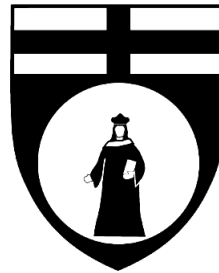


# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

SCUOLA POLITECNICA



DICCA

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale

TESI TRIENNALE

IN

INGEGNERIA CHIMICA

## Studio dei meccanismi di formazione di un'emulsione olio in acqua attraverso un emulsionatore rotore statore

### **Relatori**

Prof. Roberta Campardelli

Prof. Jan Oscar Pralits

### **Candidato**

Federica Anna Ciuffetti

*n.°* 3949706

Febbraio 2021

# Sommario

L'emulsificazione è un processo largamente utilizzato in ambito industriale, attualmente le nanoemulsioni prodotte con l'emulsionatore rotore statore vengono studiate ampiamente, a causa delle loro ottime proprietà e vaste applicazioni. Alla luce di ciò vengono definite e descritte le principali tipologie di emulsione per poi concentrarsi in particolare sulle proprietà e applicazioni delle nanoemulsioni e presentarne le diverse tecniche di produzione, evidenziando l'uso dell'omogeneizzatore rotore statore. Per questo dispositivo viene poi analizzato il processo di frammentazione delle gocce nei diversi regimi di flusso e presentati i relativi modelli teorici che, al variare dei parametri di processo, ne descrivono le dimensioni delle gocce.

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Le emulsioni</b>	<b>2</b>
2.1	Definizione e classificazioni . . . . .	2
2.2	I tensioattivi . . . . .	3
2.3	La stabilità di un emulsione . . . . .	4
2.4	Nanoemulsioni e microemulsioni . . . . .	8
2.5	Le proprietà . . . . .	13
2.6	Le applicazioni . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Le tecniche di produzione</b>	<b>19</b>
3.1	I metodi a bassa energia . . . . .	21
3.1.1	L'emulsificazione spontanea . . . . .	21
3.1.2	L'inversione di fase per composizione . . . . .	22
3.1.3	L'inversione di fase per temperatura . . . . .	23
3.1.4	L'emulsificazione per condensazione . . . . .	24
3.2	I metodi ad alta energia . . . . .	24
3.2.1	L'omogeneizzazione ad alta pressione . . . . .	25
3.2.2	La microfluidizzazione . . . . .	26
3.2.3	La sonificazione . . . . .	27
3.2.4	Altri metodi . . . . .	28
3.2.5	Omogeneizzazione con rotore statore . . . . .	30
<b>4</b>	<b>I modelli matematici</b>	<b>33</b>
4.1	Le basi teoriche . . . . .	33
4.2	I modelli proposti in letteratura . . . . .	37

4.3	Le principali dipendenze della dimensione di goccia dai parametri di processo . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>43</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

Le emulsioni sono molto utilizzate in ambito scientifico e tecnologico, su questo argomento sono attive ancora oggi molte ricerche. Viene allora presentata una classificazione dei diversi tipi di emulsione, facendo particolare attenzione alle nanoemulsioni, le cui ottime proprietà la rendono molto interessanti per molte applicazioni. Per produrre le nanoemulsioni esistono diverse tecniche, classificate principalmente in metodi a bassa ed alta energia. Tra questi ultimi troviamo l'emulsionatore rotore statore. Questo dispositivo ha importanti caratteristiche, che lo rendono un ottimo sistema ad alta energia per produrre grandi volumi di nanoemulsioni a livello industriale, sia in impianti in continuo che in discontinuo. Viene utilizzato in processi che necessitano di alte velocità di dissipazione dell'energia, con applicazioni nell'industria alimentare, cosmetica, chimica e farmaceutica. Ma l'attuale conoscenza dei fenomeni di rottura e coalescenza delle gocce in questi dispositivi è ancora limitata. L'obiettivo di questa tesi è analizzare le basi teoriche della frammentazione delle gocce nei regimi turbolenti inerziali e viscosi, basati sulla teoria di Kolmogorov e sul bilanciamento delle forze che agiscono all'interfaccia delle gocce. Sono poi presentati i modelli proposti in letteratura per descrivere le dimensioni di goccia, al variare dei parametri di processo, che sono stati sviluppati dalle considerazioni fatte sui diversi tipi di regime. Infine vengono analizzate le principali dipendenze delle dimensioni delle gocce al variare della velocità di dissipazione dell'energia  $\epsilon$ , della velocità del rotore  $N$ , del tempo di processo, della viscosità della fase continua  $\mu_c$  e della fase dispersa  $\mu_d$  e della frazione di volume della fase dispersa  $\phi$ .

# Capitolo 2

## Le emulsioni

### 2.1 Definizione e classificazioni

Le emulsioni sono sistemi 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. Con il termine emulsione si definisce la dispersione di una fase liquida in forma di piccole gocce, in un'altra fase liquida, detta fase continua, in cui esse sono insolubili. I liquidi più utilizzati per formare emulsioni sono acqua ed olio e le emulsioni possono essere convenientemente classificate in base alla relativa distribuzione spaziale delle fasi oleose ed acquose (Figura 2.1). Tipicamente si hanno gocce di olio disperse nella fase acquosa, in questo caso si parla di emulsioni di olio-in-acqua (o/w), sono utilizzate per la distribuzione di sostanze idrofobiche e fanno parte di questa categoria il latte, la panna, i dressings per le insalate, la maionese e le creme. Sistemi con gocce di acqua disperse in olio invece costituiscono le emulsioni di acqua-in-olio (w/o), sono utilizzate per la distribuzione di sostanze idrofile e tra gli esempi troviamo la margarina e il burro. Esistono anche sistemi ad emulsione multipla come 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].

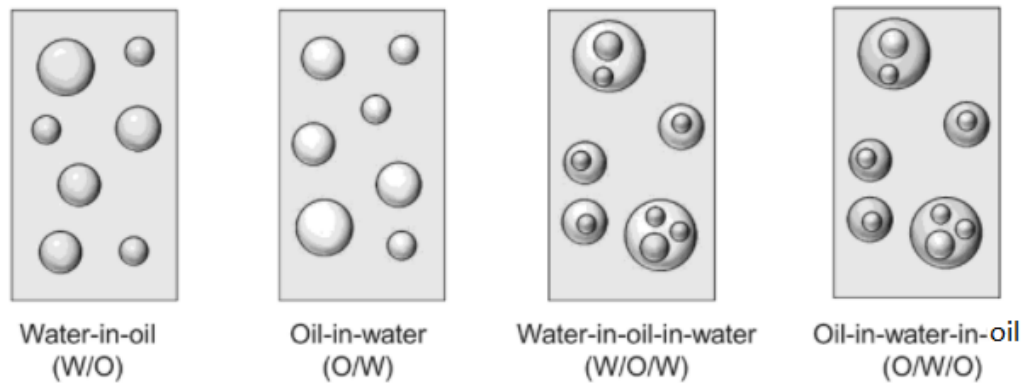


Figura 2.1: *Diversi sistemi di emulsioni: emulsione singola W/O, emulsione singola O/W, emulsione multipla W/O/W ed emulsione multipla O/W/O [2].*

In base alle dimensioni delle gocce disperse le emulsioni possono essere classificate in macroemulsioni, nanoemulsioni e microemulsioni (Tabella 2.1). 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 100 nm e i 200 nm mentre le microemulsioni hanno dimensione minore di 100 nm [3].

Tipo di emulsione	diametro	stabilità termodinamica
Macroemulsione	> 200 nm	Metastabili
Nanoemulsione	100-200 nm	Metastabili
Microemulsione	< 100 nm	Stabili

Tabella 2.1: *I diversi tipi di emulsione e le loro caratteristiche [3].*

## 2.2 I tensioattivi

Le molecole delle due fasi liquide di un'emulsione hanno una diversa interazione attrattiva, a causa di ciò è presente una tensione interfacciale  $\gamma$  in ogni punto in cui sono a contatto. Per diminuire questa tensione interfacciale si utilizzano dei tensioattivi o emulsionanti, molecole anfifiliche altamente solubili in almeno una delle fasi liquide che formano uno strato protettivo intorno alle gocce [3]. Questi tensioattivi (Figura 2.2) vengono assorbiti all'interfaccia tra le due fasi poiché

sono formati da una coda non polare idrofoba, che preferisce stare a contatto con liquidi non polari come l'olio, e da una testa polare idrofila che preferisce stare in liquidi come l'acqua. In assenza 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].

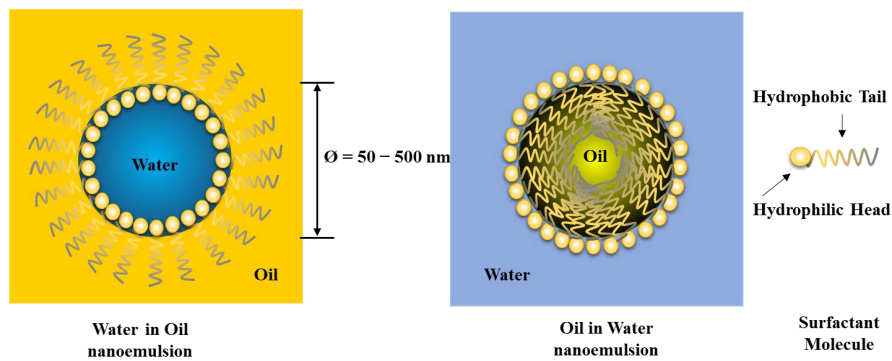


Figura 2.2: I tensioattivi nelle emulsioni W/O e O/W [5]

La scelta del tensioattivo è importante per l'emulsione, è quindi utile considerare l'equilibrio lipofilo idrofilo o "Hydrophilic Lipophilic Balance". Il sistema HLB è il rapporto tra la porzione idrofila del tensioattivo e quella lipofila. Bassi valori di HLB (4-6) indicano una migliore solubilità in sostanze non polari come l'olio e sono quindi tensioattivi più indicati per emulsioni di acqua-in-olio, mentre alti valori di HLB (8-18) hanno una migliore solubilità in acqua e sono utili per emulsioni di olio-in-acqua [4, 5].

## 2.3 La stabilità di un emulsione

Un sistema può occupare due stati diversi di energia libera:  $G_{low}$  e  $G_{high}$  (Figura 2.3). Le molecole tendono ad occupare lo stato con la più bassa energia libera, ovvero quello termodinamicamente più favorevole. Un'emulsione può non riuscire a raggiungere l'equilibrio a causa della presenza di una barriera di energia libera



$\Delta G^*$  tra i due stati, dovuta alla presenza dei tensioattivi che ne ostacolano il passaggio. Quando questa barriera è sufficientemente grande il sistema può rimanere in uno stato termodinamico instabile per un certo periodo di tempo, in questo caso si parla di stabilità cinetica o sistema metastabile.

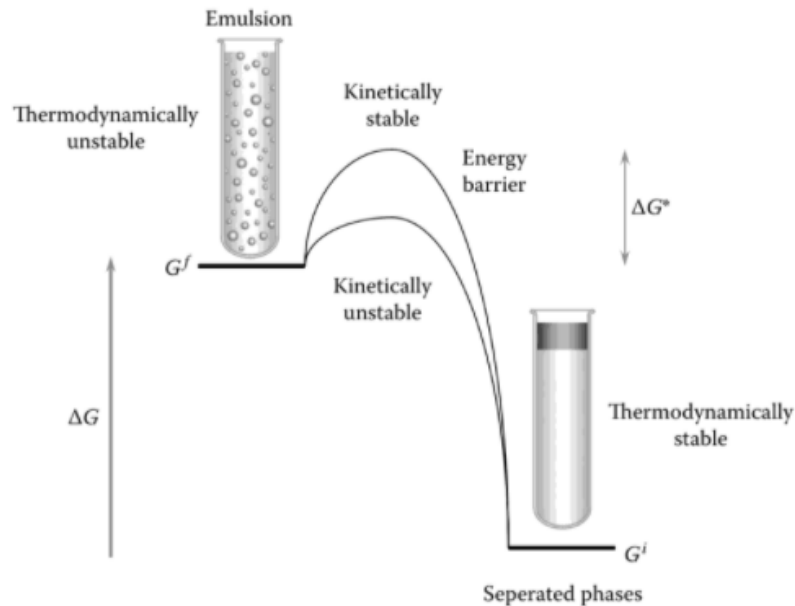


Figura 2.3: *Stabilità termodinamica e stabilità cinetica. Un sistema può rimanere in uno stato termodinamicamente instabile (metastabile) per un certo periodo di tempo se la barriera di energia è sufficientemente grande da impedire che si raggiunga lo stato di minima energia [1].*

Gli emulsionanti giocano un ruolo importante nella formazione delle emulsioni in quanto riducono la tensione interfacciale abbassando così l'energia libera associata alla formazione delle gocce [3]. I tensioattivi impediscono le collisioni e la coalescenza tra le gocce aumentando la stabilità cinetica dell'emulsione. Possono essere ionici, che impediscono l'aggregazione delle gocce con la repulsione elettrostatica, o non ionici, che utilizzano ostacoli sterici e interazioni termiche. Più emulsionanti possono anche essere utilizzati insieme in un'emulsione per avere un effetto sinergico [6].

La stabilità è la proprietà più importante per le emulsioni, bisogna però distinguere tra stabilità fisica, chimica e microbiologica. Un'emulsione si dice fisica-

mente stabile se lo stato della fase dispersa non cambia, ovvero se la distribuzione della dimensione delle gocce rimane costante nel tempo e nel volume osservato. Le gocce quindi non devono sedimentare, aggregarsi o coalescere, inoltre non sono ammissibili cambiamenti delle dimensioni delle gocce a causa della maturazione di Ostwald o per inversione di fase (Figura 2.4). Con il termine maturazione di Ostwald si indica la migrazione diffusiva della fase dispersa da gocce più piccole a gocce più grandi a causa di una differenza di pressione capillare, ma poiché le due fasi liquide dell'emulsione sono poco solubili tra loro questo fenomeno è di minore importanza. Se si vuole comunque minimizzarlo si devono produrre gocce di dimensione il più possibile uguale al fine di ridurre la differenza di pressione capillare. La scrematura e la sedimentazione invece sono entrambe forme di separazione gravitazionale, la prima descrive il movimento delle gocce verso l'alto a causa della loro densità che è minore rispetto al liquido circostante, mentre la sedimentazione descrive il movimento delle gocce verso il basso per la loro maggiore densità rispetto alla fase continua. Infine la flocculazione e la coalescenza sono forme di aggregazione delle gocce. Nella prima le gocce si aggregano mantenendo la loro integrità individuale, mentre nella seconda le gocce si fondono in un'unica goccia più grande. Un'estesa coalescenza può portare alla completa separazione delle due fasi liquide con la formazione di uno strato di olio sopra alla fase acquosa. Quando le emulsioni hanno dimensioni di goccia sufficientemente piccole e la loro aggregazione è impedita dall'uso di opportuni emulsionanti, queste hanno una buona stabilità fisica [1].

