

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
CAMPUS DI CESENA
SCUOLA DI AGRARIA E MEDICINA VETERINARIA
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE E TECNOLOGIE
ALIMENTARI

TITOLO DELLA RELAZIONE FINALE

**EFFETTO DI DIFFERENTI CONDIZIONI DI
FORMULAZIONE, CONSERVAZIONE E
SOMMINISTRAZIONE SULLE
CARATTERISTICHE REOLOGICHE DI CREME
ALIMENTARI**

Tesi in

Analisi Fisiche e Reologiche degli Alimenti
Qualità e Formulazione degli Alimenti (C.I.)

Relatore:
Dott. Pietro Rocculi

Presentata da:
Chengcheng Hu

Correlatore:
Dott.ssa Federica Balestra

Sessione II
Anno Accademico 2014/2015

INDICE

ABSTRACT	1
INTRODUZIONE	4
 PARTE GENERALE	
1 REOLOGIA	7
1.1 Texture	7
1.2 Fluidi newtoniani e non newtoniani	11
1.3 Viscosità	15
1.3.1 Viscosità dei diversi fluidi non newtoniani	18
1.3.2 Fattori che influenzano la viscosità.....	26
1.3.3 Dipendenza della viscosità dalla temperature	27
2 MICROSTRUTTURA	30
2.1 Chimica, nutrizione e stabilità	33
2.2 Fenomeni di trasporto	35
2.3 Caratteristiche di texture degli alimenti	38
2.4 Strutture ingegnerizzate	40
2.4.1 Incapsulamento	41
2.4.2 Strutturazione aria e acqua	41
2.4.3 Gastronomia molecolare	42
2.5 Quantificazione della struttura.....	42
3 VISCOSIMETRI O REOMETRI.....	44
3.1 I tipi di viscosimetri	44
3.2 Viscosimetri capillari	45
3.2.1 Viscosimetri capillari a caduta libera.....	46
3.3.2 Viscosimetri capillari a pressione variabile	47
3.2.3 Viscosimetri capillari ad estrusione	49
3.2.4 Viscosimetri capillari differenziali	50
3.2.5 Viscosimetri ad orifizio.....	51
3.2.6 Viscosimetro “MeltIndexer”	52

3.3	Viscosimetri a sfera cadente.....	53
3.3.1	Microviscosimetro portatile	54
3.3.2	Viscosimetro magnetico.....	54
3.4	Viscosimetri a rotazione	55
4	Back extrusion test	58
4.1	Principio di back extrusion test	59
5	CREME ALIMENTARI.....	62
5.1	Interazioni tra le particelle di una sospensione	63
5.1.1	Movimenti Browniani	63
5.1.2	Interazioni colloidali	63
5.1.3	Forze idrodinamiche	65
5.1.4	Forze di contatto	66
6	L'AMIDO	68
6.1	Struttura dell'amido	68
6.2	Struttura dei granuli	71
6.3	Funzioni e applicazioni dell'amido nell'industria alimentare	73
 PARTE SPERIMENTALE		
7	Materiali e metodi	78
7.1	Individuazione di metodi e parametri reologici empirico-imitativi per la caratterizzazione dei campioni	78
7.2	Studio dell'effetto di differenti quantità di addensante sulle caratteristiche reologiche di creme alimentari	78
7.3	Studio dell'effetto della conservazione in regime di refrigerazione (4°C) o surgelazione (-18°C) sulle caratteristiche reologiche di differenti creme alimentari	79
8	Risultati e discussione	82
8.1	Individuazione di metodi e parametri reologici empirico-imitativi per la caratterizzazione dei campioni	82
8.2	Studio dell'effetto di differenti quantità di addensante sulle caratteristiche reologiche di creme alimentari	86

8.3 Studio dell'effetto della conservazione in regime di refrigerazione (4°C) o surgelazione (-18°C) sulle caratteristiche reologiche di differenti creme alimentari.....	90
9 Conclusione	91
BIBLIOGRAFIA	93
DEDICA	97

ABSTRACT

Le proprietà reologiche di alimenti fluidi o semi-solidi risultano parametri chiave per il controllo qualità, la progettazione ed il controllo di processo, la conoscenza delle proprietà strutturali dei prodotti e la loro composizione. L'applicazione della reologia nell'industria alimentare ha riguardato finora essenzialmente il controllo dei prodotti finiti, anche se recentemente ne è stata riconosciuta l'importanza nella progettazione dei processi e dei materiali.

Inoltre una modifica delle caratteristiche fisiche e reologiche degli alimenti, come viscosità, consistenza, temperatura e omogeneità, può favorire la regolare risposta deglutitoria. Le mutate abitudini dei consumi, che vedono un consumatore sempre più attento ai trattamenti subiti dalle materie prime e sempre più esigente in termini di qualità percepita, hanno mutato il quadro tecnologico rendendo necessaria un'innovazione dell'intero comparto industriale. L'approccio scientifico relativo alle proprietà reologiche svolge un importante ruolo in termini di proprietà percepite dal consumatore.

Le proprietà reologiche degli alimenti cremosi a fini medici speciali, come quelli per l'alimentazione dei pazienti disfagici, sono influenzate dalla formulazione e dalle tecnologie di produzione. L'utilizzo di prodotti industrialmente modificati e preconfezionati comporta il vantaggio della standardizzazione dei prodotti, una texture ottimale ed il rispetto degli apporti nutrizionali previsti.

Il reometro rotazionale, che misura le proprietà reologiche dei fluidi in condizioni di sforzo e deformazione controllate, è uno strumento essenziale per la caratterizzazione delle proprietà reologiche fondamentali degli alimenti.

Tra quelli empirico-imitativi, per alimenti cremosi, il più interessante è

sicuramente il test di back extrusion. Questo metodo viene spesso utilizzato nell'industria alimentare.

Gli obiettivi di questa tesi, sono stati i seguenti:

- Individuazione di metodi e parametri reologici empirico-imitativi per la caratterizzazione di campioni di creme alimentari;
- Studio dell'effetto di differenti quantità di addensante sulle caratteristiche reologiche di creme alimentari;
- Studio dell'effetto della conservazione in regime di refrigerazione (4° C) o surgelazione (-18°C) sulle caratteristiche reologiche di differenti creme alimentari.

Questo al fine di approfondire la conoscenza di tali aspetti per ottimizzare le modalità di produzione e conservazione di differenti creme alimentari destinate all'alimentazione di pazienti disfagici.

Dai risultati ottenuti è emerso come tra i metodi ed i parametri empirico-imitativi considerati, quello che sembra essere risultato più idoneo per la determinazione rapida delle caratteristiche di viscosità dei campioni di creme alimentari analizzati è risultato il parametro coesività valutato con test di back extrusion.

Per la natura pseudo-plastica dei campioni analizzati, contrariamente a quanto indicato dal produttore, l'utilizzo del viscosimetro vibrazionale non è risultato essere ottimale, per l'instabilità della misura legata alla modifica più o meno importante della viscosità dei sistemi analizzati causata dall'azione delle onde sonore generate dal probe.

La caratterizzazione reologica delle creme con differenti contenuti di addensante ha permesso di creare delle cinetiche legate alla modifica delle caratteristiche reologiche empirico-imitative dei sistemi in funzione della quantità di addensate aggiunto. Correlando tali informazioni con il livello di accettazione dei prodotti da parte del paziente disfagico sarà possibile creare degli standard produttivi reologici per la preparazione di

prodotti idonei alla sua alimentazione.

Le differenti temperature di conservazione dei prodotti, in regime di refrigerazione o congelamento, sembrano non aver influenzato le caratteristiche reologiche delle creme analizzate.

Parole chiave:

Crema, disfagia, reometro rotazionale, viscosimetro vibrazionale, back extrusion.

INTRODUZIONE

Le proprietà reologiche di alimenti fluidi o semi-solidi risultano parametri chiave per il controllo qualità, la progettazione ed il controllo di processo, la conoscenza delle proprietà strutturali dei prodotti e la loro composizione. L'applicazione della reologia nell'industria alimentare ha riguardato finora essenzialmente il controllo dei prodotti finiti, anche se recentemente ne è stata riconosciuta l'importanza nella progettazione dei processi e dei materiali.

Inoltre una modifica delle caratteristiche fisiche e reologiche degli alimenti, come viscosità, consistenza, temperatura e omogeneità, può favorire la regolare risposta deglutitoria. Le mutate abitudini dei consumi, che vedono un consumatore sempre più attento ai trattamenti subiti dalle materie prime e sempre più esigente in termini di qualità percepita, hanno mutato il quadro tecnologico rendendo necessaria un'innovazione dell'intero comparto industriale. L'approccio scientifico relativo alle proprietà reologiche svolge un importante ruolo in termini di proprietà percepite dal consumatore.

Le proprietà reologiche degli alimenti cremosi a fini medici speciali, come quelli per l'alimentazione dei pazienti disfagici, sono influenzate dalla formulazione e dalle tecnologie di produzione. L'utilizzo di prodotti industrialmente modificati e preconfezionati comporta il vantaggio della standardizzazione dei prodotti, una *texture* ottimale ed il rispetto degli apporti nutrizionali previsti.

Il reometro rotazionale, che misura le proprietà reologiche dei fluidi in condizioni di sforzo e deformazione controllate, è uno strumento essenziale per la caratterizzazione delle proprietà reologiche fondamentali degli alimenti.

Tra quelli empirico-imitativi, per alimenti cremosi, il più interessante è sicuramente il test di *back extrusion*. Questo metodo viene spesso utilizzato nell'industria alimentare, ad esempio per la caratterizzazione di concentrato di pomodoro (Alviar e Reid, 1990), senape (Brüsewitz e Yu,

1996), marmellata, caramello (Castro et al., 2000), porridge di grano (Gujral e Sodhi, 2002), amido di mais (Singh et al., 2002), riso (Sodhi et al., 2003), lamponi (Sousa et al., 2005), more (Sousa et al., 2006) etc.

Premesso questo, gli obiettivi di questa tesi, anche sulla base delle esigenze di un'azienda committente, sono stati i seguenti:

- individuazione di metodi e parametri reologici empirico-imitativi per la caratterizzazione di campioni di creme alimentari;
- studio dell'effetto di differenti quantità di addensante sulle caratteristiche reologiche di creme alimentari;
- studio dell'effetto della conservazione in regime di refrigerazione (4° C) o surgelazione (-18°C) sulle caratteristiche reologiche di differenti creme alimentari.

Questo al fine di approfondire la conoscenza di tali aspetti per ottimizzare le modalità di produzione e conservazione di differenti creme alimentari destinate all'alimentazione di pazienti disfagici.

PARTE GENERALE

1 REOLOGIA

La reologia è la branca della fisica che studia il moto e le deformazioni dei corpi sottoposti a sollecitazioni meccaniche, quindi le relazioni tra forza, deformazione e tempo.

Il parola reologia (dal inglese rheology, composizione dal greco antico ῥέω, reo, ossia scorrere, e -λογία, -logìa, ossia discorso, espressione, teoria) è stata coniata da Eugene C. Bingham e Markus Reiner nel 1929, per sostituire il termine in voga in quel periodo di meccanica dei sistemi continui. La celebre frase panta rei di Eraclito di Efeso fu allora scelta come motto della Società di Reologia, mentre la clessidra fu eletta a suo simbolo.

1.1 Texture

Il termine inglese *texture*, ormai adottato da diversi Paesi, si traduce come “tessitura” ma spesso è erroneamente tradotto come “consistenza”, che si riferisce invece ad una valutazione sensoriale soggettiva: la consistenza è il complesso di proprietà che hanno origine dagli elementi strutturali e il modo con cui esso interagisce con i sensi.

Una delle definizioni maggiormente accreditate riguardo al significato di *texture* è quella data da Sherman (1970): “insieme di proprietà che hanno origine da elementi strutturali dell’alimento e dal modo in cui queste interagiscono con i sensi fisiologici”.

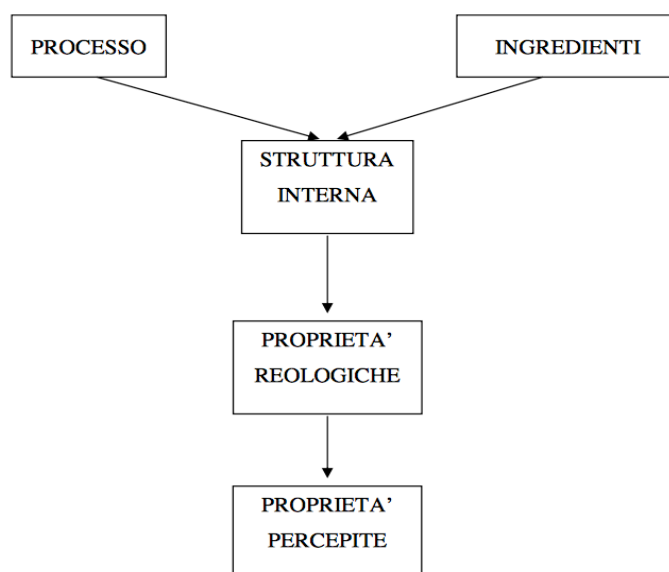
In base all’ISO Standard 5492:1992 la *texture* è definita come: “tutti gli attributi meccanici (geometrici e di superficie) di un alimento, percepibili attraverso recettori meccanici, tattili e, quando appropriato, visivi e uditivi”.

Si tratta quindi di un insieme di proprietà degli alimenti che derivano dai suoi elementi strutturali, sono percepite principalmente attraverso il tatto, sono correlate alla deformazione, disintegrazione e flusso dell’alimento

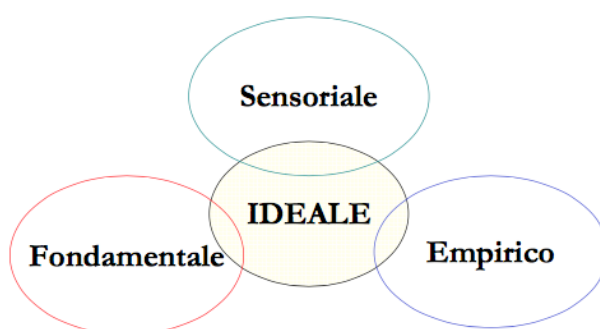
sotto una forza, e sono misurate oggettivamente da funzioni di massa, tempo e distanza.

L'applicazione della reologia nell'industria alimentare ha riguardato finora essenzialmente il controllo dei prodotti finiti, anche se recentemente ne è stata riconosciuta l'importanza nella progettazione dei processi e dei materiali. Le mutate abitudini dei consumi, che vedono un consumatore sempre più attento ai trattamenti subiti dalle materie prime e sempre più esigente in termini di qualità percepita, hanno mutato il quadro tecnologico rendendo necessaria un'innovazione dell'intero comparto industriale. L'approccio scientifico relativo alle proprietà reologiche svolge un importante ruolo in termini di proprietà percepite dal consumatore e progettazione degli impianti di trasformazione.

Le sostanze alimentari sono caratterizzate generalmente da una struttura interna da cui dipendono molte delle proprietà percepite quale, ad esempio, la consistenza. La struttura del prodotto si sviluppa nell'arco di tutto il processo, per cui una sua progettazione non è disgiunta dalla progettazione del processo stesso. Per poterne predire il valore è necessario pertanto predisporre uno studio preliminare sulla struttura interna del materiale e sull'identificazione dei parametri che la influenzano. In effetti, per quanto detto, sia il processo sia la composizione risultano essere funzioni di ingresso per lo sviluppo della struttura. Pertanto parametri fisici caratterizzanti ingredienti, modi e condizioni operative sono essenziali nella definizione della struttura interna che, d'altra parte, è caratterizzata da opportuni parametri reologici che a loro volta possono essere relazionati alle valutazioni sensoriali di panel specificamente addestrati. La ricerca di un modello di comportamento reologico, di tipo predittivo, è certamente impresa piuttosto ardua, anche perché al di là della complessità legata alla variabilità e diversità dei componenti, esiste una difficoltà sperimentale nel riprodurre le condizioni di consumo, laddove si valutino le proprietà reologiche.



Basti pensare che, quando si mastica un prodotto alimentare, la sua struttura interna viene distrutta e contemporaneamente esso è miscelato con la saliva e riscaldato alla temperatura corporea. Strumenti reologici, sia teorici sia sperimentali, adatti a riprodurre con precisione queste condizioni, non esistono. Pertanto la misura reologica ideale deve essere rivista come un insieme, ottenibile dalla sovrapposizione di misure sensoriali, empiriche e fondamentali.



Le misure sensoriali sono effettuate mediante analisi sensoriale o basate su valutazioni soggettive.

Le misure empiriche (imitative) sono invece sviluppate per oggettivare, mediante l'impiego di idonei strumenti di misura, le analisi sensoriali. Si

tratta di misure basate su lunga esperienza, affidabili, ma che richiedono un controllo estremamente standardizzato.

Le misure fondamentali sono proprie del reometro. Si basano sull'indagine svolta in campi di flusso o di deformazione controllati (di taglio o di elongazione) e valutano la risposta con un campo di sforzi che dipendono dal materiale in studio. I risultati talora non possono essere posti in relazione con quelli ottenibili con le misure empiriche e/o sensoriali.

La situazione descritta è caratteristica peculiare della reologia degli alimenti, ed infatti le notevoli difficoltà sperimentali hanno spinto i tecnici del settore a ricorrere a misure empiriche, nel senso che sono basate su una lunga esperienza e quindi risultano affidabili solo per un controllo estremamente standardizzato. D'altra parte le proprietà percepite sono quelle che il processo deve realizzare, per cui si è sviluppata una procedura di analisi sensoriale il cui obiettivo fondamentale è rendere oggettiva una misura che è inerentemente soggettiva.

Esiste anche la possibilità di operare all'inverso e cioè applicare un campo di forze e quindi misurare il risultante campo di deformazione. Il legame tra questi due campi, in entrambi i casi, costituisce la caratteristica reologica del materiale trattato, quindi si può osservare come questo modo di procedere produca parametri e funzioni materiali che fisicamente sono ben definiti, a differenza delle altre due metodologie.

Resta da notare che i lavori di ricerca recenti tendono a ridurre sempre più l'area delle misure empiriche nel senso che le moderne tecniche numeriche di analisi dei campi di deformazione, anche per condizioni al contorno complesse, hanno reso possibile la conversione di molte misure empiriche in misure fondamentali.

Infine bisogna ricordare che esiste una serie di misure imitative, cioè eseguite con strumenti che cercano di riprodurre in maniera automatizzata

il comportamento del consumatore. Tali strumenti, pur essendo affidabili e basati su lunga esperienza, non hanno valore scientifico di base in quanto non sono misure fondamentali.

Per quanto riguarda le misure reologiche fondamentali, il loro ottenimento su prodotti industriali ha in definitiva le seguenti implicazioni:

- Controllo della qualità dei materiali sia in ingresso sia in uscita;
- Controllo della variazione di specifiche variabili sulle proprietà del materiale;
- Progettazione del prodotto, del processo e dei relativi impianti;
- Correlazione tra struttura interna e proprietà macroscopiche.

Mentre i primi due punti sono realizzabili attraverso un opportuno programma sperimentale, gli ultimi due richiedono l'ottenimento di un'equazione costitutiva ricavata eventualmente attraverso un'appropriata generalizzazione dei risultati ottenuti dagli esperimenti precedenti.

1.2 Fluidi newtoniani e non newtoniani

Secondo la reologia tutti i corpi reali possiedono proprietà che sono intermedie tra due comportamenti ideali estremi, da una parte quello del *solido perfettamente elastico* e dall'altra quello del *fluido perfettamente viscoso*. Robert Hooke nel 1678 formulò la legge (*ut tensio sic vis*) secondo cui in un corpo elastico ideale la deformazione (strain) γ è proporzionale allo sforzo (stress) σ impartito (Hooke, 1931):

$$[1] \sigma = G\gamma$$

La legge di Hooke definisce il comportamento del corpo elastico ideale. La costante di proporzionalità G è solitamente detta modulo elastico del materiale. Poiché γ è una grandezza adimensionale, σ e G hanno entrambe la dimensione di una forza su una unità di superficie e in unità

del Sistema Internazionale si esprimono in Pa. Un solido ideale soggetto ad uno sforzo si deforma elasticamente: l'energia spesa nella deformazione si conserva sotto forma di energia potenziale elastica ed è restituita quando viene rimosso lo sforzo applicato, seguendo esattamente la legge di Hooke (la deformazione subita è proporzionale allo sforzo che la produce).

All'estremo opposto di comportamento cadono i fluidi perfettamente viscosi. Al contrario del solido, un liquido viscoso ideale subisce deformazioni totalmente irreversibili: quando si applica uno sforzo ad un liquido, questo inizia a deformarsi, cioè scorre, e lo scorrimento continua finché la sollecitazione non viene rimossa. L'entità della deformazione non è sufficiente a caratterizzare il comportamento del liquido: è necessario anche tener conto del tempo in cui essa avviene.

Si considerino dunque due superfici parallele, ciascuna di area A , poste a una piccola distanza d , tra le quali è interposto un fluido, così come mostrato in **Figura 1.1**. Si eserciti sulla superficie superiore una forza di taglio per unità di superficie $\sigma = F/A$, che le permetta di muoversi con velocità costante U . Se la seconda superficie è ferma, passando dalla prima alla seconda superficie la velocità varia da U a zero. Isaac Newton nel 1687 stabilì che esiste una relazione di proporzionalità tra σ , che è detto sforzo di taglio (*shear stress*), e il gradiente di velocità U/d (Newton, 1999). Quest'ultimo viene solitamente indicato con D , ed è anche detto velocità di deformazione di taglio (*shear rate*).

La relazione:

$$[2] \sigma = \eta D$$

è l'equazione che caratterizza i fluidi newtoniani e la costante di proporzionalità η è solitamente detta viscosità, termine a cui viene talvolta aggiunto l'aggettivo dinamica, per distinguerla dalla viscosità cinematica ν , definita dal rapporto tra η e la densità del fluido. Poiché D

in unità del Sistema Internazionale è espresso in s^{-1} , η è espressa in Pa s e v in m^2s^{-1} .

Le equazioni lineari [1] e [2], risultato della modellazione matematica di casi ideali estremi, descrivono relazioni sforzo/deformazione/tempo e costituiscono esempi di equazioni costitutive. Per molto tempo furono considerate leggi universali, ma già nel diciannovesimo secolo alcuni risultati sperimentali se ne discostavano.

La meccanica dei fluidi newtoniani, così come la teoria classica dei corpi elastici, non è solitamente considerata parte del campo di studio specifico della reologia, che si occupa, infatti, del comportamento dei corpi viscoelastici, le cui caratteristiche sono intermedie rispetto ai due casi ideali estremi sopra descritti. Parlare di viscoelasticità però non significa necessariamente rimuovere l'ipotesi di linearità che caratterizza le leggi stabilite nelle equazioni [1] e [2].

L'equazione:

$$[3] \sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$$

è un'equazione lineare costitutiva di un corpo in cui convivono caratteristiche elastiche e viscose.

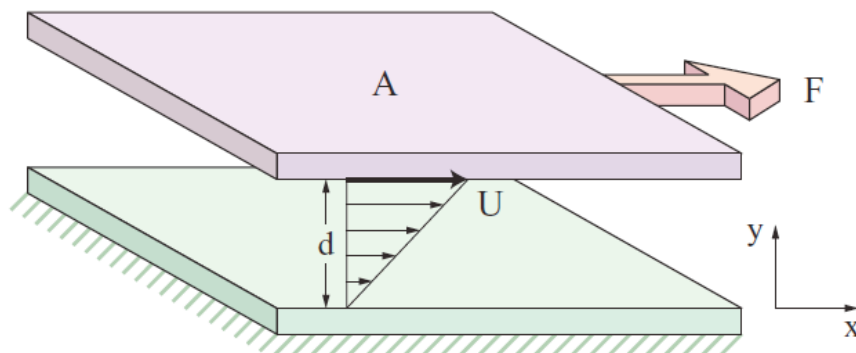


Figura 1.1 Campo di velocità per fluido viscoso tra due superfici parallele (velocità relativa U).

