a contatto. I tensioattivi sono sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale γ di un liquido, agevolando la miscibilità tra liquidi diversi. Sono molecole anfifiliche altamente solubili in almeno una delle fasi liquide che formano uno strato protettivo intorno alle gocce. I tensioattivi vengono assorbiti all'interfaccia tra le due fasi perchè sono formati da una testa polare idrofila che preferisce stare in liquidi come l'acqua ed una coda non polare idrofoba, che preferisce stare a contatto con liquidi non polari come l'olio (Figura 1.3).

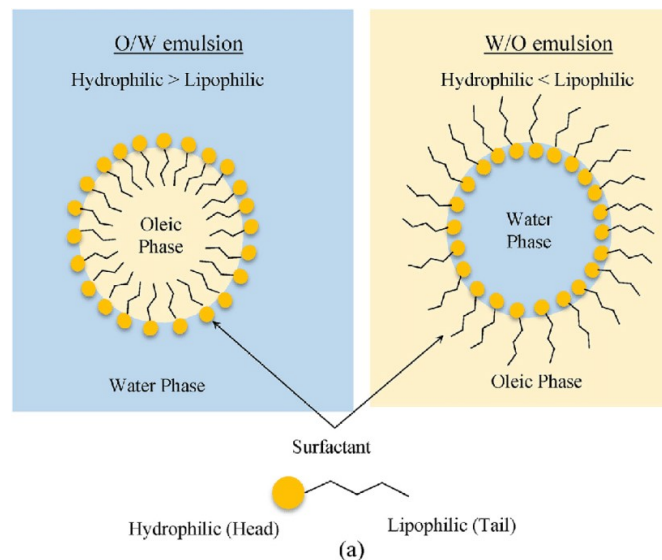


Figura 1.3: I tensioattivi

Senza la presenza di tensioattivi, il sistema nel tempo tornerà alla configurazione di minima energia e di equilibrio termodinamico che vede le due fasi liquide immiscibili formare un'interfaccia piana, la fase liquida superiore (olio) con densità minore rispetto alla fase liquida inferiore (acqua) con densità maggiore. Quindi per formare emulsioni, le cui gocce disperse persistano nel tempo senza coalescere, è necessario utilizzare un tensioattivo che spesso è solubile nella fase continua ma non molto in quella dispersa [4].

Numerosi tensioattivi, superata la concentrazione micellare critica ("critical micellar concentration", "cmc"), si organizzano in aggregati supramolecolari, chiamati micelle (Figura 1.4). Le micelle si respingono reciprocamente per via della repulsione elettrostatica delle loro "teste" ionizzate, ciò impedisce alle particelle di oli e grassi di riaggregarsi nuovamente mantenendole sospese nell'acqua e consentendone l'allontanamento.

La c.m.c. decresce per:

- Aumento della linearità della molecola di tensioattivo;
- Diminuzione nel numero di gruppi ionici della molecola;
- Aumento degli atomi di carbonio nella catena idrocarburica;
- Posizione del gruppo ionico nella molecola di tensioattivo;
- L'aggiunta di un anello benzenico alla frazione lipofila della molecola;
- Eliminazione dei gruppi polari del tensioattivo;
- Diminuzione del grado di saturazione della molecola.

Nella selezione di un emulsionante è importante considerare che il materiale produttore la più bassa c.m.c., tende a formare un'emulsione più stabile. Inoltre l'emulsionante che produce le micelle più piccole tende a produrre particelle emulsionate più piccole ed emulsioni più stabili.

I principali fattori che influenzano i valori della c.m.c. sono legati sia alla struttura chimica del tensioattivo che alla natura del solvente e ad altri parametri come pressione, temperatura, forza ionica della soluzione, pH [3].

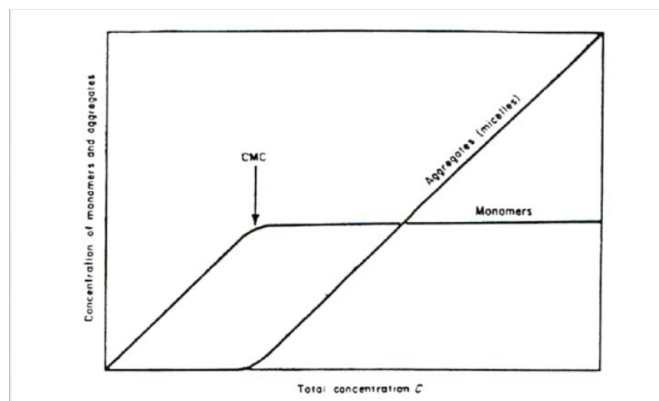


Figura 1.4: Andamento del c.m.c.

1.3 Stabilità di una emulsione

Senza dubbio, la stabilità è la proprietà più importante delle emulsioni. Tuttavia, c'è differenza tra stabilità chimica, microbiologica e fisica.

La stabilità chimica di una emulsione riflette la sua resistenza ai cambiamenti chimici. Di solito l'ossidazione di grassi e oli è la reazione chimica critica per il deterioramento chimico delle emulsioni. L'aggiunta di antiossidanti e di protezioni contro influenze esterne come luce o calore eccessivo, nonché adeguate barriere alla diffusione sulle superfici intermedie tra le diverse fasi liquide, migliorano la stabilità chimica.

La stabilità microbiologica dipende dall'attività microbica. Le emulsioni olio in acqua (O/W) sono considerate le più critiche a causa della loro fase liquida continua, dove i microorganismi possono crescere e aumentare di numero. Dall'altra parte, emulsioni acqua in olio (W/O) possono essere ampiamente considerate stabili, a condizione che prevalgano gocce di acqua sufficientemente piccole. Con le gocce della fase acquosa abbastanza piccole, i confini della fase acquosa, cioè l'unico ambiente dentro l'emulsione dove possono nascere e crescere microorganismi, non permettono un incremento della loro popolazione. In emulsioni W/O con una grande porzione d'acqua, tuttavia, è più difficile raggiungere la stabilità microbiologica. C'è una necessità di una sostanziale ricerca in questo campo perchè non è ancora possibile fare una predizione sulla stabilità microbiologica in emulsioni O/W con largo contenuto in acqua.

Una emulsione è fisicamente stabile se la sua fase dispersa non cambia, cioè se la

distribuzione delle dimensioni delle gocce rimangono costanti indipendentemente dal tempo o dal volume di elemento osservato. Prima di tutto, le gocce non devono sedimentarsi, aggregarsi o fondersi. Emulsioni con gocce sufficientemente piccole, a cui è impedito la coalescenza e l'aggregazione mediante l'utilizzo di un emulsionante, mostrano una grande stabilità fisica. La stabilità fisica di una emulsione durante e immediatamente dopo l'emulsificazione, chiamata stabilità a breve termine, presenta specifici problemi. La stabilità a breve termine di una emulsione indica che le gocce dell'emulsione appena formate sono sufficientemente protette contro la coalescenza durante o direttamente dopo l'emulsificazione. Pertanto, questo decide il successo o il fallimento del processo di emulsificazione perchè nei processi di emulsificazione meccanica ci si aspetta non solo una riduzione delle dimensioni, ma anche immediatamente la loro stabilizzazione. Le gocce protette con successo contro la coalescenza rimangono piccole, risultato desiderato per le emulsioni finemente disperse. Se la coalescenza non può essere impedita, le gocce scorreranno insieme e formeranno gocce più grandi. Nel caso peggiore (critico), questo potrebbe invertire completamente la precedente riduzione delle dimensioni delle gocce. In casi sfavorevoli, questo potrebbe causare la rottura dell'emulsione. Pertanto, evitando la coalescenza durante e immediatamente dopo la formazione delle nuove gocce, che stanno ottenendo sufficiente stabilità a breve termine, è della massima importanza per qualsiasi processo di emulsificazione. Questa questione è discussa in modo controverso nella letteratura pertinente, nonostante le molte indicazioni per la coalescenza delle gocce nei manuali degli apparecchi emulsionanti. Basandoci sull'effetto "Gibbs-Marangoni", qualche autore ha il punto di vista che le gocce appena formate in una emulsione non possono fondersi.

Un metodo per l'immediato rilevamento della coalescenza è chiamato "colouring method". In questo metodo le gocce di due emulsioni grezze sono colorate con colori diversi. In seguito, si produce un'altra emulsione dal mix delle due grezze, coinvolgendo la rottura delle grandi gocce colorate. Il colore deve essere selezionato in modo che un terzo colore possa risultare solo dalla coalescenza di gocce di colori differenti e dalla successiva miscela dei loro coloranti, ma non dalla diffusione. La presenza di gocce di questo terzo colore dopo l'emulsificazione indica che si è verificata coalescenza. Possiamo quantificare l'entità della coalescenza facendo test sulla frazione delle gocce con il terzo colore in un "batch-wise" a tempi differenti. Il principio di questo metodo è raffigurato in figura. (Figura 1.5)

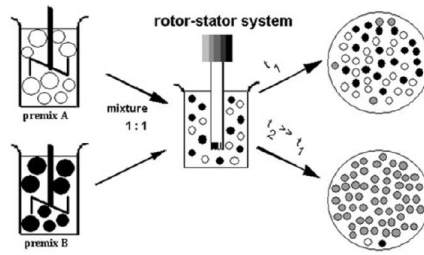


Figura 1.5: colouring method

La fusione tra gocce bianche e nere forma gocce grigie. Dopo un breve tempo di emulsificazione t_1 , solo poche gocce si sono fuse e quindi sono grigie, mentre dopo un tempo maggiore t_2 , quasi tutte le gocce hanno subito la fusione almeno una volta. Danner ha sviluppato un modello "stochastic" per descrivere i processi di coalescenza nelle emulsioni in maggior dettaglio. Fornita la frequenza di collisione delle gocce, è possibile calcolare sia la probabilità sia il rateo (o stima) di coalescenza. In questo modo, la coalescenza può essere monitorata quantitativamente in diversi tipi di apparecchiature. In figura 1.6, ci sono i risultati di emulsioni con differenti emulsionanti. L'area coperta dalle gocce del terzo colore è plottata con il tempo di emulsificazione. La figura rivela differenti processi di coalescenza che dipendono dalla applicazione del Tween80 o della lecitina da tuorlo d'uovo come emulsionante. Il Tween80 ha dimostrato di fornire una stabilità a corto termine molto migliore rispetto alla lecitina. Il "colouring method" quindi è molto utile per giudicare l'efficienza stabilizzante dei diversi emulsionanti e stabilizzatori [5].

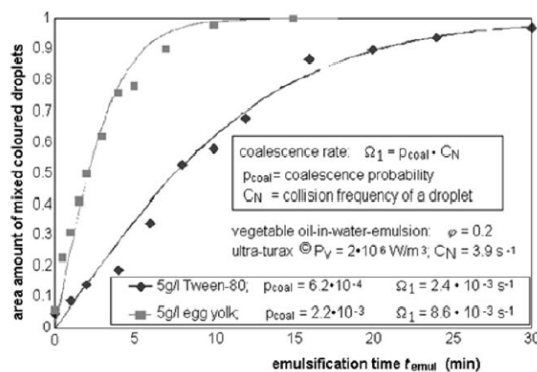


Figura 1.6: Risultati del colouring method

1.4 Campi di applicazione

Vi è stata una rivoluzione negli ultimi due decenni nell'utilizzo di sistemi microemulsione in una varietà di processi chimici e industriali [3].

(a) Microemulsioni nel recupero degli idrocarburi

Circa il 20% del petrolio, altrimenti irrecuperabile nel sottosuolo, può essere ottenuto dal processo di EOR (enhanced oil recovery). Il petrolio rimane intrappolato nel serbatoio a causa di un'alta tensione superficiale (circa il 20-25 mN/m) fra il petrolio greggio e la fase acquosa presente nel serbatoio stesso. Se la tensione interfacciale può essere ridotta a circa 10-3 mN/m, una parte sostanziale del residuo del petrolio nei setti porosi in cui è intrappolato può essere mobilitato. A bassa viscosità di interfaccia del sistema questo sistema è anche vantaggioso. In un processo di allagamento tensioattivo-polimero, viene iniettata una formulazione di surfactanti nei setti porosi del serbatoio contenente petrolio. Al momento della miscelazione con l'olio serbatoio ed il liquido presente, il tensioattivo produce la microemulsione in situ tra l'olio in eccesso e l'eccesso del liquido che si propaga attraverso il serbatoio del petrolio.

(b) Microemulsioni come carburanti

Uno dei vantaggi diretti di microemulsione a base di carburanti è la presenza di acqua in una microemulsione stabile e questi sono usati con successo per ridurre la formazione di fuliggine. Quando l'acqua è vaporizzata durante la combustione, questo abbasserà il calore prodotto e la temperatura di combustione. Come diretta conseguenza, il tasso di emissioni di gas come gli ossidi di azoto (NO_x) e monossido di carbonio (CO) diminuirà. Una varietà di microemulsioni sono progettati come sistemi di alimentazione, composti da 1-butanolo, diesel e acqua.

(c) Microemulsioni come lubrificanti, oli da taglio e inibitori di corrosione

La presenza di tensioattivi in microemulsione causa inibizione della corrosione e l'incremento del contenuto d'acqua rispetto al petrolio puro porta ad una capacità termica superiore. Da un lato gli agenti corrosivi, a causa della solubilizzazione nella microemulsione non possono reagire con la superficie

metallica e, dall'altro, la superficie metallica è protetta da un adsorbimento del film di tensioattivo idrofobico. Tuttavia, la solubilizzazione è selettiva, e in alcuni casi, altri meccanismi potrebbero svolgere un ruolo nella prevenzione corrosione. In microemulsioni, l'acqua con conducibilità termica molto più elevata, conferisce maggiore capacità termica al sistema stesso.

(d) **Microemulsioni come rivestimenti e finiture tessili**

A causa della loro stabilità e della dimensione ridotta delle gocce, le microemulsioni sono l'ideale, dove la stabilità e l'omogeneità del prodotto finito sono le caratteristiche che ci si aspetta. La formulazione delle resine che utilizzano microemulsioni hanno mostrato maggiore resistenza nel meccanismo di raschiamento, miglioramento dell'intensità del colore e più resistenza alle macchie rispetto ai preparati di emulsioni.

(e) **Microemulsioni nei cosmetici**

In molte applicazioni cosmetiche sono ampiamente utilizzati come prodotti per la cura della pelle, in cui l'acqua rappresenta la fase continua. Costo, sicurezza e selezione degli ingredienti (tensioattivi ed oli) sono fattori chiave nella formulazione delle microemulsioni.

(f) **Microemulsioni in prodotti agrochimici**

La maggior parte dei prodotti agrochimici, non sono solubili in acqua e vengono disattivati con l'acqua. La formulazione di microemulsione O/W è molto vantaggiosa. La goccia con dimensioni molto più ridotte della microemulsione porta ad una maggiore penetrabilità, ad un'area di contatto molto più ampia della sostanza attiva nella superficie trattata ed ad una distribuzione molto più uniforme nel corso applicazione. L'alta stabilità della microemulsione e l'alta concentrazione di tensioattivi in generale sono necessari per una vantaggiosa formulazione.

(g) **Microemulsioni negli alimenti**

Alcuni alimenti contengono microemulsioni naturali. Microemulsioni come uno stato funzionale di lipidi sono stati, pertanto, utilizzati nella preparazione di cibi. Microemulsioni naturali si formano nell'intestino durante la digestione e l'assorbimento di grassi. La possibilità di produrre microemulsioni ed usarle come strumenti nei prodotti alimentari è un settore trascurato

in tecnologia alimentare. L'applicazione principale rimane, tuttavia, come sistema di rivestimento dei frutti e come sistemi di protezione di vitamine ed altri micro composti alimentari.

(h) **Microemulsione nel settore farmaceutico**

Maggiore assorbimento dei farmaci, modulazione della cinetica di rilascio del farmaco e diminuita tossicità sono i principali vantaggi nel processo di rilascio dei farmaci. La facile formazione, la notevole stabilità e l'indipendenza dell'ambiente, l'ottima capacità di solubilizzazione, sono punti a favore delle microemulsioni e possono essere una proposta migliore rispetto ad altri sistemi emulsionati. La fase dispersa, lipofila od idrofila (O/W oppure W/O), può agire come un potenziale serbatoio di farmaci lipofili od idrofili, i quali possono essere partizionati tra le fasi disperse e le fasi di continue.

(i) **Microemulsioni nel risanamento ambientale e disintossicazione**

Le ricerche hanno dimostrato che le microemulsioni sono molto efficaci nel risanamento ambientale. Nel lavaggio convenzionale del suolo, gli inquinanti organici sono staccati dal suolo come particella da un input di energia meccanica. Questo provoca un aumento dell'assorbimento di contaminanti a grana fine, che deve poi essere depositato o bruciato. Il lavaggio con l'acqua in presenza di tensioattivi può essere un'altra tecnica, in cui il processo di solubilizzazione è coinvolto nella il meccanismo di lavaggio. Una microemulsione intensifica i vantaggi della soluzione concentrata di tensioattivo, favorendo il calo di tensione interfacciale e di crescente bagnabilità del suolo ed agisce come un eccellente solvente per sostanze organiche polari e apolari.

Capitolo 2

Emulsionatore rotativo

Uno dei problemi principali nella applicazione delle emulsioni è la necessità di applicare una certa strategia per minimizzare la dimensione delle gocce. Il principale strumento per produrre emulsioni è l'emulsionatore. La scalabilità dell'omogeneizzatore rotore/statore è limitata dalla circolazione interna determinata dall'assemblaggio del rotore e dello statore.

Sono già stati condotti esperimenti utilizzando un omogeneizzatore a rotore/statore su larga scala e la circolazione interna (ritmo di circolazione) è stimata usando un semplice flow model. Come approccio alternativo, è stato utilizzato un processo di omogeneizzazione a flusso distribuito esternamente rispetto al funzionamento del batch.

Oggi ci sono molte tipologie di attrezzature per preparare in scala industriale le emulsioni, ma tutte sono basate sullo stesso principio operativo, ovvero l'agitazione (o turbamento) [1].

2.1 Rotore e statore

La coppia rotore/statore consiste in un rotore di due o più lame e un statore con fessure verticali o oblique intorno alla parete della cella dell'omogeneizzatore. Il rotore è inserito concentricamente dentro lo statore (Figura 2.1). Quando il rotore (3000-12000 rpm) inizia a ruotare, esso genera vuoto per aspirare il liquido dentro e fuori l'assemblaggio, creando così una circolazione. Una delle due forze maggiori che può ridurre le dimensioni delle gocce disperse è l'urto meccanico contro le pareti dello strumento causato dall'accelerazione del fluido. L'altra è la forza di taglio, situata principalmente tra lo spazio tra rotore e statore. Ad alte velocità di rotazione, il flow in questa regione è molto turbolento e contiene vortici di diversa misura.

L'intensità (power) e il tempo di residenza delle gocce all'interno del campo di taglio (shearing field) sono i parametri primari per controllare la dimensione delle gocce della emulsione. Altri parametri che potrebbero avere effetto sulla performance del dispositivo sono la viscosità dei due liquidi, tensioattivi, design di rotore/statore, volume e rapporto di volume (volume size and volume ratio) delle due fasi [6].