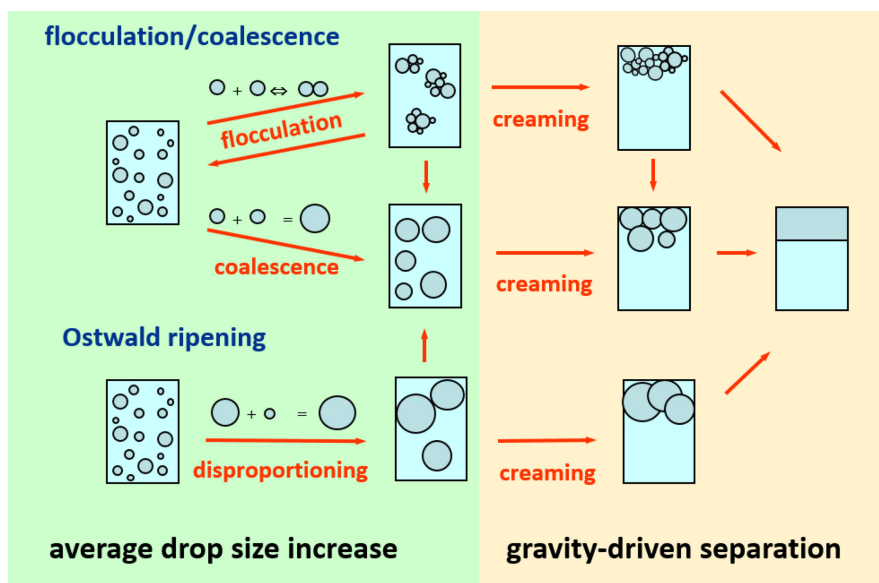


Figura 2.4: *Meccanismi chimici che rendono instabile l'emulsione: flocculazione, coalescenza, maturazione di Ostwald e scrematura [7].*

La stabilità chimica di un'emulsione rispecchia la sua resistenza a trasformazioni chimiche. L'ossidazione di grassi e oli è solitamente la reazione critica di deterioramento per le emulsioni. L'aggiunta di antiossidanti e protezioni dalla luce o dal calore creano una barriera sulla superficie tra le due fasi che migliora la stabilità chimica. Infine la stabilità microbiologica riflette la resistenza dell'emulsione ai cambiamenti dovuti all'attività microbica. Le emulsioni di olio-in-acqua sono considerate più critiche a causa della fase acquosa continua che crea un ambiente favorevole alla crescita batterica, mentre le emulsioni acqua-in-olio sono largamente considerate stabili quando le dimensioni di goccia sono sufficientemente piccole. La stabilità fisica delle emulsioni durante e dopo il processo di emulsificazione, ovvero la stabilità a breve termine, presenta specifici problemi. Questa indica se le gocce formate nell'emulsione sono sufficientemente protette da coalescenza, determina quindi la buona riuscita del processo. Se la coalescenza non è impedita con successo, le gocce fluiranno insieme a formare gocce di dimensioni maggiori fino a invertire completamente il processo. Un metodo per l'immediata identificazione della presenza di coalescenza tra le gocce è il metodo di colorazione, per cui le due fasi utilizzate nell'emulsione vengono tinte con colori diversi e un terzo colore si presenterà solo in caso di coalescenza [8].

## 2.4 Nanoemulsioni e microemulsioni

Come descritto nel paragrafo 2.1 le macroemulsioni e le nanoemulsioni sono sistemi metastabili, infatti nel tempo si ha la separazione delle fasi a causa di diversi meccanismi di destabilizzazione meccanica come separazione gravitazionale, coalescenza, flocculazione e maturazione di Ostwald. Le nanoemulsioni sono cineticamente stabili in quanto non si ha una separazione gravitazionale e aggregazione di gocce a causa della ridotta forza attrattiva presente tra le gocce di piccole dimensioni.

La velocità di separazione gravitazionale può essere descritta dalla legge di Stokes (Equazione 2.1). La velocità con cui una goccia si muove verso l'alto è determinata dalla gravità  $g$ , dal quadrato del raggio della goccia  $r$ , dalla differenza di densità  $\Delta\rho$  tra la fase dispersa e quella continua e dalla viscosità dinamica della fase continua  $\eta$ . Quindi ad una più piccola dimensione delle gocce corrisponde una maggiore stabilità dell'emulsione dalla separazione gravitazionale [3].

$$v_{Stokes} = \frac{2gr^2\Delta\rho}{9\eta} \quad (2.1)$$

A differenza delle microemulsioni che sono termodinamicamente stabili, le nanoemulsioni non subiscono variazioni chimiche e fisiche a causa della temperatura e del pH e spesso necessitano di una minore quantità di tensioattivo durante la loro preparazione. Inoltre le dimensioni delle nanoemulsioni, che ne determinano le proprietà e la stabilità oltre che influenzare la loro reologia e il loro comportamento di rilascio, le rendono migliori delle microemulsioni in molte applicazioni [6]. Le microemulsioni e le nanoemulsioni possono apparire simili tra di loro, sono entrambe composte da gocce sferiche di dimensione nanometriche, ma sono in realtà molto diverse. Le nanoemulsioni, a differenza delle microemulsioni che si formano spontaneamente attraverso l'auto-assemblaggio termodinamico, necessitano di uno sforzo esterno per rompere le gocce in gocce più piccole. Nelle microemulsioni il tensioattivo è altamente solubile in entrambe le fasi liquide ed anche le due fasi liquide immiscibili tra loro hanno una solubilità relativamente alta. La differenza tra microemulsioni ed emulsioni metastabili nella scala microscopica non è tanto la composizione quanto la termodinamica. Generalmente le emulsioni metastabili hanno un'alta tensione superficiale tra la fase acquosa e la fase olio con una bassa solubilità della fase dispersa in quella continua ed un tensioattivo solamente solubile nella fase continua. A seguito di una emulsificazione con velocità di sforzo

elevate, un'emulsione metastabile può persistere anche per mesi ed anni senza una significativa evoluzione della distribuzione delle dimensioni di goccia [4].

La distinzione fondamentale tra nanoemulsioni e microemulsioni è la loro stabilità termodinamica. Come già accennato nel paragrafo 2.3 le nanoemulsioni sono termodinamicamente instabili, mentre le microemulsioni sono termodinamicamente stabili. Per le nanoemulsioni l'energia libera del sistema disperso è maggiore dell'energia libera delle due fasi separate, ciò significa che la nanoemulsione è instabile termodinamicamente. Una nanoemulsione può essere cineticamente stabile o metastabile se è assicurata una barriera energetica sufficientemente grande tra i due stati. Per una microemulsione invece l'energia libera del sistema disperso è minore di quella delle due fasi separate, ciò significa che una microemulsione è termodinamicamente stabile. Ad ogni modo è sempre presente una barriera di energia di attivazione che separa i due sistemi, la cui altezza determina la velocità con cui le due fasi si separano [9].

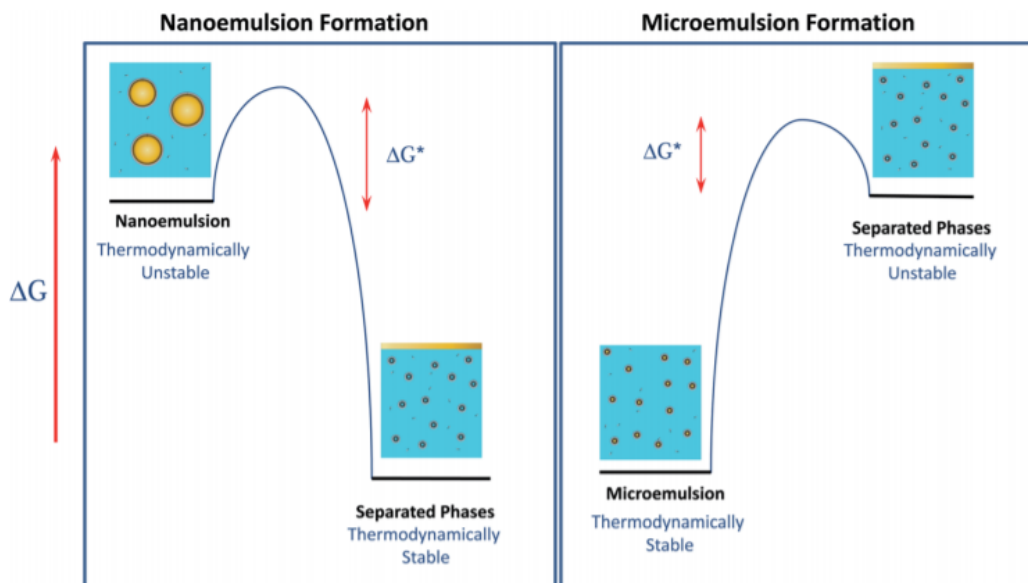


Figura 2.5: Rappresentazione dell'energia libera per nanoemulsioni e microemulsioni a confronto con lo stato di fasi separate. Le microemulsioni hanno un'energia libera più bassa rispetto allo stato di fasi separate, mentre le nanoemulsioni hanno un'energia libera più alta. I due stati sono separati da una barriera di energia di attivazione  $\Delta G^*$  [9].

L'energia libera di formazione dell'emulsione a partire dai suoi componenti separati può essere calcolata seguendo un modello matematico (Equazione 2.2). La variazione di energia libera associata alla formazione del sistema disperso consiste in un termine di energia libera interfacciale  $\Delta G_i$  ed un termine di entropia configurazionale  $-T\Delta S_{config}$ .

$$\Delta G_{formazione} = \Delta G_i - T\Delta S_{config}. \quad (2.2)$$

A temperatura, pressione e potenziale chimico interfacciale costante, il termine di energia libera interfacciale (Equazione 2.3) è uguale all'aumento di area di contatto tra la fase olio e la fase acqua  $\Delta A$  moltiplicata per la tensione interfacciale  $\gamma$  presente all'interfaccia olio-acqua. Il contributo di energia libera interfacciale è sempre positivo, in quanto l'aumento dell'area di contatto e la tensione interfacciale sono positive.

$$\Delta G_i = \gamma\Delta A \quad (2.3)$$

L'entropia configurazionale invece dipende dai diversi modi in cui la fase olio si può disporre nel sistema. Questo termine è sempre negativo perché il numero di configurazioni accessibili alla fase olio in un sistema emulsionato è sempre maggiore di quelle possibili in un sistema non emulsionato, quindi questo termine favorisce sempre la formazione di un'emulsione.

Questa analisi assume che la tensione interfacciale del tensioattivo intorno alla goccia di olio sia la stessa che si avrebbe all'interfaccia piana tra olio e acqua. In realtà la tensione interfacciale dipende dalla curvatura dello strato di tensioattivo e diminuisce avvicinandosi alla curvatura ottimale che dipende dalla geometria molecolare del tensioattivo utilizzato e dalla natura della fase olio. Considerando l'equazione (2.3), l'energia libera interfacciale diventa più grande e quindi sfavorevole alla formazione della nanoemulsione, con il diminuire della dimensione delle gocce a causa dell'aumento dell'area interfacciale. Mentre il termine di entropia configurazionale è sempre più negativo con il diminuire delle dimensioni di goccia a causa dell'aumento delle configurazioni in cui le gocce si possono organizzare. L'energia libera totale (Equazione 2.2) diventa comunque sempre più positiva al diminuire delle dimensioni di goccia poiché il termine di energia libera interfacciale domina su quello di entropia configurazionale. Questi calcoli suggeriscono che la formazione di una nanoemulsione diventi sempre più termodinamicamente instabile al diminuire delle dimensioni della fase dispersa per sistemi che hanno

una tensione interfacciale simile a quella presente all'interfaccia piana. Se si considera la dipendenza della tensione interfacciale dalla curvatura dello strato di tensioattivo, la dipendenza dalle dimensioni delle gocce del contributo di energia libera interfacciale si complica (Figura 2.6). Al diminuire delle dimensioni si ha un iniziale aumento di energia libera interfacciale, ma dopo un certo valore l'energia libera diminuisce fino ad un minimo prima di aumentare nuovamente. La variazione di energia libera totale è ancora dominata dal contributo di energia libera interfacciale, quindi presenta un minimo quando lo strato di tensioattivo si avvicina alla curvatura ottimale [9].

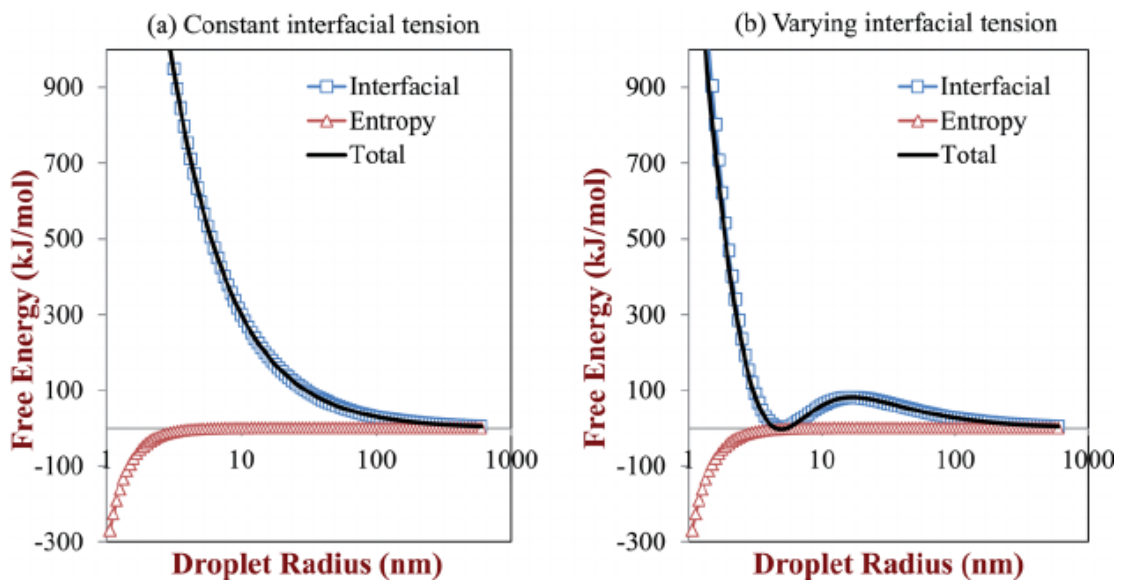


Figura 2.6: *Influenza delle dimensioni di goccia sulla variazione di energia libera associata alla formazione di un'emulsione. Il calcolo è stato fatto assumendo una tensione interfacciale costante e una tensione interfacciale dipendente dalla dimensione delle gocce. [9].*

I calcoli mostrano come un'emulsione termodinamicamente stabile possa formarsi quando le dimensioni di goccia sono vicine ad un valore ottimale per cui si ha una minima tensione interfacciale che riduce il termine di energia libera interfacciale che si oppone alla formazione della fase dispersa. Queste considerazioni presuppongono che ci sia abbastanza tensioattivo presente per stabilizzare tutte le gocce della fase dispersa, infatti la formazione di un'emulsione dipende anche dalla quantità di olio e di tensioattivo presenti. La massima quantità di olio per

una data quantità di tensioattivo è caratterizzata da una concentrazione di saturazione, se si aggiunge ulteriore olio questo va a formare uno strato separato di fase olio sopra la soluzione di tensioattivo saturo o gocce di olio nella soluzione di tensioattivo saturo se l'energia applicata lo consente.

