



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**STUDIO SPERIMENTALE DELLA CINETICA DI
AGGLOMERAZIONE IN GRANULATORI ORBITALI
ATTRAVERSO L'UTILIZZO DI TECNICHE DI ANALISI
D'IMMAGINE**

Relatore: Prof. Santomaso Andrea Claudio

Correlatore: Prof.ssa Franceschinis Erica

Laureanda: SILVIA NALESSO

ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013

Riassunto

Le caratteristiche dei prodotti ottenuti con tecniche di granulazione a umido dipendono fortemente dal bilanciamento dei meccanismi di agglomerazione (bagnatura, nucleazione, crescita, consolidamento e rottura). Questi meccanismi sono competitivi e per arrivare a poter controllare il processo nel suo complesso è necessario poter conoscere ed analizzare le cinetiche di ciascuno di essi. Attualmente queste risultano non essere del tutto conosciute e di conseguenza ancora poco controllabili, anche a causa delle difficoltà sperimentali che richiedono un'analisi in continuo delle proprietà dei granulati durante il processo. A seguito dell'innovazione tecnologica conseguita, si hanno ora a disposizione nuovi strumenti per approfondire tale studio.

Nel presente lavoro di Tesi si è voluto quindi sfruttare una nuova tecnica di monitoraggio della granulazione, la quale si basa sull'acquisizione in continuo di immagini digitali, che vengono in seguito elaborate analizzando la cosiddetta *texture* (ossia la trama caratteristica di una superficie qualsiasi), richiedendo degli studi preliminari per settare la strumentazione utilizzata. In particolare, si sono esaminati i comportamenti di tre leganti molto utilizzati in ambito farmaceutico ed alimentare, gomma xanthano, sodio alginato e polivinilpirrolidone, adoperati allo scopo di incentivare l'agglomerazione della cellulosa microcristallina utilizzando un granulatore di tipo planetario *low shear*. Si sono considerati diversi metodi di aggiunta del legante e se ne sono valutate le differenze. I risultati ottenuti dall'analisi delle immagini sono stati accoppiati con l'analisi granulometrica dei prodotti ottenuti. Si sono ricavate utili informazioni sulle cinetiche di granulazione e sulle caratteristiche granulometriche dei prodotti al variare delle condizioni di lavoro, dimostrando che la metodica di analisi sviluppata è robusta ed efficace nel seguire le varie fasi del processo di agglomerazione, e che potenzialmente il suo utilizzo può essere esteso al monitoraggio on-line del processo stesso.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Sulla granulazione	3
1.1 INTRODUZIONE ALLA TECNICA.....	3
1.2 MECCANISMO CINETICO DELLA GRANULAZIONE AD UMIDO.....	4
1.2.1 Bagnatura e nucleazione.....	4
1.2.2 Crescita e consolidamento.....	7
1.2.3 Erosione e rottura.....	8
1.3 I GRANULATORI.....	8
CAPITOLO 2 – Granulazione in diretta	11
TECNICHE DI MONITORAGGIO... ..	11
2.2 UN NUOVO APPROCCIO: ANALISI DELLA TEXTURE.....	13
2.3 RUDIMENTI DI FOTOGRAFIA.....	16
2.3.1 Il diaframma.....	19
2.3.2 La lunghezza focale.....	20
2.3.3 Le dimensioni del soggetto	20
CAPITOLO 3 – Materiali e metodi	21
3.1 MATERIALI UTILIZZATI.....	21
3.2 STRUMENTAZIONE.....	22
3.3 INTRODUZIONE ALLE PROVE SPERIMENTALI.....	24
3.4 IL PIANO SPERIMENTALE.....	25
CAPITOLO 4 – Studi preliminari	29
4.1 TARATURE DEGLI STRUMENTI.....	29
4.2 LA MECCANICA DEL MIXER.....	32
4.3 SETTAGGIO DEL SISTEMA DI ACQUISIZIONE IMMAGINI.....	37
4.3.1 Analisi delle immagini digitali.....	41
CAPITOLO 5 – Risultati e loro interpretazione	47
5.1 STUDIO DELLA RIPETIBILITA'.....	47
5.2 LEGANTE NEL LIQUIDO.....	49
5.3 LEGANTE NEL SOLIDO.....	58
5.4 VARIAZIONE DI Ψ_a	65
5.5 LA CALIBRAZIONE.....	68
CONCLUSIONI	71
APPENDICE	73
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	79

Introduzione

La granulazione umida è un'operazione molto diffusa nel mondo industriale. Si utilizza nei settori più disparati, che possono andare da quello alimentare fino a quello minerario, ogni volta che è necessario modificare le caratteristiche fisiche dei materiali in polvere. Operazioni come la miscelazione, il trasporto, lo stoccaggio possono risultare problematiche quando le particelle che li costituiscono sono molto piccole (tipicamente sotto i 75-100 μm) e manifestano un comportamento coesivo. La loro agglomerazione in particelle di dimensioni maggiori permette di poterne modificare svariate caratteristiche fisiche, come aumentarne la scorrevolezza o diminuirne la capacità di segregazione o evitare i fenomeni di impaccamento che si hanno quando la polvere entra in contatto con l'umidità. L'agglomerazione è un'operazione molto sfruttata in ambito farmaceutico, dove è necessario preservare l'omogeneità di composizione delle varie forme solide di dosaggio (granulati, compresse, capsule) costituite essenzialmente da eccipienti e principio attivo. Tipicamente viene effettuata in un miscelatore aggiungendo il legante liquido alla polvere da granulare sotto l'effetto dell'agitazione meccanica. Per incentivare l'agglomerazione, oltre al legante liquido (spesso acqua nelle applicazioni farmaceutiche e alimentari), si usano particolari sostanze di natura tipicamente polimerica chiamate leganti solidi, che hanno la capacità di creare delle connessioni fisico-chimiche tra le polveri di partenza.

Uno degli scopi degli studi in merito a questa operazione negli ultimi anni è quello di cercare di capire come la cinetica di granulazione influenzi le caratteristiche del prodotto finale. Conoscendo infatti quali variabili giocano sul processo, si ha la possibilità di ottimizzarlo e di prevedere le caratteristiche del prodotto ottenuto, nonché migliorarlo.. Esistono parecchi metodi di monitoraggio, grazie anche all'avvento delle nuove tecnologie. In particolare, si stanno sviluppando tecniche di monitoraggio *on-line* tramite l'analisi di fotogrammi acquisiti durante la granulazione.

Nel presente lavoro si vuole mettere a punto un nuovo sistema di studio e monitoraggio della granulazione con lo scopo di studiare le cinetiche di granulazione di cellulosa microcristallina in miscelatori *low shear*. Si sono considerati tre tipi di leganti (gomma xanthano, sodio alginato e polivinilpirrolidone) in diverse percentuali in peso in grado di formare sospensioni a diversa viscosità. Questi sono stati aggiunti in due modi diversi alla cellulosa microcristallina: o premescolandoli all'acqua o premescolandoli invece alla polvere da granulare. Se ne sono studiati gli effetti anche attraverso l'analisi della granulometria, e si è ragionato sui risultati ottenuti per capirne il comportamento durante la granulazione stessa.

La Tesi consta di 5 capitoli. Nel Capitolo 1 si descrivono le conoscenze teoriche di base fondamentali per capire l'intero studio. Nel Capitolo 2 si presenta la tecnica di monitoraggio basata sull'analisi della *texture* e si elencano le conoscenze basilari necessarie per l'acquisizione di immagini digitali. Nel Capitolo 3 si elencano i materiali e le apparecchiature adoperati per lo studio e si espone il piano sperimentale. Nel Capitolo 4 vengono presentati gli studi preliminari effettuati per settare la strumentazione e per prendere confidenza con il nuovo metodo di analisi. Infine, nel Capitolo 5 si producono i risultati ed i relativi commenti.

Capitolo 1

Sulla granulazione

*“Fine powders are a pain. They are difficult to handle and to process.
Granulation converts fine powders to granular materials
with controller physical properties.”¹*

1.1 Introduzione alla tecnica

In generale, la granulazione raggruppa tutti i processi in cui le particelle vengono unite per formare aggregati di dimensioni maggiori, nei quali si possono però ancora distinguere le particelle d'origine. Questa operazione viene utilizzata in moltissimi settori industriali, tra cui quello farmaceutico, alimentare, minerario, dell'industria dei fertilizzanti e dei detergenti ecc. Si preferisce lavorare con polveri granulate perché, ad esempio, hanno una forma più facile da maneggiare, oppure per ridurre il problema dell'impaccamento delle polveri a contatto con l'umidità (fenomeno di *caking*), oppure per controllare la porosità ed il rapporto superficie/volume, per variarne la densità di *bulk* o aumentarne la scorrevolezza, per semplici questioni estetiche o per ragioni di sicurezza e diminuzione della tossicità.

La granulazione permette di poter produrre granuli con proprietà ben definite a seconda dell'uso richiesto. La si può definire una tecnica di “*particle design*”, in quanto diverse combinazioni delle variabili di lavoro danno vita a granulati finali anche molto differenti tra loro, per dimensioni, resistenza, forma, ecc. Si possono distinguere due tipi di variabili:

- variabili operative: sono le variabili legate al metodo di lavoro che si adotta per granulare; comprendono il carico di polveri, il metodo di miscelazione utilizzato, la velocità di aggiunta del legante, il modo con cui il legante viene aggiunto (versamento, a spruzzo, a gocciolamento, ecc.), la velocità dell'*impeller* ed il tempo d'impasto;
- variabili formulative: sono le variabili relative al tipo di polveri e leganti utilizzati, cioè la PSD (*Particle Size Distribution*) delle polveri di partenza e le loro caratteristiche

¹Tratto da “The science and engineering of granulation processes”, Jim Lister and Bryan Ennis, Kluwer Academic Publishers, Capitolo 1:Introduction, pag.1.

di forma, il tipo di legante utilizzato e la sua quantità, nonché la sua viscosità e tensione superficiale.

Queste variabili definiscono le caratteristiche dei granulati ottenuti, quali densità, dimensioni, resistenza meccanica, forma, porosità e scorrevolezza.

Essenzialmente la granulazione può essere effettuata utilizzando due tecniche differenti: ad **umido**, cioè aggiungendo alla fase secca (polveri di partenza) una fase bagnante come acqua o solventi organici, e a **secco**, che invece non usa una fase liquida, ma sfrutta la pressione a volte in concomitanza con raffreddamenti o riscaldamenti (in questi casi si aggiunge un *carrier* con il solo scopo di trasportare l'energia termica), oppure si sfrutta il calore per fondere il solido che agglomera poi le polveri (*melt granulation*).

1.2 Meccanismo cinetico della granulazione ad umido

La granulazione ad umido sfrutta la presenza del liquido per instaurare forze di legame tra le particelle solide, creando poi veri e propri legami costituiti da ponti solidi dopo l'essiccamento dei granuli. È una tecnica che presenta tuttora molti punti da chiarire, in quanto risulta molto difficile spiegare i fenomeni che ne stanno alla base, predicendone poi il risultato finale.

Ennis e Litster (2004) sono tra i maggiori studiosi della suddetta tecnica ed in particolare ne hanno studiato la cinetica nelle varie fasi, distinguendo in particolare tre *step* principali: bagnatura e nucleazione, consolidamento e crescita, erosione e rottura.

1.2.1. Bagnatura e nucleazione

Questa fase consiste nella distribuzione del liquido sulla polvere, il quale penetra in essa, creando ponti liquidi tra le particelle solide che si uniscono tra loro per formare i cosiddetti nuclei. È una fase piuttosto delicata perché se la fase liquida non viene ben distribuita, si ha difficoltà nel creare i nuclei, ottenendo infine una distribuzione dimensionale ampia delle particelle, oppure se il liquido distribuito è in eccesso si va in sovrabagnatura (o *overwetting*), fenomeno che porta alla formazione di una massa collosa difficile dal lavorare ed infine di granulati di dimensioni e forme piuttosto irregolari.

Si possono distinguere due tipi di nucleazione, a seconda delle dimensioni relative delle particelle di solido rispetto a quelle delle gocce di liquido: per distribuzione e per immersione. Si riportano in Fig.1.1 gli schemi dei due diversi meccanismi.

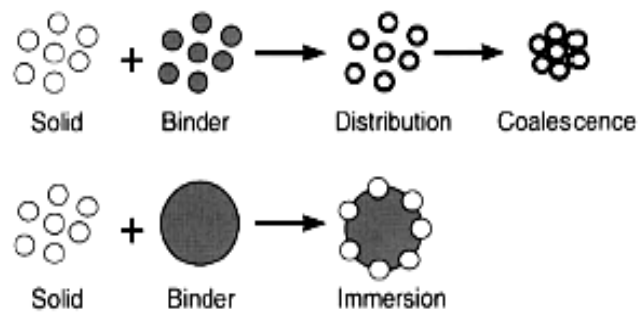


Figura 1.1 Meccanismi di nucleazione: in alto per distribuzione, in basso per immersione.

Nel primo caso le gocce di liquido sono più piccole delle particelle di polvere, perciò rivestono le particelle stesse quando collidono con il solido. I nuclei si formano in seguito per coalescenza delle particelle primarie bagnate.

Nel secondo caso, invece, la goccia è più grande delle particelle, perciò esse si ritrovano immerse nella goccia stessa, che forma il nucleo. Il liquido quindi cade sulla superficie di polvere e, tramite la capillarità, penetra nel letto stesso e si disperde. La dispersione inoltre viene aiutata dal mescolamento meccanico del granulatore.

Inoltre, la nucleazione può essere caratterizzata da tre differenti regimi:

- *droplet controlled*: la goccia bagna immediatamente il letto e penetra in esso velocemente; la dimensione dei nuclei dipende dalla dimensione delle gocce;
- *shear controlled*: si hanno fenomeni di sovrabagnatura e di impaccamento del letto laddove cade la goccia; la distribuzione del liquido avviene solo tramite rottura dei granuli per effetto di forze di *shear* e la dimensione dei nuclei non dipende dalla dimensione delle gocce di legante;
- intermedio: intermedio tra i due precedenti e le dimensioni dei nuclei dipendono da molte variabili formulative ed operative.

Idealmente, si vorrebbe lavorare nel regime *droplet controlled*, dato che è molto più facile controllare la dimensione delle gocce piuttosto che la dispersione meccanica del liquido nel letto. Per raggiungere questo regime, si richiede che le gocce penetrino velocemente nella polvere e che quindi nel complesso la quantità di liquido che rimane sulla superficie del letto sia minima. Tutto ciò dipende da fenomeni termodinamici e cinetici e da variabili operative legate direttamente al metodo di dispersione del liquido. Sono state quindi introdotte due grandezze fondamentali nello studio della granulazione, ossia il tempo di penetrazione t_p e lo *Spray Flux Number* ψ_a definiti nel seguente modo:

$$t_p = 1.35 \frac{V_d^{2/3}}{\varepsilon_{eff} R_{eff}} \frac{\mu}{\gamma_{lv} \cos \vartheta} \quad (1.1)$$

dove:

- V_d è il volume della goccia [m^3];
- μ è la viscosità del liquido [$Pa\ s$];
- ϵ_{eff} è la porosità effettiva della polvere, tenendo conto che il liquido non entra nei macrovuoti interni per mancanza di capillarità [-];
- R_{eff} è il raggio medio dei micropori [m];
- γ_{lv} è l'energia all'interfaccia liquido-vapore [N/m];
- θ è l'angolo di contatto tra la goccia e il solido [$^\circ$];

$$\Psi_a = \frac{3\dot{V}}{2\dot{A}d_d} \quad (1.2)$$

dove:

- \dot{V} è la portata volumetrica totale di liquido [m^3/s];
- \dot{A} è l'area di polvere investita nell'unità di tempo [m^2/s];
- d_d è il diametro della goccia [m].

Il tempo di penetrazione è il tempo impiegato dalla goccia per penetrare nel letto, mentre lo *Spray Flux Number* è una misura del livello di sovrapposizione delle gocce che cadono sulla superficie del letto. Maggiore è ψ_a , maggiore sarà il numero di gocce che cadono sulla stessa superficie, portando a fenomeni di *overwetting*.

La combinazione di queste due grandezze caratterizza tutti i regimi di nucleazione possibili ed in proposito si veda la Fig.1.2:

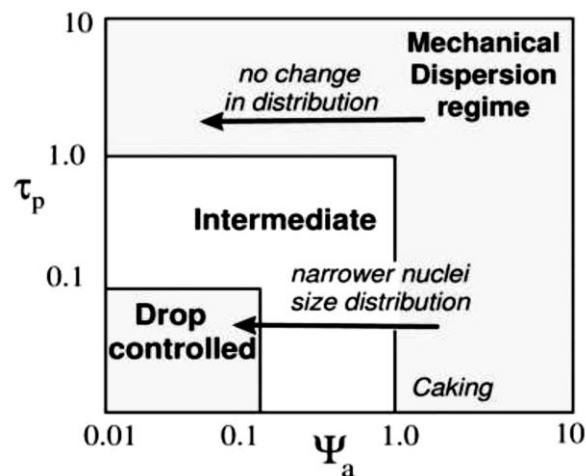


Figura 1.2 Mappa dei regimi di nucleazione in funzione dei valori di t_p e ψ_a .

dove si usa un tempo di penetrazione adimensionale τ_p definito così:

$$\tau_p = \frac{t_p}{t_c} \quad (1.3)$$

con t_c tempo di ricircolazione [s], cioè il tempo impiegato da una certa quantità di polvere a ritornare alla zona in cui viene spruzzato il liquido.

Per ottenere il regime *droplet controlled* si deve quindi lavorare a bassi valori di ψ_a e τ_p , evitando così stati di sovrabagnatura. Da notare che quello che nella Fig.1.2 viene definito come *mechanical dispersion regime* è il regime *shear controlled*. Questa mappa mostra chiaramente come si possa passare da un regime ad un altro cambiando le variabili formulative ed operative.

1.2.2. Crescita e consolidamento

Una volta ottenuti i nuclei bagnati, essi possono crescere per formare gli agglomerati finali. La crescita può avvenire in due modi: per coalescenza o per stratificazione. La coalescenza si ha quando i nuclei collidono tra loro o con le particelle primarie, formando così agglomerati più grandi. Essa può avvenire con deformazioni plastiche dei nuclei oppure senza deformazioni, a seconda che le forze di impatto siano importanti o meno e/o che i granuli siano deformabili o meno. La stratificazione, invece, avviene quando la quantità di liquido è bassa, perciò gli agglomerati possono accrescersi solo dopo che il legante contenuto nelle porosità interne, conseguentemente al consolidamento del granulo, viene espulso e reso disponibile in superficie. In questo modo è possibile legare nuove particelle sullo strato esterno, formando degli strati (*layering*) di materiale.

Il consolidamento, dovuto alle collisioni tra i granuli e tra i granuli e le pareti, grazie all'agitazione indotta dal granulatore riduce le dimensioni degli agglomerati, ne aumenta la saturazione dei pori interni, dato che ne viene ridotto il volume, e ne altera le proprietà meccaniche. Queste ultime vengono descritte dal numero adimensionale di Stokes così definito:

$$St_{def} = \frac{\rho_g U_c^2}{2Y} \quad (1.4)$$

dove:

- ρ_g è la densità del granulo [kg/m^3];
- U_c è la velocità di collisione [m/s];
- Y è l'indice di deformazione dinamica del granulo [N/m^2].

Il numero di Stokes è indice della resistenza del granulo alle deformazioni subite dalle collisioni. Può essere visto come il rapporto tra l'energia cinetica assorbita plasticamente durante le collisioni e la resistenza alle deformazioni del granulo. Il consolidamento è di

grande importanza perché, se avviene in maniera blanda, i granuli finali risultano essere porosi e di conseguenza friabili.

1.2.3. Erosione e rottura

Questa è l'ultima fase della granulazione, che comprende anche l'essiccazione finale. La rottura caratterizza le dimensioni finali dei granuli, mentre l'erosione porta alla generazione di fini, cosa poco desiderata dato che la granulazione viene appositamente effettuata per eliminare le polveri fini.

La rottura si ha quando l'energia cinetica applicata agli agglomerati durante l'impatto è maggiore di quella richiesta per la rottura. In generale tutto dipende dalla resistenza meccanica degli agglomerati, quindi dalla loro forma, dal loro grado di porosità, dalla compatibilità tra solido e legante. Ne deriva dunque che, aumentando il tempo di residenza nel granulatore o aumentando l'intensità del mescolamento, si hanno agglomerati meno porosi e perciò più resistenti. Inoltre, si deve tenere conto anche dell'affinità tra il legante e la polvere, perché tanto maggiore è la loro capacità di legarsi e tanto più forti saranno le forze che li tengono assieme.

L'erosione si ha essenzialmente durante la manipolazione di granuli secchi. Essa è accompagnata anche dal fenomeno di frammentazione. La differenza tra i due è che l'erosione si ha quando la zona fragile è piuttosto ampia e si formano delle microfratture che portano alla formazione di polveri, mentre la frammentazione si ha quando la zona fragile è contenuta e si ottengono alla fine sia frammenti di grosse dimensioni che polveri fini.

1.3 I granulatori

Seguendo la classificazione di Ennis e Litster (2004), esistono tre grandi famiglie di granulatori:

- i **granulatori a tamburo**: sfruttano la gravità e la forza centrifuga; non producono particelle di diametro inferiore a 2 mm e sono specializzati nella formazione di granuli poco porosi; appartengono a questa categoria i granulatori a disco, a tamburo e a V, capaci di lavorare in continuo e con elevate capacità di produzione (oltre le 100 ton/h);
- i **granulatori a letto fluidizzato**: le polveri vengono tenute sospese da un flusso d'aria proveniente dal basso ed in controcorrente viene spruzzata la soluzione legante precedentemente atomizzata; l'aria viene poi riutilizzata per essiccamento, dopo essere stata riscaldata; richiede l'uso di filtri o cicloni per evitare di rilasciare in aria le polveri;

- i **granulatori a mescolamento**: sfruttano un agitatore (*impeller*) per muovere la polvere, mentre il granulatore è fisso; la fase liquida viene spruzzata o versata sul letto mobile; possono essere dotati di camicia esterna riscaldante con lo scopo di fondere il legante già posto all'interno; sono granulatori che lavorano in *batch* e si distinguono una fase di pre-mescolamento delle polveri asciutte, seguita dalla bagnatura, nella quale il liquido viene disperso sul letto di polvere, e dal post-mescolamento, effettuato con lo scopo di accrescere e consolidare gli agglomerati; infine, si ha l'essiccazione che si fa generalmente in stufe e a volte direttamente nei granulatori stessi; possono essere divisi in due categorie a seconda dell'entità delle forze di taglio, in particolare si distinguono gli *high shear mixers*, che arrivano a velocità di rotazione di 800 rpm, e i *low shear mixers*, che invece lavorano sotto i 100 rpm; tra questi ultimi si distinguono i granulatori a coclea e i *mixer planetari*.

Di interesse per il presente studio sono i *mixer planetari* (Fig.1.3). Sono costituiti da un recipiente cilindrico, in cui una pala montata su un braccio mobile fa muovere il letto di polveri. La pala è soggetta a movimenti sia di rotazione (ruota su sé stessa) che di rivoluzione (ruota intorno alle pareti del recipiente), creando una traiettoria di tipo planetario. Spesso la pala è dotata di raschiatori per rimuovere il materiale adeso alle pareti. Sono in grado di miscelare materiali pastosi, ma i tempi di mescolamento sono piuttosto alti, dato che si aggirano tra i 20 e i 40 minuti.



Figura 1.3 Mixer planetario di tipo industriale.

Per lo studio specifico di questi granulatori, si rimanda al Capitolo 4, dove si effettua un'analisi della meccanica del *mixer planetario*, utilizzato nella parte sperimentale di questa tesi.

Capitolo 2

Granulazione in diretta

“[...]the granulation process must be monitored, and the measurements must be correlated to the granule properties. Improvements in this field have the potential to reduce the time required for scale-up of manufacturing new pharmaceutical products. Also, it will help to improve batch consistency to better meet product quality requirements.”²

“Digital images contain a significant amount of information and this information should be utilised much more effectively in material characterisation.”³

2.1. Tecniche di monitoraggio

Monitorare la granulazione è da anni uno degli obiettivi di chi lavora con polveri e materiali granulari. Lo scopo è capire come effettivamente avvenga una granulazione e come le variabili operative e formulative possano influenzare il prodotto, in modo tale da poter controllare ed ottimizzare il processo.

Esistono differenti tecniche che permettono di ottenere informazioni in tempo reale sul processo di granulazione ad umido. Essenzialmente si basano sull'analisi di determinate grandezze di tipo indiretto che caratterizzano le diverse fasi del processo, dalle quali poi è possibile ricavare informazioni sullo *status* della granulazione.

Tra le più utilizzate, spiccano la misura del momento torcente e del consumo di energia corrente. Esse vengono spesso impiegate per determinare l'*end-point* nella granulazione per miscelazione allo scopo di ottenere un prodotto con le caratteristiche desiderate. Da un punto di vista pratico, tengono conto del fatto che, a mano a mano che si aggiunge la fase liquida, la polvere si agglomera e diventa meno scorrevole, cosa che fa aumentare il momento torcente sulla pala. Da studi effettuati in seguito, si è scoperto che il consumo di

²Tratto da “Monitoring high-shear granulation using sound and vibration measurements” di Briens et al. (2007), *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 331, Issue 1, pag. 54.

³Tratto da “Does a powder surface contain all necessary information for particle size distribution analysis?” di Antikainen et al. (2002), *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 17, Issues 4-5, pag. 217.

corrente varia in accordo con il momento torcente, rendendo quasi equivalenti i due metodi di monitoraggio, con la differenza che il consumo di corrente è una misura più indiretta e imprecisa dipendendo anche dagli attriti interni del motore, dalle dispersioni, dalla temperatura del motore, ecc.

