

La Cristallizzazione

OU a.a. 2025/2026

Debora Ferri / Emilio Torretti





Parliamo di una OU di separazione legata alla solubilità.

OU di separazione solido/liquido il cui obiettivo è quello di ottenere un solido allo stato cristallino a partire da una soluzione concentrata

Definizione dell'OU di Cristallizzazione

Il termine Cristallizzazione significa semplicemente «formazione di cristalli»

Dal punto di vista scientifico la cristallizzazione è il processo nel quale le particelle di soluto presenti in soluzione, si organizzano in modo ordinato a formare un solido e si separano dal resto della soluzione

In talune applicazioni interessano i cristalli stessi (ad esempio nella produzione di zucchero), in altri si tratta di sfridi di lavorazione e l'interesse è rivolto piuttosto alla depurazione della soluzione liquida (acqua madre)



Definizione dell'OU di Cristallizzazione

Nel mondo enologico, la **precipitazione tartarica** è uno dei fenomeni più comuni e problematici nella produzione di vini, in grado di compromettere la limpidezza e la stabilità del vino.

Sebbene non rappresenti un pericolo per la salute del consumatore, può pregiudicare la qualità percepita e l'accettazione commerciale del prodotto



Definizione dell'OU di Cristallizzazione

In generale il processo di formazione di cristalli è indotto dal processo di sovrasaturazione della soluzione che può avvenire per:

- Abbassamento della temperatura della soluzione
- Evaporazione di una parte di solvente
- Una combinazione delle precedenti

Si lavora quindi in generale sulla concentrazione di una soluzione indotta da una variazione di temperatura

Definizione del concetto di solubilità

Osserviamo sperimentalmente: versiamo dello zucchero in un bicchiere d'acqua...

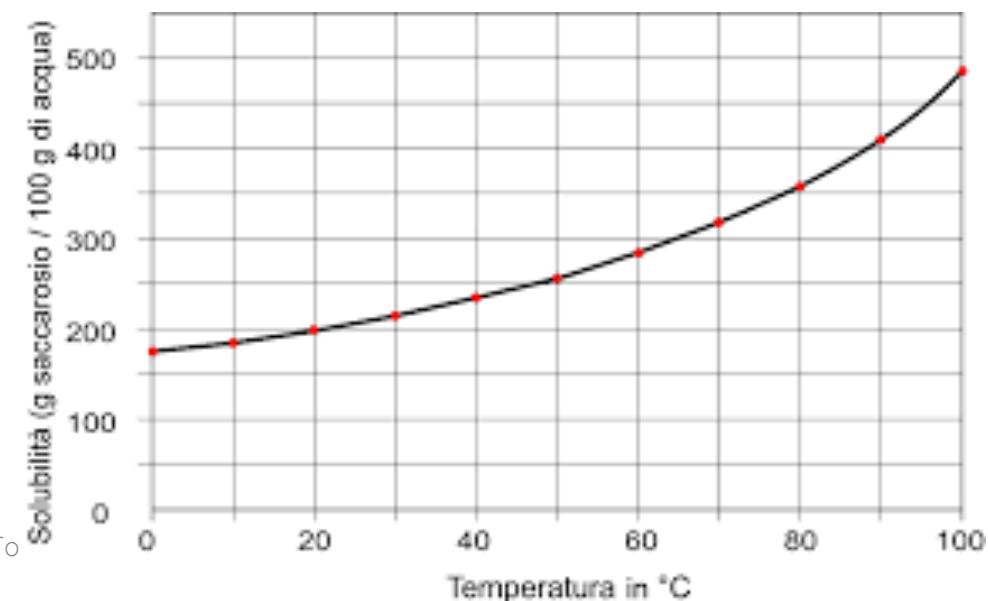
...a temperatura ambiente lo zucchero inizierà a sciogliersi fino al punto in cui inizierà a depositarsi sul fondo.

→ definiremo a questo punto la **soluzione** come **satura**.

Se proseguiamo ed **alziamo la temperatura**, osserveremo che si scioglierà una quantità aggiuntiva di zucchero.

Deduciamo sperimentalmente che la solubilità o saturazione è funzione della temperatura.

Parliamo quindi della quantità massima di sostanza che ad una certa temperatura t si scioglie in una certa quantità di solvente dando origine ad un sistema stabile.