La stabilità termodinamica è determinata dalla differenza di energia libera tra uno stato ed un altro scelto come riferimento, un sistema tenderà sempre a tornare allo stato di minore energia. Nonostante questo, un sistema può esistere in uno stato metastabile per un certo periodo di tempo, ovvero avere una stabilità cinetica. Questo tipo di stabilità è governato da due principali fattori: la barriera energetica di energia di attivazione tra i due stati e il fenomeno di trasporto di massa, ovvero la velocità con cui la materia può riarrangiarsi in una nuova configurazione, che dipende dalla diffusione e dai processi convettivi che determinano la velocità con cui i componenti possono muoversi. Una nanoemulsione è un sistema termodinamicamente instabile e la velocità con la quale ritorna allo stato di equilibrio tra le due fasi liquide dipende dall'altezza della barriera di energia di attivazione che separa i due stati e dai processi di trasporto di massa in gioco. L'altezza di questa barriera determina la stabilità cinetica della nanoemulsione, maggiore è l'energia necessaria per superarla più a lungo persiste l'emulsione. L'energia di attivazione è determinata dai fenomeni che evitano alle gocce di avvicinarsi, come le interazioni repulsive, la velocità con cui una nanoemulsione torna allo stato di due fasi separate dipende dalla frequenza con cui le gocce di olio si scontrano che è determinata da meccanismi come i moti Browniani, gli sforzi applicati o le forze gravitazionali.

Teoricamente le microemulsioni, essendo sistemi termodinamicamente stabili, possono formarsi spontaneamente con acqua, olio e tensioattivo ad una particolare temperatura, senza avere bisogno di energia. In pratica è spesso necessario fornire energia dall'esterno mescolando o scaldando, perché ci sono barriere di energia cinetica che bisogna superare o limitazioni al trasporto di massa che rallentano la formazione spontanea. Al contrario le nanoemulsioni hanno sempre bisogno di energia esterna per convertire le due fasi liquide separate in un'emulsione perché sono termodinamicamente instabili [9].



## 2.5 Le proprietà

Le proprietà fisicochimiche delle nanoemulsioni come stabilità, proprietà reologiche e microstruttura devono essere indagate poiché influenzano il prodotto finale. Le principali proprietà fisiche di un'emulsione sono:

- Dimensione, distribuzione e concentrazione delle gocce.
- Proprietà ottiche
- Viscosità.
- Potenziale elettrico superficiale.
- Cristallinità lipidica

Molte delle proprietà delle emulsioni sono determinate dalla dimensione e dalla distribuzione delle gocce, è quindi importante controllare, prevedere e misurare queste grandezze. Al variare dell'uniformità della dimensione delle gocce è possibile parlare di emulsione monodispersa o polidispersa (Figura 2.7).

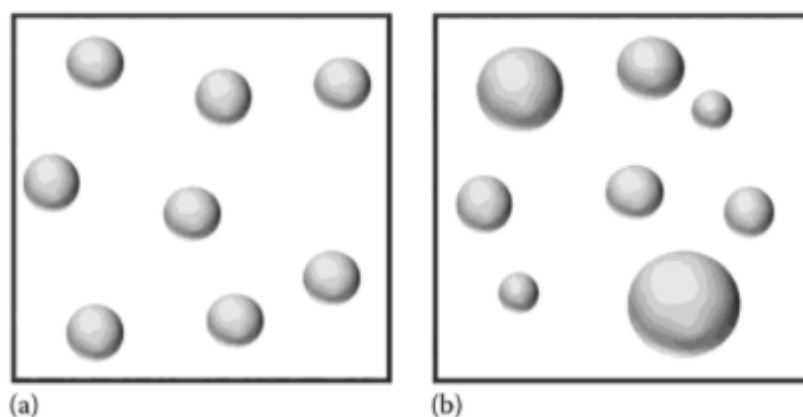


Figura 2.7: *Emulsione monodispersa (a) e polidispersa (b).*

Le dimensioni di goccia vengono misurate utilizzando diversi metodi di osservazione che possono essere diretti, come la microscopia, o indiretti. I metodi indiretti vedono la valutazione di alcune proprietà fisiche che dipendono dalle dimensioni, come la dispersione della luce e metodi di sedimentazione. La rappresentazione dei dati raccolti viene poi descritta da un valore medio  $\bar{x}$  (Equazione 2.4), che

rappresenta la tendenza centrale della distribuzione, e dalla sua deviazione standard  $\sigma$  (Equazione 2.5), che indica la larghezza della distribuzione [1]. Questo è solo uno dei modi in cui questi dati possono essere rappresentati, per esempio la media può essere pesata sul numero di gocce, sulla superficie o sul volume delle gocce [2].

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1} n_i x_i}{N} \quad (2.4)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1} n_i (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (2.5)$$

Anche la concentrazione delle gocce all'interno di un'emulsione ha un ruolo importante, in quanto ne determina alcune caratteristiche. Questa concentrazione viene spesso espressa in termini di frazione di volume della fase dispersa  $\phi$  (Equazione 2.6) che è uguale al volume delle gocce presenti nell'emulsione  $V_D$  diviso il volume totale dell'emulsione  $V_E$ . In alcuni casi è conveniente parlare di frazione di massa della fase dispersa  $\phi_m$  (Equazione 2.7) espressa come il rapporto tra la massa delle gocce dell'emulsione  $m_D$  e la massa totale  $m_E$  [1].

$$\phi = \frac{V_D}{V_E} \quad (2.6)$$

$$\phi_m = \frac{m_D}{m_E} \quad (2.7)$$

La frazione di massa e la frazione di volume sono poi in relazione tra di loro attraverso le seguenti equazioni (2.8)(2.9), dove  $\rho_1$  e  $\rho_2$  sono rispettivamente le densità della fase continua e di quella dispersa.

$$\phi = \frac{\phi_m \rho_1}{\rho_1 \phi_m + (1 - \phi_m) \rho_2} \quad (2.8)$$

$$\phi_m = \frac{\phi \rho_2}{\rho_2 \phi + (1 - \phi) \rho_1} \quad (2.9)$$

Le dimensioni di goccia e la loro concentrazione incidono sulle proprietà ottiche dell'emulsione (Figura 2.8). La dispersione della luce in un'emulsione è molto debole quando le dimensioni di goccia sono minori della lunghezza d'onda della luce, in questi casi il sistema appare chiaro e trasparente. Con l'aumento delle dimensioni di goccia la dispersione aumenta e l'emulsione appare torbida o opaca dipendentemente dalla concentrazione [2].

La struttura delle gocce e la loro distribuzione in una emulsione è misurata con la diffusione dinamica della luce (DLS), con la diffrazione a raggi X a basso angolo

(SAXS) o con la diffrazione laser (LD). Con la tecnica della diffusione dinamica della luce si può misurare la distribuzione di gocce di dimensioni comprese tra i 3 nm e i 5  $\mu\text{m}$ . Questo metodo registra fluttuazioni di intensità di dispersione che avvengono a causa della variazione della posizione spaziale delle particelle nel tempo dovute al moto browniano. La diffrazione a raggi X a basso angolo invece, determina la distribuzione della dimensione di nanoparticelle analizzando il comportamento elastico di diffusione dei raggi X mentre questi attraversano il materiale. Infine la diffrazione laser, simile alla diffusione della luce, è un metodo rapido per misurare gocce di dimensione minore ai 1000  $\mu\text{m}$  [6, 10].

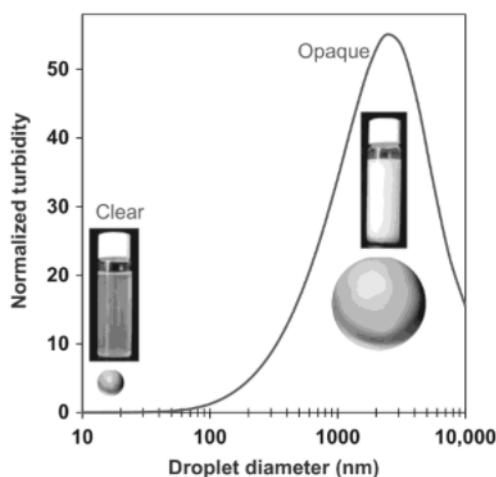


Figura 2.8: *Dipendenza della turbidità dalle dimensioni di goccia. Una nanoemulsione con dimensioni di goccia ridotte ( $d < 40$  nm) risulta trasparente [2].*

La viscosità dell'emulsione dipende dalla composizione del tensioattivo e dei componenti stessi dell'emulsione e dalle loro concentrazioni. Aumentare la fase acquosa solitamente diminuisce la viscosità, che invece aumenta con l'aumentare della fase olio. Ridurre l'emulsionante può portare ad un aumento della tensione interfacciale tra le due fasi e quindi produrre un'emulsione più viscosa. Nelle applicazioni è preferibile una bassa viscosità delle emulsioni per motivi di manipolazione ed imballaggio [5].

Le gocce all'interno dell'emulsione presentano tipicamente un potenziale elettrico superficiale che gioca un ruolo importante nel determinare proprietà fisico-chimiche dell'emulsione, come stabilità all'aggregazione, stabilità chimica e interazioni superficiali [2]. Questo potenziale è misurato in termini di potenziale

zeta con un zetasizer: un campione di emulsione viene inserito in una cuvetta e la lettura è registrata in mV. Questa misura riflette il potenziale elettro-cinetico della fase dispersa, valori compresi tra -5mV e +5mV indicano una veloce aggregazione, valori tra -20mV e +20mV rappresentano una stabilità a breve termine, mentre valori superiori a +30mV o inferiori a -30mV riflettono un'alta stabilità dell'emulsione [5]. Il potenziale zeta può essere manipolato alterando il pH della soluzione o attraverso l'adsorbimento di sostanze cariche [2].

Altra caratteristica importante è la cristallinità lipidica. Il controllo dello stato fisico delle gocce di olio è fondamentale al fine di controllare la stabilità dell'emulsione ed il rilascio della fase incapsulata [2]. Le impurità presenti nella fase olio dell'emulsione causano la formazione di cristalli e nucleazione. La cristallinità lipidica viene misurata usando una tecnica termoanalitica, la calorimetria differenziale a scansione, con cui si misura la differenza di temperatura di cristallizzazione tra olio puro e olio in emulsione valutando quindi la sua influenza sulla stabilità dell'emulsione [6].

## 2.6 Le applicazioni

A causa delle loro proprietà le nanoemulsioni vengono utilizzate in diversi campi dell'industria. La ridotta dimensione delle loro gocce riduce i fenomeni di destabilizzazione, rendendole molto stabili, e aumenta l'efficienza del trasporto di molecole attraverso membrane biologiche come la pelle. L'incorporazione nelle nanoemulsioni di coloranti fluorescenti e altre sostanze le rende possibili sonde per esplorare le proprietà delle cellule viventi e per la somministrazione di farmaci [4]. In alcuni studi le nanoemulsioni sono state utilizzate come agenti di contrasto; l'uso in medicazioni topiche può avere vantaggi in quanto la fase dispersa di olio aumenta la solubilità del medicinale lipofilo, mentre la fase continua crea un ambiente che non danneggia la pelle [11]. In forma parenterale le nanoemulsioni sono usate per solubilizzare e proteggere i farmaci da fattori ambientali (ossidazione e pH) e per agire su specifici organi. Quando somministrati per via orale le gocce della nanoemulsione aumentano il tasso di dissoluzione del farmaco e la sua biodisponibilità sistemica. Inoltre questo tipo di emulsioni può essere usato per mascherare il sapore amaro o metallico di alcuni farmaci, possibile fattore di nausea [12]. Il rapido aumento della popolazione ha reso maggiore la richiesta e la velocità di produzione di prodotti agricoli, questo ha portato ad uno sviluppo delle

nanoemulsioni nei pesticidi per migliorarne il dosaggio e la distribuzione [13, 14].

Le nanoemulsioni sono uno dei sistemi di formulazione più popolari nel campo della farmacia e della cosmesi. Essendo aumentata la richiesta di una maggiore efficacia dei prodotti è diventato difficile distinguere tra cosmetica e prodotti farmaceutici topici, quindi i prodotti cosmoceutici hanno attirato un maggiore interesse da parte dei consumatori. Questi prodotti incorporano ingredienti attivi per ottenere effetti fisiologici benefici come ad esempio la protezione, lo sbiancamento, l'abbronzatura della pelle e nelle creme anti-età e anti-rughe. Le nanoemulsioni sono in grado di controllare il rilascio ed ottimizzare la dispersione delle sostanze attive fino allo strato di pelle richiesto, grazie all'alto rapporto tra superficie e volume delle gocce. La loro estesa superficie specifica e bassa tensione superficiale rendono la penetrazione all'interno della pelle più efficace. Proprietà ottiche e basse concentrazioni di olio nelle nanoemulsioni conferiscono a questi prodotti rispettivamente un buon carattere estetico, fluidità e piacevole sensazione sulla pelle. Anche il contenuto di acqua ha un ruolo importante, infatti migliora l'assorbimento percutaneo [15, 5]. La protezione contro i raggi UV è diventato un argomento importante a causa del rischio di bruciature e lo sviluppo di cancro della pelle per la prolungata esposizione al sole. Sono state quindi sviluppate creme solari contenenti nanoparticelle di composti antiossidanti per combattere i radicali liberi generati dalle radiazioni. La pelle è il più grande e complesso organo umano e agisce come barriera fisica per la difesa del corpo dalla perdita di acqua e dall'ambiente esterno. Agenti fisici e raggi UV sono i principali fattori che danneggiano la pelle, portando secchezza, pigmentazione e rughe. Sono state progettate creme anti-età contenenti nanoemulsioni di antiossidanti e vitamine che riducono la degradazione del collagene, e di regolatori di cellule (retinoli e peptidi) che agiscono sul metabolismo e sulla produzione di collagene [5].