I modelli lineari sono in grado di descrivere svariati tipi di comportamento reologico e sono quindi di grandissima utilità. Essi, però, possono essere considerati validi solo per variazioni limitate di γ e D , in un regime che viene appunto detto lineare, e in generale G ed η sono funzioni di γ e D .

Il concetto di viscoelasticità introduce una certa ambiguità rispetto alle classificazioni più elementari di cui ci si serve per definire lo stato dei corpi, e la distinzione tra solido e liquido non appare più così chiara se è vero che il medesimo corpo può manifestare carattere prevalentemente solido oppure liquido a seconda dello stato di sollecitazione a cui è sottoposto.

La questione può essere considerata da un altro punto di vista. Reiner introdusse nel 1964 una grandezza adimensionale chiamata numero di Deborah:

$$[4] De = \tau T$$

definita come il rapporto tra un tempo caratteristico τ del materiale e un tempo caratteristico T dell'osservazione, stabilendo che a numeri di Deborah elevati corrisponde un comportamento di tipo solido e a numeri di Deborah bassi uno di tipo liquido. Un materiale quindi può comportarsi come un solido perché ha un tempo caratteristico molto alto, oppure perché il processo usato per indagarne le proprietà è molto rapido. Viceversa un materiale manifesta capacità di fluire se il suo tempo caratteristico è basso, oppure se il tempo di osservazione è abbastanza alto. Molti materiali hanno tempi caratteristici nell'ordine di 1 s e quindi appaiono, nella nostra esperienza comune, come viscoelastici.

Il numero di Deborah deve la sua denominazione al fatto che alla profetessa Deborah, nella Bibbia, sono attribuite le parole: «[...] e le montagne fluirono di fronte al Dio». Parafrasando tale espressione si può supporre che, avendo a disposizione un tempo sufficientemente lungo, si

osserverebbe che perfino le montagne fluiscono. È stato peraltro rimarcato che lo spessore delle vetrate delle chiese gotiche, che hanno circa mille anni, è leggermente superiore nella parte bassa, a dimostrazione del fatto che in questo lasso di tempo vi è stato un flusso del vetro dall'alto verso il basso, sotto l'effetto della gravità.

1.3 Viscosità

Un liquido ideale è un materiale che, sotto l'azione di una forza anche piccolissima, scorre per tutta la durata di azione della forza. Questi liquidi seguono la legge di Newton secondo la quale la velocità di deformazione è direttamente proporzionale allo sforzo applicato:

$$[5] \sigma = \eta D$$

dove η è chiamato coefficiente di viscosità.

La viscosità (η) è definita come una misura della resistenza che, all'interno del fluido stesso, gli strati adiacenti oppongono allo scorrimento reciproco (resistenza opposta dal fluido al suo scorrimento). L'applicazione di una specifica *shear rate* ad un fluido determina uno sforzo che dipende dalla sua viscosità. Lo sforzo a sua volta determina lo scorrimento.

$$[6] \eta = \text{shear stress/shear rate } (\sigma / D)$$

Se consideriamo un fluido che scorre in un condotto, la viscosità rappresenta la difficoltà che esso incontra a scorrere liberamente al suo interno. Le pareti del condotto tendono a frenare gli strati di fluido immediatamente in contatto con esso, questi ultimi tendono a frenare gli strati di fluido adiacenti e così via, pertanto la velocità di scorrimento del fluido non è uniforme all'interno del condotto, ma aumenta mano a mano

che ci si allontana dalle pareti ed è massima al centro. Maggiore è la viscosità del fluido e maggiore è tale effetto (**Figura 1.2**).



Figura 1.2 Rappresentazione schematica del flusso delle particelle di un fluido all'interno di un condotto.

Se la viscosità è maggiore, gli strati di fluido scorrono con più difficoltà e, a parità di condizioni, la velocità al centro del condotto risulta minore di quella del fluido a viscosità minore.

Per formalizzare quanto detto, dobbiamo operare alcune semplificazioni. Immaginiamo di avere un fluido che scorre su una superficie piana in direzione orizzontale e di suddividerlo in tante porzioni piane e parallele, in modo da poter considerare separatamente la velocità $\rightarrow v_i$ di ciascuno strato.

Dato che la direzione di scorrimento del fluido è orizzontale per ciascuno strato, consideriamo i moduli v_i delle velocità e osserviamo che non hanno tutti lo stesso valore, ma sono tanto più veloci quanto più sono lontani dal fondo. Infatti gli strati a contatto con esso tendono a rallentare quelli sovrastanti e così via, riproducendo una situazione simile a quella illustrata nella **Figura 1.3**. Ciascuno strato è frenato dallo strato sottostante e trascinato dallo strato sovrastante, per cui le loro velocità aumentano allontanandosi dal fondo.

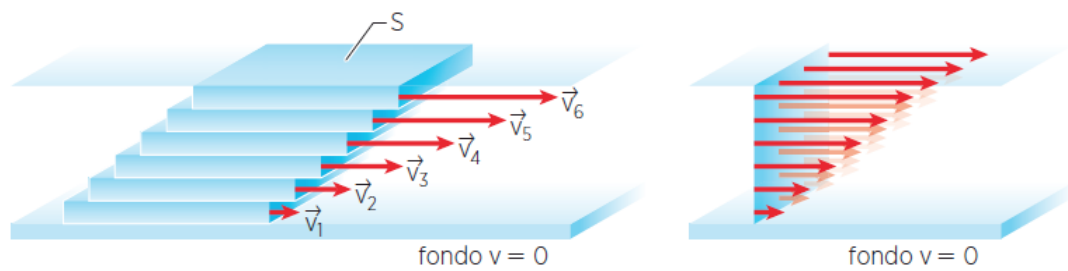


Figura 1.3 Rappresentazione schematica dei moduli v_n delle particelle di un fluido tra due piani paralleli.

L'acqua rappresenta il fluido newtoniano maggiormente conosciuto, ma molti liquidi reali hanno, a bassi gradienti di velocità, un comportamento pressoché newtoniano (es. latte, miele, tè, caffè, birra). Se però il gradiente di velocità è elevato oltre un certo limite, si formano vortici e correnti dando luogo non più ad un flusso laminare, bensì turbolento: l'attrito interno aumenta e, di conseguenza, si modifica anche la viscosità. Le condizioni limite, superate le quali il flusso passa da laminare a turbolento, sono indicate da un valore chiamato numero di Reynolds (1883), che tiene conto delle proprietà del liquido e della geometria del flusso. Tale numero adimensionale rappresenta la velocità del flusso alla quale questo da laminare diviene turbolento ed è definito dall'equazione:

$$[7] Re = 2\rho Q/\pi r\eta$$

dove ρ è la densità del liquido, Q la velocità del flusso, r il raggio del capillare (o tubo) e η la viscosità.

La viscosità di un liquido deve sempre essere misurata al di sotto del numero di Reynolds, cioè in condizioni di flusso laminare, senza turbolenza. L'unità di misura della viscosità è Pa s; un'unità di misura più comune, per fluidi a bassa viscosità, è rappresentata da mPa s (1 Pa s = 1000 mPa s). Una vecchia unità di misura, ma ancora oggi usata, è il poise (P) (1 P = 4.8×10^{-7} Pa).

In un liquido newtoniano, se si misura lo sforzo e il gradiente di velocità in un qualsiasi punto della retta, si può determinare la viscosità del fluido; ma, dato che la maggior parte dei fluidi non sono ideali, questa relazione non è lineare e la viscosità cambia al variare del gradiente di velocità. Quindi, per ogni gradiente di velocità, avremo:

$$[8] \sigma = \eta_a D$$

In questo caso il coefficiente η_a è diverso per ogni valore di D . Questa è quella che viene definita viscosità apparente, ovvero la viscosità di un fluido non newtoniano. La maggior parte degli alimenti fluidi e semifluidi presenta un comportamento non newtoniano (es. emulsioni o sospensioni).

1.3.1 Viscosità dei diversi fluidi non newtoniani

- *Fluidi plastici o corpi di Bingham*

Molte sostanze iniziano a scorrere solo se lo sforzo applicato supera un valore limite detto “sforzo di snervamento” (*yield stress*). Queste sostanze sono fondamentalmente sospensioni che, allo stato di riposo, possono creare una rete di forze di legami intermolecolari e/o interparticellari (legami polari, forze di Van der Waals, etc.). Queste forze riducono le variazioni posizionali degli elementi di volume e danno alla sostanza la caratteristica di un solido con elevatissima viscosità. Le forze applicate esternamente, se di minore entità rispetto a quelle che formano la “rete”, alterano la forma di questa sostanza solida elasticamente. Solo quando le forze esterne diventano talmente grandi da superare quelle della “rete”, si ha l'improvviso collasso di queste ultime (punto di snervamento). Gli elementi di volume possono ora cambiare posizione in modo irreversibile: il solido diventa liquido. Questo aspetto è comune a molti alimenti come la maionese, margarina, panna montata, bianco d'uovo montato a neve. I

materiali che presentano questo yield stress sono detti plastici.

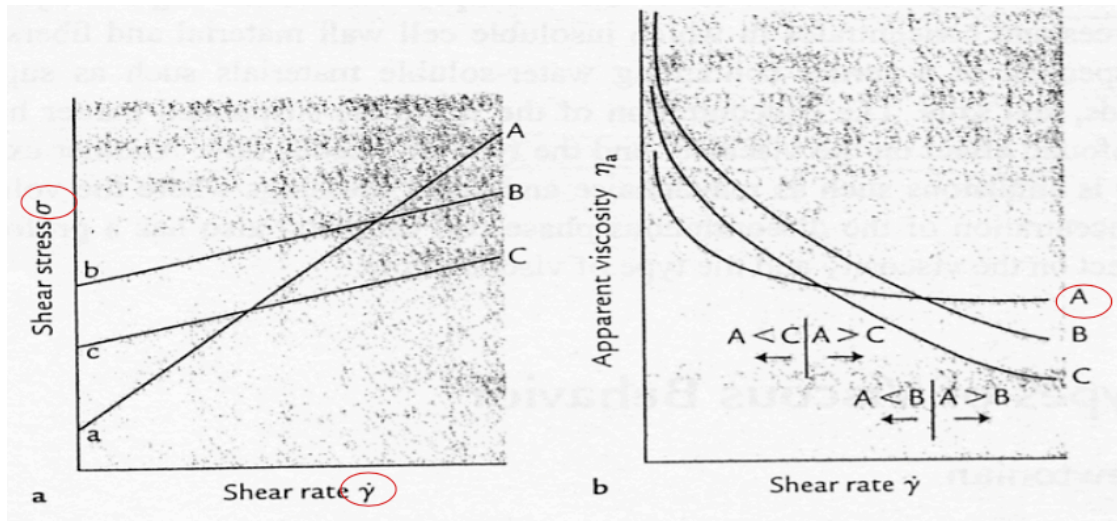


Figura 1.4 Rappresentazione grafica della relazione tra gradiente di velocità e sforzo applicato (a) e tra gradiente di velocità e viscosità apparente (b).

L'intercetta sull'asse delle ordinate rappresenta lo sforzo di snervamento (*yield stress*). Si può notare in **Figura 1.4** come il gradiente di velocità, dopo aver superato lo sforzo di snervamento, sia direttamente proporzionale allo sforzo applicato. Nel grafico b si nota come al crescere del gradiente di velocità la viscosità apparente diminuisce e, addirittura, la viscosità apparente di A può essere più o meno grande rispetto a B e C a seconda del punto in cui viene effettuata la misurazione.

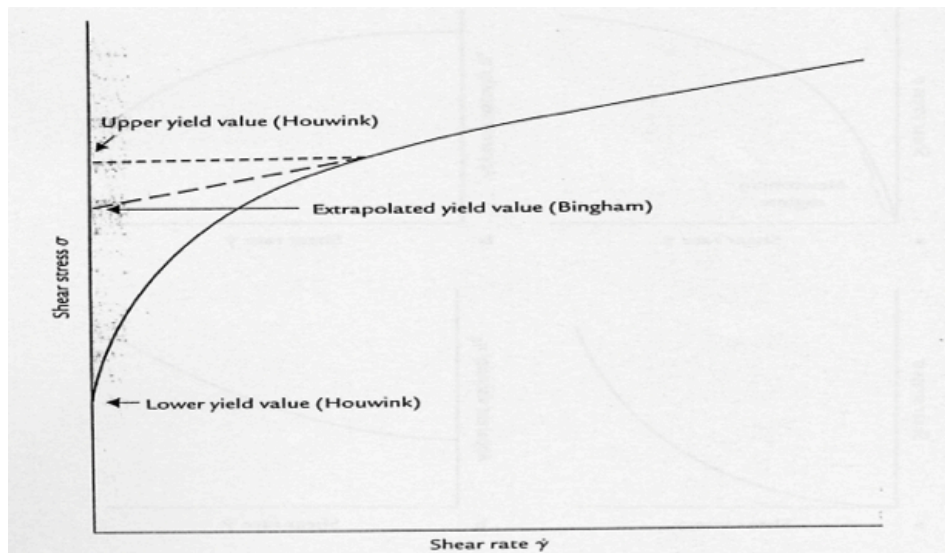


Figura 1.5 Rappresentazione grafica del valore di snervamento superiore, valore di snervamento di Bingham e valore di snervamento inferiore.

Houwink (1958) postulò tre valori di snervamento: uno è estrapolato dalla parte rettilinea del grafico per valori di gradiente di velocità uguale a 0 (valore di Bingham), che rappresenta quello che viene definito scorrimento plastico vero o di Bingham; gli altri due punti sono rappresentati dai due estremi della parte curva del grafico e sono chiamati valore superiore e inferiore di snervamento secondo Houwink. Spesso la deviazione dalla linearità per bassi gradienti di velocità è talmente piccola che può anche essere trascurata (**Figura 1.5**).

- *Fluidi pseudoplastici e dilatanti*

Quando il grafico sforzo-gradiente di velocità non è lineare, quindi presenta una curvatura analoga a quella dei materiali plastici ma che inizia dall'origine, si possono presentare altri due comportamenti: pseudoplastico (*shear-thinning*) e dilatante (*shear-thickening*) (**Figura 1.6**).

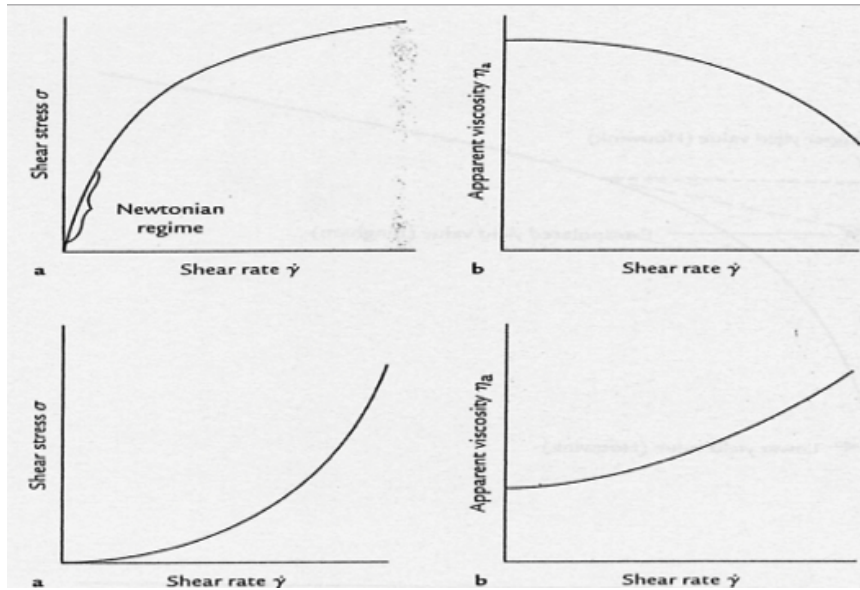


Figura 1.6 Shear rate in relazione a shear stress e viscosità apparente in relazione a shear rate in fluidi pseudoplastici (grafico in alto) e dilatanti (grafico in basso).

Nel primo caso i liquidi mostrano una drastica diminuzione della viscosità quando il gradiente di velocità aumenta. In altre parole sotto l'azione di una determinata forza (o pressione) può essere soggetta allo scorrimento una maggiore quantità di materiale, o può essere ridotto il lavoro meccanico necessario a mantenere una determinata portata. Ciò si verifica poiché molti prodotti liquidi che in apparenza sembrano perfettamente omogenei, in realtà sono costituiti da diversi ingredienti: particelle di forma irregolare o goccioline di un certo liquido si possono trovare disperse in un altro liquido. Inoltre esistono soluzioni polimeriche che presentano lunghe catene molecolari tra loro intrecciate; allo stato di riposo tutti questi materiali manterranno un ordine interno irregolare e, di conseguenza, una considerevole resistenza interna al flusso; in altre parole un'alta viscosità.

All'aumentare del gradiente di velocità le particelle allungate sospese nel liquido si orienteranno nella direzione del moto. Le macromolecole di un fuso o di una soluzione possono disintrecciarsi, allungarsi e orientarsi parallelamente alla direzione della forza impressa. L'allineamento delle particelle o delle molecole consente loro di scivolare le une sulle altre e

questo comporta una diminuzione della viscosità. L'azione di taglio può provocare anche la rottura di blocchi irregolari di particelle aggregate e questo aiuta un materiale che presenta un tale tipo di otturazione a scorrere più velocemente per un dato sforzo di taglio.

Per la maggior parte dei liquidi la diminuzione di η al crescere di D è reversibile dopo un certo lasso di tempo, cioè il liquido riacquista la sua viscosità originale per cessazione dello sforzo applicato: le catene molecolari tornano al loro primitivo stato di non orientamento, le goccioline deformate tornano alla loro forma sferica, si costruiscono nuovamente gli aggregati dovuti al moto Browniano.

La letteratura riporta un'altra possibile ragione per il fenomeno di fluidificazione dovuto a taglio subito da un materiale: gli strati di solvente vengono ad essere separati dalle macromolecole solvate, il che significa che vengono ridotte le interazioni molecolari che causano la resistenza allo scorrimento.

Un fenomeno assai interessante nel comportamento dei liquidi pseudoplastici è che l'effetto fluidificante non è uniforme nel passaggio da valori molto bassi del gradiente di velocità a più elevati valori. Nel campo dei valori più bassi del gradiente di velocità D , il moto Browniano delle molecole le mantiene in uno stato di disordine, a dispetto dell'effetto iniziale dell'orientamento del taglio. Per valori di D molto bassi i liquidi pseudoplastici si comportano come i liquidi Newtoniani e presentano una ben definita viscosità η_1 indipendente dal gradiente di velocità. Aumentando il D , l'effetto sull'orientamento delle particelle prende il sopravvento su quello "randomizzante" del moto Browniano: la viscosità decresce drasticamente avvicinandosi ad un valore definito η_2 . Passando a valori ancora più alti, il gradiente di velocità non può determinare un ulteriore effetto fluidificante: si è raggiunto l'optimum dell'orientamento.

Quando all'aumentare dello sforzo aumenta la viscosità, si parla di comportamento *dilatante*. Diminuendo o azzerando lo sforzo, i sistemi

riacquistano fluidità. Esempi: sospensioni di amido, sciroppi. Il flusso dilatante è caratteristico delle sospensioni molto concentrate (oltre il 50%) di particelle solide sufficientemente piccole e non flocculate. Queste particelle, allo stato di quiete sono impacchettate in misura tale da ridurre al minimo gli spazi interparticellari, e la quantità di liquido trattenuta in questi spazi è appena sufficiente ad assicurare una lubrificazione che permette, a bassa velocità di taglio, un certo scorrimento.

Quando il sistema viene agitato rapidamente, diventa più viscoso in quanto il moto delle particelle determina un aumento di volume del sistema, per cui la limitata quantità di veicolo liquido non essendo sufficiente a riempire gli spazi vuoti non può più assicurare la lubrificazione necessaria a ridurre l'attrito fra particelle (responsabile dell'aumento di viscosità).

Tutti i tipi di flusso analizzati finora possono essere descritti dalla seguente equazione:

$$[9] \sigma = bD^s + C \text{ (equazione generale per la viscosità)}$$

dove σ è lo sforzo tangenziale, b è un fattore di proporzionalità (nei fluidi newtoniani è la viscosità η), C è lo sforzo di snervamento; D è il gradiente di velocità e s è la costante di pseudoplasticità (indice del grado di non-linearità della curva sforzo-gradiente di velocità). La costante C può essere omessa dalle equazioni che riguardano fluidi dilatanti, pseudoplastici e newtoniani poiché non presentano sforzi di snervamento (le rette passano tutte per l'origine degli assi).

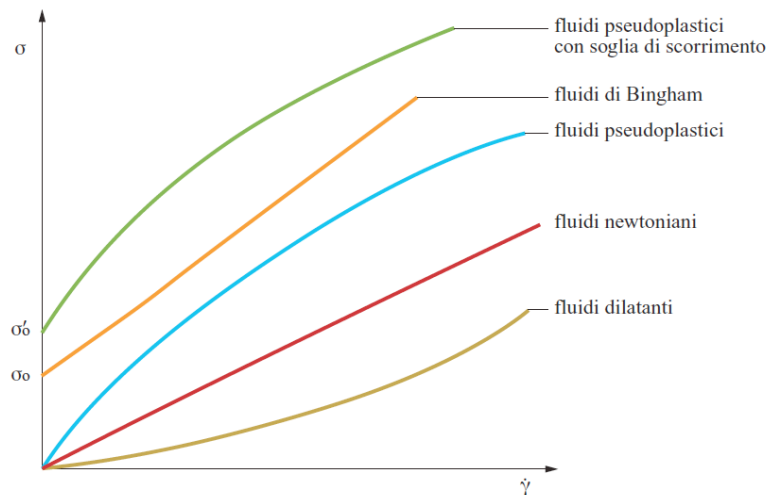


Figura 1.7 Rappresentazione grafica di fluidi non newtoniani.

- *Fluidi tissotropici*

La fluidificazione dei liquidi pseudoplastici sotto l'azione del taglio dipende sostanzialmente dall'orientamento delle molecole (o particelle) e dall'allineamento nella direzione del flusso. Al cessare dell'effetto di taglio l'orientamento si perde ed il liquido torna alla situazione originaria. Se riportiamo in grafico la curva di flusso in funzione di un gradiente di velocità dapprima crescente e poi decrescente, possiamo facilmente accorgerci che le due curve di "andata" e "ritorno" coincidono. Molte dispersioni presentano non solo questa potenzialità di orientamento, ma anche la possibilità di creare un'interazione particelle/molecole. Questo porta alla formazione di legami in una struttura reticolare tridimensionale, che prende il nome di "gel". A paragone con le forze che legano le particelle o le molecole, questi legami, normalmente del tipo a ponte idrogeno, sono relativamente deboli: si rompono facilmente quando la dispersione è soggetta a taglio. Quando la rete si rompe, la viscosità diminuisce tendendo asintoticamente al più basso valore possibile per un certo gradiente di velocità costante. Questo livello minimo di viscosità caratterizza lo stato di "sol" della dispersione. Si definisce tissotropico un liquido che presenta la caratteristica di realizzare una ricostruzione della struttura quando viene lasciato a riposo per un certo tempo. Il

cambiamento gel \Leftrightarrow sol è realizzabile e riproducibile un numero illimitato di volte.

Lo sforzo applicato per un determinato gradiente di velocità rimane costante nel tempo. Vi sono dei fluidi nei quali lo sforzo applicato dipende sia dal gradiente di velocità che dal tempo in cui essi sono sottoposti alle forze di deformazione. Questo avviene nei fluidi tissotropici e in quelli reopectici.