Ad oggi, esistono anche tecniche innovative di tipo *on-line*, sulle quali sono stati fatti diversi studi. Tra queste si distingue lo studio delle emissioni acustiche introdotto da Brien et al. (2007), che sfrutta il fatto che durante la granulazione i granuli producono rumori sia collidendo tra essi sia scontrandosi con le pareti, senza dimenticare i suoni generati dal movimento della pala. L'acustica totale varia con l'andamento della granulazione stessa, dato che i granuli si ingrandiscono, diminuiscono in numero ed in generale aumentano le vibrazioni perché cambia la resistenza della massa bagnata. Si ha poi la FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement), studiata da Huang et al. (2010), che si basa sull'uso di un raggio laser che colpisce i granuli e che viene quindi riflesso quando ne incontra uno. La tecnica restituisce alla fine una *Chord Length Distribution*, che è direttamente legata alle dimensioni, alla forma ed al numero dei granuli. Infine, Saito et al. (2011) hanno studiato la PEPT (Positron Emission Particle Tracking), che utilizza la capacità dei positroni⁴ di emettere raggi γ quando vengono annichiliti da un elettrone vicino. In pratica, si usa un tracciante, che deve avere dimensioni delle particelle e densità simili a quelle del letto che deve essere granulato, che viene segnato da un radioisotopo. Tramite un *detector*, vengono rilevati i raggi emessi nelle tre direzioni x , y , e z dando informazioni sull'altezza del letto e sul suo movimento, ma non sui singoli granuli.

Infine, si possono distinguere dei metodi indiretti di misura dell'umidità che varia durante la granulazione, come la misura della resistenza elettrica, della costante dielettrica, l'assorbimento IR e l'attenuazione delle microonde. Sono tutte grandezze che variano in funzione della variazione di umidità nella polvere.

Negli ultimi anni stanno prendendo piede delle nuove tecniche di monitoraggio di tipo diretto, che si basano sull'analisi d'immagine dei granuli in crescita. In particolare, sono utilizzate in granulatori a letto fluido e del tipo *high shear*, dove le particelle sospese possono essere catturate da una sonda che le analizza. Questo metodo, però, dà informazioni morfologiche e dimensionali su singole particelle, e non sull'insieme, ed inoltre è difficile da utilizzare nel caso di *low shear mixer*, dove le particelle non sono sospese ed isolate.

⁴I positroni sono particelle elementari che possiedono la stessa massa dell'elettrone, ma carica positiva come il protone. Quando un positrone si annichila con un elettrone, la loro massa viene convertita in energia, sotto forma di due fotoni ad altissima energia nella banda dei raggi γ . Questi raggi sono in grado di penetrare materiali di consistente spessore.

2.2. Un nuovo approccio: analisi della *texture*

Nuove metodologie di monitoraggio sono in via di sperimentazione e presentano grosse potenzialità. L'idea di base parte da una ricerca di Antikainen et. al (2002), che ha dimostrato che è possibile ricavare informazioni sulle dimensioni delle particelle di una polvere analizzandone la superficie. La ricerca ha consistito nel collegare la PSD di granulati, già studiati con i metodi della setacciatura e della diffrazione laser, con le superfici fotografate tramite una fotocamera monocromatica, basandosi sul concetto che materiali che visivamente appaiono simili presentano poi proprietà simili. La questione stava quindi nel riuscire a collegare in maniera univoca le informazioni digitali con le proprietà del materiale. Nel suddetto studio, si è sfruttato il fatto che ogni immagine può essere suddivisa in *pixel* e, lavorando in scala di grigi, essi hanno valori compresi tra 0 e 255, dove lo 0 è il nero e il 255 è il bianco. Si è creata quindi una matrice contenente i rispettivi valori dei *pixel*. Le matrici sono diverse per polveri di PSD differenti perché si hanno diverse distribuzioni dei grigi. Questo si può facilmente capire guardando le foto in Fig. 2.1, ottenute rispetto alla stessa scala dimensionale. A sinistra si ha una polvere fine, che presenta minori differenze di grigi rispetto al caso con polvere grossolana, riportata invece a destra. La matrice dei grigi quindi dà un'idea dei contrasti di colore che si hanno nelle polveri e di conseguenza è tipica del materiale stesso.

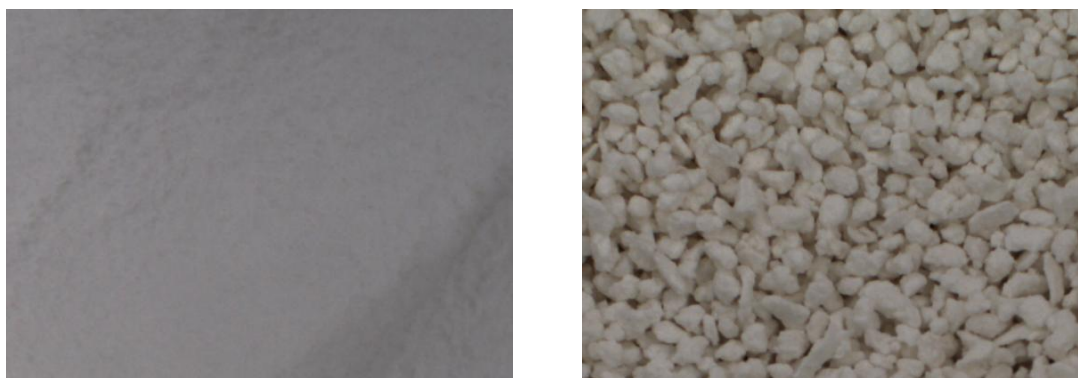


Figura 2.1 Immagini relative a polveri di diverse granulometrie a confronto: a sinistra polvere fine e a destra polvere più grossolana.

Il metodo studiato ha dato buoni risultati e presenta molti vantaggi rispetto alle tecniche di monitoraggio precedentemente sviluppate. Permette di ottenere informazioni su tutto il granulato posto in situ, e non solo su pochi granuli che devono essere prelevati, con tutti gli svantaggi legati alla variabilità ed alla significatività del campione, nonché al modo in cui il campione stesso viene disperso per ottenere buone informazioni. E' un metodo che può essere utilizzato in continuo durante la granulazione, senza causare tempi morti. E' piuttosto rapido perché richiede solo il tempo necessario ad ottenere le fotografie. Inoltre, non si ha deterioramento del campione dato che non si tocca in nessun modo il granulato.

Le informazioni contenute nelle immagini delle superfici possono essere elaborate in diversi modi, al fine di ricavare tutto ciò che può essere utile alla caratterizzazione del materiale. In particolare, un buon metodo per analizzare le superfici è risultato essere lo studio della *texture*, come riportato da Bonifazi et al. (2002). Si definisce *texture* la variazione spaziale dei livelli di colore di un'immagine. È quella che in gergo comune si definisce trama caratteristica della superficie. La *texture* è una proprietà di una certa regione e non di un punto: è richiesto quindi un numero di oggetti molto elevato per poter ottenere delle informazioni.

Un possibile approccio per ottenere informazioni dalla *texture*, è l'uso di descrittori statistici. Da un punto di vista pratico, consiste nel calcolarsi grandezze statistiche che mostrano le differenze locali di proprietà legate al colore dei *pixel*, in particolare le variazioni dei livelli di grigio se si hanno fotografie monocromatiche o che sono state trasformate appositamente in scala di grigio. I descrittori statistici possono essere di diverso tipo a seconda del numero di *pixel* che vengono studiati in rapporto tra loro. Si distinguono:

- **descrittori del primo ordine:** studiano i *pixel* singolarmente, a partire da istogrammi dei livelli di grigio; come tali, gli istogrammi vengono descritti come una normale distribuzione statistica e se ne calcolano i diversi indici (media, deviazione standard, ecc.);
- **descrittori del secondo ordine:** tengono conto dei legami tra due *pixel* vicini, uno di riferimento ed uno contiguo in modo tale che quest'ultimo stia alla destra del primo; si basano sullo studio della cosiddetta matrice di co-occorrenza (*Grey Level Co-occurrence Matrix* o GLCM); essa è una tabulazione della frequenza con cui si hanno combinazioni diverse di coppie di *pixel* in scala di grigio nell'immagine oggetto dello studio. Si riporta un esempio per rendere più chiaro il concetto di GLCM. Sia data la seguente matrice di scala di grigi relativa ad una certa porzione di immagine:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 2 & 2 \\ 2 & 2 & 3 & 3 \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

e si costruisce la matrice di tutte le possibili combinazioni di coppie di *pixel*:

$$\begin{bmatrix} 0,0 & 0,1 & 0,2 & 0,3 \\ 1,0 & 1,1 & 1,2 & 1,3 \\ 2,0 & 2,1 & 2,2 & 2,3 \\ 3,0 & 3,1 & 3,2 & 3,3 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

la relativa GLCM viene creata indicando quante volte nella matrice della scala dei grigi (2.1) compare la determinata combinazione indicata nella matrice delle combinazioni

(2.2). Quindi, ad esempio, la combinazione (0,0) si ripete 2 volte (si ricorda che per combinazione si intende il *pixel* di riferimento e quello vicino alla sua destra, e non sopra o sotto). Si arriva perciò alla seguente matrice:

$$\begin{bmatrix} 2 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

che è proprio la GLCM; si nota che la GLCM è di dimensioni $N \times N$, dove N è il numero dei livelli di colore o di grigio;

- **descrittori del terzo ordine:** considerano i legami tra tre *pixel* vicini; non sono molto utilizzati perché sono piuttosto difficili da calcolare e poco pratici.

Tra i descrittori del primo ordine, si distinguono quelli riportati in Tab. 2.1, con i relativi significati.

Tabella 2.1 Descrittori statistici del primo ordine per l'analisi della texture.

Indice	Espressione	Significato
<i>Mean</i>	$m = \sum_{i=0}^{L-1} z_i p(z_i)$	Misura dell'intensità media; z_i è l'intensità i -esima, $p(z_i)$ è l'istogramma relativo a z_i e L è il numero di livelli di intensità.
<i>Standard deviation</i>	$\sigma = \sqrt{\sum_{i=0}^{L-1} (z_i - m)^2 p(z_i)}$	Misura del contrasto medio rispetto al valore medio.
<i>Smoothness</i>	$R = 1 - \frac{1}{1 + \sigma^2}$	Misura della levigatezza relativa all'intensità in una regione. R è 0 per regioni ad intensità costante ed è 1 per regioni in cui i livelli di intensità si differenziano molto tra loro.
<i>Third moment</i>	$\mu_3 = \sum_{i=0}^{L-1} (z_i - m)^3 p(z_i)$	Misura l'asimmetria dell'istogramma. μ_3 è 0 per istogrammi simmetrici, positivo per istogrammi asimmetrici a destra della media, negativo per istogrammi asimmetrici a sinistra della media.
<i>Uniformity</i>	$U = \sum_{i=0}^{L-1} p^2(z_i)$	Misura l'uniformità dei livelli di intensità. U è massima quando tutti i livelli di grigio sono uguali (massima uniformità).
<i>Entropy</i>	$e = -\sum_{i=0}^{L-1} p(z_i) \log_2 p(z_i)$	Misura della casualità.

Tra gli ultimi lavori nel campo dell'analisi delle immagini digitali, si cita la ricerca di Codemo (2012), che ha introdotto l'acquisizione delle immagini in continuo durante

granulazioni effettuate con diversi tipi di leganti. Lo scopo in quel caso era quello di capire se è possibile ricavare le dimensioni degli agglomerati dagli indici statistici calcolati analizzando le fotografie. Il presente lavoro si ispira in buona parte alla suddetta ricerca e cerca di studiare in maniera più approfondita le cinetiche di granulazione tramite questo nuovo tipo di analisi.

Nel prossimo paragrafo si è ritenuto opportuno fare dei richiami alle basi da considerare per ottenere delle buone fotografie, dato che la loro qualità può chiaramente compromettere tutti i risultati finali, e che nel presente lavoro di tesi si è fatto ampio uso di ottiche e tecniche di acquisizione delle immagini.

2.3. Rudimenti di fotografia

In fotografia, la **lunghezza focale** in un dispositivo ottico è la distanza, espressa in millimetri, tra il centro ottico dell'obiettivo ed il piano pellicola (o il sensore in caso di fotocamera digitale) al quale viene messa a fuoco l'immagine di un punto posto all'infinito (quindi i raggi ottici sono paralleli all'asse del sistema). Per capire meglio si veda Fig. 2.2. Da notare che si parla di centro ottico, che non sempre coincide con il centro dell'obiettivo. Un obiettivo composto da più lenti, infatti, si comporta come una sola lente la cui lunghezza focale può essere considerevolmente diversa dalla lunghezza fisica dell'obiettivo. Questo vale negli obiettivi a focale variabile, cioè provvisti di zoom.

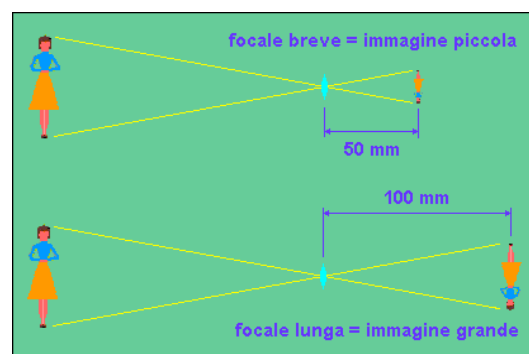


Figura 2.2 Rappresentazione grafica della lunghezza focale.

In generale, vale che maggiore è la distanza focale indicata sull'obiettivo utilizzato e più ingrandita sarà l'immagine che si ottiene nella foto, come riportato in Fig. 2.3.

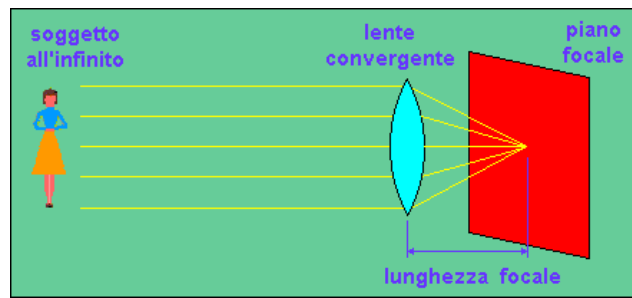


Figura 2.3 Rappresentazione grafica del rapporto tra distanza focale e grandezza dell'immagine.

Utilizzando quindi obiettivi a focale fissa per ingrandire il soggetto (nel caso specifico, la superficie del letto di polvere) ed aumentare così la risoluzione, è necessario interporre tra lente e sensore uno o più distanziali. Inoltre, cercando di mantenere la stessa grandezza dell'immagine finale (ossia cercando di inquadrare la stessa porzione di superficie del letto di polvere), si può notare che con distanze focali maggiori occorre allontanarsi maggiormente dal soggetto, come mostrato in Fig. 3.4.

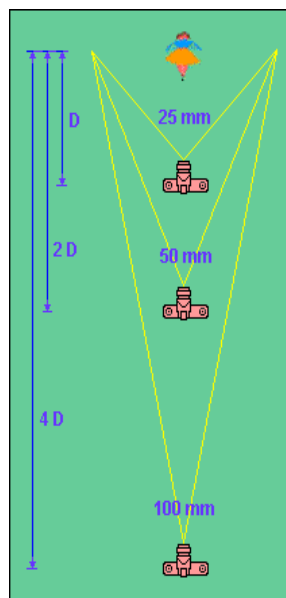


Figura 2.4 Rappresentazione grafica del rapporto tra distanza focale e distanza dal soggetto.

Per quanto riguarda l'angolo inquadrato, maggiore è la distanza focale, maggiore sarà l'ingrandimento e di conseguenza minore sarà l'angolo di ripresa.

Le varie lenti possono essere divise – in base alla lunghezza focale – in tre categorie:

- i grandangoli (ogni lente sotto i 35mm): è caratterizzata dalla possibilità di riprendere una grande parte della realtà; si dice quindi che possiede una larga visuale di campo; lo sfondo appare molto lontano dal soggetto; più un

grandangolo è spinto, più tenderà a distorcere l'immagine lateralmente; l'angolo di campo può raggiungere anche i 180 gradi;

- le lenti cosiddette “normali” (da 35mm a 65 mm):copre la visione della realtà secondo un angolo che è approssimativamente di 45-50 gradi, quindi possiede una media visuale di campo. Assomiglia molto all'angolo visuale dell'occhio umano;
- i teleobiettivi (ogni lente sopra i 65mm):caratterizzata dalla possibilità di riprendere una piccola parte della realtà; si dice quindi che ha una stretta visuale di campo; il soggetto appare schiacciato contro lo sfondo; si suddividono a loro volta in tre categorie: medio tele (da 75 mm a 135 mm), tele (da 200 mm a 300 mm) e super tele (da 400 mm in su).

Si deduce, quindi, che è sempre meglio usare lenti normali o tele per ottenere l'effetto sfumato dietro e davanti al soggetto; al contrario, è preferibile usare lenti wide per inquadrare porzioni di spazio dove tutto (o quasi) deve apparire a fuoco. Cambiando la lunghezza focale cambia anche l'inquadratura.

Un altro parametro fondamentale per lo scopo del presente lavoro è la **profondità di campo**. Un obiettivo non può mettere a fuoco contemporaneamente oggetti a distanze diverse. L'immagine è perfettamente nitida solo nel piano di focalizzazione ed il fuoco di tale piano cade proprio in corrispondenza del piano pellicola. Il fuoco dei piani sfuocati va a cadere dietro o davanti al piano pellicola. Questi raggi sfuocati vengono riprodotti come “cerchi di confusione”. Se questi punti sono numerosi domina la sfuocatura. Per capire meglio, si veda Fig. 2.5.

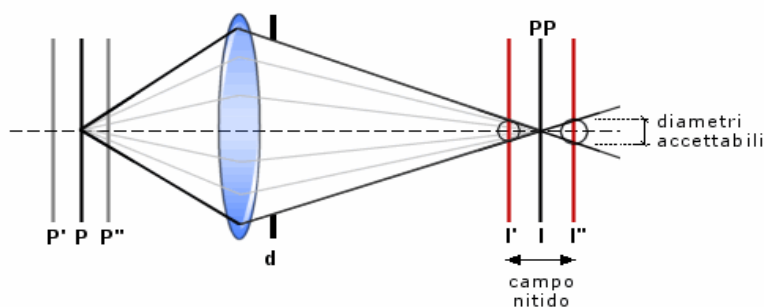


Figura 2.5 Cerchi di confusione e concetto di nitidezza.

Un punto focalizzato P creerà un'immagine I proprio sul piano pellicola (PP). I punti al di qua (P'') e al di là (P') del punto a fuoco avranno il fuoco che va a cadere dietro e davanti al piano pellicola. Si tratta di un fascio di raggi luminosi che vengono rifratti dalle lenti dell'obiettivo e si focalizzano a formare l'immagine. I raggi dei punti P' e P'', che convergono a distanze diverse dal PP, descriveranno non singoli punti, ma cerchi di punti, che sono i cerchi di confusione. Il diametro accettabile del cerchio di confusione non è una quantità fissa, ma dipende dalla grandezza della riproduzione finale della fotografia (stampa o proiezione di diapositiva) e dalla distanza da cui viene osservata; più

si ingrandisce, più si sfocano i particolari; più si guarda da vicino una foto, più si vedono i difetti di messa a fuoco. I piani di messa a fuoco P' e P'' , per i quali il diametro del cerchio di confusione in I' e in I'' è ancora accettabile, definiscono i limiti della profondità di campo, cioè quell'intervallo in cui il soggetto risulta nitido. In generale, si considera che l'area della profondità di campo si estende per $1/3$ prima del soggetto e per $2/3$ dopo il soggetto. Quando la combinazione di tutti i fattori elencati fa sì che la profondità di campo si estenda fino all'infinito, la distanza del piano dal quale poi tutto è a fuoco rispetto all'obiettivo viene detta "distanza iperfocale".

E' fondamentale avere la massima profondità di campo possibile per mettere a fuoco sia il soggetto sia, per contestualizzarlo, lo sfondo. Ci sono tre fattori che influenzano la profondità di campo: il diaframma, la lunghezza focale e le dimensioni del soggetto.

2.3.1. Il diaframma

La funzione del diaframma è quella di regolare la profondità di campo (PdC), cioè la zona di nitidezza che precede e segue il soggetto focalizzato. Questa zona di nitidezza può essere immaginata come una serie infinita di "piani" verticali che divengono via via meno nitidi più si allontanano dal soggetto messo a fuoco. La quantità di luce che raggiunge il sensore è determinata dal diaframma ed è indicata con un valore " f " (es. $f2.8$, $f16$, $f32$...). Valori alti (es. $f16$, $f32$) corrispondono a diaframmi chiusi e quindi tempi di scatto più lunghi e maggiore profondità di campo. Valori bassi (es. $f2.8$, $f4$) corrispondono a diaframmi aperti e quindi tempi di scatto più brevi e minore profondità di campo. Questo fenomeno è dovuto al fatto che più il diaframma è chiuso e più il fascio di raggi che colpisce il sensore è sottile. Ciò implica che il punto-immagine sfocato potrà cadere molto più avanti o molto più indietro. Per rendere il concetto più chiaro, si noti Fig. 2.6.

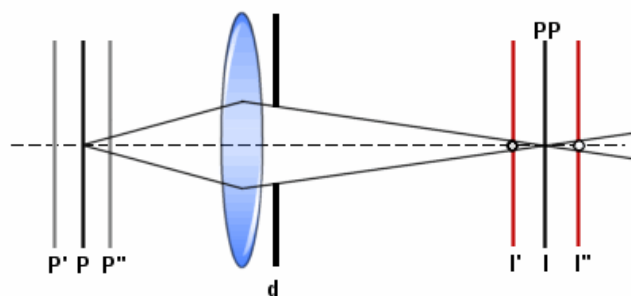


Figura 2.6 Variazione della profondità di campo in funzione dell'apertura del diaframma (d).

Chiudendo il diaframma (d), il cerchio di confusione diventa più piccolo rispetto a quello rappresentato in Fig. 2.5. Lo stesso punto P , cioè, appare più a fuoco. Ma anche l'intero intervallo dei piani prima (P'') e dopo (P') risulta più nitido e quindi si estende a piani molto vicini e piani molto lontani: la profondità di campo aumenta.

Chiudere il diaframma per ottenere una grande profondità di campo ha però due svantaggi:

- la quantità di luce che raggiunge il sensore è minore, perciò sono necessari tempi di scatto lunghi;
- la qualità dell'immagine viene peggiorata dalla diffrazione, un fenomeno che diventa evidente con diaframmi più chiusi.

2.3.2. La lunghezza focale

Se si aumenta la lunghezza focale, mantenendo costante la distanza fotocamera-soggetto, la profondità di campo diventa più limitata. Ovviamente, si hanno angoli di ripresa molto diversi, quindi anche la composizione e le dimensioni del soggetto sono molto differenti. Invece, se le dimensioni del soggetto fossero state le stesse, cioè se si avesse spostato la fotocamera per ottenere la stessa composizione, la profondità di campo sarebbe stata la stessa.

2.3.3. Le dimensioni del soggetto

Se si scatta una foto di un soggetto di grandi dimensioni si avrà proporzionalmente più profondità di campo. Per esempio, se si fotografa una montagna a f5.6 si avrà un'estesa profondità, ma se si fotografa un granulo con quello stesso diaframma la profondità di campo sarà molto ridotta. Questo perché per ogni impostazione della fotocamera esiste una distanza iperfocale e la PdC è tanto maggiore quanto più il soggetto, allontanandosi, si avvicina a tale distanza.

Capitolo 3

Materiali e metodi

Nel presente capitolo vengono presentati nel dettaglio i materiali e le apparecchiature utilizzati per la sperimentazione. Successivamente si introduce la campagna sperimentale, riassumendone gli *step* percorsi e gli obiettivi che la caratterizzano. Infine, si è descritto in maniera approfondita il piano sperimentale vero e proprio, elencando le variabili delle diverse prove eseguite, con i relativi procedimenti utilizzati.

3.1. Materiali utilizzati

Per le prove effettuate, è stata fatta granulare della Cellulosa Microcristallina T1 Ph. Eur., con $D_{50}^5 = 40-60 \mu\text{m}$ e $D_{90}^6 \geq 80 \mu\text{m}$. La fase bagnante è acqua. Come leganti sono stati utilizzati Gomma Xanthano Ph. Eur. – USP (Satiaxane UCX 911), Sodio Alginato E401 (Satialgine S1100) e Polivinilpirrolidone Ph. Eur. (KOLLIDON 30)⁷. Di seguito si elencano brevemente le caratteristiche di ognuno di essi.

La gomma xanthano è un polimero solubile in acqua calda e fredda, ma non in etanolo né in etere. È utilizzato in molti composti farmaceutici e in prodotti cosmetici, come agente sospendente e stabilizzante, come legante, addensante, emulsionante e viscosizzante. È non tossico, ben stabile in ampi intervalli di pH e temperatura. È un composto altamente viscoso anche a basse concentrazioni e forma dei composti tipo gel che mostrano un comportamento pseudo-plastico. Viene utilizzato anche come additivo alimentare e si produce tramite fermentazione di un carboidrato con *Xanthomonas campestris*.

Il sodio alginato viene estratto dalla parete cellulare di alcuni tipi di alghe sottoforma di gomma. Utilizzato sia in campo farmaceutico che alimentare, aumenta la viscosità dei liquidi, forma gel a freddo ed assorbe acqua. È atossico.

Il polivinilpirrolidone è un polimero solubile in acqua, alcool ed altri solventi polari. Viene sintetizzato ed utilizzato in campo farmaceutico, cosmetico ed alimentare come legante, stabilizzante, agente filmogeno ed additivo alimentare. È particolarmente velenoso per la vita acquatica una volta sciolto in acqua.

⁵ Il D_{50} è il diametro mediano, cioè il diametro che si può trovare nel campione con il 50% delle probabilità.

⁶ Il D_{90} è il diametro che si può trovare nel campione con il 90% delle probabilità.

⁷Fornita da: A.C.E.F. S.p.a., Fiorenzuola D'Arda, Piacenza, Italia.