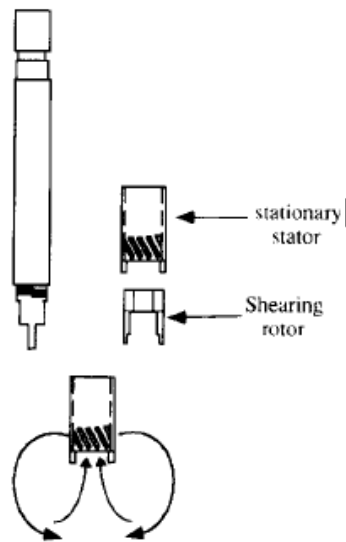


Figura 2.1: Rappresentazione schematica della configurazione di rotore e statore

2.2 Effetto del tempo

La figura 2.2 mostra l'andamento delle dimensioni delle gocce nel tempo, e utilizzando diversi valori di rotazione. Le dimensioni diminuiscono passando da 5000 a 24000 rpm. Tutti i profili temporali mostrano un periodo di riduzione iniziale (transition) e un successivo equilibrio. Definiamo la dimensione minima delle gocce come la dimensione finale delle gocce di emulsione all'equilibrio (UEEDS). La presenza di UEEDS può essere spiegata dal punto di vista idrodinamico. I vortici turbolenti sono necessari per rompere la fase dispersa e trasformarla in gocce. La scala dei vortici turbolenti diminuisce con l'aumento dell'intensità di omogeneizzazione fino a un punto critico, punto in cui i vortici sono così piccoli che la loro energia è persa come calore per dissipazione viscosa. Di conseguenza, l'omogeneizzazione a velocità ancora più elevate non può generare vortici turbolenti di dimensioni inferiori alla scala critica per frammentare ulteriormente le gocce [6].

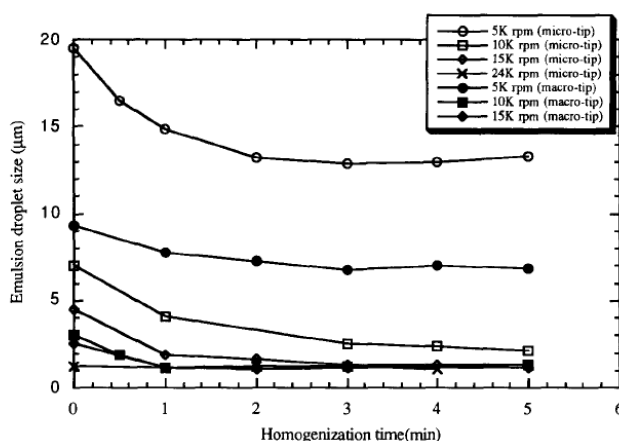


Figura 2.2: Andamento nel tempo delle dimensioni delle gocce, utilizzando diversi valori di rotazione

2.3 Altre apparecchiature

Esistono altri emulsionatori come l'emulsionatore a membrana, l'emulsionatore omogeneizzatore e l'emulsionatore ad ultrasuoni.

L'emulsionatore a membrana sfrutta una tecnica relativamente nuova per la produzione di tutti i tipi di emulsioni singole e multiple. In questo processo, la fase dispersa viene forzata attraverso i pori di una membrana microporosa diret-

tamente nella fase continua. Le goccioline emulsionate si formano e si staccano all'estremità dei pori con un meccanismo goccia a goccia. I vantaggi dell'emulsione a membrana rispetto ai processi di emulsione convenzionali sono che consente di ottenere emulsioni molto fini con dimensioni delle gocce controllate e distribuzioni di dimensioni delle gocce strette. Un'emulsione di successo può essere eseguita con un consumo molto inferiore di emulsionante ed energia e, a causa dell'effetto di stress da taglio ridotto, l'emulsione della membrana consente l'uso di ingredienti sensibili al taglio, come l'amido e le proteine [7].

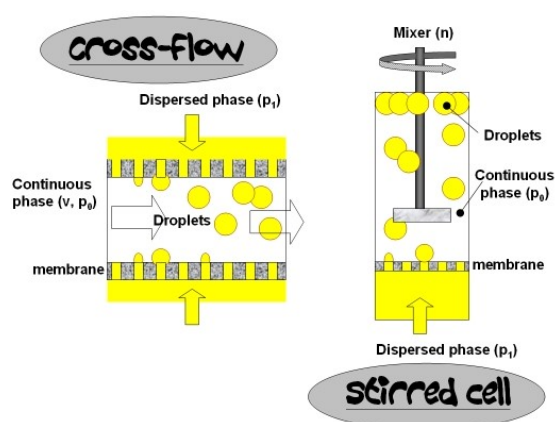


Figura 2.3: Funzionamento emulsione a membrana

Oggi il termine omogeneizzatore è usato spesso per indicare genericamente attrezzature atte a disperdere o emulsionare secondo varie tecniche: miscelatori a lame rotanti, sonde a ultrasuoni, mulini colloidali, addirittura frullatori e mortai. Ma la definizione più corretta si rifà ad una macchina composta da due elementi fondamentali: un dispositivo pompante positivo ed una valvola omogeneizzatrice che crea un angusto passaggio attraverso il quale il prodotto è costretto a scorrere per uscire [8].

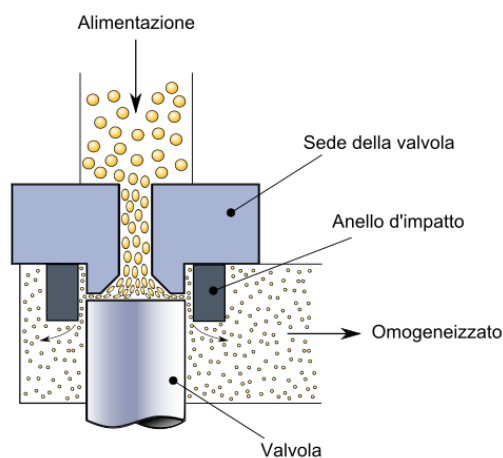


Figura 2.4: Funzionamento dell'emulsionatore omogeneizzatore

In laboratorio, il potere emulsionante degli ultrasuoni è noto e applicato da tempo. Tali sistemi permettono di trasformare semplici applicazioni di laboratorio in un vero e proprio metodo produttivo efficiente, consentendo così la possibilità di ottenere emulsioni finemente disperse in flusso continuo o in lotti – ottenendo risultati paragonabili a quelli dei migliori omogeneizzatori ad alta pressione oggi disponibili. Oltre a questa elevata efficienza nell'emulsificazione continua, gli apparecchi ad ultrasuoni richiedono una manutenzione molto bassa e sono molto facili da usare e pulire. La potenza degli ultrasuoni è regolabile e può essere adattata a particolari prodotti ed esigenze di emulsificazione. [9]

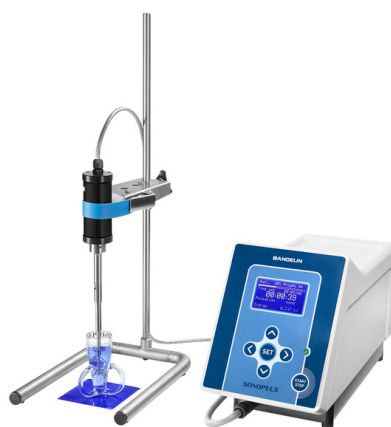


Figura 2.5: Emulsionatore ad ultrasuoni

Ci sono altri macchinari utilizzati per la preparazione di emulsioni come i fusori e i miscelatori planetari [10].

Il fusore è un macchinario utilizzato per portare a fusione le componenti della fase liposolubile, per cui deve essere in grado di sopportare temperature che possono arrivare fino a 80°C e deve essere in grado di mantenere la temperatura per questo sono dotati di doppia parete. Sono, generalmente dotati di una serpentina mix che crea un canale fra le due camicie. Percorrendo questo canale, il fluido, riscaldato dalle resistenze, avvolge tutto il recipiente migliorando in modo significativo lo scambio termico. E' frequente inoltre l'utilizzo di appositi circolatori che, alimentati elettricamente, aumentano la velocità del fluido e contribuiscono a rendere più calde parti del recipiente che il solo movimento di conduzione termica lascerebbe a temperatura più bassa. Un ancor maggiore rendimento è possibile attraverso l'uso di speciali centraline per generare calore: funzionano sempre con resistenze elettriche ma sono dotate di particolari attrezzature. Tra queste la pompa che preme il liquido verso il fusore, un vaso di espansione, un sistema elettronico per garantire il corretto livello del fluido, sistemi di bypass, sistema di gestione PID, scambiatori a piastre per fluidi di servizio e molto altro ancora. Le centraline possono essere autonome oppure collegate a pannelli elettronici di controllo e supervisione. Come fonte di calore, per fusori di medie e grandi dimensioni viene spesso utilizzato come fonte il vapore. Le pressioni di utilizzo più frequenti vanno da 1,5 a 3 Bar. Due sono le modalità:

- Il vapore può entrare in una camicia che avvolge il fusore; l'entrata è dall'alto con raccolta della condensa dal basso. E' sempre prevista una terza camicia di isolamento di sicurezza;
- Il vapore può interessare l'intera doppia camicia, più camicia di isolamento. Tutti i fusori che utilizzano vapore sono fissi (non montati su ruote), perché l'alimentazione del vapore - anche se effettuata con tubi flessibili - è soggetta a procedure di sicurezza.



Figura 2.6: Fusore

Il miscelatore planetario sono di solito sono muniti di robuste eliche multiple controrotanti ad asse verticale e con movimento planetario per smuovere dalle pareti la miscela. Dispongono di coperchio a chiusura ermetica, per operare la miscelazione sottovuoto, limitando l'inglobamento d'aria. Inoltre, sono dotati di camicia termostata per effettuare la miscelazione a temperature elevate.



Figura 2.7: Miscelatore planetario

Capitolo 3

Modelli matematici

Come già ribadito nei capitoli precedenti, la coalescenza e la frammentazione delle gocce sono i fenomeni che determinano la formazione dell'emulsione. In particolare, è il processo di frattura delle gocce che determina principalmente l'evoluzione della distribuzione delle dimensioni, mentre la coalescenza è da evitare. Per quanto riguarda le dimensioni delle gocce, entra in gioco la teoria di Kolmogorov e la formulazione del diametro medio di Sauter $d_{3,2}$, la quale equazione cambia in base alla teoria di Kolmogorov. La teoria e i modelli matematici seguenti si possono applicare ad emulsioni prodotte con l'emulsionatore rotore/statore.

3.1 Teoria di Kolmogorov

I modelli sviluppati si basano sulla teoria di rottura delle gocce che assume una turbolenza isotropica omogenea. Questa teoria si basa sul bilanciamento tra le forze distruttive e quelle di resistenza alla distruzione della goccia.

Possiamo distinguere tre tipi di meccanismi per le emulsioni:

- La frammentazione turbolenta inerziale, dovuta alle interazioni tra le gocce e i vortici turbolenti con dimensioni più piccole delle gocce stesse;
- La frammentazione turbolenta viscosa dovuta alla rottura delle gocce generata da vortici più grandi;
- Il flusso laminare in cui si ha un meccanismo di taglio laminare viscoso.

Il flusso turbolento è costituito da uno spettro di vortici di diverse dimensioni. Si ha una varietà di vortici: più piccoli sono più è alto il loro gradiente di velocità,

fino a diventare così alto che i vortici dissipano la loro energia cinetica in calore. La rottura delle gocce dipende dal rapporto tra la dimensione della goccia e la dimensione dei più piccoli vortici presenti nel flusso creato dal macchinario. La dimensione di questi vortici è data dalla scala di Kolmogorov (Equazione 3.2) che dipende dalla velocità di dissipazione dell'energia per unità di massa ϵ , dalla viscosità dinamica della fase continua μ_c e dalla densità ρ_c sempre della fase continua. La ϵ (Equazione 3.1) dipende da una costante b_1 che varia da 1 a 70 a seconda della geometria specifica della testa rotore/statore, dal diametro del rotore (D) e dalla velocità angolare del macchinario (N).

$$\epsilon = b_1 N^3 D^2 \quad (3.1)$$

$$\lambda_k \approx \epsilon^{-\frac{1}{4}} \mu_c^{\frac{3}{4}} \rho_c^{-\frac{3}{4}} \quad (3.2)$$

Adesso dobbiamo distinguere due diversi casi a seconda che il diametro delle gocce sia maggiore o minore della scala di Kolmogorov. I due principali regimi che si possono distinguere sono il regime turbolento inerziale e quello turbolento viscoso. Nel regime turbolento inerziale le gocce hanno un diametro maggiore dei vortici turbolenti presenti nella fase continua ($d > \lambda_k$) e il diametro stabile massimo delle gocce d_{max} , in grado di resistere alle forze distruttive del flusso, è determinato dal bilanciamento tra le variazioni di pressione idrodinamica della fase continua che agisce sulla superficie della goccia inducendo la rottura, e la pressione capillare della goccia che si oppone alla deformazione.

Invece nel regime turbolento viscoso il diametro di goccia è più piccolo della dimensione dei vortici ($d < \lambda_k$) e il diametro stabile massimo delle gocce d_{max} è determinato dal bilanciamento tra lo sforzo viscoso che agisce sulla goccia e la pressione capillare della goccia stessa. Nel regime inerziale la viscosità della fase continua è di secondaria importanza, perché lo sforzo che deforma le gocce è di tipo inerziale e non viscoso, diventa invece importante per l'efficacia del processo di frattura nel regime turbolento viscoso [11] [12] [13].

3.2 Diametro medio di Sauter

Il diametro d_{max} indica il diametro stabile massimo di goccia, ma spesso in letteratura viene sostituito con il diametro medio di Sauter $d_{3,2}$ (Equazione 3.3). Il diametro medio di Sauter $d_{3,2}$ è il diametro medio di goccia pesato sull'area superficiale, è definito come il rapporto tra il terzo e il secondo momento della distribuzione dimensionale delle gocce (con n_i numero di gocce di diametro d_i) ed è inversamente proporzionale alla superficie totale della fase dispersa [13][14][15][16][17].

$$d_{3,2} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (3.3)$$

Questi modelli applicano il concetto di vortici turbolenti di varie dimensioni a cascata, sviluppato da Kolmogorov, che assume turbolenze omogenee e isotrope, e mentre questa ipotesi è raramente corretta nella pratica, la teoria si è tuttavia dimostrata utile e istruttiva. Questo approccio divide i meccanismi di rottura delle gocce sulla base del fatto che la dimensione della goccia sia maggiore o piccola della scala di Kolmogorov (λ_k), che definisce il confine in cui sollecitazioni inerziali e viscosi che agiscono sulla goccia sono uguali.

L'emulsionatore rotore/statore può produrre gocce dell'ordine di λ_k o più piccole, dove le interazioni dentro il subrange viscoso diventano importanti e le forze viscosi sono critiche. Di conseguenza, è difficile identificare chiaramente i meccanismi di rottura e se si verificano simultaneamente o in sequenza.

In sistemi in cui le dimensioni di goccia sono maggiori della scala di Kolmogorov λ_k , e con il rapporto tra le viscosità della fase dispersa e continua circa 1 ($\frac{\mu_d}{\mu_c} \approx 1$) e la frazione di volume della fase olio è $\phi < 0.01$, gli sforzi viscosi sono trascurabili e si ha un regime turbolento inerziale. Per questi casi è stata trovata una correlazione tra il diametro medio di Sauter $d_{3,2}$ e la tensione interfacciale γ , la densità della fase continua ρ_c e la velocità di dissipazione dell'energia cinetica ϵ (Equazione 3.1) con A_1 costante di proporzionalità adimensionale.

$$d_{3,2} = A_1 \gamma^{\frac{3}{5}} \rho_c^{-\frac{3}{5}} \epsilon^{-\frac{2}{5}} \quad (3.4)$$

E' stata anche sviluppata una relazione meccanica che definisce la dimensione di goccia utilizzando il numero di Weber, che rappresenta il rapporto tra la forza inerziale che agisce sulla superficie della goccia e la forza interfacciale che le si oppone (Equazione 3.5). Questo numero adimensionale dipende dalla densità

della fase continua ρ_c , dalla velocità del macchinario N , dal diametro del rotore D e dalla tensione interfacciale γ dell'olio:

$$We = \frac{\rho_c N^2 D^3}{\gamma} \quad (3.5)$$

Quindi dalle equazioni (3.4) e (3.5) otteniamo una nuova relazione per le dimensioni di goccia in un flusso turbolento inerziale.

$$\frac{d_{3,2}}{D} \sim We^{-\frac{3}{5}} \quad (3.6)$$

Per gocce di dimensioni maggiori alla scala di Kolmogorov è presenza un'altra relazione matematica (Equazione 3.7) che quantifica l'effetto della frazione di volume della fase dispersa ϕ sulla dimensione di goccia, che porta ad uno smorzamento della turbolenza. Nell'equazione compaiono le costanti C_1 e b che ha un range di valori da 1 a 10.

$$\frac{d_{3,2}}{D} = C_1(1 + b\phi)We^{-\frac{3}{5}} \quad (3.7)$$

In sistemi per cui le gocce sono ancora di dimensione maggiore della scala di Kolmogorov ma la fase dispersa è ad alta viscosità ($\frac{\mu_d}{\mu_c} > 1$), gli sforzi viscosi diventano più importanti delle forze di superficie che si oppongono alla deformazione delle gocce. Si ottiene quindi una nuova espressione (Equazione 3.8) in cui compare la densità della fase dispersa ρ_d e la sua viscosità μ_d .

$$d_{3,2} = (\rho_c \rho_d)^{-\frac{3}{8}} \mu_d^{\frac{3}{4}} \epsilon^{-\frac{1}{4}} \quad (3.8)$$

Sempre nel caso in cui le gocce sono ancora maggiori della scala di Kolmogorov, possiamo percorrere due strade. Combinando l'equazione 3.4 con termini di resistenza viscosa otteniamo l'equazione 3.9 in cui compare la densità della fase dispersa ρ_d e la sua viscosità μ_d .

$$d_{3,2} = A_2 \left(1 + \frac{A_3 \mu_d \epsilon^{\frac{1}{3}} d_{3,2}^{\frac{1}{3}}}{\gamma} \right) \gamma^{\frac{3}{5}} \rho^{-\frac{3}{5}} \epsilon^{-\frac{3}{5}} \quad (3.9)$$

Nel secondo caso invece si introduce il numero di Weber, si considera la differenza di densità di massa delle due fasi e il gruppo di viscosità Vi (Equazione 3.10), si ottiene un'espressione (Equazione 3.11) in cui compaiono anche le costanti adimensionali C_2 e C_3 .

$$Vi = \left[\left(\frac{\rho_c}{\rho_d} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_d N D \right] / \gamma \quad (3.10)$$

$$\frac{d_{3,2}}{D} = C_2 We^{-\frac{3}{5}} \left[1 + C_3 Vi \left(\frac{d_{3,2}}{D} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{\frac{3}{5}} \quad (3.11)$$