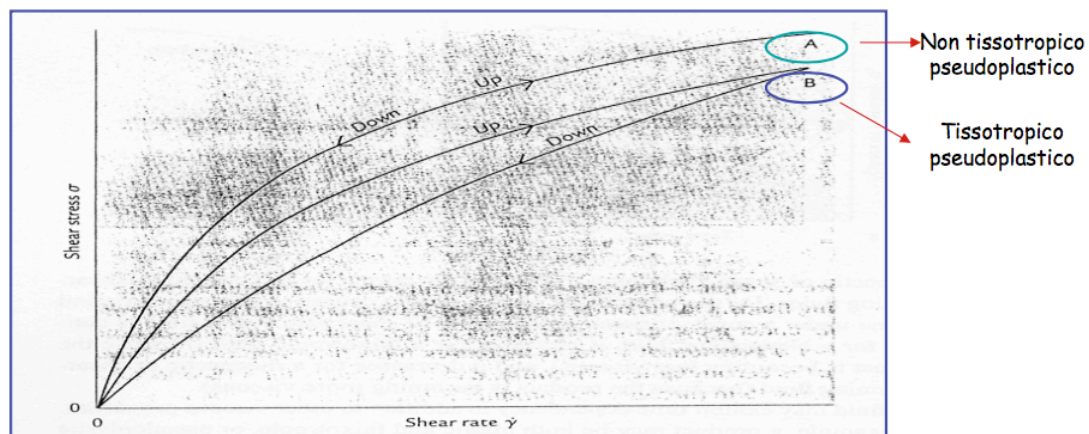


Figura 1.8 Curve di fluidi tissotropici e non tissotropici a confronto in un grafico shear rate/shear stress.

Nella **Figura 1.8**, la curva B tissotropica mostra come, aumentando in modo continuo il gradiente di velocità e poi diminuendolo senza aspettare il raggiungimento di un equilibrio fra distruzione e formazione della struttura, le due curve di andata e ritorno non coincidono. Si ottiene quindi quello che viene definito ciclo di isteresi. L'isteresi tra queste due curve consente di definire un'area A che caratterizza la "magnitudo" della proprietà detta tixotropia. Quest'area ha le dimensioni di un'energia riferita al volume di campione sottoposto a taglio, in altre parole è l'energia necessaria per rompere la struttura tixotropica.

1.3.2 Fattori che influenzano la viscosità

- *Temperatura*: Solitamente vi è una correlazione inversa fra viscosità e temperatura. L'esperienza quotidiana mostra che la viscosità è fortemente influenzata da variazioni di temperatura. Ad esempio, la viscosità di taluni oli minerali scende del 10% per un aumento di temperatura di solo 1°C.
- *Concentrazione di soluti*: Di solito vi è una correlazione diretta non lineare fra la concentrazione dei soluti e la viscosità, a temperatura costante. Si è visto sperimentalmente che la concentrazione può anche determinare il tipo di comportamento di un fluido.
- *Peso molecolare del soluto*: Di solito c'è una relazione non lineare fra il peso molecolare del soluto e la viscosità della soluzione per concentrazioni uguali.
- *Pressione*: La pressione comprime i fluidi, provoca perciò un aumento della resistenza intermolecolare. L'aumento di pressione tende a far aumentare la viscosità. La viscosità della maggior parte dei liquidi è costante in un range di pressione che va da 0 a 100 atm.
- *Sostanze in sospensione*: Se presenti in basse concentrazioni, aumentano debolmente la viscosità di un alimento ma se in quantità elevate causano incrementi sostanziali di viscosità. Inoltre possono rendere un fluido non-newtoniano o portare a comportamenti plastici o dilatanti. Esempi: succhi di frutta, puree e concentrati o emulsioni.
- *Tempo*: Denota il fenomeno che la viscosità di alcune sostanze (comunemente le dispersioni) dipende dalla loro storia; in altre parole dipende dal periodo di tempo in cui la sostanza è stata sottoposta a continuo sforzo di taglio, o è stata a riposo prima del test.

1.3.3 Dipendenza della viscosità dalla temperature

La viscosità dei liquidi newtoniani decresce con l'aumentare della temperatura secondo la relazione di *Arrhenius*:

$$[10] \eta = \eta_0 \exp(E\eta/RT) \text{ (Fig.1.9)}$$

dove η_0 è una costante legata al peso molecolare ed al volume molare del fluido, $E\eta$ è l'energia di attivazione necessaria per iniziare il flusso tra molecole, RT è la costante dei gas moltiplicata per la temperatura assoluta ($R = 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Questa relazione rappresenta solo una approssimazione del reale comportamento di un fluido viscoso, essa sarebbe infatti valida per fluidi ideali con particelle perfettamente sferiche e perfettamente isotrope dal punto di vista delle forze di legame.

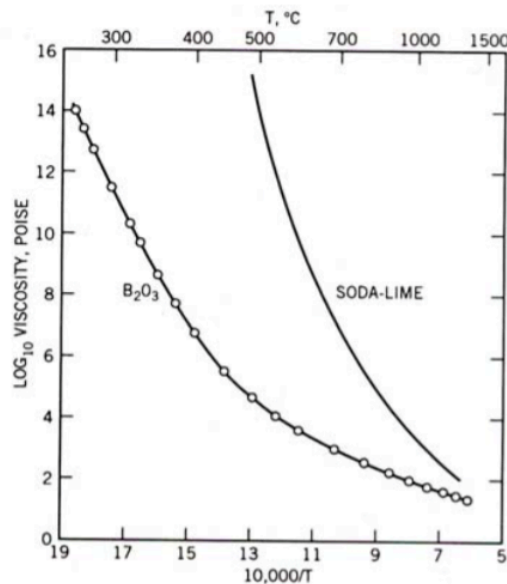


Figura 1.9 Arrhenius plot per la viscosità di boro triossido (B₂O₃) e in un soda-lime (70% peso SiO₂, 21% Na₂O, e 9% CaO). Nella regione di alta temperatura (ed eventualmente di molto bassa) sono evidenti gli andamenti alla Arrhenius.

Per molte piccole molecole si ha $E_\eta = 10 - 30$ kJ/mol. Anche i fusi polimerici obbediscono a questa equazione per temperature ben al di sopra quella di transizione vetrosa T_g (Nota: la transizione vetrosa sarà oggetto di lezioni successive). E_η varia da circa 25 kJ/mol per il polietilene a 60 per il polistirene e 85 per il policarbonato ed il polivinilcloride.

La dipendenza in temperatura (**Tab. 1.1**) è di tipo esponenziale, ed è rivelabile sperimentalmente come una linea retta nel grafico che riporti in ordinata il logaritmo della viscosità ed in ascissa l'inverso della temperatura assoluta (Arrhenius plot). I risultati sperimentali in parecchi liquidi confermano questo andamento, tuttavia sono osservate profonde deviazioni da questa legge a basse temperature.

A basse temperature, se il sistema non cristallizza, si trova sperimentalmente che la viscosità segue una legge empirica nota come *legge di Vogel-Fulcher* :

$$[11] \eta = \eta_0 \exp(B/(T-T_0))$$

dove B è una costante caratteristica del materiale espressa in K, i cui valori sono tipicamente 500 - 5000 K. $T_0 > 0$ è chiamata la temperatura di Vogel, dipende dal materiale considerato ed è la temperatura asintotica a cui la viscosità diverge a un valore infinito.

Tipicamente si colloca ad un valore 30-50 K sotto la temperatura di transizione vetrosa T_g del sistema. Inoltre formalmente si ottiene $\eta \rightarrow \eta_0$ per $T \rightarrow \infty$. Entrambi gli asintoti, T_0 e η_0 , sono di gran lunga al di fuori del range di applicazione: la viscosità nell'intervallo di lavoro è parecchi ordini di grandezza maggiore di η_0 e T_g è parecchie decine di Kelvin sopra T_0 .

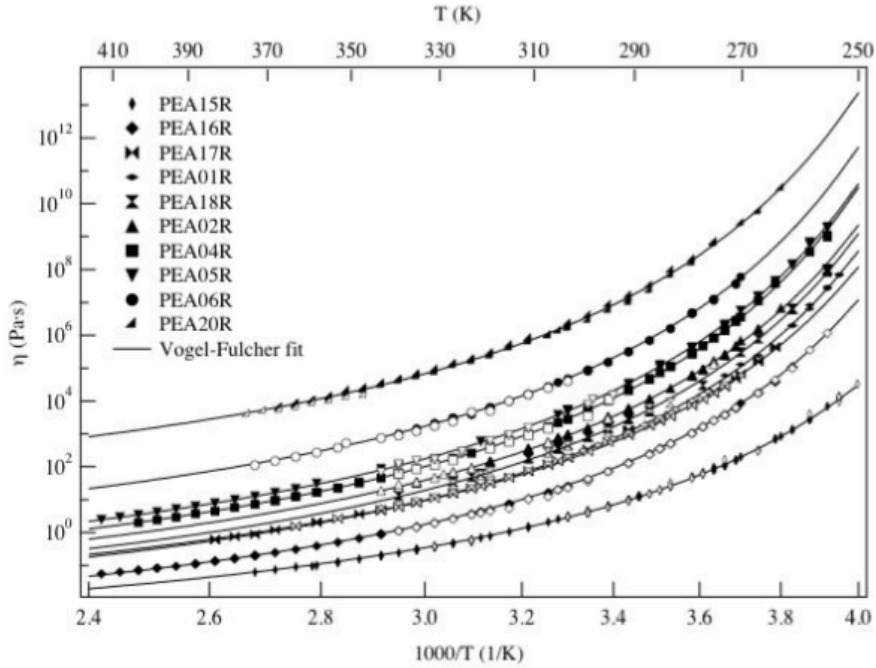


Figura 1.10 Viscosità di polietilacrilati di differenti pesi molecolari in funzione di $1000/T$. Le linee continue sono i fit secondo la equazione [11].

Tabella 1.1 Parametri VF della viscosità dei polietilacrilati di **Figura 1.10**. T_b è il parametro B di equazione [11].

sample	η_0 (Pa s)	T_b (K)	T_0 (K)
PEA15R	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	1070 ± 40	194 ± 3
PEA16R	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	1260 ± 40	200 ± 3
PEA17R	$(5.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	1310 ± 60	200 ± 4
PEA01R	$(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	1360 ± 50	201 ± 6
PEA18R	$(4.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	1400 ± 30	201 ± 3
PEA02R	$(8.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	1430 ± 30	200 ± 4
PEA04R	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	1480 ± 40	202 ± 3
PEA05R	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	1500 ± 40	201 ± 4
PEA06R	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	1480 ± 40	202 ± 7
PEA20R	$(8.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-1}$	1490 ± 40	202 ± 3

2 MICROSTRUTTURA

Le tecnologie alimentari possono essere definite come un tentativo collaudato di conservare, trasformare, creare o distruggere una struttura naturale o trasformata (Aguilera e Stanley, 1999).

Il secolo scorso ha visto la nascita, lo sviluppo e l'affermazione di un'industria alimentare che produce su larga scala molti dei prodotti ora disponibili nei supermercati. Ingegneri alimentari e tecnologi alimentari sono riusciti nell'intento di produrre alimenti sicuri, diversificati, convenienti e di qualità destinati a consumatori esigenti.

Si può affermare che i principali progressi in ingegneria alimentare durante il 20° secolo provenivano dal trasferimento e adattamento di conoscenze ottenute in ambiti correlati, come la chimica e l'industria meccanica.

L'effetto riguarda principalmente la *trasformazione*, o *livello macroscopico*, attraverso la progettazione di apparecchiature di processo per trasformare e conservare gli alimenti. Gli ingegneri di processo alimentare, trasformando e stabilizzando materiali di natura biologica, furono i primi bioingegneri. Ulteriori miglioramenti qualitativi degli alimenti e la creazione di nuovi prodotti per soddisfare la crescente richiesta dei consumatori nel corso di questo secolo, sono in gran parte basati su interventi a *livello microscopico*. Questo perché la maggior parte dei fattori che partecipano alle proprietà di trasporto, fisiche, di texture, sensoriali e al comportamento reologico, in genere in un alimento, sono inferiori al raggio di 100 μm .

Alcuni di questi elementi strutturali che contribuiscono all'identificazione e qualità degli alimenti, sono: cellule vegetali e pareti cellulari, fibre muscolari, granuli di amido, proteine, aggregati polimerici, cristalli di vario tipo, goccioline di olio, bolle d'aria e particelle di natura colloidale (**Fig. 2.1**).

Un altro fattore che modifica la scala d'intervento è che ora fruiamo degli strumenti e delle conoscenze di base della scienza dei materiali, di biologia, genomica e informatica.

Lo spostamento dell'attenzione da processi a prodotti, era già stato previsto per l'industria alimentare e chimica (Aguilera, 2000; Cussler E Wei, 2003).

Ad una conferenza università/industria tenuta alcuni anni fa, è stato riconosciuto che la funzionalità e l'appeal verso i consumatori per i prodotti di un'importante multinazionale nel settore alimentare, dipende principalmente dalla microstruttura nel range di 0.1-100 μ m (Villadsen, 1997). Ultimamente, i ricercatori di un'importante multinazionale alimentare hanno annunciato la nascita della *nanotecnologia* applicata alla ricerca alimentare, su scala dimensionale inferiore al micrometro, tra 1 e 100nm (Leser, Michel, &Watzke, 2003).

Gli ingegneri alimentari in passato hanno perso l'occasione unica di dare un prezioso contributo alle scienze ingegneristiche, trascurando l'effetto che la microstruttura ha sulle proprietà degli alimenti. In parte questo fu dovuto alla mancata radicazione del concetto di struttura, fondamentale in altre discipline, in ingegneria chimica e, per estensione, non trasferito all'ingegneria alimentare. Un'altra ragione è che gli alimenti sono sistemi a più componenti e gli elementi microstrutturali sono difficili da osservare sia nel loro stato naturale che trasformato.

Grazie ai progressi della biologia e delle scienze dei materiali, contiamo ora su potenti microscopi per sondare gli alimenti, dal livello atomico alla scala dei micron, in molti casi, operando in modo non intrusivo e in tempo reale (video microscopia). Esempi di queste nuove tecnologie sono il Microscopio confocale a scansione laser (CLSM) e il Microscopio elettronico a scansione (SEM), recentemente sviluppati. Oggi, le principali aziende alimentari contano sul supporto di gruppi dedicati allo studio della microstruttura degli alimenti, la sua influenza nelle fasi di lavorazione e prodotto finito. Nonostante la riconosciuta importanza della

microstruttura nelle tecnologie alimentari, convalidata dall'uso estensivo della microscopia nella ricerca per supportare altri dati strumentali, la sua affermazione nell'ambito accademico è stata lenta. Le ragioni di questa adozione progressiva possono essere l'elevato costo della strumentazione, la necessità di un approccio multidisciplinare (microscopia, scienziati degli alimenti, ingegneri) e l'idea errata che le immagini forniscono solo un'informazione soggettiva.

Negli alimenti e in altri materiali biologici, molti fenomeni chiave avvengono a livello microstrutturale (ad esempio, sotto $100 \mu\text{m}$); a tale scala, pochi elementi strutturali sono riconosciuti a occhio nudo, mentre la maggior parte sono visibili solo con l'ausilio di microscopi e altri metodi fisici (ad esempio risonanza magnetica, diffrazione della luce).

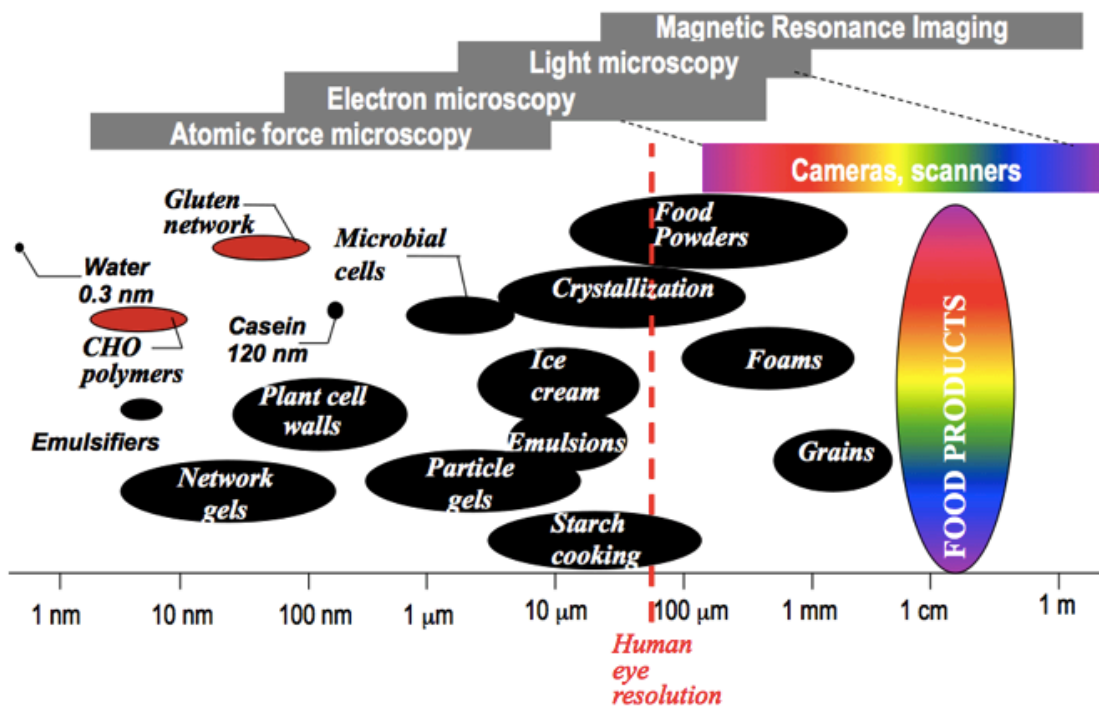


Figura 2.1 Scala di componenti alimentari e sistemi di acquisizione di immagine.

2.1 Chimica, nutrizione e stabilità

In generale, la composizione non fornisce quasi nessuna informazione sullo stato fisico, struttura o proprietà ingegneristiche degli alimenti. Ne sono esempi le differenze tra frutta, verdura e carne allo stato naturale e trasformato. Succhi di frutta, puree di verdure e carni macinate hanno una composizione chimica simile a quella dei prodotti di origine, tuttavia presentano proprietà fisiche, comportamento reologico e attributi sensoriali molto differenti.

Contrariamente alle credenze popolari, un prodotto alimentare naturale non è necessariamente più nutriente rispetto alla sua forma trasformata. Recentemente è stato riscontrato che la presenza delle pareti cellulari può essere un fattore di controllo per la biodisponibilità o la percentuale di nutrienti ingeriti resa disponibile per l'assorbimento nell'intestino e poi rilasciata nel plasma sanguigno. Un caso specifico è la biodisponibilità dei carotenoidi ottenuti dal tessuto vegetale sottoposto a diversi trattamenti che causano la distruzione cellulare. Schiacciando il tessuto di una carota facendone fuoriuscire il succo, come grattugiandola o tagliandola, si rompono le pareti cellulari, quindi la struttura rilascia micronutrienti in essa contenuti rendendoli più disponibili per l'assorbimento. Al contrario, la cottura favorisce la separazione cellulare durante la masticazione e il mantenimento delle pareti delle cellule intatte, così che possano proteggere efficacemente il contenuto della cellula durante il passaggio attraverso l'intestino (Tydeman et al., 2003). Un altro esempio è la disponibilità di licopene, un efficace antiossidante, nei derivati del pomodoro. La trasformazione del pomodoro in passata di pomodoro, implica la distruzione cellulare e il rilascio di licopene dai compartimenti cellulari in seguito al trattamento termico. I ricercatori hanno osservato che la quantità di licopene nel plasma sanguigno era del 22-380% superiore dopo il consumo di licopene dal pomodoro trasformato rispetto alla stessa quantità di pomodoro fresco (van hetHof,

West, Weststrate, & Hautvast, 2000). Un altro esempio è la digeribilità dell'amido nell'intestino tenue, fenomeno in fase di studio da parte di scienziati IFR a Norwich. L'attività enzimatica nell'intestino è ridotta a causa della porosità e permeabilità della matrice cristallina dell'amido trasformato. Controllando le proprietà strutturali della matrice, può essere ridotta la digeribilità dell'amido, mantenendo basso il livello di zucchero nel sangue, importante fattore per il controllo del diabete.

Il mantenimento della stabilità a seguito di reazioni indesiderate, è realizzata in natura principalmente tramite tre fenomeni: complessazione dei reagenti fondamentali in forme passive, limitazione della mobilità dei reagenti e compartimentazione. Ad esempio, il controllo dell'attività biochimica all'interno di una cellula è spesso ottenuto separando fisicamente i reagenti in precise posizioni microstrutturali (Haard & Chism, 1996). La rottura della microstruttura cellulare influenza la formazione di sapori, odori e reazioni d'imbrunimento. Un esempio ben noto di questo fenomeno riguarda la specie *Allium*, per la quale i precursori di aromi sono convertiti in composti aromatici quando le cellule sono spezzate con la masticazione o altri mezzi che causano danno meccanico. Cambiamenti nella struttura, mediati dal congelamento ed essiccazione, possono attivare enzimi situati nei tessuti vegetali, che portano ad una modificazione del sapore e cambiamenti nella texture. La limitazione della mobilità molecolare e la compartimentalizzazione possono essere raggiunte mediante il controllo della microstruttura durante la lavorazione. La formazione di una fase vetrosa amorfa come mezzo per ridurre la mobilità e rallentare le cinetiche di reazione alimentare è stata un importante oggetto di ricerca (Slade & Levine, 1991). La corretta strutturazione di alimenti multifase può fornire maggiore stabilità o protezione. Nelle emulsioni l'effetto antiossidante dell' α -tocoferolo è molto più elevato quando solubilizzato in strati di lecitina al di fuori delle goccioline di olio, rispetto a quando la stessa quantità di antiossidante viene disciolto nella fase oleosa (Ruben & Larsson, 1985). L'uso di film

commestibili è una forma efficace di compartimentazione di fasi per una maggiore stabilità del prodotto (Koelsch, 1994). La sicurezza microbiologica si basa sulla capacità di controllare la crescita microbica in ogni zona microscopica dell'alimento. La struttura fisica alimentare può determinare un effetto sull'ambiente chimico percepito dalle cellule microbiche e può quindi influenzare la loro proliferazione. Per esempio, le reti di gel immobilizzano le cellule batteriche, riducendo significativamente il loro tasso di crescita. Nelle emulsioni la presenza di goccioline di olio limita l'espansione di colonie batteriche nella fase acquosa, riducendo così il livello di crescita e la carica batterica (Robins& Wilson,1994).

2.2 Fenomeni di trasporto

L'effetto della struttura nei fenomeni di trasporto negli alimenti è stato affrontato in diverse pubblicazioni (Aguilera e Stanley, 1999; Gekkas, 1991; Saravacos&Maroulis, 2001). La diffusione molecolare nella fase liquida, è ampiamente accettata dagli ingegneri alimentari come meccanismo predominante di trasferimento di massa all'interno di alimenti solidi (per esempio, essiccazione, dilavamento). La prima legge di Fick afferma che all'interno di un mezzo continuo, a causa del gradiente di concentrazione, la migrazione netta di molecole di soluto dovuta al movimento spontaneo avviene da una regione a concentrazione più alta a quella con concentrazione inferiore; perciò la forza motrice di diffusione è un gradiente di concentrazione. La seconda legge di Fick, chiamata anche equazione di diffusione, afferma che la velocità con cui procede questo fenomeno, per sistemi binari diluiti (ovvero un soluto disciolto in una grande quantità di solvente), è proporzionale alla variazione della pendenza del gradiente di concentrazione. La costante di proporzionalità è definita come il coefficiente di diffusione D , o diffusività (Manovella, 1975; Cussler, 1997).

