

LA LIOFILIZZAZIONE

Andrea Giannini N° Matricola: 118851
a.a. 2025/26 Operazioni Unitarie

Che cos'è la liofilizzazione...

La liofilizzazione, o crioessiccazione, è un'operazione unitaria di conservazione, ed è un processo di rimozione dell'acqua da un prodotto tramite congelamento seguito da sublimazione del ghiaccio, quindi passando dallo stato solido allo stato gassoso senza passare per lo stato liquido, il tutto in condizioni controllate di vuoto e temperatura.

È considerata una delle tecniche più avanzate per la conservazione dei materiali termolabili (soggetti a degradazione per effetto del calore), poiché consente di mantenere intatte la struttura, le proprietà biologiche e le caratteristiche sensoriali del prodotto.

...e come funziona

Brevemente, possiamo dire che il processo funziona attraverso tre fasi fondamentali:

- Congelamento
- Essiccamento primario (sublimazione)
- Essiccamento secondario (desorbimento)

La rimozione dell'acqua avviene spostando il vapor d'acqua dal materiale alla superficie del condensatore, mantenuta a temperature molto basse.

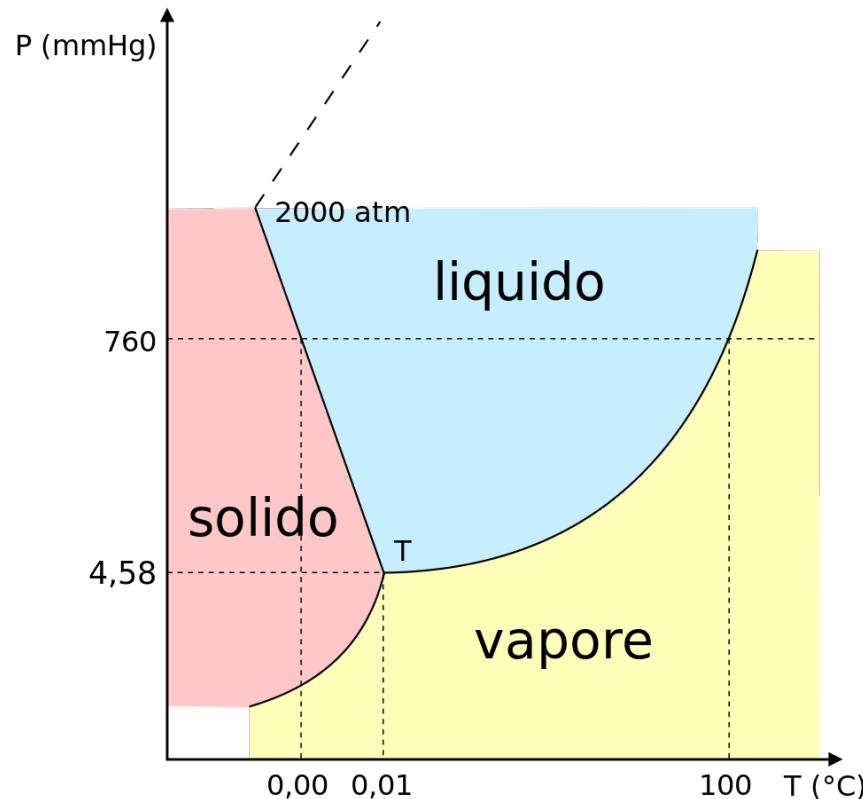
Il tutto è reso possibile da un sistema di vuoto controllato, che abbassa la pressione nella camera al di sotto del punto triplo dell'acqua.

Il principio fisico

Il punto triplo dell'acqua è l'unica condizione di temperatura e pressione ($0,01^{\circ}\text{C}$ ad una pressione di 4,58 mmHg), in cui lo stato fisico dell'acqua è in tutte e 3 le forme: solido, liquido e gassoso.

La liofilizzazione si basa proprio su questo principio: L'acqua solida può sublimare solo se la pressione e la temperatura sono mantenute al di sotto del punto triplo dell'acqua, dove non può esistere la fase liquida.

Il punto triplo dell'acqua



Fasi del processo e funzionamento

Prima sono state elencate in modo rapido quali sono le 3 fasi fondamentali della liofilizzazione, ora andremo a vedere nello specifico come vengono svolte le seguenti fasi e il loro funzionamento.

1) Congelamento

Il prodotto da liofilizzare viene portato ad una temperatura tra i -40 e i -60 °C (in alcuni casi anche a -80 °C), con lo scopo di:

- Stabilizzare la struttura interna
- Creare cristalli di ghiaccio che formeranno i canali di sublimazione
- Preparare il prodotto alla successiva rimozione dell'acqua

Inoltre, la velocità di congelamento, va ad influire sulla struttura dei cristalli di ghiaccio: se il congelamento è veloce, i cristalli saranno piccoli e la struttura fine, vantaggioso per i materiali delicati; mentre se il congelamento è lento allora i cristalli saranno più grandi e i canali più ampi, facilitando la sublimazione, ed è il più indicato per gli alimenti.

2) Essiccamiento primario (sublimazione)

Questa è la fase più critica. Il prodotto viene sottoposto ad una pressione che va dai 10 ai 100 Pa, ad una temperatura leggermente più alta a quello che è il punto di sublimazione del ghiaccio (che è comunque sotto lo 0°C, solitamente tra i -40 e i -10°C).

