

Abstract

Ad oggi, lo sviluppo di sistemi a base vegetale per sostituire o ridurre l'utilizzo di materiali sintetici ha ricevuto un'attenzione significativa, al fine di soddisfare i consumatori che richiedono prodotti naturali in tutte le aree industriali.

Gli idrogel rappresentano un gruppo di materiali polimerici, composto da reti polimeriche reticolate tridimensionali, in grado di assorbire e trattenere una quantità significativa di acqua. Sono stati elencati come "strutture intelligenti" il cui tailor-design conferisce loro diversi attributi funzionali che ne consentono l'uso in applicazioni biomediche, cosmeceutiche, farmaceutiche ed alimentari. Gli idrogel possono essere prodotti da fonti naturali o sintetiche. Tuttavia, quelli prodotti da fonti naturali hanno suscitato un grande interesse nella ricerca per lo sviluppo di nuovi biomateriali per i quali è possibile prevedere un'ampia gamma di applicazioni a causa della loro sicurezza, biocompatibilità e biodegradabilità. Nell'ultimo decennio, tra le fonti naturali per la produzione di idrogel, gli amidi hanno ricevuto una crescente attenzione considerati come uno dei biopolimeri naturali più promettenti. Gli idrogel sono tradizionalmente prodotti con metodi chimici o fisici. Tuttavia, i lunghi tempi di lavorazione, l'elevato consumo di energia ed i problemi di sicurezza relativi alla sintesi di questi prodotti sono stati identificati come importanti fattori limitanti di questi metodi.

Pertanto, per ovviare a queste problematiche, in questo lavoro è stato proposto l'utilizzo del trattamento ad alta pressione (HPP), che è stato dimostrato come una tecnologia promettente ed adatta per ottenere la gelatinizzazione dell'amido sospeso in mezzi acquosi in condizioni di lavorazione diversa rispetto a metodi convenzionali. I trattamenti HPP consistono nel sottoporre i prodotti, confezionati in contenitori flessibili, ad alte pressioni isostatiche (100-1000 MPa) in un breve periodo di tempo (minuti). L'HPP è stato istituito come metodo di conservazione degli alimenti commercialmente praticabile che permette di ridurre al minimo i danni sensoriali e nutrizionali dei prodotti trasformati. È noto che l'HPP provoca il disordine di biopolimeri, comprese proteine ed amidi, a causa delle modificazioni delle interazioni intermolecolari non covalenti come quelle coinvolte nella gelatinizzazione assistita dalla pressione. Sebbene l'uso dell'HPP abbia dimostrato di indurre la completa gelatinizzazione degli amidi, vi è ancora una forte necessità di aumentare le conoscenze sull'argomento per comprenderne meglio i meccanismi del processo di gelificazione ed anche i principali fattori che influenzano la produzione di idrogel a base di amido ad alta pressione. Inoltre, le proprietà strutturali e meccaniche degli idrogel a base di amido ottenuti dall'HPP e le loro prestazioni dovrebbero essere approfondite in vista delle loro future applicazioni.

Pertanto, lo scopo di questo lavoro di tesi di dottorato è stato di proporre uno studio completo sull'utilizzo della tecnologia HPP per produrre idrogel a base di amido in condizioni di lavorazione ottimizzate.

A tale scopo, sono stati selezionate come materie prime diversi amidi (riso, mais, grano, patate e tapioca), che sono i biopolimeri naturali più prodotti e commercializzati. Gli amidi sono stati completamente caratterizzati in termini di proprietà fisiche, come la distribuzione delle dimensioni delle particelle e la composizione chimica. Gli idrogel sono stati prodotti sotto pressione e sono stati studiati gli effetti del tipo di amido, della formulazione e delle condizioni di lavorazione sulle caratteristiche fisico-chimiche. Tra le proprietà degli idrogel a base di amido ad alta pressione, sono

state determinate le caratteristiche meccaniche e strutturali tra cui la stabilità in diverse condizioni di conservazione e la digeribilità in vitro, anche quando sono stati aggiunti composti bioattivi alla soluzione gelificante.

Tutti gli esperimenti sono stati condotti in unità HPP su scala di laboratorio (U111 e U22, Unipress, Polonia) e sono stati usati diversi metodi analitici per studiare le proprietà degli idrogel: analisi prossimale (AOAC), scattering laser, microscopia ottica, Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR), calorimetria a scansione differenziale (DSC), reologia controllata da sforzo e deformazione, texture, colorimetria, conta microbica, attività dell'acqua, etc.