Nelle strutture semplici la riduzione della diffusività osservata (o misurata) può essere attribuita ai soli effetti strutturali. Questo effetto è stato riconosciuto (ma non risolto) nel caso di diffusività dell'umidità in cibi solidi, per i quali è riportata in letteratura un'ampia varietà di dati (Saravacos&Maroulis, 2001). Gli autori affermano che "... la struttura fisica di alimenti solidi svolge un ruolo determinante, non solo sul valore assoluto della diffusività di idratazione, ma anche sull'effetto del contenuto di umidità e della temperatura su questa proprietà di trasporto". Diversi meccanismi di diffusione possono essere responsabili del trasferimento di massa di una fase liquida (ad esempio, acqua, olio) in alimenti di natura particellare (per esempio, cioccolato), che presentano pori o capillari nella loro microstruttura. In questi casi i due motori per il trasferimento di massa, che agiscono a livello microstrutturale, sono il gradiente di pressione e le forze capillari. L'infiltrazione di olio nella crosta di un prodotto fritto durante il raffreddamento, è stata attribuita a una differenza di pressione che si verifica in seguito alla depressione dei pori interni alla crosta, prodotti quando il vapore condensa (Bouchon, Aguilera, e Pyle, 2004).

Il flusso capillare può verificarsi anche a causa della contrazione degli spazi intercellulari per effetti viscoelastici nella matrice alimentare. È stato anche individuato alla base del meccanismo di "inzuppatura" o bagnatura dei biscotti con caffè caldo o tè per migliorarne il sapore (Fisher, 1999). Sembra che anche la migrazione indesiderata della frazione liquida di burro di cacao sulla superficie del cioccolato (fioritura), sia in parte guidata da forze capillari, poiché il cioccolato è un mezzo particolato.

Riassumendo, la conoscenza della microstruttura, nella quale ha luogo il trasferimento di massa, può favorire l'individuazione dei meccanismi e i loro relativi contributi ai fenomeni di trasporto.

L'essiccazione è un processo tecnologico in cui si cerca un compromesso tra maggiore stabilità di un prodotto ottenuta grazie ad un basso contenuto di umidità ed i cambiamenti strutturali ad esso associati.

Per l'ingegnere chimico i parametri critici, derivati dal processo di essiccazione, sono il tasso di disidratazione e la diffusività dell'umidità apparente del prodotto. Tuttavia, per il tecnologo alimentare le proprietà quali colore, forma (contrazione del prodotto) e capacità di reidratazione, sono determinanti per la qualità di un prodotto essiccato.

La contrazione durante la disidratazione di tessuti ad elevata umidità, si verifica quando la matrice viscoelastica si ritira nello spazio precedentemente occupato dall'acqua rimossa.

Con l'avvento dell'analisi d'immagine, sono stati resi disponibili dati più precisi per descrivere la contrazione. Mulet, García-Reverter, Bon, e Berna (2000) hanno studiato i cambiamenti di forma, durante il processo di essiccazione di patate e cavolfiore tramite l'analisi d'immagine.

La liofilizzazione è considerata, nelle biotecnologie e nell'industria farmaceutica, come un processo delicato di disidratazione. Tuttavia, ci sono due importanti fenomeni strutturali connessi alla liofilizzazione che possono influire su qualità e stabilità di biomolecole essiccate e farmaci.

Il primo è il collasso, o perdita di struttura, che si verifica quando la temperatura della porzione essiccata supera la temperatura di transizione vetrosa del materiale. La maggiore mobilità di questa zona gommosa può accelerare la degradazione di proteine (Franks, 1990).

Il secondo fenomeno è rappresentato dagli effetti interfacciali in corrispondenza dell'interfaccia ghiaccio/concentrato congelato dopo il congelamento (**Fig. 2.2**). È sempre più evidente che la perdita di attività proteica è causata dall'accumulo e denaturazione delle molecole in questa interfaccia, che dopo l'essiccazione diventa un'interfaccia solido/aria (Millqvist-Fureby, Malmsten, e Bergenstahl, 1999). Questo effetto è più evidente in un congelamento rapido in quanto sono prodotti piccoli cristalli ed è presente una maggiore superficie d'interfaccia.

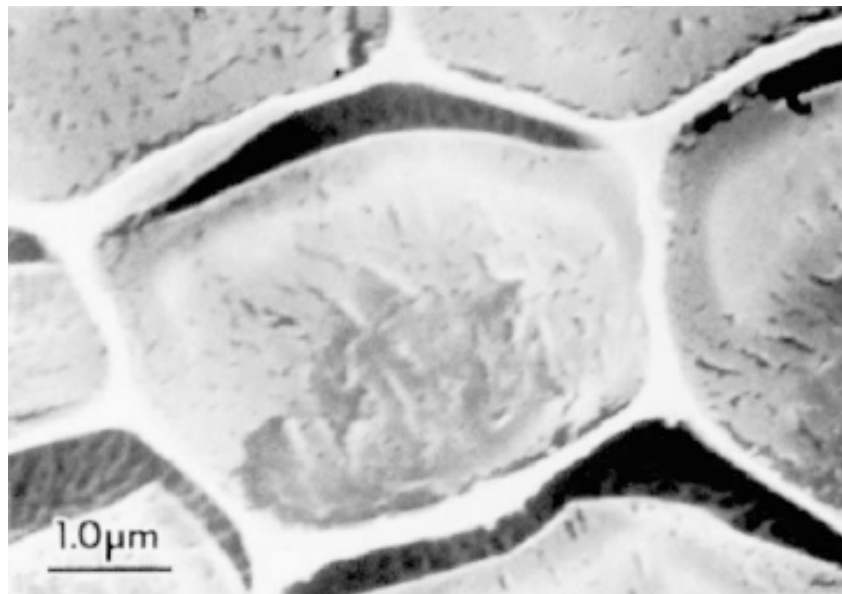


Figura 2.2 Separazione dei solidi in una soluzione proteica, in seguito a congelamento.

In **Figura 2.2** è possibile notare come la matrice solida concentrata appare come una parete esagonale, mentre la zona centrale leggermente incisa è ghiaccio. In seguito a sublimazione (ad esempio, liofilizzazione) la parte centrale diventerà una cella d'aria.

2.3 Caratteristiche di texture degli alimenti

La maggior parte delle caratteristiche di texture degli alimenti sono percepite con la masticazione, un processo mediante il quale un alimento solido è lacerato, strappato, schiacciato, mescolato con la saliva in modo che si formi un bolo che possa essere inghiottito e digerito.

Secondo Bourne (2002) la consistenza degli alimenti deriva dalla loro struttura. Egli cita un esperimento in cui persone bendate hanno identificato meno della metà degli alimenti testati (principalmente frutta e verdura) quando i campioni erano stati trasformati in purea al fine di eliminare tutte le caratteristiche della struttura originaria. In realtà, è stato riscontrato un inconveniente in alcune tecnologie emergenti (ad esempio,

elevate pressioni), quando applicate al materiale vegetale: la ripartizione di struttura. Trattamenti ad alta pressione, superiori a 200 MPa, causano una consistente perdita di struttura in frutta e verdura provocata dalla rottura delle membrane cellulari e perdita di pressione di turgore (Ludikhuyze&Hendrickx, 2001).

La percezione della texture di un alimento si verifica soprattutto in bocca, che funge da organo sensoriale molto selettivo. Per esempio, la presenza di particelle (o granulosità), può essere desiderabile nel caso di una pasta di fagioli o indesiderabile nella maggior parte degli alimenti, come il latte condensato zuccherato, gelati e cioccolato, per i quali la soglia di rilevamento della dimensione è compresa tra 10 e 50 μm ma diminuisce con un crescente grado di circolarità delle particelle (in certe formulazioni, le piccole particelle possono contribuire alla percezione della cremosità).

La struttura ha inoltre un effetto rilevante sui suoni prodotti e sulla percezione uditiva nel momento in cui l'alimento è addentato; ad esempio, il suono emesso da verdure fresche e frutta è il risultato del rapido rilascio della pressione di turgore all'interno delle cellule ed è prodotta un'onda sonora (Vickers e Bourne, 1976).

Evidenti progressi nella scienza dei materiali derivano dallo studio della struttura dei materiali in relazione con le caratteristiche e con la progettazione e controllo di tali proprietà.

Una grande raccolta di dati sulle proprietà fisiche degli alimenti (ad esempio, termiche, reologiche, meccaniche, colorimetriche, ecc.), è presente in molti libri e pubblicazioni ma la sua relazione con la microstruttura è poco trattata.

Ne è un esempio la relazione tra forza di penetrazione e microstruttura di legumi cotti. I legumi secchi, conservati in un ambiente umido e a temperatura elevata, sono sensibili al fenomeno *hard-to-cook* (Aguilera e Stanley, 1999): i fagioli che presentano questo difetto non si ammorbidiscono a sufficienza durante la cottura perché non assorbono una quantità sufficiente di acqua. Di conseguenza, essi mostrano una

forza di penetrazione molto più alta. L'osservazione al microscopio di questi legumi cotti mostra una grande differenza strutturale tra fagioli duri e morbidi. Durante la cottura le lamelle poste tra le cellule nei fagioli morbidi in gran parte si sciolgono, mentre in quelli duri le lamelle persistono e mantengono le cellule legate tra loro (**Fig. 2.3**). La morbidezza percepita durante la masticazione è meccanicamente collegata allo scorrimento delle singole cellule le une sulle altre.

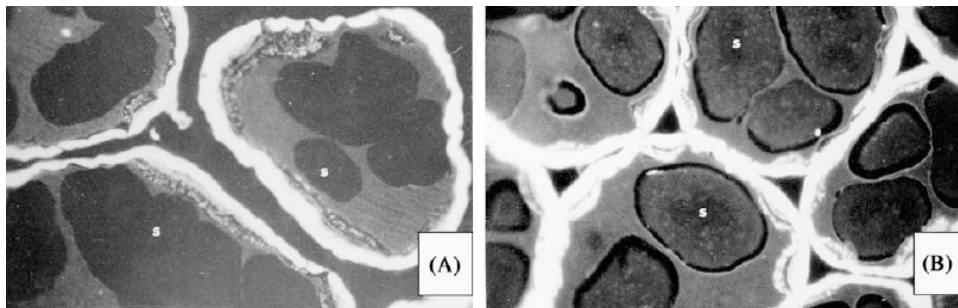


Figura 2.3 Microstruttura di fagioli cotti. (A) fagioli morbidi (notare la separazione tra le cellule); (B) fagioli duri.

2.4 Strutture ingegnerizzate

Molte operazioni di trasformazione alimentare mirano a creare la microstruttura che permette di ottenere prodotti con caratteristiche e proprietà funzionali desiderate. Per strutture “ingegnerizzate” si intende la produzione di microstrutture basandosi sulla conoscenza di determinate scienze (come la scienza colloidale), sull'impiego di appropriati ingredienti e l'applicazione e il controllo di variabili di processo, come pressione, flussi o temperatura (Aguilera, 2000; Hermansson, 2000). Per seguire la formazione di struttura fino a quando non viene realizzata come desiderata, sono utilizzate diverse tecniche di microscopia insieme a metodi fisici avanzati. Due aree che possono beneficiare di questo approccio sono presentati qui di seguito.

2.4.1 Incapsulamento

Il termine incapsulamento è spesso usato in tecnologia delle polveri per descrivere il processo di formazione di un rivestimento polimerico amorfo intorno ad un nucleo, per controllare il trasferimento di massa e proteggere lo stato secco da sollecitazioni fisiche e ambiente chimico.

I rivestimenti polimerici comunemente usati negli alimenti comprendono proteine, zuccheri, destrine e amidi (Aguilera e Stanley, 1999;. Gibbs et al, 1999). Il contenuto di una microcapsula (ad esempio, aromi, enzimi, farmaci, ecc.) è liberato sciogliendo il prodotto in acqua o utilizzando mezzi meccanici. Nel meccanismo di rilascio sono importanti la tempistica e la regione anatomica in cui esso si verifica; per esempio, il contenuto può rimanere intatto durante la preparazione degli alimenti, ma essere rilasciato in bocca o nel sistema digestivo. La messa a punto della funzionalità delle polveri richiede piena conoscenza delle proprietà dei materiali, della microstruttura, e fondamenti di trasferimento di massa (Thies, 2001). Lo scopo principale è quello di correlare la microstruttura con la stabilità fisica (ad esempio, agglomerazione) o chimica (ad esempio, aggregazione delle proteine essiccate), e/o con la funzionalità (ad esempio, solubilità).

2.4.2 Strutturazione aria e acqua

Per l'industria alimentare l'aria e l'acqua sono ingredienti poco costosi, mentre, per il consumatore attento alla dieta, sono componenti che non forniscono calorie. Le bolle d'aria sono importanti elementi strutturali in solidi espansi come pane, meringhe, schiume, panna montata, birra e cappuccino. Intrappolare abbondanti quantità di acqua in matrici è una valida alternativa allo sviluppo di prodotti a basso contenuto calorico; a questo scopo proteine e polisaccaridi sono utilizzati da secoli come leganti che immobilizzano grandi quantità di acqua.

2.4.3 Gastronomia molecolare

L'arte culinaria ha empiricamente prodotto molte strutture che offrono piacevoli sensazioni visive e di texture. Le ricette sono per il cuoco ciò che i modelli sono per l'ingegnere, solo meno precise. Il termine gastronomia molecolare è stato coniato nel 1992 da Nicholas Kurti, un fisico di Oxford e gastronomo, a significare l'applicazione di principi scientifici (e ingegneristiche) ai fini della comprensione e miglioramento delle preparazioni alimentari gastronomiche. Uno degli obiettivi principali della gastronomia molecolare è la realizzazione di nuove strutture e texture applicando tecniche quali l'essiccazione, la liquefazione, gasificazione e congelamento.

2.5 Quantificazione della struttura

Sarebbe semplicistico supporre che l'uso di microscopi più potenti e sofisticati comporti automaticamente una migliore conoscenza della microstruttura di alimenti. Purtroppo il sistema visivo umano non è adatto ad effettuare determinazioni oggettive e quantitative delle caratteristiche dell'immagine che vediamo sotto la lente di un microscopio. Come detto prima, gli ingegneri lavorano con modelli fisici e relazioni matematiche che forniscono informazioni quantitative e dati numerici a partire da un'immagine, quando i microscopi sono accoppiati a programmi software per l'analisi delle immagini. L'analisi delle immagini si basa principalmente sulla tecnologia informatica per riconoscere, distinguere e quantificare le immagini. Il primo livello di analisi è svolto dai software commerciali che eseguono le attività di base, ad esempio l'editing di immagini, la segmentazione, selezione degli oggetti e la misurazione delle parametri geometrici.

Il secondo livello sono algoritmi che consentono l'analisi frattale come quello presentato in **Fig. 2.4** per quantificare la rugosità della superficie

del cioccolato. Un livello ancora più elevato di complessità analitica sono algoritmi per il riconoscimento delle forme e la classificazione di oggetti in una specifica classe (Costa & Cesar Jr., 2000).

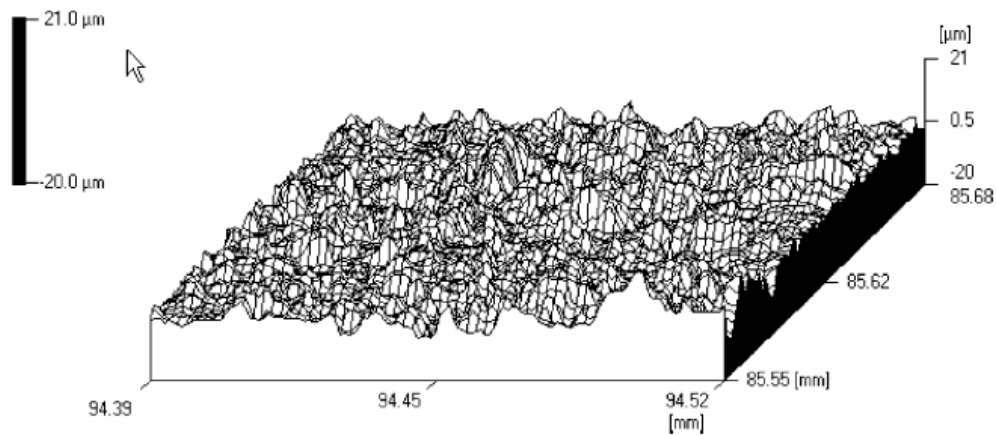


Figura 2.4 Topografia superficiale di cioccolato “fiorito” misurata mediante microscopia laser e analizzato mediante SURFRAX.

3 VISCOSIMETRI O REOMETRI

Il viscosimetro o reometro, che misura le proprietà reologiche dei fluidi dalla resistenza al flusso sotto una forza nota o la sollecitazione prodotta da una quantità nota di flusso, è uno strumento essenziale in reologico alimentari. Viscosimetri capillari, viscosimetri caduta di sfera, reometri rotazionali e oscillatori, tra gli altri, sono utilizzati per eseguire misurazioni reologiche. Condizioni di lavoro generalmente considerate per il campione sono: (a) flusso costante, (b) flusso laminare, e (c) temperatura uniforme (Barringer e Ratanatriwong, 2003). D'altra parte, le specifiche attrezzature dovrebbero almeno prendere in considerazione: coppia massima e minimo, velocità angolare massima e minima, cuscinetto d'aria (carbonio poroso o cuscinetti a getto), divario automatico impostato, risoluzione divario, normale gamma di forze, controllo della temperatura, e software.

Reometri commerciali possono essere suddivisi in reometri analitici ed empirici, data la viscosità effettiva, il primo e il secondo utilizzato per il controllo di qualità in cui non possono essere necessari dati precisi, anche se i dati devono correlare ai risultati sensoriali o caratteristiche di lavorazione (Barringer e Ratanatriwong, 2003).

3.1 I tipi di viscosimetri

- Viscosimetri capillari e ad orifizio

Il liquido è fatto scorrere da una differenza di pressione applicata tra l'ingresso e l'uscita di un tubo capillare. Nell'avanzamento le lamine del liquido assumono un profilo di velocità a parabola (profilo telescopico). Dal tempo d'efflusso di un volume noto di liquido si risale alla viscosità.

- Viscosimetri a sfera cadente

Si misura la resistenza del liquido all'attraversamento da parte di un

solido, in quelli a bolla la resistenza al passaggio di un gas attraverso il liquido, nei viscosimetri a galleggiante la resistenza di un solido al trascinamento da parte di un flusso viscoso.

- Reometri rotazionali

La geometria del flusso laminare è generata per trascinamento in diversi modi, che dipendono dal disegno del rotore. Per esempio, nel flusso tra cilindri coassiali uno dei due cilindri è fermo e l'altro ruota trascinando con sé il liquido in lamine concentriche. Nel flusso rotazionale tra piastra e cono e tra piastre parallele, il cono o una piastra parallela ruotano normalmente ad una piastra ferma. Il flusso laminare è piano, parallelo alla piastra ferma.

Data la stretta dipendenza della viscosità dalla temperatura, tutti gli strumenti devono essere termostatati almeno a $\pm 0,1^\circ\text{C}$, preferibilmente $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

3.2 Viscosimetri capillari

Benché siano tra i primi tipi di viscosimetro ideato, sono tuttora considerati il metodo più preciso per i liquidi newtoniani e possono essere impiegati per misure di viscosità cinematica assoluta e relativa.

Sono basati sulla misura del tempo di efflusso di un liquido attraverso un tubo capillare calibrato per effetto di uno sforzo generato sia dalla gravità (viscosimetri a caduta libera), sia da una forza meccanica o pneumatica (viscosimetri a pressione variabile).

La viscosità assoluta viene ricavata applicando la legge di Poiseuille sul flusso dei liquidi attraverso un capillare:

$$h = Dp \frac{r^4}{8 \nu l} = Dp C_s$$

dove DP è la differenza di pressione che fa defluire il volume V del liquido attraverso il capillare di lunghezza l e raggio r. Tale legge è valida per *liquidi newtoniani*.

Il valore della viscosità relativa h_r è ricavato dal rapporto tra i tempi di flusso dal prodotto della viscosità h_0 del riferimento con il rapporto tra i tempi t_r e t_0 rispettivi:

$$h_r = h_0 t_r / t_0$$

3.2.1 Viscosimetri capillari a caduta libera

Sono fondamentalmente costituiti da una pipetta ripiegata ad U formata da una bolla tarata con due tacche, saldata ad un tubo capillare calibrato. Nei viscosimetri per liquidi trasparenti, si misura il tempo di scorrimento Dt di liquido che scola tra le due tacche di taratura della bolla entro il capillare e lo si moltiplica per la costante strumentale Cs del viscosimetro, ottenendo la viscosità cinematica, di solito espressa in cSt. Per i liquidi opachi o colorati, il capillare precede la bolla volumetrica, di cui si misura il tempo di riempimento fino alla tacca superiore (Cannon-Fenske per liquidi opachi).

Ogni viscosimetro misura un intervallo di viscosità definito dalla sua Cs. Vengono prodotte serie di viscosimetri con capillari di diametro calibrato secondo le norme internazionali per intervalli crescenti di misura, con la costante strumentale certificata: ad es. un Cannon-Fenske può coprire con 13 dimensioni il campo da 0,5 a 20.000 cSt e un Ubbelohde da 0,3 a 100.000 cSt.

Per minimizzare gli errori di turbolenza all'ingresso ed ottenere misure attendibili, i capillari devono avere un rapporto lunghezza/diametro $L/D > 50/1$ per dare il tempo al liquido penetrante di raggiungere la velocità stazionaria atta a generare il flusso laminare.

Nelle misure per gravità, con l'abbassarsi del livello del liquido, diminuisce la pressione idrostatica e quindi il gradiente. Tale variazione

influisce sulla misura di liquidi non newtoniani, quindi i viscosimetri capillari a caduta libera sono validi per misure in liquidi newtoniani di viscosità cinematica bassa e media.

I viscosimetri capillari a caduta sono termostatati con appositi bagni termostatici in vasca trasparente o finestrata, di solito a più posti, per consentire il cronometrando a vista dell'efflusso del liquido dal capillare. I bagni viscosimetrici dispongono di sistemi di alta precisione per la termoregolazione, la circolazione del liquido riscaldante (e refrigerante per le misure a temperatura subambiente), d'allarmi e possono avere un'uscita seriale per il controllo da PC e l'automazione dell'analisi.

Nella moderna strumentazione il Dt è cronometrato automaticamente; la corsa del fluido nel capillare è rilevata seguendo il movimento del menisco nella bolla fino alla tacca di riempimento, mediante rivelatori a termoconducibilità (TC) oppure fotosensori a fibre ottiche, eliminando gli errori soggettivi del cronometrando visivo. I viscosimetri in funzione nel bagno sono riconosciuti automaticamente dal software e la loro costante C_s è memorizzata per il calcolo automatico dei risultati. I dati operativi sono selezionati da tastiera e vengono stampati con il fattore di correzione, il tempo di efflusso e la viscosità cinematica. Può essere applicato un sistema di aspirazione a commutazione automatica per il lavaggio e l'essiccamento rapido dei capillari.