Definizione del concetto di solubilità

Solubilità: grammi di soluto / 100 grammi di solvente

Grammi di materiale anidro* necessari per formare una soluzione satura in 100 grammi di solvente

Es. se a 20° la solubilità dello zucchero è 200, significa che in 100kg di acqua sciolgo una quantità di 200kg di zucchero

La solubilità è funzione della temperatura

*anidro: composto privato della sua acqua

La sovrasaturazione in funzione della temperatura

Punto I

Soluzione molto concentrata ma non satura a temperatura t_1

Punto S

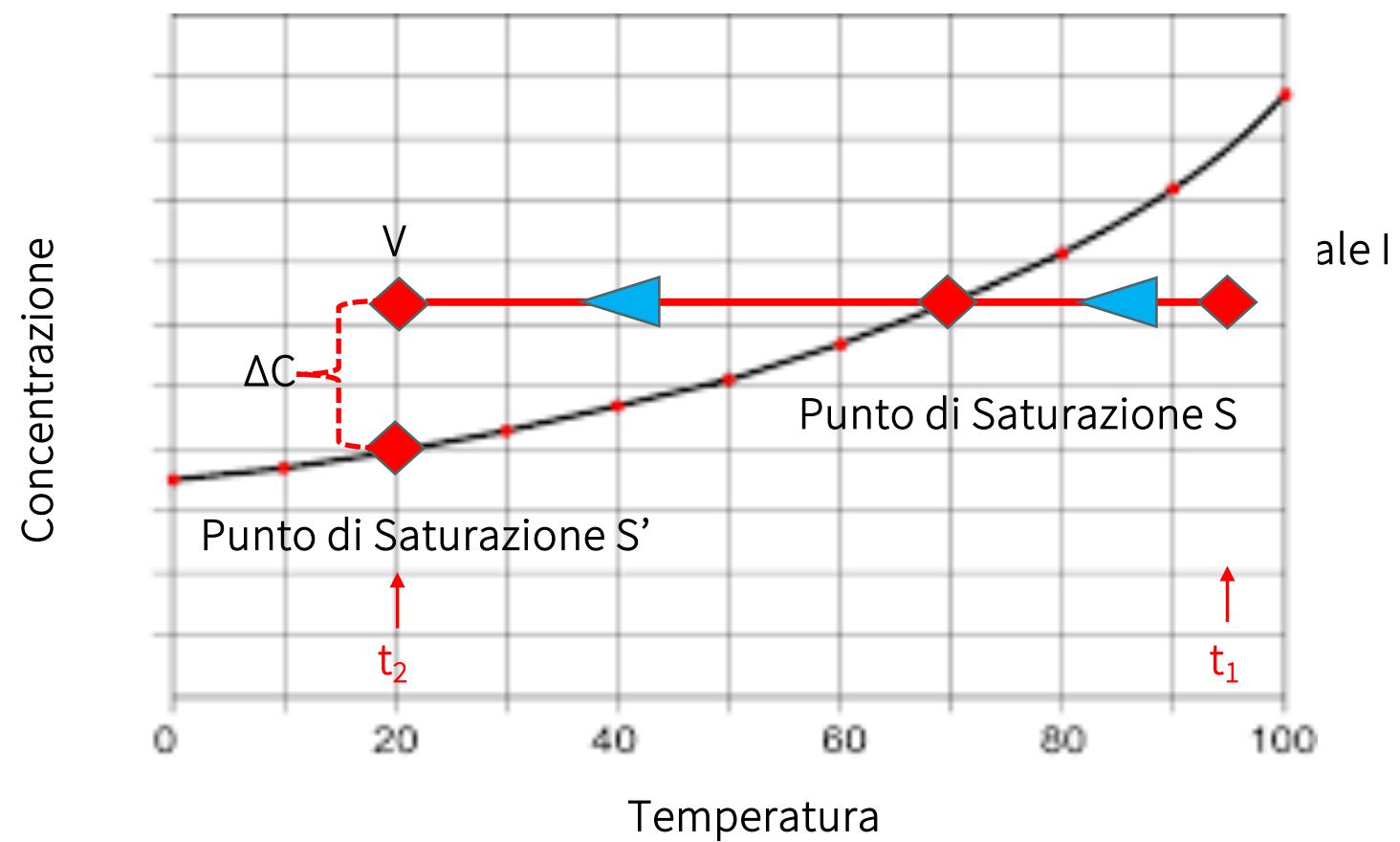
punto di saturazione a temperatura inferiore