3.2. Strumentazione

La parte sperimentale si è ampiamente ispirata al lavoro di Codemo (2012) e la strumentazione utilizzata è quasi la stessa. Come granulatore, si è utilizzato un mixer di tipo planetario lowshear. In particolare il mixer in questione è il Kenwood® Major Titanium – modello KM0208, riportato in Fig. 3.1. Ha una potenza di 1500 W ed una capacità di 6.7 l.



Figura 3.1 Mixer planetario Kenwood® Major Titanium KM020.

Il mixer è provvisto di una pala K® che, per ragioni che verranno spiegate nel prossimo capitolo, è stata ricoperta nella parte superiore con del nastro adesivo verde, come mostra la Fig. 3.2.



Figura 3.2 Pala K® con copertura verde.

Si è lavorato sotto cappa per evitare l'esposizione alle polveri, dotandosi di guanti da laboratorio per la manipolazione delle sostanze e mascherina quando necessario. Le sostanze utilizzate comunque non sono tossiche e non richiedono particolari attenzioni durante il loro utilizzo.

Per il pompaggio della fase bagnata si è adoperata una pompa peristaltica VELP® Scientifica SP 311/2, dotata di undici diverse velocità di pompaggio, comprese circa tra 10 ml/min e 214 ml/min. Codemo (2012) ha verificato che la portata volumetrica è la stessa al variare della viscosità della soluzione pompata.

⁸Prodotto da: Kenwood Ltd, London, UK.

Per pesare le sostanze, si è utilizzata la bilancia RADWAG[®] PS 3500/C/2, dotata di una precisione al centigrammo.

Infine, per il sistema ottico si è utilizzato un sensore in grado di catturare le immagini in tempo reale tramite l'ausilio di un software. L'intera attrezzatura è mostrata in Fig. 3.3.



Figura 3.3 *Attrezzatura completa per la parte sperimentale. Al centro si ha il mixer, a sinistra la pompa peristaltica, a destra la bilancia ed il sensore tenuto sospeso sopra il mixer.*

Il sensore usato è una telecamera Bayer USB - modello DBK 61BUC02 CMOS⁹ con risoluzione massima 2048x1536 e formato 1/2". È stato dotato di un obiettivo Pentax[®] con focale 12 mm e luminosità 1:1.4, con l'aggiunta di un distanziale da 5 mm per aumentare la distanza focale. L'apparecchiatura per l'acquisizione delle immagini viene riportata in Fig. 3.4.



Figura 3.4 *Sensore Bayer USB con obiettivo Pentax da 12 mm.*

⁹Prodotta da: *The Imaging Source Europe GmbH*, Bremen, Germania.

Le immagini sono state acquisite e memorizzate tramite il software IC Capture V2.2. Per assicurare un buon grado di luminosità nel *mixer*, si è costruita una corona di luci a led (potenza pari a 24W) da inserire all'interno del *mixer* stesso, mostrata in Fig. 3.5 con le luci spente a sinistra ed accese a destra.



Figura 3.5 Corona di led spenti a sinistra e accesi a destra.

La corona è dotata di una linea di led disposta su tre file, e di un tubicino in silicone provvisto di ingresso e di tre uscite ad ugello, costruito appositamente per poter assicurare una bagnatura a gocciolamento, come riportato da Codemo (2012).

Per la parte di analisi della granulometria, si è ricorsi all'uso del vibrovaglio RETSCH® AS 200 control 'g', costituito da una serie di setacci che vengono impilati uno sopra l'altro in modo tale che la maglia sia sempre più stretta dall'alto verso il basso. Essi poi vengono fatti vibrare in maniera automatica per un tempo prestabilito (in genere 3-4 minuti). In questo modo, si sono potute costruire le PSD dei granulati ottenuti. Sono stati utilizzati i seguenti setacci: 45 μm , 100 μm , 200 μm , 300 μm , 400 μm , 500 μm , 600 μm , 710 μm , 800 μm , 1000 μm , 1410 μm , 2000 μm e 5000 μm .

Infine, per l'elaborazione di tutte le immagini digitali si è ricorso all'utilizzo di MATLAB® (R2007b).

3.3 Introduzione alle prove sperimentali

La prima parte del presente lavoro di tesi è consistito in una fase di preparazione alle prove sperimentali vere e proprie. In particolare, si sono tarati alcuni strumenti di lavoro (portate volumetriche della pompa peristaltica e velocità di movimento della pala del *mixer*) e si è studiata la meccanica del mixer, allo scopo di calcolare la velocità di movimento delle polveri sulla superficie del letto. Per quanto concerne il sistema di acquisizione delle immagini digitali in continuo, si sono eseguiti degli studi per fissare i parametri di lavoro e per settare la strumentazione, affinché si possano ottenere foto ottimali. Si è, inoltre, lavorato ampiamente sul metodo di analisi delle immagini, per

ottenere risultati più precisi ed affidabili. Dopodiché, si è dato il via alla campagna sperimentale vera e propria.

Inizialmente, il lavoro si è basato sulla tesi di Codemo (2012), nella quale è stata studiata una tecnica di acquisizione di immagini digitali in continuo durante la granulazione. Nel caso specifico, sono state effettuate granulazioni di polvere di cellulosa con dispersioni colloidali di tre diversi leganti (gomma xanthano, sodio alginato e polivinilpirrolidone), precedentemente mescolati in acqua in diverse percentuali, con l'obiettivo di studiare gli andamenti delle cinetiche e delle PSD finali in funzione della variazione di viscosità dei leganti. Studi preliminari hanno permesso di calcolare le percentuali di legante da mescolare in acqua per ottenere determinate viscosità (in particolare, sono state scelte 30, 50, 100 e 150 mPa·s) e di fissare le variabili operative degli esperimenti, ossia l'uso di un gocciolatore a tre ugelli, una velocità della pala pari a circa 100 rpm (velocità minima nel *mixer*) e l'acquisizione automatica delle foto ogni 2 secondi. Gli agglomerati ottenuti sono stati in seguito essiccati, vagliati per lo studio delle PSD e riposti in appositi sacchetti di plastica. Sono stati quindi riproposti gli stessi esperimenti, che prevedono l'aggiunta del legante nella fase bagnata, precedentemente mescolato in acqua (*metodo legante nel liquido*). Ne sono stati studiati i risultati, mettendoli anche in relazione con quelli ottenuti da Codemo (2012), e si è osservata la ripetibilità di prove di questo tipo.

Si è voluto, inoltre, studiare le variazioni degli andamenti degli indici statistici nel caso di aggiunta del legante direttamente nella polvere da granulare, prima della distribuzione della fase bagnata (*metodo legante nel solido*), ed in questo caso ci si è ispirati alle prove di D'Addio (2012) per quanto riguarda le quantità di materiale da utilizzare nelle prove. L'idea di fondo è osservare quali essenziali differenze esistono tra le due tecniche di aggiunta del legante, e se il suddetto metodo di monitoraggio è in grado di mostrarle attraverso gli indici statistici proposti.

In seguito, si sono studiati gli effetti delle diverse velocità di aggiunta del legante (variazione dello *Spray Flux Number*), nel caso in cui esso venga precedentemente mescolato in acqua, sia sulla cinetica della granulazione sia sulla PSD finale dei granuli ottenuti.

Infine, si è fatta una calibrazione dei descrittori statistici, affinché si possano collegare i loro valori alle dimensioni medie degli agglomerati ottenuti durante la granulazione: in questo modo, si ha la possibilità di vedere l'evoluzione nel tempo della loro crescita, allo scopo di comprendere meglio i fenomeni che stanno alla base del processo.

3.4 Il piano sperimentale

Gli esperimenti iniziali si rifanno alla tesi di Codemo (2012). Si fanno granulare 300 g di cellulosa microcristallina, che viene versata nel contenitore del *mixer*. I leganti vengono

prima mescolati in acqua in diverse frazioni ponderali. La granulazione viene effettuata alla velocità di circa 100 rpm (velocità minima del *mixer*). Si fa un premescolamento delle polveri di 3 minuti. Successivamente si ha la fase di bagnatura in cui viene distribuito il liquido con portata di circa 30 ml/min, attraverso gli ugelli della corona che illumina l'interno del *mixer*. Questa fase dura 12 minuti, dopo i quali si ha il post-mescolamento di 5 minuti, in cui avviene il consolidamento e la rottura degli agglomerati. La granulazione così effettuata viene completamente ripresa dal sensore con frequenza di 0.5 *frame/sec*. In Tab. 3.1 si riportano le prove di granulazione con i vari tipi di leganti e le diverse frazioni ponderali (%).

Tabella 3.1 Tabella riassuntiva delle prove effettuate con il metodo legante nel liquido.

Tipo di legante	Frazione ponderale del legante [%]	Viscosità del liquido legante [mPa·s]	Densità del liquido legante [g/m ³]
Gomma xanthano	0.05	30	1000.68
	0.15	50	1000.56
	0.25	100	1001.07
	0.40	150	1001.02
Sodio alginato	0.10	30	1000.03
	0.20	50	1000.05
	0.45	100	1000.12
	0.60	150	1000.38
Polivinilpirrolidone	15	30	1012.33
	25	50	1043.19

Le frazioni ponderali sono state fissate in modo tale da ottenere le viscosità del liquido riportate. Per i dettagli delle scelte, si rimanda a Codemo (2012).

Nella seconda fase, si effettuano le prove con il metodo legante nel solido, sempre con velocità di circa 100 rpm. Inizialmente si mescolano per 3 minuti le polveri, costituite da cellulosa e dal legante in quantità diverse a seconda della prova, in modo tale che la somma totale della miscela di polveri sia 300 g. Nella fase di bagnatura si distribuisce l'acqua nelle diverse quantità scelte attraverso i tre gocciolatori con portata di circa 30 ml/min. Infine, si ha il post-mescolamento di 5 minuti. Anche in queste prove si sono acquisite in continuo le immagini con frequenza di 0.5 *frame/sec*. Le variabili degli esperimenti sono state fissate a partire dalla tesi di D'Addio (2012) per la gomma xanthano e per il polivinilpirrolidone, mentre per il sodio alginato si è tenuto conto che si usa generalmente in quantità simili a quelle della gomma xanthano. In Tab. 3.2 si

riportano i dati delle varie prove effettuate. Da notare che in questo caso la quantità d'acqua viene fissata in base alla quantità di cellulosa da granulare. Inoltre, per la gomma xanthano si è provato a variare il rapporto acqua/cellulosa.

Tabella 3.2 Tabella riassuntiva delle prove effettuate con il metodo legante nel solido.

Tipo di legante	Frazione ponderale del legante [%]	Frazione acqua/cellulosa [massa/massa]
Gomma xanthano	7	0.92
	10	0.92
	7	1.00
	7	1.10
Polivinilpirrolidone	15	0.92
	20	0.92
Sodio alginato	7	0.92
	10	0.92

Allo scopo di rapportare i due metodi di aggiunta del legante, vengono eseguite due prove a parità di condizioni: si granulano 300 g di cellulosa con 48 g di polivinilpirrolidone e 272 g di acqua con portata di 30ml/min, in una mescolando il legante con l'acqua e nell'altra mescolando alla polvere.

Per lo studio della ripetibilità delle prove, si lavora con il metodo legante nel liquido, utilizzando gomma xanthano allo 0.05% e allo 0.10%. Si applica lo stesso metodo descritto sopra, ripetendo la prova tre volte.

Per la parte relativa alla variazione dello *Spray Flux Number*, si studia l'andamento di una granulazione tipo con il metodo legante nel liquido, aggiungendo gomma xanthano allo 0.05% mescolata in acqua con diverse portate di distribuzione, riportate in Tab. 3.3. Per il calcolo di ψ_a si rimanda alla (1.2), nella quale si è considerato il diametro della goccia pari a 3 mm¹⁰ e \dot{A} espressa come:

$$\dot{A} = d_a \cdot v \cdot 3 \quad (5.1)$$

dove v è la velocità della polvere sulla superficie del letto, calcolata a seguito dello studio della meccanica del *mixer*. Si è moltiplicato per tre dato che gli ugelli sono appunto tre.

¹⁰ Il diametro della goccia è stato calcolato da Codemo (2012).

Tabella 3.3 Prove al variare della portata volumetrica di legante liquido [ml/min].

Legante	Portata volumetrica [ml/min]
Gomma xanthano allo 0.05%	10
	20
	30
	52
	94

Per tutte le granulazioni eseguite, i granuli ottenuti vengono essiccati in forno per 4 h a circa 50-60°C e lasciati all'aria per circa 24 h. In seguito, vengono vagliati e se ne ricavano le distribuzioni granulometriche. terminate le analisi, i campioni vengono riposti in appositi sacchetti di plastica e richiusi per la conservazione.

La calibrazione si effettua utilizzando dei campioni di granulometria fissata, di circa 300 g ciascuno. Ognuno di essi viene posto nel granulatore e si aziona il *mixer* ad una velocità di circa 100 rpm per 3 minuti, durante i quali si acquisiscono le immagini digitali con frequenza di 0.5 *frame/sec*. Il risultato ottenuto è la media, con relativo intervallo di confidenza, dei diversi indici statistici per ogni granulometria. I campioni scelti per la calibrazione sono riportati in Tab. 3.4. Sono stati scelti in base alla disponibilità dei campioni ed in modo tale che la distanza tra i diametri medi di ogni granulometria sia circa la medesima.

Tabella 3.4 Granulometria scelta per la calibrazione.

Intervallo granulometria [µm]	Diametro medio [µm]
Tra 100 e 200	150
Tra 300 e 400	350
Tra 600 e 710	655
Tra 800 e 1000	900
Tra 1000 e 1410	1205
Tra 1410 e 2000	1705
Tra 2000 e 4000	3000

Capitolo 4

Studi preliminari

Nel capitolo 4 vengono descritti gli studi preliminari effettuati per rendere possibile la seguente sperimentazione. In primo luogo sono state tarate alcune delle apparecchiature utilizzate. Successivamente ci si è occupati dello studio della meccanica del mixer, allo scopo di poter stimare la velocità di movimento delle polveri sulla superficie del letto. Infine, si mostrano i risultati ottenuti dallo studio della tecnica di monitoraggio tramite acquisizione d'immagini digitali. Vengono elencati i parametri fissati e le migliorie apportate all'intero metodo per rendere l'analisi delle immagini più affidabile e veritiera

4.1. Tarature degli strumenti

Prima di iniziare la sperimentazione vera e propria, si sono tarati alcuni degli strumenti successivamente utilizzati. In particolare, è stata posta particolare attenzione alle portate volumetriche della pompa peristaltica ed alle caratteristiche di moto del *mixer* planetario. Per tarare la pompa volumetrica, si è pompato un volume di riferimento pari a 100 ml di acqua e si è trovato il tempo impiegato con l'ausilio di un cronometro. Sono state effettuate tre prove per ciascuna velocità, così da poter calcolare delle medie dei valori ottenuti. I risultati sono riportati in Tab. 4.1, dove sono elencati i tempi delle diverse prove per ogni velocità e le rispettive portate volumetriche dalle quali si è calcolata la media.

Tabella 4.1 Tabella contenente i dati di taratura della pompa peristaltica.

Velocità pompa [-]	Tempo [s]	Portata volumetrica [ml/min]	Portata media [ml/min]	Velocità pompa [-]	Tempo [s]	Portata volumetrica [ml/min]	Portata media [ml/min]
0	628	9.55	9.68	6	50	120.00	118.46
	602	9.97			52	115.38	
	630	9.52			50	120.00	
1	567	10.58	10.43	7	42	142.86	139.68
	564	10.64			45	133.33	
	596	10.07			42	142.86	
2	196	30.61	30.57	8	37	162.16	160.89
	193	31.09			39	153.85	
	200	30.00			36	166.67	
3	114	52.63	52.50	9	32	187.50	183.82
	117	51.28			34	176.47	
	112	53.57			32	187.50	
4	80	75.00	73.79	10	28	214.29	214.47
	83	72.29			27	222.22	
	81	74.07			29	206.90	
5	60	100.00	94.43				
	67	89.55					
	64	93.75					

Per quanto concerne il *mixer*, invece, si è calcolato il rapporto tra il numero delle rotazioni ed il numero di rivoluzioni al minuto. Questo è utile per il calcolo delle velocità del letto di polvere che verrà effettuato nel paragrafo seguente.

Il mixer è dotato di otto velocità differenti di mescolamento. Per calcolare il suddetto rapporto, si sono dapprima contate 50 rotazioni e si è trovato il tempo necessario a compierle grazie all'uso del cronometro; in seguito, si è fatta la stessa cosa con 30 rivoluzioni. L'uso dell'occhio nudo per il conteggio dei giri ha limitato lo studio diretto alle sole prime tre velocità del mixer. Per le velocità superiori sono state conteggiate solo le rivoluzioni e, noto il rapporto calcolato precedentemente, si sono ricavate le rotazioni. I risultati ottenuti vengono riportati in Tab. 4.2 e Tab. 4.3.

Tabella 4.2 Tabella contenente i dati delle rotazioni e delle rivoluzioni per le prime tre velocità del mixer.

Velocità mixer [-]	Tempo [s]	Rotazioni al minuto [rpm]	Rotazione media [rpm]	Tempo [s]	Rivoluzioni al minuto [rpm]	Rivoluzione media [rpm]	Rapporto rotazioni/rivoluzioni
min	38	79		43	42	42	1.9
	40	75	83	43	42		1.8
	32	94		42	43		2.2
1	24	125		28	64	67	1.9
	25	120	127	26	69		1.7
	22	136		27	67		2.0
2	15	200		20	90	92	2.2
	16	188	188	20	90		2.1
	17	176		19	95		1.9

Tabella 4.3 Tabella contenente i dati delle rivoluzioni e delle rotazioni medie per le altre velocità del mixer.

Velocità mixer [-]	Tempo [s]	Rivoluzioni al minuto [rpm]	Rivoluzione media [rpm]	Rotazione media [rpm]
3	15	120		
	15	120	120	237
	15	120		
4	12	150		
	13	138	142	281
	13	138		
5	10	180		
	10	180	180	355
	10	180		
6	9	200		
	8	225	217	427
	8	225		
max	7	257		
	7	257	246	486
	8	225		

Per il calcolo del numero medio di rotazioni al minuto nel caso di velocità superiori a 2, si è utilizzato un rapporto rotazioni/rivoluzioni pari a 2, che è risultato essere la media dei rapporti riportati in Tab. 4.2.

Per lo studio specifico sulla meccanica del mixer si rimanda al paragrafo 4.2.

4.2. La meccanica del *mixer*

Una parte degli studi preliminari è stata dedicata alla meccanica del *mixer*. In particolare, scopo dello studio è stato il calcolo della velocità delle polveri sottoposte al movimento planetario della pala, dato di fondamentale importanza per il calcolo dello *Spray Flux Number* Ψ (si veda la relazione 1.2).

Per prima cosa, sono state rilevate le misure del *mixer* e se ne è rappresentata la geometria. Poiché sia il contenitore che la pala hanno misure sezionali variabili a seconda dell'altezza e, dato che interessa la distribuzione di velocità delle polveri poste sulla superficie del letto in vicinanza del campo di spruzzo dagli ugelli, si sono considerate le dimensioni del *mixer* in prossimità dell'altezza del letto di polveri (considerando che, in genere, il volume di polveri usate risulta simile in tutti gli esperimenti effettuati).

In Fig. 4.1 si riporta la geometria studiata:

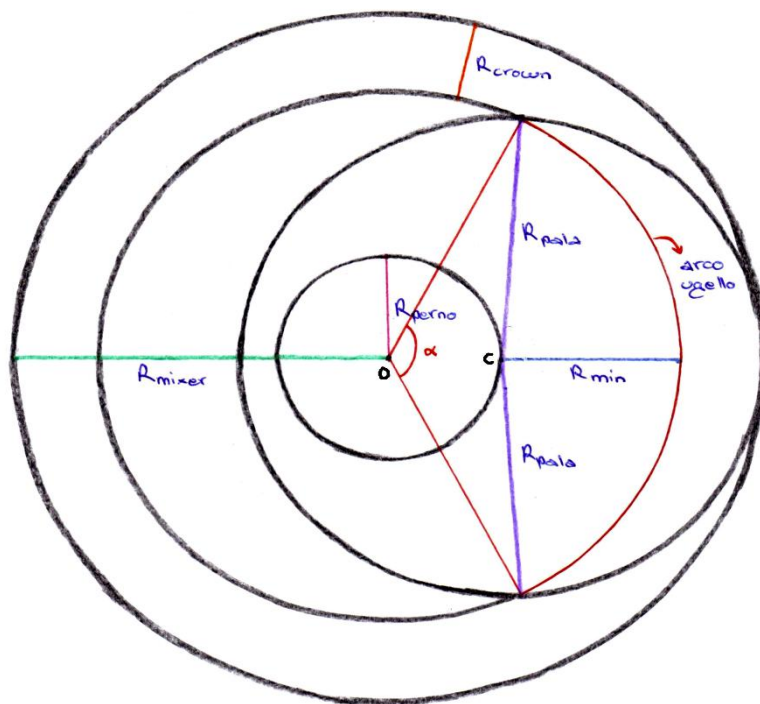


Figura 4.1 Geometria del mixer (vista dall'alto).

ove:

- R_{mixer} = raggio del contenitore, pari a 85 mm;
- R_{crown} = distanza dal bordo del contenitore della circonferenza relativa alla caduta delle gocce dagli ugelli, pari a 20 mm;
- R_{perno} = raggio della circonferenza di rivoluzione della pala, pari a 25 mm;
- R_{pala} = raggio della pala, pari a 60 mm;

- R_{\min} = minima distanza tra la circonferenza su cui giacciono gli ugelli e quella di rivoluzione dell'asse della pala, pari a 40 mm;
- O = centro del *mixer*;
- C = centro della pala;
- α = angolo generato dalle intersezioni tra la circonferenza descritta dalla rotazione della pala e la circonferenza su cui giacciono gli ugelli;
- arco ugello = arco su cui insiste α .

L'ipotesi di partenza è che la polvere si muova con velocità pari a quella della pala (anche se questa è solo un'approssimazione), perciò lo studio viene fatto direttamente sul movimento della pala stessa. Per la risoluzione, si sono utilizzate le conoscenze di base fornite dalla meccanica razionale (Fabrizio, 2002). Nel caso in esame, l'atto di moto totale, definito come il campo delle velocità dei singoli punti del corpo relativo all'istante considerato, risulta essere una composizione di due movimenti rigidi: la rotazione in senso orario della pala lungo il suo asse con velocità angolare ω_{pala} , e la rivoluzione in senso antiorario dell'asse della pala con velocità angolare ω_{rev} . Come già visto nel paragrafo precedente, da rilievi sperimentali il rapporto tra le due velocità è:

$$\frac{\omega_{pala}}{\omega_{rev}} = 2 \quad (4.1)$$

Considerando inizialmente nulla la ω_{rev} , l'atto di moto generato dalla sola rotazione in un determinato istante viene riportato in Fig. 4.2.

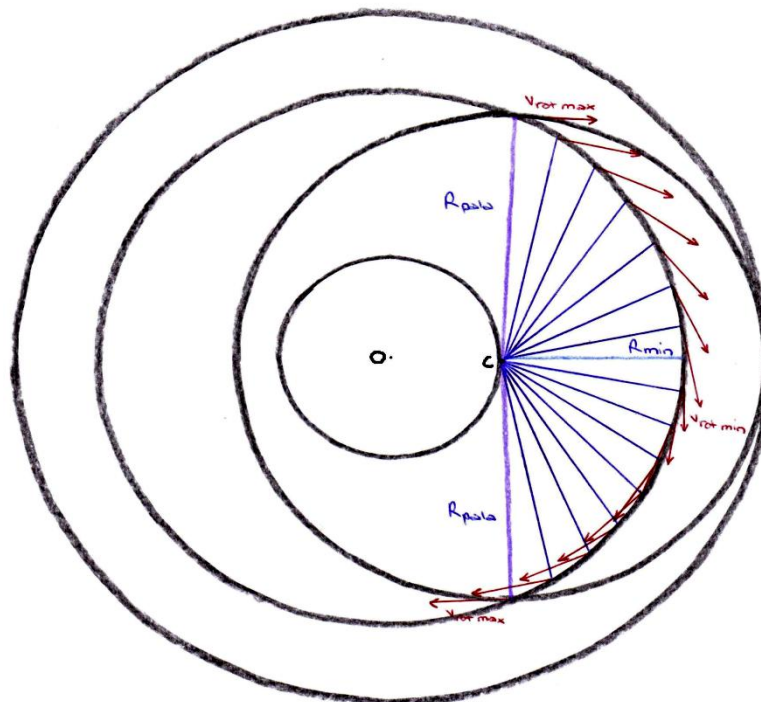


Figura 4.2 Rappresentazione delle velocità di rotazione (vista dall'alto)

Si considerano nello studio solo i punti appartenenti all'arco ugello, in quanto interessa la velocità della polvere nel punto in cui cadono le gocce. I vettori delle velocità tangenziali lungo l'arco ugello modificano la loro direzione ed il loro modulo, a causa della variazione della distanza (R) dal centro della pala C . Infatti, nel caso generale di atto di moto di pura rotazione di un qualsiasi punto, la sua velocità viene così espressa:

$$\vec{v}(t) = \vec{\omega}(t) \times \vec{R}(t) \quad (4.2)$$

dove R è la distanza del punto considerato rispetto al centro dell'asse di rotazione.

Per quanto riguarda invece il moto di rivoluzione, si considera la pala come un corpo rigido in cui tutti i punti appartenenti ad essa hanno la stessa velocità del suo centro di massa, ossia nel caso specifico il punto C (centro della pala). Questo ha una velocità tangenziale pari a:

$$\vec{v}_C(t) = \vec{\omega}_C(t) \times \vec{R}_{perno}(t) \quad (4.3)$$

e viene mostrata in Fig. 4.3, in un determinato istante per i punti appartenenti all'arco ugello.