3.3.2 Viscosimetri capillari a pressione variabile

L'automazione totale dei viscosimetri capillari è stata ottenuta regolando lo scorrimento del fluido nel capillare per mezzo d'una pressione applicata all'ingresso o d'una aspirazione all'uscita dell'apparecchio. Lo strumento può essere configurato secondo le necessità dell'utente, a partire da una stazione di misura singola, operante indipendentemente, costituita dal modulo di comando e dal bagno termostatico con il viscosimetro, fino ad una catena di otto unità controllate dal computer, in

grado di lavorare parallelamente. I moduli di controllo sono due: il primo ha una pompa a membrana oscillante per operazioni in pressione da 0,04 a 0,1 bar, il secondo una pompa da vuoto a membrana oscillante per operazioni in pressione ridotta da -0,01 a -0,4 bar, ambedue a controllo automatico. Il primo è combinabile con un'unità di risciacquo semiautomatica, che provvede, mediante una pompa aspirante, a vuotare e risciacquare il viscosimetro, senza spostarlo dal bagno, scaricando nel serbatoio dei rifiuti i residui del campione già misurato e i risciacqui del nuovo. La misura del campione a pressione ridotta, col modulo di comando sottovuoto, permette l'analisi di campioni altamente viscosi con maggiore riproducibilità, e protegge dalla possibilità di schizzi. Il tempo di efflusso è misurato con un cronometro a cristallo, rilevando la corsa del menisco dei liquidi trasparenti per via optoelettronica, oppure per TC, il quale, misurando la differenza di conducibilità termica tra il fluido e l'aria soprastante il menisco, è valido per i liquidi opachi.

È disponibile anche un terzo modulo "intelligente", che provvede a tutte le operazioni analitiche, a partire dal corretto riempimento del bulbo di misura fino alla stampa del protocollo finale. Esso controlla la pompa, l'orologio al quarzo interno e il calcolatore elettronico integrato nel microcomputer. Indipendentemente dalla dimensione del capillare e dalla viscosità, i tempi di flusso sono misurati automaticamente al centesimo di secondo fino a 9.999,99 s, con una ripetibilità migliore di $\pm 0,1\%$ e una tolleranza di $\pm 0,01\%$, in un intervallo di viscosità cinematiche da 0,35 a 5000 mm²/s. Trascorso il periodo programmato per equilibrare la temperatura (0-99 min), si effettua il numero programmato di misure (1-999), si ricava la media dei tempi di flusso e si determina la viscosità assoluta o relativa in base alle costanti memorizzate. Si stampano tutte le variabili misurabili nelle unità appropriate, i risultati con la deviazione standard e gli "outlier" ricercati. I sensori (TC o fibre ottiche) del menisco sono sigillati ermeticamente in vetro, per poter misurare liquidi corrosivi o molto caldi senza rischi di danneggiamento.

I termostati trasparenti o a finestra del sistema possono coprire da -40 a $+102^{\circ}\text{C}$ con una precisione di $\pm 0,01^{\circ}\text{K}$, secondo i bagni utilizzati e con l'applicazione di refrigeratori o criostati esterni.

Il software di gestione, d'acquisizione ed elaborazione dei dati può controllare via computer fino ad otto unità di misura ed è basato sul principio "multitasking", cioè durante le misure si può cambiare la schermata, cominciare o terminare misure supplementari, stampare o salvare i valori misurati. Per ogni misura si introducono il numero e la costante del viscosimetro, il tempo t_0 della corsa, il numero di misure, il tempo d'equilibratura della temperatura, come pure la descrizione del campione.

Oltre al vantaggio per i liquidi newtoniani dell'eliminazione dell'errore di stima visiva, l'applicazione di una pressione controllata e variabile permette la misura nei viscosimetri capillari di fluidi molto viscosi non newtoniani con proprietà viscoelastiche. La resistenza opposta dal campione a defluire nel capillare viene superata da una differenza di pressione tra l'ingresso e l'uscita del capillare o tra due punti qualsiasi di esso. Il campione viene forzato a scorrere entro il capillare a velocità costante o programmata mediante una pressione applicata con un gas compresso, un pistone, un estrusore a vite o altro tipo di forza. L'intervallo di misura sul capillare è calcolato a partire dal punto programmato, nel quale il fluido raggiunge le condizioni stazionarie di flusso laminare, per eliminare le turbolenze d'entrata.

3.2.3 Viscosimetri capillari ad estrusione

I viscosimetri ad estrusione per le materie plastiche sono costituiti in genere da un estrusore a vite con velocità variabile che avanza entro un capillare di diametro opportuno. Si misura la pressione dell'efflusso con trasduttori di pressione: i capillari impiegati sono in genere di diametro piuttosto grande (10 mm), e richiedono quantità di campione da 1 a 5 kg.

Un microreometro con estrusore a doppia vite conica co- e controrotante, operante su 8 g di campione a velocità variabile fino a 360 rpm con pressioni fino a 300 bar e temperature fino a 450°C, è in grado di misurare in continuo polimeri fusi in un canale di retroflusso collegato con una valvola by-pass. Il controllo può essere diretto dal pannello comandi a menù, oppure da computer con software di gestione ed elaborazione dei dati. È adatto particolarmente alla ricerca per lo sviluppo di nuovi polimeri e al controllo di additivi e di altri materiali costosi.

La misura a estrusione è applicata per il controllo del comportamento dei polimeri al riscaldamento e ha il vantaggio che il calore sviluppato dallo sforzo di scorrimento viene dissipato dal capillare con l'efflusso del campione, mentre in quelli rotazionali esso rimane nella coppa di misura aumentando la temperatura del campione. Si possono controllare le proprietà viscoelastiche dei polimeri fusi, che causano fenomeni di rigonfiamento dell'estruso e d'irregolarità superficiali ("meltfracture"), dovuti alla presenza ad alti gradienti di sforzi di taglio perpendicolari accanto a quelli tangenziali.

I reometri capillari a pressione non sono adatti alla misura di materiali tissotropici perché il campione si rinnova in continuazione, così che non si possono studiare le variazioni di viscosità nel tempo.

3.2.4 Viscosimetri capillari differenziali

La viscosità relativa delle soluzioni può essere effettuata con un viscosimetro differenziale a doppio capillare formato da due capillari in serie con una valvola d'iniezione a loop situata tra essi, come già descritto in una precedente pubblicazione. Lo strumento è basato sulla determinazione della differenza di pressione tra le estremità dei capillari del campione e del riferimento, misurata da un trasduttore di pressione differenziale (DPT) posto in parallelo su ciascuno di essi.

La viscosità relativa η_r è determinata semplicemente dal rapporto tra le pressioni nei due capillari diviso per la costante K , ricavata dal rapporto delle resistenze opposte dai due capillari al flusso del solvente puro (linea di base).

La velocità di flusso è uguale nei due capillari, perché sono in serie, così che il rapporto tra le pressioni diviene la misura diretta della viscosità relativa, dalla quale per calcolo si può risalire agli altri valori di viscosità. La misura contemporanea della viscosità relativa del solvente e del campione evita gli errori dovuti alle fluttuazioni di temperatura e alle variazioni del solvente.

Una versione a quattro capillari identici, disposti a quadrilatero con un trasduttore di pressione su un ponte analogo a quello di Wheatstone, è applicata ad un rivelatore viscosimetrico di polimeri separati per SEC, accoppiato ad un rivelatore rifrattometrico, già descritto nel articolo dedicato ai rivelatori per HPLC, cui si rimanda per la descrizione. Questo rivelatore è maggiormente sensibile a polimeri a basso peso molecolare, ma è limitato da fenomeni di allargamento di banda.

3.2.5 Viscosimetri ad orifizio

Sono viscosimetri con il capillare molto corto o ridotto ad un foro in fondo al recipiente di carico (bicchiere o tazza). Il capillare ha in genere un rapporto lunghezza/diametro da 1/1 a 10/1, così che il flusso viscoso è turbolento. Non misurano quindi la reale viscosità cinematica, ma un dato reologico legato alla turbolenza, correlato alla viscosità del materiale in modo non definito, perché comprendente effetti di elasticità. I valori non sono lineari rispetto alle unità di viscosità cinematica, nelle quali possono essere trasformati con formule approssimate. Sono strumenti semplici, rapidi e di basso costo, utilizzati con scale empiriche a scopo tecnologico. Il più semplice, usato per sciroppi ed oli, consta d'una coppa con un foro nel fondo appesa ad una maniglia, che è immersa nel liquido da misurare,

poi estratta e lasciata scolare, misurandone il tempo di svuotamento con un cronometro.

Per la gradazione commerciale della viscosità degli oli lubrificanti in Europa sono molto usati i gradi Engler (°E), corrispondenti al rapporto tra il tempo di deflusso dell'olio in esame e quello dell'acqua alla stessa temperatura, misurati con il viscosimetro di Engler. Il modello ufficiale è costituito da un bicchiere dorato con tubicino di scolo d'acciaio inossidabile tarato in mm, immerso in un bagnomaria. Si misura il tempo necessario a riempire un matraccio tarato posto sotto l'orifizio da cui scola l'olio. In Inghilterra si usa la scala del viscosimetro Redwood, mentre in USA si applica la scala SAE, derivata da quella del viscosimetro Saybolt, con la quale vengono definiti i gradi di viscosità dei lubrificanti per automezzi.

Le norme nazionali ASTM, BS, DIN, AFNOR, e internazionali ISO, EN hanno codificato le caratteristiche delle tazze viscosimetriche da utilizzare nei viscosimetri a orifizio e la certificazione degli oli di calibrazione. Il viscosimetro automatico dispone di un temporizzatore della tazza, che permette all'operatore di standardizzare la calibrazione e l'uso della maggior parte delle tazze, evitando l'errore umano. La camicia d'acqua consente il controllo della temperatura del campione e il temporizzatore si attiva automaticamente appena il fluido inizia a passare davanti ad un sensore ottico. All'interruzione della viscosità appare sul display il tempo di svuotamento, con una precisione e ripetibilità di 0,5%.

3.2.6 Viscosimetro "MeltIndexer"

È un tipo di reometro ad orifizio a pressione variabile usato per la gradazione dei polimeri fusi e costituito da un cilindro con un orifizio nel fondo, entro il quale viene fuso il polimero. Sotto la pressione di un pistone caricato da una massa controllata, il materiale fuso viene estruso dall'orifizio. Si ricava la viscosità del campione misurando il volume

estruso entro un tempo determinato. Nonostante che la precisione della misura sia scarsa, per i noti difetti dei sistemi a capillare corto, strumenti di questo tipo sono utili per valutare la “lavorabilità” dei polimeri fusi, tipicamente non newtoniani viscoelastici.

3.3 Viscosimetri a sfera cadente

Noti come viscosimetro di Höppler, sono strumenti semplici e precisi adatti per misure di viscosità assoluta di fluidi newtoniani trasparenti.

Il componente di base è un tubo calibrato lungo circa 250 mm, chiuso alle estremità da due tappi a vite e circondato da una camicia per la circolazione di un liquido termostatico, montato su uno stativo in posizione inclinata esattamente di 10°. Sul tubo sono marcate due tacche circolari S1 ed S2 distanti esattamente 100 mm. Si riempie il tubo con il liquido da misurare e vi si introduce una sfera di densità e raggio noto. Quando la sfera, rotolando per gravità lungo il tubo, raggiunge la tacca S1, si cronometra la sua discesa fino alla tacca S2. Dal tempo di caduta della sfera si risale alla viscosità dinamica assoluta in cP applicando la formula:

$$h = (r - r') K t$$

dove r e r' sono la densità rispettivamente del liquido e della sfera; t il tempo di caduta da S1 a S2 e K la costante strumentale, dipendente dai raggi del tubo e delle sfera e dall'accelerazione di gravità.

Si ricava la viscosità cinematica n in cS da:

$$n = (r - r') K t / r'$$

Lo strumento deve essere previamente tarato con liquidi di viscosità nota. Ogni apparecchio è corredato di sfere tarate di raggio differente atte a

coprire campi di viscosità da 0,01 a 106 cP o cSt, con un'accuratezza migliore di $\pm 0,01\%$ nei modelli di precisione .

3.3.1 Microviscosimetro portatile

Una versione moderna automatica del viscosimetro a sfera cadente è un recente microanalizzatore portatile della viscosità, che misura viscosità assolute da 0,2 a 1000 mPa.s in 0,4 ml di campione con $\pm 0,3\%$ di ripetibilità. L'apparecchio, costruito con le moderne tecniche di miniaturizzazione, con un dispositivo di rivelazione originale, può misurare con precisione una grande varietà di materiali, compresi carburanti diesel, oli lubrificanti, solventi, prodotti farmaceutici, alimentari e fluidi biologici. La regolazione termoelettrica della temperatura tra 0 e 100°C del microviscosimetro con elementi Peltier riduce il tempo dell'analisi a circa 4-5 minuti.

3.3.2 Viscosimetro magnetico

Sul principio della sfera cadente è basato un reometro magnetico per la misura in funzione del tempo e/o della temperatura delle proprietà reologiche di macromolecole reticolate, come le resine epossidiche, ed altri polimeri di alta viscosità. Il campione, posto insieme ad una sfera ferromagnetica in una cella a perdere termoregolata fino a 300°C, è sottoposto al campo magnetico non omogeneo di un magnete permanente. Si misura la velocità della sfera forzata ad attraversare il campione per l'attrazione del campo magnetico. Dal rapporto tra la forza magnetica applicata F_m e la velocità v della sfera di diametro d si calcola la viscosità:

$$h = F_m / d v$$

Questo magnetoviscosimetro, comandato da PC con software apposito,

misura viscosità da 1 a $5 \cdot 10^5$ Pa·s, velocità di taglio da $5 \cdot 10^6$ a 10 s⁻¹ per temperature fino a 300°C su un campione di circa 1 cm³. Si può determinare la dipendenza della viscosità dei polimeri dalla temperatura misurando la viscosità a scorrimento zero h_0 in un ampio intervallo di temperature, modellare le curve di flusso combinando i dati magnetoviscosimetrici con quelli ottenuti con intervalli più alti di velocità di scorrimento, per ricerche sul comportamento reologico delle macromolecole reticolate durante le reazioni, e per la determinazione dell'influenza della pressione sui polimeri fusi e sui lubrificanti. È adatto sia alla ricerca sia al controllo di qualità.

Sulla misura della resistenza all'attraversamento del liquido da parte di un solido, sono basati i viscosimetri a galleggiante immerso, per misure in linea, con i quali la viscosità è misurata dallo spostamento di un solido galleggiante nel flusso del liquido in un tubo. Un corpo solido di forma troncoconica, che non influenza il flusso laminare, è mantenuto sospeso dalla spinta del flusso viscoso in un tubo a forma conica trasparente. Se la portata del liquido è costante, il galleggiante si sposta in funzione della viscosità del liquido, che viene misurata secondo una scala empirica non lineare. L'apparecchio risente della stabilità della portata ed è quindi di modesta precisione.

I viscosimetri a bolla per determinazioni in linea sono basati sulla misura del tempo di gorgogliamento di una bolla d'aria attraverso un liquido, che scola nella zona ad anello tra la parete in vetro di un tubo sigillato e la bolla.

3.4 Viscosimetri a rotazione

I metodi rotazionali danno misure assolute, indipendenti dal tipo e dalla configurazione dello strumento, e sono basati sulla misura della resistenza opposta da un liquido alla rotazione di un corpo rigido rispetto ad uno fisso. Nei viscosimetri a rotazione un motore elettrico fa girare, a velocità

fisse o programmate, un rotore di geometria definita nel campione.

La resistenza viscosa del campione alla rotazione crea una coppia torcente, che agisce su una molla o una barra di torsione, collegata ad un sensore ottico o potenziometrico, che misura l'angolo di torsione prodotto dallo sforzo di taglio applicato al liquido in moto. Il momento della coppia viene calcolato e letto su un indicatore analogico o digitale.

Negli strumenti moderni l'angolo di torsione è misurato da un trasduttore, che lo converte in segnale elettrico, attivando un circuito di retroazione che riporta il rotore alla sua posizione iniziale. I trasduttori sono di diversi tipi, LVDT (trasduttore differenziale lineare variabile), fotoelettrici, ecc. Il segnale viene amplificato e trasformato elettronicamente nell'unità di misura programmata, che appare su un visualizzatore digitale.

Di solito il motore con la trasmissione a velocità fissa o variabile, i dispositivi di controllo col pannello comandi, il sistema di misura e l'indicatore formano il corpo del viscosimetro, al quale vengono applicati gli equipaggi con le diverse geometrie di misura. L'apparecchio è montato su uno stativo ad altezza regolabile a mano o automaticamente.

Il sistema può essere dotato di microprocessore interno o collegato ad un computer e ad un registratore o stampante grafica.

Il controllo della temperatura dell'equipaggio è effettuato in diversi modi: a circolazione di fluido in camicia da ultratermostato esterno o a effetto Peltier nei sistemi a cilindri coassiali e per altre geometrie; per lavori ad alta temperatura è invece effettuato con forni, come nel caso della fornace ETC ("Environmental Test Chamber") operante da -150 a +600°C, tramite un sistema misto a convezione/irraggiamento e/o raffreddamento con azoto liquido. Con questo sistema si possono caratterizzare polimeri fusi, condurre studi di reticolazione e valutare campioni solidi in torsione. Queste e altre tecniche di termoregolazione sono applicate in una serie di reometri con doppia modalità operativa, che li rende in grado di controllare sia la deformazione prodotta dallo sforzo applicato sul campione, sia il momento torcente risultante dalla deformazione subita

dal corpo. Ciò permette la misura di alcune proprietà di materiali più evidenziabili col metodo più adatto. La bassa inerzia del motore rotante su cuscinetti ad aria consente a questi reometri di variare il momento torcente di 2.000.000 di volte.

I reometri rotazionali si differenziano in funzione della geometria di applicazione dello sforzo di taglio.

Le geometrie principali sono quelle a cilindri coassiali (concentrici), a piatti paralleli (piastra-piastra) e a cono/piatto (cono-piastra), disponibili in commercio sia come equipaggi intercambiabili per la stessa unità viscosimetrica, sia montati su strumenti dedicati. Altri equipaggi utilizzabili con i comuni bicchieri da laboratorio consistono di aste con eliche di diverse forme: a disco, a pale, a barra a T, a sfera, a spirale ed altre.

Esistono anche viscosimetri rotazionali portatili. L'apparecchio può funzionare anche a batteria; ha velocità fissa e può misurare viscosità fino a 400 Pa·s.

I viscosimetri rotazionali sono reometri di uso generale, poiché in funzione del tipo d'equipaggio, oltre ad effettuare misure assolute di viscosità, possono essere utilizzati per misure di elasticità e di deformazione in fluidi non newtoniani e sono in grado di analizzare sistemi tissotropici.

Le caratteristiche tecnico-funzionali dei più comuni reometri a rotazione, già discusse in dettaglio, sono riassunte nel riquadro.

I vantaggi e gli svantaggi dei tipi di geometria sono di avere buona parte dei viscosimetri commerciali prevede l'applicazione dei dispositivi di misura sia a cilindri coassiali sia a piastra-cono. Teoricamente i due tipi dovrebbero dare risultati uguali, ma ciò non accade, come si può rilevare dai vantaggi e dagli svantaggi di ciascun tipo di equipaggio.

Tenuto conto dei diversi limiti di prestazione, l'accuratezza delle misure con i cilindri coassiali risulta di circa $\pm 2\%$, mentre quella del sistema piastra-cono è di $\pm 3\%$.

4 Back extrusion test

Un metodo è stato sviluppato per determinare il comportamento reologico dei fluidi viscoplastici utilizzando un *back extrusion test*. Questo metodo viene spesso utilizzato nell'industria alimentare, ad esempio per la caratterizzazione di concentrato di pomodoro (Alviar e Reid, 1990), senape liquami (Brüsewitz e Yu, 1996), marmellata caramello (Castro et al., 2000), porridge di grano (Gujral e Sodhi, 2002), amido di mais (Singh et al., 2002), riso (Sodhi et al., 2003), lampone (Sousa et al., 2005), mora (Sousa et al., 2006), ecc.

In geometria, il materiale è costretto a fluire nello spazio tra l'interno e il cilindro esterno. Tale flusso è modellata da una legge costitutiva Bingham in diverse condizioni al contorno muro (bastone, scorrimento con attrito e slittamento perfetto). Quando si raggiunge il flusso di stato stazionario, un tasso di taglio apparente viene calcolata. L'analisi del cilindro penetrazione forza interna rispetto alla profondità di penetrazione ci aiuta a sviluppare un metodo per identificare le proprietà reologiche di fluidi.

Questo metodo si basa su un'analisi inversa per identificare i parametri di comportamento fluido da esperimenti effettuati a velocità diverse ariete e con diverse geometrie apparato. Per studiare fluidi più complessi (per esempio, Herschell-Bulkley comportamento reologico), una curva di flusso equivalente viene determinata partendo dal test caratterizzati da differenti tassi medi di taglio.

Back extrusion test, detta anche pompaggio anulare, è derivato dal test penetrometro. In questa geometria flusso, compressione materiale induce il flusso attraverso l'anello formato tra un cilindro interno e un contenitore cilindrico. Dati sperimentali consistono nell'evoluzione della forza di penetrazione agente sul cilindro interno contro lo spostamento della corsa cilindro interno (o il tempo di viaggio). I test vengono eseguiti in velocità costante del cilindro interno.

Il *back extrusion test* è spesso usato in ingegneria alimentare ed è ben noto come un test rapido e poco costoso per identificare il

comportamento del flusso di fluidi complessi.

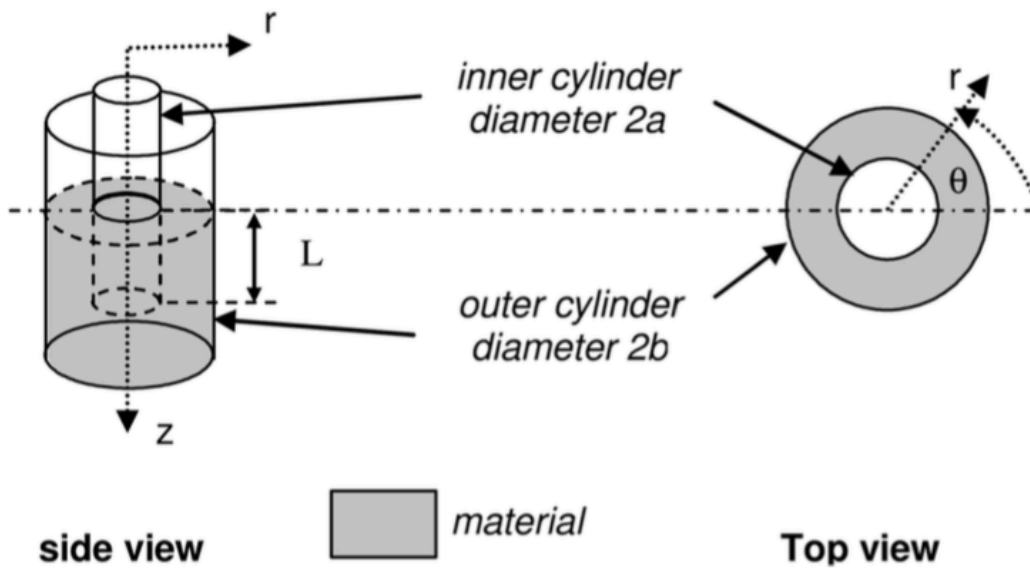


Figura 4.1 Rappresentazione schematica della geometria di *back extrusion test*.