Punto V

ci troviamo in un punto di sovrasaturazione a t_2 sensibilmente più bassa della t_1 dove si apprezza una produzione di cristalli

A parità di concentrazione di soluto nel solvente

a.a. 2025/2026

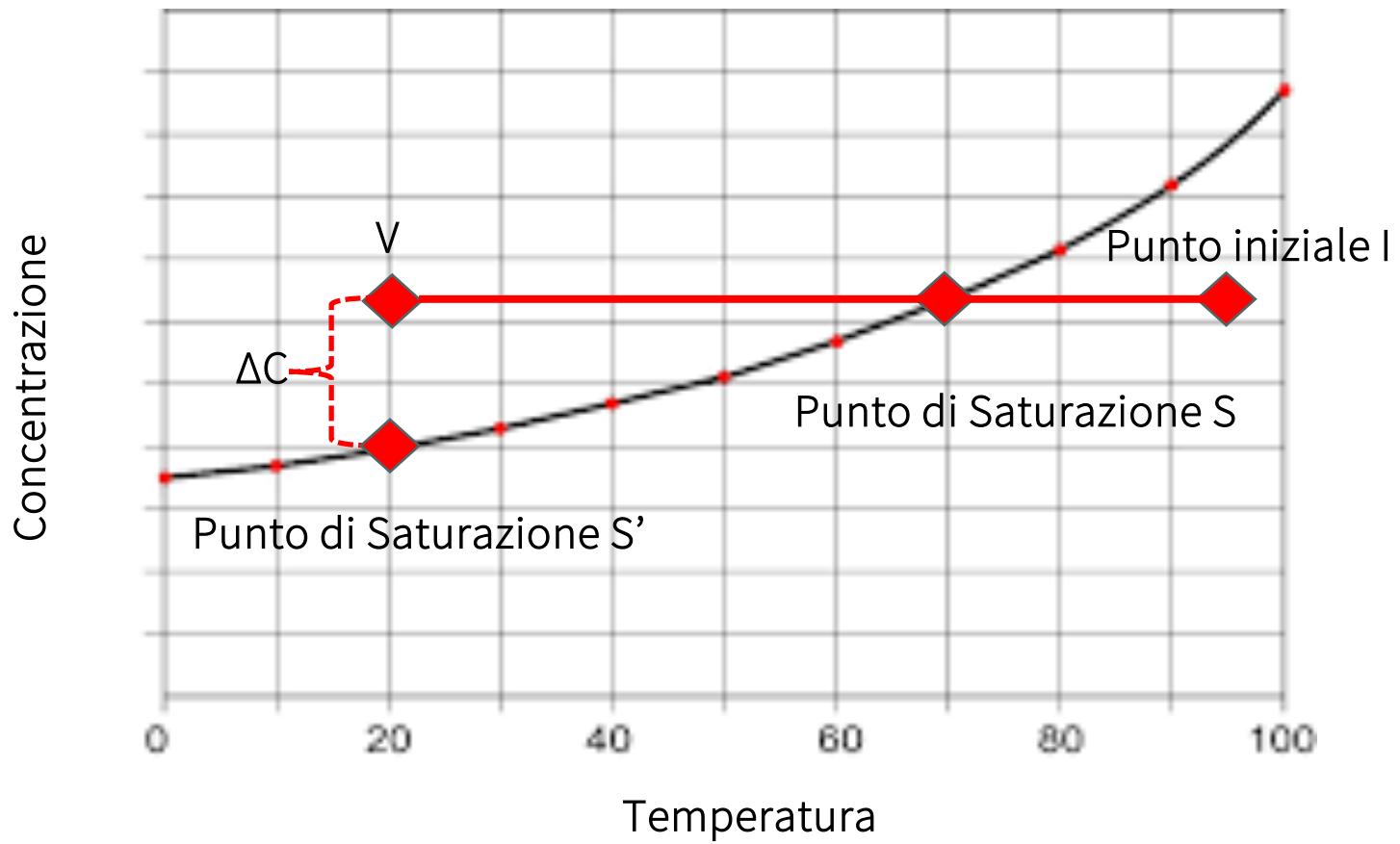


La sovrasaturazione

Sovrasaturazione $\rightarrow \Delta C = C_v - C_s$

Ne discende che ΔC è positivo per i punti al di sopra del punto di saturazione, negativo se sotto il punto di saturazione.

