

LA LIOFILIZZAZIONE

Lo sviluppo della liofilizzazione nel settore farmaceutico e alimentare, si deve in gran parte agli studi condotti negli anni '60.

Fra i prodotti alimentari quello che ha incontrato il maggiore successo a livello industriale è stato il caffè.

Nel 1969 esso rappresentava negli U. S .A. il 20 % del totale dei caffè istantanei consumati, valore che saliva al 28% appena l'anno dopo.

VIAGGI SPAZIALI → momento di maggiore popolarità
dei prodotti liofilizzati per:

- alto valore nutritivo
- buone caratteristiche organolettiche
- basso peso (a parità di volume)
- ottima conservabilità (a_w bassissima)

E' comunque errato definire la liofilizzazione una tecnica di disidratazione riservata ad usi speciali o destinata unicamente a prodotti di alto valore commerciale come:

- ✓ bevande nervine

- ✓ alimenti dietetici e per l'infanzia,

- ✓ particolari prodotti della pesca.

➤ La diffusione di alimenti liofilizzati su scala industriale è oggi un problema essenzialmente di mercato e richiede soluzioni che interessano l'aspetto commerciale (elevati costi di produzione).

➤ per produrre un liofilizzato proponibile sul mercato non basta possedere un liofilizzatore → *condizione necessaria ma non sufficiente.*

➤ Ogni categoria di alimenti richiede trattamenti e cicli di lavorazione specifici.

➤ Le scelte operative devono derivare da:

- conoscenza delle caratteristiche chimiche, biochimiche e fisiche dell'alimento
- sperimentazione preliminare

➤ I metodi di essiccamento tradizionali possono comportare conseguenze negative negli alimenti trattati.

Le cause possono essere:

- il calore somministrato al prodotto per far evaporare l'acqua può provocare un aumento di temperatura pericoloso per i componenti termolabili;
- le sostanze solubili tendono a migrare, insieme all'acqua, verso la superficie.



- squilibrio dei costituenti;
- formazione di crosta;
- non completa disidratazione delle zone più interne
- difficoltà in reidratazione

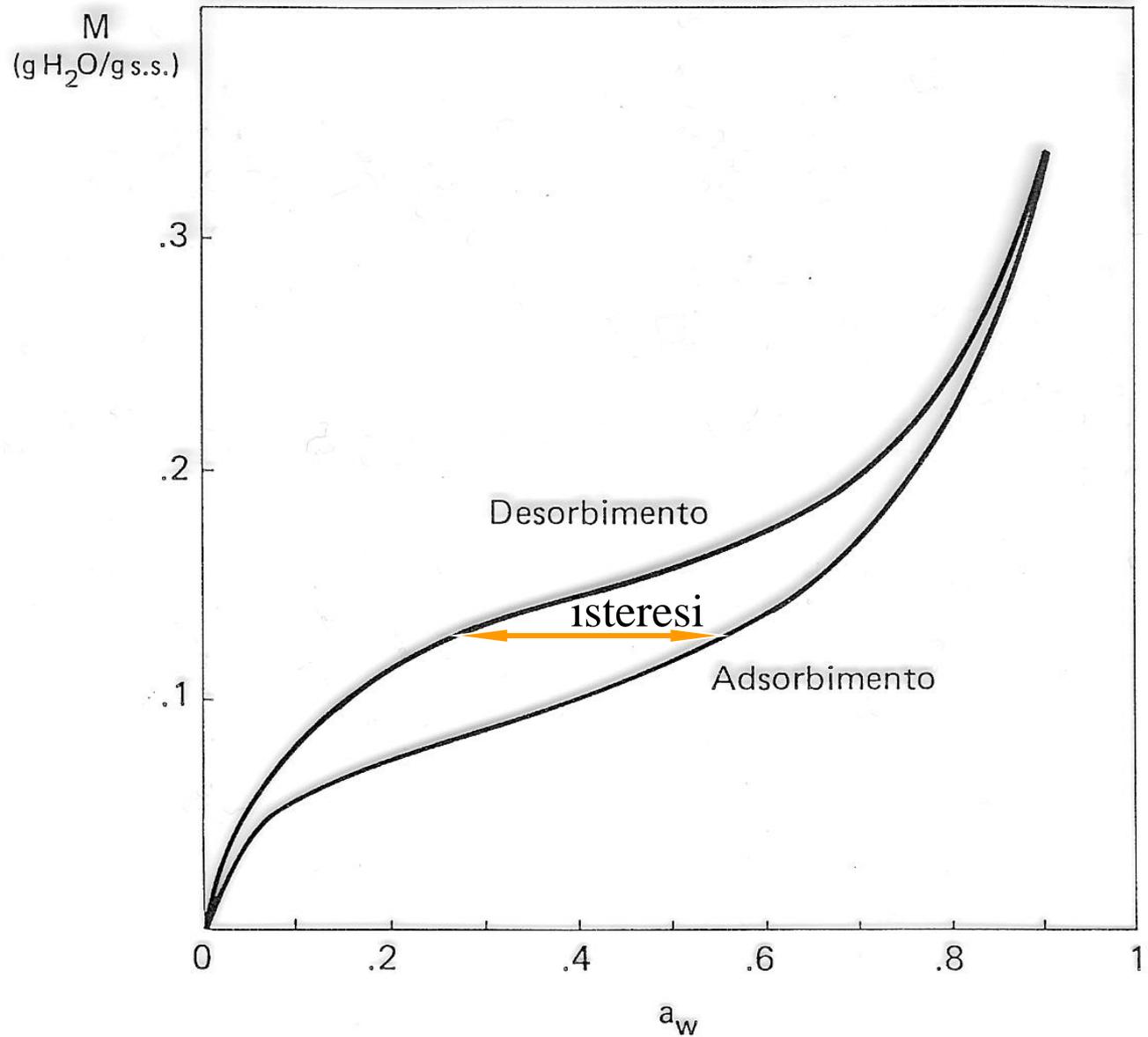


Fig. 2 - Isotherma di adsorbimento e di desorbimento (esempio).