Se le dimensioni delle gocce sono minori della scala di Kolmogorov, gli effetti inerziali non possono essere trascurati. Si ha così una nuova relazione (Equazione 3.12) tra la dimensione di goccia e le caratteristiche del sistema, che tiene conto della rottura sia per effetti inerziali che viscosi.

$$d_{3,2} = A_3 \gamma^{\frac{1}{3}} \rho_c^{-\frac{2}{3}} \mu_c^{\frac{1}{3}} \epsilon^{-\frac{1}{3}} \quad (3.12)$$

Questa espressione può essere semplificata (Equazione 3.12) utilizzando il numero di Weber ed il numero di Reynolds, calcolato usando la densità ρ_c e la viscosità μ_c della fase continua.

$$\frac{d_{3,2}}{D} \sim (WeRe)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.13)$$

Un'ulteriore formulazione (Equazione 3.14) è stata sviluppata per dimensioni di goccia più piccole della scala Kolmogorov per cui la rottura è ancora governata da sforzi inerziali.

$$d_{3,2} = A_4 \gamma^{\frac{1}{7}} \rho_c^{-\frac{5}{7}} \mu_c^{\frac{4}{7}} \epsilon^{-\frac{2}{7}} \quad (3.14)$$

Anche in questo caso possiamo utilizzare il numero di Reynolds e di Weber ottenendo la seguente espressione (Equazione 3.15).

$$\frac{d_{3,2}}{D} \sim We^{-\frac{1}{7}} Re^{-\frac{4}{7}} \quad (3.15)$$

Per gocce di dimensione molto minore alla scala di Kolmogorov, si ha un regime turbolento viscoso che necessita di un'alta velocità di dissipazione dell'energia. In questo caso la rottura delle gocce avviene per lo sforzo viscoso presente all'interno dei piccoli vortici turbolenti. Per questo regime si ottiene una nuova equazione (Equazione 3.16) per il calcolo del diametro medio di Sauter che, a differenza dell'espressione per il regime turbolento inerziale (Equazione 3.4), tiene conto della viscosità della fase continua.

$$d_{3,2} = A_5 \epsilon^{-\frac{1}{2}} \mu_c^{-\frac{1}{2}} \rho_c^{-\frac{1}{2}} \gamma \quad (3.16)$$

I principali risultati sperimentali mostrano che, per emulsioni preparate in regime turbolento viscoso, si ottengono spesso gocce con dimensioni minori rispetto ad un regime inerziale con condizioni simili. Se semplifichiamo questa relazione (Equazione 3.16) utilizzando il numero di Weber ed il numero di Reynolds si ottiene un'ulteriore espressione (Equazione 3.17).

$$\frac{d_{3,2}}{D} \sim We^{-1} Re^{-\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

Nel capitolo successivo, questi modelli matematici verranno applicati, calcolando tutti i diametri di Sauter dei vari modelli e confrontati ai dati ottenuti dalle emulsioni prodotte in laboratorio.

Capitolo 4

Esperienza Laboratorio

Per verificare e dare conferma ai vari modelli proposti in letteratura, sono state svolte in laboratorio delle prove sperimentali. Lo scopo è di calcolare il diametro medio delle gocce delle emulsioni prodotte e verificarne la stabilità dopo due settimane. Sono state testate tre diverse tipologie di olio: olio di semi di soia, isopropil miristato e olio di paraffina. Come tensioattivo abbiamo usato il Polisorbato80 (Tween80), il quale verrà mantenuto costante in tutte le prove. Per ogni categoria saranno testati tre diversi valori di rotazione dell'emulsionatore (3000, 5000 e 7000 rpm), scelti sulla base di studi preliminari, e tre diversi rapporti olio/acqua (20/80, 10/90 e 5/95) su base massica. Il tempo di emulsione viene fissato a 6 minuti per tutte le prove, un tempo sufficiente a raggiungere uno stato stazionario del sistema, stabilito sulla base di esperienze pregresse su sistemi simili.

4.1 Materiali

- (a) Paraffina: miscela di idrocarburi solidi, in prevalenza alcani, le cui molecole presentano catene con più di 20 atomi di carbonio. La paraffina raffinata è bianca, leggermente traslucida, insapore e inodore, untuosa al tatto. La sua purezza è indicata dal punto di fusione, che per le qualità correnti varia da 44 °C a 60 °C e dal contenuto di oli. La densità a 20 °C è di circa 800 kg/m³. La viscosità cinematica è di 0,000015 m²/s. L'indice di rifrazione è 1,470. La tensione superficiale è di 8,25 N/m [18].
- (b) Olio di semi di soia: si ottiene tramite estrazione dai semi della soia attra-

verso una lavorazione particolare chiamata "crush" con l'utilizzo di solventi chimici [19]. Per 100 g, l'olio di soia contiene 16 g di grassi saturi, 23 g di grassi monoinsaturi e 58 g di grassi polinsaturi. I principali acidi grassi insaturi nei trigliceridi dell'olio di soia sono i polinsaturi acido alfa-linolenico, 7-10 % e acido linoleico, 51%; e l'acido oleico monoinsaturo, 23%. Contiene anche gli acidi grassi saturi acido stearico, 4% e acido palmitico [20]. A temperatura ambiente è liquido e si presenta come una sostanza oleosa di colore giallo più o meno intenso. La densità a 20 °C è tipicamente compresa tra 915 e 925 kg/m³; sempre a 20 °C. L'indice di rifrazione è 1,470. La viscosità cinematica è 0,00006452 m²/s, sempre a 20°C. La tensione superficiale è di 24,6 N/m [21].

- (c) Isopropil miristato: il miristato di isopropile è l'estere dell'alcool isopropilico e dell'acido miristico. E' un emolliente polare. Ha una densità di 850 kg/m³ a 20°C. Il suo valore di cinematica è di 0,00000588 m²/s. Ha un indice di rifrazione di 1,434. La tensione superficiale è di 0,0312 N/m [22].
- (d) Tween 80: chiamato anche Polisorbato80, è un tensioattivo ed emulsionante non ionico spesso utilizzato negli alimenti e nei cosmetici. I polisorbati sono una classe di emulsionanti ad uso farmacologico, cosmetico ed alimentare impiegati per solubilizzare sostanze lipofile in basi idrofile. Sono dei copolimeri ottenuti dall'unione del sorbitolo con l'ossido di etilene esterificato con acidi grassi. I polisorbati si ottengono dagli esteri del sorbitano per eterificazione dei gruppi ossidrilici liberi con ossido di etilene. Si opera in condizioni moderate di temperatura e di pressione in presenza di catalizzatori alcalini. Per ogni mole di estere sono fissate circa 20 moli di ossido di etilene. Con l'introduzione dei gruppi ossietilenici le proprietà idrofile vengono aumentate sicché i polisorbati sono degli emulsionanti O/A [23].

4.2 Impianto sperimentale

Per la preparazione e lo studio delle emulsioni sono stati impiegati l'emulsionatore (Silverson L5T) e il granulometro (Mastersizer 3000). Inoltre, le emulsioni sono state caratterizzate al microscopio ottico.

4.3 Procedimento

- (a) Preparare la fase acqua della emulsione: un litro d'acqua per circa 11 g di tensioattivo (Tween80). Versare il tensioattivo nell'acqua all'interno di un "contenitore". Mettere il "contenitore" sopra un agitatore magnetico e lasciarlo per qualche minuto per far sì che il tensioattivo si misceli bene con l'acqua;
- (b) Pesare la fase acqua (secondo il rapporto O/W);
- (c) Pesare la fase olio (sempre secondo il rapporto O/W) in un becker a parte;
- (d) Accendere l'emulsionatore. Bloccare il becker contenente solo la fase acquosa e iniziare a raggiungere la rotazione che si desidera (rpm);
- (e) Passato circa un minuto, aggiungere a filo l'olio e una volta versato attendere per altri 6 minuti;
- (f) Passati i minuti necessari, abbassare lentamente la velocità dell'emulsionatore e versare l'emulsione in una falcon;
- (g) Pulire rotore/statore dell'emulsionatore e passare alla prossima emulsione;
- (h) Una volta prodotte le emulsioni, si passa allo studio delle dimensioni delle gocce tramite il granulometro laser che usa come mezzo disperdente acqua;
- (i) Tramite il microscopio ottico, effettuare una foto per ogni emulsione;
- (j) Dopo due settimane dalla produzione delle emulsioni, sempre tramite il granulometro, si misurano di nuovo le dimensioni delle gocce per controllare la stabilità.

4.4 Caratterizzazione emulsioni

L'emulsionatore è un apparecchio utilizzato per la realizzazione di emulsioni. Il sistema è dotato di un rotore che può raggiungere velocità molto elevate, anche i 12000 rpm. Il fluido da trattare, contenuto in un becker, viene aspirato automaticamente in senso assiale nella testa di dispersione e successivamente espulso in senso radiale attraverso il sistema di finestre rotore-statore. In seguito alla forte

velocità di rotazione del rotore, il materiale è sottoposto ad altissimi sforzi di taglio e di spinta. Inoltre, nello spazio esistente tra rotore e statore si viene a creare una forte turbolenza che garantisce una buona miscelazione della sospensione. Il fattore decisivo per l'efficienza della miscelazione è dato dal prodotto del gradiente di velocità per il tempo di permanenza delle particelle nel campo delle forze di taglio. È possibile ancora regolare le dimensioni delle gocce generate utilizzando setacci con diverse grandezze del diametro dei pori. L'emulsionatore adottato per la produzione delle emulsioni è il modello Silverson L5T. [24].

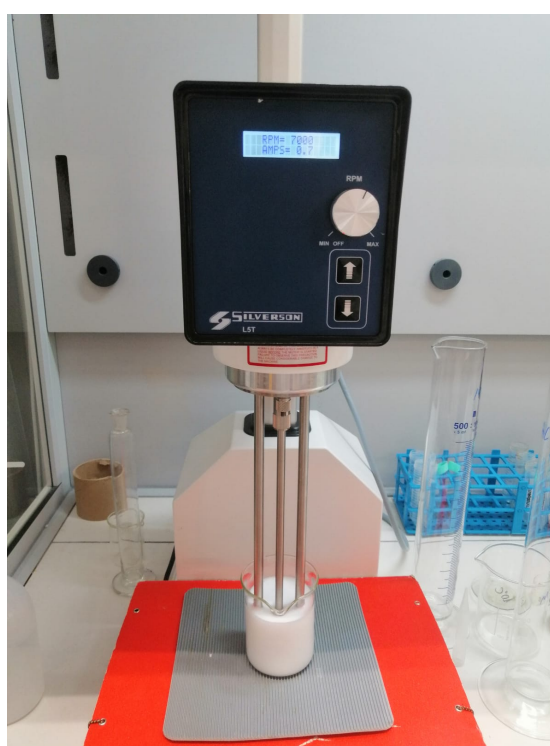


Figura 4.1: Emulsionatore Silverson

Ogni emulsione dopo la sua produzione è stata analizzata tramite il granulometro e il microscopio ottico. L'analisi granulometrica viene usata per la determinazione della dimensione media delle gocce di partenza in emulsione e delle microsfere prodotte in sospensione attraverso un granulometro. Il mastersizer 3000 (Figura 4.4) si basa sulla diffrazione laser, sullo scattering e sulla teoria di MIE [25].

La diffrazione laser è una tecnica largamente utilizzata per la misura della granulometria di materiali in un campo che va da centinaia di nanometri a diversi

millimetri. La tecnica si basa sul principio che le particelle illuminate da un fascio laser diffondono la luce ad un angolo correlato alla loro dimensione. Al diminuire della dimensione delle particelle, l'angolo osservato di scattering (diffusione) aumenta in maniera logaritmica. L'intensità di scattering dipende anche essa dalle dimensioni delle particelle e diminuisce, con una buona approssimazione, in relazione alla superficie della sezione trasversale della particella. Semplificando, particelle grandi diffondono la luce con angoli stretti ed alta intensità, mentre particelle piccole con angoli più ampi e bassa intensità. La granulometria della particella viene riportata come diametro della sfera di volume equivalente.

La misura primaria per un sistema di diffrazione laser è la cattura di tutta la luce diffusa dalle particelle che si stanno analizzando. Un tipico sistema è costituito da:

- Un laser per fornire una fonte di luce con lunghezza d'onda fissa coerente ed intensa;
- Un sistema di presentazione del campione per garantire che il materiale in prova passi attraverso il raggio laser come un flusso omogeneo di particelle in uno stato di dispersione noto e riproducibile;
- Una serie di rivelatori utilizzati per analizzare la diffusione della luce ottenuta in una vasta gamma di angoli.

Il campo granulometrico accessibile durante la misura è correlato direttamente alla gamma di angoli di scattering misurabili. Gli strumenti moderni sono in grado di effettuare misure in un campo angolare che va da meno di 0.02 gradi fino a oltre 140 gradi. La sensibilità ottimale viene ottenuta utilizzando un detector logaritmico, in cui rivelatori sono raggruppati in modo più ravvicinato a piccoli angoli e più distanziato ad angoli ampi. Infine, la sequenza e la dimensione dei rivelatori è generalmente progettata in modo tale che volumi uguali di particelle di dimensioni differenti producano un segnale analogo misurato. Ciò richiede che la dimensione dei rivelatori aumenti all'incremento dall'angolo di diffusione misurato.

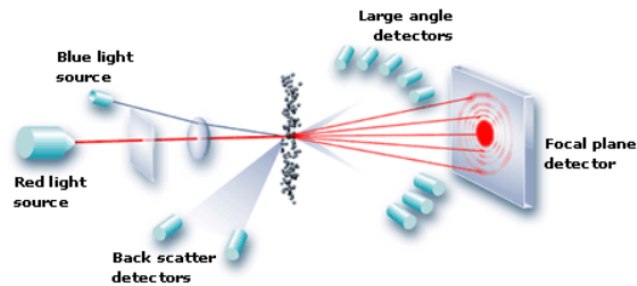


Figura 4.2: Diffrazione laser nel granulometro Mastersizer3000

Nella granulometria a diffrazione laser, le distribuzioni granulometriche sono calcolate confrontando lo scattering prodotto da un campione con un modello ottico appropriato ed usando un processo di inversione matematica. Tradizionalmente vengono utilizzati due diversi modelli: l'Approssimazione di Fraunhofer e la Teoria di Mie.

La Teoria di Mie fornisce una soluzione rigorosa per il calcolo delle distribuzioni granulometriche dai dati di scattering della luce e si basa sulle equazioni di Maxwell dei campi elettromagnetici. Si prevede l'intensità di scattering per tutte le particelle, piccole o grandi, trasparenti o opache.

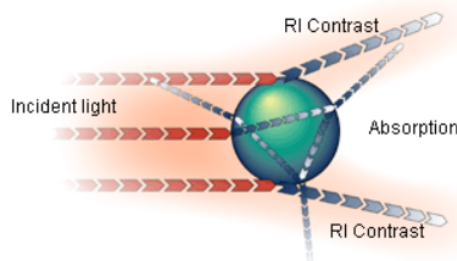


Figura 4.3: Goccia colpita dal laser

La teoria di Mie predice la risposta di scattering primario osservata dalla superficie della particella, con l'intensità prevista dalla differenza tra gli indici rifrazioni delle particelle e del mezzo di dispersione. Si prevede inoltre come l'assorbimento delle particelle influenzi il segnale di scattering secondario causato dalla rifrazione della luce all'interno delle particelle stesse - questo è particolarmente importante per le particelle inferiori a 50 micron di diametro specialmente quando queste sono

trasparenti o traslucide, come indicato nello standard internazionale per le misure di diffrazione laser ISO 13320:2009.

L'approssimazione di Fraunhofer veniva soprattutto usata in strumenti di vecchia generazione diffrazione laser, soprattutto perché è più semplice da calcolare e non richiede l'immissione di proprietà ottiche del campione. Essa presuppone che:

- Le particelle da misurare siano equivalenti a dischi opachi;
- La luce sia diffusa solo ad angoli stretti;
- Che particelle di tutte le dimensioni diffondano la luce con la stessa efficienza;
- La differenza tra l'indice di rifrazione delle particelle e del mezzo circostante sia infinita.

Queste approssimazioni sono accettabili per particelle di grandi dimensioni (oltre i 50 micron di dimensione), o di dimensioni più piccole (fino a 5-10 micron) nel caso di particelle opache. In ogni caso in generale l'approssimazione di Fraunhofer introduce errori crescenti via via che si misurano particelle più piccole.



Figura 4.4: Granulometro laser Mastersizer3000

Il microscopio ottico è un tipo di microscopio che usa la luce visibile e un sistema di lenti per ingrandire le immagini di campioni di piccole dimensioni. La microscopia ottica è ampiamente utilizzato nella microelettronica, nanofisica, biotecnologie, ricerca farmaceutica, mineralogia e microbiologia. Tutti i moderni microscopi ottici, progettati per la visualizzazione di campioni di luce, presentano la stessa struttura di componenti: oculare, obiettivo torretta, manopole per mettere a fuoco, telaio, sorgente di luce, diaframma e condensatore lente, poggia campione. Il microscopio ottico (MO) utilizzato in questa attività di tesi è il modello Olympus BX 50, il quale è dotato di contrasto di fase, luce polarizzata, campo scuro ed illuminatore da 12 volt. In particolare, dopo la preparazione delle emulsioni, la stabilità e una prima analisi relativa alla grandezza delle gocce viene fatta al MO. L'emulsione viene posizionata su un vetrino e osservata al MO con diverse risoluzioni. Le immagini sono state catturate da un software collegato da usb da un computer al MO [26].

