



Doctoral Thesis

## **Cold extrusion of powder mixtures with cold sprayed fat particles**

**Author(s):**

Kropp, Petra

**Publication Date:**

2002

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004407359> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 14623

# **Cold Extrusion of Powder Mixtures with Cold Sprayed Fat Particles**

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology Zürich  
(ETH Zürich)

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

presented by

**Petra Kropp**

Dipl.-Ing. (FH) (University of Applied Sciences Niederrhein, Krefeld)

Dipl.-Ing. (University of Karlsruhe, TH)

born September 04, 1968 in Fröndenberg, Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr.-Ing. E. J. Windhab, examiner  
Prof. Dr. L. Choplin, co-examiner

Zürich 2002

## Summary

The production of a highly concentrated suspension/paste with the disperse phase being homogeneously distributed in the continuous phase is a common process in industry.

Filling or spraying a small amount of liquid into the bulk of the disperse phase while mixing almost certainly results in the formation of lumps and clogging. As a consequence the energy input of the mixing device needs to be increased to destroy the lumps and guarantee for a homogeneous mixing. For many biological materials such a treatment is too intensive (frictional forces, temperature increase). This may lead to a loss of functionality of flavours, surfactants, and network molecules. To avoid this a larger fraction of fluid is added to the suspension in order to reduce the interaction forces and receive a homogeneous mixture. After the mixing treatment the surplus of fluid often needs to be removed thermally. Such processing is rather time and energy consuming.

The new plastification process evaluated in this thesis shall reduce the effort to produce highly concentrated suspensions by transforming the generally liquid continuous phase into the solid state by a spray chilling process and mix the solidified liquid particulates (SLPs) with the disperse powdery phase(s). The SLPs used in this work are fat based (cocoa butter). If all powder fractions have similar particle size and mobility a homogeneous mixture can be reached even under gentle powder mixing conditions (tumbling under gravity).

The mixing quality was controlled by FT-NIR spectroscopy which is based on the measurement of diffuse reflectance of near infrared light with a light conductor.

With pelleting experiments the compaction behaviour of powder mixtures was analyzed. Pellets of different porosities were tested for their recoil behaviour and resistance against fracture after releasing the pressing load.

For partial powder mixture plastification a high pressure capillary rheometer (HPCR) and a double-screw co-rotating extruder have been used. The shear and/or normal stresses acting on the powder mixture while entering and flowing through a die let the fat powder partially or completely melt. The measured pressure loss  $\Delta p$  over the die length  $L$  allows to calculate an apparent viscosity function  $\eta_a(\dot{\gamma})$ . This was done for several two component powder mixtures. As disperse phase glass spheres, sugar, and cocoa powders (defatted and non-defatted) were used. The flow behaviour of such plastified powder mixtures show power law character with a power law index  $n$  close to zero which suggests that slip occurs and the bulk material passes the die as a plug. For investigating the thickness of the wall slip layer and related flow a slip-shear layer model is introduced and discussed.

The die entrance geometry was varied to find a processing optimum with respect to limiting pressure and homogeneous flow. In the HPCR a rectangular and a conical entrance geometry were mounted. The rectangular geometry supported the onset of plastification whereas the pressure loss for the conical entrance was much higher and most often lead to flow blockage. In the extruder with an increased degree of pre-plastification of the powder mixture in the screw channels the same observations with the entrance geometries were made.

Thermal analysis using Differential Scanning Calorimetry (DSC) was applied in order to detect the plastified powder fraction by changes in the fat crystal modification. For this purpose a specially conditioned fat powder (cocoa butter powder) with a large  $\beta_{VI}$  fat crystal modification had to be used. The treated samples to be analyzed were prepared by quenching in liquid nitrogen directly after processing to “freeze” the structural changes in crystal modification composition. The fraction of low stable  $\gamma$ ,  $\alpha$ , and  $\beta_{III}$  polymorphs was shown to be a clear indicator for the fat fraction melted during processing. In addition, this method was shown to allow estimating the slip-shear layer thickness considering the heat of fusion of the different fat crystal modifications.

The mechanical testing of recrystallized products was done in a DMTA analyzer using a 3-point bending geometry. Dynamic tests (strain and frequency sweep experiments) as well as fracturing tests (strain rate experiments) were performed and interpreted. The results of these investigations build a basis for the design and optimization for extrusion processing of highly concentrated suspension and “wet” powder systems. Furthermore, rules for the related product development can be derived.

# Zusammenfassung

Ein gewöhnlicher und häufig in der Industrie anzutreffender Prozess ist die Herstellung hochkonzentrierter Suspensionen/Pasten. Dabei ist zu gewährleisten, dass die disperse Phase homogen in der kontinuierlichen Phase verteilt vorliegt.

Beim Zudosieren bzw. Einspritzen kleiner Mengen an Flüssigkeit in eine Schüttung von Feststoffpartikeln während eines Mischvorganges neigt das befeuchtete Material zu klumpen oder gar das Mischorgan zu blockieren. Als Folge daraus muss der Energieeintrag des Mixers erhöht werden, um die Aufbauagglomerate wieder zu teilen und eine homogene Mischqualität garantieren zu können. Für viele biologische Materialien ist eine intensive Beanspruchung durch Temperaturerhöhung auf Grund von Reibungskräften nicht tragbar, da dadurch die Funktionalität von z.B. Aromen, oberflächenaktiven Substanzen und Netzwerk-molekülen verloren gehen. Um die Eigenschaften der Füllstoffe nicht zu beeinträchtigen, wird der Suspension i.d.R. ein Überschuss an Flüssigkeit zugegeben, was zu einer Herabsetzung der Partikelwechselwirkungen und einer homogenen Mischung führt. Im Anschluss an den Mischvorgang ist es dann allerdings notwendig die konzentrierte Paste thermisch zu behandeln, um den Flüssigkeitsüberschuss zu entfernen. Diese zusätzliche thermische Behandlung kann sehr zeit- und energieaufwendig sein.