Nell'industria alimentare le emulsioni sono ampiamente usate e vengono sempre più utilizzate per la somministrazione di ingredienti alimentari funzionali, come i coloranti, aromi, conservanti, vitamine e nutraceutici, che possono essere difficili da incorporare a causa della loro bassa solubilità in acqua. Le emulsioni vengono usate per incapsulare, proteggere e rilasciare ingredienti in modo da migliorare la loro manipolazione, stabilità ed efficienza [1] [11]. La composizione e la struttura delle nanoemulsioni possono essere regolate per l'incapsulamento e la somministrazione di composti lipofili bioattivi per aumentarne la solubilità, il rilascio controllato e l'assorbimento nel tratto gastrointestinale. Si possono sviluppare

pellicole di rivestimento ed imballaggi biodegradabili per migliorare la qualità, le proprietà funzionali, il valore nutritivo e la durata di conservazione degli alimenti diminuendone la perdita di umidità e l'ossidazione. Gli aromi e i coloranti usati nell'industria alimentare (aldeidi, chetoni ed esteri) sono suscettibili ad ossidazione e fotodegradazione, quindi il loro incapsulamento in nanoemulsioni può limitarne la sensibilità. Si è dimostrato che nanoemulsioni di citrale contenenti anche  $\beta$ -carotene, tanshinone ed estratto di tè nero danno agli alimenti un'alta stabilità chimica. Il  $\beta$ -carotene è anche usato come colorante e antiossidante, ma si degrada facilmente con il calore, la luce e l'ossigeno. Quindi si è provato a farne delle nanoemulsioni per aumentarne la resistenza. Il resveratrolo, un polifenolo naturale presente nelle bucce dell'uva, nei mirtili e nei lamponi, ha molte proprietà funzionali come antiossidante, antitumorale e antiobesità; ne sono state utilizzate nanoemulsioni per aumentarne la stabilità contro la degradazione dovuta alla luce ultravioletta. A causa della grande richiesta dei consumatori di etichette chiare sui prodotti si sono cercate alternative ad agenti sintetici; gli oli essenziali derivanti da piante come timo, origano, garofano e arancio hanno una forte attività antimicrobica contro agenti patogeni di origine alimentare, ma l'applicazione è limitata a causa della loro idrofobicità. L'inserimento di questi oli in nanoemulsioni può risolvere il problema rendendone possibile l'utilizzo come conservanti naturali [6, 16]. Le vitamine incorporate in nanoemulsioni vengono distribuite nel flusso sanguigno attraverso il sistema digestivo con un'alta efficienza. Cibi e bevande vengono preparati senza modificarne caratteristiche e gusto, migliorandone l'uniformità e consistenza oltre che ridurre il loro contenuto di grassi [13]. Le nanoemulsioni possono essere incorporate in pellicole e rivestimenti per applicazioni di confezionamento alimentare. Questi rivestimenti sono costituiti da una matrice biopolimerica che costituisce la fase continua e consente la monodispersione e la stabilità delle gocce. Sono inoltre caratterizzati da proprietà strutturali, termiche, meccaniche e di barriera che aumentano la conservazione dei cibi [6].

## Capitolo 3

# Le tecniche di produzione

Il processo utilizzato per produrre emulsioni metastabili è chiamato emulsificazione, queste vengono prodotte applicando uno sforzo meccanico di taglio in modo da rompere le gocce della fase dispersa in gocce più piccole. Per deformare significativamente le gocce e romperle è necessario applicare sollecitazioni viscosse  $\tau$  sempre più grandi (Equazione 3.1) che dipendono dalla viscosità della fase continua  $\mu_c$  e dalla velocità dello sforzo di taglio  $\dot{u}$ .

$$\tau = \mu_c \dot{u} \quad (3.1)$$

La superficie delle gocce viene deformata in ellissi allungate che subiscono un'instabilità capillare a causa della tensione interfacciale fino alla rottura. Quando si forma nuova superficie interfacciale tra le due fasi, questa viene rivestita immediatamente dal tensioattivo che stabilizza le nuove gocce. La relazione fondamentale che governa il modo in cui una goccia isolata di liquido si rompe, attraverso l'applicazione di uno sforzo di taglio all'interno di un altro liquido con cui è immiscibile, è stata sviluppata da Taylor. Nel caso più semplice, dove la viscosità della fase dispersa può essere ignorata, la dimensione tipica  $a$  della goccia formata è espressa dall'equazione (3.2) dove  $\gamma$  è la tensione interfacciale. Questa relazione va modificata a seconda che si abbia un flusso costante o transitorio e varia con la frazione di volume della fase dispersa [4].

$$a \approx \frac{\gamma}{\mu_c \dot{u}} \quad (3.2)$$

Tipicamente la preparazione di una nanoemulsione richiede una fase olio, una fase acquosa, un emulsionante ed energia, l'energia richiesta per formare una nanoemulsione è data dall'equazione (2.2). Nel caso di nanoemulsioni la variazione di entropia non è abbastanza alta da superare la richiesta di energia necessaria per la formazione di nuova interfaccia, quindi il processo necessita di energia esterna che può essere fornita da dispositivi meccanici o dal potenziale chimico del sistema [3]. La grande energia richiesta per la formazione di nanoemulsioni può essere compresa considerando la pressione di Laplace  $p$  (Equazione 3.3), ovvero la differenza di pressione tra l'interno e l'esterno della goccia. Questa pressione dipende dai principali raggi della goccia  $R_1$  e  $R_2$  e dalla tensione interfacciale  $\gamma$ .

$$p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.3)$$

Per rompersi la goccia deve essere fortemente deformata e questa deformazione aumenta la pressione, di conseguenza lo sforzo necessario per deformare gocce più piccole è maggiore. Poiché lo sforzo generalmente è trasmesso dall'agitazione del liquido circostante la goccia, un maggiore sforzo necessita un'agitazione più vigorosa. I tensioattivi giocano un ruolo fondamentale nella formazione delle nanoemulsioni, infatti diminuendo la tensione interfacciale la pressione  $p$  è ridotta e lo sforzo necessario alla rottura delle gocce è minore. Inoltre i tensioattivi impediscono alle nuove gocce formate di coalescere. Il processo di emulsificazione è un processo dinamico durante il quale la rottura delle gocce, l'adsorbimento del tensioattivo e la collisione tra le gocce avvengono in un intervallo di microsecondi [15].

Il modo in cui l'energia viene fornita al sistema per creare nanoemulsione porta alla distinzione di metodi ad alta energia e metodi a bassa energia. I primi utilizzano dispositivi meccanici che disgregano la fase dispersa per creare nuove gocce, mentre gli altri producono nanoemulsioni utilizzando l'energia fornita dal potenziale chimico dei singoli componenti alterando la temperatura o la composizione del sistema [6]. I processi meccanici sono i più applicati e le emulsioni possono essere prodotte in modo discontinuo o continuo. Nel caso di emulsioni continue, gli ingredienti sono solitamente dosati separatamente e premescolati in un agitatore, poi questa emulsione grossolana è alimentata al processo scelto. I processi continui a singolo stadio sono più efficienti energeticamente ma quelli a più stadi o discontinui producono emulsioni con una distribuzione di goccia ridotta [8]. Nei metodi ad alta energia per la formazione di nanoemulsioni, il tensioattivo facilita la rottura



delle gocce diminuendo la tensione interfacciale e stabilizzando le gocce formate, mentre nei metodi a bassa energia facilita la formazione spontanea di piccole gocce portando la tensione interfacciale ad un valore minimo quando si hanno alcune condizioni particolari di temperatura e concentrazione, questi processi però spesso necessitano dell'uso di più tensioattivi [17].

## **3.1 I metodi a bassa energia**

I metodi a bassa energia sfruttano l'energia chimica dei componenti dell'emulsione, utilizzando le proprietà intrinseche del sistema per generare gocce di piccole dimensioni [5, 12, 14]. Questo succede principalmente come conseguenza della variazione della curvatura della goccia, per la presenza del tensioattivo, da negativa a positiva per le emulsioni olio in acqua e da positiva a negativa per quelle di acqua in olio. Questi metodi spesso necessitano di una semplice agitazione a bassa velocità (1600 rpm) che risulta in un basso consumo di energia. Le principali tecniche a bassa energia utilizzate possono essere classificate in isoterme e termiche, le prime sono adatte soprattutto per i componenti bioattivi termicamente sensibili ed includono l'emulsificazione spontanea e l'inversione di fase per composizione. Gli altri metodi includono l'inversione di fase per temperatura e l'emulsificazione per condensazione [14].

### **3.1.1 L'emulsificazione spontanea**

L'emulsificazione spontanea (Figura 3.1) prevede la preparazione di due fasi, la fase acquosa contenente un tensioattivo idrofilo e una fase olio o organica con un tensioattivo solubile in olio e un solvente parzialmente miscibile in acqua. Quest'ultima fase viene lentamente aggiunta alla precedente (o viceversa) con un leggero mescolamento per formare la nanoemulsione, infatti il solvente si muove verso l'acqua lasciando dietro di sé piccole gocce di olio che vengono immediatamente stabilizzate dal tensioattivo. Il mescolamento aiuta a formare deboli correnti di convezione che distribuiscono le gocce in modo uniforme e per ottenere piccole dimensioni di goccia ed è spesso necessario un alto rapporto di solvente nella fase organica [12]. Lo svantaggio principale di questo metodo è l'utilizzo su larga scala di tensioattivi sintetici che sono poco economici ed possono creare problemi di sensibilità quando utilizzati nell'industria alimentare [6].

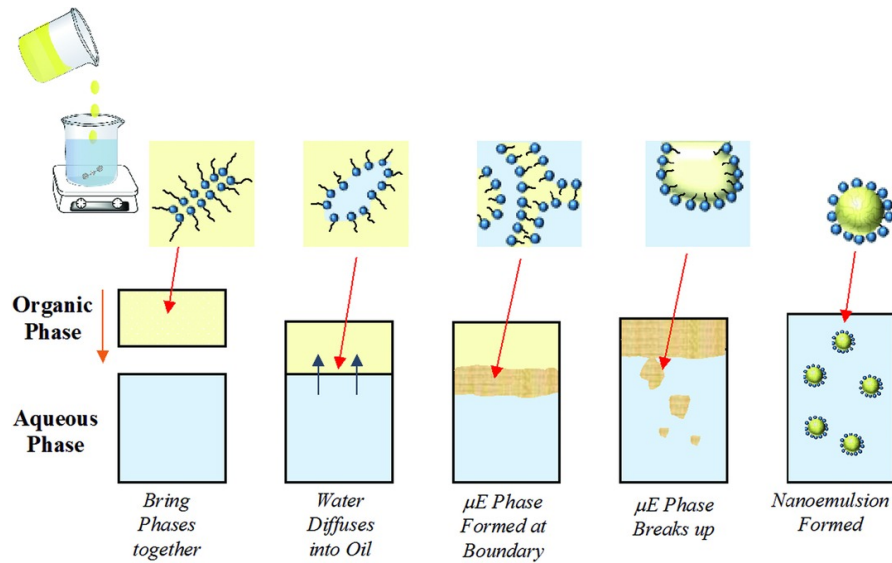


Figura 3.1: *Potenziale meccanismo di formazione di una nanoemulsione con il metodo di emulsificazione spontanea [3].*

### 3.1.2 L'inversione di fase per composizione

L'inversione di fase per composizione (figura 3.2) produce nanoemulsioni a temperatura ambiente senza l'utilizzo di intensa energia o di un solvente come nell'emulsificazione spontanea. Si usa un agitatore per mescolare la fase olio e il tensioattivo a cui viene alimentata dell'acqua in forma di gocce. Aumentando la quantità di acqua si forma inizialmente una nanoemulsione di acqua in olio seguita poi da quella di olio in acqua quando si arriva al punto di inversione. Questo metodo è anche conosciuto come inversione catastrofica poiché comporta l'aumento della frazione di volume della fase dispersa [14]. Variando la composizione dei costituenti dell'emulsione cambia la curvatura dell'emulsionante e quindi il suo comportamento idrofilo-lipofilo (HLB) per la fluttuazione del grado di idratazione. Questo metodo necessita di un controllo completo sui parametri fisico-chimici, risulta quindi inutilizzabile su scala industriale [14, 6, 5].

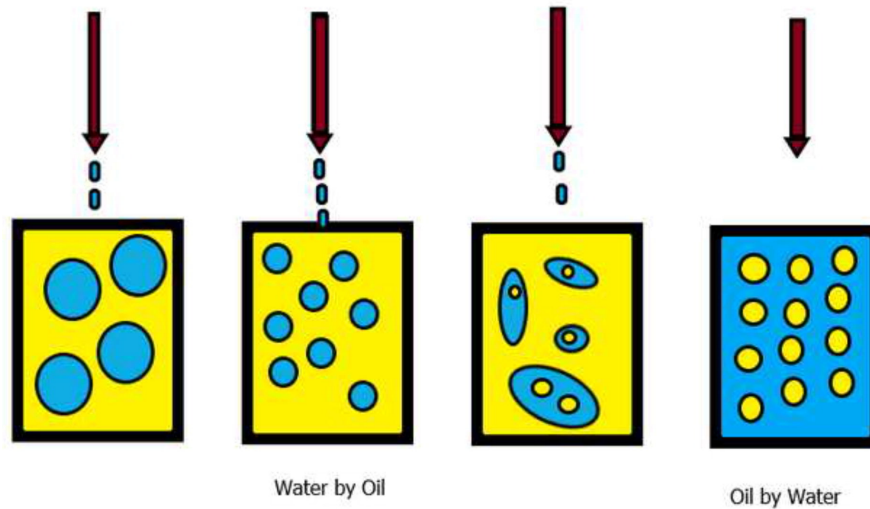


Figura 3.2: Metodo di inversione di fase per composizione [14].