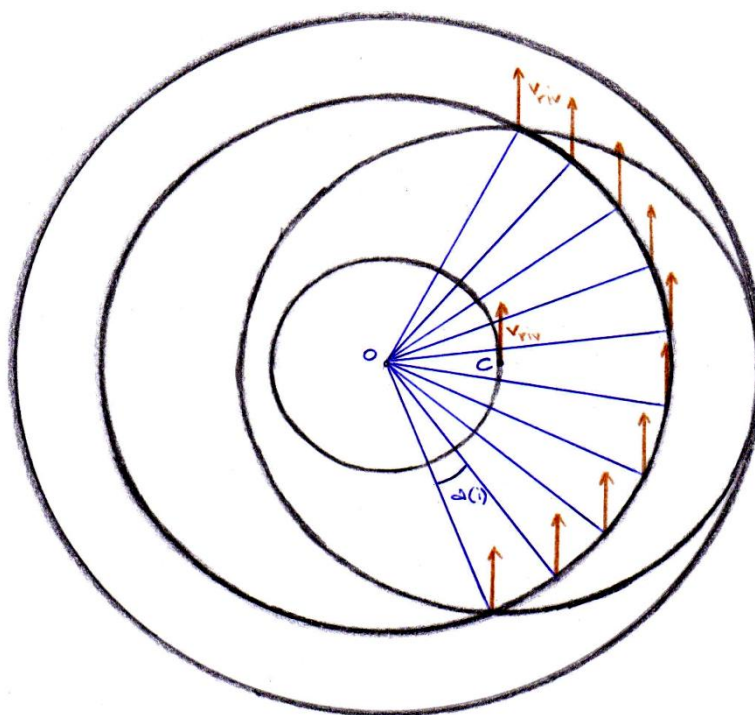


Figura 4.3 Rappresentazione delle velocità di rivoluzione (vista dall'alto).

Si sovrappongono infine i due moti, utilizzando il teorema di Mozzi, il quale afferma che l'atto di moto più generale possibile per un corpo rigido è rototraslatorio o elicoidale: nel caso specifico la pala ruota su sé stessa mentre, al contempo rivoluziona sul satellite. L'atto di moto totale viene quindi descritto dalla seguente relazione:

$$\vec{v}_P(t) = \vec{v}_C(t) + \vec{\omega}_{pala}(t) \times \vec{R}_P(t) \quad (4.4)$$

dove P è un punto qualsiasi posto sull'arco ugello. In Fig. 4.4 si riporta un esempio di composizione dei due moti ove si sono applicati i vettori velocità nel punto superiore di intersezione tra circonferenza pala e arco ugelli, rispetto al sistema di riferimento scelto in modo tale da poter sfruttare relazioni trigonometriche semplificate. La composizione così rappresentata deve essere applicata a tutti i generici punti P dell'arco ugello.

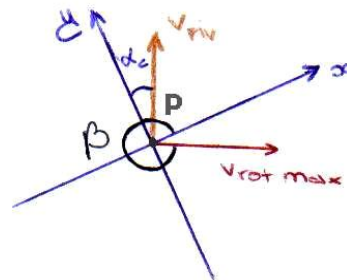


Figura 4.4 Rappresentazione della composizione delle velocità per un generico punto P.

La risoluzione del problema è stata effettuata grazie alla creazione di uno script apposito su software MATLAB[®] (R2007b). Lo script è consultabile nell'Appendice (mixer_speed.m). Si richiama la Fig. 4.5 per comprendere meglio il ragionamento utilizzato.

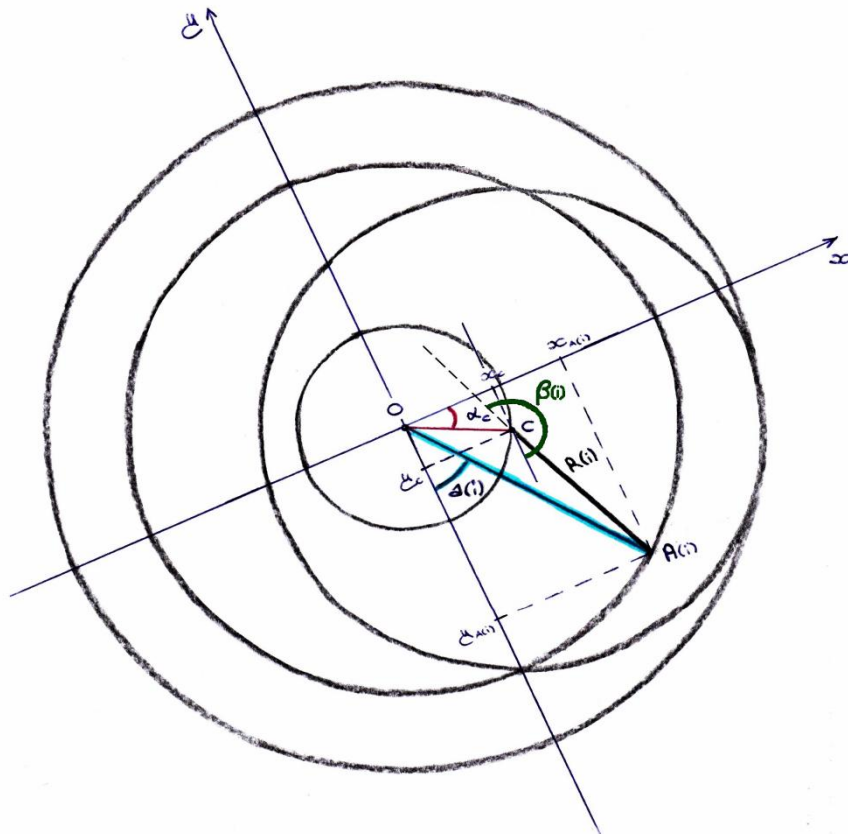


Figura 4.5 Rappresentazione del ragionamento per il calcolo delle velocità.

Come già accennato, si è scelto di operare con un particolare sistema di coordinate ortonormali destrorse, con origine nel centro del *mixer* e con l'asse y passante per il punto di intersezione tra la circonferenza degli ugelli e quella di rotazione della pala $A(i)$ individua il punto in cui si vuole calcolare la velocità di movimento della pala. Esso viene ricavato discretizzando l'angolo α (Fig. 4.1) in angoli di ampiezza pari ad 1° . Il relativo angolo rispetto all'asse y è indicato con $a(i)$. $R(i)$ è la distanza di $A(i)$ dal punto C, centro della pala. Per individuare $R(i)$ si calcola la distanza tra $A(i)$ e C, note le loro coordinate lungo x e y , e si ricava $\beta(i)$ (è l'angolo tra l'asse x ed il vettore della velocità di rotazione, come mostrato in Fig. 4.4; in Fig. 4.5 si vede che lo stesso $\beta(i)$, relativo ad $A(i)$, è anche l'angolo tra il prolungamento di $R(i)$ e l'asse y) tramite semplici relazioni trigonometriche. Note tutte le informazioni necessarie, si sommano vettorialmente le velocità di rotazione e di rivoluzione e se ne ricava il modulo. I risultati vengono rappresentati graficamente nella Fig. 4.6, in cui si evidenzia la velocità media di interesse finale dello studio intrapreso. La velocità con cui la pala arriva sotto l'ugello (interseca l'arco ugello) è massima appena questa passa sotto il gocciolatore. Man mano che la pala si sposta (transitando sotto l'ugello), la sua velocità nel punto di gocciolamento decresce fino ad un minimo e successivamente cresce divenendo uguale alla velocità iniziale. Il calcolo è relativo alla velocità minima del *mixer* (utilizzata negli esperimenti) con velocità di rotazione pari a 83 rpm.

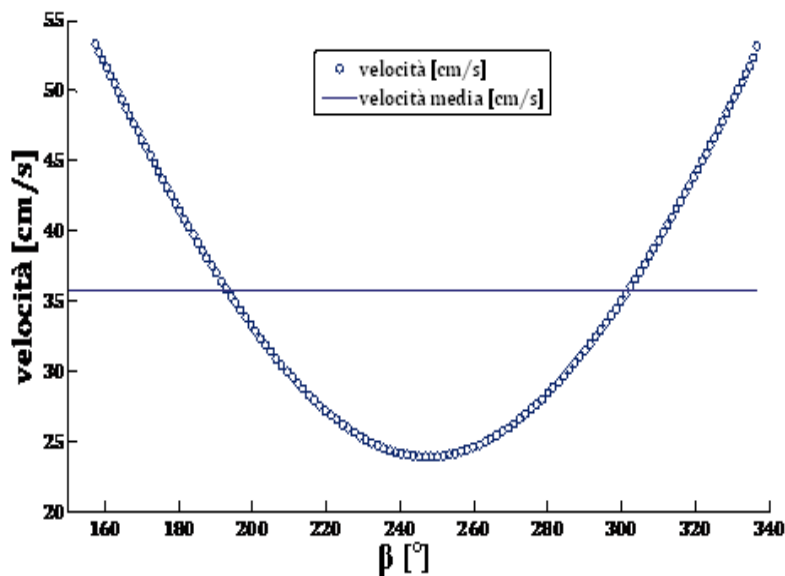


Figura 4.6 Andamento delle velocità dei diversi punti appartenenti all'arco ugello in funzione dell'angolo β e rappresentazione della velocità media.

Quindi, la velocità della pala (e dunque della polvere in superficie sotto l'ugello) risulta essere in media pari a 35.8 cm/s. Si riporta in Tab. 4.4 la Tab. 3.3 con i relativi valori dello *Spray Flux Number* ora calcolati.

Tabella 4.4 Spray Flux Number relativo alle rispettive portate volumetriche.

Portata volumetrica [ml/min]	Spray Flux Number ψ_a [-]
10	0.06
20	0.12
30	0.17
52	0.30
94	0.55

4.3. Settaggio del sistema di acquisizione immagini

La prima parte dello studio è consistita essenzialmente nel settaggio del sistema di acquisizione ed elaborazione delle immagini. Si è potuto quindi prendere confidenza con la tecnica in questione, apportando al contempo una serie di modifiche per il miglioramento del metodo, così da renderlo il più possibile affidabile e ripetibile.

In *primis*, sono state effettuate delle prove con lo scopo di ottenere foto a fuoco utilizzando gli obiettivi ed i distanziali a disposizione. I punti critici del metodo erano legati principalmente all'acquisizione delle immagini digitali in continuo durante il movimento del letto di polvere ed al rigonfiamento del letto durante la bagnatura. Le foto, quindi, possono non essere a fuoco sia perché mosse sia perché si potrebbe non avere una buona profondità di campo se l'obiettivo non viene regolato nel modo ottimale.

Si avevano a disposizione un obiettivo con lunghezza focale da 25 mm ed uno da 12 mm. La scelta tra i due è stata guidata da uno studio sui valori degli indici statistici ottenuti con i due diversi obiettivi. Si sono presi perciò due campioni di granulometria fissata da 300 g ciascuno, uno con granuli di dimensioni comprese tra 600 μm e 710 μm ed uno con dimensioni comprese tra 1000 μm e 1410 μm (si sono scelte due granulometrie piuttosto distanti tra loro in termini di dimensioni, in modo tale da non essere influenzati dalla grandezza dei granuli). Questi sono stati fotografati all'interno del *mixer* mentre venivano mescolati per 4 minuti a circa 100 rpm (velocità minima del *mixer*), ad una frequenza di una foto ogni due secondi (0.5 *frame/sec*). Sono state usate le seguenti variabili:

- Caso 1: obiettivo da 12 mm, distanziale da 5 mm con un distanziale da 1 mm, altezza¹¹ dell'obiettivo dal bancone pari a 42 cm, apertura del diaframma pari a circa f1.9; parametri del *software*: *gain* pari a 10, *exposure* pari a 1/714;

¹¹ Per altezza dal bancone si intende l'altezza misurata dalla sbarra orizzontale, che tiene sospeso il sensore, al bancone.

- Caso 2: obiettivo da 25 mm, distanziale da 5 mm con due distanziali da 1 mm ciascuno, altezza¹⁰ dal bancone pari a 55 cm, apertura del diaframma pari a circa f2.4; parametri del *software*: *gain* pari a 10, *exposure* pari a 1/455.

I parametri per i due suddetti casi sono stati fissati con l'obiettivo di ricavare foto più simili possibile a quelle fornite da Codemo (2012) e tenendo conto delle conoscenze di fotografia citate nel paragrafo 2.3. I risultati¹² ottenuti vengono riportati in Fig. 4.7 e 4.8 per le due granulometrie, considerando la *standard deviation* e l'*uniformity* per i due casi e per i risultati di Codemo (2012).

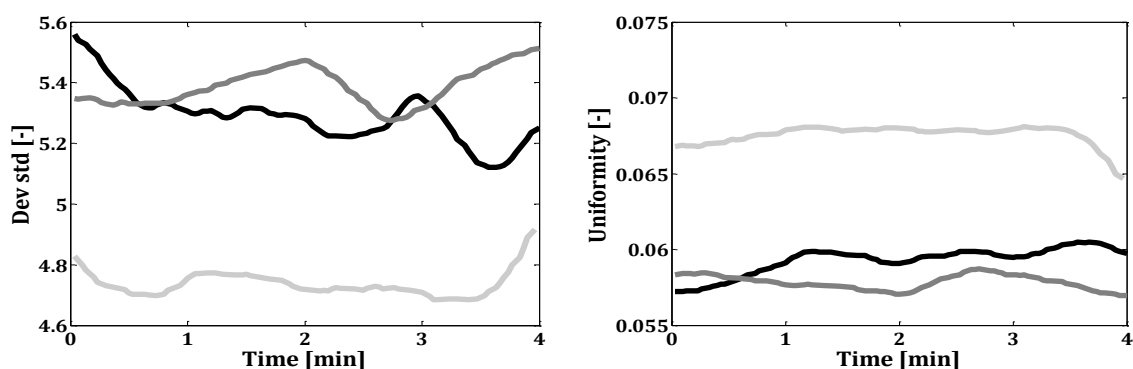


Figura 4.7 *Standard deviation e uniformity per la granulometria da 600/710 μm .
In nero i risultati del caso 1, in grigio scuro i risultati del caso 2
ed in grigio chiaro i risultati di Codemo (2012).*

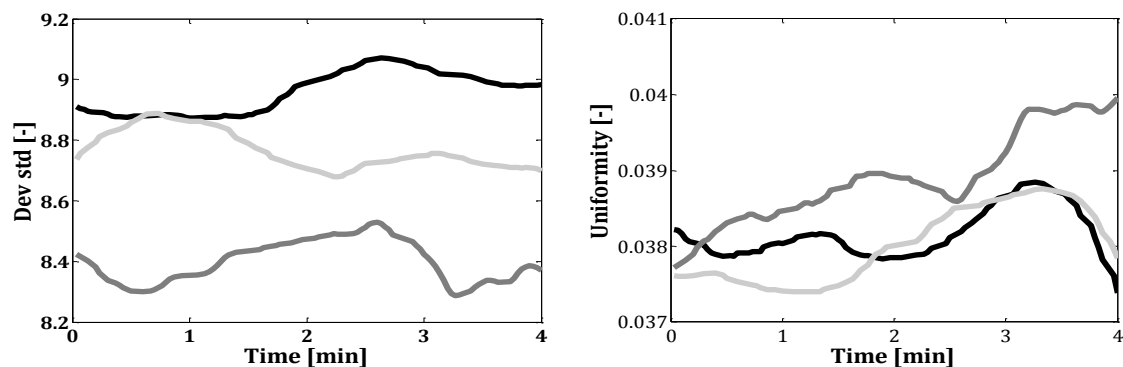


Figura 4.8 *Standard deviation e uniformity per la granulometria da 1000/1410 μm .
In nero i risultati del caso 1, in grigio scuro i risultati del caso 2
ed in grigio chiaro i risultati di Codemo (2012).*

¹² Per l'ottenimento dei risultati si rimanda al paragrafo 4.3.1, con la differenza che in questa fase dello studio non era ancora stato introdotto il metodo di eliminazione delle foto con pala verde, ma si utilizzava ancora la tecnica suggerita da Codemo (2012) con pala nera.

Dall'analisi dei grafici, si nota che le tre curve toccano valori che giacciono su intervalli non eccessivamente grandi, nonostante comunque non coincidano mai perfettamente. Durante le prove effettuate, infatti, si è notato come questo metodo di monitoraggio sia sensibile a moltissimi parametri operativi, tra cui il tipo di obiettivo utilizzato, la luminosità delle foto ottenute ed il loro livello di messa a fuoco (quindi sia all'apertura del diaframma che ai parametri fissati nel *software*). Poiché non si avevano indicazioni precise sul metodo di lavoro di Codemo (2012), si è cercato quanto più possibile di ottenere risultati simili, tenendo conto comunque che bastano pochissime variazioni sui parametri per avere valori differenti. I grafici delle Fig. 4.7 e 4.8 riportano, quindi, curve diverse ma, considerando le osservazioni fatte, si possono approssimativamente ritenere dei buoni risultati e si dimostra, inoltre, che l'uso di un obiettivo da 25 mm piuttosto che uno da 12 mm non porta ad ottenere foto eccessivamente diverse: il problema fondamentale sta nel riuscire a calibrare in maniera ottimale il sistema, così da avere immagini a fuoco e non mosse. È chiaro, comunque, che i risultati finali devono sempre essere univocamente collegati ai rispettivi parametri scelti, affinché si possa rendere il metodo più obiettivo e ripetibile possibile.

Dalle considerazioni fatte e dai risultati ottenuti, si sono quindi fissati i parametri di lavoro. Essi sono in parte differenti rispetto a quelli utilizzati sopra, dato che l'altezza del letto di cellulosa da granulare generalmente è diversa dal letto dei granuli con i quali si è lavorato. Sono state, perciò, effettuate alcune prove sia su letto statico che su letto in movimento per assicurare l'ottenimento di foto nitide.

Si è deciso di lavorare con un obiettivo con lunghezza focale da 12 mm piuttosto che con uno da 25 mm, dato che con distanze focali maggiori occorre allontanarsi maggiormente dal soggetto per poter avere foto a fuoco ed inoltre, mantenendo costante la distanza fotocamera-soggetto, la profondità di campo diventa più limitata. Significa, quindi, che obiettivi con distanza focale maggiore richiedono un maggiore sforzo per la messa a fuoco e, poiché per mantenere il sensore sospeso sopra il *mixer* si è utilizzata una sbarra di ferro di lunghezza limitata, non si poteva andare oltre una certa distanza sensore-letto di polvere. Si è aggiunto solo un distanziale da 5 mm per poter avere un certo ingrandimento del letto. Per quanto riguarda l'apertura del diaframma, è stato utilizzato un valore compreso tra $f1.4$ e $f2$ (la scala sull'obiettivo non è lineare, ma si pensa che possa essere un valore di circa $f1.7$, vicino al valore usato nel Caso 1). Il fuoco è stato in seguito regolato per ottenere foto più nitide. L'obiettivo così impostato è mostrato in Fig. 4.9. Il sensore è stato tenuto sospeso ad un'altezza dal bancone di circa 49 cm.



Figura 4.9 Obiettivo da 12 mm utilizzato per le prove, con distanziale da 5 mm.

Per quanto riguarda i parametri da fissare nel *software* di acquisizione delle immagini, sono state effettuate le seguenti scelte:

- *Gain* = 10; il *gain* è collegato ai contrasti dell'immagine: maggiore è il *gain*, maggiori sono i contrasti; esso, quindi, influisce sui valori degli indici statistici che sono essenzialmente collegati ai contrasti tra *pixel* ed alla loro scala di grigio, che viene modificata a seconda del *gain* scelto;
- *Exposure* = 1/714; l'esposizione è il tempo di esposizione del sensore alla luce (tempo di scatto); minore è il suo valore, minore sarà la quantità di luce che arriva al sensore; questo parametro permette di ottenere foto meno mosse, perché minore è l'esposizione, più velocemente viene effettuato lo scatto; l'*exposure* però non deve essere troppo basso, altrimenti le immagini risultano troppo scure e si modificano gli istogrammi dei grigi;
- Risoluzione della foto = RGB32 (2048×1536);
- *White balance red* = 73;
- *White balance green* = 72;
- *White balance blue* = 67.

Per questioni di spazio, si è deciso di lavorare su una determinata *Region Of Interest* (ROI), in modo tale che le fotografie ottenute occupino una minor quantità di memoria, dato che con il sensore si ottengono foto a colori, necessarie per motivi che verranno spiegati in seguito. I parametri della ROI sono i seguenti:

- $x_1 = 0$ e $y_1 = 0$;
- $x_2 = 2.040$ e $y_2 = 808$.

4.3.1 Analisi delle immagini digitali

Una volta ottenute le immagini, esse devono essere analizzate per poter ottenere le informazioni richieste. Per fare ciò, nel presente lavoro l'elaborazione è stata effettuata tramite il software MATLAB®(R2007b). Sono stati presi come spunto gli *script* già scritti per l'analisi delle immagini da Codemo (2012), apportandone le dovute modifiche per migliorare l'elaborazione, rendendola più rapida ed al contempo affidabile. Gli *script* utilizzati vengono riportati in Appendice.

Lo script che analizza le foto è `analisi_mod.m`. E' strutturato in modo tale che, una volta indicata la cartella contenente le foto, apre la prima immagine della serie della quale si richiede di definire una ROI tramite un'operazione di *crop*, ossia di una selezione di una sottoparte dell'immagine le cui coordinate vengono memorizzate cosicché tutte le immagini seguenti vengono ritagliate allo stesso modo. L'elaborazione, quindi, viene effettuata solo sulle ROI delle foto. Vengono dapprima eliminati i *crop* che contengono la pala, in quanto in genere quelle foto risultano mosse e dunque poco utili all'analisi finale. Per fare ciò, si è deciso di passare dalla modalità RGB (*Red Green Blue*) alla modalità HSV (*Hue Saturation Value*). RGB divide l'immagine in tre colori (rosso, verde e blu) ed ogni *pixel* viene rappresentato da una tripletta di numeri che indicano la gradazione dei tre suddetti colori. HSV, invece, divide l'immagine in tre caratteristiche, il colore, la saturazione e la luminosità. Quest'ultimo metodo si avvicina maggiormente al modo in cui generalmente l'occhio umano distingue i colori e le diverse tonalità. In Fig. 4.10 si riporta il grafico che viene utilizzato per descrivere l'HSV.

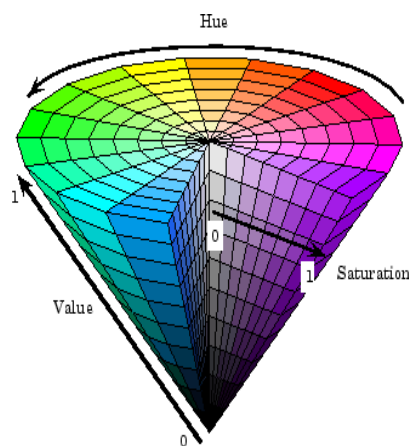


Figura 4.10 Rappresentazione di HSV (tratta da Matlab®).

Il colore varia lungo la base del cono a seconda dell'angolo che forma rispetto al rosso, che corrisponde ad una $Hue = 0^\circ$. La saturazione varia lungo il raggio della base del cono, in modo tale che il colore risulta più "carico" ai bordi della base, dove $Saturation = 1$, per sfumarsi sempre più verso il bianco al centro, dove la $Saturation$ vale 0. Infine, la

luminosità varia lungo l'altezza del cono, e si ha che $Value = 0$ dove si ha il nero e $Value = 1$ dove si ha il bianco. Il vantaggio dell'uso di HSV sta nel fatto di riuscire a distinguere più facilmente i diversi colori: in questo modo, se la pala fosse in qualche modo colorata, si riuscirebbe ad eliminare immediatamente i *crop* contraddistinti dalla presenza della suddetta. Per questo motivo è necessario avere fotografie a colori. Nel caso specifico, si è deciso di ricoprire la parte superiore della pala con del nastro isolante verde, poiché nessun punto degli agglomerati presenta parti verdi. In precedenza, la pala era stata ricoperta di nero, come fatto da Codemo (2012), e si eliminavano le foto che presentavano una percentuale di colore nero superiore ad una certa soglia prefissata. Il metodo presentava parecchi svantaggi, poiché era difficile quantificare effettivamente un buon valore per la soglia, ed inoltre ci si è resi conto che la presenza di neri nella foto può essere dovuta anche alle ombre degli agglomerati che si formano durante la granulazione, rischiando quindi di eliminare delle immagini che possono essere utili al calcolo dei risultati.

In MATLAB[®] anche i valori di *Hue* giacciono nell'intervallo $[0,1]$. Si è dovuto, quindi, fare uno studio per capire quali valori rappresentano il colore verde della pala. Si è creata un'immagine di prova nella quale sono stati fissati alcuni campioni di colori con tonalità differenti e si è calcolata la matrice dello *Hue* (Fig. 4.11).

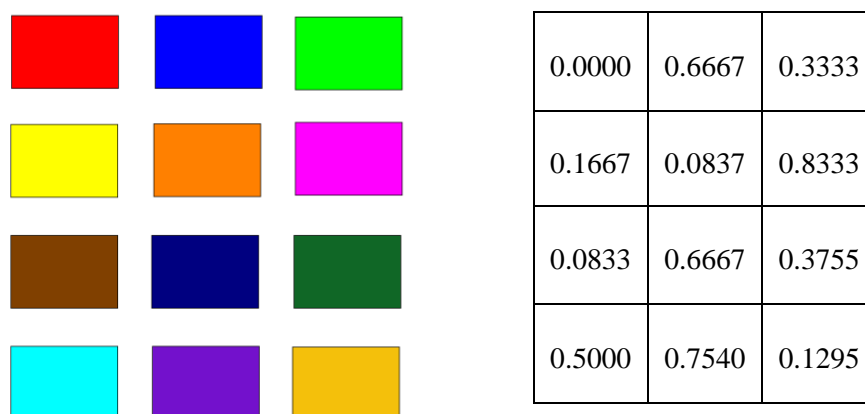


Figura 4.11 Colori di prova a sinistra e relativa matrice dello *Hue* a destra.