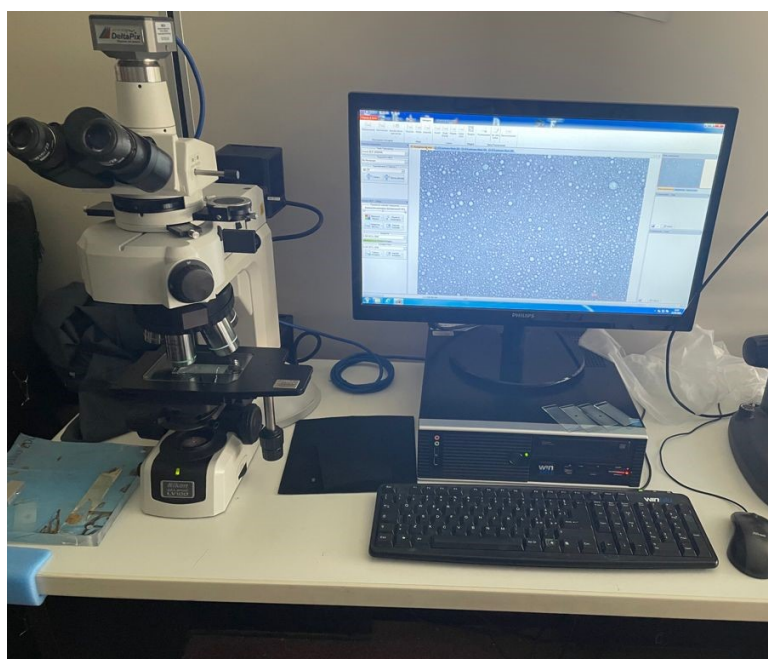


Figura 4.5: Microscopio ottico

4.5 Attività sperimentale

L'attività sperimentale è stata volta a testare tre diversi tipi di oli e a verificare l'effetto del parametro O/W e della velocità di rotazione. Tutte le prove effettuate e i relativi parametri operativi sono riportati in Tabella 1.

| Tipologia di olio | Velocità di agitazione | Rapporto Acqua/Olio |
|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| PARAFFINA | V1 (3000 rpm) | R1 (20/80) P1 |
| | | R2 (10/90) P2 |
| | | R3 (5/95) P3 |
| | V2 (5000 rpm) | R1 (20/80) P4 |
| | | R2 (10/90) P5 |
| | | R3 (5/95) P6 |
| | V3 (7000 rpm) | R1 (20/80) P7 |
| | | R2 (10/90) P8 |
| | | R3 (5/95) P9 |
| OLIO DI SEMI DI SOIA | V1 (3000 rpm) | R1 (20/80) S1 |
| | | R2 (10/90) S2 |
| | | R3 (5/95) S3 |
| | V2 (5000 rpm) | R1 (20/80) S4 |
| | | R2 (10/90) S5 |
| | | R3 (5/95) S6 |
| | V3 (7000 rpm) | R1 (20/80) S7 |
| | | R2 (10/90) S8 |
| | | R3 (5/95) S9 |
| ISOPROPIL MIRISTATO | V1 (3000 rpm) | R1 (20/80) I1 |
| | | R2 (10/90) I2 |
| | | R3 (5/95) I3 |
| | V2 (5000 rpm) | R1 (20/80) I4 |
| | | R2 (10/90) I5 |
| | | R3 (5/95) I6 |
| | V3 (7000 rpm) | R1 (20/80) I7 |
| | | R2 (10/90) I8 |
| | | R3 (5/95) I9 |

Tabella 1: Parametri operativi delle emulsioni prodotte

Per ogni emulsione prodotta sono stati presi in considerazione $d_{3,2}$, d_{10} , d_{50} , d_{90} .

4.5.1 Paraffina

Il primo set di prove ha riguardato la produzione di emulsioni del tipo O/W con paraffina in acqua, stabilizzate dal tensioattivo Tween 80. Per queste prove è stato deciso di mantenere costante il tempo di processo (6 minuti), mentre sono stati fatti variare il rapporto O/W e la velocità di emulsificazione. In tutti i casi, sono state ottenute emulsioni stabili a medio/breve termine con un diametro delle gocce nel range micrometrico. Nel dettaglio i risultati granulometrici sono mostrati in Tabella 2.

| Tipologia di olio | Velocità di agitazione | Rapporto Acqua/Olio | D _{3,2} [μm] | D ₁₀ [μm] | D ₅₀ [μm] | D ₉₀ [μm] |
|-------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| PARAFFINA | V1 (3000 rpm) | R1 (20/80) P1 | 16,20 | 17,30 | 29,60 | 44,35 |
| | | R2 (10/90) P2 | 14,55 | 16,60 | 28,40 | 42,30 |
| | | R3 (5/95) P3 | 14,00 | 15,40 | 26,40 | 39,20 |
| | V2 (5000 rpm) | R1 (20/80) P4 | 7,71 | 7,25 | 13,55 | 20,50 |
| | | R2 (10/90) P5 | 7,32 | 6,53 | 12,80 | 20,30 |
| | | R3 (5/95) P6 | 7,11 | 6,10 | 12,60 | 19,50 |
| | V3 (7000 rpm) | R1 (20/80) P7 | 4,16 | 2,15 | 6,29 | 12,30 |
| | | R2 (10/90) P8 | 4,00 | 1,95 | 6,40 | 12,55 |
| | | R3 (5/95) P9 | 4,35 | 2,040 | 7,26 | 13,30 |

Tabella 2: Risultati Paraffina

Le emulsioni prodotte sono caratterizzate da gocce ben formate e non coalescenti, come mostrato nelle immagini al MO riportate di seguito per tutte le prove. In particolare dalle foto di microscopia ottica è evidente che al ridursi del rapporto O/W le emulsioni prodotte hanno un minor contenuto di gocce e pertanto risultano più diluite.

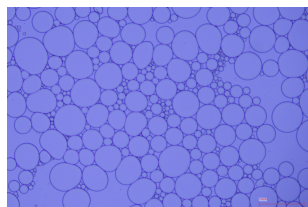


Figura 4.6: P1

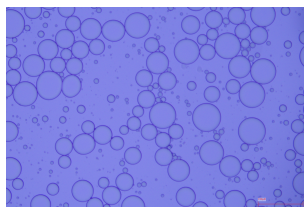


Figura 4.7: P2

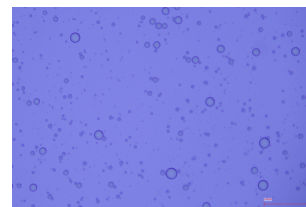


Figura 4.8: P3

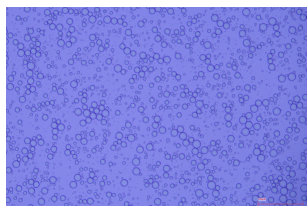


Figura 4.9: P4

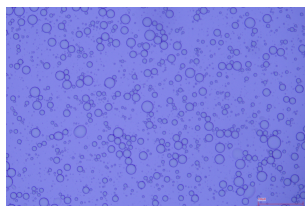


Figura 4.10: P5

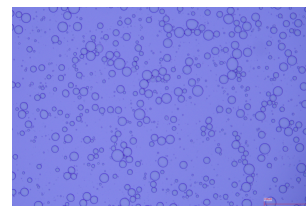


Figura 4.11: P6

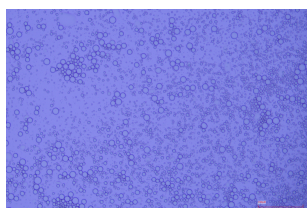


Figura 4.12: P7

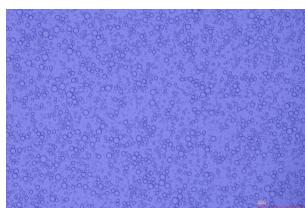


Figura 4.13: P8

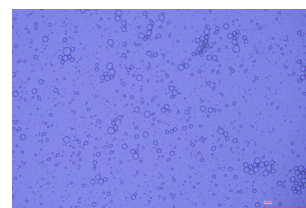


Figura 4.14: P9

Dal punto di vista della dimensione granulometrica non si evince un significativo effetto sul diametro medio delle gocce al variare del rapporto O/W, come mostrato dai grafici a confronto delle dimensioni granulometriche delle prove a diversi rapporti O/W riportati nelle figure seguenti.

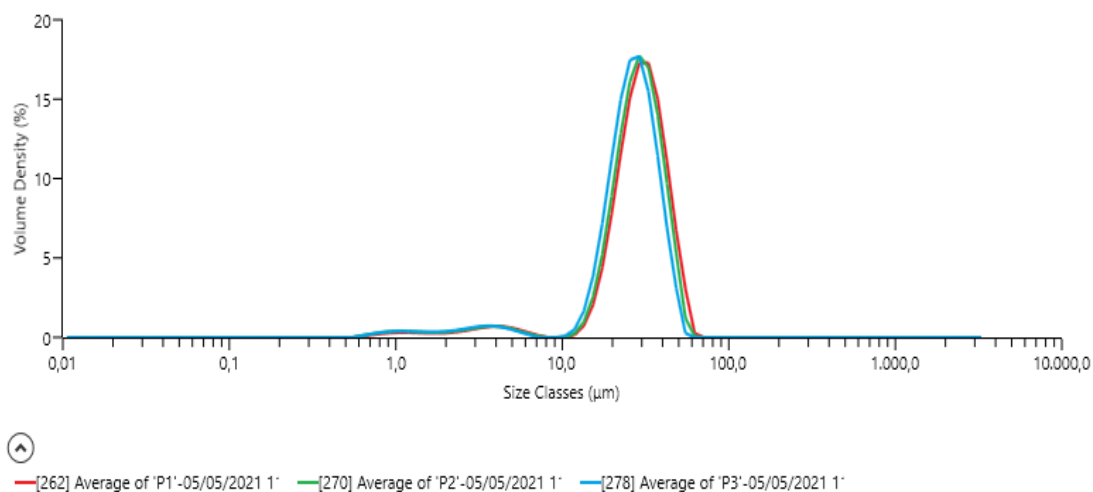


Figura 4.15: Confronto P1, P2, P3

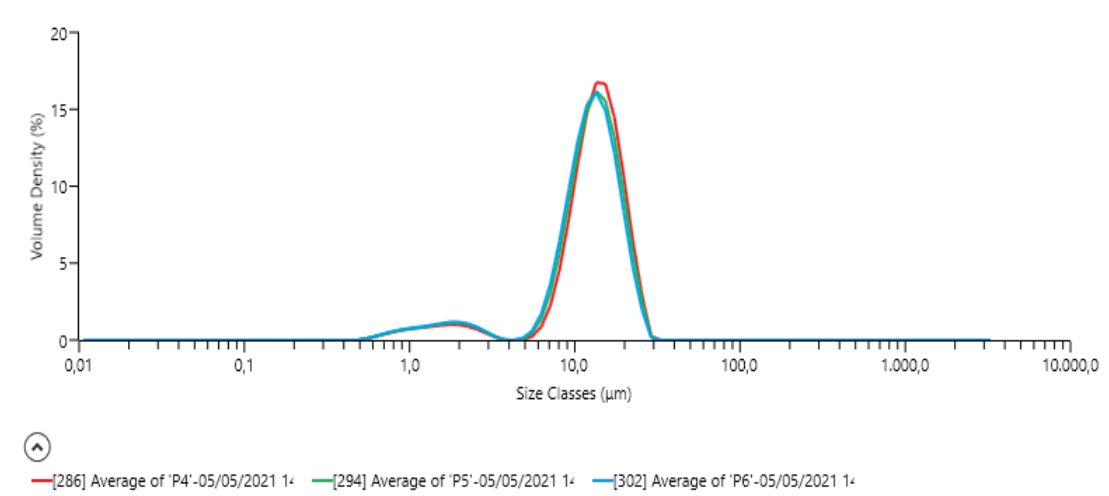


Figura 4.16: Confronto P4, P5, P6

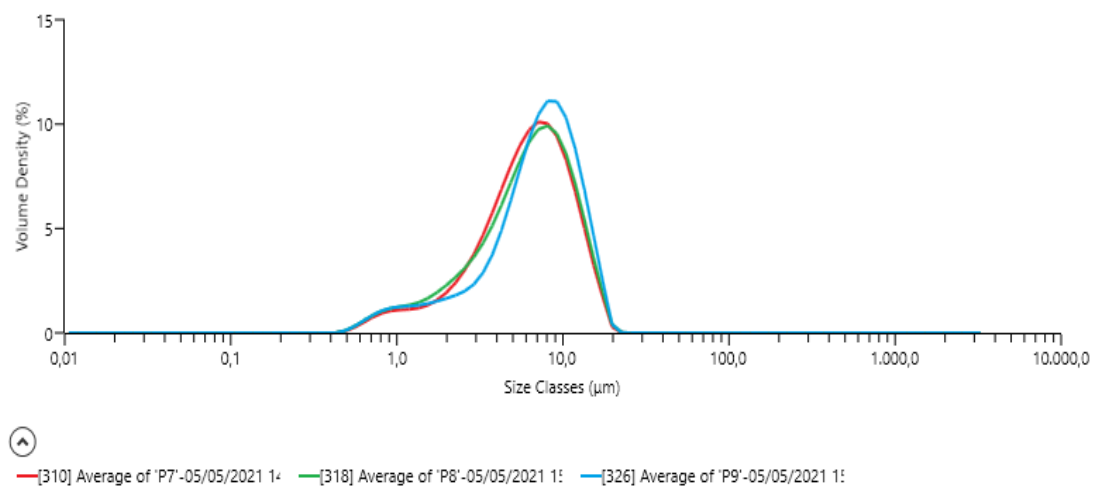


Figura 4.17: Confronto P7, P8, P9

Dalle stesse figure e inoltre dai dati riportati in Tabella 2, è possibile notare una significativa variazione del diametro medio delle particelle all'aumentare della velocità di rotazione dell'emulsionatore. Una maggiore velocità di rotazione quindi produce maggiori turbolenze dei flussi che quindi producono gocce via via più piccole. Infatti all'aumentare della velocità di rotazione da 3000 rpm a 7000 rpm il diametro medio delle gocce prodotte passa da 16,20 a 4,34 μm .

4.5.2 Olio di semi di soia

Il secondo set di prove ha riguardato la produzione di emulsioni del tipo O/W con olio di semi di soia in acqua, stabilizzate con lo stesso tensioattivo. Come nel primo set, il tempo di processo è mantenuto costante, mentre il rapporto O/W e la velocità di emulsificazione sono stati fatti variare. In tutti i casi, sono state prodotte emulsioni stabili a medio/breve termine con diametro delle gocce nel range micrometrico. I risultati granulometrici sono mostrati in Tabella 3.

| Tipologia di olio | Velocità di agitazione | Rapporto Acqua/Olio | D _{3,2} [μm] | D ₁₀ [μm] | D ₅₀ [μm] | D ₉₀ [μm] |
|-------------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| OLIO DI SEMI DI SOIA | V1 (3000 rpm) | R1 (20/80) S1 | 12 | 12,6 | 24,8 | 38,55 |
| | | R2 (10/90) S2 | 9,19 | 7,63 | 19,7 | 32,8 |
| | | R3 (5/95) S3 | 9,28 | 4,715 | 21,8 | 36,95 |
| | V2 (5000 rpm) | R1 (20/80) S4 | 5,685 | 2,48 | 10,9 | 19,25 |
| | | R2 (10/90) S5 | 5,235 | 2,16 | 10,4 | 18,9 |
| | | R3 (5/95) S6 | 5,025 | 2,125 | 9,26 | 19,85 |
| | V3 (7000 rpm) | R1 (20/80) S7 | 5,835 | 2,43 | 12,75 | 25,2 |
| | | R2 (10/90) S8 | 4,435 | 1,68 | 10,4 | 24,15 |
| | | R3 (5/95) S9 | 2,74 | 0,967 | 5,93 | 16,6 |

Tabella 3: Risultati Olio di Semi di Soia

Le emulsioni prodotte, come mostrato nelle immagini al MO, sono caratterizzate da gocce ben definite, tuttavia sono presenti più di una popolazione di gocce. Al ridursi del rapporto O/W le emulsioni prodotte hanno un minor contenuto di gocce e pertanto risultano più diluite. All'aumentare della velocità di emulsificazione la grandezza delle gocce diminuisce e rimane una sola popolazione di gocce.

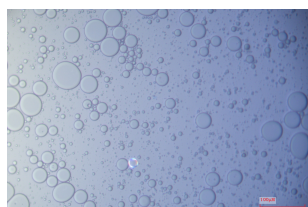


Figura 4.18: S1

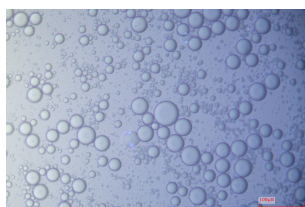


Figura 4.19: S2



Figura 4.20: S3

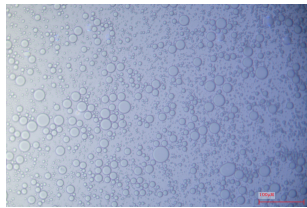


Figura 4.21: S4

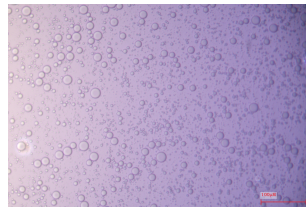


Figura 4.22: S5

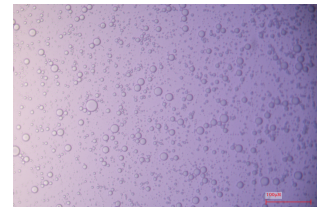


Figura 4.23: S6

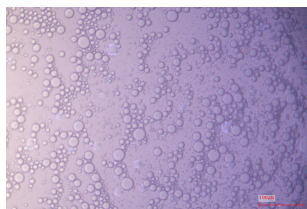


Figura 4.24: S7

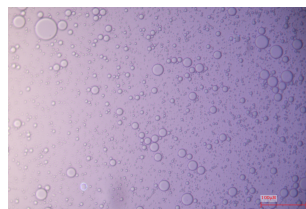


Figura 4.25: S8



Figura 4.26: S9

Le emulsioni con olio di semi di soia hanno prodotto gocce con diametri intermedi rispetto le altre emulsioni prodotte con gli altri oli. Sono le meno omogenee. Dal punto di vista della dimensione granulometrica si evince un significativo effetto sul diametro medio delle gocce al variare del rapporto O/W, come mostrato dai grafici a confronto delle dimensioni granulometriche delle prove a diversi rapporti O/W riportati nelle figure seguenti.