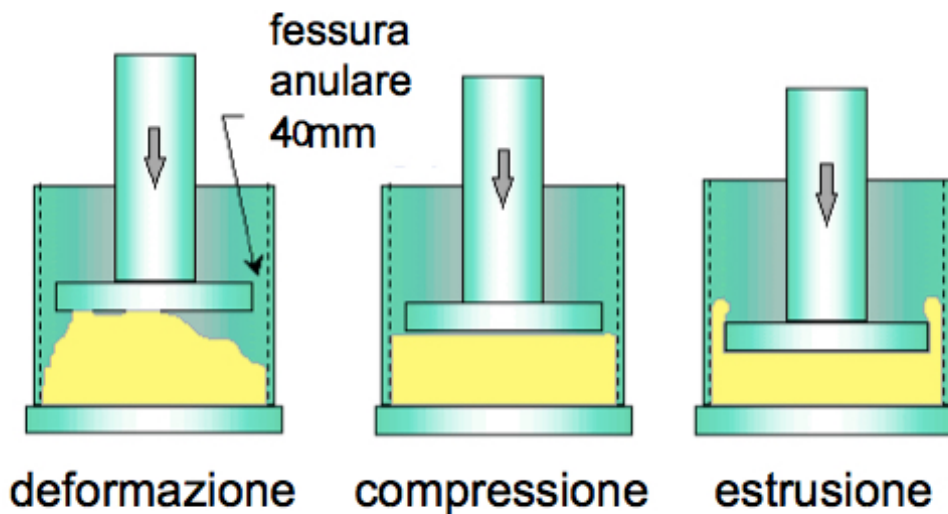


Figura 4.2 Rappresentazione schematica dei diversi fasi di *back extrusion test*.

4.1 Principio di back extrusion test

Il principio di una tecnica back-extrusion consiste nel penetrare di uno

stantuffo circolare in un contenitore assialsimmetrico circolare con un materiale studiato. Per una determinazione di parametri reologici compaiono nei singoli modelli reologici empirici, la conoscenza di una relazione tra gradiente di pressione P e portata volumetrica q attraverso un anello costituito da un pistone e un contenitore è sostanziale. Questa relazione è possibile derivare dalla relazione di un profilo di velocità assiale del materiale studiato in una corona circolare.

Questo problema è stato risolto già per la determinazione dei parametri che compaiono nelle seguenti equazioni costitutive empiriche:

- Osorio e Steffe (1987) derivano una soluzione analitica per la determinazione dell'indice di consistenza K e Flow Index comportamento n nel modello legge di potenza:

$$\tau = K \left| \dot{\gamma} \right|^{n-1} \cdot \dot{\gamma}$$

- Gli stessi autori (Osorio e Steffe, 1991) generalizzato loro approccio per il caso del modello Herschel-Bulkley (per $n = 1$ otteniamo il modello Bingham come un caso speciale):

$$\tau = \tau_0 + K \left| \dot{\gamma} \right|^{n-1} \cdot \dot{\gamma}$$

Ciò consente di tener conto di materiali tenace che presentano una regione plug&flow, tuttavia in questo modello una tensione di snervamento τ_0 rappresenta un singolare rigoroso termine.

Lo scopo di questo contributo è

- utilizzando una tecnica back-extrusion
- stabilire una procedura come determinare i parametri nel caso del modello Vočadlo.

Questo Modello (a volte chiamato Robertson-Stiff) sembra essere di più facile uso modello viscoplastico coinvolge un termine con un carico di snervamento in una forma più appropriate:

$$\tau = \left[K \left| \dot{\gamma} \right|^{\frac{n-1}{n}} + \left(\frac{\tau_0}{\left| \dot{\gamma} \right|} \right)^{\frac{1}{n}} \right]^n \quad \text{for } |\tau| \geq \tau_0 ,$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \text{for } |\tau| \leq \tau_0$$

dove K ed n rappresentano consistenza e flusso indici comportamento, rispettivamente; τ_0 rappresenta una tensione di snervamento.

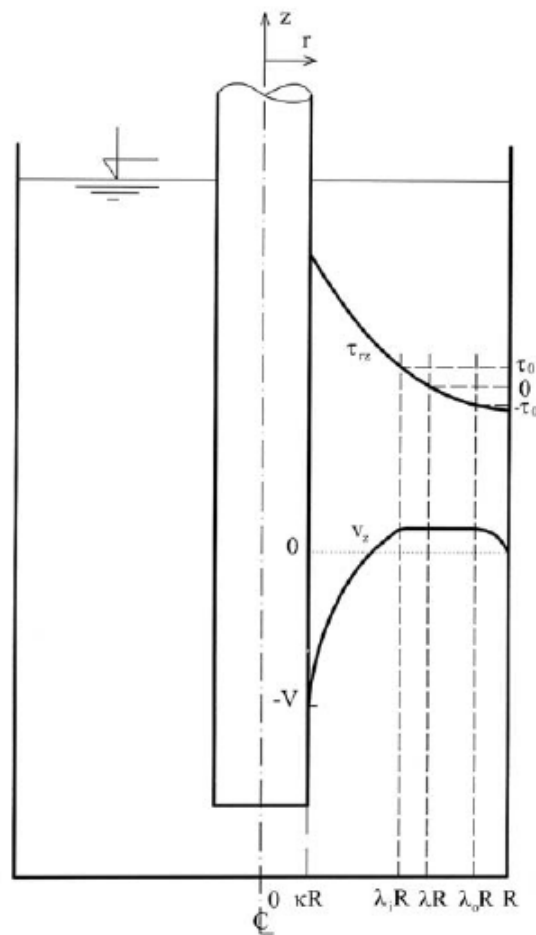


Figura 4.3 Definizione schizzo di un *back extrusion*.

5 CREME ALIMENTARI

In base alle dimensioni delle particelle che le compongono (diametro $>10^{-6}$ m), le creme alimentari sono generalmente classificate come sospensioni concentrate.

Le sospensioni sono sistemi bifasici in cui una fase solida è finemente dispersa in una fase liquida (mezzo sospendente). Più precisamente secondo la nomenclatura IUPAC le sospensioni sono definite come sistemi eterogenei bifasici in cui una fase solida costituita da particelle capaci di non sedimentare, di natura non colloidale, risulta distribuita in una fase continua (Mewis, 1976).

Le sospensioni rappresentano una classe di fluidi complessi il cui comportamento reologico si differenzia in base alla natura fisica o chimica delle particelle sospese o del fluido sospendente. Le proprietà reologiche di una sospensione dipendono da più fattori quali la forma e la distribuzione delle dimensioni delle particelle, la presenza di cariche superficiali e dal tipo di flusso oltre che dalla frazione volumetrica in solido. Tutti questi fattori determinano il prevalere di un tipo d'interazione sulle altre, condizionando così il comportamento macroscopico non-newtoniano della sospensione (Jeffrey and Acrivos, 1976).

Particolare interesse, nell'ambiente scientifico, è suscitato dalle sospensioni concentrate, di cui sono state date varie definizioni (Stickel and Powell, 2005):

- Sistemi in cui la distanza media di separazione tra le particelle è uguale o minore alla dimensione delle particelle stesse;
- Sistemi in cui le interazioni tra le particelle contribuiscono significativamente alla reologia della sospensione;
- Sistemi il cui comportamento reologico è quello dei fluidi non-newtoniani.

5.1 Interazioni tra le particelle di una sospensione

Una classificazione dei diversi tipi di interazione tra particelle che possono verificarsi in una sospensione, sulla base delle dimensioni caratteristiche delle particelle, è stata proposta da Cyr (1999). Qui di seguito sono riportati in dettaglio i vari tipi di interazione tra particelle che si possono avere in una sospensione.

5.1.1 Movimenti Browniani

I movimenti Browniani sono dovuti al moto delle particelle solide presenti in sospensione, causati dai moti termici delle molecole nel mezzo disperdente che urtano contro le particelle solide. Tali movimenti, rotazionali e traslazionali, tendono ad allontanare le singole particelle dalla loro posizione iniziale. Questo tipo d'interazione, che determina una dissipazione di energia, si verifica generalmente nel caso di particelle solide di taglia sub-micronica ($<1\mu\text{m}$).

5.1.2 Interazioni colloidali

Questo tipo d'interazione interessa sistemi bifasici in cui le particelle solide sono caratterizzate da dimensioni molto ridotte, comprese tra 1 e 100 nm. Le interazioni tra particelle in sospensione sono dovute a forze attrattive (Van der Waals), forze repulsive generate dalla presenza di cariche elettriche superficiali e forze dovute agli effetti sterici.

Le forze attrattive di Van der Waals sono dovute all'effetto globale di tre diverse componenti: le interazioni d'orientazione dipolo-dipolo; le interazioni di induzione dipolo-dipolo indotto; le interazioni di dispersione (forze di London), dovute alla presenza di dipoli istantanei, che forniscono il contributo maggiore alle forze di attrazione globale. Le forze attrattive dipendono dalla geometria delle particelle, dalle specie adsorbite sulla loro superficie e dalla natura del mezzo disperdente. È

importante notare che le forze di interazione tra dipoli diminuiscono rapidamente con la distanza, per cui sono sensibili solo a piccole distanze tanto che vengono indicate anche come forze a corto raggio.

Le forze repulsive sono invece forze elettrostatiche a lungo raggio generate dalla presenza di cariche elettrostatiche sulla superficie delle particelle in sospensione. In tali condizioni, sulla superficie della particella solida all'interfaccia con il liquido, si forma un doppio strato costituito essenzialmente da ioni di segno opposto alla carica della particella. In prima approssimazione lo strato più interno, detto anche strato di Stern, è formato quasi esclusivamente da ioni di segno opposto ed è intimamente legato alla particella. Lo strato di Stern è poi circondato da uno strato diffuso di ioni liberi di muoversi. Quando, infatti, una singola particella si sposta all'interno della sospensione, lo strato di Stern rimane immobile e si sposta solidalmente alla particella mentre lo strato diffuso si deforma. La superficie di separazione tra i due strati definisce un piano di taglio in corrispondenza del quale il potenziale è detto potenziale ϵ . Anche in tal caso l'interazione dipende da vari fattori quali la forma delle particelle, la costante dielettrica del mezzo disperdente e la concentrazione dell'elettrolita.

L'interazione tra particelle colloidali, dovuta all'effetto combinato delle forze attrattive e repulsive, è spiegata dalla teoria DLVO (Derjaguin-Langevin-Verwey-Overbeek) in funzione della distanza di separazione tra le superfici delle particelle. (**Figura 5.1**).

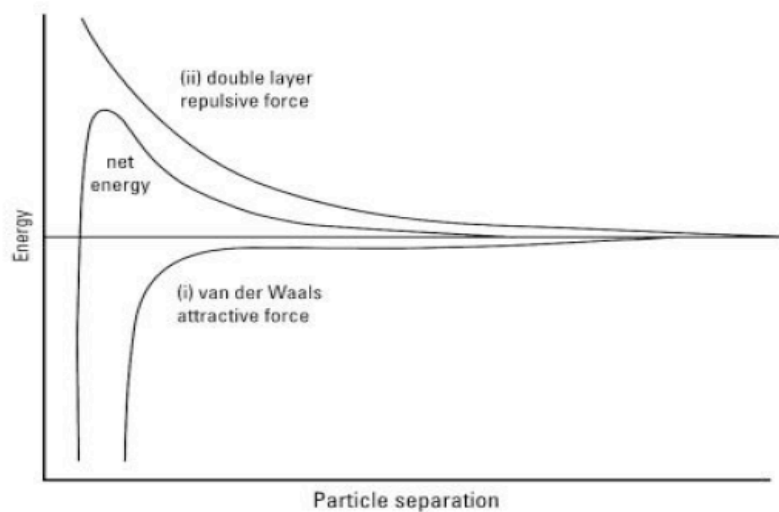


Figura 5.1 Andamento dell'energia di interazione DLVO in funzione della distanza di separazione tra particelle.

5.1.3 Forze idrodinamiche

Gli effetti idrodinamici sono il risultato della presenza nel mezzo fluido di particelle solide che ne perturbano il campo di velocità con conseguente dissipazione di energia. Una particella solida in movimento in un fluido di viscosità μ_0 , in condizioni stazionarie, è infatti soggetta ad una forza di attrito viscoso data da $F = -k \mu_0 V$, dove V è la velocità della particella relativa al volume di fluido che la circonda e k un coefficiente dipendente dalla forma, dimensioni e orientamento della particella stessa. Nel caso delle sospensioni bisogna tenere conto della presenza di più particelle nel fluido; ne deriva che il moto di ogni singola particella perturba il campo di velocità delle particelle ad esse vicine, aspetto che non è considerato nella precedente espressione della forza di attrito viscoso in cui compare la viscosità del solo fluido. Si suppone pertanto che se la particella si sposta su distanze ridotte rispetto allo spazio che la separa dalle particelle vicine, essa vede attorno a se solo il fluido interstiziale; in questo caso è lecito considerare la viscosità del solo fluido interstiziale. Se la particella si sposta invece su distanze maggiori

della distanza che la separa dalle particelle adiacenti, si può supporre che il suo moto avvenga in un fluido omogeneo, le cui proprietà coincidono con quelle della sospensione; nell'espressione della forza di attrito F si considera allora la viscosità μ della sospensione.

5.1.4 Forze di contatto

Le forze di contatto entrano in gioco quando la frazione di solido in sospensione è molto elevata, tanto da poter supporre l'esistenza di un vero e proprio "network" continuo di particelle in contatto tra loro (Coussot e Ancey, 1999).

Il contatto tra le particelle di una sospensione può essere di diversi tipi: lubrificato, diretto o con attrito e per collisione.

Se le interazioni colloidali sono trascurabili, il contatto diretto tra le particelle si manifesta quando si possono vincere le forze viscosse derivanti dal flusso tra le particelle. Quando la distanza di separazione tra le particelle è molto piccola, la forza predominante è la forza normale dovuta alla compressione del fluido interstiziale. Tale forza tende ad un valore infinito quando la distanza h tra le particelle tende a 0; dal punto di vista fisico ciò non è accettabile, per cui si suppone che il contatto diretto avvenga quando la distanza tra le particelle è dell'ordine della rugosità superficiale. Il contatto diretto tra le particelle è ostacolato dalle elevate forze di repulsione che si sviluppano quando le particelle si avvicinano l'una all'altra. Più precisamente, per effetto dell'applicazione di una sollecitazione a taglio e in assenza di azioni esterne, le forze repulsive sono molto maggiori delle forze dovute al flusso; di conseguenza le particelle rimangono circondate da uno strato di fluido ed il contatto è di tipo lubrificato. Il contatto diretto può avvenire se sulle particelle agiscono forze esterne sufficientemente elevate, quali la pressione e la gravità.

Se gli effetti legati alla compressione del fluido interstiziale sono

dominanti, il moto relativo di strati di particelle, indotto dall'applicazione di una sollecitazione a taglio, determina la comparsa di sforzi normali. Tale fenomeno è in relazione con l'effetto di addensamento (*crowding*) responsabile della dilatazione della fase granulare ed è pertanto indicato come dilatazione. Il regime lubrificato avviene solo per valori sufficientemente elevati della deformazione a taglio.

Se il sistema è libero di dilatarsi, il contatto diretto tra le particelle è pressoché trascurabile poiché le forze repulsive aumentano con la velocità di deformazione. Se però al sistema è applicata una sollecitazione normale, ad esempio la forza di gravità, il contatto diretto può avvenire per bassi valori della velocità di deformazione in corrispondenza dei quali le forze repulsive sono trascurabili. All'aumentare della deformazione di taglio, le forze repulsive legate alla compressione del fluido interstiziale possono diventare sufficientemente elevate tanto da impedire il contatto diretto tra le particelle.

Il contatto tra particelle per collisione può verificarsi per velocità di taglio sufficientemente elevate e a concentrazioni elevate in solido, nel così detto "regime d'inerzia". La probabilità di collisione tra particelle è estremamente bassa, a meno che non si abbiano frazioni volumetriche di solido elevate e bassa viscosità del fluido interstiziale. Le forze repulsive viscosi, infatti, smorzano notevolmente gli effetti d'inerzia.

In breve si può dire che le sospensioni concentrate, per effetto delle mutue interazioni tra particelle, sono caratterizzate dall'esistenza di un network continuo tridimensionale di particelle tra loro in contatto. In tali condizioni il flusso della sospensione è possibile solo una volta che la struttura tridimensionale sia stata distrutta. Ciò comporta l'esistenza di un valore minimo della sollecitazione esterna da applicare, la tensione di snervamento, in corrispondenza del quale si assiste alla transizione da un comportamento di tipo solido ad uno di tipo liquido.

6 L'AMIDO

L'amido è il più abbondante carboidrato di riserva per le piante e la più importante fonte di energia per la dieta umana, rappresentando fino all'80% delle calorie giornaliere ingerite dalla popolazione mondiale.

L'amido di riserva è il prodotto nell'endosperma dei cereali.

Nelle piante superiori l'amido è sintetizzato all'interno dei plastidi, viene accumulato in diversi organi sotto forma di granuli, la cui morfologia, dimensione e quantità dipendono dalla diversa origine botanica. La sua funzione è in relazione al tipo di tessuto dal quale esso deriva. L'amido primario o anche detto transiente, sintetizzato nelle foglie durante il giorno attraverso la fotosintesi, viene degradato durante la notte e trasportato attraverso la via floematica nelle cellule dell'endosperma nel caso dei cereali o in quelle del tubero per la patata. Qui viene trasformato in amido secondario o di riserva, composto principalmente da amilosio e amilopectina, ed utilizzato come fonte di carbonio per il metabolismo non fotosintetico.

6.1 Struttura dell'amido

L'amido è composto organico di tipo carboidrato (o glucide polisaccaride), comunemente contenuto in alimenti come pane, pasta, riso, patate, caratterizzato da un gran numero di unità di (+)-glucosio polimerizzate unite tra loro da legame α -legame glicosidico e costituito da 4/5 di amilopectina e da 1/5 di amilosio. La sua formula grezza è $(C_6H_{10}O_5)_n$, dove n è un numero variabile da circa un centinaio fino ad alcune migliaia, e che sta ad indicare i residui di unità di glucosio monomeriche che sono unite tra loro per formare i polimeri, e da cui derivano i vari tipi di amidi presenti in natura (es. l'amido di riso, l'amido di mais, etc.).

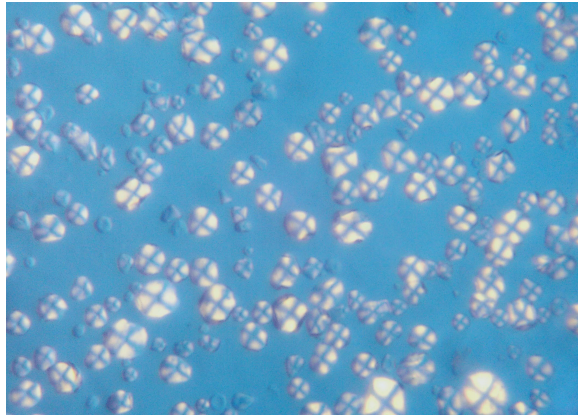


Figura 6.1 Amido, 800x ingrandite, sotto luce polarizzata, mostrando caratteristica croce estinzione.

L'amido di riserva è costituito da due tipi di polimeri, l'amilosio e l'amilopectina, che sono assemblati nell'endosperma all'interno di strutture insolubili in acqua, tridimensionali e semicristalline, chiamate granuli. L'amilopectina è un fattore chiave per la formazione delle regioni cristalline e per la struttura dei granuli di amido.

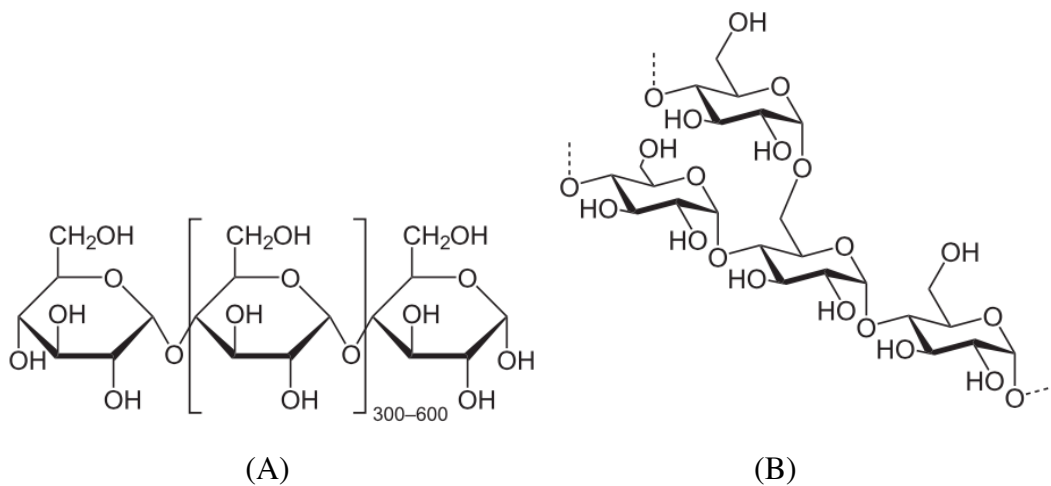


Figura 6.2 (A) struttura della molecola amilosio e (B) struttura della molecola amilopectina

Mentre amilosio era tradizionalmente pensato per essere completamente non ramificato, è ormai noto che alcune delle sue molecole contengono alcuni punti di ramificazione. Anche se in massa assoluta solo circa un quarto dei granuli di amido nelle piante consiste di amilosio, ci sono circa

150 volte più molecole di amilasi che le molecole di amilopectina. Amilosio è una molecola molto più piccola di amilopectina. L'amilopectina è una molecola molto grande con un grado di polimerizzazione che va da 10^5 a 10^7 e contiene punti di ramificazione frequenti (una ramificazione ogni 15-20 U di glucosio). L'amilosio ha un grado di polimerizzazione più basso (10^3 - 10^4) e contiene pochi punti di ramificazione. Queste differenze tra amilosio ed amilopectina sono funzionalmente importanti e sono riflesse nella varietà di applicazioni che questi polimeri trovano nell'industria alimentare e non. Le proprietà chimico-fisiche dell'amido sono fortemente regolate dalle proporzioni relative di amilosio ed amilopectina. Oltre a tale rapporto anche il grado di polimerizzazione delle catene di glucosio, sia nell'amilosio che nell'amilopectina, influenza notevolmente funzionalità ed applicazioni dell'amido.

Molecole di amido si dispongono in pianta in granuli semicristallini. Ogni specie di piante ha una dimensione unica amido granulare: amido di riso è relativamente piccolo (circa $2\mu\text{m}$), mentre gli amidi di patata hanno granuli più grandi (fino a $100\mu\text{m}$).

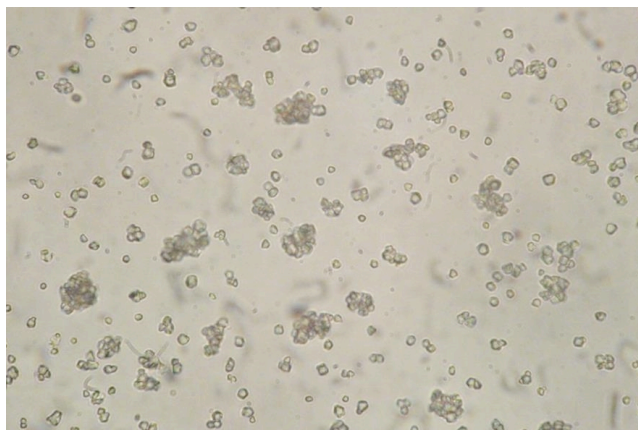


Figura 6.3 Amido di riso visto sul microscopio ottico. Caratteristica per l'amido di riso è che i granuli di amido hanno un profilo angolare e alcuni di loro sono collegati tra loro e formano granuli grandi.

Amido diventa solubile in acqua quando riscaldato. I granuli si gonfiano e scoppio, la struttura semicristallina si perde e le molecole di amilosio più piccole iniziano lisciviazione del granulo, formando una rete che contiene acqua e aumentando la viscosità della miscela. Questo processo è chiamato gelatinizzazione. Durante la cottura, l'amido diventa una pasta e aumenta ulteriormente in viscosità. Durante il raffreddamento o prolungato stoccaggio della pasta, la struttura semicristallina recupera parzialmente e la pasta di amido addensa, espellendo acqua. Ciò è dovuto principalmente retrogradazione del amilosio. Questo processo è responsabile per l'indurimento di pane, e per lo strato acqua sopra un gel di amido (sineresi).