Il verde, quindi, risulta avere un valore di *Hue* compreso tra 0.3 e 0.4 circa. Nello script di analisi si è perciò usato questo intervallo come criterio di eliminazione delle foto, tenendo conto che, a seconda di come è posizionata la pala rispetto alla luce, si hanno diverse tonalità di verde (verde più chiaro o più scuro).

I *crop* che non presentano la pala vengono trasformati in scala di grigi per calcolare i descrittori statistici elencati nel paragrafo 2.2, utilizzando la function `statxture.m`¹³

¹³ Ripresa da “*Digital Image Processing using MATLAB*” di Eddins S.L., Gonzales R.C., Woods R.E., Prentice Hall, 2004, pag.591.

per gli indici del primo ordine, e `graycomatrix`¹⁴ e `graycoprops`¹⁴ per gli indici del secondo ordine. I risultati ottenuti vengono memorizzati nella cartella desiderata.

Per il calcolo della media, si è deciso di adottare un doppio filtraggio, adoperando `filtfilt`¹⁵: il primo filtra i risultati tenendo conto di tutti i valori ottenuti; il secondo filtra nuovamente senza considerare gli *outliers* dei valori già filtrati, in quanto essi vengono precedentemente eliminati. Codemo (2012), invece, adottava solo un livello di filtraggio, senza l'eliminazione degli *outliers*.

Il problema che si pone nell'analisi delle immagini è la scelta del *crop*. Esso, infatti, costituisce solo una parte dell'intera immagine e potrebbe essere preso in qualsiasi punto della foto. Chiaramente, il ritaglio dovrebbe essere effettuato in modo tale che sia il più rappresentativo significativo possibile dell'immagine ritagliata, quindi sono da evitare i bordi, dove generalmente la foto è sfuocata ed a volte deformata, ed i punti dove si hanno variazioni importanti che però non identificano il comportamento della polvere del letto. Per capire se il *crop* in qualche modo possa influenzare i risultati finali, si è fatto uno studio sulle immagini ottenute da una granulazione tipo. Nel caso specifico, si sono utilizzati 300 g di cellulosa e 330 g di liquido legante, con frazione ponderale di 0.05% di gomma xanthano mescolata in acqua. La fase bagnata è stata distribuita con una portata volumetrica di circa 94 ml/min. La granulazione è durata 12 minuti, con inizio bagnatura a 3 minuti e fine bagnatura a 7 minuti. Le immagini sono state acquisite con una frequenza di 0.5 *frame/sec*. Nell'analisi delle immagini ottenute, sono stati effettuati 4 *crop* differenti riportati in Fig. 4.12.

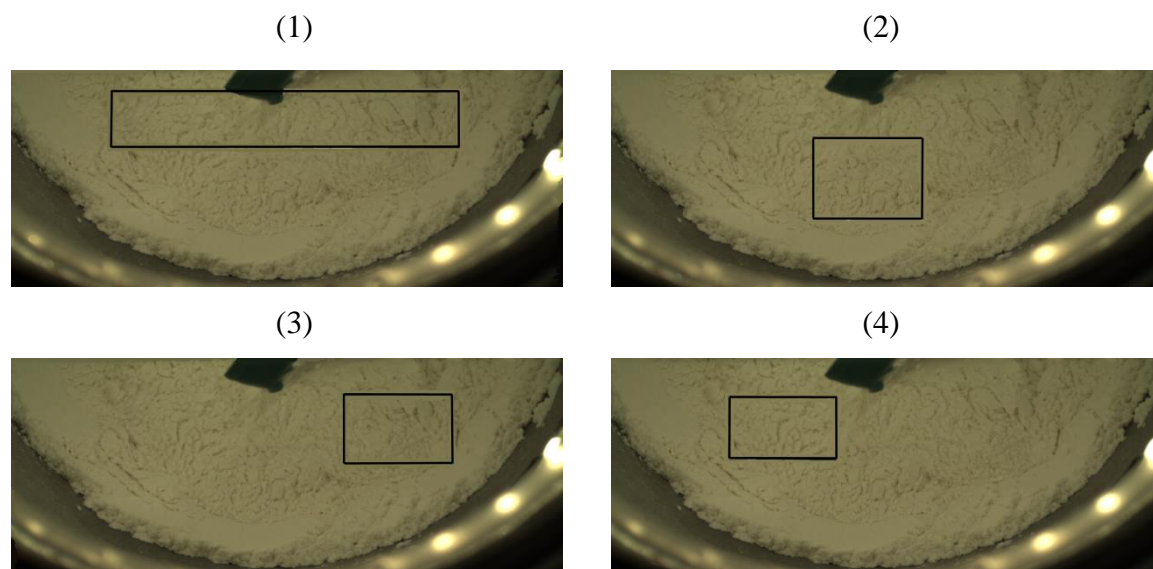


Figura 4.12 Rappresentazione dei quattro diversi *crop* studiati.

¹⁴ È una function di Matlab®.

¹⁵ È una function di Matlab®.

I *crop* scelti differenziano per dimensioni e per posizione. Nel momento in cui sono state scelte le zone ritagliate, si sono disegnati i tratti su dei lucidi rispetto al bordo della ROI precedentemente fissata, affinché in seguito si possa utilizzare sempre lo stesso *crop* che si ritiene migliore per le analisi (si appoggia il lucido sullo schermo del computer, facendo coincidere i bordi della foto). I risultati dello studio sono riportati nel grafico di Fig. 4.13, dove si ha l'andamento della *standard deviation* dello *smoothness* nel tempo.

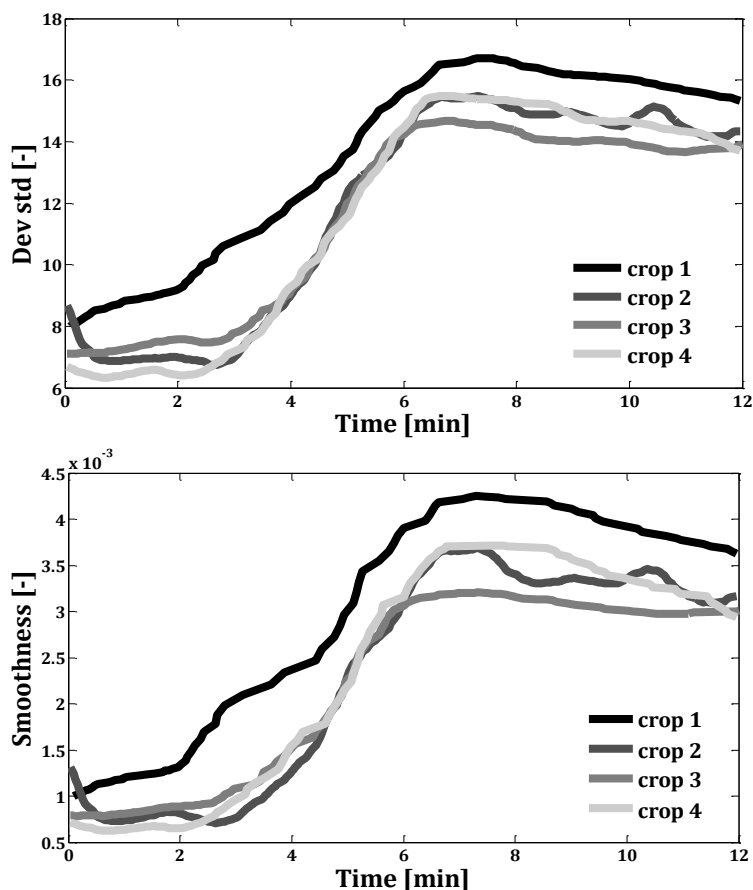


Figura 4.13 Andamento della variazione della *standard deviation* (in alto) e dello *smoothness* (in basso) durante la granulazione tipo per i quattro *crop* differenti.

Si nota immediatamente che la media del *crop* 1 in entrambi i casi si differenzia dalle altre, che invece sono piuttosto simili tra loro (in molti casi le medie si accavallano). È molto interessante anche notare il numero di immagini che vengono considerate nell'analisi per ogni *crop*:

- *crop* 1: 161 foto;
- *crop* 2: 291 foto;
- *crop* 3: 294 foto;
- *crop* 4: 285 foto.

Per il primo tipo di ritaglio, quindi, il numero di foto utilizzate nell'analisi è decisamente più basso rispetto a quello degli altri *crop* e questo è legato al fatto che, essendo il ritaglio di dimensioni maggiori, è più probabile che in esso compaia la pala, portando perciò all'eliminazione delle rispettive immagini. Questo influisce sui risultati, dato che nel calcolare la media tiene conto di un minor numero di valori. Nella scelta del tipo di ritaglio, si è deciso di lavorare con il *crop* 3, dato che assicura un numero di immagini maggiore.

Capitolo 5

Risultati e loro interpretazione

“Chi intende il simbolo lo intende a suo rischio.”¹⁶

5.1. Studio della ripetibilità

Il lavoro di seguito descritto riguarda la capacità del metodo di dare risultati ripetibili nel momento in cui si effettuano delle repliche di prove dello stesso tipo. Si sono eseguite, quindi, due repliche di due tipi di granulazioni con il metodo legante nel liquido, con gomma xanthano allo 0.05% ed allo 0.10%. I risultati vengono riportati in Fig. 5.1 e 5.2, rispettivamente per 0.05% e 0.10%, considerando come indici la *standard deviation* e l'*uniformity*. È utile osservare il comportamento di più indici statistici, in quanto studiando l'andamento di altri descrittori si ha la possibilità di capire se si hanno oscillazioni anomale o valori poco sensati.

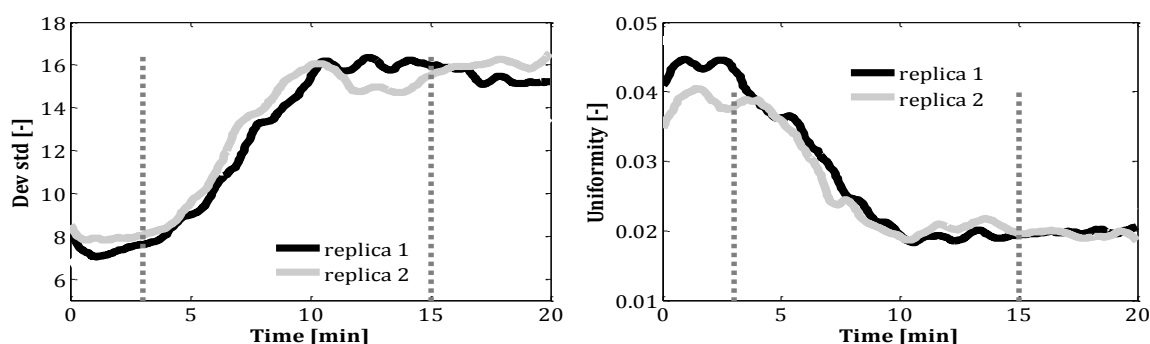


Figura 5.1 Andamento di standard deviation e uniformity per le prove con gomma xanthano allo 0.05% (metodo legante nel liquido).

¹⁶ Tratto da “Il ritratto di Dorian Gray” di Oscar Wilde, Ed. Oscar Classici Mondadori, Prefazione, pag. 34.

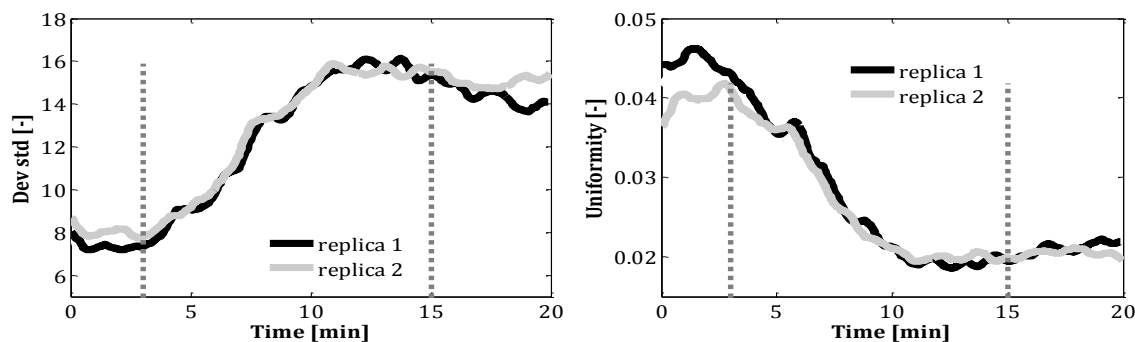


Figura 5.2 Andamento di standard deviation e uniformity per le prove con gomma xanthano allo 0.10% (metodo legante nel liquido).

Si può notare che in entrambi i casi le curve sono piuttosto sovrapponibili, anche se comunque in alcuni tratti presentano delle differenze. Queste, ad esempio, potrebbero essere legate a forti oscillazioni nei dati ricavati dalle immagini digitali, che provocano fluttuazioni anche nella media degli indici statistici. In linea di massima, per quanto riguarda la *standard deviation*, essa presenta un andamento crescente nel momento in cui inizia la bagnatura fino ad un picco e tende alla fine a scendere nuovamente, assestandosi su un certo valore, mentre la *uniformity* si comporta esattamente al contrario, essendo i due indici statistici opposti nel loro significato fisico.

Si riportano in Fig. 5.3 le PSD delle prove sopra descritte in grafico semilogaritmico, con calcolo del diametro medio¹⁷.

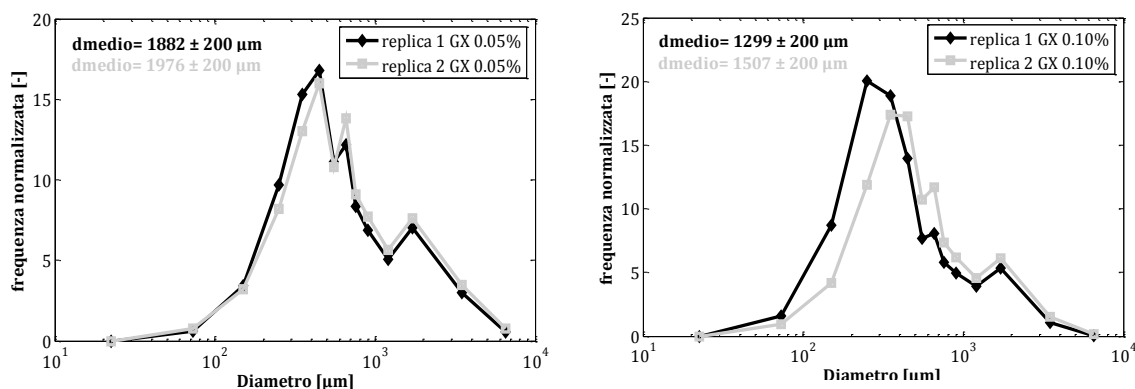


Figura 5.3 PSD per le prove di ripetibilità con calcolo del diametro medio.

Si osserva che la seconda replica, sia per lo 0.05% sia per lo 0.10% (che hanno entrambe la *standard deviation* più alta nel tratto finale della granulazione), vale che il diametro medio dei granuli essiccati è leggermente maggiore rispetto alla prima replica. Ciò

¹⁷ Per diametro medio si intende il diametro calcolato nel seguente modo:

$$d_{medio} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot d_i}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

con m_i massa dei granuli di dimensioni comprese nell'intervallo i -esimo considerato e d_i è la media aritmetica tra il diametro massimo e minimo dell'intervallo i -esimo.

identifica, quindi, la presenza di un legame tra le caratteristiche dell'agglomerato finale ed i granuli essiccati e si dimostra che il metodo di analisi in questione permette di mostrare queste differenze, anche minime, già durante la granulazione. In ogni caso la differenza tra i diametri medi è esigua: al massimo arriva a poco più di 200 μm per il caso con 0.10%. Si può quindi pensare che approssimativamente le distribuzioni granulometriche siano uguali e che l'errore massimo commesso si aggira attorno ai 200 μm .

In generale, quindi, il metodo in questione è ripetibile ed è, inoltre, in grado di rilevare differenze di dimensioni anche minime negli agglomerati finali. I grafici ottenuti vanno in ogni caso sempre collegati ad osservazioni fisiche, nonché alle distribuzioni granulometriche finali, così da poter interpretare meglio i risultati ottenuti, prestando attenzione al fatto che gli agglomerati bagnati presentano dimensioni e caratteristiche fisiche ben diverse dai granuli essiccati e vagliati.

5.2. Legante nel liquido

Dimostrata l'affidabilità dei risultati ottenuti, si è passati alla fase di studio della granulazione ad umido con metodo legante nel liquido. Si riportano quindi di seguito i grafici di alcuni descrittori statistici per la gomma xanthano (Fig. 5.4), così da poterne studiare la cinetica di granulazione.

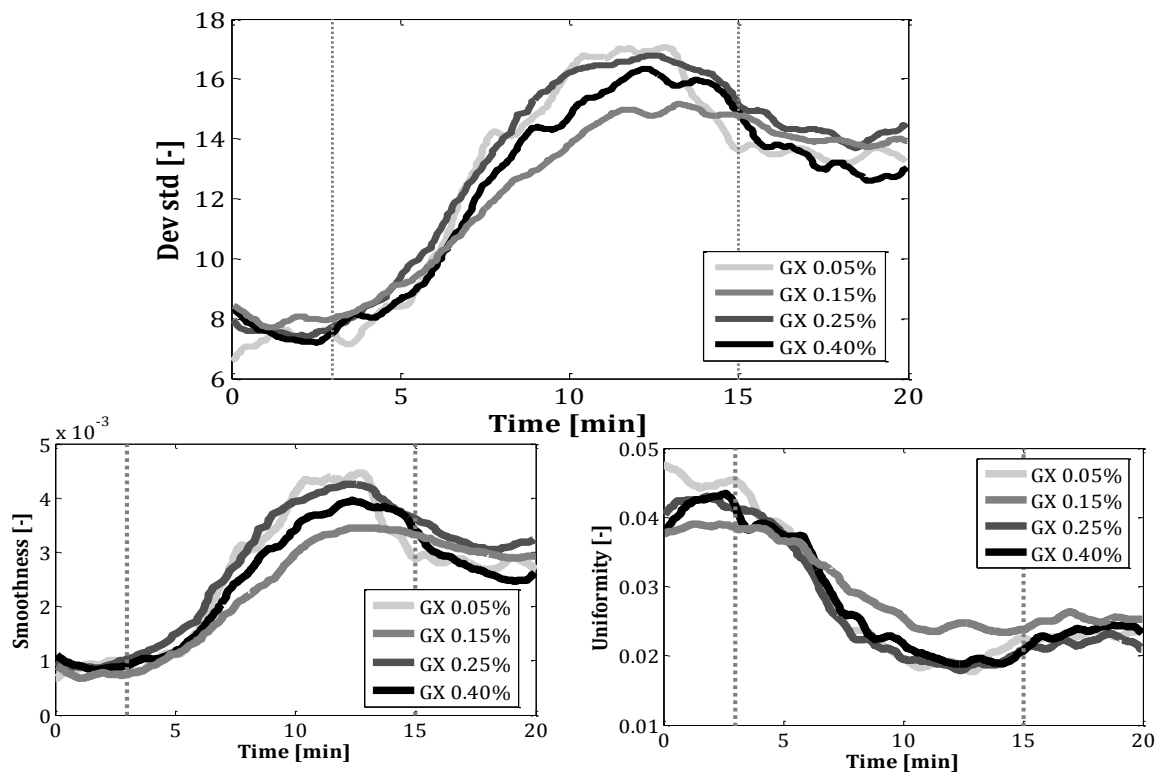


Figura 5.4 Standard deviation, smoothness e uniformity per le prove legante nel liquido con gomma xanthano.

Si nota che le quattro curve presentano lo stesso andamento già visto in precedenza:

- una prima fase, corrispondente ai 3 minuti iniziali, di premiscelamento della cellulosa in cui non avvengono trasformazioni; perciò gli indici statistici presentano un andamento costante attorno ad un certo valore (profilo lineare e piatto);
- una seconda fase, corrispondente ai 12 minuti seguenti, di bagnatura della cellulosa, in cui si ha la formazione dei granuli con aumento progressivo delle loro dimensioni fino ad un picco di massimo (o di minimo) del descrittore statistico considerato, per poi passare allo stadio di consolidamento; sperimentalmente, si nota l'incremento in altezza del letto (fenomeno del rigonfiamento) ed il successivo riabbassamento, corrispondentemente alla ridiscesa (o alla risalita) dell'indice statistico preso in esame;
- una terza fase, corrispondente agli ultimi 5 minuti, in cui si ha consolidamento e rottura dei granuli; gli indici statistici si assestano su un certo valore legato alle dimensioni degli agglomerati, che identificano la *texture* del letto.

Tralasciando la presenza delle fluttuazioni, le quattro curve risultano simili. Questo probabilmente è dovuto al fatto che si utilizza per tutte la gomma xanthano, che ha un determinato comportamento caratteristico indipendentemente dalla frazione ponderale in cui viene aggiunta. Per quanto riguarda la *standard deviation*, tutte le curve presentano pendenze analoghe nella fase di crescita ad inizio bagnatura ed i picchi sono circa agli stessi tempi. Si nota però che questi massimi sono intorno all'undicesimo minuto per le prove a 0.05% e 0.25%, mentre risultano traslati verso il tredicesimo minuto per gli altri due casi. Lo scostamento tra le curve risiede essenzialmente nei massimi raggiunti (compresi tra 14 e 17) e nella parte finale di consolidamento (*plateau*), dato che esse sono collegate alle dimensioni degli agglomerati: usare diverse frazioni di legante in acqua implica avere viscosità differenti, che influenzano la dimensione finale dei granuli ottenuti. In particolare, si osserva che per frazioni di gomma comprese tra 0.05% e 0.25% si ha un aumento del valore finale della *standard deviation*, per poi ridiscendere nel caso 0.40%. Ciò potrebbe identificare il fatto che le granulometrie ottenute per le frazioni 0.05% e 0.40% siano simili. A questo punto, risulta quindi utile confrontare le curve sopra descritte con le distribuzioni granulometriche, affinché si possa verificare il ragionamento di cui sopra. Si rappresenta in Fig. 5.5 le PSD delle quattro prove con gomma xanthano con relativi diametri medi.

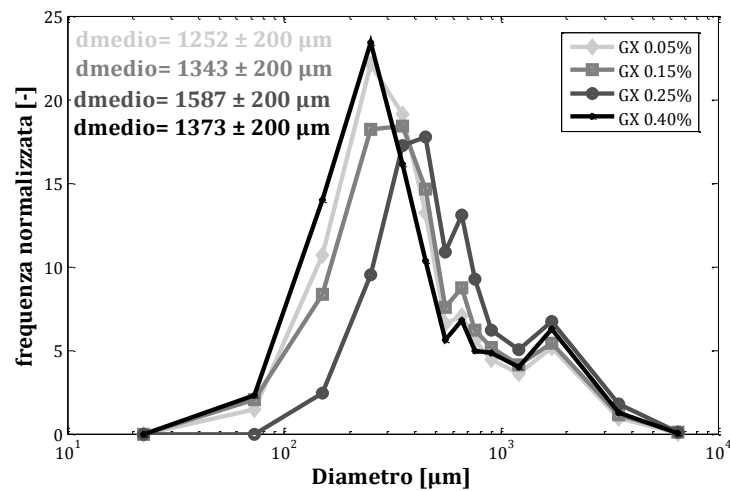


Figura 5.5 PSD per le prove con gomma xanthano a diverse frazioni ponderali.

Come per i descrittori statistici analizzati in precedenza, le curve sono molto simili tra loro: presentano gli stessi andamenti (i picchi sono nei medesimi valori dei diametri) ed i diametri medi sono approssimativamente uguali, coerentemente con quanto già rilevato. Si nota inoltre che il diametro medio della prova con 0.40% è più vicino ai valori ottenuti per le prove da 0.05% e 0.15%, e ciò conferma ciò che è stato osservato nei grafici di Fig. 5.4.

I risultati delle prove con sodio alginato vengono rappresentati in Fig. 5.6.

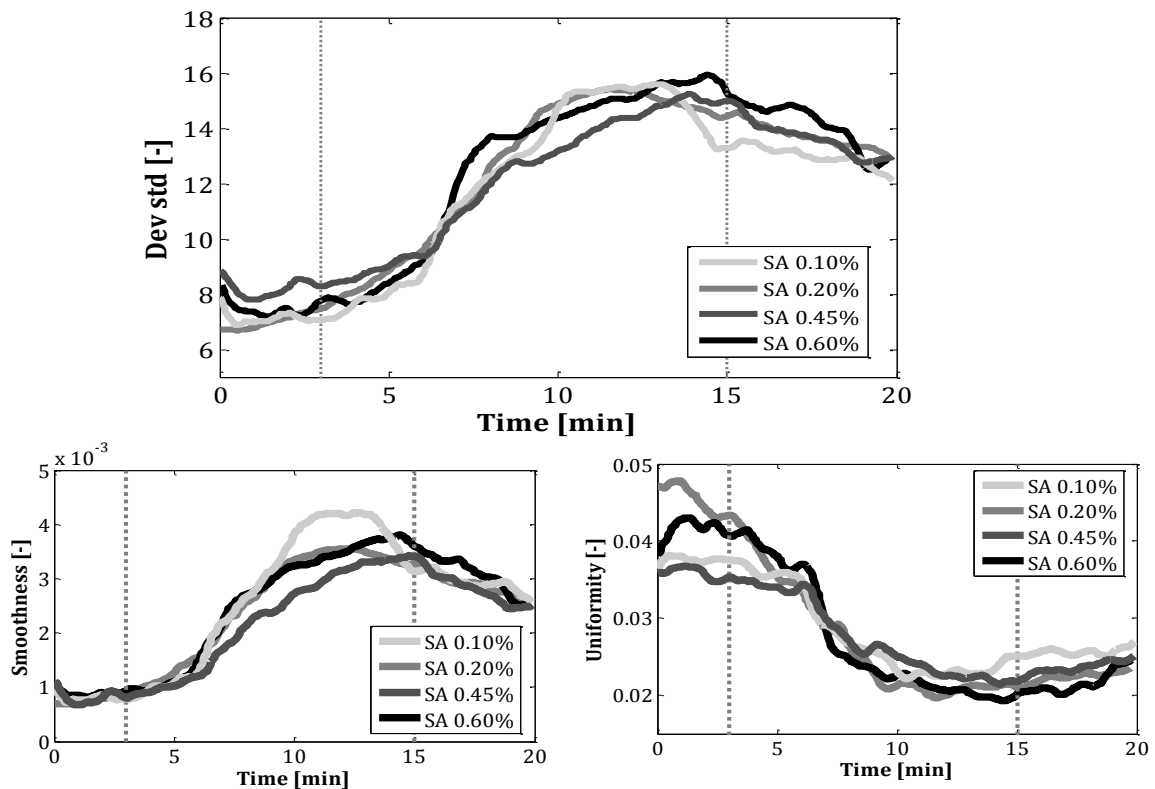


Figura 5.6 Standard deviation, smoothness e uniformity per le prove legante nel liquido con sodio alginato.