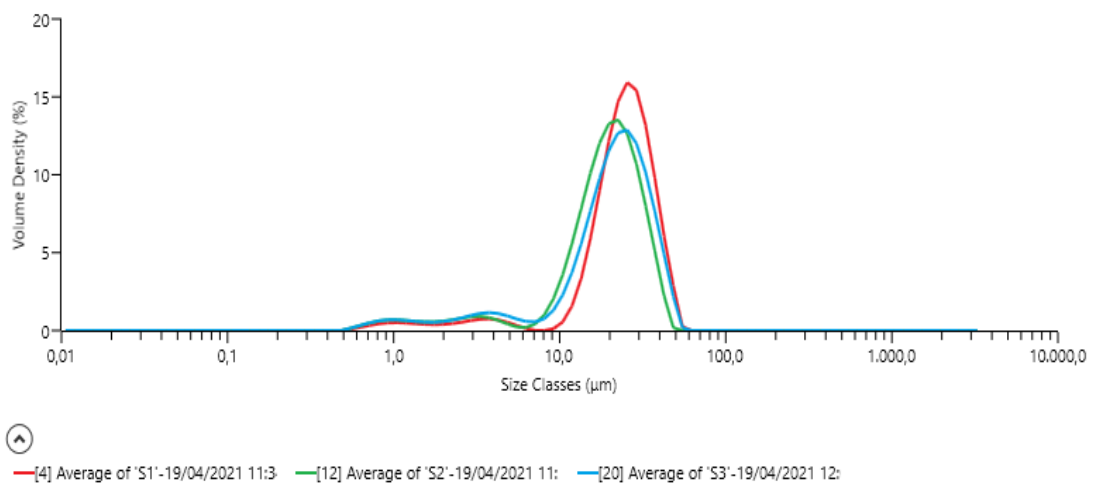


Figura 4.27: Confronto S1, S2, S3

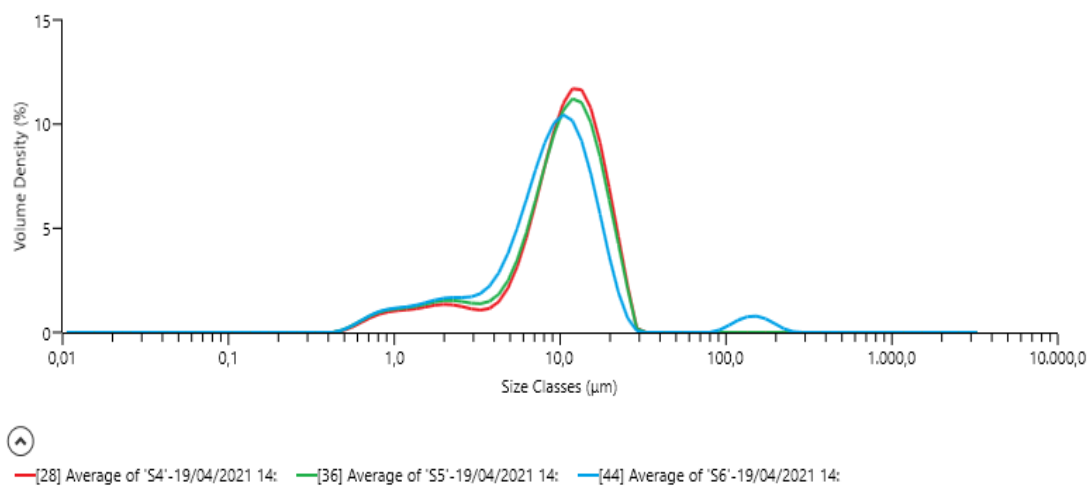


Figura 4.28: Confronto S4, S5, S6

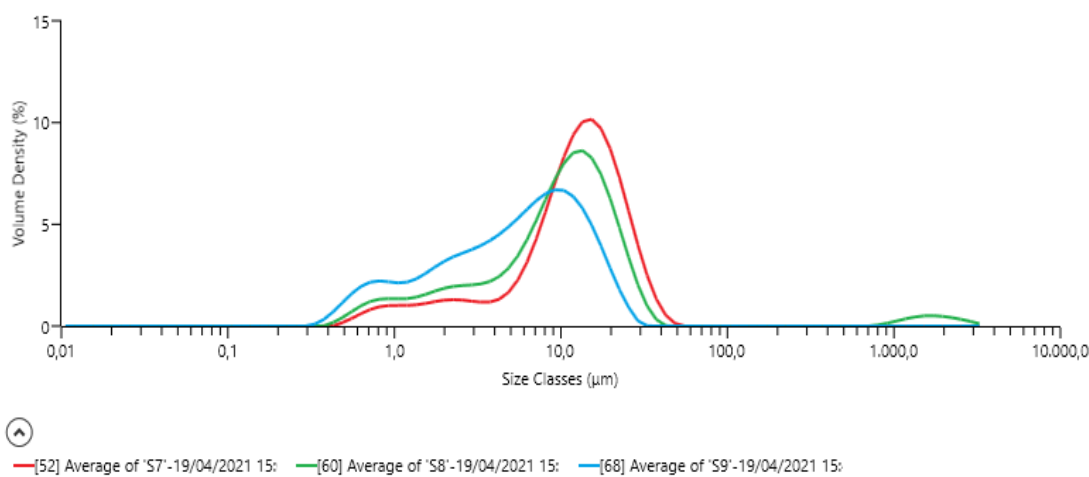


Figura 4.29: Confronto S7, S8, S9

Dalle stesse figure e inoltre dai dati riportati in tabella, è possibile notare una significativa variazione del diametro medio delle particelle all'aumentare della velocità di rotazione dell'emulsionatore. Infatti all'aumentare della velocità di rotazione da 3000 rpm a 7000 rpm il diametro medio delle gocce prodotte passa da 12 a 2,74 μm .

4.5.3 Isopropil Miristato

L'ultimo set di prove ha riguardato la produzione di emulsioni del tipo O/W con isopropil miristato in acqua, stabilizzate con il solito tensioattivo. Anche per questo set di prove, il tempo di processo è tenuto costante e sono stati fatti variare il rapporto O/W e la velocità di emulsificazione. In tutti i casi, sono state ottenute emulsioni stabili a medio/breve termine con un diametro delle gocce nel range micrometrico. Nel dettaglio i risultati granulometrici sono mostrati in Tabella 4.

| Tipologia di olio | Velocità di agitazione | Rapporto Acqua/Olio | D _{3,2} [μm] | D ₁₀ [μm] | D ₅₀ [μm] | D ₉₀ [μm] |
|--------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ISOPROPIL MIRISTATO | V1 (3000 rpm) | R1 (20/80) I1 | 6,71 | 4,00 | 11,20 | 19,00 |
| | | R2 (10/90) I2 | 5,93 | 3,13 | 10,00 | 17,40 |
| | | R3 (5/95) I3 | 5,81 | 3,08 | 9,69 | 16,90 |
| | V2 (5000 rpm) | R1 (20/80) I4 | 3,41 | 1,74 | 4,84 | 9,81 |
| | | R2 (10/90) I5 | 3,04 | 1,51 | 4,20 | 8,62 |
| | | R3 (5/95) I6 | 3,05 | 1,43 | 4,25 | 11,30 |
| | V3 (7000 rpm) | R1 (20/80) I7 | 3,20 | 1,84 | 4,04 | 8,54 |
| | | R2 (10/90) I8 | 2,42 | 1,28 | 3,10 | 6,62 |
| | | R3 (5/95) I9 | 1,83 | 0,886 | 2,42 | 5,61 |

Tabella 4: Risultati Isopropil Miristato

Le emulsioni prodotte sono caratterizzate da gocce ben formate e non coalescenti, come mostrato nelle immagini al MO riportate di seguito per tutte le prove. In particolare dalle foto di microscopia ottica è evidente che le emulsioni prodotte presentano una unica popolazione e al ridursi del rapporto O/W le emulsioni prodotte hanno un minor contenuto di gocce e pertanto risultano più diluite.

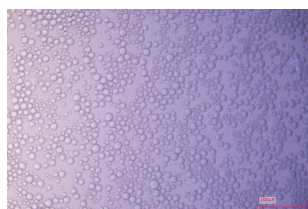


Figura 4.30: I1

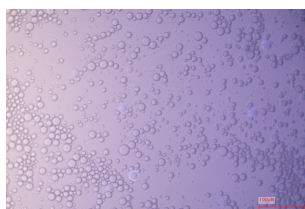


Figura 4.31: I2



Figura 4.32: I3

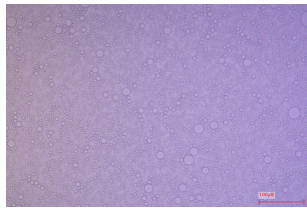


Figura 4.33: I4

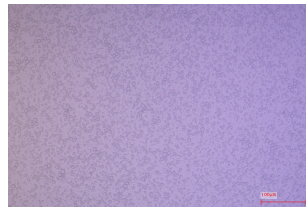


Figura 4.34: I5

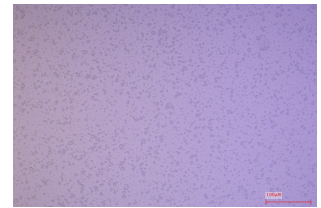


Figura 4.35: I6

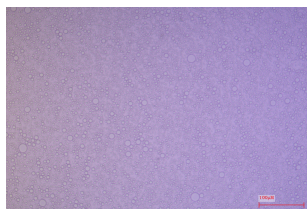


Figura 4.36: I7

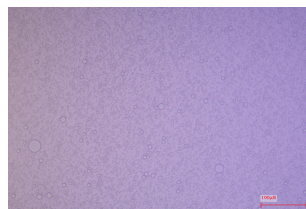


Figura 4.37: I8

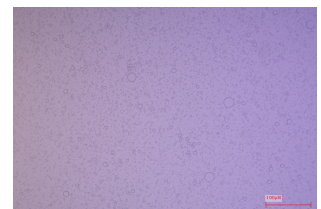


Figura 4.38: I9

L'isopropil miristato si è dimostrato l'olio migliore per formare emulsioni. Dal punto di vista della dimensione granulometrica anche per questo olio si evince un significativo effetto sul diametro medio delle gocce al variare del rapporto O/W, come mostrato dai grafici a confronto delle dimensioni granulometriche delle prove a diversi rapporti O/W riportati nelle figure seguenti.

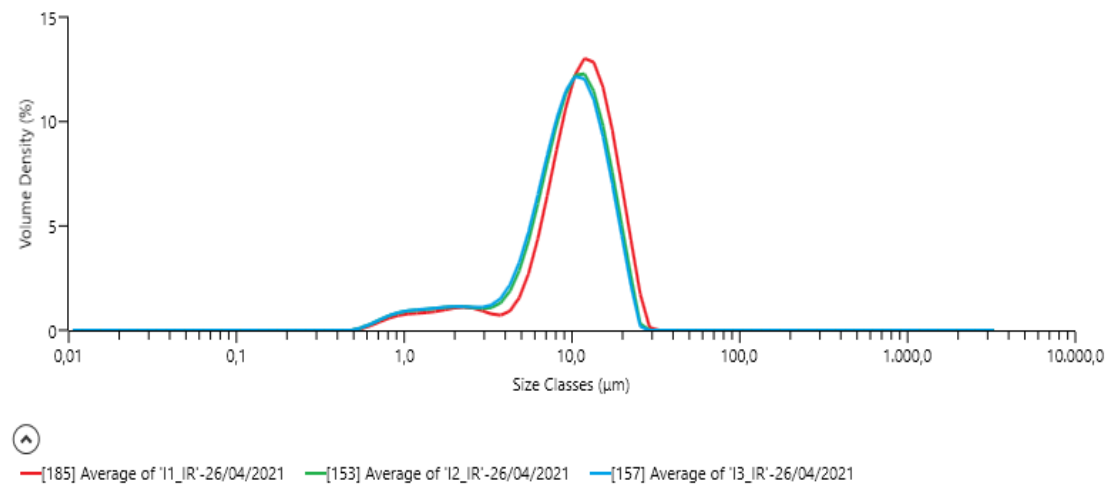


Figura 4.39: Confronto I1, I2, I3

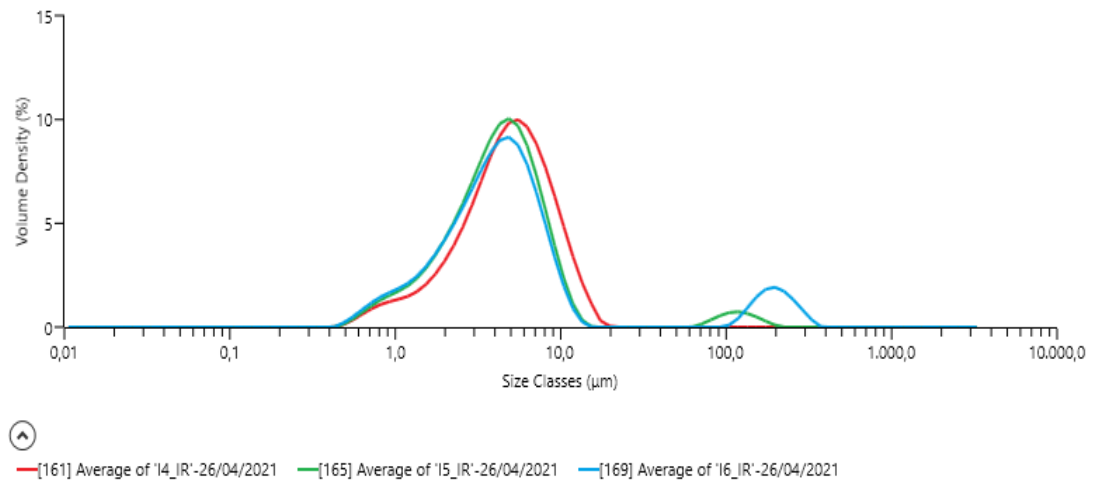


Figura 4.40: Confronto I4, I5, I6

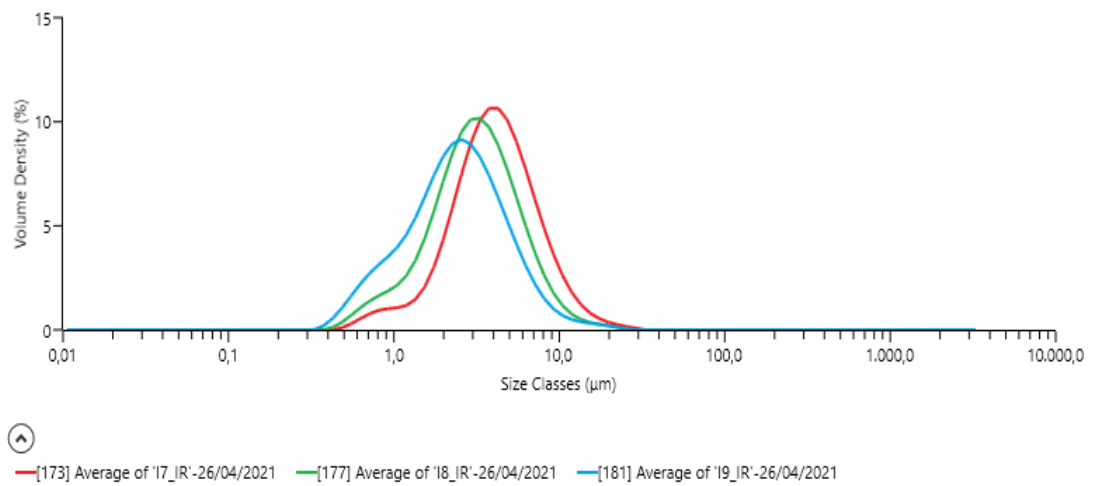


Figura 4.41: Confronto I7, I8, I9

Dalle stesse figure e dai dati riportati in tabella, è possibile notare una significativa variazione del diametro medio delle particelle all'aumentare della velocità di rotazione dell'emulsionatore. All'aumentare della velocità di rotazione da 3000 rpm a 7000 rpm il diametro medio delle gocce prodotte passa da 6,71 a 1,83 μm .

Cosa in comune in tutte e tre le tipologie di emulsioni è che le dimensioni delle gocce diminuiscono sempre aumentando gli rpm dell'emulsionatore o diminuendo il rapporto O/W.

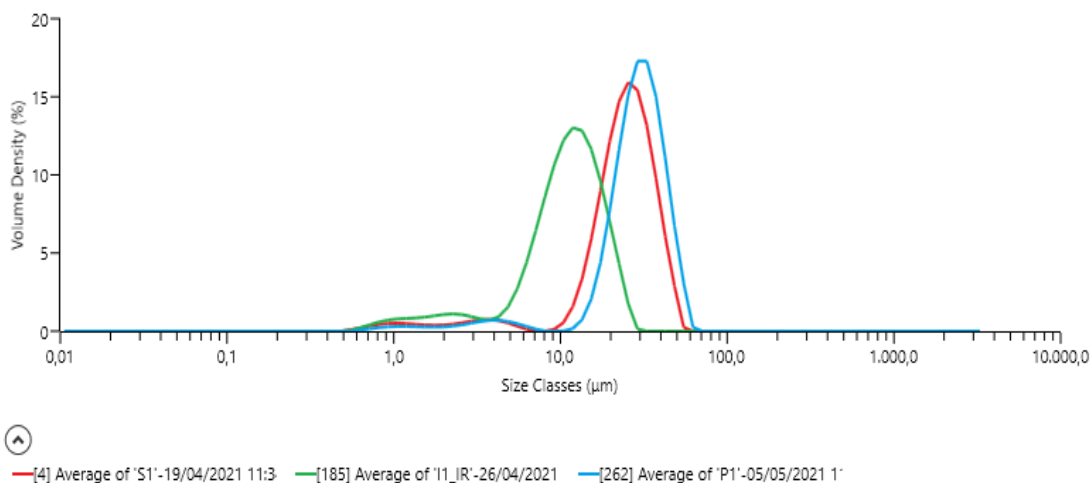


Figura 4.42: Confronto I1, S1, P1

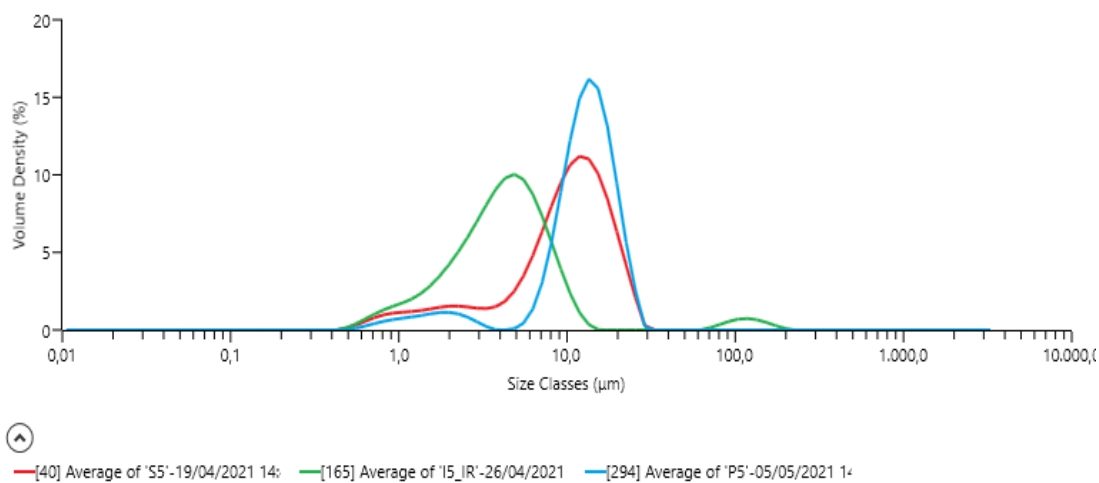


Figura 4.43: Confronto I5, S5, P5

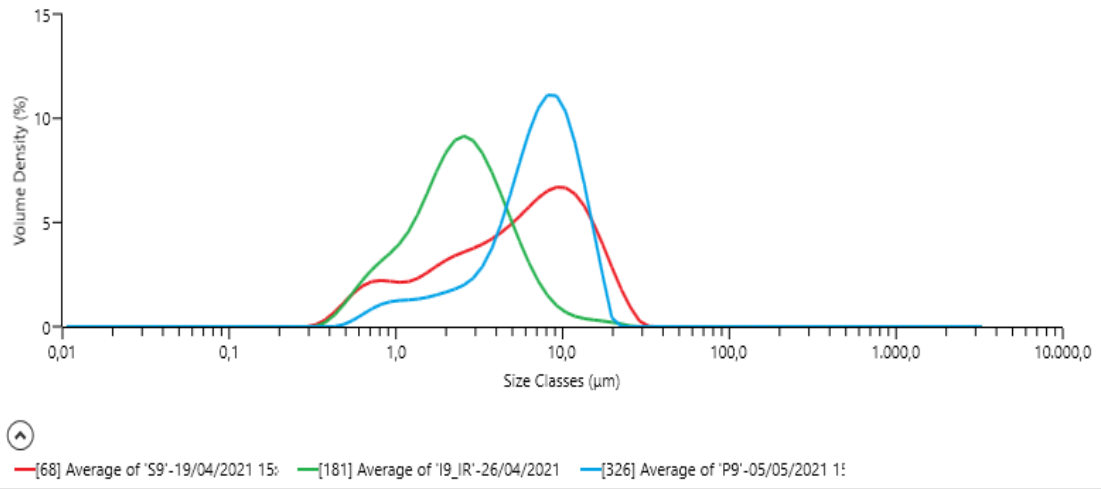


Figura 4.44: Confronto I9, S9, P9

4.5.4 Stabilità

Dopo quindici giorni dalla produzione delle emulsioni, sono state ricontrollate le dimensioni medie delle gocce, per verificarne la stabilità delle diverse emulsioni prodotte.