I risultati ottenuti hanno evidenziato il potenziale uso di HPP per produrre idrogel a base di amido stabili in condizioni di lavorazione meno severe di quelle utilizzate nei metodi convenzionali. Gli idrogel HPP a base di amido hanno mostrato notevoli proprietà meccaniche e strutturali persino superiori a quelle prodotte dai trattamenti termici. Inoltre, sono stati identificati diversi fabbisogni energetici degli amidi per produrre idrogel a base di amido in condizioni di alta pressione. Gli idrogel di HPP a base di mais, riso, grano e amido di tapioca sono stati ottenuti a 600 MPa per >5 minuti, mentre gli idrogel di fecola di patate sono stati ottenuti utilizzando solo la frazione di massa con granuli inferiori a $25\ \mu\text{m}$ e gli effetti sinergici di pressione e calore trattamenti a temperatura moderata, ovvero pressione a 600 MPa per 15 minuti a $50\ ^\circ\text{C}$. Gli idrogel HHP di riso, grano e mais hanno mostrato una struttura simile alla crema mentre quelli a base di tapioca e fecola di patate mostravano un aspetto più compatto. Con l'aumentare del tempo di lavorazione dell'HPP fino a 15 minuti, sono stati prodotti strutture ancora più rigide e di migliore viscosità, valori di G, e durezza rispetto a quelli ottenuti applicando la pressione a minori tempi di permanenza. Inoltre, è stata dimostrata una marcata influenza delle dimensioni delle particelle degli amidi. L'uso di amidi di piccole dimensioni di granuli facilita i processi di gonfiore e gelatinizzazione sotto pressione grazie al fatto che le piccole particelle sono più esposte all'azione della pressione rispetto alle particelle più grandi, ma anche perché il numero di particelle per unità di volume ha favorito le interazioni amido-amido e acqua-amido.

Valutazioni di stabilità fisica e microbiologica hanno dimostrato che la temperatura di conservazione di $20\ ^\circ\text{C}$ garantisce le migliori condizioni di conservazione per tutti gli idrogel HPP a base di amido consentendo di ridurre l'evaporazione e di mantenere i profili TPA dei prodotti durante tutto il tempo di conservazione. L'analisi di stabilità ha permesso anche di prevedere un'ottima prestazione di tutti gli idrogel a base di amido prodotti, che mostrano una forza della rete persino superiore agli idrogel commerciali e mostrano una sensibilità solo a temperature superiori a $40\ ^\circ\text{C}$.

La digestione in vitro hanno dimostrato diversi comportamenti in funzione del tipo di amidi. La fase di masticazione è stata la fase critica per la digestione degli idrogeli a base di riso, mentre le fasi intestinali sono state la fase critica per la digestione degli idrogel a base di tapioca.

L'aggiunta di umettanti e composti bioattivi ha influenzato le proprietà strutturali e meccaniche degli idrogel a base di amido, nonché la presenza e l'estensione della gelificazione ad alta pressione. Tuttavia, l'ottimizzazione delle condizioni di lavorazione per produrre idrogel HHP a base di amido stabili ci ha permesso di dimostrare che in questo caso si possono produrre idrogel stabili con proprietà reologiche e strutturali.

In conclusione, l'approccio di questo lavoro, che considerava l'analisi degli effetti dei parametri di prodotto e di processo come un passo fondamentale per comprendere il fenomeno della gelificazione, si è dimostrato valido. La determinazione della formulazione, preparazione e caratterizzazione ottimali del prodotto degli idrogel ottenuti con diversi amidi ha rappresentato un chiaro avanzamento delle conoscenze sulla produzione di idrogel a base di amido mediante la tecnologia di elaborazione ad alta pressione (HPP). Tuttavia, sono necessari ulteriori sforzi di ricerca per svelare la termodinamica del fenomeno della gelazione sotto pressione, nonché a livello di elaborazione analizzando in che modo l'utilizzo di una formulazione più complessa influisce sulla preparazione di idrogel stabili a base di amido mediante elaborazione ad alta pressione (HPP). Infine, sarà anche necessario ampliare il processo in vista dello sfruttamento industriale dei risultati.