Anche in questo caso le quattro curve presentano lo stesso andamento. Il massimo per la *standard deviation* viene raggiunto tra il minuto 11 ed il minuto 15 ed è in media di valore leggermente più basso rispetto a quello raggiunto dalla gomma xanthano (in questo caso si hanno valori compresi tra 14 e 16). Inoltre, in corrispondenza del picco la curva è meno concava (cioè il massimo è meno accentuato) rispetto ai casi con gomma xanthano: questo probabilmente è dovuto al fatto che il sodio alginato ha un comportamento legante diverso, a parità di viscosità. Anche per quanto riguarda la pendenza delle curve nella fase iniziale della bagnatura, risulta molto simile per i quattro casi. Si nota ancora una volta la presenza di picchi spostati a seconda della viscosità: per le prime due prove si hanno verso il minuto 11 per spostarsi verso il minuto 15 nelle ultime due prove. In generale, si osserva che le curve sono più sovrapposte rispetto ai casi precedenti, anche nei valori finali. Per comprendere meglio il comportamento dei descrittori statistici, si riporta il grafico delle PSD in Fig.5.7.

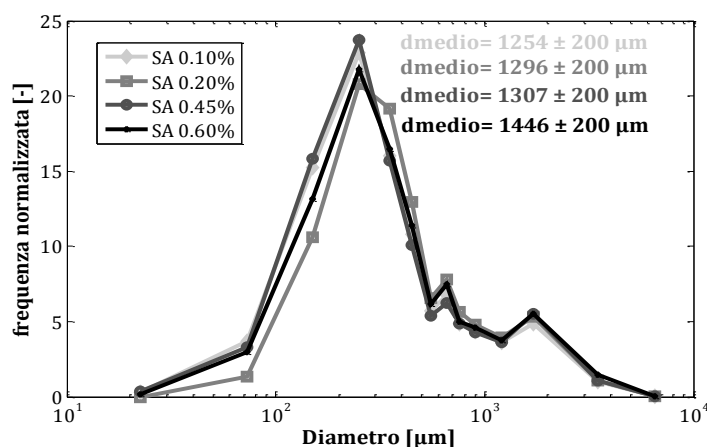


Figura 5.7 PSD per le prove con sodio alginato a diverse frazioni ponderali.

Anche le PSD presentano una fortissima somiglianza tra loro: le distribuzioni granulometriche coincidono. Osservando i diametri medi ottenuti, si nota che i valori sono quasi identici e questo conferma quanto visto negli andamenti dei descrittori statistici, dove tutte le curve alla fine delle granulazioni si assestano su valori molto vicini tra loro.

Infine, per le prove con il polivinilpirrolidone, si veda Fig. 5.8.

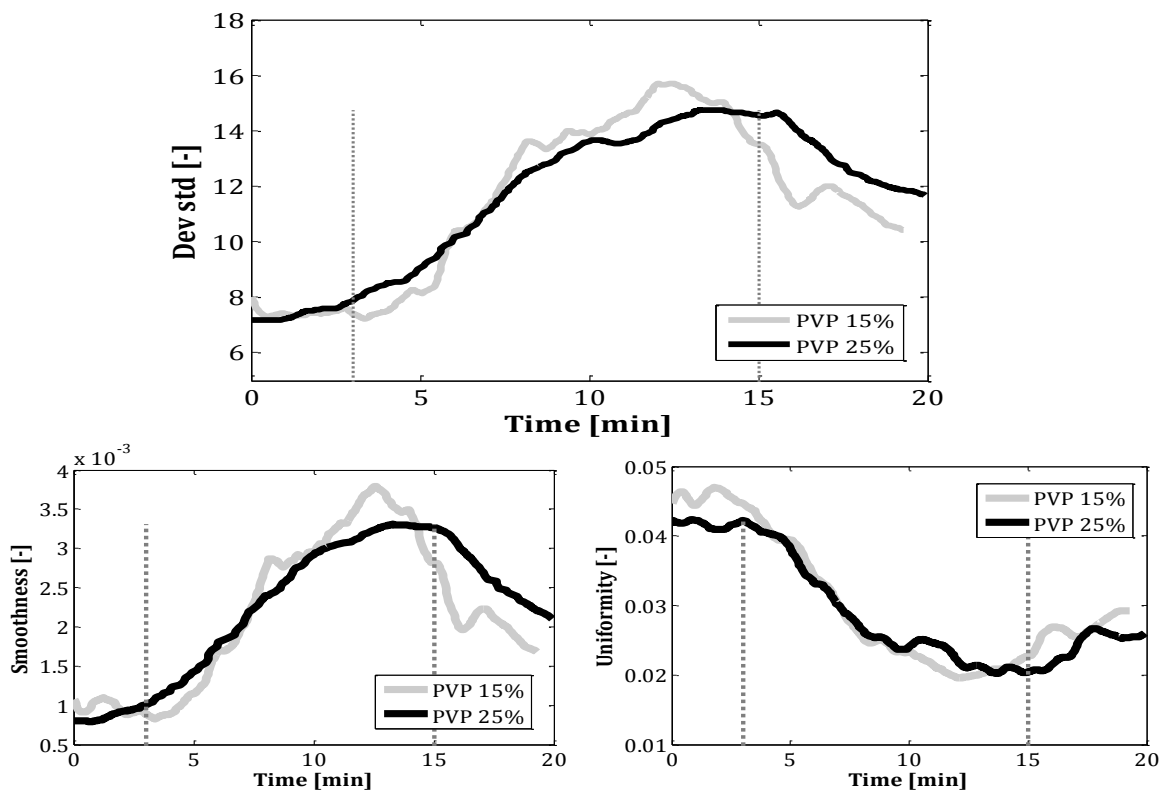


Figura 5.8 Standard deviation, smoothness e uniformity per le prove legante nel liquido con polivinilpirrolidone.

Analogamente alle prove precedenti, le curve presentano andamenti pressoché simili. Nella *standard deviation* il picco è decisamente minore rispetto a quelli ottenuti con gli altri leganti, diminuendo di conseguenza la pendenza della fase iniziale della bagnatura. Il massimo viene raggiunto in questi casi tra il dodicesimo ed il quindicesimo minuto (quindi risulta leggermente ritardato nel tempo), in particolare ancora una volta il picco viene raggiunto più tardi per viscosità maggiori. Si osserva un notevole scostamento tra le due curve nella terza fase delle granulazioni. Anche in questo caso, si osserva il grafico delle PSD in Fig. 5.9.

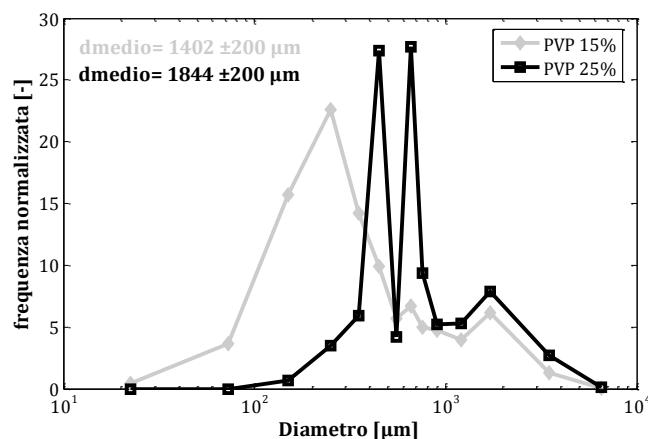


Figura 5.9 PSD per le prove con polivinilpirrolidone a diverse frazioni ponderali.

Come visto in precedenza, si nota che per il caso con viscosità maggiore la *standard deviation* alla fine della granulazione è maggiore e più elevato risulta essere anche il valore del diametro medio dei granuli ottenuti.

La viscosità del legante influenza quindi la distribuzione granulometrica finale, ma si è visto che aumentandola non si ha sempre un conseguente accrescimento delle dimensioni finali. Codemo (2012) spiega questo comportamento tramite l'analisi del tempo di penetrazione, che risulta essere maggiore per i leganti a più elevata viscosità. Questo significa che il legante più viscoso diminuisce la velocità di crescita, attenuando però i fenomeni di rottura ed attrito. Invece, per i leganti meno viscosi la velocità di crescita è maggiore ed al contempo è più elevata la probabilità di frammentazione dei granuli, che sono meno resistenti dal punto di vista delle deformazioni plastiche. Questo è facilmente visibile osservando le *standard deviation* di tutti i grafici precedenti. Si è notato, infatti, che in generale (a meno di errori sperimentali e di calcolo degli indici statistici) per viscosità maggiori i massimi vengono raggiunti in tempi più lunghi, dimostrando che effettivamente la crescita è più lenta. Mills et al. (2000) hanno studiato l'argomento per capire l'influenza della viscosità sulla granulazione in *low shear*. Essi concludono che con leganti a bassa viscosità si hanno fenomeni di frammentazione e crescita in concorrenza tra loro, in cui quest'ultima avviene per strati. Se la viscosità aumenta, la probabilità di frammentazione decresce ed aumenta di conseguenza la velocità di crescita. Ma se la viscosità viene ulteriormente incrementata, i fenomeni di rottura sono pressoché inesistenti e cambia il meccanismo di crescita che diventa per coalescenza, nel quale si richiede che il legante sia libero di fluire (a seguito della collisione, i granuli si deformano e lasciano fuoriuscire il liquido). Se esso è troppo viscoso, fatica a scorrere e di conseguenza la crescita viene rallentata. La velocità di crescita influisce direttamente sulle dimensioni finali dei granuli, ed è per questo motivo che per la gomma xanthano con viscosità maggiore (0.40%) il diametro medio risulta essere più basso rispetto al caso 0.25%. Tutte queste considerazioni vanno quindi di pari passo con i risultati ottenuti, confermandole al contempo.

Mettendo in relazione le PSD di leganti a parità di viscosità, ma di natura differente, si nota che i valori dei diametri medi non è lo stesso (Fig. 5.10).

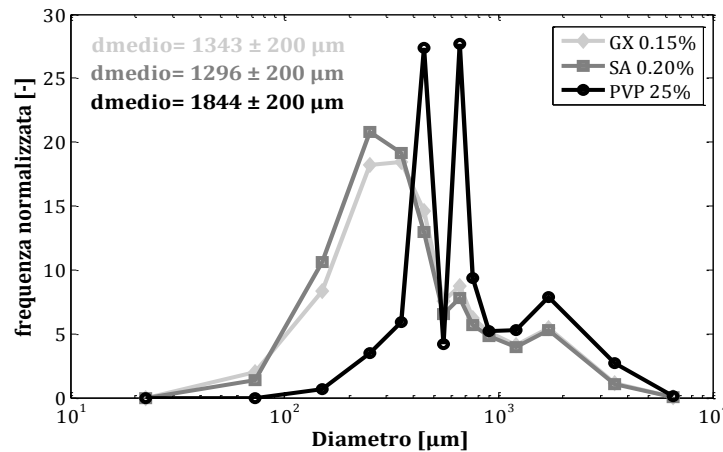


Figura 5.10 PSD ottenute con i tre diversi leganti a viscosità pari a 50mPa.s.

Ciò implica, come già osservato da Codemo (2012), che il diametro dei granuli non viene influenzato solamente dalla viscosità del legante, ma anche dal tipo di legante stesso, che possiede un grado di affinità caratteristico con la polvere da granulare. Nel caso specifico, il polivinilpirrolidone permette di ottenere granuli di dimensioni maggiori (anche se occorre considerare che per raggiungere la viscosità fissata ne serve una quantità maggiore rispetto agli altri due tipi di legante), nonostante la sua *standard deviation* a umido abbia valori minori. È probabile che, essendoci molto più legante i granuli secchi siano di conseguenza più resistenti. Si nota inoltre che per sodio alginato e polivinilpirrolidone i diametri medi aumentano all'aumentare della viscosità, a differenza della gomma xanthano, e ciò implica che occorre considerare anche altre variabili nello studio. Probabilmente è per questo motivo che per il sodio alginato non si ha una diminuzione delle dimensioni dei granuli all'aumentare della viscosità. Tutte queste osservazioni possono essere fatte anche esaminando le cinetiche di granulazione presentate dai descrittori statistici, dimostrando la presenza di legami tra cinetica e prodotto finale. È chiaro comunque che le differenze di granulometria non sono eccessive e si può pensare che in generale i prodotti ottenuti siano approssimativamente delle medesime dimensioni.

È interessante sottolineare che, nella prima fase di tutte le granulazioni effettuate finora, gli indici statistici rimangono all'incirca sugli stessi valori, dato che nei primi tre minuti si ha il mescolamento di sola cellulosa che è sempre la medesima utilizzata (stesse caratteristiche fisiche e stessa granulometria).

Si conclude dicendo che effettivamente il metodo di monitoraggio risulta essere molto sensibile a qualsiasi variazione sulla granulometria e questo permette di poter studiare in maniera efficace la cinetica di granulazione attraverso i dati ottenuti. Ad esempio, la presenza del massimo nella *standard deviation* corrisponde sperimentalmente all'aumento dell'altezza del letto, legato all'incremento massimo delle dimensioni degli agglomerati.

Successivamente l'indice statistico diminuisce e probabilmente ciò è connesso al fenomeno di consolidamento delle particelle, che le riduce nelle dimensioni portando ad una conseguente ridiscesa del letto. In contemporanea, si possono inoltre avere fenomeni di rottura che provocano un aumento della quantità di fini anche se, considerando che il *mixer* utilizzato è in realtà costruito con lo scopo di impastare, è più probabile che il consolidamento pesi maggiormente.

Un'altra utile osservazione riguarda le differenze di andamento degli indici statistici per leganti di diversa natura, che sono legate alle cinetiche di granulazione caratteristiche dei leganti stessi. Si veda Fig. 5.11.

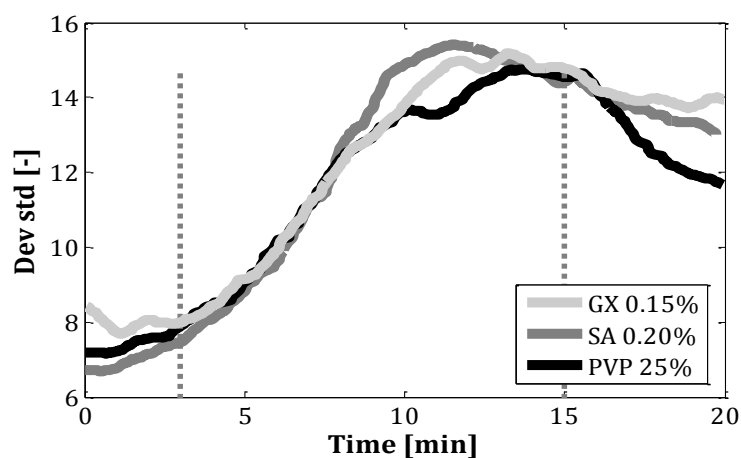


Figura 5.11 Standard deviation per i tre leganti alla viscosità di 50 mPa.s.

Si vede che, a parità di viscosità studiate, in questo caso il sodio alginato abbia il massimo più alto rispetto agli altri leganti: è plausibile pensare che gli agglomerati in quel punto abbiano dimensioni maggiori rispetto a quelli ottenuti con gli altri leganti. Inoltre, si vede chiaramente che il sodio alginato presenta una velocità di crescita maggiore rispetto al polivinilpirrolidone, il quale presenta un picco traslato verso destra. Tutte queste osservazioni devono comunque tenere conto di eventuali imprecisioni sui risultati ottenuti (le analisi precedenti mostravano che la gomma xanthano presentava in media picchi più alti, ad esempio). Ciò è dovuto al fatto che ogni legante presenta un comportamento tipico e le dimensioni finali dei granuli di conseguenza non dipendono solo dalla viscosità del legante stesso, ma anche dal tipo di affinità che esiste tra esso e la polvere da granulare (come già osservato da Codemo, 2012), influenzando inoltre la cinetica stessa.

In generale, studiando le PSD delle prove eseguite, si ha che dimensioni degli agglomerati maggiori corrispondono a *standard deviation* più grandi (per lo *smoothness* valgono le stesse conclusioni, mentre per l'*uniformity* si ha il viceversa). Queste osservazioni possono però essere considerate solo a livello qualitativo. Occorre tenere presente, infatti, che gli agglomerati bagnati ottenuti a fine granulazione sono fisicamente differenti rispetto ai granuli essiccati e vagliati. Questi ultimi perdono l'umidità contenuta

al loro interno, e la setacciatura provoca attriti tra granuli e tra granuli e vagli stessi tali per cui le quantità di fini generalmente aumentano. Risulta quindi difficile poter rapportare le dimensioni finali effettive dei granuli con i dati ottenuti dal monitoraggio di una granulazione. Inoltre, va osservato che i descrittori statistici sono calcolati come valori mediati che potrebbero non essere propriamente indicativi delle caratteristiche granulometriche reali degli agglomerati. In generale, un campione di particelle di dimensioni “molto” grandi ed altre “molto” piccole ha una *standard deviation* media uguale al caso di un campione di particelle con dimensioni pressoché vicine al valor medio. Questo limita parecchio la possibilità di poter ottenere informazioni di carattere quantitativo. Infine, si ricorda che i valori dei diametri medi sono piuttosto vicini tra loro ed in realtà non si hanno comunque differenze marcate tra le prove, che forse permetterebbero di ottenere informazioni più significative.

È chiaro comunque che a livello indicativo si può tenere conto dei risultati ottenuti da questo tipo di analisi, soprattutto per quanto riguarda lo studio della cinetica di granulazione, senza per ora avere la pretesa di poterne ricavare dati precisi dal punto di vista quantitativo.

5.3. Legante nel solido

Le prove successive riguardano il metodo legante nel solido, considerando gli stessi tipi di leganti utilizzati in precedenza. Di seguito, in Fig. 5.12, si riportano i grafici degli stessi descrittori visti in precedenza, ottenuti con la gomma xanthano nelle diverse frazioni ponderali e con differenti quantità d'acqua.

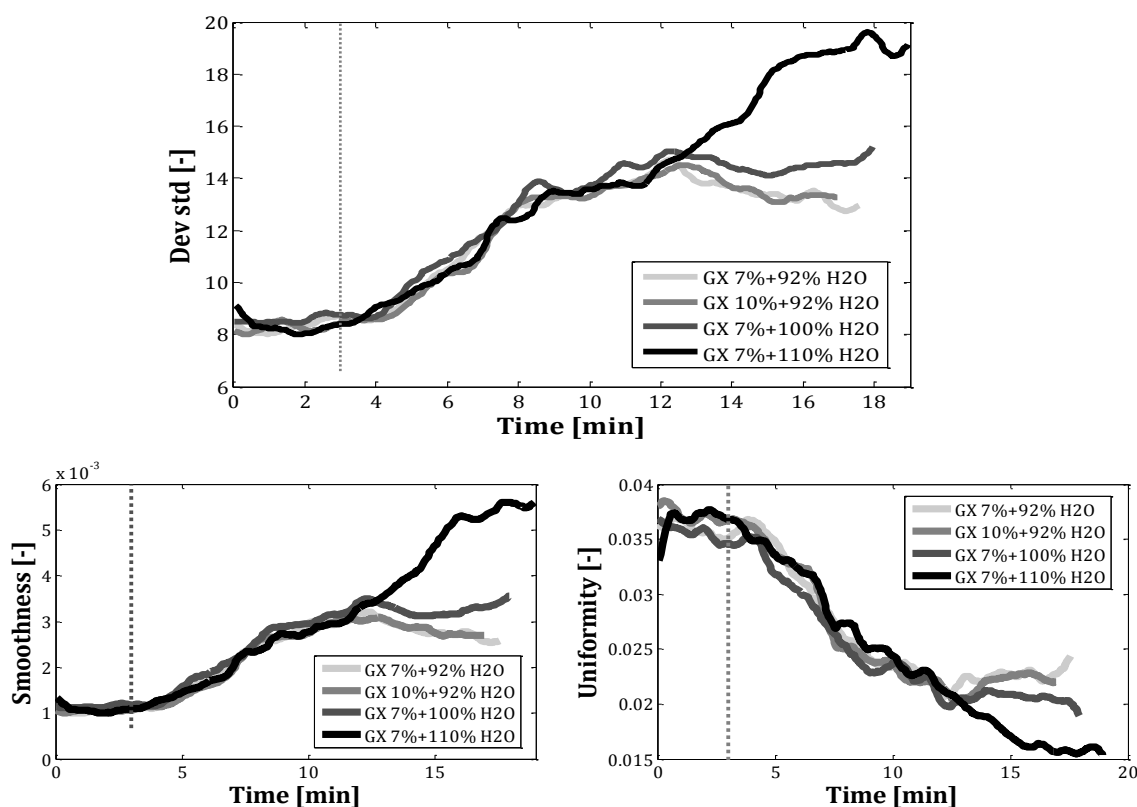


Figura 5.12 Standard deviation, smoothness e uniformity per le prove legante nel solido con gomma xanthano.

Anche nel caso legante nel solido l'andamento della cinetica di granulazione è lo stesso. Si hanno i primi tre minuti di premiscolamento dove gli indici statistici rimangono attorno ad un valore costante, seguiti dalla fase di crescita in cui le curve salgono fino al raggiungimento del massimo, per poi riabbassarsi negli ultimi cinque minuti di post-miscolamento.

Si vede immediatamente che le quattro curve coincidono quasi perfettamente nella prima parte della granulazione, fino a circa il dodicesimo minuto, che corrisponde più o meno al punto dei picchi. Dopodiché le prime tre prove presentano andamenti molto simili nell'ultima fase di granulazione, raggiungendo inoltre valori finali molto somiglianti. La prova con 110% di acqua, invece, si differenzia dalle altre in maniera piuttosto evidente. È probabile che l'eccessiva aggiunta di acqua possa aver modificato le caratteristiche di granulazione, portando a fenomeni di sovrabagnatura, con conseguente crescita eccessiva

degli agglomerati. In proposito si mostrano le PSD dei granuli ottenuti da queste prove in Fig.5.13.

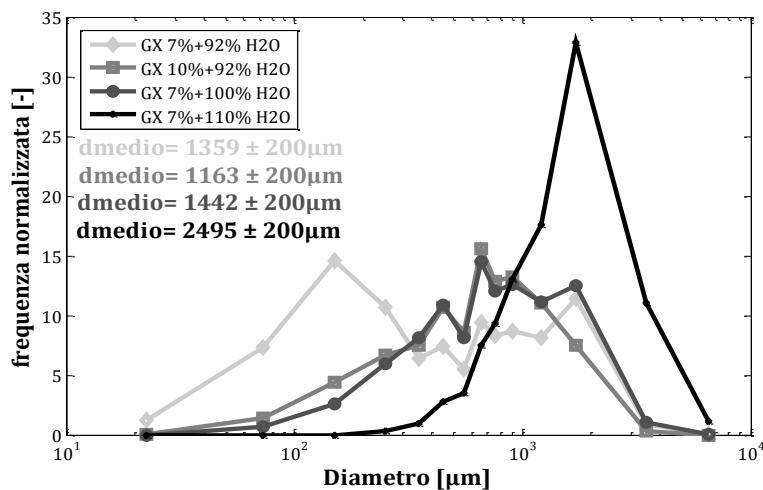


Figura 5.13 PSD per le prove con gomma xanthano a diverse frazioni ponderali.

Le PSD risultano essere concordi con quanto visto nei grafici precedenti. La prova con 110% di acqua presenta elevate quantità di grossi ed il diametro medio è notevolmente più alto rispetto a quelli calcolati per le altre prove, che sono come previsto di valori molto vicini tra loro. È interessante notare che, nonostante l'eccessiva aggiunta d'acqua, la fase di crescita rimane comunque comune a tutte le prove (le pendenze sono praticamente le stesse). Probabilmente le pendenze relative sono legate alla velocità di aggiunta della fase bagnata, che nei diversi casi è rimasta la stessa.

Di seguito, si riportano i grafici per il sodio alginato (Fig. 5.14).