Alcune varietà di piante coltivate hanno amido amilopectina pura senza amilosio, noto come amidi cerosi. Il più usato è il mais ceroso, altri sono riso glutinoso e la fecola di patate ceroso. Amidi waxy hanno meno retrogradazione, risultando in una pasta più stabile. Amido alto contenuto di amilosio, amylo maize, viene coltivato per l'uso della sua forza gel e per l'uso come amido resistente (un amido che resiste alla digestione) nei prodotti alimentari.

6.2 Struttura dei granuli

Nelle piante superiori l'amido è impacchettato all'interno dei granuli che sono caratterizzati dalla loro densità ($1.5-1.6 \text{ g/cm}^3$) e dalla loro natura semicristallina. Nel frumento maturo sono predominanti due tipi di granuli: il tipo "A" di dimensione più grande ed il tipo "B" di dimensione più piccola (**Fig. 6.4**). I granuli di tipo A hanno un diametro variabile tra 15 e 30 μm , mentre quelli di tipo B hanno un diametro al di sotto dei 10 μm . Inoltre, i primi sono lenticolari e presentano un solco equatoriale, mentre i granuli di tipo B sono di forma sferica. I granuli di tipo B sono più numerosi, e rappresentano circa l'80% del numero totale di granuli nel seme maturo. La porzione relativa dei due tipi di granuli si pensa

possa influenzare la gelatinizzazione dell'amido e le proprietà dell'impasto. La formazione di complessi tra amilosio e grassi, quali mono e digliceridi, può influenzare alcune caratteristiche dell'amido quali:

- la temperatura di gelatinizzazione, ovvero la temperatura alla quale, in presenza di acqua, si ha la rottura dei legami idrogeno, il rigonfiamento dei granuli d'amido e la conseguente perdita della struttura cristallina;
- la viscosità dell'impasto;
- la retrogradazione, ovvero il processo durante il quale, a seguito di raffreddamento, si riformano i legami idrogeno, tra le molecole di amilosio, dando origine ad un gel più o meno idratato.

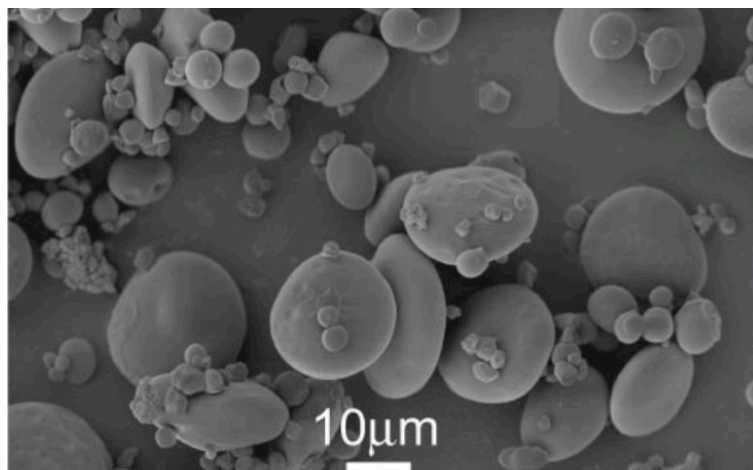


Figura 6.4 Distribuzione bimodale dei granuli di amido in frumento (Regina *et al.*, 2006). Nell'immagine si possono distinguere i granuli di tipo "A", più grandi e di forma ellissoidale, e i granuli di tipo "B", più piccoli e di forma sferica.

La concentrazione dei lipidi nell'amido è positivamente correlata con il contenuto di amilosio; infatti gli amidi dei mutanti waxy hanno un contenuto di lipidi più basso, mentre gli amidi di mais ad alto contenuto di amilosio hanno un contenuto lipidico superiore.

6.3 Funzioni e applicazioni dell'amido nell'industria alimentare

L'amido si trova nei frutti, nei semi e nei tuberi delle piante. Nell'industria alimentare le cinque fonti principali di amido sono il mais, le patate, il riso, la tapioca e il grano. Anche i legumi come i fagioli ne sono ricchi. I granuli di amido sono di solito usati come agente addensante per la loro capacità di gonfiarsi dopo riscaldamento e formare un materiale altamente viscoso o gel-simili (Tattiyakul, Liaoe Rao, 2009). L'amido riveste particolare importanza nell'industria alimentare, quale agente addensante, e nella produzione della carta, cartone e colle, in forma di salda d'amido, grazie alle sue proprietà collanti. In questo caso l'amido viene utilizzato direttamente nell'impasto della cellulosa conferendo maggiore resistenza meccanica alla carta che ne risulta. Altre applicazioni dell'amido riguardano l'industria farmaceutica dove viene utilizzato come eccipiente.

Più della metà dell'amido prodotto viene utilizzato nell'industria alimentare; ciò ha aumentato, negli ultimi anni, l'interesse nei confronti dell'amido e della sua influenza sul prodotto finito.

I legami tra le proprietà dell'amido e la fisiologia gastrointestinale dell'uomo hanno assunto, negli ultimi anni, grande importanza, soprattutto a causa dell'aumento dell'incidenza, in numerosi paesi, di disturbi come il diabete di tipo II e l'obesità. Gli amidi con un alto contenuto di amilosio è stato visto che rendono più croccanti i prodotti fritti, impediscono la penetrazione degli oli durante la cottura e diminuiscono così il contenuto di grassi. Inoltre, sono spesso utilizzati come addensanti ed agenti gelatinizzanti negli alimenti (Slattery *et al.*, 2000).

D'altra parte è stato anche notato che un maggior contenuto di amilosio nei cibi aumenta la frazione di amido resistente, ovvero di quella parte di amido che non viene digerita. La struttura dell'amido e la sua funzionalità possono influire sulla funzione gastrointestinale in due modi. Per primo

sulla percentuale di digestione dal tratto gastrointestinale fino all'intestino tenue, e, in secondo luogo, sulla estensione della digestione nel tratto che va dall'intestino tenue al crasso. La percentuale di digestione influenza la risposta glicemica di un cibo, mentre l'estensione della digestione controlla il contenuto di amido resistente in un cibo.

L'AACC (*American Association of Cereal Chemists*) ha definito fibra alimentare quelle parti della pianta commestibili o carboidrati analoghi che sono resistenti alla digestione ed all'assorbimento nell'intestino tenue e che vengono parzialmente o completamente fermentati nell'intestino crasso. L'amido resistente è, quindi, da un punto di vista nutrizionale, considerato una fibra alimentare (Nugent, 2005). Non potendo essere digerito, esso non verrà assorbito e quindi non potrà essere utilizzato dall'organismo per la produzione di energia; ma avrà, invece, importanti funzioni a livello dell'intestino. Così come tutti i carboidrati non digeribili/assorbibili permette infatti una regolarizzazione della funzione intestinale. L'amido resistente viene fermentato dalla flora microbica intestinale nell'intestino crasso, da questo processo vengono prodotti diossido di carbonio, metano, idrogeno, acidi organici (es. acido lattico) e SCFA (acidi grassi a catena corta). Gli SCFA prodotti includono il butirrato, il propionato e l'acetato, che svolgono ruoli fisiologici importanti per la prevenzione di varie malattie gravi (Topping *et al.*, 2003). In modo particolare è stato dimostrato che l'amido resistente previene malattie come il diabete (migliorando le risposte glicemico-insuliniche), il cancro al colon, disturbi cardiovascolari (migliorando il profilo lipidico del sangue), l'osteoporosi (favorendo l'assorbimento dei minerali), il colera e la diarrea cronica e l'obesità (avendo un apporto calorico inferiore rispetto agli amidi standard) (Brown, 2004; Champ, 2004) (**Tab 5.1**).

La maggior parte delle calorie della patata derivano dal suo contenuto di amido, o meglio di amido digeribile. La cottura del tubero determina una trasformazione dell'amido da una forma resistente alla digestione ad una facilmente digeribile. Durante il raffreddamento dei tuberi dopo la cottura

si assiste però al processo inverso: l'amido facilmente digeribile viene retrogradato e ritorna in una forma resistente alla digestione.

Gli amidi resistenti, tradizionalmente, sono stati classificati in quattro gruppi: RS1 (amido fisicamente inaccessibile); RS2 (granuli di amido resistenti alla digestione); RS3 (amido retrogradato) e RS4 (amido chimicamente modificato). Negli amidi di mais ad alto contenuto di amilosio è stato riscontrato un alto contenuto di amido resistente di tipo RS2 e RS3 (Brown, 1994; Muiret *al.*, 1995; Toppinget *al.*, 1997; Brownet *al.*, 1998; Wanget *al.*, 1999; Brownet *al.*, 2000). Oltre ai sopra menzionati fattori strutturali, altri fattori intrinseci possono influenzare la quantità di amido resistente, tra cui la formazione di complessi amilosio-lipidi, la presenza di inibitori delle α -amilasi e di altri polisaccaridi. Tutti questi fattori possono alterare direttamente l'attività enzimatica delle α -amilasi (Englystet *al.*, 1992).

Tabella 6.1 Effetti fisiologici degli amidi resistenti (modificata da Nugent *et al.*, 2005).

Potenziali effetti fisiologici	Condizioni in cui ci può essere un effetto positivo
migliorare le risposte glicemiche e insuliniche	diabete, metabolismo
migliorare le condizioni dell'intestino	cancro al colon, colite ulcerosa, malattie infiammatorie intestinali
migliorare i lipidi nel sangue	malattie cardiovascolari, metabolismo, metabolismo dei lipidi
aumentare la sazietà e ridurre l'assorbimento di energia	obesità
aumentare l'assorbimento dei micronutrienti	osteoporosi, assorbimento dei minerali
in collegamento con terapie orali di reidratazione	trattamento per la diarrea acuta
interazioni sinergiche con altri componenti della dieta (fibre, proteine, acidi grassi...)	metabolismo, salute dell'intestino
termogenesi	obesità, diabete

PARTE SPERIMENTALE

7 Materiali e metodi

Per tutti i test effettuati, i campioni di crema sono stati formulati e preparati dall'azienda Cibo e Salute S.r.l., al fine di mettere a punto prodotti cremosi di alta qualità per disfagici, con o senza aggiunta di una certa quantità di amido come addensante.

7.1 Individuazione di metodi e parametri reologici empirico-imitativi per la caratterizzazione dei campioni

Al fine di individuare i metodi ed i parametri reologici empirico-imitativi più idonei per confrontare i campioni, sono state analizzate due tipologie di creme alimentari, a base formaggio, con mango e papaya, e mirtilli, con differenti quantità di amido di mais, utilizzato come addensante (0, 10, 20, 40 e 73 g/100g pf⁻¹).

Per tale scopo, le analisi effettuate a 22°C sono state la determinazione della viscosità con reometro rotazionale, la determinazione della viscosità con viscosimetro vibrazionale e di alcuni parametri reologici empirico imitativi con *back extrusion test*.

7.2 Studio dell'effetto di differenti quantità di addensante sulle caratteristiche reologiche di creme alimentari

Al fine di individuare di approfondire ed individuare la quantità di addensante da aggiungere ai prodotti, sono state analizzate due tipologie di creme alimentari, a base formaggio, con mango e papaya, e mirtilli, su due differenti *batch* di prodotto con differenti quantità di amido di mais, utilizzato come addensante (0, 5, 10, 15 e 20 g/100g pf⁻¹; 0, 10, 20, 40 e 73 g/100g pf⁻¹).

Per tale scopo, le analisi effettuate sono state la determinazione di alcuni parametri reologici empirico imitativi con *back extrusion test*. L'analisi è stata effettuata alla temperatura di 37°C, al fine di simulare il

comportamento reologico del prodotto nella cavità orale. Per questa finalità i campioni sono stati condizionati in bagno termostato fino al raggiungimento delle temperature desiderate, che sono state monitorate utilizzando un termometro elettronico.

7.3 Studio dell'effetto della conservazione in regime di refrigerazione (4°C) o surgelazione (-18°C) sulle caratteristiche reologiche di differenti creme alimentari

La finalità di questa parte della ricerca è stata quella di caratterizzare alcune creme in termini di caratteristiche reologiche a 22°C con il *back extrusion test*, dopo stoccaggio per 5 giorni in regime di refrigerazione (4°C) o congelamento (-18°C).

I campioni sono stati i seguenti:

- (1) crema di formaggio fresco e mango e papaya;
- (2) Crema di formaggio fresco e mirtilli;
- (3) Crema di formaggio fresco e albicocche;
- (4) Crema di formaggio fresco e asparagi;
- (5) Crema di formaggio fresco e frutti di bosco;
- (6) Crema di carciofi;
- (7) Crema di carote e piselli;
- (8) Crema di lasagne alla bolognese;
- (9) Crema di pomodoro e basilico;
- (10) Crema di formaggio fresco e prosciutto;
- (11) Crema di spinaci.

Valutazione della viscosità con reometro rotazionale

Le analisi sono state eseguite con reometro rotazionale modello MCR 102 prodotto dalla Physica/Anton Paar (Messtechnik GmbH Helmut-Hirth-Strasse, 6 D-73760 Ostfildern Germany-Europe). Per le misure è stata utilizzata una geometria a cilindri coassiali (CC-27). Il

controllo della temperatura è stato realizzato mediante l'utilizzo di una cappa Peltier collegata ad un bagno termostato.

Le impostazioni operative sono state le seguenti:

- *shear rate* variabile tra 0.1 e 100 s⁻¹;
- 60 punti d'acquisizione;
- temperatura 22°C.

Tutte le misure sono state effettuate in triplo, utilizzando un campione ottenuto da una nuova vaschetta per ogni ripetizione.

Valutazione della viscosità con viscosimetro vibrazionale

Le misurazioni sono state effettuate utilizzando un viscosimetro vibrazionale mod. Viscolite VL7 (Hydramotion, Regno Unito). Tale strumento è un viscosimetro a "risonanza". Il sensore è costituito da un albero in acciaio con massa finale che viene fatto vibrare alla sua frequenza naturale. Il movimento vibrazionale reale è molto piccolo, ma è sufficiente. Attraversando il fluido, l'onda acustica perde energia a causa della resistenza viscosa esercitata dal fluido stesso. Questa tecnica, combinata con un trasduttore ad alte prestazioni, porta ad un'elevata ripetibilità della misura. Il design monolitico liscio del sensore elimina qualsiasi possibilità di intrappolamento di solidi o bolle.

Valutazione delle caratteristiche reologiche empirico-imitative con dinamometro *texture analyser*

Back extrusion test

La misurazione di alcune caratteristiche reologiche empirico-imitative è stata effettuata in triplo attraverso *back extrusion test*, mediante dinamometro TextureAnalyser mod. HD500 (Stable Micro System, Vienna Court, Inghilterra) equipaggiato con un pistone del diametro di 40

mm che esercita uno sforzo di compressione / estrusione sul prodotto sottostante, inserito ad uno specifico livello nel contenitore cilindrico porta campione e quindi misurato (3 repliche). Da tale tipologia di test sono stati ricavati i parametri durezza (kg), consistenza (kg s), coesività (kg) ed indice di viscosità (kg s). Il test è stato eseguito con le seguenti impostazioni: cella di carico 50 Kg; velocità pre-test: 0,01 mm/s; velocità del test: 1,50 mm/s; velocità post-test: 10 mm/s; distanza: 69 mm.

Nella **Figura 1** è riportato un tipico dinamogramma ottenuto effettuando il test su un campione di crema, al fine di evidenziare le modalità di estrapolazione dei parametri dagli andamenti sforzo / tempo registrati.

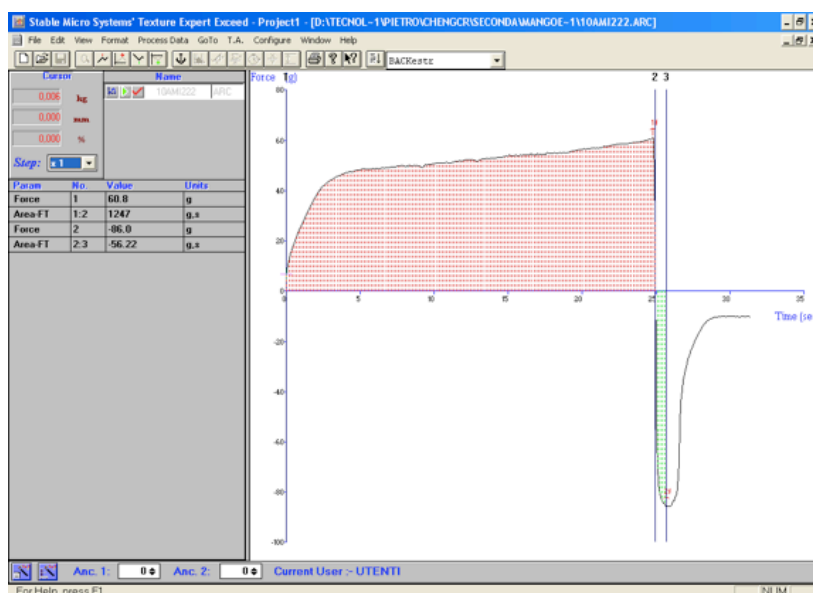


Figura 1 Dinamogramma ottenuto effettuando il test su un campione di crema estrapolati dagli andamenti ottenuti.

In particolare, i parametri ottenuti sono stati durezza (g), consistenza (g s), coesività (g) ed indice di viscosità (g s). Le analisi sono state effettuate in triplo.

8 Risultati e discussione

8.1 Individuazione di metodi e parametri reologici empirico-imitativi per la caratterizzazione dei campioni

In **Tabella 1** e **2** sono riportati i risultati ottenuti attraverso le analisi reologiche con *back extrusion* sui campioni analizzati.

Tabella 1 Risultati dei parametri reologici ottenuti con *back extrusion test* a 22°C sui campioni dicrema di formaggio fresco e mango e papaya.

Quantità di addensante (g 100 g pf ⁻¹)		0	10	20	40	73
Durezza (g)	Media	67.15	63.33	85.23	96.65	89.59
	DS	25.92	3.55	15.58	23.17	25.33
Consistenza (g s)	Media	1339.21	1361.87	1755.91	1986.09	1846.90
	DS	552.92	116.87	387.11	494.12	406.84
Coesività (g)	Media	87.90	90.55	117.17	131.14	130.66
	DS	32.46	5.55	20.32	27.97	28.37
Indice di viscosità (g s)	Media	38.68	61.94	59.37	82.71	89.96
	DS	16.53	23.10	27.88	46.99	32.47
Viscosità (cP)	Media	1348.89	1384.02	1737.53	1923.03	1916.69
	DS	431.11	73.74	269.89	371.42	376.71

Tabella 2 Risultati dei parametri reologici ottenuti con *back extrusion test* a 22°C sui campioni dicrema di formaggio fresco e mirtillo.

Quantità di addensante (g 100 g pf ⁻¹)		0	10	20	40	73
Durezza (g)	Media	92.07	96.24	113.51	101.71	110.29
	DS	11.06	20.90	19.95	20.21	26.45
Consistenza (g s)	Media	1941.75	1931.53	2300.73	1986.69	2273.81
	DS	291.53	361.60	377.34	355.15	651.81
Coesività (g)	Media	123.98	139.62	156.27	149.05	174.98
	DS	15.25	26.22	18.72	22.04	43.71
Indice di viscosità (g s)	Media	84.84	90.51	99.99	73.95	142.36
	DS	23.65	45.52	54.41	39.48	58.60
Viscosità (cP)	Media	1828.00	2015.75	2256.84	2160.96	2505.28
	DS	202.56	348.26	248.59	292.73	580.50

L'indice di viscosità valutato con test reologico empirico-imitativo attraverso *back extrusion test*, mediante dinamometro TextureAnalysermod. HD500 non può tuttavia essere inteso equiparabile alla viscosità dinamica espressa in Poise (P). La viscosità dinamica viene misurata attraverso l'applicazione di uno sforzo di taglio al campione, mentre durante il *back extrusion test* lo sforzo applicato è di differenti tipologie (compressione, taglio ed estrusione). È per tal ragione che la conversione dell'indice di viscosità (da g s a Poise, a seguito di rielaborazione effettuata tenendo conto della superficie del pistone utilizzato) porta all'ottenimento di valori molto più elevati rispetto a quelli di viscosità dinamica di creme alimentari della stessa tipologia riportati in letteratura, valutati con reometro o viscosimetro rotazionale.

A seguito di tali considerazioni, al fine di comparare i risultati dei parametri ottenuti con *back extrusion test* con quelli da letteratura, si è proceduto all'identificazione della relazione esistente tra i parametri empirico imitativi e la viscosità dinamica di differenti sistemi modello. A tal fine sono stati utilizzati i dati dei parametri ottenuti con *back extrusion* e quelli di viscosità dinamica riportati da Cevoli, Balestra, Ragni e Fabbri (2013) come da pubblicazione allegata, in soluzioni acquose di differenti idrocolloidi (alginato di sodio, carbossimetilcellulosa, gomma di guar, gomma di semi di carrube, gomma di tara, gomma di xantano) a differenti concentrazioni.

Tra i parametri empirico-imitativi ottenuti, quello che ha mostrato essere meglio correlato con la viscosità dinamica misurata sugli stessi campioni con reometro rotazionale, è risultato il picco minimo misurato nella seconda fase del test, durante l'ascesa del cilindro (coesività o adesività) ($R^2 = 0,965$).

Nella **Figura 2** sono riportati i risultati della regressione lineare effettuata tra i valori di coesività (o adesività) in N e la viscosità dinamica misurata con reometro rotazionale, in mPa s (o cP), sulle soluzioni acquose dei differenti idrocolloidi utilizzati da Cevoli et al. (2013).

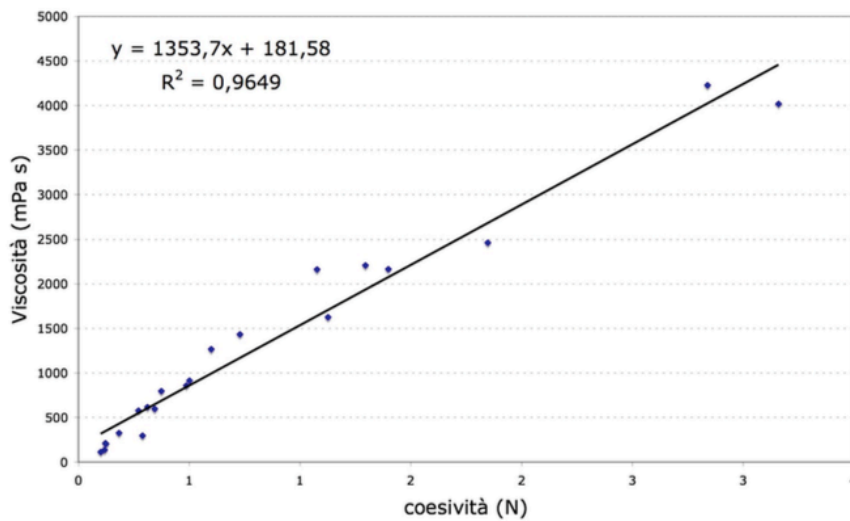


Figura 2 Risultati della regressione lineare effettuata tra i valori di coesività (o adesività) e la viscosità dinamica.

A seguito di questo, i risultati di adesività (o coesività) ottenuti sulle creme oggetto di questa sperimentazione, sono stati convertiti in viscosità dinamica utilizzando l'equazione lineare $Viscosità\ (cP) = 1353,7 \times adesività\ (N) + 181,58$, estrapolata rielaborando i dati ottenuti da Cevoli et al. (2013).

I fluidi analizzati erano sostanzialmente pseudo-plastici, presentando quindi una diminuzione della loro viscosità all'aumentare dello sforzo applicato. A causa di questo, le analisi reologiche fondamentali sono state effettuate ad una specifica *shear-rate* di $50\ s^{-1}$, come riportato da Germain et al. (2006). Inoltre, durante la misura con viscosimetro vibrazionale, a causa dell'interazione delle onde acustiche con il campione, la misura risultava instabile ed il valore di viscosità misurato continuava a diminuire. A causa di tale fenomeno, si è deciso di utilizzare il valore di viscosità misurato dopo un minuto di immersione del *probe* nel campione.