### 3.1.3 L'inversione di fase per temperatura

Il metodo dell'inversione di fase per temperatura (Figura 3.3) utilizza la proprietà per cui gli emulsionanti cambiano la loro idrofilia o lipofilia in funzione della temperatura, mantenendo costante la composizione. Infatti dipendentemente dall'idratazione, i tensioattivi non ionici, variano spontaneamente la loro curvatura. A bassa temperatura si formano emulsioni di olio-in-acqua, mentre ad alta temperatura si ottengono emulsioni acqua-in-olio poiché la solubilità dell'emulsionante in acqua diminuisce con l'aumentare la temperatura. La temperatura di inversione di fase (phase inversion temperature PIT) è la temperatura alla quale si ha la transizione dell'emulsione da olio-in-acqua ad acqua-in-olio. A questa temperatura particolare la tensione interfacciale è bassa e la curvatura dello strato di emulsionante si azzera, la sua solubilità è approssimativamente uguale sia in acqua che in olio, si forma quindi un sistema bicontinuo o lamellare. Ad alta temperatura la curvatura dello strato di tensioattivo diventa tale da formare una nanoemulsione di acqua-in-olio, mentre per produrre una nanoemulsione stabile di olio-in-acqua è necessario un processo di raffreddamento. Se l'emulsione prodotta vicino alla PIT viene raffreddata o scaldata rapidamente si ottiene un'emulsione cinematicamente stabile con dimensioni di goccia piccole ed una distribuzione stretta. Il processo chiamato anche inversione di fase transizionale, può essere ripetuto più volte aggiustando la temperatura per ottenere la qualità di goccia voluta [6, 5, 15, 11]. Poiché è necessario un apporto di calore questa tecnica non

può essere utilizzata quando si utilizzano sostanze termosensibili. Inoltre deve essere garantita una buona solubilità tra acqua, olio e tensioattivo per facilitare la transizione di fase [12].

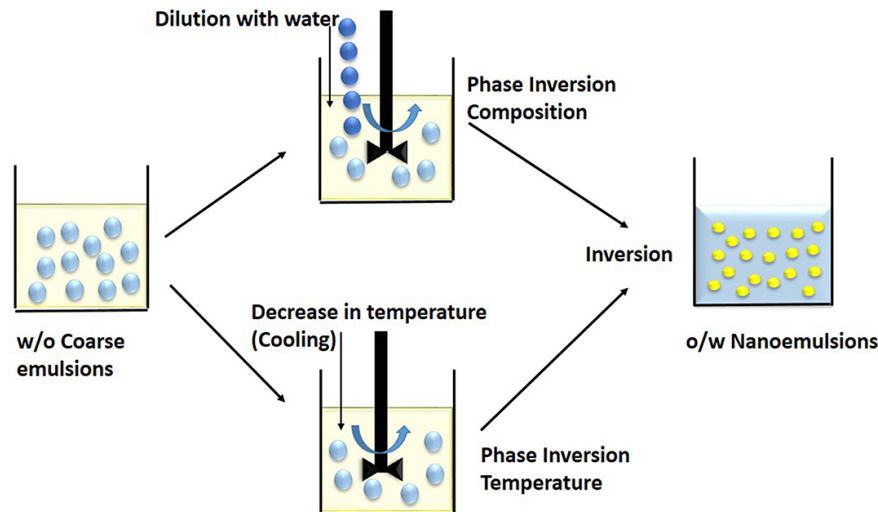


Figura 3.3: Metodo di inversione di fase per composizione e per temperatura [6].

### 3.1.4 L'emulsificazione per condensazione

Nanoemulsioni di acqua in olio possono anche essere prodotte condensando vapore d'acqua all'interno di una soluzione sottoraffreddata di olio e tensioattivo, le gocce d'acqua si nucleano e si disperdono spontaneamente all'interno della fase continua. Questo si verifica a seguito della dinamica di diffusione dell'olio in acqua che dipende dalla concentrazione del tensioattivo. L'olio viene inserito in un ambiente umido con un'appropriata concentrazione di emulsionante, diminuendo la temperatura sotto il punto di rugiada l'acqua condensa sulla superficie dell'olio formando una nanoemulsione. Questo processo è semplice, rapido, efficiente con potenziali applicazioni nell'industria alimentare [6].

## 3.2 I metodi ad alta energia

I metodi ad alta energia sono caratterizzati dall'uso di dispositivi meccanici che creano intense forze di taglio, le quali rompono le fasi liquide e aumentano l'interfaccia tra acqua ed olio generando piccole gocce. Per prima cosa si produce una macroemulsione, solitamente ottenuta mescolando olio, acqua e tensioattivo

in un agitatore, poi questa viene trasformata in nanoemulsione attraverso diversi processi. Si presuppongono due stadi: la deformazione e la rottura delle gocce di grandi dimensioni e l'adsorbimento del tensioattivo all'interfaccia per assicurare la stabilizzazione. Il processo è tipicamente ripetuto più volte fino ad ottenere una dimensione di goccia costante e fornire l'energia necessaria in tempi brevi produce gocce di dimensioni più piccole ed omogenee [5, 11]. Le nanoemulsioni preparate con i metodi ad alta energia come l'omogeneizzazione ad alta pressione, la microfluidizzazione, gli ultrasuoni e l'omogeneizzatore rotore statore sono utilizzabili in scala industriale, ma consumano molta energia portando ad alti costi di produzione. Con queste tecniche sono anche utilizzabili con oli altamente viscosi e con alto peso molecolare, necessitano inoltre di un minore uso di tensioattivi che possono anche essere scelti con maggiore facilità. Però parte dell'energia utilizzata viene dispersa in calore, quindi con ingredienti sensibili al calore si utilizza un termostato [14, 17].

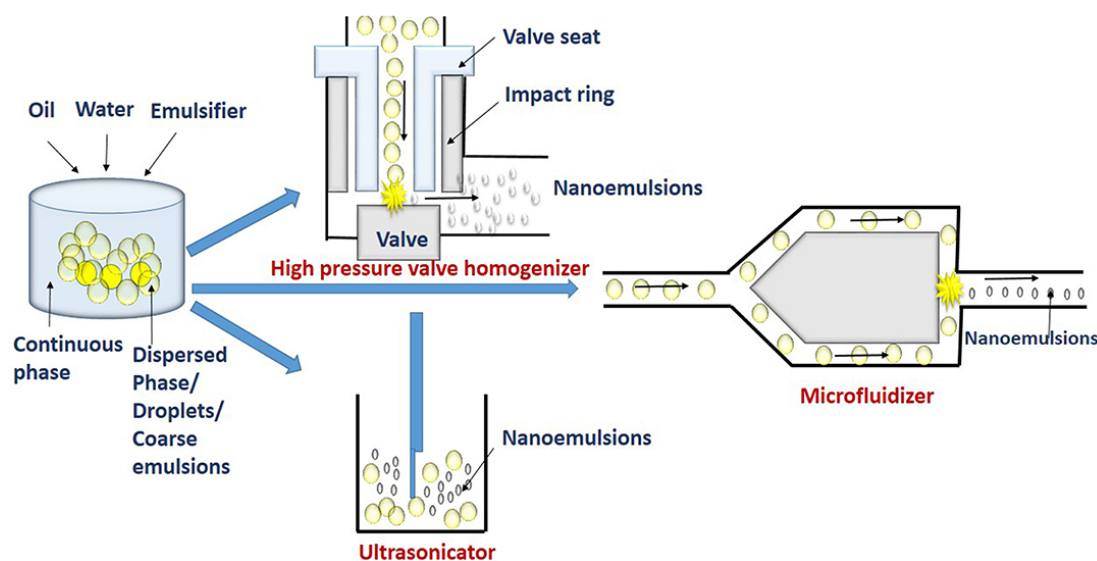


Figura 3.4: *Metodi ad alta energia per la produzione di nanoemulsioni: omogeneizzazione ad alta pressione, microfluidizzazione e sonificazione [6]*

### 3.2.1 L'omogeneizzazione ad alta pressione

L'omogeneizzazione ad alta pressione (Figura 3.5) utilizza un dispositivo che include una pompa, una valvola e camere per l'omogeneizzazione e l'interazione. L'emulsione grossolana viene aspirata nella camera di omogeneizzazione dalla

pompa. L'alta pressione generata (300 MPa) nella camera costringe il fluido a passare attraverso piccoli fori. A questo punto le turbolenze, gli sforzi di taglio e la cavitazione rompono l'emulsione grossolana in gocce più piccole, che vengono immediatamente stabilizzate nella camera di interazione dal tensioattivo. Un aumento di concentrazione dell'emulsionante, oltre che ridurre l'instabilità e la coalescenza, ha mostrato avere effetti positivi sulla diminuzione della dimensione di goccia, però a causa di restrizioni in molte applicazioni la sua concentrazione è limitata. Fattori come la pressione ed il numero di cicli influenzano molto la dimensione media di goccia e la distribuzione delle dimensioni. L'intensità del processo è governata dalla densità di potenza netta che dipende dal tempo dell'emulsificazione, l'energia erogata prima del raggiungimento di alti valori di potenza è dissipata in calore [6, 5, 15].

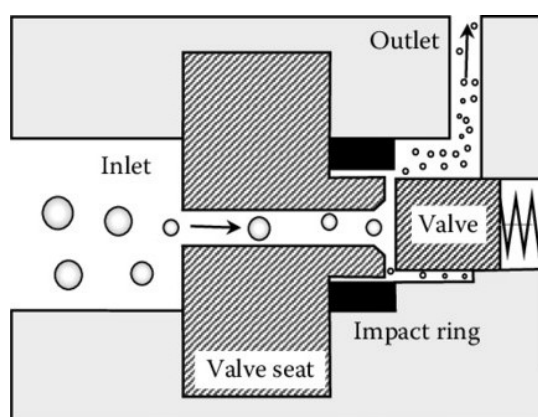


Figura 3.5: Omogeneizzazione ad alta pressione [18].

### 3.2.2 La microfluidizzazione

Il metodo della microfluidizzazione (Figura 3.6) richiede l'uso di alta energia attraverso potenti apparecchiature per produrre emulsioni molto fini con un basso rapporto tra tensioattivo ed olio. Un'alta pressione è usata per guidare il fluido attraverso speciali microcanali (di dimensioni comprese tra i 50 e i 300  $\mu\text{m}$ ) dove un effetto combinato di sforzo di taglio, impatti e cavitazione emulsiona il fluido. L'emulsione grossolana viene pompata ad alta pressione (fino 270 MPa) fino a raggiungere una velocità di 400 m/s. E' poi presente una giunzione a T o Y, qui le due correnti si scontrano a velocità elevate generando forze che portano alla formazione di gocce di dimensioni minori. Le collisioni tra le gocce creano

un'energia di impatto che viene dissipata in calore, quindi è necessario un raffreddamento. Questo processo viene ripetuto per più cicli in modo da aumentare la pressione e il tempo di emulsificazione, le dimensioni delle gocce dipendono anche dalla velocità di coalescenza che viene però ridotta utilizzando emulsionanti a veloce assorbimento. Questo processo è molto efficiente nel produrre nanoemulsioni di qualità con dimensioni minori e una distribuzione più stretta rispetto all'omogeneizzazione ad alta pressione [6, 5, 12].

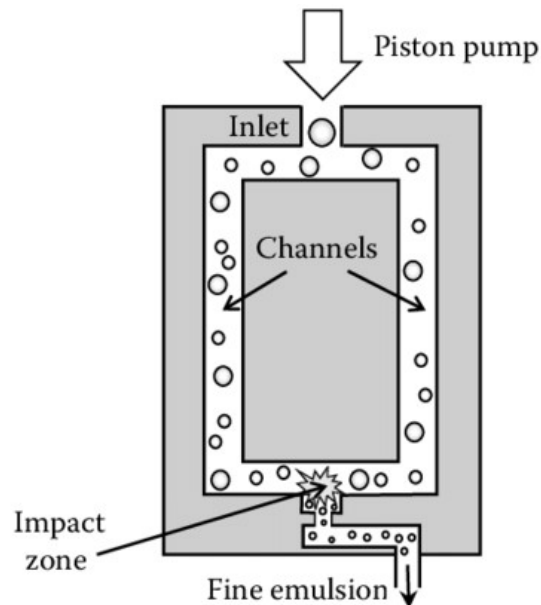


Figura 3.6: *Microfluidizzazione* [18].

### 3.2.3 La sonificazione

La tecnica di sonificazione (Figura 3.7) utilizza l'agitazione ultrasonica, generata da onde sonore con una frequenza maggiore di 20kHz, per rompere le gocce e formare nanoemulsioni. Queste onde producono vibrazioni meccaniche e cavitazione acustica. Queste bolle collasano velocemente generando forti onde d'urto, queste creano grandi sforzi di taglio e delle turbolenze localizzate che provocano il collasso delle gocce. Utilizzando frequenze dell'ordine dei mega Hz è possibile creare nanoemulsioni senza l'utilizzo di emulsionanti. Aumentando il tempo di sonificazione si registra un aumento di energia che porta a rottura un maggior numero di gocce diminuendone la dimensione. Questo processo ha attirato mol-

to l'attenzione a causa della sua efficienza energetica, del suo facile sistema di funzionamento e il suo basso costo di produzione, ma nonostante il suo grande potenziale può trattare solo volumi limitati [6, 5].

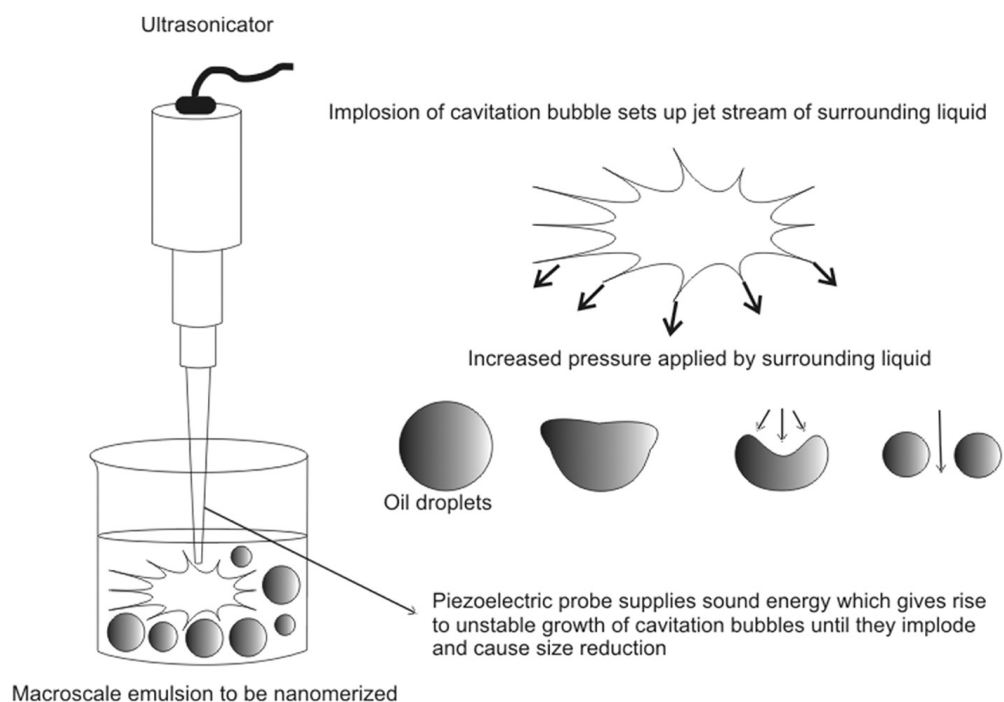


Figura 3.7: *La sonificazione* [12].