INCONVENIENTI SUPERATI DALLA LIOFILIZZAZIONE

➤ Attraverso il passaggio diretto da solido a vapore (sublimazione dell'acqua dal materiale preventivamente congelato), la rimozione dell'acqua non comporta fenomeni di migrazione delle sostanze solubili → prodotto conserva la distribuzione originaria dei vari componenti.

➤ L'elevata porosità del liofilizzato consente un'ottima reidratabilità.

➤ Nel corso del processo la temperatura del prodotto può essere mantenuta al di sotto dei livelli considerati pericolosi.



riduzione dei fenomeni di alterazione

(denaturazione proteica, imbrunimento non enzimatico, reazioni enzimatiche, perdita di sostanze volatili)

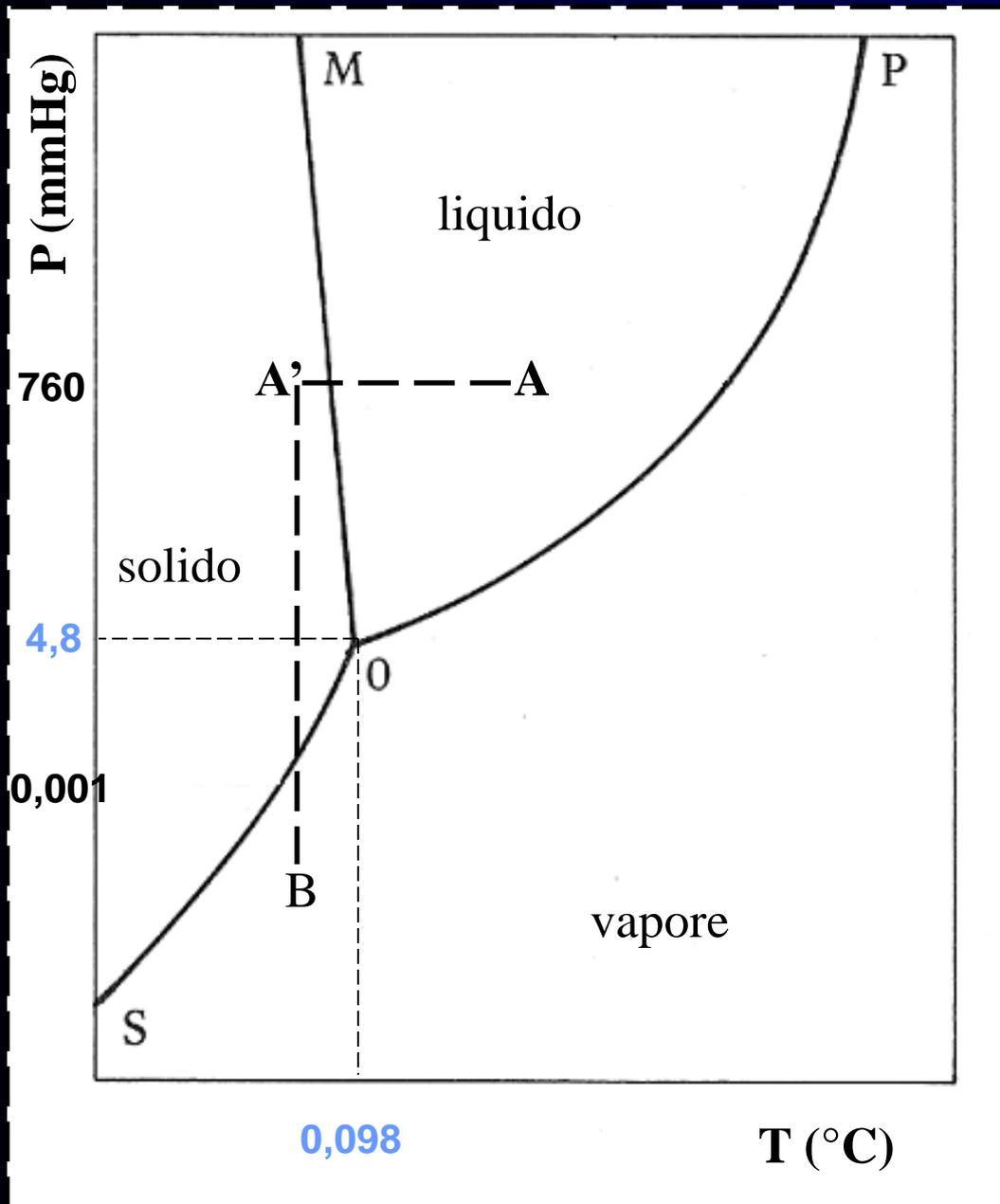
Alcuni settori non alimentari di applicazione della liofilizzazione

- *Disidratazione di prodotti di origine biologica*
- *Disidratazione di prodotti chimici termosensibili*
- *Disidratazione di rifiuti radioattivi*
- *Preparazione di catalizzatori porosi*
- *Stabilizzazione di radicali liberi.*
- *Sublimazione di solventi non acquosi*

IL CICLO DI LIOFILIZZAZIONE

Principio fisico :

Portando un sistema acquoso al di sotto del punto triplo (0,098 °C e 4,8 mmHg) la rimozione dell'acqua può avvenire soltanto per sublimazione.