In **Tabella 3** sono riportati i risultati di viscosità in cP ottenuti con *back extrusion test* (η_T) dopo conversione come sopra riportato, e quelli ottenuti con reometro rotazionale (η_R) e viscosimetro vibrazionale (η_V).

Tabella 3 Risultati di viscosità in cP ottenuti con *back extrusion test* (η_T) dopo conversione come sopra riportato, e quelli ottenuti con reometro rotazionale (η_R) e viscosimetro vibrazionale (η_V).

	Quantità di addensante (g 100 g pf⁻¹)	η_T (cP)	η_V (cP)	η_R (cP)
Mango e				
Papaya	0	134,90	207,40	170,23
	10	138,40	314,23	158,00
	20	173,75	300,61	171,92
	40	192,30	315,95	167,08
	73	191,67	327,43	208,84
Mirtilli				
	0	182,80	308,83	164,55
	10	203,58	335,57	161,91
	20	225,68	346,00	183,58
	40	216,10	381,83	189,14
	73	250,53	423,63	190,6

Al fine di comprendere quali tra le valutazioni ed i parametri empirico-imitativi fossero più adatti per lo studio ed il controllo qualità dei prodotti, è stata effettuata una regressione lineare tra i risultati ottenuti.

Tra i parametri considerati, quello che si correlava meglio con la viscosità misurata con reometro rotazionale (η_R) era quella valutata con *back extrusion test* (η_T). A seguito di tale risultato, le misurazioni delle caratteristiche reologiche delle creme analizzate nelle successive fasi della ricerca sono state valutate con *back extrusion test*.

8.2 Studio dell'effetto di differenti quantità di addensante sulle caratteristiche reologiche di creme alimentari

Tabella 4 Risultati dei parametri reologici ottenuti con *back extrusion test* sui campioni di crema di formaggio fresco e mango e papaya.

22 °C

Quantità di addensante (g 100 g pf ⁻¹)		0	5	10	15	20
Durezza(g)	Media	73.70	71.34	76.32	80.40	84.80
	DS	2.62	16.62	5.42	4.32	3.71
Consistenza(g s)	Media	1700.84	1564.56	1678.76	1775.47	1901.08
	DS	72.41	357.09	165.18	89.86	51.35
Coesività(g)	Media	118.51	106.42	114.97	118.47	129.79
	DS	4.72	25.69	8.09	3.48	3.27
Indice di viscosità(g s)	Media	130.03	104.56	89.21	88.34	143.83
	DS	12.73	30.77	33.28	37.27	11.43

37 °C

Quantità di addensante (g 100 g pf ⁻¹)		0	5	10	15	20
Durezza(g)	Media	35.41	35.41	32.03	33.69	37.57
	DS	2.39	2.39	3.14	4.57	1.57
Consistenza(g s)	Media	530.75	556.87	612.69	620.68	709.62
	DS	49.36	25.69	8.09	3.48	3.27
Coesività(g)	Media	27.93	29.59	32.59	35.98	39.71
	DS	5.86	2.92	6.53	7.61	3.99
Indice di viscosità(g s)	Media	41.19	40.08	46.61	49.69	54.23
	DS	7.33	18.46	7.86	7.76	23.98

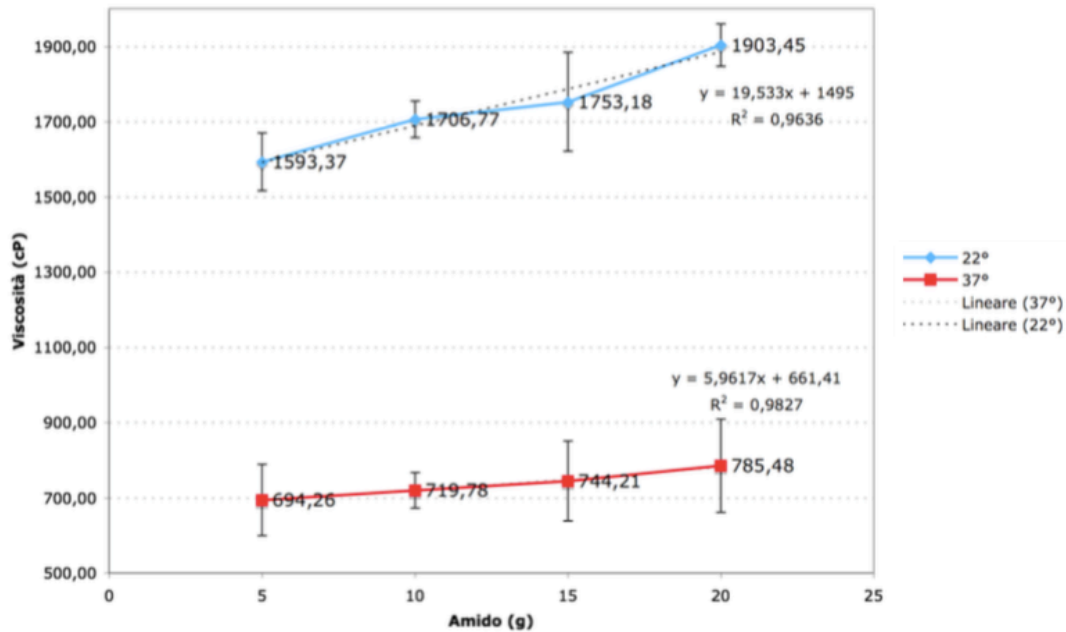


Figura 3 Andamento della viscosità dei campioni (cP) dicrema di formaggio fresco e mango e papaya ottenuta attraverso *Back extrusion test*.

Tabella 5 Risultati relativi al *back extrusion test* effettuato sui campioni di crema di formaggio fresco e mango e papaya condizionati a due differenti temperature (22 e 37 °C).

22 °C

Quantità di addensante (g 100 g pf ⁻¹)		0	10	20	40	73
Durezza (g)	Media	67.15	63.33	85.23	96.65	89.59
	DS	25.92	3.55	15.58	23.17	25.33
Consistenza (g s)	Media	1339.21	1361.87	1755.91	1986.09	1846.90
	DS	552.92	116.87	387.11	494.12	406.84
Coesività (g)	Media	87.90	90.55	117.17	131.14	130.66
	DS	32.46	5.55	20.32	27.97	28.37
Indice di viscosità (g s)	Media	38.68	61.94	59.37	82.71	89.96
	DS	16.53	23.10	27.88	46.99	32.47
Viscosità (cP)	Media	1348.89	1384.02	1737.53	1923.03	1916.69
	DS	431.11	73.74	269.89	371.42	376.71

37 °C

Quantità di addensante (g 100 g pf ⁻¹)		0	10	20	40	73
Durezza (g)	Media	23.68	25.04	27.08	27.92	31.05
	DS	0.93	3.15	1.72	2.79	1.58
Consistenza (g s)	Media	530.75	556.87	612.69	620.68	709.62
	DS	27.24	77.09	34.30	41.39	35.61
Coesività (g)	Media	27.93	29.59	32.59	35.98	39.71
	DS	2.10	4.30	1.27	2.57	1.55
Indice di viscosità (g s)	Media	41.19	40.08	46.61	49.69	54.23
	DS	1.45	2.90	5.26	4.42	0.82
Viscosità (cP)	Media	552.50	574.55	614.36	659.44	708.87
	DS	27.84	57.19	16.83	34.17	20.57

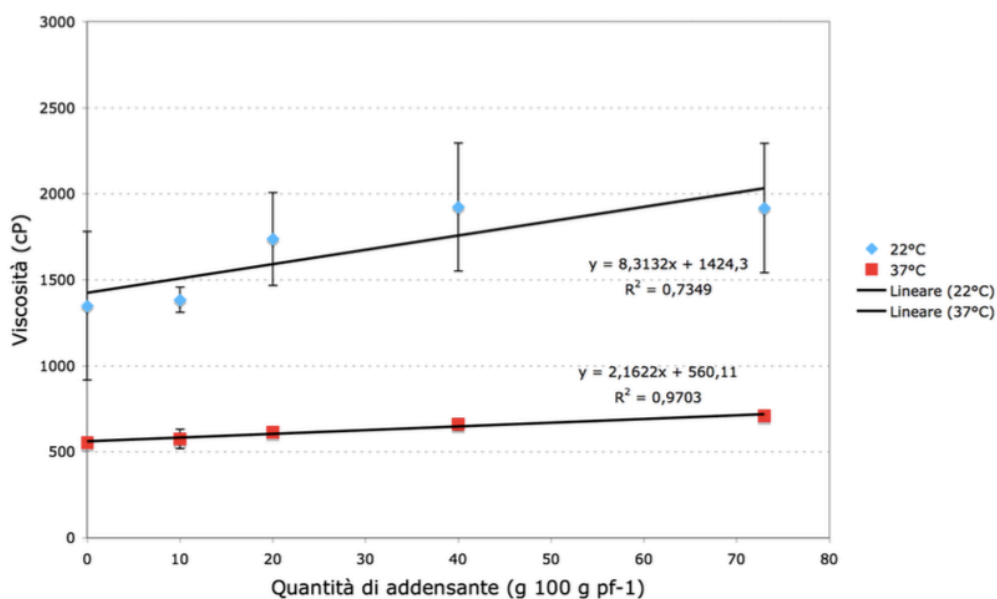


Figura 4 Andamento dei valori di viscosità (cP) dei campioni di crema di formaggio fresco e mango e papayain funzione delle differenti quantità di addensante aggiunto.

Tabella 6 Risultati relativi al *back extrusion test* effettuato sui campioni di crema di formaggio fresco e mirtilli condizionati a due differenti temperature (22 e 37°C).

22 °C

Quantità di addensante (g 100 g pf⁻¹)		0	10	20	40	73
Durezza (g)	Media	92.07	96.24	113.51	101.71	110.29
	DS	11.06	20.90	19.95	20.21	26.45
Consistenza (g s)	Media	1941.75	1931.53	2300.73	1986.69	2273.81
	DS	291.53	361.60	377.34	355.15	651.81
Coesività (g)	Media	123.98	139.62	156.27	149.05	174.98
	DS	15.25	26.22	18.72	22.04	43.71
Indice di viscosità (g s)	Media	84.84	90.51	99.99	73.95	142.36
	DS	23.65	45.52	54.41	39.48	58.60
Viscosità (cP)	Media	1828.00	2015.75	2256.84	2160.96	2505.28
	DS	202.56	348.26	248.59	292.73	580.50

37 °C

Quantità di addensante (g 100 g pf⁻¹)		0	10	20	40	73
Durezza (g)	Media	25.48	28.09	32.82	31.83	34.59
	DS	3.23	3.11	5.80	1.39	5.53
Consistenza (g s)	Media	570.09	626.25	725.19	712.82	773.51
	DS	76.71	79.44	91.48	33.49	125.27
Coesività (g)	Media	28.02	33.72	36.43	40.10	45.06
	DS	6.29	5.46	3.55	1.83	4.75
Indice di viscosità (g s)	Media	42.93	50.21	51.65	50.37	54.31
	DS	9.48	6.04	1.24	8.80	18.17
Viscosità (cP)	Media	553.65	629.33	665.41	714.08	780.01
	DS	83.58	72.56	47.16	24.33	63.05

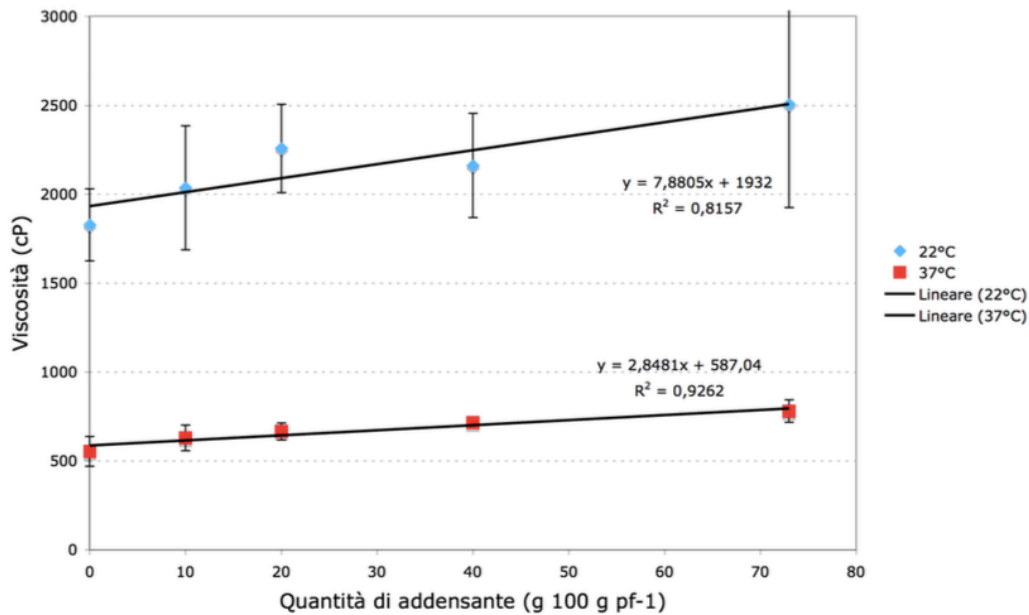


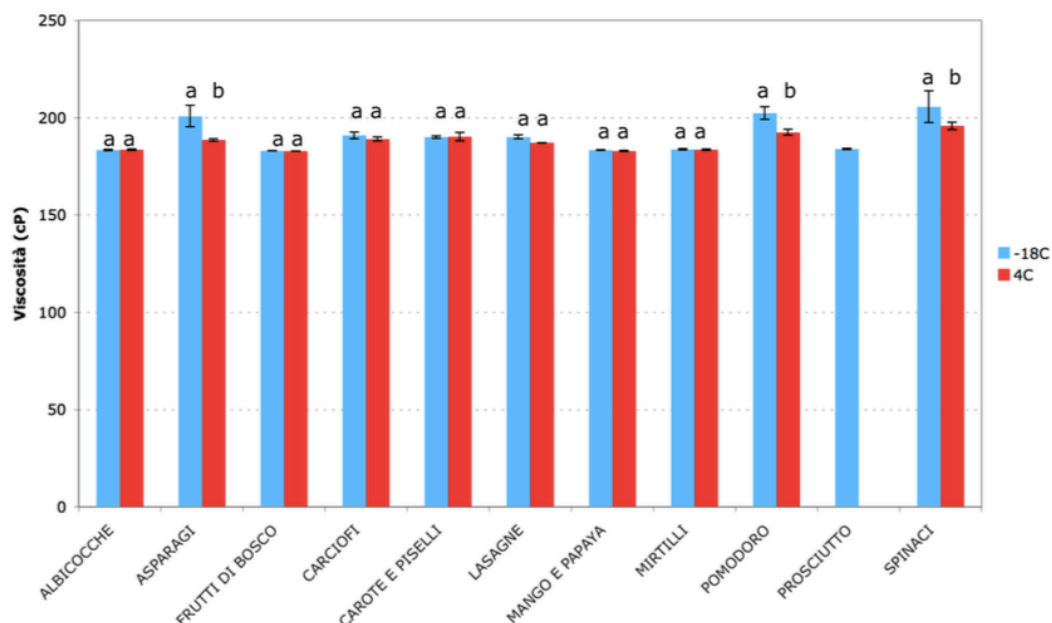
Figura 5 Andamento dei valori di viscosità (cP) dei campioni di crema di formaggio fresco e mirtilli in funzione delle differenti quantità di addensante aggiunto.

Come si può notare dagli andamenti riportati nelle **Figure 3, 4 e 5**, la viscosità di tutti i campioni condizionati a 22°C è risultata più influenzata dalla quantità di addensante (amido) aggiunto.

Come è ovvio aspettarsi, la viscosità misurata a 22°C è risultata maggiore di quella a 37°C e sia per il campione mango e papaya che per il campione mirtilli, a 22°C l'effetto dell'aggiunta di addensante ha promosso un aumento più consistente di tale parametro.

Anche la variabilità dei dati è risultata maggiore a 22°C (entità delle barre d'errore), in quanto il condizionamento a 37°C delle creme ha reso il campione più omogeneo e l'analisi più ripetibile.

8.3 Studio dell'effetto della conservazione in regime di refrigerazione (4°C) o surgelazione (-18°C) sulle caratteristiche reologiche di differenti creme alimentari



Campioni della stessa crema con lettere uguali non sono significativamente diversi ($p < 0.05$).

Figura 6 Valori di viscosità (cP) misurati sui campioni di crema dopo conservazione a 4 o -18°C.

Come si può notare la maggior parte dei campioni non sono stati caratterizzati da cambiamenti di viscosità significativi a seguito della differente temperatura di conservazione.

Solo i campioni asparagi, pomodoro e spinaci sono risultati modificarsi, mostrando valori di viscosità leggermente più bassi dopo stoccaggio a -18°C per 5 giorni.

Le analisi sul campione prosciutto sono state limitate al campione 4°C a causa del limitato numero di vaschette da analizzare.

9 Conclusioni

Tra i metodi ed i parametri empirico-imitativi considerati, quello che sembra essere risultato più idoneo per la determinazione rapida delle caratteristiche di viscosità dei campioni di creme alimentari analizzati è risultato il parametro coesività valutato con test di *back extrusion*.

Per la natura pseudo-plastica dei campioni analizzati, contrariamente a quanto indicato dal produttore, l'utilizzo del viscosimetro vibrazionale non è risultato essere ottimale, per l'instabilità della misura legata alla modifica più o meno importante della viscosità dei sistemi analizzati causata dall'azione delle onde sonore generate dal probe.

La caratterizzazione reologica delle creme con differenti contenuti di addensante ha permesso di creare delle cinetiche legate alla modifica delle caratteristiche reologiche empirico-imitative dei sistemi in funzione della quantità di addensate aggiunto. Correlando tali informazioni con il livello di accettazione dei prodotti da parte del paziente disfagico sarà possibile creare degli standard produttivi reologici per la preparazione di prodotti idonei alla sua alimentazione.

Le differenti temperature di conservazione dei prodotti, in regime di refrigerazione o congelamento, sembrano non aver influenzato le caratteristiche reologiche delle creme analizzate.

BIBLIOGRAFIA

A. Matignon, F. Ducept, J. M. Sieffermann, P. Barey, M. Desprairies, S. Mauduit, C. Michon (2014). *Rheological properties of starch suspensions using a rotational rheometer fitted with a starch stirrer cell*. *RheolActa* 53:255–267.

A. Perrot, Y. Mélinge, P. Estellé, D. Rangeard, C. Lanos (2011). *The Back Extrusion Test as a Technique for Determining the Rheological and Tribological Behaviour of Yield Stress Fluids at Low Shear Rates*. *Applied Rheology*, 21 (5), pp.53642.

Bourne M.C (2002). *Food texture and viscosity : concept and measurement*. San Diego: Academic Press.

C. Cevoli, F. Balestra, L. Ragni, A. Fabbri (2013). *Rheological characterisation of selected food hydrocolloids by traditional and simplified techniques*. *Food Hydrocolloids* 33, 142-150.

C. Chung, B. Degner, D. J. McClements (2013). *Creating novel food textures: Modifying rheology of starch granule suspensions by cold-set whey protein gelation*. *Food Science and Technology* 54, 336-345.

C. Chung, B. Degner, D. J. McClements (2012). *Rheology and microstructure of bimodal particulate dispersions: Model for foods containing fat droplets and starch granules*. *Food Research International* 48, 641–649.

C. W. Macosko (1994). *Rheology*. Wiley-VCH, New York.

De Cindio B (1986). *Ruolo della modellazione reologica in alcuni aspetti tecnologici dei processi di produzione di sostanze alimentari*. *Industrie Conserve*, Vol. 61, pp. 379-386.

F.A.Osorio, J.F.Steffe (1987). *Back extrusion of power law fluids*. J. Text.Stud., Vol.18, pp.43-63.

F.A.Osorio, J.F.Steffe (1991). *Evaluating Herschel-Bulkley fluids with the back extrusion (annular pumping) technique*. Rheol.Acta, Vol.30, pp.549-558.

Francesco Sestili (2008). *Manipolazione genetica della composizione dell'amido*.

G. H. Brusewitz, H. Yu (1996) *Back Extrusion Method for Determining Properties of Mustard Slurry*. Journal of Food Engineering 21:259-265.

G.N.Choi, I.M.Krieger (1986). *Rheological studies on sterically stabilized model dispersions of uniform colloidal spheres.II: Steady-shear viscosity*, Journal of Colloid Interface Science 113,101-113.

Gebhard Schramm (1994). *A practical approach to rheology and rheometry*. GebruederHaake GmbH, Karlsruhe.

Gipsy Tabilo-Munizaga, Gustavo V, Barbosa-Cánovas (2005). *Rheology for the food industry*. Journal of Food Engineering 67, 147–156.

G.V.Vinogradov, A.Y.Malkin (1980). *Rheology of polymers*. Moscow, Mir; Berlin, Springer.

H. S. Gujral, N. S. Sodhi (2002). *Back extrusion properties of wheat porridge (Dalia)*. Journal of Food Engineering 52:53–56.

Ioanna G. Mandala (2012). *Viscoelastic Properties of Starch and Non-Starch Thickeners in Simple Mixtures or Model Food*. Viscoelasticity - From Theory to Biological Applications, Chapter 10:217-236, InTech.

J. F. Steffe, F.A.Osorio (1987). *Back extrusion of non-Newtonian fluids*. Food Technol, Vol.41, pp.72-77.

K. A. Abdeh-ahim, H. S. Ramaswamy” & F. R. van de Voort (1995). *Rheological properties of starch solutions under aseptic processing temperatures*. Food Research International, Vol. 28, No. 5, pp. 473-180.

Karlsruhe Christopher W. Macosko (1994). *Rheology*.

N.Singh, J.Singh,N.S.Sodhi (2002). *Morphological, thermal, rheological and noodle-making properties of potato and cornstarch*. J. Sci. Food Agriculture, Vol.82, pp.1376-1383.

P. Filip, J. David, R. Pivokonsky (2007). *Charactweisation of non-newtonian fluids using a back-extrusion technique*. HEFAT2007, 5th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Sun City, South Africa, Paper number: FP1.

Peter Fischer, Erich J. Windhab (2011). *Rheology of food materials*. Current Opinion in Colloid & Interface Science 16, 36–40.

S. Bayarri, I. Carbonell, E. Costell (2012). *Viscoelasticity and texture of spreadable cheeses with different fat contents at refrigeration and room temperatures*. American Dairy Science Association.

Stefano Carrà (1990). *Termo dinamica, 4.3 Reologia*.

Richard A.L. Jones (2002). *Soft condensed matter*. Oxford University Press, Oxford.

Robert H. Doremus (1994). *Glass science*. John Wiley & Sons Inc., New York.

Y.S.Papir, I.M. Krieger (1970). *Rheological studies on dispersions of uniform colloidal spheres*. II: Dispersions in nonaqueous media, *Journal of Colloid Interface Science*, 34, 126-130.

DEDICA

*Ringrazio innanzitutto **tutta la mia famiglia** che mi hanno sempre sostenuto con l'amore, l'entusiasmo e la forza possibili in questi anni.*

*Ringrazio la **Dott. Pietro Rocculi** per la sua continua disponibilità e per la sua attenzione con cui ha seguito elaborato finale di tesi.*

*Ringrazio **Dott.ssa Federica Balestrache** mi ha guidato sia in laboratorio durante le analisi sperimentali.*

*Ringrazio **tutti i miei amici** di compagnia e di incoraggiamento durante Laurea Magistrale.*