### 3.2.4 Altri metodi

L'emulsificazione a membrana (Figura 3.8) prevede l'uso di una membrana dotata di fori microscopici attraverso cui la fase dispersa è costretta a passare. All'uscita si formano piccole gocce che vengono poi trasportate via dalla fase continua dotata di flusso parallelo rispetto alla membrana [8].



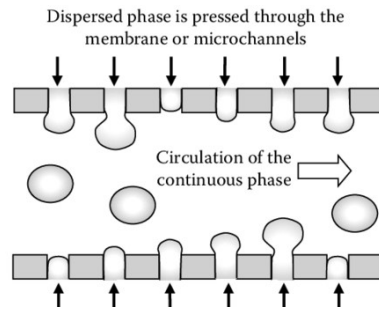


Figura 3.8: Metodo di emulsificazione a membrana [18].

Il metodo a scoppio di bolle (Figura 3.9) prevede l'insufflazione di bolle di gas in una fase acquosa contenente tensioattivo. Una volta raggiunta l'interfaccia di fase, l'olio drena lentamente dalla bolla fino alla sua rottura. A questo punto si forma una fossetta all'interfaccia tra acqua ed aria che nuclea e genera piccole gocce di olio nella fase acquosa [11].

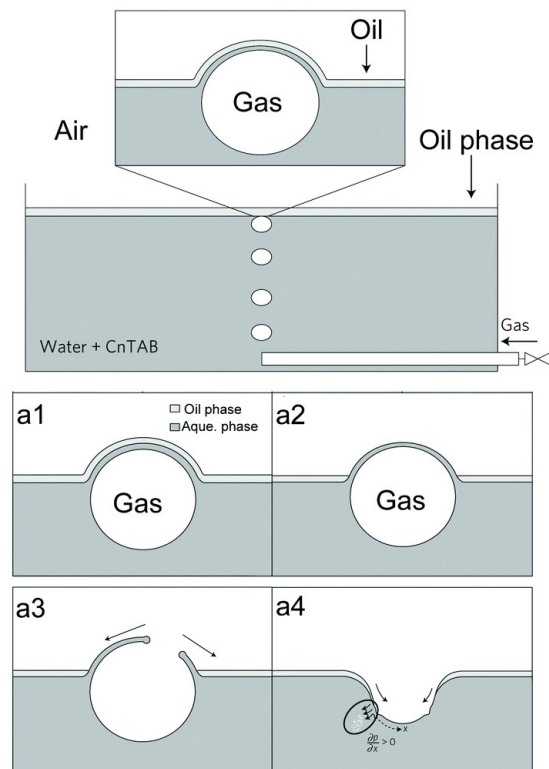


Figura 3.9: Metodo a scoppio di bolle. La bolla raggiunge l'interfaccia (a1), l'olio drena (a2), avviene la rottura della bolla (a3) e si nucleano piccole gocce di olio all'interfaccia tra acqua ed aria (a4) [11].

Il metodo di maturazione evaporativa prevede la formazione di nanoemulsioni di olio in acqua utilizzando oli ad alta viscosità. Inizialmente si ha la formazione di un'emulsione con un omogeneizzatore, nelle gocce è presente una miscela di oli volatili e non volatili. Aumentando la temperatura la componente volatile evapora e le gocce diminuiscono la loro dimensione diventando ricche della componente ad alto peso molecolare.

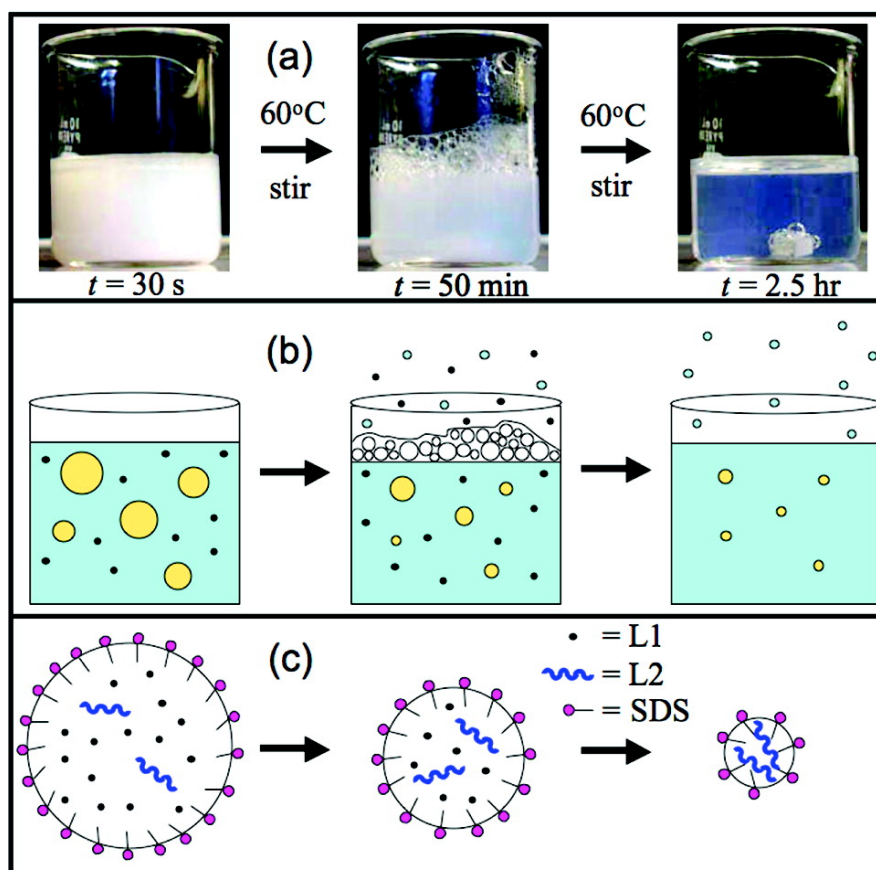


Figura 3.10: Metodo di maturazione evaporativa: evoluzione della nanoemulsione durante l'evaporazione (a, b) ed evoluzione della goccia (c) con solvente L1 e olio non volatile L2 [19]

### 3.2.5 Omogeneizzazione con rotore statore

I miscelatori rotore statore (Figura 3.11) sono costituiti da un rotore, a due o più pale, alloggiato concentricamente all'interno di uno statore, che presenta fessure verticali o oblique (delle dimensioni di  $100\text{-}3000\ \mu\text{m}$ ) attorno alla parete. Il rotore girando ( $3000\text{-}11000\text{ rpm}$ ) genera un vuoto che fa muovere il liquido

creando circolazione. Ad alte velocità di rotazione il flusso presente nello spazio compreso tra i due dispositivi è turbolento e contiene vortici di diverse dimensioni, che portano alti sforzi di taglio che rompono le gocce. Le dimensioni di goccia diminuiscono con l'aumentare dell'intensità del processo e con la sua durata. I processi possono essere in continuo o discontinuo e le prestazioni sono correlate al numero di Reynolds  $Re$  (Equazione 3.4) e al numero di potenza  $Po$  (Equazione 3.5), che dipendono dalla dimensione caratteristica, per la quale si utilizza il diametro del rotore  $D$ , dalla velocità di rotazione  $N$ , dalla densità del liquido  $\rho$  e rispettivamente dalla viscosità apparente  $\mu_a$  e dalla potenza assorbita dal rotore  $P$ .

$$Re = \frac{ND^2\rho}{\mu_a} \quad (3.4)$$

$$Po = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (3.5)$$

Le curve di potenza (Figura 3.12) per il regime di flusso laminare presentano un numero di potenza  $Po$  inversamente proporzionale al numero di Reynolds  $Re$  e sono rappresentate da rette che presentano un coefficiente angolare pari ad  $\frac{1}{Re}$ . Quando si ha regime turbolento ( $Re > 10^4$ ) invece le curve di potenza sono costanti e il valore del numero di potenza varia da 1 a 3 a seconda della geometria del rotore statore. Il numero di potenza per il regime turbolento è controllato dall'urto del fluido sulle superfici delle fessure dello statore o dalla turbolenza creata dai getti che emergono dalle fessure dello statore [20].

Affinché si produca una nanoemulsione con rotore statore è necessario ottenere una velocità di taglio  $\dot{\gamma}$  dell'ordine di  $10^8 s^{-1}$  [21]. Questa è calcolata (Equazione 3.6) come il rapporto tra la velocità del rotore  $v_{tip}$  e la larghezza  $\delta$  dello spazio presente tra rotore e statore [22].

$$\dot{\gamma} = \frac{v_{tip}}{\delta} \quad (3.6)$$

La velocità del rotore  $v_{tip}$  è ottenuta attraverso l'equazione (3.7) dove  $D$  indica il diametro dello statore e  $N$  la frequenza di rotazione [22].

$$v_{tip} = \pi DN \quad (3.7)$$

Gli omogeneizzatori con rotore statore sono facili da installare e operare, necessitano di bassi costi d'investimento, sono compatibili con sistemi viscosi e permettono la preparazioni di grandi volumi, per questi motivi sono molto utilizzati in molte applicazioni. [17, 23].

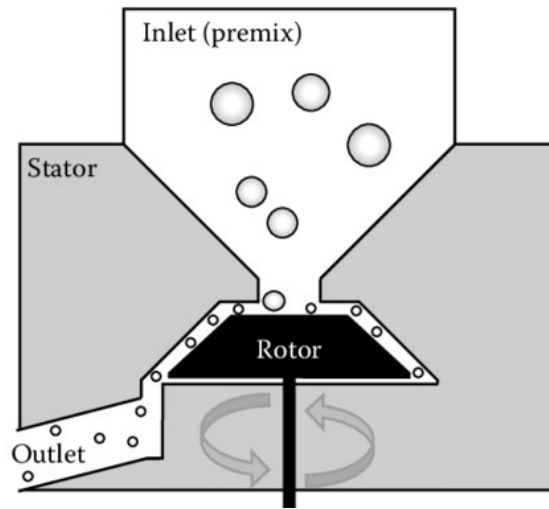


Figura 3.11: Omogeneizzazione con rotore statore [18]

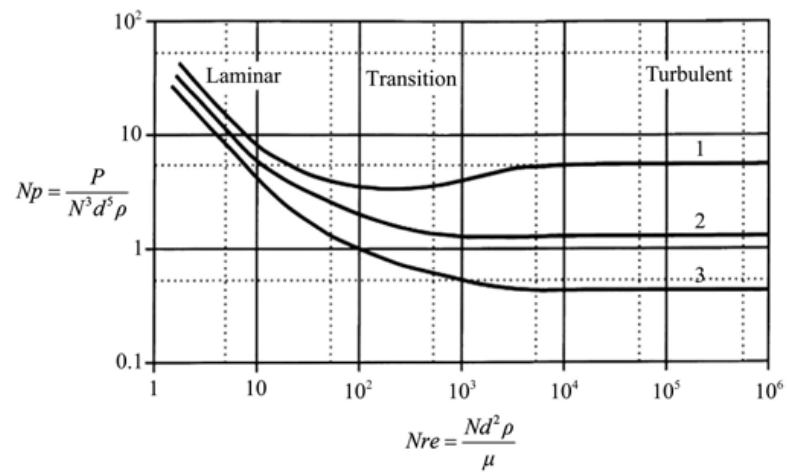


Figura 3.12: Curve di potenza [24]

# Capitolo 4

## I modelli matematici

### 4.1 Le basi teoriche

L'emulsificazione può essere descritta come la combinazione di due fasi: la frammentazione delle gocce e la loro coalescenza. Il processo industriale è progettato per favorire la prima e ridurre la seconda, per ottenere gocce più piccole con una distribuzione stretta di dimensioni con bassi apporti di energia e bassi tempi di processo [25]. Per alte concentrazioni di tensioattivo e per sistemi diluiti, il contributo della coalescenza è trascurabile, perché impedita, e la probabilità che si abbia uno scontro tra le gocce è molto basso. Quindi è il processo di frattura delle gocce che determina principalmente l'evoluzione della distribuzione delle dimensioni [26]. Molti studi si concentrano su gli effetti della frammentazione, che nelle emulsioni è spesso classificata in tre tipi di meccanismi: 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, e nel caso di flusso laminare si ha un meccanismo di taglio laminare viscoso [25]. I modelli sviluppati si basano sulla teoria di rottura delle gocce che assume una turbolenza isotropica omogenea (numero di Reynolds alto e scala di lunghezza considerata piccola), sviluppata da Kolmogorov [27].