| Tipologia di olio | Velocità di agitazione | Rapporto Acqua/Olio | D _{3,2} [μm] | D ₁₀ [μm] | D ₅₀ [μm] | D ₉₀ [μm] |
|----------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| PARAFFINA | V1 (3000 rpm) | R1 (20/80) P1* | 14,70 | 15,50 | 28,50 | 43,90 |
| | | R2 (10/90) P2* | 14,00 | 15,10 | 27,50 | 41,65 |
| | | R3 (5/95) P3* | 14,00 | 15,40 | 26,50 | 39,40 |
| | V2 (5000 rpm) | R1 (20/80) P4* | 7,60 | 6,90 | 13,50 | 21,00 |
| | | R2 (10/90) P5* | 7,18 | 6,30 | 12,70 | 19,90 |
| | | R3 (5/95) P6* | 7,16 | 6,18 | 12,60 | 19,50 |
| | V3 (7000 rpm) | R1 (20/80) P7* | 4,07 | 2,08 | 6,26 | 12,30 |
| | | R2 (10/90) P8* | 3,88 | 1,81 | 6,33 | 12,40 |
| | | R3 (5/95) P9* | 4,24 | 1,950 | 7,21 | 13,20 |
| OLIO DI SEMI DI SOIA | V1 (3000 rpm) | R1 (20/80) S1* | 9,33 | 5,66 | 21,30 | 37,10 |
| | | R2 (10/90) S2* | 8,82 | 4,48 | 20,70 | 36,25 |
| | | R3 (5/95) S3* | 8,26 | 3,91 | 20,00 | 35,10 |
| | V2 (5000 rpm) | R1 (20/80) S4* | 5,39 | 2,23 | 10,70 | 19,30 |
| | | R2 (10/90) S5* | 5,09 | 2,05 | 10,30 | 18,90 |
| | | R3 (5/95) S6* | 4,66 | 1,96 | 8,75 | 15,65 |
| | V3 (7000 rpm) | R1 (20/80) S7* | 5,75 | 2,35 | 12,80 | 25,40 |
| | | R2 (10/90) S8* | 4,25 | 1,60 | 10,20 | 21,85 |
| | | R3 (5/95) S9* | 2,62 | 0,93 | 5,76 | 16,00 |
| ISOPROPIL MIRISTATO | V1 (3000 rpm) | R1 (20/80) I1* | 6,55 | 3,55 | 11,20 | 19,10 |
| | | R2 (10/90) I2* | 5,94 | 3,19 | 9,93 | 17,20 |
| | | R3 (5/95) I3* | 5,90 | 3,24 | 9,70 | 16,90 |
| | V2 (5000 rpm) | R1 (20/80) I4* | 3,46 | 1,77 | 4,89 | 9,98 |
| | | R2 (10/90) I5* | 2,91 | 1,46 | 4,06 | 7,94 |
| | | R3 (5/95) I6* | 2,80 | 1,38 | 3,91 | 7,67 |
| | V3 (7000 rpm) | R1 (20/80) I7* | 3,25 | 1,77 | 4,16 | 11,10 |
| | | R2 (10/90) I8* | 2,44 | 1,30 | 3,10 | 6,69 |
| | | R3 (5/95) I9* | 2,00 | 0,995 | 2,53 | 6,56 |

Tabella 5: Dati presi dopo due settimane dalla produzione delle emulsioni

Le dimensioni delle gocce sono rimaste, quasi sempre le stesse. Quindi tutte le emulsioni sono stabili. In particolare, le emulsioni prodotte con l'isopropil miristato si sono dimostrate più stabili rispetto alle altre, anche dopo un mese dalla produzione.

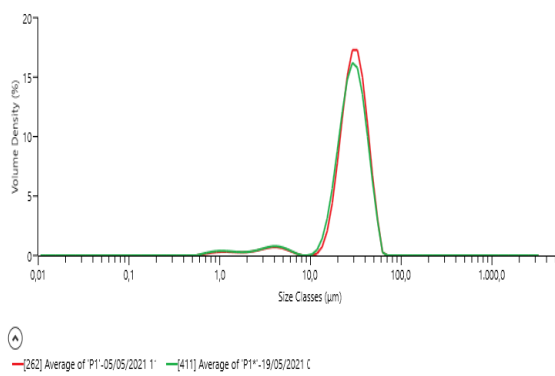


Figura 4.45: Confronto P1 e P1*

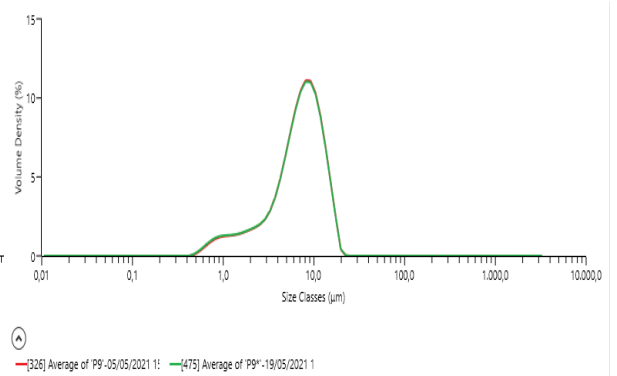


Figura 4.46: Confronto P9 e P9*

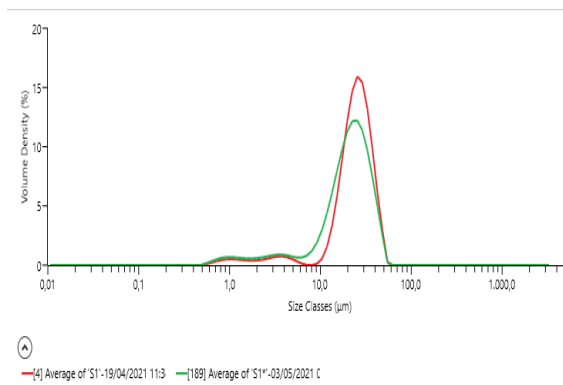


Figura 4.47: Confronto S1 e S1*

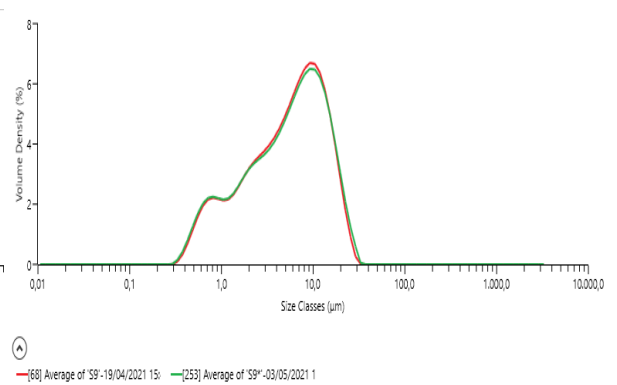


Figura 4.48: Confronto S9 e S9*

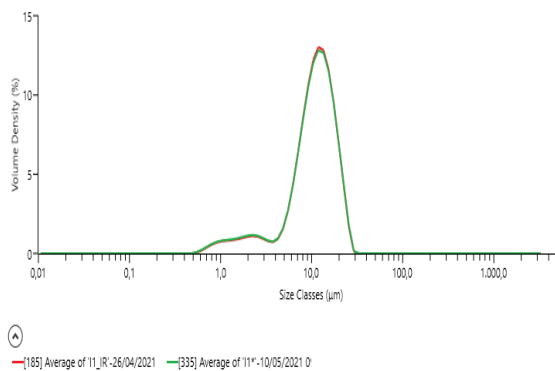


Figura 4.49: Confronto I1 e I1*

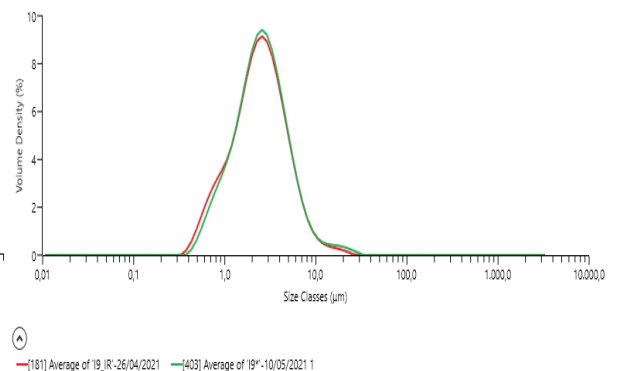


Figura 4.50: Confronto I9 e I9*

Le emulsioni nelle falcon dopo due settimane si sono stratificate. Questo fenomeno è dovuto alla risalita in superficie delle gocce di olio per via del fatto che hanno una minore densità. Esso non implica un danneggiamento dell'emulsione con coagulazione delle gocce e separazione di fase. Tale fenomeno è meno visibile per le emulsioni caratterizzate da un diametro medio delle gocce più piccolo.



Figura 4.51: Falcon con l'emulsione con la paraffina dopo due settimane



Figura 4.52: Falcon con l'emulsione con l'olio di semi di soia dopo due settimane

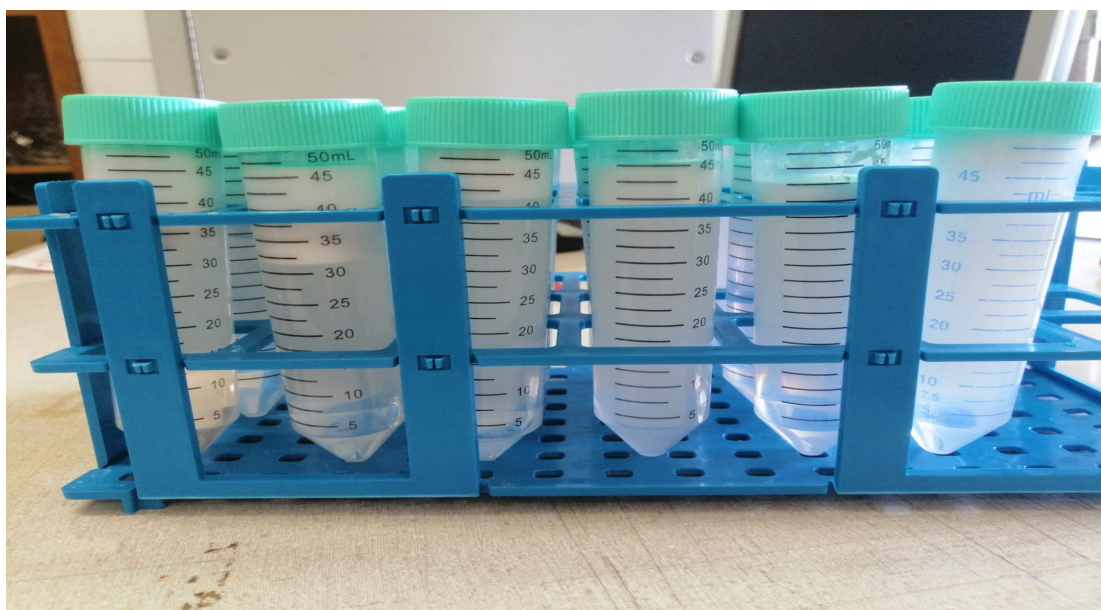


Figura 4.53: Falcon con l'emulsione con l'isopropil miristato dopo due settimane

Capitolo 5

Confronto tra dati sperimentali e modelli analitici in letteratura

Per confermare i modelli matematici descritti nel Capitolo 3, sono stati calcolati i diametri medi di Sauter dei vari modelli trovati nella letteratura e sono stati confrontati con i diametri medi delle gocce delle emulsioni prodotte in laboratorio. I criteri dei modelli matematici, mostrati in Capitolo 3, sono stati valutati per ogni prova effettuata in laboratorio e riportati in tabella 7. In questo modo si riesce a identificare quale modello può essere applicato ai dati di una certa prova.

| Costanti | Valori |
|-----------------------|-----------|
| A1 | 0,86 |
| A2 | 1 |
| A3 | 0,35 |
| A4 | 1 |
| A5 | 4 |
| b1 | da 1 a 70 |
| C1 | 0,03 |
| C2 | 0,49 |
| C3 | 1,39 |
| D [m] | 0,035 |
| gamma_paraffina [N/m] | 8,25 |
| gamma_soia [N/m] | 24,6 |
| gamma_isopropil [N/m] | 0,0312 |

Tabella 6: Valori delle costanti che appaiono nei modelli matematici

| EMULSIONE | $\mu d/\mu c$ | $d_{3,2}/\lambda_k$ | Φ |
|----------------------|---------------|---------------------|--------|
| P1 (20/80, 3000 rpm) | 14,97 | 1,267605634 | 2,5 |
| P2 (10/90, 3000 rpm) | 14,97 | 1,138497653 | 0,13 |
| P3 (5/95, 3000 rpm) | 14,97 | 1,095461659 | 0,06 |
| P4 (20/80, 5000 rpm) | 14,97 | 0,885189437 | 2,5 |
| P5 (10/90, 5000 rpm) | 14,97 | 0,840413318 | 0,13 |
| P6 (5/95, 5000 rpm) | 14,97 | 0,8163031 | 0,06 |
| P7 (20/80, 7000 rpm) | 14,97 | 0,614475628 | 2,5 |
| P8 (10/90, 7000 rpm) | 14,97 | 0,59084195 | 0,13 |
| P9 (5/95, 7000 rpm) | 14,97 | 0,64254062 | 0,06 |
| S1 (20/80, 3000 rpm) | 64,37 | 0,938967136 | 0,22 |
| S2 (10/90, 3000 rpm) | 64,37 | 0,719092332 | 0,11 |
| S3 (5/95, 3000 rpm) | 64,37 | 0,726134585 | 0,05 |
| S4 (20/80, 5000 rpm) | 64,37 | 0,652698048 | 0,22 |
| S5 (10/90, 5000 rpm) | 64,37 | 0,601033295 | 0,11 |
| S6 (5/95, 5000 rpm) | 64,37 | 0,576923077 | 0,05 |
| S7 (20/80, 7000 rpm) | 64,37 | 0,861890694 | 0,22 |
| S8 (10/90, 7000 rpm) | 64,37 | 0,655096012 | 0,11 |
| S9 (5/95, 7000 rpm) | 64,37 | 0,404726736 | 0,05 |
| I1 (20/80, 3000 rpm) | 5,87 | 0,525039124 | 0,24 |
| I2 (10/90, 3000 rpm) | 5,87 | 0,464788732 | 0,18 |
| I3 (5/95, 3000 rpm) | 5,87 | 0,454616588 | 0,06 |
| I4 (20/80, 5000 rpm) | 5,87 | 0,391504018 | 0,24 |
| I5 (10/90, 5000 rpm) | 5,87 | 0,34902411 | 0,18 |
| I6 (5/95, 5000 rpm) | 5,87 | 0,350172216 | 0,06 |
| I7 (20/80, 7000 rpm) | 5,87 | 0,47267356 | 0,24 |
| I8 (10/90, 7000 rpm) | 5,87 | 0,35745938 | 0,18 |
| I9 (5/95, 7000 rpm) | 5,87 | 0,270310192 | 0,06 |

Tabella 7: Valori dei parametri presenti nei modelli matematici

5.1 Confronto modello con i dati di laboratorio che soddisfano i criteri dei modelli matematici

Le emulsioni prodotte in laboratorio, soddisfano i criteri del Modello 1B, quindi abbiamo $d > \lambda_k$ e $\frac{\mu_d}{\mu_c} > 1$. Le equazioni che rappresentano il modello sono la 3.8 e la 3.9. C'è stata una modellazione del modello, facendo variare il parametro b_1 , anche con valori minori di 1. Si è scelto di variare questo parametro perchè è l'unica costante presente nei modelli che varia in un range di valori. Tutte le altre costanti nella Tabella 6 sono rimaste invariate. I valori ottenuti sono dimensionali, quindi sia qualitativi, visto che i grafici sono pressochè gli stessi, che quantitativi, visto che i valori dei diametri delle gocce sono simili. Usando questo modello, abbiamo una similitudine tra le prove sperimentali e i modelli. Si è notato che ad alte rotazioni, i diametri calcolati con i modelli sono maggiori rispetto ai diametri del laboratorio. Nei grafici seguenti, le linee continue rappresentano i dati sperimentali, mentre le linee tratteggiate rappresentano il modello.

5.1.1 Paraffina

Il grafico in figura 5.2 segue praticamente l'andamento delle curve del laboratorio, mentre il grafico in figura 5.1 per velocità angolari alte le curve dei modelli hanno dimensioni dei diametri maggiori rispetto a quelle del laboratorio. In questo caso b_1 assume valori molto minori di 1, mentre A_2 e A_3 sono mantenute costanti (Tabella 6).