Condizione necessaria affinchè si formino cristalli è che il ΔC sia positivo



La sovrasaturazione nella cristallizzazione

Più si abbassa la temperatura, più la curva di sovrasaturazione si abbassa

Zona stabile – $\Delta C < 0$

La cristallizzazione non può avvenire perché la concentrazione della soluzione è minore di quella di saturazione

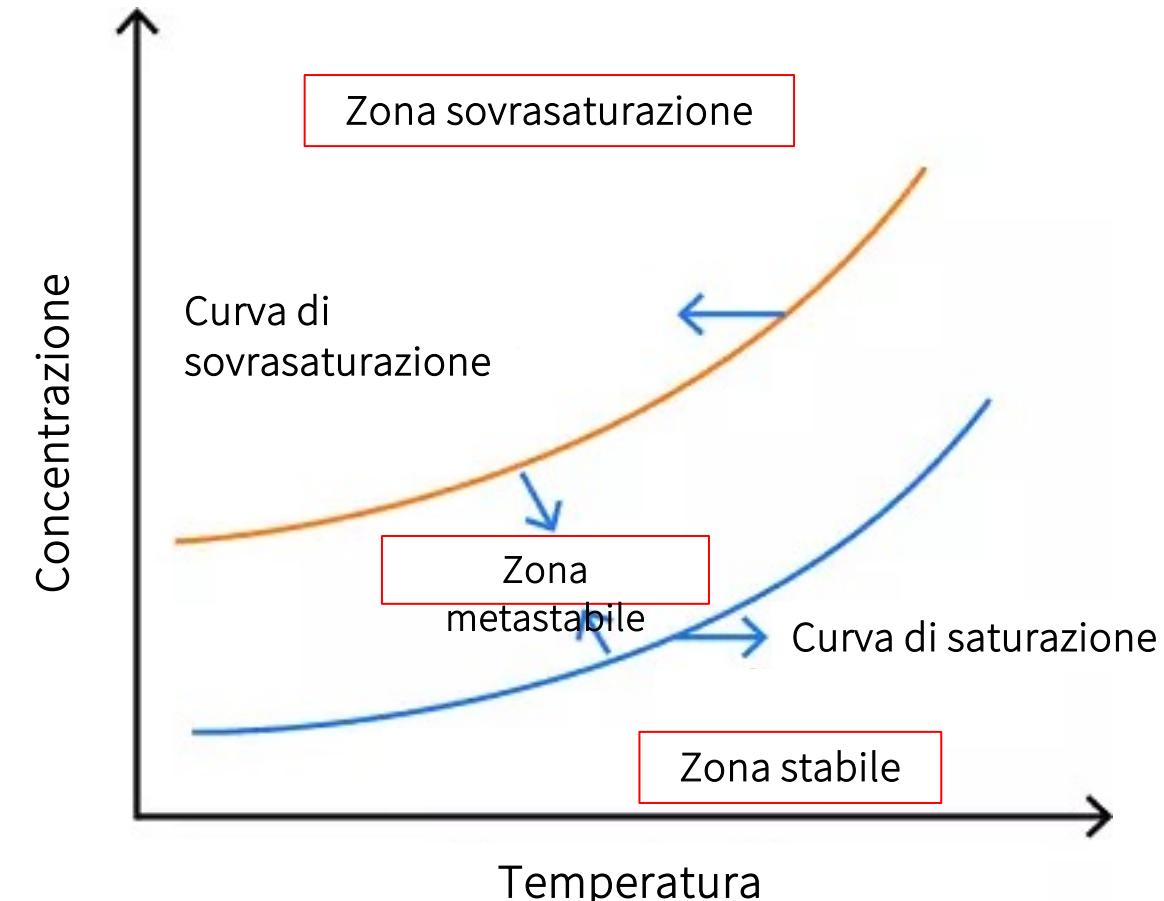
Zona metastabile – $\Delta C > 0$

Cristallizzazione lenta - può avvenire se:

- si agita la soluzione
- addizione di pochi cristalli con funzione di catalizzatore

Zona di sovrasaturazione – $\Delta C > 0$

Cristallizzazione rapida e spontanea



Fasi dell'operazione di Cristallizzazione

Nucleazione

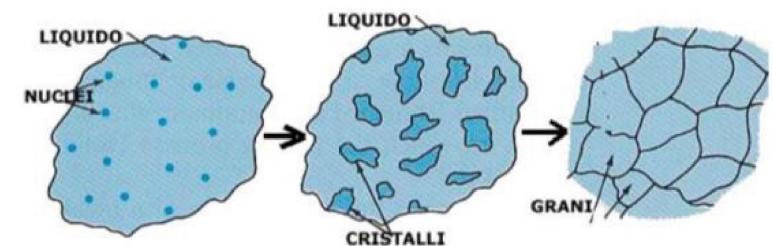
In questa fase del processo si formano i germi (nuclei) ossia cristalli estremamente piccoli all'interno della soluzione sui quali si accresceranno le formazioni cristalline.