Questa teoria si basa sul bilanciamento tra le forze distruttive e quelle di resistenza alla distruzione della goccia. Se la forza che agisce sulla superficie della goccia è dovuta alla variazione di pressione del flusso turbolento, la forza distruttiva per unità di superficie  $\tau_c$  è data dall'equazione (4.1), dove  $\rho_c$  è la densità della

fase continua e  $\overline{(\Delta U_d)^2}$  è la media temporale della differenza di velocità quadratica sulla superficie della goccia di diametro  $d$ .

$$\tau_c = \rho_c \overline{(\Delta U_d)^2} \quad (4.1)$$

Se la forza distruttiva è dovuta a gradienti di velocità medi piuttosto che a variazioni di pressioni turbolente si ha l'equazione (4.2), dove  $\mu_c$  è la viscosità dinamica della fase continua mentre  $U'$  è il gradiente della velocità media valutato sulla superficie della goccia.

$$\tau_c = \mu_c U' \quad (4.2)$$

Invece le forze interfacciali e quelle viscosive agiscono per mantenere compatta la forma della goccia, l'equazione (4.3) è espressione della forza resistiva per unità di area  $\tau_s$  che dipende dalla tensione interfacciale  $\gamma$  e dal diametro di goccia  $d$ .

$$\tau_s \propto \frac{\gamma}{d} \quad (4.3)$$

La viscosità della fase dispersa  $\mu_d$  fornisce una forza resistiva per unità di area  $\tau_v$  (Equazione 4.4), che dipende anche dal termine  $\left(\frac{\tau_c}{\rho_d}\right)^{\frac{1}{2}}$  che indica la velocità caratteristica all'interno della goccia come determinata dal bilancio di energia cinetica sulla superficie della goccia stessa.

$$\tau_v \propto \left(\frac{\mu_d}{d}\right) \left(\frac{\tau_c}{\rho_d}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Da queste equazioni si nota che la forza distruttiva dipende dal diametro della goccia e che le forze di coesione diminuiscono con l'aumentare del diametro, questo porta alla conclusione che esiste un diametro stabile massimo di goccia  $d_{max}$ . Nelle gocce che presentano un diametro  $d > d_{max}$  le forze di coesione sono insufficienti ad evitare la rottura delle gocce, se invece il diametro  $d < d_{max}$  allora le forze idrodinamiche non sono sufficienti a causare la rottura delle gocce. Questa dimensione stabile massima di goccia  $d_{max}$  può essere definita come il diametro per il quale le forze distruttive e quelle di coesione si bilanciano (Equazione 4.5) [10, 28].

$$\tau_c(d_{max}) = \tau_s(d_{max}) + \tau_v(d_{max}) \quad (4.5)$$

Il flusso turbolento è costituito da uno spettro di vortici di diverse dimensioni. Il meccanismo di rottura delle gocce dipende dal rapporto tra la dimensione della goccia e la dimensione dei più piccoli vortici presenti nel flusso. La dimensione di

questi vortici è data dalla scala di Kolmogorov (Equazione 4.6) che dipende dalla viscosità della fase continua  $\mu_c$ , dalla sua densità  $\rho_c$  e dalla velocità di dissipazione dell'energia per unità di massa  $\epsilon$  che caratterizza le condizioni idrodinamiche durante le quali avviene l'emulsificazione [26]. Questa relazione è approssimativa in quanto deriva da ragionamenti su valori medi, infatti nella realtà la turbolenza varia nello spazio e nel tempo, quindi la scala di Kolmogorov non è una costante.

$$\lambda_k \approx \epsilon^{-\frac{1}{4}} \mu_c^{\frac{3}{4}} \rho_c^{-\frac{3}{4}} \quad (4.6)$$

Si ha una varietà di dimensioni di vortici, più piccoli sono più alto il loro gradiente di velocità, fino a diventare così alto che i vortici dissipano la loro energia cinetica in calore [27]. Bisogna distinguere i meccanismi di rottura al variare della dimensione delle gocce rispetto alla scala di lunghezza di Kolmogorov  $\lambda_k$ , che è considerata il limite per cui gli sforzi inerziali e viscosi applicati sulla goccia si eguagliano. Un rotore statore può produrre gocce dell'ordine di  $\lambda_k$  o più piccole per cui le interazioni viscosi diventano importanti, quindi è difficile identificare chiaramente i meccanismi di frattura e capire se avvengono contemporaneamente o in sequenza [29].

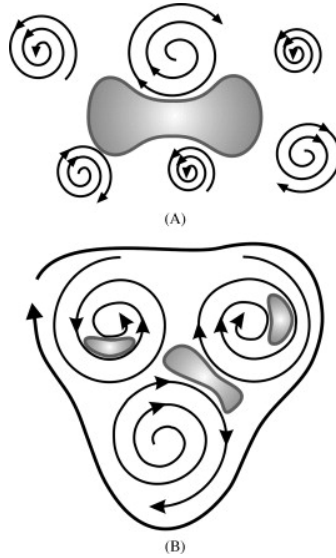


Figura 4.1: *Rappresentazione schematica dei due regimi di emulsificazione nel flusso turbolento. (A) Regime turbolento inerziale, le gocce sono più grandi dei vortici turbolenti più piccoli e la deformazione avviene per l'azione della variazione di pressione idrodinamica. (B) Regime turbolento viscoso, le gocce sono più piccole dei vortici e quindi si deformano per gli sforzi viscosi presenti all'interno e tra i diversi vortici [26].*

I due principali regimi che si possono distinguere sono il regime turbolento inerziale (Figura 4.1 (A)) e quello turbolento viscoso (Figura 4.1 (B)). Nel primo 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 (dovute all'irregolare velocità del fluido) della fase continua che agisce sulla superficie della goccia inducendo la frattura, 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 [26, 17]. 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 [17, 30]. La transizione da un regime all'altro può essere compiuta aumentando moderatamente la viscosità della fase acquosa e/o aumentando la frazione di volume della fase olio ( $\Phi > 0.6$ ) [26].

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 4.7), queste due grandezze sono proporzionali tra di loro [25]. 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 [29].

$$d_{3,2} = \frac{\sum_i N_i d_i^3}{\sum_i N_i d_i^2} \quad (4.7)$$

La relazione proporzionale tra il diametro di Sauter  $d_{3,2}$  e il diametro stabile massimo di goccia  $d_{max}$  non è definito con precisione nella letteratura. Rueger e Calabrese [31] affrontano il problema in modo sperimentale nel loro studio sulla dispersione di acqua in olio in un emulsionatore rotore statore. I valori sperimentali ottenuti per  $d_{3,2}$  di un olio minerale ad uso alimentare, sono stati plottati (Figura 4.2) insieme a  $d_{max}$  ed attraverso una regressione lineare si è ottenuta la seguente correlazione (Equazione 4.8).

$$d_{3,2} = 0.46d_{max} \quad (4.8)$$



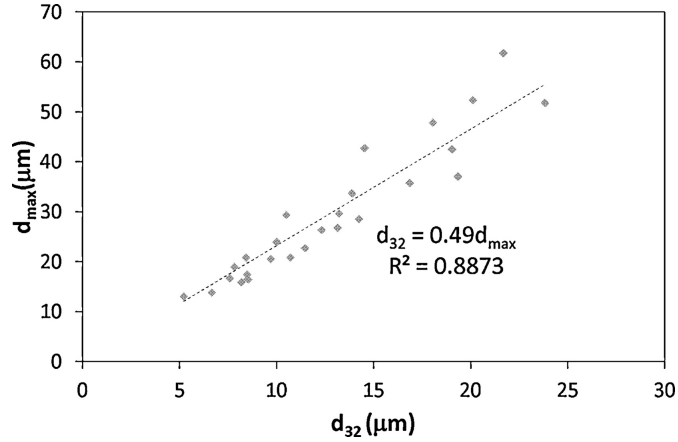


Figura 4.2: Relazione tra  $d_{3,2}$  e  $d_{max}$ .

## 4.2 I modelli proposti in letteratura

In sistemi in cui le dimensioni di goccia sono maggiori della scala di Kolmogorov  $\lambda_k$  con viscosità della fase dispersa  $\mu_d$  bassa (vicina a quella della fase acquosa,  $\frac{\mu_d}{\mu_c} \approx 1$ ) 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  $\gamma$ , la densità della fase continua  $\rho_c$  e la velocità di dissipazione dell'energia cinetica  $\epsilon$  (Equazione 4.9) con  $A_1$  costante di proporzionalità [29, 26, 30].

$$d_{3,2} = A_1 \gamma^{\frac{3}{5}} \rho_c^{-\frac{3}{5}} \epsilon^{-\frac{2}{5}} \quad (4.9)$$

Dove la dissipazione dell'energia cinetica  $\epsilon$  (Equazione 4.10) si calcola moltiplicando una costante numerica  $b_1$ , che varia da 1 a 70 in funzione della geometria del rotore statore, per la velocità angolare  $N$  ed il diametro del rotore  $D$  [30].

$$\epsilon = b_1 N^3 D^2 \quad (4.10)$$

E' stata anche sviluppata una correlazione meccanica che definisce la dimensione di goccia utilizzando il numero di Weber (Equazione 4.11), che rappresenta il rapporto tra la forza inerziale che agisce sulla superficie della goccia e la forza interfacciale che le si oppone. Questo numero adimensionale dipende dalla densità della fase continua  $\rho_c$ , dalla velocità  $N$ , dal diametro del rotore  $D$  e dalla tensione interfacciale  $\gamma$  [10, 31].

$$We = \frac{\rho_c N^2 D^3}{\gamma} \quad (4.11)$$

Quindi dalle equazioni (4.9) e (4.11) si ottiene una nuova relazione (Equazione 4.12) per le dimensioni di goccia in un flusso turbolento inerziale [10, 31].

$$\frac{d_{3,2}}{D} \sim We^{-\frac{3}{5}} \quad (4.12)$$

Per gocce di dimensioni maggiori alla scala di Kolmogorov è stata proposta un'ulteriore formulazione (Equazione 4.13) che quantifica l'effetto della frazione di volume della fase dispersa  $\phi$  sulla dimensione di goccia, che porta ad uno smorzamento della turbolenza. Nell'equazione compaiono le costanti  $C_1$ , che dipende dal sistema considerato e  $b$  che ha un range di valori da 1 a 10 [31, 29].

$$\frac{d_{3,2}}{D} = C_1(1 + b\phi)We^{-\frac{3}{5}} \quad (4.13)$$

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 4.14) in cui compare la densità della fase dispersa  $\rho_d$  e la sua viscosità  $\mu_d$  [29].

$$d_{3,2} = (\rho_c \rho_d)^{-\frac{3}{8}} \mu_d^{\frac{3}{4}} \epsilon^{-\frac{1}{4}} \quad (4.14)$$

L'effetto dello sforzo viscoso, che diventa importante in sistemi con alta viscosità della fase dispersa, viene affrontato con due diversi approcci in letteratura. Nel primo si ottiene un'espressione per il diametro medio di Sauter (Equazione 4.15) includendo un termine di resistenza viscosa all'equazione (4.9). Questa relazione è stata derivata considerando simile la densità delle due fasi e descrive bene le dimensioni ottenute per una vasta gamma di viscosità della fase dispersa ( $3 \leq \mu_d < 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ) e di tensioni interfacciali ( $5 \leq \gamma \leq 28 \text{ mN/m}$ ). Inoltre Compaiono delle costanti per cui, nel caso di emulsificazione in regime inerziale, sono stati proposti i seguenti valori  $A_2 \approx 1.0$  e  $A_3 \approx 0.35$  [29, 26, 30]

$$d_{3,2} = A_2 \left( 1 + \frac{A_3 \mu_d \epsilon^{\frac{1}{3}} d_{3,2}^{\frac{1}{3}}}{\gamma} \right) \gamma^{\frac{3}{5}} \rho^{-\frac{3}{5}} \epsilon^{-\frac{3}{5}} \quad (4.15)$$

Nel secondo approccio invece si considera la differenza di densità di massa delle due fasi, introducendo il numero di Weber (Equazione 4.11) e il gruppo di viscosità  $Vi$  (Equazione 4.16), si ottiene un'espressione (Equazione 4.17) in cui compaiono anche le costanti  $C_2$  e  $C_3$  [29, 26].

$$Vi = \left[ \left( \frac{\rho_c}{\rho_d} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_d N D \right] / \gamma \quad (4.16)$$

$$\frac{d_{3,2}}{D} = C_2 We^{-\frac{3}{5}} \left[ 1 + C_3 Vi \left( \frac{d_{3,2}}{D} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{\frac{3}{5}} \quad (4.17)$$

Se le dimensioni di goccia sono minori della scala di Kolmogorov, ma non tanto più piccole, gli effetti inerziali non possono essere trascurati. Si ha così una nuova relazione (Equazione 4.18) tra la dimensione di goccia e le caratteristiche del sistema, che tiene conto della rottura sia per effetti inerziali che viscosi [31, 29, 10].

$$d_{3,2} = A_3 \gamma^{\frac{1}{3}} \rho_c^{-\frac{2}{3}} \mu_c^{\frac{1}{3}} \epsilon^{-\frac{1}{3}} \quad (4.18)$$

Questa espressione (Equazione 4.18) può essere semplificata (Equazione 4.19) utilizzando il numero di Weber (Equazione 4.11) ed il numero di Reynolds (Equazione 3.4) calcolato usando la densità  $\rho_c$  e la viscosità  $\mu_c$  della fase continua [10, 31].

$$\frac{d_{3,2}}{D} \sim (WeRe)^{-\frac{1}{3}} \quad (4.19)$$

Un'ulteriore formulazione (Equazione 4.20) è stata sviluppata per dimensioni di goccia più piccole della scala Kolmogorov per cui la rottura è ancora governata da sforzi inerziali [10].

$$d_{3,2} = A_4 \gamma^{\frac{1}{7}} \rho_c^{-\frac{5}{7}} \mu_c^{\frac{4}{7}} \epsilon^{-\frac{2}{7}} \quad (4.20)$$

In questo caso sostituendo il numero di Weber ed il numero di Reynolds si ottiene la seguente espressione (Equazione 4.21) [10, 31].

$$\frac{d_{3,2}}{D} \sim We^{-\frac{1}{7}} Re^{-\frac{4}{7}} \quad (4.21)$$

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 4.22) per il calcolo del diametro medio di Sauter che, a differenza dell'espressione per il regime turbolento inerziale (Equazione 4.9), tiene conto della viscosità della fase continua. E' inoltre presente una costante  $A_5$  che dipende dal rapporto di viscosità ( $\mu_d/\mu_c$ ) [10, 17, 26, 30, 29].

$$d_{3,2} = A_5 \epsilon^{-\frac{1}{2}} \mu_c^{-\frac{1}{2}} \rho_c^{-\frac{1}{2}} \gamma \quad (4.22)$$

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 [17]. Se semplifichiamo questa relazione (Equazione 4.22) utilizzando il numero di Weber ed il numero di Reynolds si ottiene un'ulteriore espressione (Equazione 4.23) [31, 10].

$$\frac{d_{3,2}}{D} \sim We^{-1} Re^{-\frac{1}{2}} \quad (4.23)$$

Le correlazioni di dimensione di goccia possono essere basate anche su equazioni empiriche, il diametro medio di Sauter può essere ridotto aumentando la quantità di energia fornita durante il processo di emulsificazione, purché ci sia tensioattivo sufficiente per coprire la nuova interfaccia e prevenire la coalescenza. L'efficienza della distruzione delle gocce può essere indicata in funzione della densità di energia  $E_v$ , ovvero l'energia specifica di volume, che dipende dalla potenza  $P$  e dalla portata volumetrica  $Q$ . Quindi la dimensione di goccia può essere correlata alla densità di energia, che descrive l'effetto dei parametri di processo applicati su un certo volume di emulsione e che tiene conto del tempo di residenza e della presunta assenza di coalescenza. Nella nuova espressione proposta (Equazione 4.24) compare una costante  $b$ , il cui valore è circa -0.4 quando la turbolenza è un fattore importante per la rottura delle gocce. In un emulsionatore rotore statore si hanno valori di  $b \approx -0.35$  per forze inerziali turbolente e di  $b \approx -0.75$  per forze di taglio turbolente [32, 29, 33].

$$d_{3,2} \sim E_v^b \sim \left(\frac{P}{Q}\right)^b \quad (4.24)$$

### 4.3 Le principali dipendenze della dimensione di goccia dai parametri di processo

I principali parametri di processo, che hanno effetti sulla dimensione delle gocce in un'emulsificazione in regime turbolento, sono: la velocità di dissipazione dell'energia  $\epsilon$ , la tensione interfacciale  $\gamma$ , la viscosità della fase olio  $\mu_d$ , la viscosità della fase acquosa  $\mu_c$  e la frazione di volume della fase olio  $\phi$ . Per le emulsioni preparate in regime turbolento inerziale, la dimensione delle gocce aumenta con l'aumentare della viscosità  $\mu_d$  e della tensione interfacciale  $\gamma$  e con il diminuire di  $\epsilon$ . La distribuzione delle dimensioni di goccia invece non dipende significativamente da  $\gamma$  e da  $\epsilon$ , ma aumenta con la viscosità della fase olio  $\mu_d$ . Mentre per questo regime la viscosità della fase continua  $\mu_c$  e la frazione di volume  $\phi$  influenzano poco

le dimensioni delle gocce, nel regime turbolento viscoso la dimensione di goccia diminuisce velocemente all'aumentare di questi due parametri, che si aggiungono agli effetti di  $\epsilon$ ,  $\gamma$  e  $\mu_d$  descritti per il regime inerziale [26].