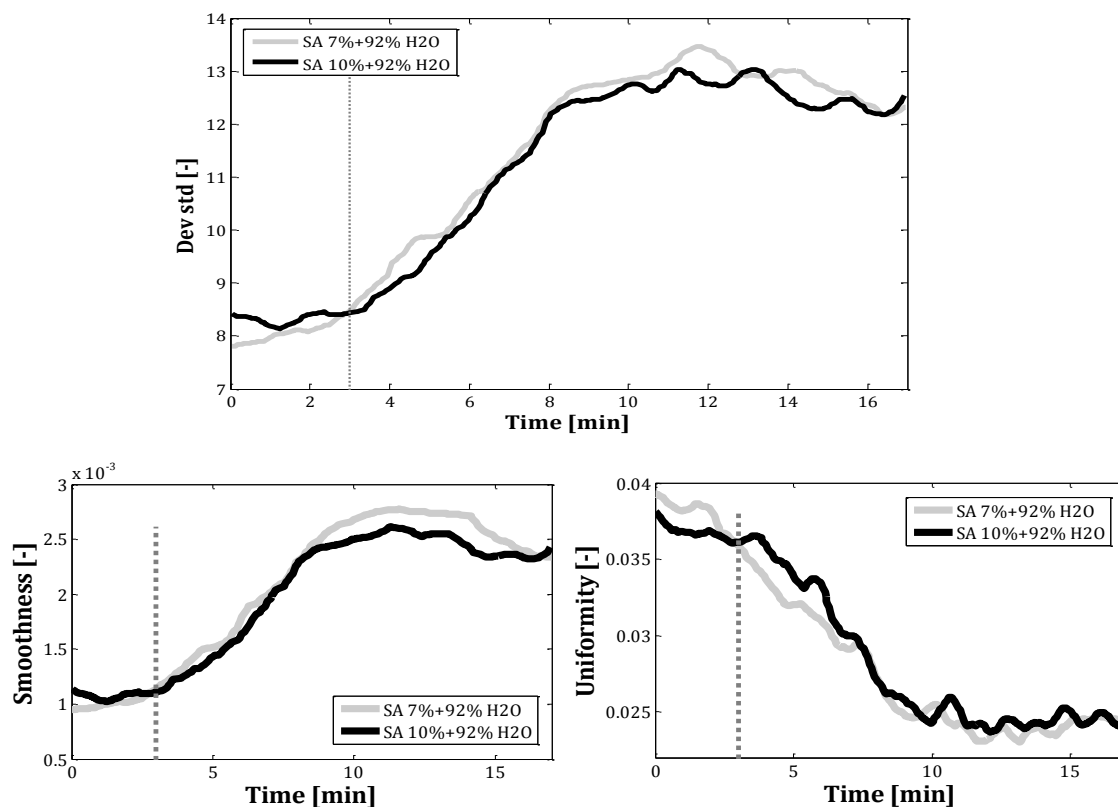


Figura 5.14 Standard deviation, smoothness e uniformity per le prove legante nel solido con sodio alginato.

Ancora una volta si confermano i ragionamenti già fatti in precedenza. Le curve sono sovrapposte, presentano lo stesso andamento e la fase di crescita è caratterizzata da velocità quasi identiche: il punto di massimo è in entrambi i casi circa all'undicesimo minuto. Inoltre, i valori raggiunti nei punti finali delle due granulazioni sono molto vicini, il che dovrebbe implicare una somiglianza tra le distribuzioni granulometriche dei prodotti ottenuti ed in merito sui riportano le PSD in Fig. 5.15.

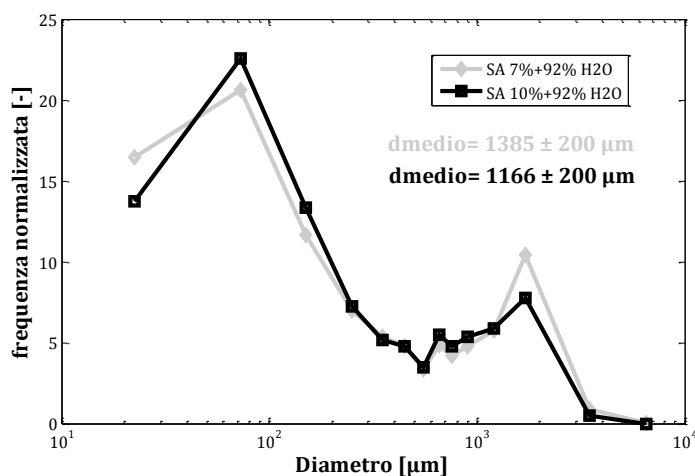


Figura 5.15 PSD per le prove con sodio alginato a diverse frazioni ponderali.

Si vede che effettivamente le PSD delle due prove sono analoghe ed inoltre i valori dei diametri medi sono molto vicini tra loro. A differenza delle PSD viste finora, in queste prove i valori iniziali della frazione normalizzata sono maggiori di zero: questo perché i granuli ottenuti sono molto ricchi in particelle fini (diametri compresi tra 0 e 45 μm), diversamente dai casi precedenti. Evidentemente le condizioni di lavoro non sono ottimali per agglomerare la cellulosa, che rimane in parte non granulata, e lo si vede bene dai valori dei picchi per i due leganti studiati finora: per la gomma xanthano il massimo sta tra i valori 14 e 15, mentre per il sodio alginato lo sia ha tra 13 e 14. Un altro motivo della grande presenza di fini potrebbe risiedere nel fatto che i granuli ottenuti sono troppo fragili e durante la vagliatura si frantumano facilmente.

Infine, in Fig. 5.16 si riproducono i grafici relativi alle prove con polivinilpirrolidone.

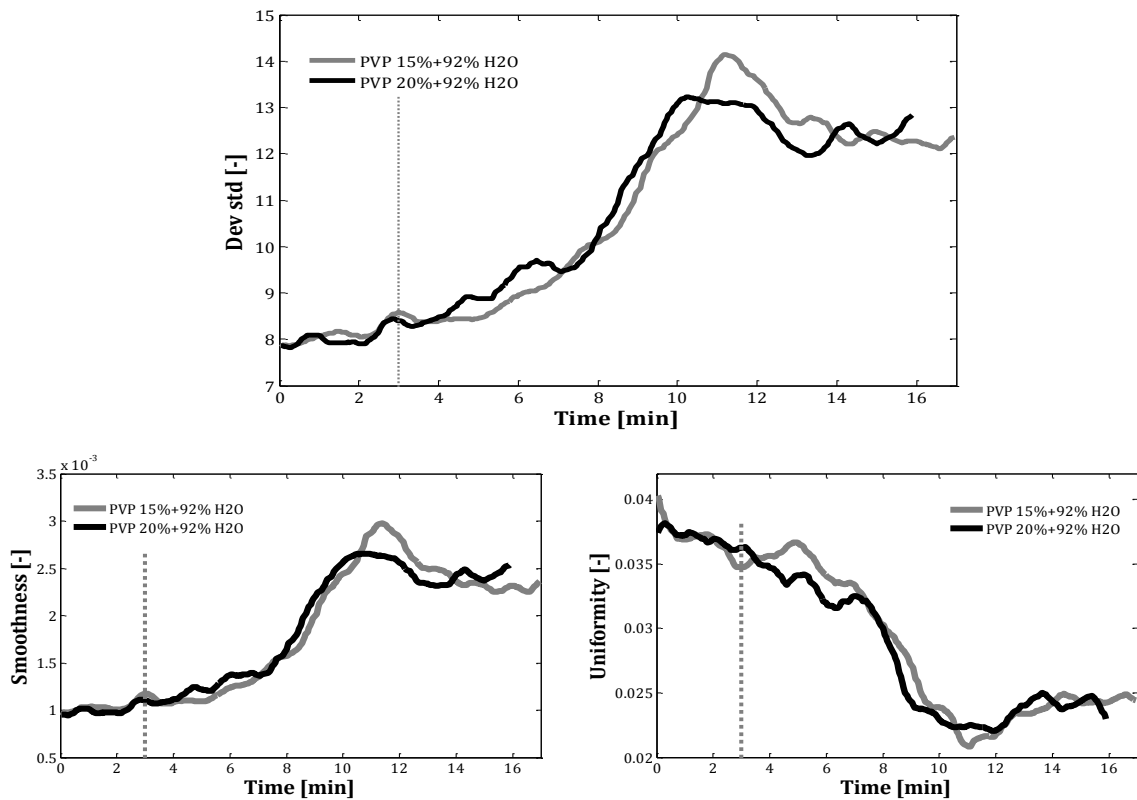


Figura 5.16 Standard deviation, smoothness e uniformity per le prove legante nel solido con polivinilpirrolidone.

In questo caso le curve si discostano maggiormente rispetto ai casi precedenti. La velocità di crescita sembra essere la stessa, ma il massimo raggiunto nei due casi è differente. Inoltre, presentano entrambe picchi più accentuati: si può presupporre che il PVP crei agglomerati di grandezza maggiore in fase di crescita ma più fragili, in quanto nella fase successiva sono soggetti ad importanti fenomeni di rottura che diminuiscono rapidamente le loro dimensioni.

Guardando in particolare la *standard deviation*, è interessante notare il fatto che una minor quantità di PVP porta ad avere un picco più alto rispetto all'altro caso, ma nella parte finale della granulazione la curva si abbassa maggiormente. Questo fenomeno è visibile anche in Fig 5.14 con il sodio alginato ed anche in tutti i casi con il metodo legante nel liquido (Fig. 5.4, Fig. 5.6, Fig. 5.8). Probabilmente con basse frazioni di legante la viscosità raggiunta dalla soluzione acqua-legante è minore e ciò implica che essa penetra più rapidamente nella polvere da granulare, dando vita inizialmente ad agglomerati di dimensioni maggiori. Poiché però la viscosità non è molto elevata, essi sono meno resistenti alle deformazioni plastiche causate dalle collisioni e sono soggetti maggiormente a fenomeni di rottura, che portano ad ottenere granuli di dimensioni minori. Nel caso specifico delle prove con polivinilpirrolidone, si veda Fig. 5.17, dove sono rappresentate le PSD.

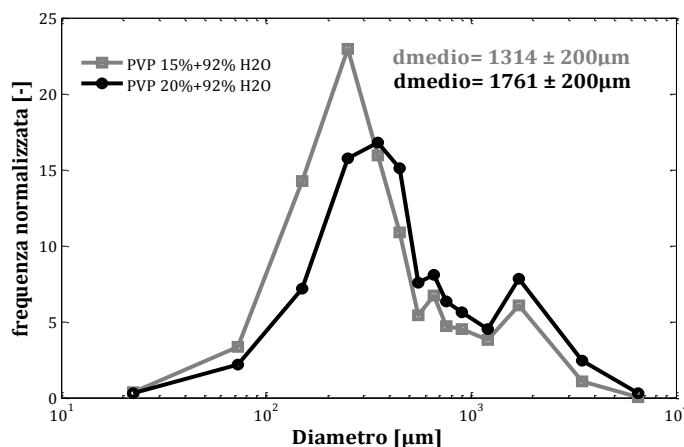


Figura 5.17 PSD per le prove con polivinilpirrolidone a diverse frazioni ponderali.

Si conferma il ragionamento: la prova con 15% di PVP porta ad ottenere un diametro medio più piccolo rispetto al caso con 20%. Anche in questi casi comunque i valori sono piuttosto vicini, come già si era visto nelle curve della cinetica di granulazione.

Esaminando i risultati di tutte le prove con il metodo legante nel solido, si nota che a parità di rapporto acqua/cellulosa l'incremento della quantità di legante aggiunto non influenza in maniera preponderante né i valori finali degli indici statistici, né i diametri medi. Pesa maggiormente, invece, la variazione della quantità d'acqua aggiunta a parità di cellulosa utilizzata e lo si vede chiaramente in Fig. 5.12 ed in Fig. 5.13. Il fenomeno è probabilmente legato al fatto che con una quantità maggiore di acqua viene "perso" meno legante, formandosi di conseguenza agglomerati di dimensioni superiori.

Osservando gli andamenti dei diversi descrittori statistici per i metodi legante nel liquido e legante nel solido, si nota che le cinetiche hanno andamenti pressoché simili: tralasciando il premiscelamento, si ha una fase iniziale di crescita fino al raggiungimento

di un valore massimo, passando poi ad una seconda fase di ridiscesa fino al *plateau* finale. Allo scopo di vederne meglio le differenze si veda la Fig. 5.18, dove sono riportati i risultati delle due prove eseguite con le stesse quantità di polivinilpirrolidone, cellulosa ed acqua.

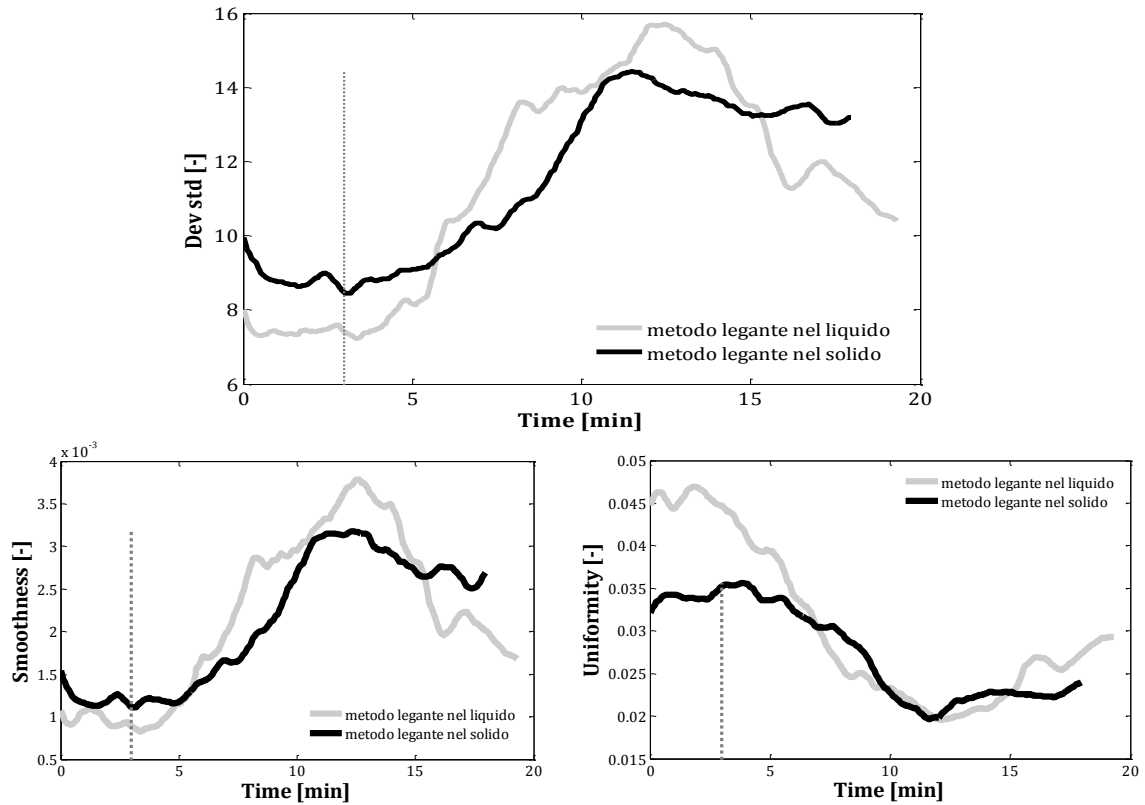


Figura 5.18 Standard deviation, smoothness e uniformity con polivinilpirrolidone con i due metodi di aggiunta del legante.

Si nota che le curve in realtà sono diverse, in particolare la differenza principale risulta essere il ritardo della fase di crescita nel caso di legante nel solido. Questo è dovuto al fatto che in questo metodo di aggiunta del legante viene richiesto il tempo necessario ad idratare il polivinilpirrolidone per poter avere proprietà leganti. In questo intervallo di minuti la crescita non avviene o avviene poco ed infatti la curva sale più lentamente. Dopodiché il massimo raggiunto è più basso, cosa che potrebbe essere dovuta al fatto che gli agglomerati rigonfiano meno rispetto al caso legante nel liquido. Si analizzano ora le PSD in Fig. 5.19.

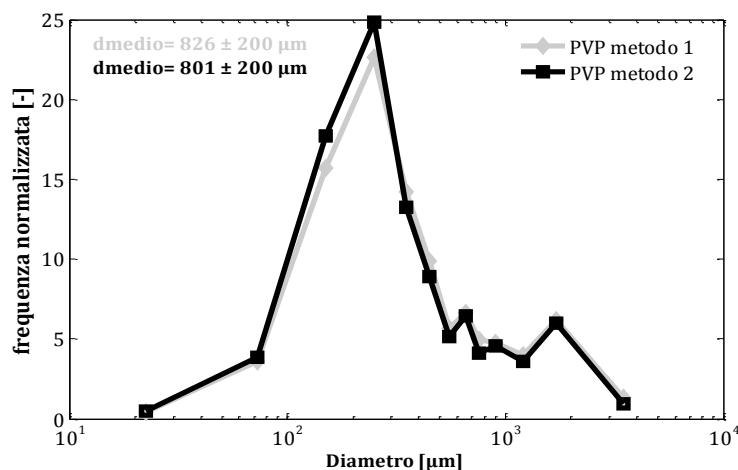


Figura 5.19 PSD per le prove con i diversi metodi di aggiunta del legante.

Si vede che le PSD sono praticamente identiche, come anche i diametri medi. Questi risultati sono in discordanza con quanto visto nell'andamento dei descrittori statistici, che invece sembrano mostrare una differenza nei diametri delle particelle ottenute. Questo però si collega a ciò che è già stato detto in precedenza e cioè che gli agglomerati sono diversi dai granuli sia nelle caratteristiche fisiche sia nella granulometria. È probabile che con il secondo metodo, che alla fine della granulazione presenta valori di *standard deviation* più alti, si ottengano agglomerati più fragili che, sottoposti in seguito ad essiccamento e vagliatura, si rompono facilmente, ottenendo quindi granuli delle stesse dimensioni del metodo legante nel liquido.

Si conclude dicendo che con entrambi i metodi si ha sempre lo stesso tipo di crescita, definita indotta. Codemo (2012) ha studiato la cinetica del metodo legante nel liquido attraverso prove di interruzione, cioè eseguendo delle prove di granulazione concluse in determinati tempi. Gli agglomerati ottenuti venivano essiccati e vagliati per ricavarne le PSD. Ne è risultato che la crescita con questi tre leganti nelle condizioni fissate è di tipo indotto, ossia si ha una fase iniziale in cui non si ha crescita, seguita da un rapido accrescimento delle dimensioni per poi assestarsi sul valore massimo. Poiché gli indici statistici presentano andamenti simili in entrambi i metodi, è chiaro dunque che anche nel caso di aggiunta del legante direttamente nel solido si ha crescita indotta. In quest'ultimo caso però l'induzione è molto più accentuata, ritardando di parecchio l'inizio della crescita vera e propria. Sperimentalmente inoltre è stato notato che con il metodo legante nel solido si ha la possibilità di granulare quasi tutta la cellulosa a disposizione, al contrario del caso legante nel liquido, dove invece una buona parte rimane attaccata al fondo del contenitore. È anche vero, però, che con quest'ultimo le PSD sono un po' più regolari, indice di un maggior controllo nelle dimensioni finali dei granuli ottenuti. Inoltre, considerando che le dimensioni dei granuli ottenuti sono molto simili per i due metodi, occorre sottolineare il fatto che aggiungendo il legante nel solido, nei casi con

gaomma xanthano e sodio alginato, ne servono percentuali comprese tra 7% e 10%, mentre nel caso di legante aggiunto nell'acqua le quantità si riducono notevolmente, arrivando a percentuali minori di anche due ordini di grandezza (tra 0.05% e 0.60%), con notevole risparmio di legante.

5.4. Variazione di Ψ_a

Viste le capacità di analisi del metodo di monitoraggio, si è voluto studiare come si modifica la cinetica in funzione della variazione di velocità di aggiunta del legante mescolato precedentemente in acqua. Da un punto di vista tecnico, significa variare il valore dello *Spray Flux Number* Ψ_a , che per definizione è proporzionale alla portata volumetrica di liquido distribuito. Lo studio è stato intrapreso perché Ψ_a è strettamente connesso alla fase di nucleazione, che avviene nella parte iniziale della bagnatura e si è voluto capire in che modo direttamente la influenza. Si è presa come granulazione tipo quella con gomma xanthano allo 0.05% con metodo legante nel liquido. I grafici di Fig. 5.20 mostrano i risultati ottenuti.

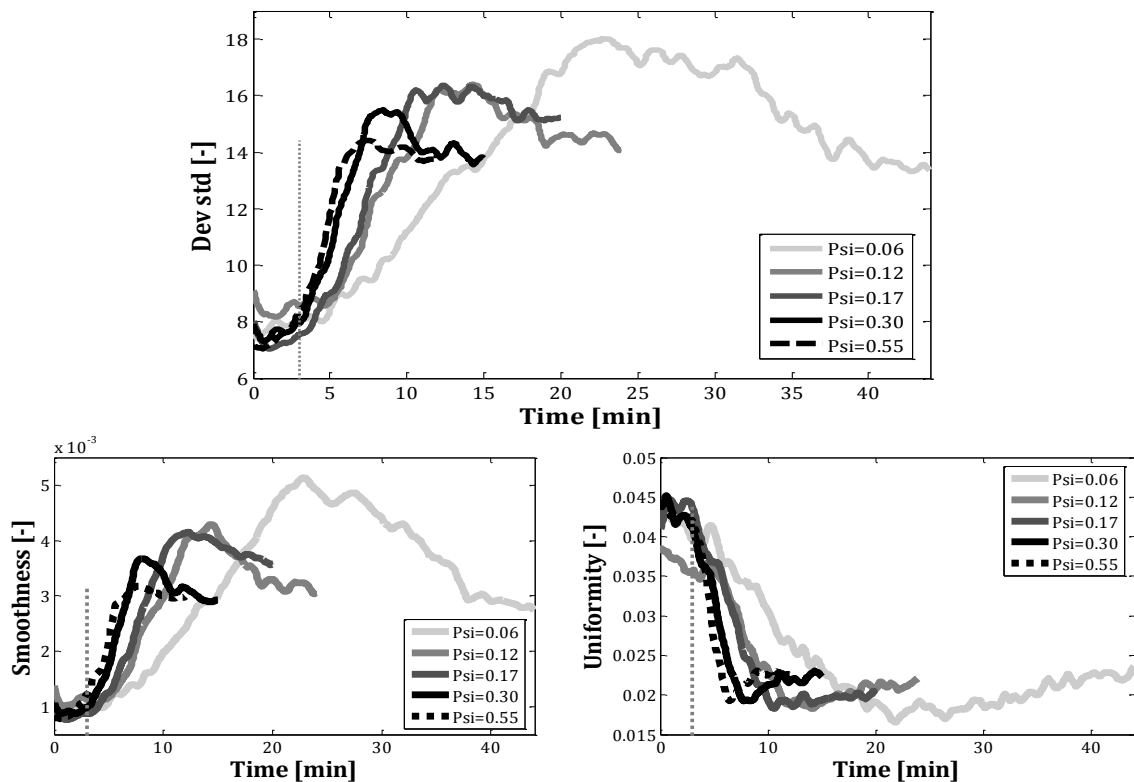


Figura 5.20 Standard deviation, smoothness e uniformity con gomma xanthano allo 0.05% a diversi valori di Ψ_a con metodo legante nel liquido.

Le diverse granulazioni sono state eseguite a parità di quantità di materiale (cellulosa, acqua e legante), variando solo la velocità di aggiunta del legante. Si vede immediatamente che abbassando il valore di Ψ_a le granulazioni richiedono un tempo maggiore, ma tutte alla fine della granulazione arrivano più o meno agli stessi valori. Le grandezze degli agglomerati dovrebbero dunque essere somiglianti: in proposito, si sono ricavate le PSD delle diverse prove, che verranno presentate in seguito. Le differenze maggiori tra le curve sono le velocità di crescita, identificate dalle pendenze nella fase di accrescimento, e i valori dei picchi. In particolare, si nota che le velocità di crescita tendono ad aumentare con l'incremento di Ψ_a ed i massimi invece diminuiscono. Si può pensare che con portate di liquido elevate la crescita venga velocizzata dato che la fase di bagnatura è più rapida ma, poiché non viene dato il tempo necessario affinché il liquido stesso venga ben distribuito nel letto, gli agglomerati che si formano siano di dimensioni minori. Nei casi in esame, si ha che per valori elevati di Ψ_a è probabile che si abbia un regime *shear controlled* e non più un *droplet controlled*: in questi casi la distribuzione del liquido viene aiutata da forze di *shear* fornite dal movimento della pala ma, poiché la velocità di rotazione utilizzata non è molto elevata, queste forze sono deboli e non riescono a provvedere ad una buona diffusione del legante. Di conseguenza, parte del liquido non viene effettivamente utilizzato per la granulazione, rimanendo “intrappolato” all'interno dei nuclei formati inizialmente.

Si è provato a ricavare una relazione tra il valore di Ψ_a e le pendenze delle curve della *standard deviation* nella fase di crescita fino al picco massimo. Per il calcolo delle pendenze si sono considerati come tempo zero e *standard deviation* zero i punti in cui iniziano a crescere le curve (come tempo zero si è preso il minuto 3 e come *standard deviation* zero il valore 7.5) e come punti finali quelli relativi ai massimi raggiunti. Successivamente si è fatta l'interpolazione dei punti ottenuti. Si veda Fig. 5.21.

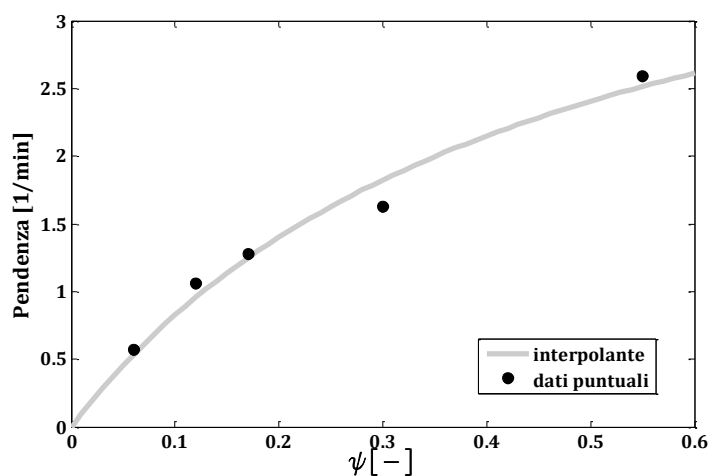


Figura 5.21 Pendenze calcolate delle rette corrispondenti alle fasi di crescita a diversi valori di Ψ_a con relativa interpolante.