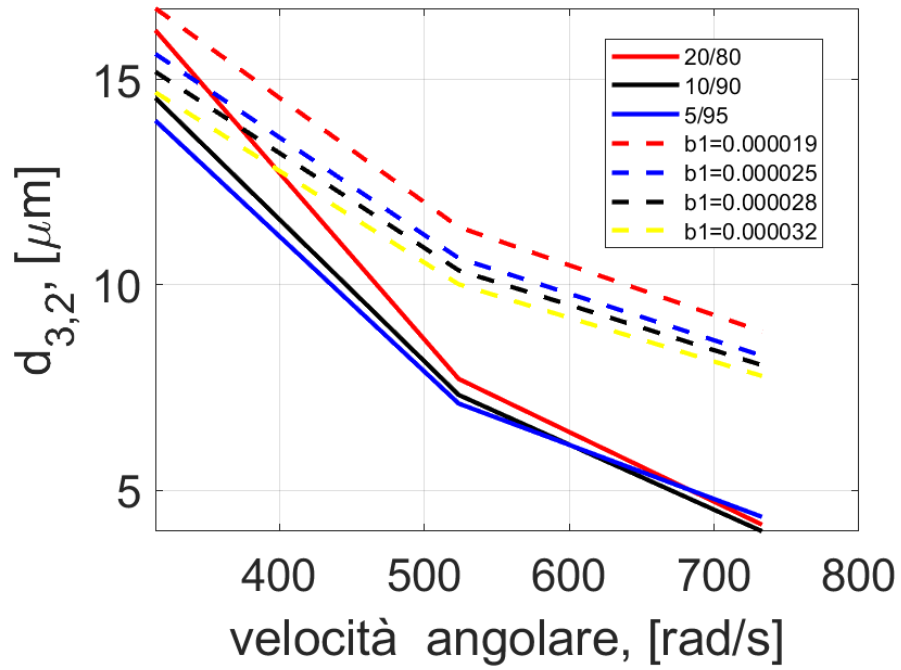


Figura 5.1: Modello 1B usando l'equazione 3.8 per la paraffina

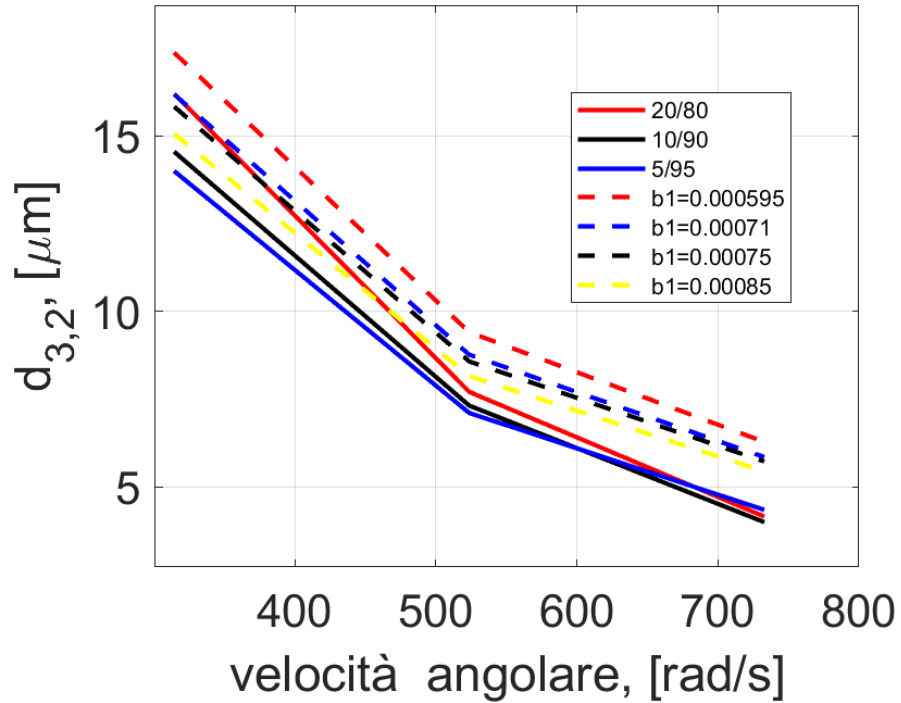


Figura 5.2: Modello 1B, usando l'equazione 3.9 per la paraffina

5.1.2 Olio di semi di soia

In questo caso, otteniamo andamenti simili con valori di b_1 compresi tra 2 e 4,5 (Figura 5.4) usando la formula 3.9. Mentre usando la formula 3.8 dobbiamo usare valori di b_1 molto minori di 1 per avere andamenti simili (Figura 5.3). Per questo tipo di olio abbiamo che le dimensioni delle gocce dell'emulsione con rapporto O/W 20/80 prodotta in laboratorio, aumentano all'aumentare della velocità angolare.

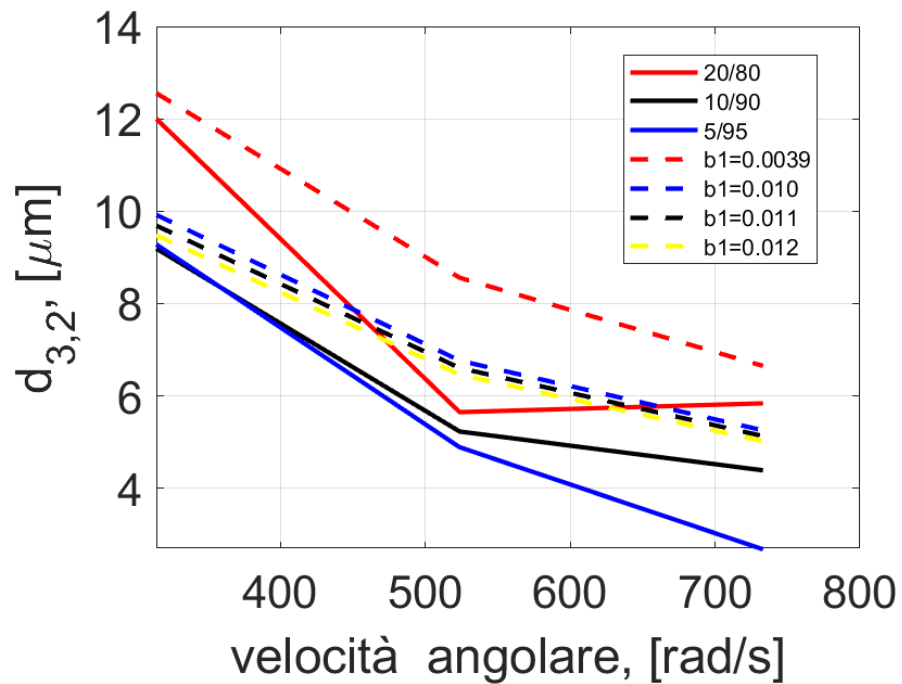


Figura 5.3: Modello 1B usando l'equazione 3.8 per l'olio di semi di soia

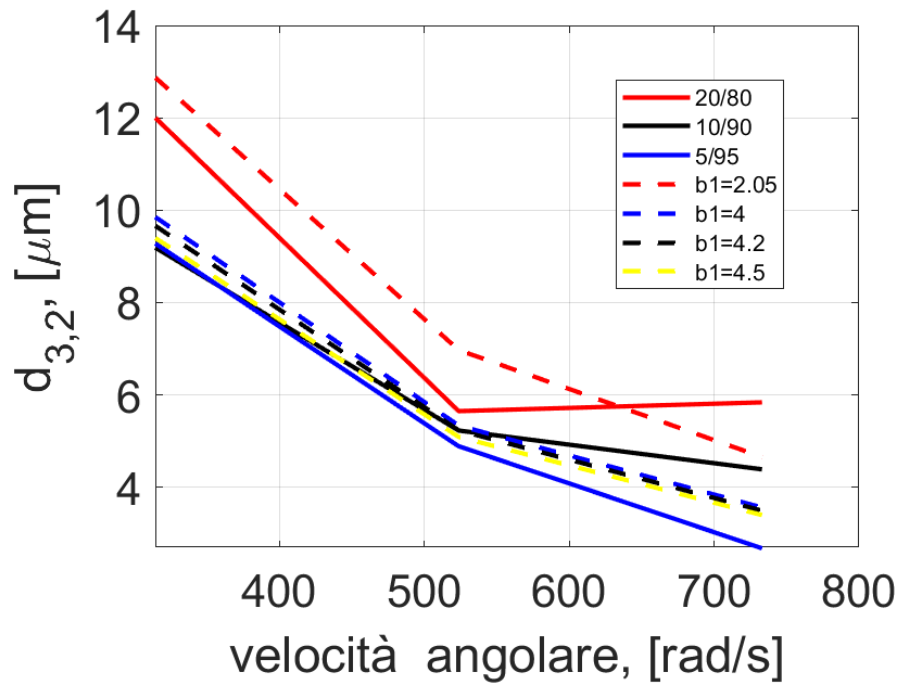


Figura 5.4: Modello 1B, usando l'equazione 3.9 per l'olio di semi di soia

5.1.3 Isopropil Miristato

Usando l'equazione 3.8 abbiamo andamenti simili con valori di b_1 minori di 1; mentre con l'equazione 3.9 abbiamo valori di b_1 (40, 54, 56, 60) che stanno nel range di valori trovati nella letteratura (Tabella 6). L'emulsione 20/80 presenta un lieve aumento di dimensioni delle gocce all'aumentare della velocità angolare come nel caso dell'olio di semi di soia.

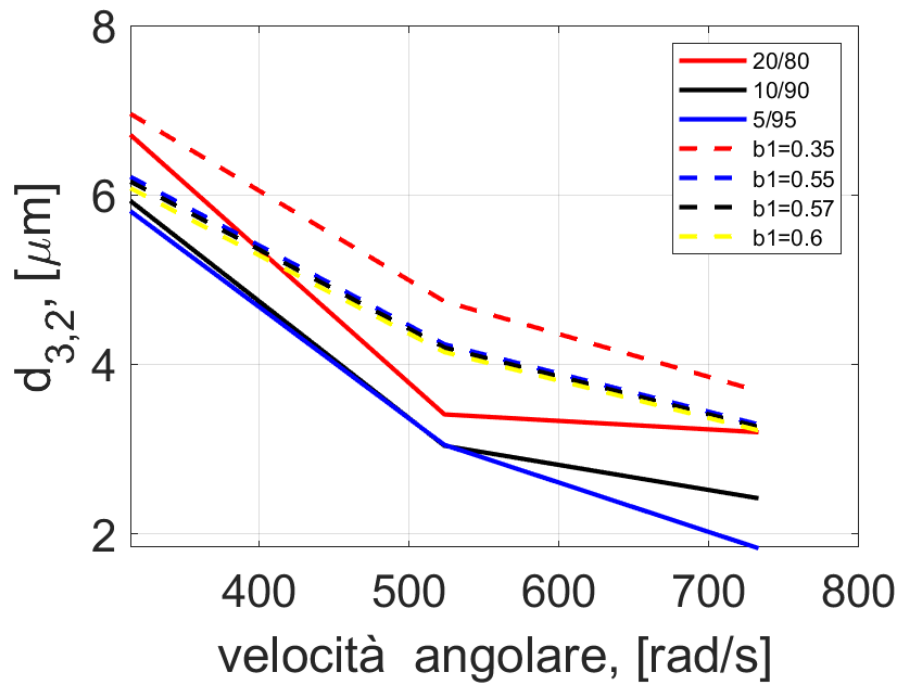


Figura 5.5: Modello 1B usando l'equazione 3.8 per l'isopropil miristato

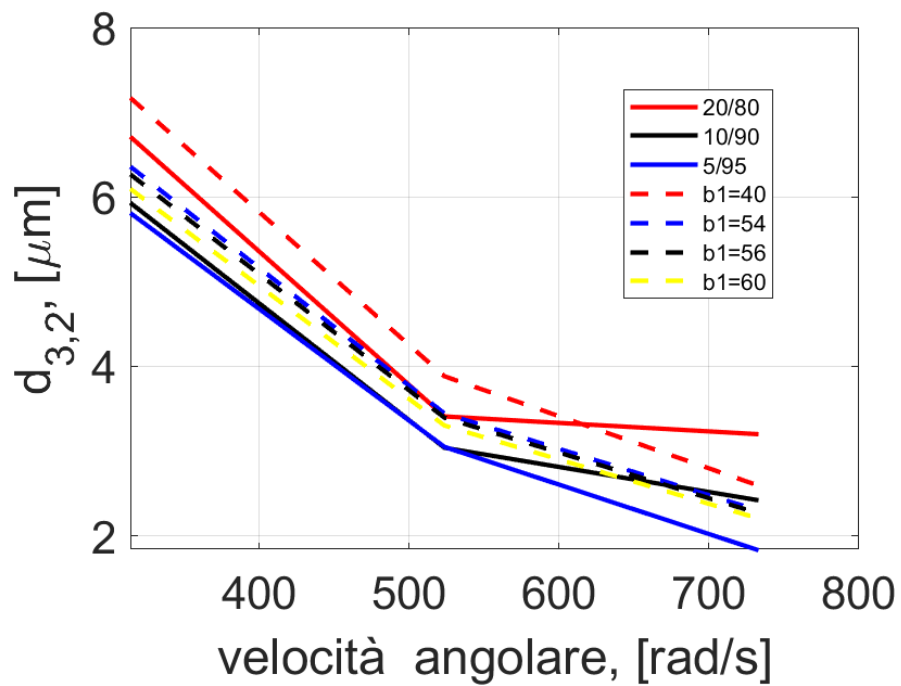


Figura 5.6: Modello 1B, usando l'equazione 3.9 per l'isopropil miristato

5.2 Confronto modello con i dati di laboratorio che non soddisfano i criteri dei modelli matematici

Anche se le emulsioni prodotte non soddisfano i criteri di alcuni modelli, il confronto è possibile, sempre attraverso una modellazione del parametro b_1 , il quale è presente nell'equazione 3.1 e quindi in tutte le formule per il calcolo del diametro medio di Sauter.

5.2.1 Modello 1A

In questo modello abbiamo come criteri $d > \lambda_k$, $\frac{\mu_d}{\mu_c} \approx 1$ e $\phi < 0.01$; ma le emulsioni prodotte hanno sempre $\frac{\mu_d}{\mu_c} > 1$ e $\phi > 0.01$. La modellazione è stata eseguita variando i valori di b_1 però sempre con valori che stanno nel range della letteratura; la costante A_1 è stata fissata (Tabella 6). Il modello viene descritto con l'equazione 3.4.

Per la paraffina con bassi valori di b_1 (1, 2, 3, 4) abbiamo valori dei diametri minori rispetto alle emulsioni prodotte. Nonostante questo, l'andamento delle curve ad alte rotazioni è lo stesso.

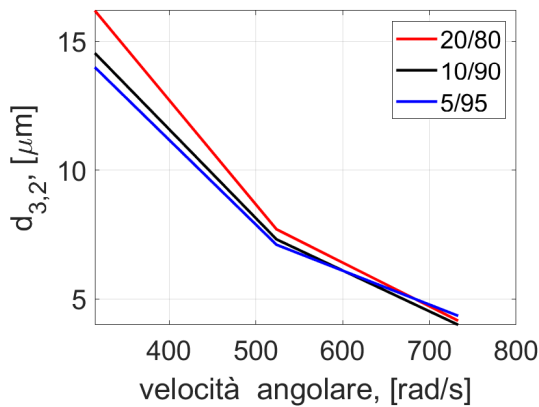


Figura 5.7: Grafico dati Paraffina laboratorio

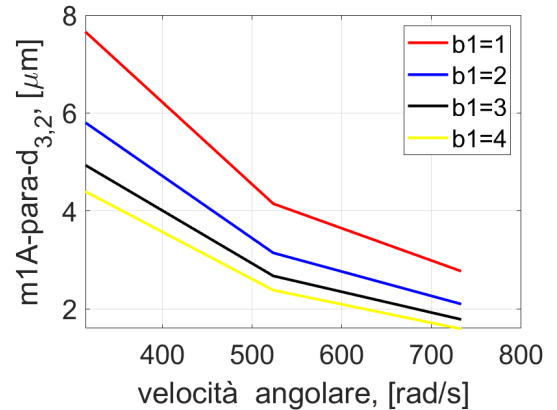


Figura 5.8: Grafico Modello 1A per la paraffina

Per quanto riguarda l'olio di semi di soia, il discorso è lo stesso della paraffina, ma il distacco tra i dati del laboratorio e il modello è ancora più ampio.

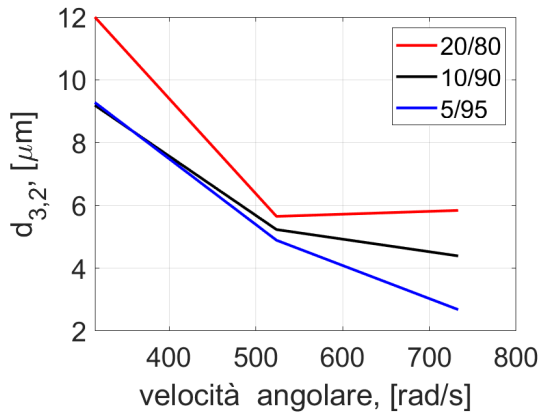


Figura 5.9: Grafico dati olio di semi di soia laboratorio

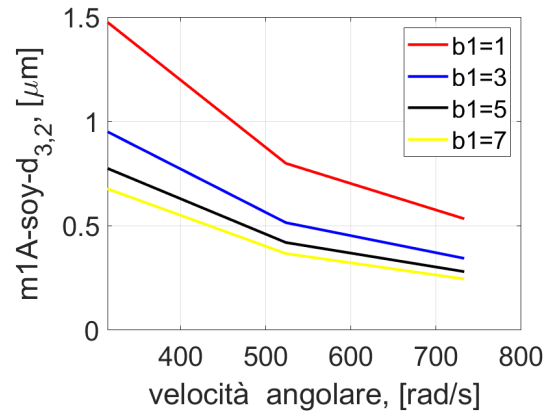


Figura 5.10: Grafico Modello 1A per l'olio di semi di soia

Nonostante le emulsioni con l'isopropil miristato non rispettino i criteri dei modelli, attraverso la modellazione si sono trovati dei risultati simili e paragonabili ai modelli. I valori di $b1$ stanno nel range. Le dimensioni praticamente coincidono (forse dovuto al fatto che l'isopropil è un olio adeguato per produrre emulsioni).

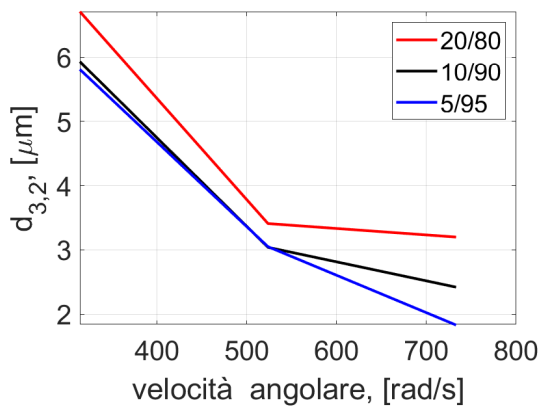


Figura 5.11: Grafico dati Isopropil miristato laboratorio

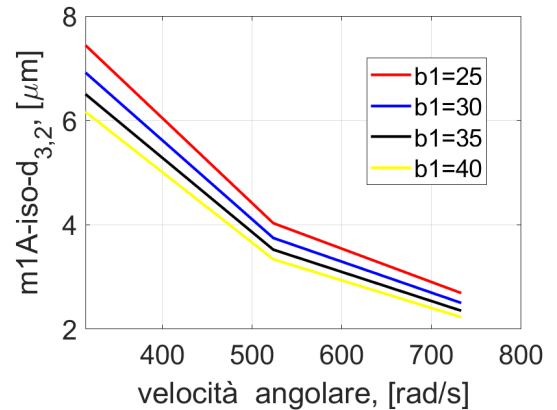


Figura 5.12: Grafico Modello 1A per l'isopropil miristato

5.2.2 Modello 2

In questo modello abbiamo come criterio solo la relazione tra diametro medio di Sauter e la scala di Kolmogorov ($d < \lambda_k$). Tuttavia le emulsioni prodotte hanno sempre il diametro maggiore della scala di Kolmogorov. Nonostante questo, variando il valore di b_1 otteniamo dei risultati simili, tranne che per la paraffina. Le costanti A_3 e A_4 sono state fissate (Tabella 6). Le equazioni che descrivono il modello sono la 3.12 e la 3.14.

Sia usando le equazioni 3.12 che la 3.14, i risultati dei modelli si discostano parecchio da quelli del laboratorio per qualsiasi valore di b_1 .