Le gocce vengono ridotte alle dimensioni volute dagli sforzi di taglio locale che dipendono dalla velocità di dissipazione dell'energia. Il vantaggio dell'emulsionatore rotore statore è che la maggior parte dell'energia utilizzata aumenta lo sforzo di taglio massimo locale che porta quindi ad avere dimensioni di goccia minori [31].

L'aumento della velocità del rotore aumenta la quantità di energia usata, come descritto dall'equazione (4.10) la velocità di dissipazione dell'energia dipende da  $N^3$ , quindi per velocità maggiori si ha un'ulteriore diminuzione delle dimensioni delle gocce. Però, da risultati sperimentali, si nota che questa dipendenza diminuisce molto quando la frazione di volume della fase dispersa  $\phi$  è alta ( $\phi \geq 0.80$ ). Inoltre la bassa dipendenza della dimensione di goccia dalla portata rende possibile una maggiore efficienza degli omogeneizzatori rotore statore quando si utilizzano in sistemi in continuo operando alla massima portata possibile [29, 30].

Un altro parametro che risulta diminuire la grandezza delle gocce da risultati sperimentali, è il tempo di processo dell'emulsione. Si è notato come ci sia un periodo di transizione, durante il quale la goccia si riduce in modo evidente, seguito da un periodo di equilibrio durante il quale si arriva ad un andamento costante. Il periodo di transizione è predominante per basse intensità di omogeneizzazione e si restringe aumentando le rotazioni per minuto. Inoltre la dimensione di goccia in equilibrio diminuisce con l'aumento di intensità del processo. Questo comportamento è spiegato dal fatto che, per rompere la fase dispersa in gocce, sono necessari vortici turbolenti la cui dimensione diminuisce con l'aumentare dell'intensità di omogeneizzazione fino ad un valore critico per cui l'energia dei vortici viene persa in calore per la dissipazione viscosa. Esiste quindi un valore massimo di velocità di rotazione oltre il quale non si formano più vortici turbolenti in grado di frammentare le gocce [23].

La presenza di una fase continua più viscosa restringe il periodo di transizione e diminuisce la dimensione di goccia all'equilibrio, infatti la coalescenza è ridotta perché il tempo di drenaggio tra le gocce è prolungato. Le osservazioni sperimentali mostrano anche la tendenza ad avere dimensioni minori diminuendo la viscosità della fase dispersa, con effetti però minori rispetto alla variazione di viscosità della fase continua. Intuitivamente si può dedurre che disperdere una soluzione più vi-

scosa richieda una maggiore potenza. Lo sforzo di taglio aumenta con la viscosità della fase continua, portando alla formazione di gocce più piccole, mentre la forza viscoelastica della fase dispersa, che aumenta con la viscosità, è una delle forze che si oppone alla frammentazione delle gocce risultando in dimensioni maggiori. Quindi una diminuzione del rapporto di viscosità ( $\mu_d/\mu_c$ ) ha come risultato una diminuzione delle dimensioni [23, 33, 29].

La frazione di volume della fase dispersa non ha un impatto significativo sulle dimensioni di goccia per valori di  $\phi < 0.4$  per sistemi in cui la presenza di tensioattivo in eccesso evita la coalescenza. Per emulsioni semiconcentrate e valori  $0.4 < \phi < 0.8$ , si nota una diminuzione della dimensione di goccia e della distribuzione delle dimensioni con l'aumento della frazione di volume, con effetti maggiori per oli più viscosi. Questo supporta l'ipotesi che per questi valori di  $\phi$  si abbia la transizione tra il regime turbolento inerziale a quello viscoso. Infine per valori di  $\phi \geq 0.8$  si ha una bassa dipendenza dalla frazione di volume, la dimensione e la distribuzione delle dimensioni di goccia sono principalmente legate alla viscosità  $\mu_c$  [29, 30, 26].

# Capitolo 5

## Conclusioni

Sono state definite e classificate le principali tipologie di emulsioni, sia in base alla relativa distribuzione spaziale delle sue fasi che in base alle dimensioni di goccia della fase dispersa. E' stato affrontato il ruolo del tensioattivo e l'importanza della sua scelta in quanto, diminuendo la tensione interfacciale, rende possibile la formazione di nuove gocce e crea un film protettivo su di esse stabilizzando l'emulsione nel tempo. E' stata discussa la stabilità fisica, chimica e microbiologica dell'emulsione per poi approfondire la differenza tra stabilità termodinamica e stabilità cinetica, che distingue le microemulsioni dalle nanoemulsioni, analizzandone l'energia libera di formazione. A causa del loro grande utilizzo in medicina, nella cosmoceutica e nell'industria alimentare, sono state analizzate le principali proprietà delle nanoemulsioni. Per queste sono state presentate le diverse tecniche di produzione. Nei metodi a bassa energia si sfruttano l'energia chimica dei costituenti dell'emulsione e le proprietà intrinseche del sistema, per creare gocce di piccole dimensioni. Tra questi metodi troviamo l'emulsificazione spontanea, l'inversione di fase per composizione e temperatura e l'emulsificazione per condensazione. Nei metodi ad alta energia invece, si utilizzano dispositivi meccanici per rompere le gocce e generare gocce di dimensioni minori, si parla di omogeneizzazione ad alta pressione, microfluidizzazione, sonificazione e omogeneizzazione con rotore statore. Esistono inoltre metodi innovativi come l'emulsificazione a membrana, il metodo a scoppio di bolle e la maturazione evaporativa. Tra tutti questi metodi il più utilizzato ed interessante per la produzione industriale, sia in continuo che in discontinuo, è l'emulsionatore rotore statore. Tenuto conto di ciò, si è voluta approfondire la conoscenza del processo di fratturazione delle gocce nel rotore statore. I modelli sviluppati si basano sulla teoria di Kolmogorov e

sul bilanciamento delle forze che agiscono sulla superficie delle gocce. Da questa relazione si ricava la dimensione massima stabile delle gocce  $d_{max}$ , definita come il diametro per cui le forze distruttive e di coesione si bilanciano. Nel flusso turbolento il meccanismo di rottura dipende dal rapporto tra la dimensione della goccia e la dimensione dei più piccoli vortici presenti nel flusso che determinano il tipo di regime, turbolento inerziale o turbolento viscoso. I diversi modelli proposti in letteratura si distinguono proprio sulla base delle dimensioni e del tipo di regime, che dipende anche dalla viscosità della fase dispersa, dalla sua frazione di volume e da altre condizioni di processo. Questi modelli propongono delle formulazioni per il calcolo del diametro medio di Sauter  $d_{3,2}$  in funzione delle caratteristiche del sistema. La relazione presente tra  $d_{max}$  e  $d_{3,2}$  non è ben chiara, ma è una relazione proporzionale che può essere ricavata sperimentalmente. Questo aspetto, insieme ad un'indagine delle condizioni per instaurare i diversi regimi al variare dei parametri di processo, sarà al centro di una ricerca futura. Verranno sperimentati in laboratorio diversi sistemi olio in acqua per formare emulsioni con un rotore statore e verrà valutata la validità dei diversi modelli qui presentati.



# Bibliografia

- [1] D.J. McClements. *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques, Third Edition*. Taylor & Francis Group, 2016.
- [2] S.M. Jafari and D.J. McClements. *Nanoemulsions Formulation, Applications, and Characterization*. Academic Press, 2018.
- [3] 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.
- [4] T.G. Mason, J.N. Wilking, K. Meleson, C.B. Chang, and S.M. Graves. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(41):R635–R666, sep 2006.
- [5] R.A. Wahab N.H.C. Marzuki and M. Abdul-Hamid. An overview of nanoemulsion: concepts of development and cosmeceutical applications. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 33(1):779–797, 2019.
- [6] J.B. Aswathanarayan and R.R. Vittal. Nanoemulsions and their potential applications in food industry. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 3:95, 2019.
- [7] E. Santini F.Ravera, K. Dziza, L. Cristofolini, and L. Liggieri. Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 288:102344, 2021.
- [8] H. Schubert and R. Engel. Product and formulation engineering of emulsions. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(9):1137 – 1143, 2004. In Honour of Professor Alvin W. Nienow.

- [9] D.J. McClements. Nanoemulsions versus microemulsions: Terminology, differences, and similarities. *Soft Matter*, 8:1719–1729, 01 2012.
- [10] N. Thapar. *Liquid-liquid dispersions from in-line rotor-stator mixers*. PhD thesis, Cranfield University, 07 2004.
- [11] A. Gupta, H.B. Eral, T.A. Hatton, and P.S. Doyle. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter*, 12:2826–2841, 2016.
- [12] Y. Singh, J.G. Meher, K. Raval, F.A. Khan, M. Chaurasia, N.K. Jain, and M.K. Chourasia. Nanoemulsion: Concepts, development and applications in drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 252:28 – 49, 2017.
- [13] A. Naseema, L. Kovooru, A.K. Behera, K.P. Pramodh Kumar, and P. Srivastava. A critical review of synthesis procedures, applications and future potential of nanoemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 287:102318, 2021.
- [14] M. Safaya and Y.C. Rotliwala. Nanoemulsions: A review on low energy formulation methods, characterization, applications and optimization technique. *Materials Today: Proceedings*, 27:454 – 459, 2020. First International Conference on Recent Advances in Materials and Manufacturing 2019.
- [15] J. Esquena T. Tadros, P. Izquierdo and C. Solans. Formation and stability of nano-emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109:303 – 318, 2004. *Emulsions, From Fundamentals to Practical Applications*.
- [16] D.J. McClements. Advances in edible nanoemulsions: Digestion, bioavailability, and potential toxicity. *Progress in Lipid Research*, 81:101081, 2021.
- [17] D. Gazolu-Rusanova, I. Lesov, S. Tcholakova, N. Denkov, and B. Ahtchi. Food grade nanoemulsions preparation by rotor-stator homogenization. *Food Hydrocolloids*, 102:105579, 2020.
- [18] M. Rayner. *Scales and Forces in Emulsification*, pages 3–32. 04 2015.
- [19] M.M. Fryd and T.G. Mason. Time-dependent nanoemulsion droplet size reduction by evaporative ripening. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(23):3349–3353, 2010.

- [20] A.T. Utomo, M. Baker, and A.W. Pacek. Flow pattern, periodicity and energy dissipation in a batch rotor–stator mixer. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(12):1397 – 1409, 2008. International Symposium on Mixing in Industrial Processes (ISMIP-VI).
- [21] P. Scholz and C.M. Keck. Nanoemulsions produced by rotor–stator high speed stirring. *International Journal of Pharmaceutics*, 482(1):110 – 117, 2015. Particulate Systems in Nanomedicine.
- [22] U. El-Jaby, M. Cunningham, and T.F.L. McKenna. Comparison of emulsification devices for the production of miniemulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(22):10147–10151, 2009.
- [23] Y.F. Maa and C. Hsu. Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. *Journal of Controlled Release*, 38(2):219 – 228, 1996.
- [24] I. Torotwa, C. Okinda, Dr-M.S. Memon, and C. Ji. Comparative analysis of effects of different agitation impeller designs in maintaining nutrients homogeneity in fertigation tanks. *International Agricultural Engineering Journal*, 27:92–102, 06 2018.
- [25] A. Håkansson, M. Askaner, and F. Innings. Extent and mechanism of coalescence in rotor-stator mixer food-emulsion emulsification. *Journal of Food Engineering*, 175:127 – 135, 2016.
- [26] N. Vankova, S. Tcholakova, N.D. Denkov, I.B. Ivanov, V.D. Vulchev, and T. Danner. Emulsification in turbulent flow: 1. mean and maximum drop diameters in inertial and viscous regimes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 312(2):363 – 380, 2007.
- [27] P. Walstra. Principles of emulsion formation. *Chemical Engineering Science*, 48(2):333 – 349, 1993.
- [28] R.V.Calabrese. Analysis of dilute liquid-liquid dispersions: Physical considerations, discriminating among mechanisms and modelling approaches. *FMP Report 054, BHRG Limited, Cranfield*, 1992.
- [29] S. Hall, M. Cooke, A. El-Hamouz, and A.J. Kowalski. Droplet break-up by in-line silverson rotor–stator mixer. *Chemical Engineering Science*, 66(10):2068 – 2079, 2011.

- [30] S. Tcholakova, I. Lesov, K. Golemanov, N.D. Denkov, S. Judat, R. Engel, and T. Danner. Efficient emulsification of viscous oils at high drop volume fraction. *Langmuir*, 27(24):14783–14796, 2011. PMID: 22054022.
- [31] P.E. Rueger and R.V. Calabrese. Dispersion of water into oil in a rotor–stator mixer. part 1: Drop breakup in dilute systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(11):2122 – 2133, 2013. Mixing.
- [32] J. Zhang, S. Xu, and W. Li. High shear mixers: A review of typical applications and studies on power draw, flow pattern, energy dissipation and transfer properties. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 57-58:25 – 41, 2012.
- [33] S. M. Jafari, E. Assadpoor, Y. He, and B. Bhandari. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food Hydrocolloids*, 22(7):1191 – 1202, 2008.