Der in dieser Arbeit entwickelte neue Plastifizierungsprozess soll den Arbeitsaufwand zur Herstellung einer konzentrierten Suspension reduzieren. Dazu wird die flüssige kontinuierliche Phase mittels Kaltsprühtechnik in ein festes Pulver überführt. Diese "verfestigten Flüssigkeitspartikeln" (SLPs) lassen sich dann homogen mit der dispersen Phase(n) mischen. Die in dieser Arbeit verwendeten SLPs sind fettbasiert (Kakaobutter). Für den Fall, dass alle Pulverkomponenten ähnliche Partikelgrösse und Mobilität aufweisen, ist sogar unter sachten Mischbedingungen (Freifallmischen) eine hohe Mischqualität erreichbar.

Zur Überprüfung der Mischqualität wurde die FT-NIR Spektroskopie angewendet. Sie beruht auf der Detektion von diffus von einer Probe reflektiertem nah-infrarotem Licht mittels Lichtleiter.

Das Verdichtungsverhalten der Pulvermischungen konnte an Hand von Tablettierungsexperimenten untersucht werden. Dabei wurden Tabletten unterschiedlicher Endporosität auf ihr Rückdehnungsverhalten nach erfolgter Entlastung nach dem Pressvorgang untersucht sowie Bruchtests durchgeführt.

Die Teilplastifizierung von Pulvermischungen erfolgte zum einen in einem Hochdruck-Kapillarrheometer (HPCR) und zum anderen in einem Doppelwellen-Extruder mit corotierenden Schnecken. Die auf die Pulvermischung wirksamen Scher- und/oder Normalspannungen beim Erreichen und Durchströmen der Düse lassen das Fettpulver teilweise oder gar vollständig schmelzen. Mit dem im Plastifizierungsexperiment gemessenen Druckverlust  $\Delta p$  über der Düsenlänge  $L$  lässt sich die scheinbare Viskositätsfunktion  $\eta_a(\dot{\gamma})$  berechnen. Diese Berechnung wurde für mehrere Zweikomponenten Pulvermischungen durchgeführt. Als disperse Phase kamen dabei Glaskugeln, Zucker und Kakaopulver (entölt und nicht entölt) zum Einsatz. Das Fliessverhalten der plastifizierten Pulvermischungen zeigte

deutlich Potenzgesetz-Charakter mit einem Fließindex  $n$ , der nahe bei Null liegt. Ein solcher Wert deutet auf das Auftreten von Gleiteffekten hin, bei welchen die Masse als Pfropf durch die Düse gleitet. Zur Beschreibung der Wandgleitschichtdicke und des damit verbundenen Fließverhaltens wurde ein Gleit-Scher-Schichtmodell eingeführt und diskutiert.

Die Düseneinlaufgeometrie wurde derart variiert, dass ein homogener Fluss erreicht wurde und sich der Prozessdruck im optimalen Bereich bezüglich der Drucklimite der Apparatur einstellte. Am HPCR wurde sowohl eine rechteckige als auch eine konische Einlaufgeometrie montiert. Dabei unterstützte die rechteckige Geometrie das Beginnen des Plastifizierens/Fließens während der konische Einlauf zu viel grösseren Druckverlusten und dementsprechend zum Blockieren führte. Am Extruder, der für eine stärkere Vorplastifizierung der Pulvermischung in den Schneckengängen sorgte, konnte die gleiche Beobachtung bezüglich der Düseneinlaufgeometrie gemacht werden.

Die thermische Analyse erfolgte mittels Differentialkalorimetrie (DSC), um den Anteil an plastifiziertem Pulver in Form von Änderungen in der Fettkristallmodifikation zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde ein speziell konditioniertes Fettpulver (Kakaobutterpulver) mit einem grossen Anteil an  $\beta_{VI}$  Fettkristallen eingesetzt. Die beanspruchten Proben wurden durch Schockgefrieren in flüssigem Stickstoff in direktem Anschluss an den Prozess präpariert, um die Strukturänderungen bezüglich der Fettkristallmodifikationszusammensetzung "einzufrieren". Es konnte gezeigt werden, dass der Anteil an weniger stabilen  $\gamma$ ,  $\alpha$  und  $\beta_{III}$  polymorphen Kristallen ein klarer Indikator für den während des Prozesses aufgeschmolzenen Fettanteil ist. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die angewendete Methode die Abschätzung der Gleit-Scher-Schichtdicke unter Berücksichtigung der Schmelzenthalpien der jeweiligen Fettkristallmodifikation erlaubt.

Das wiedererstartete Produkt wurde mechanischen Tests in einem DMTA Gerät unterzogen. Dabei kam eine 3-Punkt Biegebalken Geometrie zum Einsatz. Es wurden sowohl dynamische Versuche (Amplituden- und Frequenzversuche) als auch Bruchtests durchgeführt und interpretiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bilden die Grundlage für die Gestaltung und die Optimierung des Extrusionsprozesses mit konzentrierten Suspensionen und "feuchten" Pulversystemen. Ausserdem lassen sich daraus Regeln für die Produktentwicklung herleiten.