Accrescimento

In questa fase avviene l'accrescimento dei cristalli dai germi, a partire dalla propria superficie con deposizioni di strati successivi di materia o per aggiunte di filari a partire da una irregolarità della superficie stessa.

Si concretizza in due sottofasi:

- diffusiva
- reazione



Fasi dell'operazione di Cristallizzazione - Nucleazione

E' la fase in cui la soluzione non è più esclusivamente in forma liquida ma iniziano a formarsi parti solide

Primaria: si formano i primi nuclei solidi in assenza di cristalli della stessa sostanza già esistenti

- **Omogenea** – i nuclei si formano casualmente nel liquido che deve essere pura (condizione molto rara e complessa nella realtà)
- **Eterogenea** – la formazione di nuclei si addensa in modo non uniforme per la preesistenza nel liquido di piccole particelle solide (es. su pareti o impurità)

Secondaria: i primi nuclei solidi si formano sulla base di cristalli già esistenti nel liquido

(pratica molto diffusa nell'industria in quanto più rapida e meno dispendiosa energeticamente perché la presenza di cristalli funge da catalizzatori, richiedendo così un livello di sovrassaturazione più basso)

Fasi dell'operazione di Cristallizzazione - Accrescimento

Avviene l'accrescimento dei cristalli a partire dai germi

- **Diffusiva** – il soluto ancora in soluzione si avvicina ai nuclei cristallini, attorno ai quali è presente un sottile strato di soluzione meno concentrato e si diffonde attraverso tale strato a causa di un gradiente di concentrazione diverso tra la soluzione e la superficie del cristallo
- **Reazione** – il soluto entra in contatto con i germi e si deposita attorno ad esso ed inizia l'accrescimento dimensionale dei cristalli

Effetti della sovrasaturazione nella cristallizzazione

La velocità di nucleazione ed accrescimento è funzione del livello di sovrasaturazione

Tanto maggiore è la sovrasaturazione della soluzione, tanto più veloce sarà la nucleazione con una fase di accrescimento più lenta.

Il grado di sovrasaturazione influenza anche le dimensioni dei cristalli:

Ad alti livelli di sovrasaturazione, si formeranno più centri di aggregazione e, di conseguenza, i cristalli raggiungeranno dimensioni più ridotte

A livelli di sovrasaturazione più modesta si formeranno pochi centri di nucleazione che formeranno quindi cristalli di elevate dimensioni.

Il calcolo della velocità di cristallizzazione

La velocità di cristallizzazione (componente cinetica) è rappresentata dalla variazione nel tempo del peso dei cristalli

$$dm/dt = K_g * A * \Delta C$$

K_g = coefficiente globale di accrescimento (*riassume le costanti di diffusione e reazione*) e dipende dalla condizioni del sistema (temperatura, velocità di diffusione degli ioni,...)

A = superficie del cristallo

ΔC = grado di sovr拉斯aturazione

Questa formula determina la velocità di cristallizzazione che risulta essere direttamente proporzionale alla superficie del cristallo e al grado di sovr拉斯aturazione

Il calore nella OU di cristallizzazione

Nella OU di cristallizzazione il calore gioca un ruolo fondamentale

Ha a che fare con l'energia per variare la temperatura che favorisca i processi di solubilizzazione / cristallizzazione

Nella **solubilizzazione**, aggiungere calore favorisce la solubilità di un soluto in solvente permettendo di scioglierne di più e quindi arrivando ad una soluzione satura e sovra satura (il **calore è assorbito**, parliamo di un **processo endotermico**)