L'interpolante calcolata assume la seguente espressione:

$$y = \frac{p_0 \cdot x}{(1 + p_1 \cdot x)} \quad (5.1)$$

dove:

- $p_0 = 10.067$;
- $p_1 = 2.184$.

Dallo studio dei risultati si dimostra che esiste un legame tra Ψ_a e la velocità di crescita degli agglomerati ed esso non sembra essere lineare. Ad un certo punto la pendenza sembra diminuire meno rapidamente. Da un punto di vista pratico, la velocità di crescita non può in effetti aumentare all'infinito perché altrimenti si avrebbero casi di accrescimento immediato fino al valore massimo nel momento in cui cade il liquido nel letto di polvere, esulando dalla caratteristica di crescita indotta. Aumenterà quindi a raggiungere il tempo minimo richiesto dal legante per far avvenire la minima crescita possibile.

Si riporta il grafico delle PSD in Fig. 5.22.

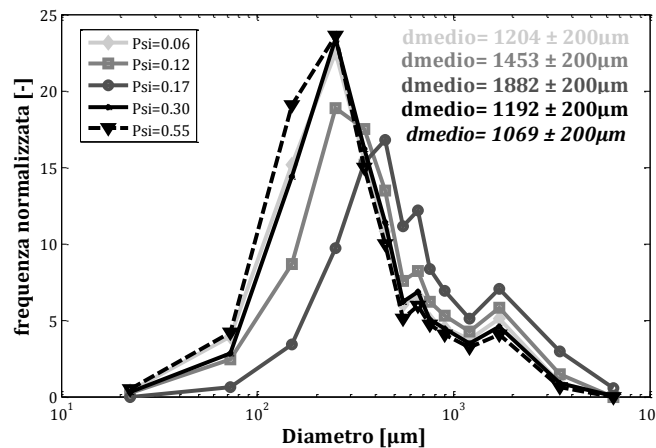


Figura 5.22 PSD ottenute a diversi valori di Ψ_a con calcolo del diametro medio.

Le prove risultano avere PSD piuttosto vicine, anche se a livello di μm esistono delle piccole differenze. Si nota infatti che fino ad un valore di Ψ_a pari a 0.17 il diametro medio aumenta, dopodiché diminuisce. Si ricorda che, in generale, per avere una buona bagnatura si deve lavorare con valori di $\Psi_a < 0.2$, oltre il quale si hanno fenomeni di *overwetting* e cambia il regime di nucleazione che diventa *shear controlled*. I risultati mostrano esattamente questo fenomeno: per valori dello *Spray Flux Number* elevati i diametri medi diminuiscono, in concordanza con quanto detto in precedenza. Il liquido non viene ben distribuito, portando ad ottenere una maggior quantità di particelle fini, o si creano degli agglomerati più deboli che, successivamente essiccati e vagliati, si frantumano facilmente. Va comunque tenuto in considerazione che i valori ottenuti non si differenziano eccessivamente, perciò si può concludere che, a parità di sostanze e quantità

utilizzate, i prodotti finali presentano caratteristiche simili a livello di distribuzione granulometrica, indipendentemente dalle velocità di aggiunta del legante. min^{-1}

5.5. La calibrazione

Alla fine dello studio si è deciso di capire quale legame esiste tra i valori degli indicatori statistici e i diametri delle particelle. Ciò permette di capire meglio i fenomeni legati alla cinetica di granulazione, perché osservando l'andamento dei descrittori statistici si può comprendere se si è in fase di accrescimento delle dimensioni e quale tipo di crescita caratterizza la granulazione. In Fig. 5.23 si rappresentano i tre descrittori statistici utilizzati (*standard deviation*, *smoothness* e *uniformity*) in funzione del diametro.

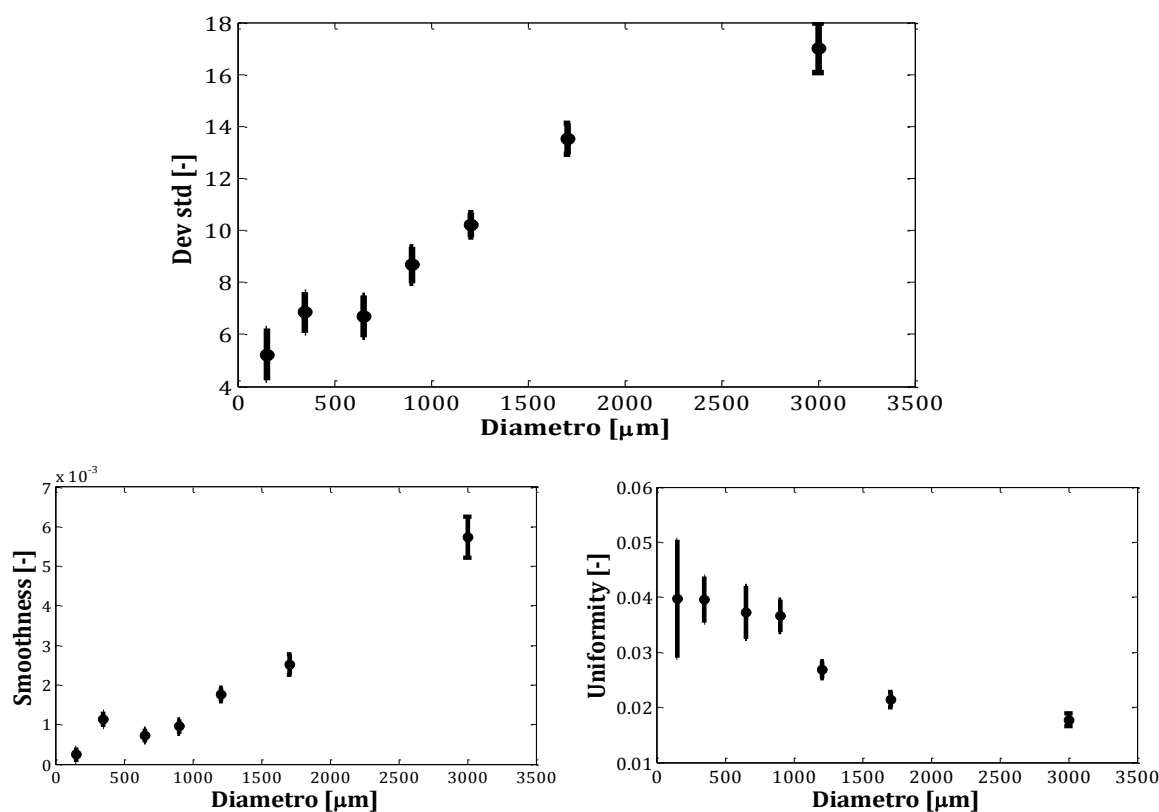


Figura 5.23 Valori medi ed intervalli di confidenza per *standard deviation*, *smoothness* e *uniformity* al variare del diametro delle particelle.

In generale, si nota che la *standard deviation* e lo *smoothness* aumentano all'aumentare del diametro, mentre la *uniformity* diminuisce. Gli andamenti sopra presentati possono essere intuitivamente ricavati anche solo conoscendo i significati intrinseci dei descrittori statistici: attraverso i grafici, comunque, si hanno le conferme dei ragionamenti già effettuati.

I risultati ottenuti non devono essere considerati in maniera precisa per poter avere indicazioni sulle dimensioni degli agglomerati. Questi sono differenti dai granuli utilizzati per la calibrazione, i quali invece sono asciutti e presentano quindi caratteristiche fisiche e visive differenti. In ogni caso, si può tenere conto dell'andamento generale degli indici statistici per ricavare informazioni sull'andamento della granulazione e sulla sua cinetica.

Conclusioni

Il lavoro sperimentale condotto in questa Tesi è consistito nella messa a punto di un sistema per lo studio e l'analisi del processo di granulazione umida condotto in miscelatori planetari. La tecnica adottata si è basata sulla acquisizione e l'analisi di immagini digitali della superficie del letto di polvere nel granulatore, con lo scopo di studiare le cinetiche di agglomerazione. In particolare, l'analisi è stata condotta sulla tessitura (*texture*) delle immagini al fine di estrarne un'informazione legata alle variazioni dimensionali dei granuli durante il processo. L'analisi d'immagine ha dato buoni risultati, confermati dalle caratteristiche granulometriche (PSD) finali dei granulati secchi. La tecnica presentata, infatti, ha permesso di studiare le cinetiche di granulazione al variare della quantità e della portata di liquido legante, utilizzando tre tipi di leganti solidi diversi e due metodiche di aggiunta (legante solido nel liquido o legante solido nella polvere da granulare). Il punto di forza della tecnica sta nel fatto di non essere invasiva e di essere molto sensibile sia alle variabili formulative che a quelle operative. Si è riusciti, con entrambi i metodi di aggiunta del legante, a ricavare informazioni sul tipo di crescita dei granuli, che è risultata essere di tipo indotto con tempi di induzione maggiori per il caso legante nel solido. Grazie al metodo di monitoraggio si è stati in grado di ricavare una relazione tra il numero adimensionale controllante la nucleazione (*Spray Flux Number*) e la velocità di crescita, e si sono studiate le differenze a livello di granulometria. Infine, si è provato a dare un senso fisico ai descrittori statistici di *texture*, tentando di correlarli direttamente ai diametri dei granuli durante la granulazione. La calibrazione effettuata su granuli secchi tuttavia ha permesso solo di ricavare informazioni qualitative, dato che gli agglomerati umidi presentano caratteristiche fisiche decisamente differenti.

In futuro, con questa tecnica si potranno fondamentalmente percorrere tre vie. La prima richiede di approfondire ulteriormente lo studio delle cinetiche utilizzando, ad esempio, gli stessi leganti utilizzati finora, ma con frazioni ponderali differenti. Oppure si potrà esaminare l'uso di altri tipi di leganti e cercare quello che ottimizza la granulazione. I risvolti pratici sono molti dal momento che nel mondo industriale la granulazione è un'operazione piuttosto diffusa.

La seconda linea di sviluppo potrà riguardare il trasferimento della tecnica dalla scala di laboratorio a quella industriale. Si richiede l'ottimizzazione del processo di acquisizione ed analisi delle immagini per effettuare un monitoraggio *on-line* del processo. Questo si concretizza nella riduzione dei tempi di acquisizione e analisi. Inoltre, bisognerà tenere conto che la tecnica in questione è molto sensibile a qualsiasi tipo di variazione esterna, come la quantità di luce presente o il tipo di strumentazione utilizzata, e che le condizioni

di lavoro industriali sono tipicamente meno controllabili e costanti rispetto a quelle di laboratorio. Si dovranno, quindi, considerare i tempi necessari alla messa a punto del sistema. Una volta fissati i parametri di lavoro, comunque, la tecnica presenta parecchi vantaggi, tra cui il fatto di poter lavorare in continuo senza interferire con la granulazione. La terza linea di sviluppo potrebbe essere l'applicazione della metodica a diverse tipologie di granulatori. Si potrebbe provare ad applicare a granulatori *high shear*, in cui vengono utilizzate velocità di mescolamento molto più elevate, oppure in miscelatori a tamburo nei quali è chiaramente identificabile la superficie di scorrimento dei granuli. Infine una parte di grande interesse, che nel presente studio non è stata affrontata, è la correlazione delle informazioni ottenute durante il processo con altre proprietà fisiche dei granuli oltre alla dimensione, quali la forma, la resistenza meccanica e la scorrevolezza.

Appendice

Codici di calcolo utilizzati

1. Analisi_mod.m

```
%=====
%   Script per l'analisi delle immagini digitali ottenute durante la
%   granulazione (calcolo degli indici statistici)
%=====
clear all
clc
close all
tempo_init_bagnatura=3;
tempo_fine_bagnatura=15;
cartella=uigetdir;
X=ls(cartella);
nomi_files=X(3:end-2,:);
indici=str2num(nomi_files(:,6:9));
tempi_sec=indici*2;
tempi_min=tempi_sec/60;
titolo={'media';'dev std';'smooth';'3rd moment';'uniformity';'entropy'};
col='kbrcygkbrcygkbr';
Image_init=imread([cartella '/' nomi_files(1,:)]);
figure(13)
[Image_dummy, rect]=imcrop(Image_init);
for j=1:size(indici)
    nome_file=[cartella '/' nomi_files(j,:)];
    Image=imread(nome_file);
    Image2=imcrop(Image,rect);
    HSV=rgb2hsv(Image2);
    H=HSV(:,:,1);
    if not isempty(find(H>=.3 & H<=.4))
        t(j,:)=zeros([1,6]);
        Energy(j)=0.;
        Contrast(j)=0.;
        Correlation(j)=0.;
        Homogeneity(j)=0.;
        tempi_min(j)=-9;
        continue
    end
    Image3=rgb2gray(Image2);
    t(j,:)=statxture(Image3);
    P_GLCM=graycomatrix(Image3,'NumLevels',64,'Offset',[0 5]);
    stats=graycoprops(P_GLCM,{'energy','contrast','correlation','homogeneity'
    '});
    Energy(j)=stats.Energy;
    Contrast(j)=stats.Contrast;
    Correlation(j)=stats.Correlation;
    Homogeneity(j)=stats.Homogeneity;
end
media=t(:,1);
dev_std=t(:,2);
smoothness=t(:,3);
third_moment=t(:,4);
uniformity=t(:,5);
```

```

entropy=t(:,6);
dev_std=dev_std(tempi_min~=-9);
media=media(tempi_min~=-9);
third_moment=third_moment(tempi_min~=-9);
smoothness=smoothness(tempi_min~=-9);
uniformity=uniformity(tempi_min~=-9);
entropy=entropy(tempi_min~=-9);
Energy=Energy(tempi_min~=-9);
Contrast=Contrast(tempi_min~=-9);
Correlation=Correlation(tempi_min~=-9);
Homogeneity=Homogeneity(tempi_min~=-9);
temp_i_min=temp_i_min(tempi_min~=-9);
s(:,1)=media;
s(:,2)=dev_std;
s(:,3)=smoothness;
s(:,4)=third_moment;
s(:,5)=uniformity;
s(:,6)=entropy;
for l=1:6
    figure(l)
    plot(temp_i_min,s(:,l),'db'),hold on
    title(titolo{l})
end
figure(7),
plot(temp_i_min,Energy,'db'),title('energy'),hold on
figure(8)
plot(temp_i_min,Contrast,'db'),title('contrast'),hold on
figure(9)
plot(temp_i_min,Correlation,'db'),title('correlation'),hold on
figure(10)
plot(temp_i_min,Homogeneity,'db'),title('homogeneity'),hold on
cartella1=input('scrivi il percorso della cartella che conterrà i
risultati ','s');
save([cartella1
'\results.mat'],'temp_i_min','Homogeneity','Correlation','Contrast','Energy',
'media','dev_std','smoothness','third_moment','uniformity','entropy'
);
measure={media;dev_std;smoothness;third_moment;uniformity;entropy;Energy
;Contrast;Correlation;Homogeneity};
windowSize=100;
windowSize2=15;
for indice=1:10
    figure(indice)
    misura=measure{indice};
    if ~isempty(find(isnan(misura)))
        misura(find(isnan(misura)))=misura(find(isnan(misura))+1);
    end
    rang=1.5*std(misura(1:20));
    misura(1)=mean(misura(1:4));
    misura(end)=mean(misura(end-4:end));
    misura_filt=filtfilt(ones(1,windowSize)/windowSize,1,misura);
    ind=abs(misura_filt-misura)<rang;
    misura_new=misura(ind);
    temp_i_new=temp_i_min(ind);
    misura_filt2=filtfilt(ones(1,windowSize2)/windowSize2,1,misura_new);
    plot(temp_i_new,misura_new,['o' 'b'])
    plot(temp_i_new,misura_filt2,['-' 'k'],'Linewidth',3)
    plot([tempo_init_bagnatura tempo_init_bagnatura],[0
max(misura)],':k')

```

```

    plot([tempo_fine_bagnatura tempo_fine_bagnatura],[0
max(misura)],':k')
end

```

2. statxture.m

```

function t = statxture(f, scale)
%STATXTURE Computes statistical measures of texture in an image.
% T = STATXTURE(F, SCALE) computes six measures of texture from an
% image (region) F. Parameter SCALE is a 6-dim row vector whose
% elements multiply the 6 corresponding elements of T for scaling
% purposes. If SCALE is not provided it defaults to all 1s. The
% output T is 6-by-1 vector with the following elements:
% T(1) = Average gray level
% T(2) = Average contrast
% T(3) = Measure of smoothness
% T(4) = Third moment
% T(5) = Measure of uniformity
% T(6) = Entropy

% Copyright 2002-2009 R. C. Gonzalez, R. E. Woods, and S. L. Eddins
% From the book Digital Image Processing Using MATLAB, 2nd ed.,
% Gatesmark Publishing, 2009.
%
% Book web site: http://www.imageprocessingplace.com
% Publisher web site: http://www.gatesmark.com/DIPUM2e.htm

if nargin == 1
    scale(1:6) = 1;
else % Make sure it's a row vector.
    scale = scale(:)';
end

% Obtain histogram and normalize it.
p = imhist(f);
p = p./numel(f);
L = length(p);

% Compute the three moments. We need the unnormalized ones
% from function statmoments. These are in vector mu.
[v, mu] = statmoments(p, 3);

% Compute the six texture measures:
% Average gray level.
t(1) = mu(1);
% Standard deviation.
t(2) = mu(2).^0.5;
% Smoothness.
% First normalize the variance to [0 1] by
% dividing it by (L-1)^2.
varn = mu(2)/(L - 1)^2;
t(3) = 1 - 1/(1 + varn);
% Third moment (normalized by (L - 1)^2 also).
t(4) = mu(3)/(L - 1)^2;
% Uniformity.
t(5) = sum(p.^2);
% Entropy.
t(6) = -sum(p.*(log2(p + eps)));

```

```
% Scale the values.
t = t.*scale;
```

3.mixer_speed.m

```
=====
%      Script per il calcolo della velocità
%      di movimento della pala
%=====
clear all, close all
clc
format long

a=input('valore di rpm ');
b=a/2;
f_pala=a/60;
f_rev=b/60;
w_pala=2*pi*f_pala;
w_rev=2*pi*f_rev;
R_mixer=8.5;
R_crown=2;
R_pala=6;
R_perno=2.5;
R_min=R_pala-R_crown;
R_rev=R_mixer-R_crown;
alfa=2*atan(R_pala/R_perno);
delta=pi/180;
a=0:delta:alfa;
alfaC=atan(R_perno/R_pala);
x_C=(R_perno*cos(2*pi-alfaC));
y_C=(R_perno*sin(2*pi-alfaC));
C=[x_C, y_C];
A=zeros(length(a),2);
beta=zeros(1,length(a));
Vx=zeros(1,length(a));
Vy=zeros(1,length(a));
R=zeros(1,length(a));
V=zeros(1,length(a));
for i=1:length(a)
    A(i,:)=(R_mixer-R_crown)*[cos(1.5*pi+a(i)),sin(1.5*pi+a(i))];
    R(i)=sqrt((x_C-A(i,1))^2+(y_C-A(i,2))^2);
    if i==length(a)
        R(i)=R_pala;
    end
    beta(i)=(atan2((C(1)-A(i,1)),(C(2)-A(i,2)))));
    beta(i)=-beta(i)+pi;
    Vx(i)=w_pala*R(i)*cos(beta(i))+w_rev*R_perno*cos(pi/2-alfaC);
    Vy(i)=w_pala*R(i)*sin(beta(i))+w_rev*R_perno*sin(pi/2-alfaC);
    V(i)=sqrt(Vx(i)^2+Vy(i)^2);
end
t=a/w_rev;
title('Kenwood')
datacursormode on
xlabel('t [s]')
ylabel('velocità [cm/s]')
hold on
plot(t(1:(length(t))),V,'oc')
avg=mean(V)
```

```
line([0,t(i)],[avg, avg],'linewidth',2,'color',[0.2 0.2 0.5])
legend('velocità [cm/s]','velocità media [cm/s]','location','best')
figure
xlabel('R [cm]')
ylabel('velocità [cm/s]')
hold on
plot(R(1:floor(length(R)/2)),V(1:floor(length(R)/2)),'*r')
pause(1)
plot(R((ceil(length(R)/2)):i)),V((ceil(length(R)/2)):i),'o','color',[
0 100/255 0])
legend('velocità da Rmax a Rmin [cm/s]','velocità da Rmin a Rmax
[cm/s]','location','best')
figure
title('Velocità in funzione di beta')
datacursormode on
xlabel('angolo beta [°]')
ylabel('velocità [cm/s]')
hold on
plot((beta*180/pi),V,'om')
line([0,beta(i)*180/pi],[avg, avg],'linewidth',2,'color',[0.2 0.2 0.5])
legend('velocità [cm/s]','velocità media [cm/s]','location','best')
```


Riferimenti bibliografici

Antikainen O., Laitinen N., Yliruusi J. (2002). Does a powder surface contain all necessary information for particle size distribution analysis?, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 17, Issues 4-5, pag. 217-227.

Bonifazi G., La Marca F., Massacci P. (2002). Characterization of Bulk Particles in Real Time, *Particle & Particle Systems Characterization*, Vol. 19, Issue 4, pag. 240-246.

Briens L., Daniher D., Tallevi A. (2007). Monitoring high-shear granulation using sound and vibration measurements, *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 331, Issue 1, pag. 54-60.

Codemo C. (2012). Effetto delle proprietà chimico-fisiche del legante sulle cinetiche di agglomerazione ad umido. Tesi di laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutica, Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Padova.

D'Addio S. (2012). Studio tecnologico di leganti nel processo di granulazione in miscelatore planetario. Tesi di laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutica, Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Padova.

Eddins S.L., Gonzales R.C., Woods R.E. (2004). *Digital Image Processing using MATLAB*, Prentice Hall.

Ennis B., Litster J. (2004). *The science and engineering of granulation processes*, Kluwer Academic Publishers, USA.

Fabrizio M. (2002). *Elementi di meccanica classica*, Zanichelli.

Green D.W., Perry R.H. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th Edition*, McGraw Hill.

Huang J., Utz K.G.P., Hernandez J., Wong V., Bradley D., Nagi A., O'Grady D. (2010). A PAT Approach to Improve Process Understanding of High Shear Wet Granulation Through In-Line Particle Measurement Using FBRM C35, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 99, Issue 7, pag. 3205–3212.

Mills P.J.T., Seville J.P.K., Knight P.C., Adams M.J. (2000). The effect of binder viscosity on particle agglomeration in a low shear mixer/agglomerator, *Powder Technology*, Vol. 113, Issues 1-2, pag. 140-147.

Saito Y., Fan X., Ingram A., Seville J. P. K. (2011). A new approach to high-shear mixer granulator using positron emission particle tracking, *Chemical Engineering Science*, Vol. 66, Issue 4, pag. 563–569.

Siti web

<http://www.abc-fotografia.com/corba/obluf.htm>
(ultimo accesso: 22/09/2012)

http://www.nadir.it/tecnica/IPERFOCALE_PDC.htm
(ultimo accesso: 22/09/2012)

http://www.chrysis.net/photo/photo_man/txt/obiettivi_pdc_pro_spprospe.htm (ultimo accesso: 22/09/2012)

Ringraziamenti

L'esperienza universitaria non arricchisce solo il bagaglio di conoscenze che servono ad affrontare la vita lavorativa, ma aiuta anche a conoscere i propri limiti ed a creare una serie di rapporti umani che rimangono vivi dentro forse per sempre. Non posso che dire ai miei genitori, che mi hanno dato la possibilità di "essere studente", nonostante i grandi sacrifici, e che mi hanno insegnato ad affrontare le difficoltà della vita: grazie e vi voglio bene.

Ringrazio di seguito il prof. Santomaso, che ha reso più leggero il peso della tesi, grazie al suo modo di essere ancora un po' studente ed il suo grande aiuto nei momenti più critici.

Un milione di grazie a Marco, il futuro primo ing. aerchimico della storia, compagno di pazzie e grasse risate, che spero continui a sopportarmi ancora per molto tempo e senza il quale una parte di questa tesi non sarebbe stata scritta.

Grazie a mia sorella Giulia, perché una che "rompe" ci deve sempre essere.

Grazie a tutti i parenti più stretti, zii, cugini e nonna, per il sostegno che mi hanno dato negli anni. In particolare a: zio Tiziano detto "Adone", che è l'animatore di tutte le feste volente o nolente; a Cristiano detto un tempo "Ugo il Grande", per avermi fatto divertire con la compagnia di via Cardinal Callegari; a Gianluca detto "The Beatles" o "Florio" o altro, per le sue degustazioni da grande sommelier; a zia Francesca, per i suoi piatti prelibati e non solo.

Grazie alle amiche di una vita, Adelaide, Chiara, Mimi, Roberta, con le quali ho condiviso anni di divertimento e non: di cose da fare ne abbiamo ancora molte, vi avverto!

Grazie alla Compagnia del Despair (Fabio, Elena, Mengo, Monte, Quero), perché "mal comune mezzo gaudio" e perché "non c'è mai fine al peggio", ma viverlo assieme è un'altra cosa. Grazie per i pranzi gioiosi, per le infinite relazioni fatte in compagnia, e... Menego, studia, Menego!!!!

Un mega grazie a tutti gli amici dell'univ, che mi hanno reso questi anni di studio indimenticabili e pieni di risate: Giovanna, Sujatha, Maria, Giulia, Laura, Paolo, Calore, Angio, Mario, Elisa, Annj, Michela, Alessandro.

E grazie ai nuovi amici: il Tia, che ci ha insegnato cosa significa essere "balbi" di cibo (prima o poi faremo la Vogalonga eh!); Mattia, che Crozza a momenti ti fa un baffo (ma smettila di prendere in giro Marco!); all'ing. Palumbo, senza il quale il mixer sarebbe ancora un mistero per l'umanità.

Infine, ringrazio la prof.ssa Schiavetto, che ha sempre creduto nelle mie capacità di poter diventare ingegnere e grazie alla quale non mi sono fermata alle prime difficoltà.