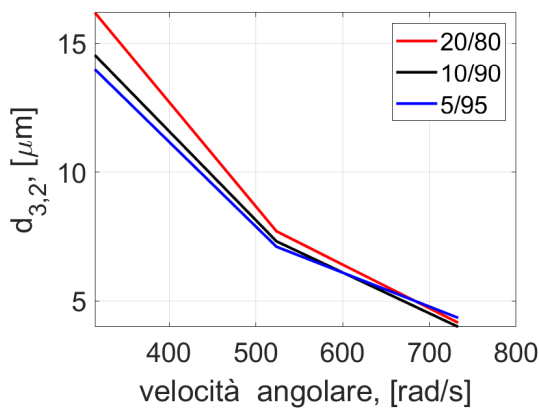


Figura 5.13: Grafico dati Paraffina laboratorio

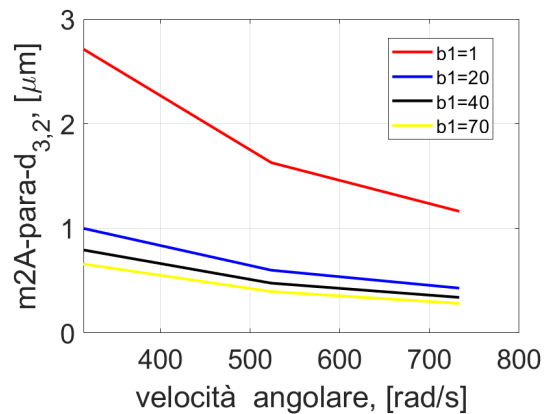


Figura 5.14: Grafico Modello 2 per la paraffina, equazione 3.12

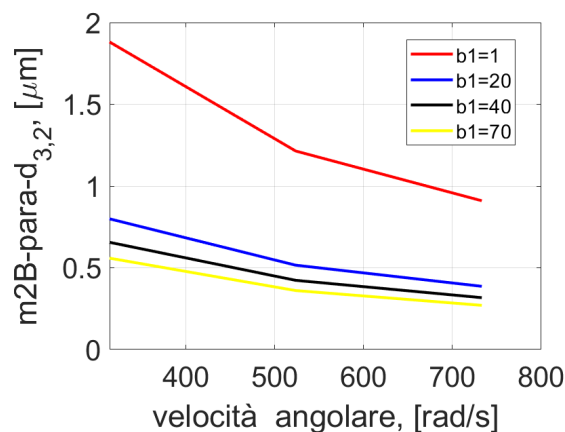


Figura 5.15: Grafico Modello M2 per la paraffina, equazione 3.14

Per l'olio di semi di soia abbiamo risultati simili con bassi valori di b_1 per l'equazione 3.12, mentre con valori di b_1 più alti per l'equazione 3.14.

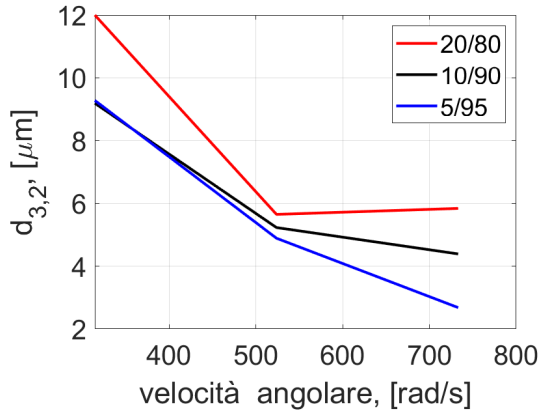


Figura 5.16: Grafico dati olio di semi di soia laboratorio

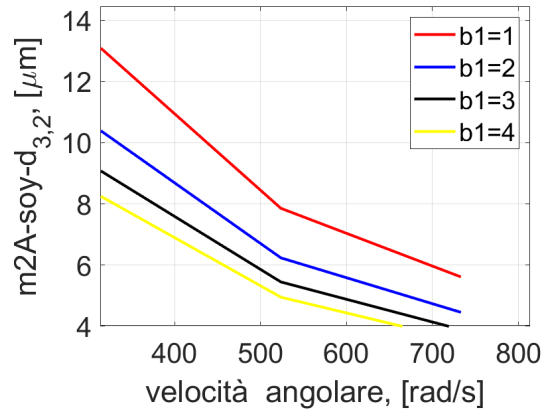


Figura 5.17: Grafico Modello M2 per l'olio di semi di soia, equazione 3.12

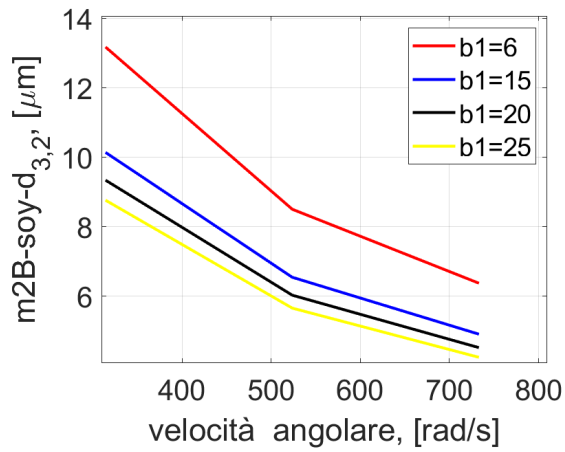


Figura 5.18: Grafico Modello M2 per l'olio di semi di soia, equazione 3.14

Per l'isopropil miristato si ottengono risultati simili con valori di b_1 bassi per entrambe le equazioni.

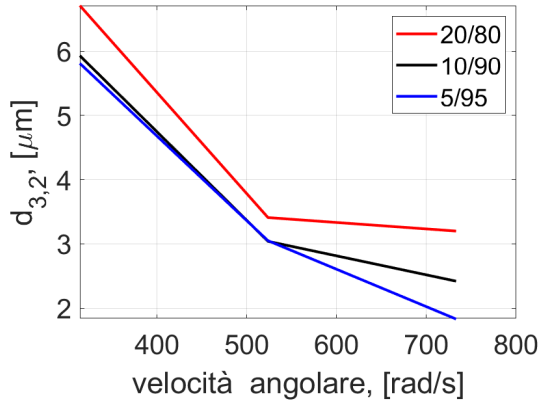


Figura 5.19: Grafico dati isopropil miristato laboratorio

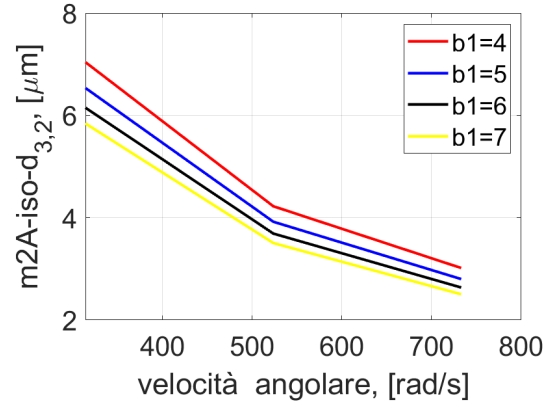


Figura 5.20: Grafico Modello M2 per l'isopropil miristato, equazione 3.12

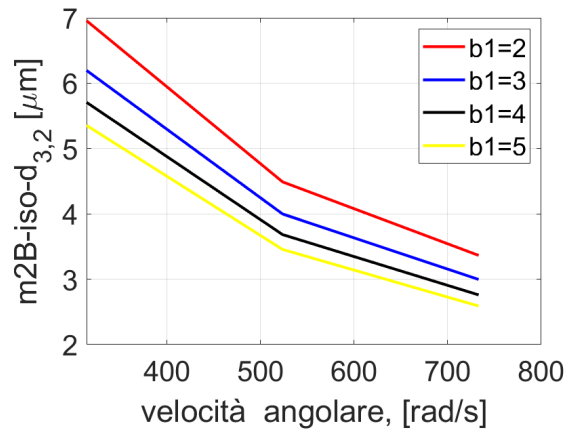


Figura 5.21: Grafico Modello M2 per l'isopropil miristato, equazione 3.14

5.2.3 Modello 3

Questo modello è simile al Modello 2 con la differenza che i diametri medi di Sauter dovrebbero risultare molto minori della scala di Kolmogorov ($d \ll \lambda_k$). Anche per questo modello, cambiando i valori di b_1 otteniamo valori simili nonostante siamo fuori dai criteri del modello. La costante A_5 è fissata (Tabella 6). L'equazione che descrive il modello è la 3.16.

Come nei modelli 1A e 2, i risultati ottenuti con la paraffina non sono simili per qualsiasi valore di b_1 .

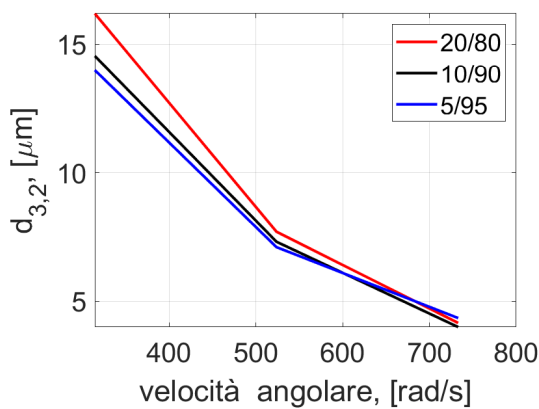


Figura 5.22: Grafico dati Paraffina laboratorio

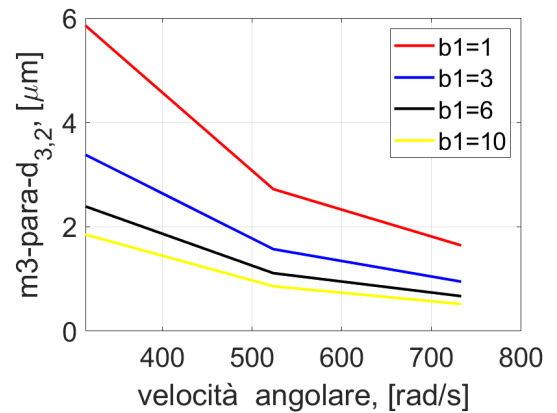


Figura 5.23: Grafico Modello 3 per la paraffina

Per l'olio di semi di soia otteniamo andamenti e dimensioni simili con valori di b_1 bassi.

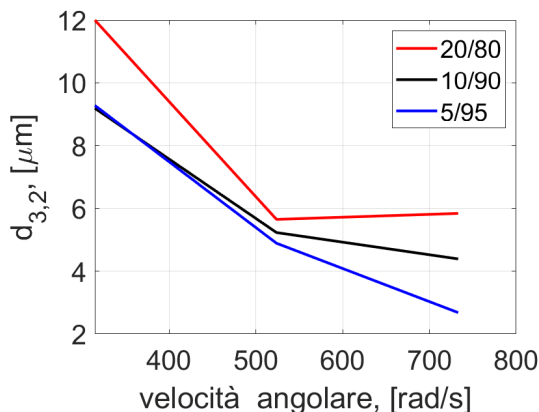


Figura 5.24: Grafico dati olio di semi di soia laboratorio

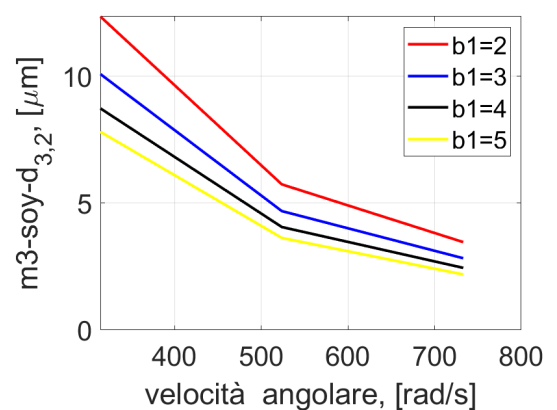


Figura 5.25: Grafico Modello 3 per l'olio di semi di soia

Per l'isopropil miristato otteniamo risultati simili con valori di b_1 che stanno tra 8 e 14.

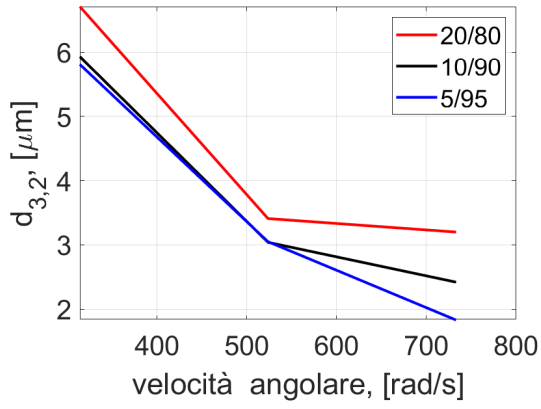


Figura 5.26: Grafico dati isopropil miristato laboratorio

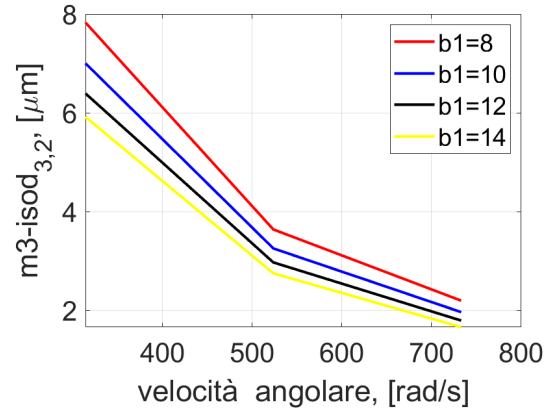


Figura 5.27: Grafico Modello 3 per l'isopropil miristato

Conclusioni

In questa tesi si è fatto un quadro generale sulle emulsioni. Sono state classificate e descritte le loro principali caratteristiche e proprietà. Ci si è soffermati sul ruolo del tensioattivo, fondamentale per la stabilità delle emulsioni. In questi ultimi anni le emulsioni sono utilizzate in molti ambiti tra cui l'industria farmaceutica, alimentare, chimica e petrolchimica, ma anche per il risanamento dell'ambiente. Il principale strumento per la preparazione delle emulsioni è l'emulsionatore rotativo, che grazie alla struttura rotore/statore, è in grado di applicare forze di taglio adeguate per diminuire le dimensioni delle gocce della fase dispersa. Esistono altri macchinari per la loro produzione come l'emulsionatore a membrana, omogeneizzatore o ad ultrasuoni. Tenuto conto di ciò, si è fatto una ricerca sui modelli matematici che caratterizzano le emulsioni prodotte con emulsionatore rotore/statore. Questi modelli si basano sulla teoria di Kolmogorov. Essi hanno criteri diversi che prendono in considerazione la scala di Kolmogorov, il rapporto di viscosità tra fase dispersa e continua, il rapporto volumetrico. Lo scopo è di calcolare il diametro medio di Sauter $d_{3,2}$. C'è stata una modellazione matematica dei modelli facendo variare la costante b_1 . Per dare conferma ai modelli, in laboratorio si sono prodotte emulsioni, grazie all'emulsionatore rotore/statore, usando tre oli diversi e differenti parametri operativi come il rapporto O/W o la velocità di rotazione dell'emulsionatore rotativo. Il tempo di processo e la concentrazione del tensioattivo sono rimasti costanti in tutte le prove. Grazie al granulometro laser Mastersizer3000 sono stati analizzati i loro diametri medi. Le emulsioni prodotte in laboratorio soddisfano i criteri del modello 1B, quindi hanno i diametri medi maggiori della scala di Kolmogorov e il rapporto tra le viscosità delle fasi maggiore di 1. Nonostante le emulsioni prodotte non rispettino i criteri degli altri modelli, il confronto è possibile attraverso la modellazione. Le emulsioni con l'olio di paraffina sono quelle che si discostano di più dai modelli. Invece, le emulsioni prodotte con l'isopropil miristato si sono dimostrate le migliori sia in laboratorio

sia durante la modellazione. Nel primo caso, in laboratorio sono state prodotte emulsioni molto omogenee con gocce molto piccole; nel secondo caso, variando il parametro b_1 si sono trovati andamenti dei grafici e valori dei diametri molto paragonabili.

Produrre emulsioni con tensioattivi differenti con diversi tempi di emulsificazione potrebbe essere il centro di una ricerca futura. Cambiando questi parametri, potrebbero esserci risultati differenti per quanto riguarda la dimensione delle gocce e la loro stabilità dopo diverse settimane.

Alessio Del Lungo

Bibliografia

- [1] D.J. McClements. Food emulsions: Principles, practices, and techniques, third edition. 2016.
- [2] J.S. Komaiko and D.J. McClements. Formation of food-grade nanoemulsions using low-energy preparation methods: A review of available methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(2):331–352, 2016.
- [3] Pasquale Alfano. Microemulsioni per la veicolazione dei principi attivi.
- [4] Chang Mason, Wilking. Nanoemulsions: formation, structure and physical properties. 2006.
- [5] H. Schubert and R. Engel. Product and formulation engineering of emulsions. pages 4–5, 2004.
- [6] Chung Hsu Yuh-Fun Maa. Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. pages 1–3.
- [7] Emulsionatore a membrana.
- [8] Emulsionatore omogeneizzatore.
- [9] Emulsionatore ad ultrasuoni.
- [10] Giulia Luchini. Green cosmetics, un trend in ascesa. progettazione di un'emulsione green a partire da una formulazione di mass market, 2015.
- [11] N.D. Denkov I.B. Ivanov V.D. Vulchev T. Danner N. Vankova, S. Tcholakova. Emulsification in turbulent flow. 2007.
- [12] P. Walstra. Principles of emulsion formation. *Chemical Engineering Science*.

- [13] Konstantin Golemanov Nikolai D. Denkov Sonja Judat Robert Engel Thomas Danner. Slavka Tcholakova, Ivan Lesov. Efficient emulsification of viscous oils at high drop volume fraction.
- [14] S. Hall, M. Cooke, A. El-Hamouz, and A.J. Kowalski. Droplet break-up by in-line silverson rotor–stator mixer. 2011.
- [15] P.E. Rueger and R.V. Calabrese. Dispersion of water into oil in a rotor–stator mixer. 2013.
- [16] Fredrik Innings Andreas Håkansson, Måns Askanerl. Extent and mechanism of coalescence in rotor-stator mixer foodemulsion emulsification. 2015.
- [17] Hassan A. Hamza Chandra W. Angle. Predicting the sizes of toluene-diluted heavy oil emulsions in turbulent flow. 2006.
- [18] Paraffina.
- [19] Olio di semi di soia proprietà.
- [20] Valori olio di semi di soia.
- [21] Xiaoying Zhang Baokun Qi Fengying Xie Miao Hu Yufan Sun Lu Han Liang Li Shuang Zhang Yang Li X. Zang, B. Qi. Emulsion stability and dilatational rheological properties of soy/whey protein isolate complexes at the oil-water interface: Influence of ph. 2020.
- [22] Isopropil miristato.
- [23] Polisorbato.
- [24] *Manuale dell'emulsionatore Silverson.*
- [25] Manuale del granulometro mastersizer3000.
- [26] *Manuale del microscopio ottico.*