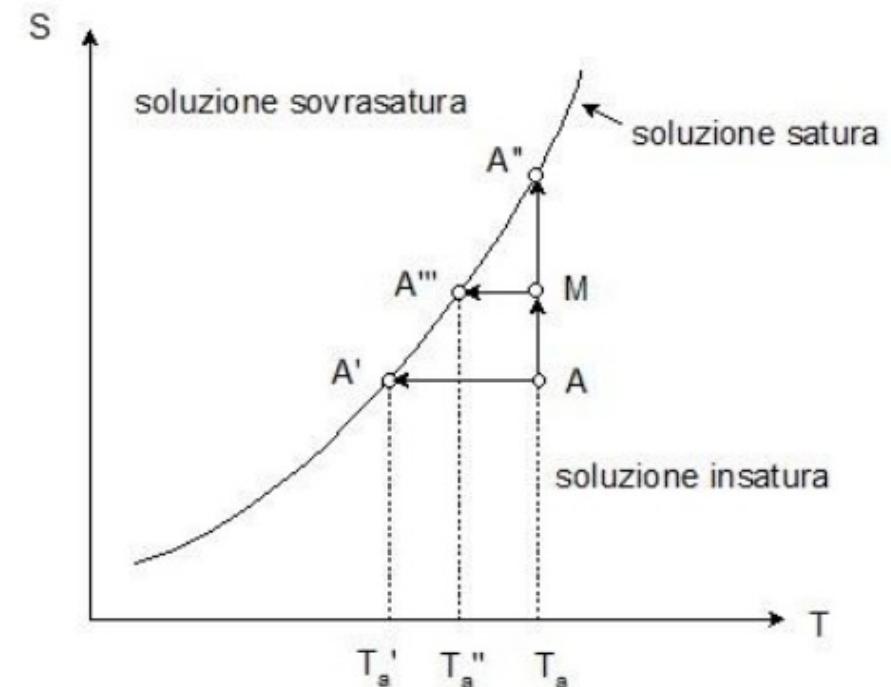
Calore latente di cristallizzazione: rappresenta il calore consumato in fase di abbassamento della temperatura per favorire la precipitazione dei soluti (cristallizzazione) – il **calore è rilasciato**, e l'energia conseguente liberata, viene utilizzata per il passaggio di stato – (parliamo di un **processo esotermico**)

Tecniche di cristallizzazione

Raffreddamento: a concentrazione costante, raffreddiamo la soluzione insatura, fino a raggiungere la curva di solubilità in cui la soluzione diventa satura; oltre si entra nella zona di sovrasaturazione, con conseguente cristallizzazione del soluto.

Evaporazione: a temperatura costante, evaporiamo il solvente. La soluzione si concentra, aumenta la % di soluto e quindi si arriva al punto dove la soluzione diventa satura. Oltrepassando tale punto si ha la cristallizzazione del soluto.

Combinata: si sottopone la soluzione ad un opportuno grado di vuoto consentendo l'evaporazione del solvente e contemporaneamente sottraendo il proprio calore latente.



Per l'attivazione del processo si utilizzano cristalli preformati catalizzanti

Impianti di cristallizzazione

La cristallizzazione può essere ottenuta con sovrasaturazione della soluzione che possiamo ottenere per abbassamento di temperatura o per concentrazione

Cristallizzatori a raffreddamento - Contenitori, le cui soluzioni perdono calore nell'ambiente

Evaporatori - Concentrano e favoriscono la cristallizzazione

Cristallizzatori a raffreddamento

Continui ad evaporazione

Cristallizzatore Oslo → si utilizza uno **scambiatore di calore** per ridurre la temperatura - cristalli omogenei

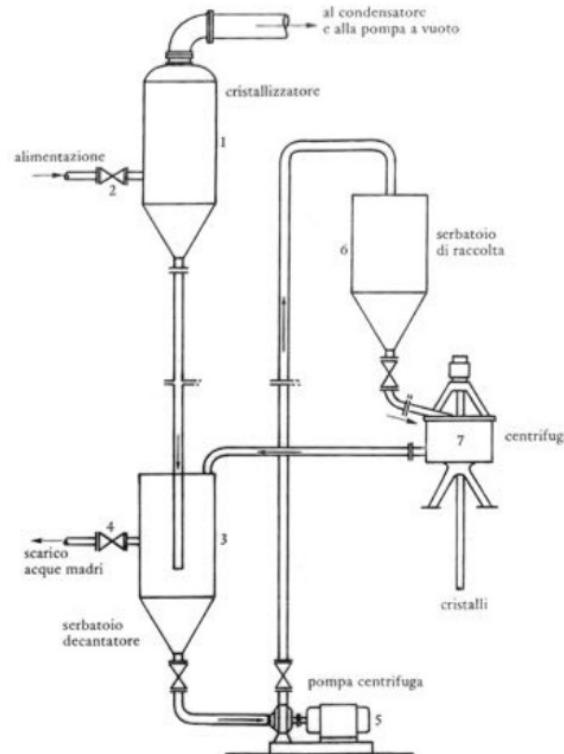
Sottovuoto → utilizzato per cristallizzazione zucchero