1° "PERCORSO"

AA': congelamento a P atm

AB : diminuzione della P



SUBLIMAZIONE

2° “PERCORSO”

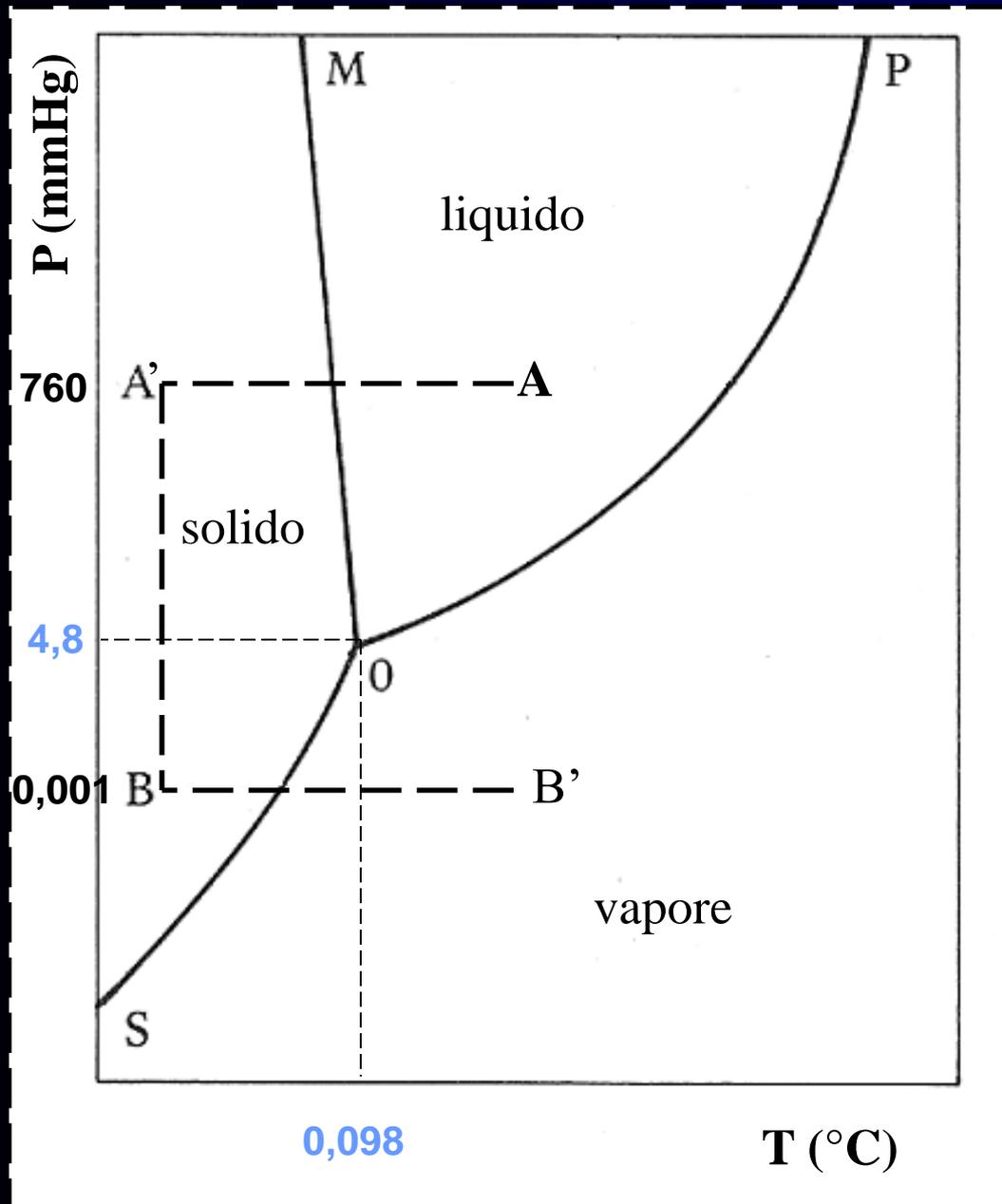
AA': congelamento a P atm

A'B: diminuzione della P

BB': aumento della T
a P costante



SUBLIMAZIONE



N.B. A prescindere dal metodo utilizzato bisogna sempre tenersi lontani dal punto triplo per evitare fenomeni di fusione.

In pratica:

sistema preventivamente congelato



portato in un ambiente a tenuta (autoclave)



adeguato sistema di aspirazione (pompa) provvede a mantenere la pressione al livello prestabilito.

Problemi pratici:

1. Somministrazione del calore di sublimazione

- *Se il calore somministrato risulta insufficiente il processo, già lento di per sé stesso, viene ad allungarsi ulteriormente;*
- *Se il calore fornito risulta eccessivo il materiale può subire fenomeni di "fusione" ($\uparrow P$);*

2. Rimozione del vapore

- *condensazione su superfici raffreddate;*
- *adsorbimento*

Le fasi di liofilizzazione

- preparazione del materiale;
- congelamento;
- disidratazione sotto vuoto nel liofilizzatore;
- introduzione di un gas inerte nell'autoclave;
- confezionamento del prodotto;
- eliminazione dell' acqua dal condensatore.

Operazioni preliminari

Per alimenti liquidi consigliabile una concentrazione per

- ridurre le spese di evaporazione
- ridurre i tempi di liofilizzazione.
- Migliorare le qualità organolettiche (aroma).