A questo punto avviene la sublimazione del ghiaccio, il vapore attraversa la matrice porosa lasciata dai cristalli di ghiaccio, e si dirige verso il condensatore freddo (-40/-80°C), dove viene ricongelato.

In questa tappa viene rimossa la maggior parte dell'acqua, con una percentuale che va dal 70 al 95%.

3) Essiccamento secondario (desorbimento)

Quest'ultima tappa serve a eliminare l'acqua legata chimicamente. La temperatura aumenta, rimanendo però sotto lo 0°C, in un range tra i -30 e gli 0°C, mentre la pressione si riduce ulteriormente.

Alla fine l'acqua residua raggiunge una percentuale che va dall'1 al 4%, determinando la stabilità a lungo termine del materiale; il processo di liofilizzazione termina qui.

https://www.youtube.com/watch?v=_nxnQPM9IUg

Strumenti utilizzati

Liofilizzatore industriale



Liofilizzatore da laboratorio



Il liofilizzatore

Sostanzialmente un liofilizzatore è composto da:

- Una cabina in grado di sostenere alti valori di depressione e dotata di sistemi di supporto del materiale trattato
- Un gruppo frigorifero, in grado di abbassare la temperatura dai -45 °C ai -90 °C, in funzione del modello scelto
- Una pompa da vuoto, in grado di sviluppare un vuoto pari ad almeno 0,01 mbar.

I moderni liofilizzatori, hanno numerose altre componenti, allo scopo di rendere il processo più veloce o ripetibile; essi sono:

- Vassoi riscaldabili su cui riporre i prodotti
- Elettrovalvole per il controllo del livello di vuoto a cui si desidera lavorare
- Sistemi di determinazione per il monitoraggio della fine del processo di liofilizzazione

Cedimento strutturale (collasso)

Il collasso strutturale è uno dei problemi più gravi nella liofilizzazione, accade quando la temperatura del prodotto supera la temperatura di collasso (per materiali amorfi) e la temperatura eutettica (per materiali cristallini).

Il collasso è quasi sempre irreversibile, perciò non oltrepassare la “temperatura di prodotto limite” è quindi fondamentale, altrimenti si provoca un deterioramento della struttura ed estetico, perdita di porosità, tempi di essiccamiento più lunghi e impedimento al trasporto del vapore.

Trasporto di materia

Durante la liofilizzazione avvengono due tipi di trasporto di materia:

- Trasporto interno (dentro al prodotto); si basa principalmente sulla diffusione del vapore attraverso la matrice porosa, ed è spesso la fase limitante del processo. Dipende dalla dimensione dei pori, dalla temperatura, dalla tortuosità della struttura e dalla perdita di resistenza alla sublimazione dovuta al collasso.
- Trasporto esterno (tra superficie del prodotto e condensatore); più la pressione del condensatore è bassa rispetto alla camera, più rapido sarà il trasporto del vapore. Il processo è influenzato dall'efficienza delle pompe da vuoto, dalla distanza tra prodotto e condensatore e dalla geometria della camera.

Trasporto di calore

Il trasferimento di calore è essenziale per sostenere la sublimazione, ma non deve superare la temperatura critica del prodotto; anche il trasporto di calore ha due tipi di trasporto:

- Trasporto interno; all'interno del prodotto il calore si trasferisce tramite conduzione (attraverso la matrice solida congelata) o per minima convezione (inesistente in materiali solidi). La temperatura interna deve essere mantenuta al di sotto del punto di collasso.
- Trasporto esterno; il calore arriva al prodotto tramite conduzione, convezione e radiazione, tutti e tre definiscono la velocità di sublimazione.

Vantaggi della liofilizzazione

- ❖ Massima qualità del prodotto finale
- ❖ Preserva struttura, aroma, colore e proprietà biochimiche
- ❖ Lunga conservazione a temperatura ambiente
- ❖ Riduzione del peso fino al 90%
- ❖ Reidratazione molto rapida
- ❖ Assenza quasi totale di degradazione termica

Svantaggi della liofilizzazione

- ❖ Processo molto lento (24-72 ore)
- ❖ Costi elevati (macchinari, energia, controllo)
- ❖ Richiede operatori qualificati
- ❖ Sensibile a piccoli errori di temperatura/pressione
- ❖ Non adatto a materiali non congelabili

Applicazioni principali

La liofilizzazione viene sfruttata in vari ambiti come per esempio in campo farmaceutico per vaccini, antibiotici, anticorpi monoclonali e proteine terapeutiche, ma soprattutto viene sfruttata al massimo nel campo alimentare, come il caffè solubile (il prodotto più liofilizzato), la frutta croccante, i cibi per escursionisti ed astronauti, spezie ed erbe aromatiche e infine alimenti baby-food (omogenizzati, latte in polvere,...). Prodotti liofilizzati li ritroviamo anche nel campo della biologia e della microbiologia con i batteri liofilizzati, colture, enzimi e materiale genetico; addirittura troviamo prodotti liofilizzati nel campo del restauro.

Conclusione

La liofilizzazione è uno dei processi più sofisticati presenti nell'industria alimentare, farmaceutica e biologica e il suo successo deriva dall'equilibrio tra trasporto di calore/materia, vuoto, temperatura e integrità strutturale.

Nonostante i costi e la complessità, rimane la tecnica migliore per la conservazione di prodotti termo-sensibili ad altissimo valore aggiunto, grazie alla capacità di mantenere quasi inalterate le proprietà originali.