Discontinui

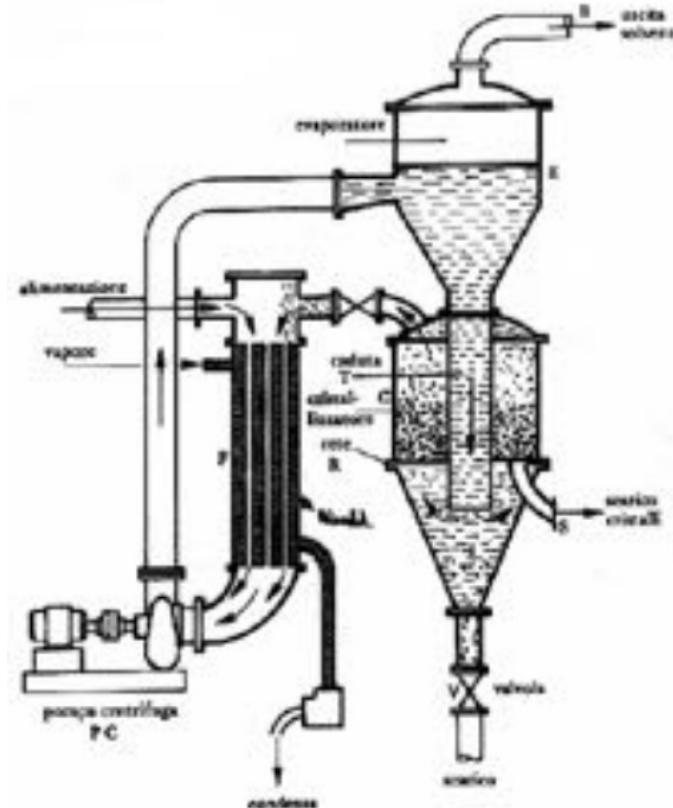
Raffreddamento naturale – senza agitatore - più lenti – cristalli più grandi e poco omogenei

Raffreddamento con acqua e muniti di agitatore - più veloci

Cristallizzatori a raffreddamento continuo

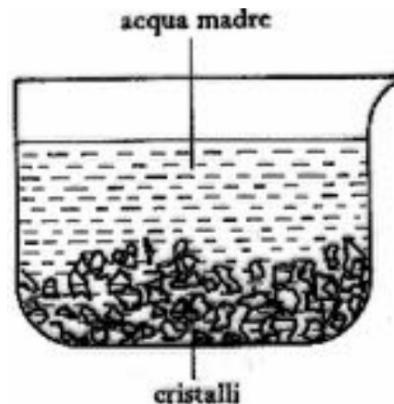


Sottovuoto
Produzione di zucchero

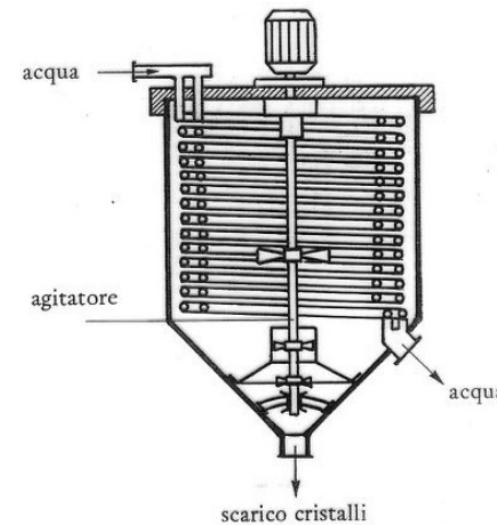


Oslo
Soluzione satura fatta passare attraverso un letto di cristalli

Cristallizzatori a raffreddamento discontinui



Discontinuo senza agitatore



Discontinuo con raffreddamento
ad acqua e con agitatore



Grazie per l'attenzione

Debora Ferri

Emilio Torretti