→ *tecniche di concentrazione a freddo (crioconcentrazione, processi per membrana).*

N.B: *la liofilizzazione non è un'operazione "risanante", si deve partire da materie prime sane (spesso consigliabile una pastorizzazione lampo).*

Congelamento del prodotto

Generalmente si effettua utilizzando apparecchiature indipendenti dal complesso che costituisce il liofilizzatore.

➤ Se il prodotto è un liquido

La soluzione di partenza ➡ Omogeneizzata ➡ congelata a - 40 C.

✓ Un' elevata velocità di congelamento impedisce in seguito alla cristallizzazione dell'acqua la formazione di gradienti di concentrazione *denaturazione del prodotto per separazione selettiva dei componenti.*

✓ La formazione di cristalli di piccole dimensioni comporta vantaggi per:
→ struttura finale
→ attitudine alla reidratazione
→ qualità organolettiche in generale.

La temperatura raggiunta dovrebbe risultare sufficiente a garantire la solidificazione anche delle soluzioni eutettiche a più basso punto di fusione.

Processi industriali

➤ Soluzione spruzzata su di un cilindro metallico raffreddato internamente



raschiamento dello strato congelato
(diametro di qualche millimetro)

➤ macinazione



vagliatura dei granuli



riciclo dei frammenti troppo grandi o troppo piccoli
(questi ultimi potrebbero dar luogo per fusione a fenomeni di "incollamento")

Le operazioni di

➤ granulazione



devono avvenire a temperature basse

➤ vagliatura

➤ Trasporto

Vantaggi granulazione:

➤ aumento della superficie evaporante → riduzione della durata del ciclo;

➤ distribuzione più uniforme del calore di sublimazione;

➤ struttura del prodotto finale più omogenea.

➤ Granulazione e vagliatura evitate se il liquido viene polverizzato in una camera raffreddata a - 80 C.

→ *la polvere congelata che si forma è pronta per essere sottoposta a liofilizzazione.*

→ *Il sistema è perfettamente analogo a quello utilizzato nell'essiccamento per atomizzazione (spray-drying).*

CONGELAMENTO IN LIOFILLAZATORE

Principio: l'abbassamento di temperatura si verifica in seguito ad un'evaporazione sotto vuoto



operazione si può realizzare all'interno della stessa autoclave del liofilizzatore.

3° "PERCORSO"

Aa: si abbassa la pressione

aO: diminuzione della T



ebollizione violenta

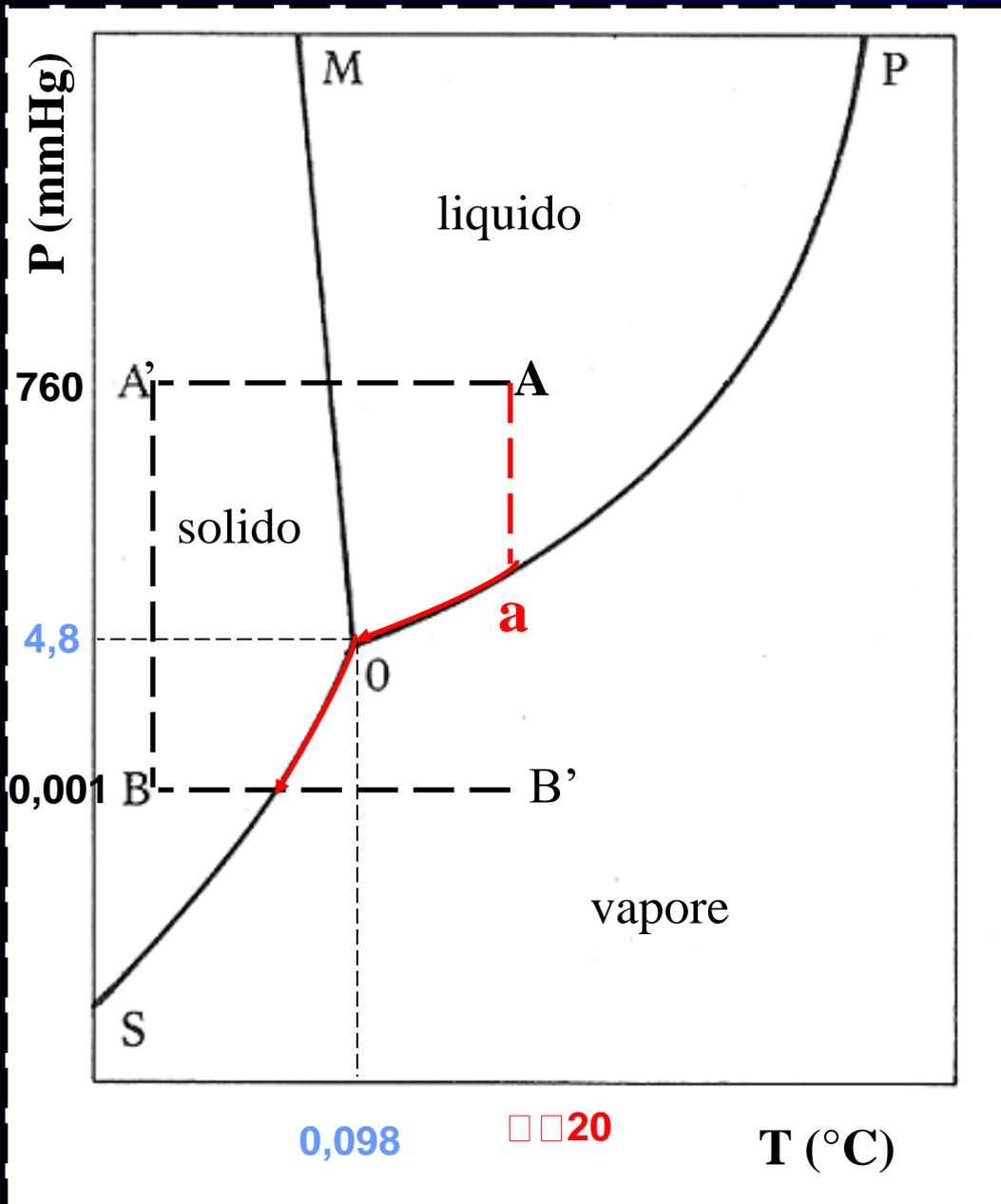


Punto triplo: coesistenza
dei tre stati fisici

Riducendo ancora la P



OS: SUBLIMAZIONE



Vantaggi

→ Ridotti costi di impianto (no congelatore).

Svantaggi

→ allungamento della durata del ciclo

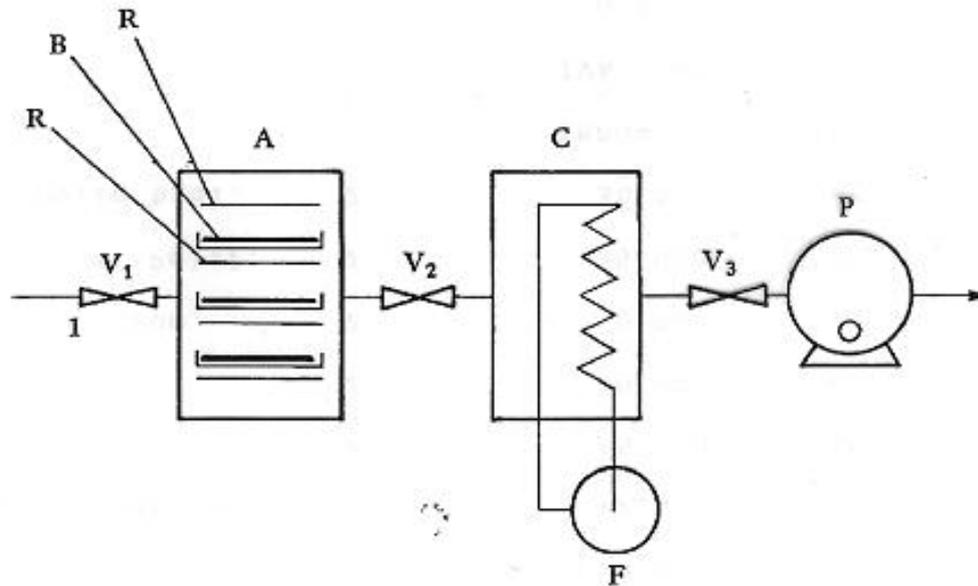
→ granulazione impossibile

→ nei materiali liquidi l'abbassamento di pressione può provocare un' ebollizione violenta

N.B. Di possibile adozione solo per alimenti solidi oppure disponendo il materiale in strati molto sottili.

Sublimazione

Per descrivere la fase di liofilizzazione vera e propria, può essere utile fare riferimento allo schema di un liofilizzatore:



A: autoclave

C: condensatore

P: pompa

V: valvole

F: gruppo frigo del condensatore

R: piastre radianti

B: prodotto

UN PROCESSO DI LIOFILIZZAZIONE CONSISTE:

- nell'inserimento delle griglie contenenti il materiale da liofilizzare nell'**autoclave A**;
- creazione vuoto spinto mediante la **pompa P**;
- leggero aumento di temperatura del prodotto congelato



in breve il vuoto provoca una prima leggera sublimazione che è sufficiente a riportare la temperatura del prodotto ai valori iniziali

- Il vapor d'acqua dell'autoclave passa nel **condensatore C**



la temperatura mediante l'apposito sistema frigorifero F è mantenuta a - 50° - 70° C (F.M.=gradiente di tensione di vapore tra liofilizzatore e condensatore)



il vapor d'acqua condensa → lavoro della pompa ridotto all'eliminazione dei soli gas incondensabili si evita l'emulsione dell'acqua con l'olio della pompa.

N.B. per favorire la sublimazione è necessario fornire una certa quantità di calore → riscaldamento mediante piastre (irraggiamento) disposte sopra e sotto i contenitori, oppure a circolazione di fluidi riscaldati esternamente.

ANDAMENTO DEL CICLO

(durata; temperatura del prodotto; pressione nell'autoclave in funzione del vapore che si sviluppa)

Condizionato da:

- *quantità di calore per unità di tempo e per unità di superficie fornita*
- *conducibilità termica e spessore del materiale in trasformazione*

N.B. La temperatura dello strato congelato deve rimanere al di sotto del punto di fusione della sostanza.

La temperatura degli strati essiccati non deve superare il limite massimo che il materiale può sopportare senza subire alterazioni.

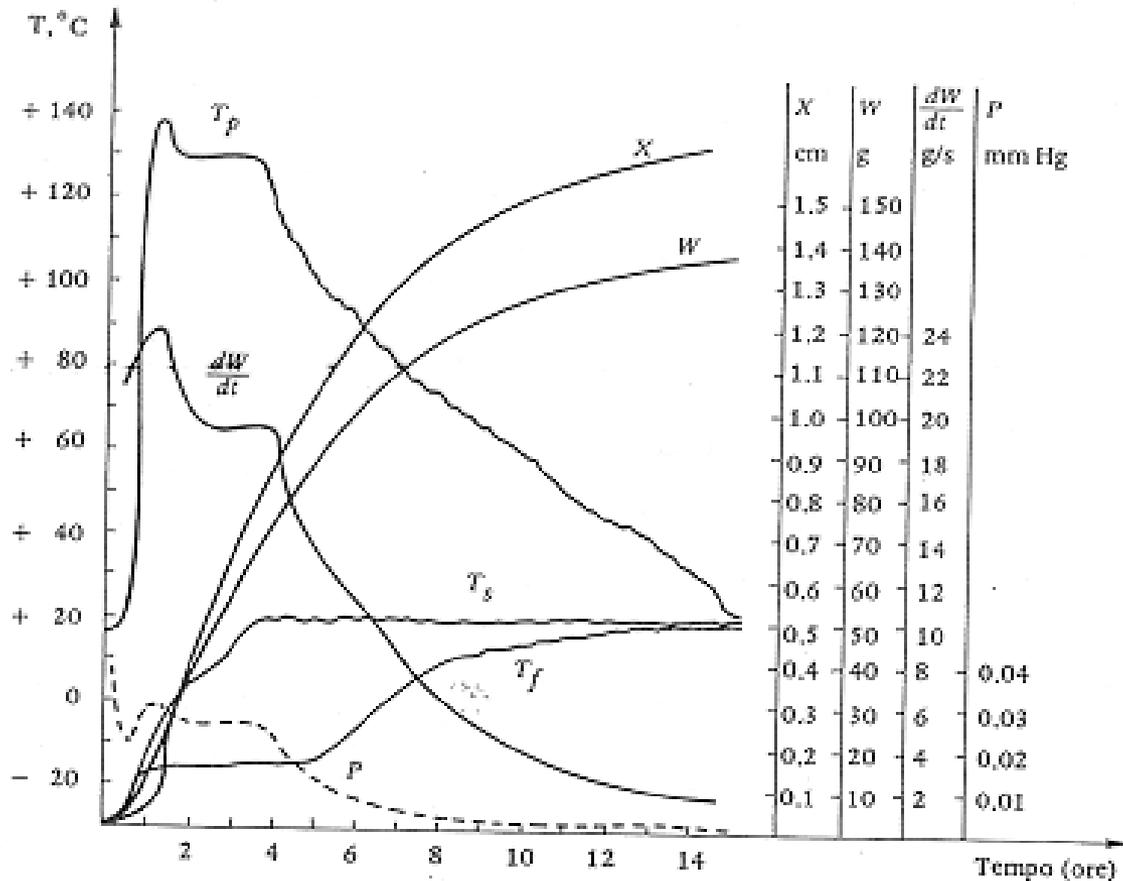


Fig. III.44 - Ciclo di liofilizzazione a temperatura superficiale costante (20°C). L'esempio si riferisce ad un campione costituito da pectina (2%) e fruttosio-glucosio 1 : 1 (13%) e acqua.

W= quantità di acqua sublimata

P= pressione registrata nell'autoclave

X= spessore strato secco

dW/dt = velocità di liofilizzazione

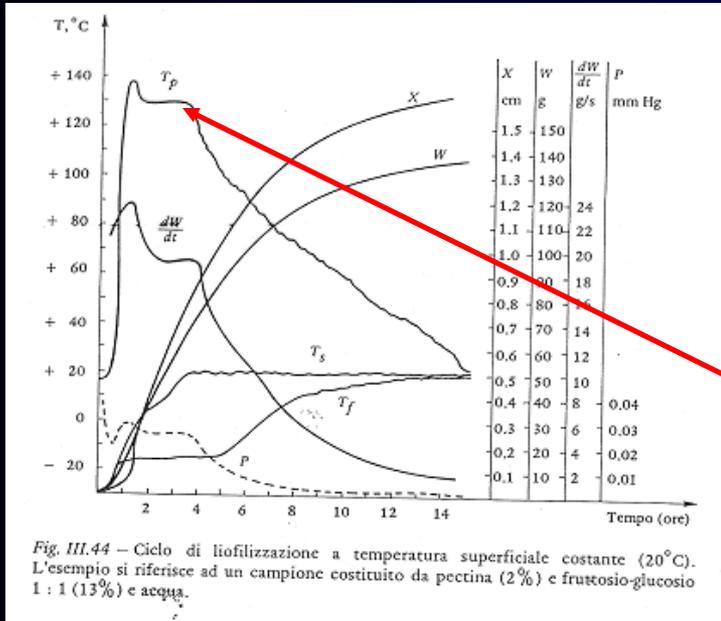
T_f = T del fronte di sublimazione
(all'interno del prodotto)

T_s = T della superficie del prodotto

T_p = T della piastra riscaldante

Nel **primo periodo** l'evaporazione interessa unicamente *il ghiaccio* cosiddetto "libero" (strato superficiale) → *assenza di resistenze*

➤ Quando iniziano a formarsi i primi strati essiccati l'allontanamento dell'acqua diviene più difficoltoso:



rallentamento del processo evaporativo



aumento della temperatura del prodotto

N.B. per evitare fenomeni di fusione o "bruciature" del prodotto è necessario diminuire la temperatura delle piastre

Nel **secondo periodo** la temperatura della superficie del prodotto rimane costante al valore massimo consentito; la temperatura del fronte di sublimazione rimane costante al suo valore di equilibrio;

➤ la temperatura della piastra decresce continuamente → *velocità di liofilizzazione diminuisce.*

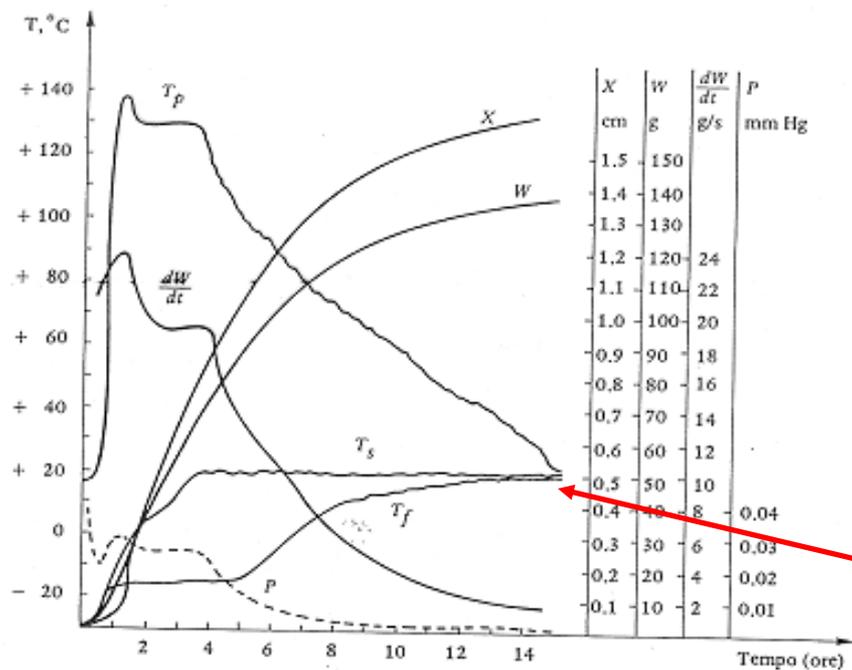


Fig. III.44 – Ciclo di liofilizzazione a temperatura superficiale costante (20°C). L'esempio si riferisce ad un campione costituito da pectina (2%) e fruttosio-glucosio 1 : 1 (13%) e acqua.

Nel terzo periodo

- tutto il ghiaccio è sublimato (acqua libera)
- nel prodotto rimane solo l'acqua legata
- le diverse temperature tendono ad eguagliarsi.



La rimozione dell'acqua legata richiede un tempo più o meno lungo dipendentemente dal livello di acqua residua desiderato

Rottura del vuoto

- Operazione attraverso la quale la pressione nell'autoclave viene riportata a quella atmosferica mediante introduzione di un gas inerte (es. azoto) perfettamente deumidificato.
- La rottura del vuoto deve essere condotta con cautela

↓
possibili ripercussioni sulle caratteristiche organolettiche del prodotto

- prodotto pronto per il confezionamento

↓
Condotta in assenza di aria

↓
per evitare fenomeni ossidativi

ELEMENTI CHE POSSONO INFLUIRE SULLA QUALITÀ DEI PRODOTTI LIOFILIZZATI

Le operazioni che particolarmente incidono sull'andamento del processo e sulle qualità dei prodotti liofilizzati sono le fasi di:

- ❖ precongeloamento
- ❖ liofilizzazione vera e propria

➤ **Nel corso del congelamento** del prodotto fenomeni di migrazione delle sostanze solubili e crioconcentrazione non soltanto possono provocare le note conseguenze sulle caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche del sistema ma possono condizionare anche l'andamento stesso del processo.

➤ Col diminuire della velocità di congelamento si produce

un aumento delle dimensioni dei cristalli di ghiaccio e quindi delle cavità che dopo sublimazione rimangono nello strato essiccato



aumento della conducibilità termica



aumento diffusività del vapore d'acqua che si libera dal fronte di sublimazione



maggiore velocità di liofilizzazione

Il congelamento molto lento tuttavia può

favorire la migrazione delle sostanze solubili verso le parti più esterne del prodotto con formazione di una pellicola superficiale ad alta concentrazione



bassa diffusività superficiale

cattiva attitudine alla reidratazione

➤ **Nel corso della sublimazione e dell'essiccamento secondario**, all'inizio del processo in teoria sarebbe possibile fornire al materiale una grande quantità di calore



l'acqua sublima da una superficie libera

In pratica però con l'aumentare del calore fornito al prodotto *aumenta la quantità di vapore che si libera dalla superficie*



se il sistema di rimozione del vapore non è adeguato (lavoro pompa insufficiente) si produce un notevole aumento della pressione nella camera di liofilizzazione



PARZIALE FUSIONE

Col procedere del ciclo:



➤ La quantità di calore somministrato al prodotto deve essere tale da evitare un surriscaldamento dello strato superficiale essiccato; per tale motivo il sistema di regolamentazione delle piastre riscaldanti deve essere programmato o regolato in modo tale da evitare che, anche soltanto per inerzia, il calore fornito al prodotto risulti eccessivo.

➤ Può accadere che anche mantenendo la superficie del prodotto entro i limiti di temperatura prefissati, la quantità di calore che giunge al fronte di sublimazione risulti eccessiva rispetto alla capacità del vapore di liberarsi con conseguente aumento di pressione all'interno del prodotto



FUSIONE

Per una reale comprensione dei complessi fenomeni che regolano e condizionano il processo di liofilizzazione

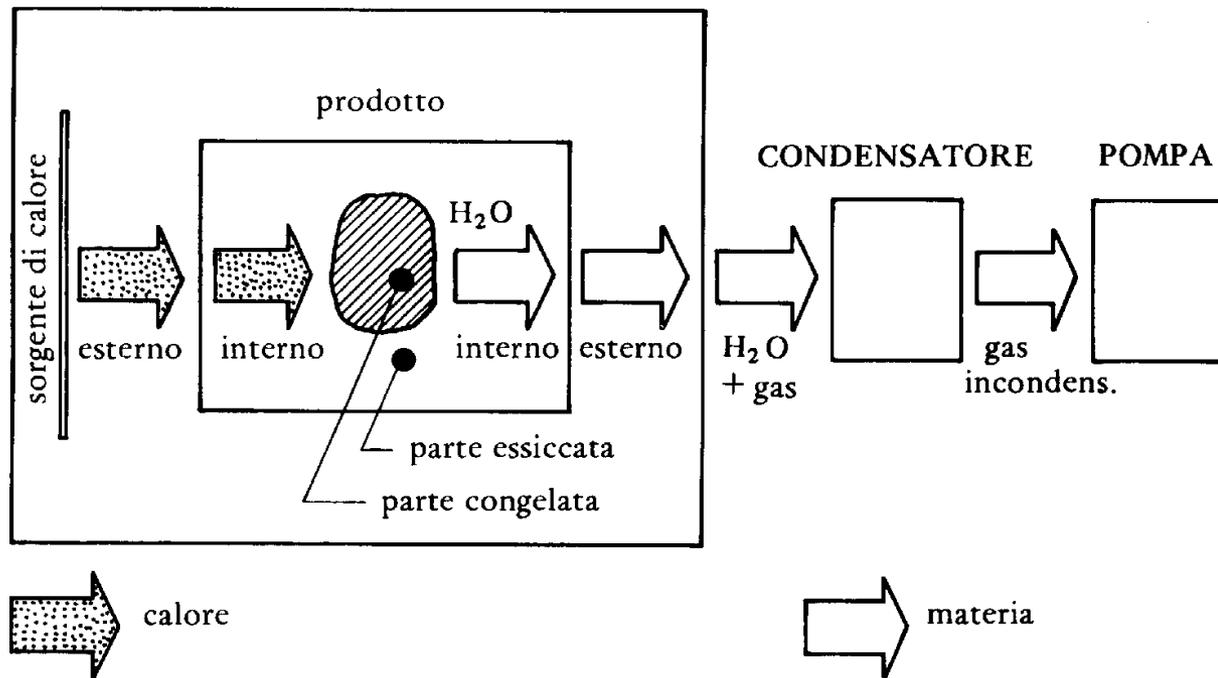


conoscenza delle leggi che regolano la trasmissione del calore e il trasporto di materia.

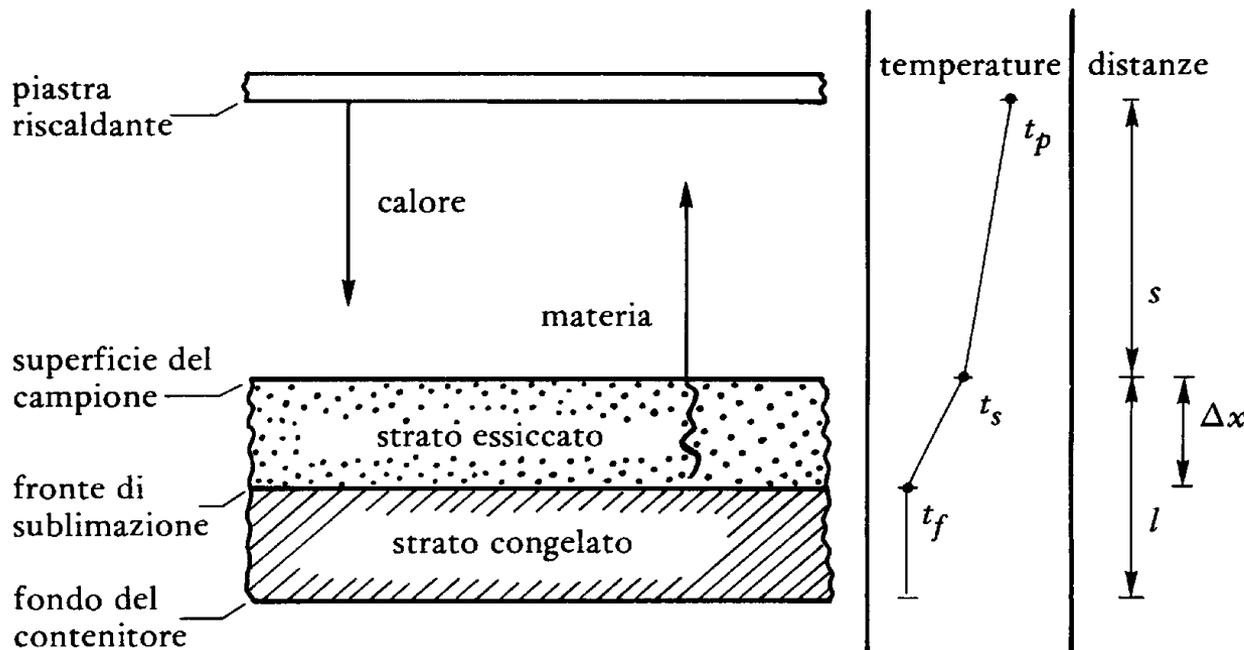
TRASPORTI DI CALORE E DI MATERIA NEL CORSO DEL PROCESSO

Determinano:

- l'andamento del processo di liofilizzazione
- velocità con cui procede la sublimazione e sua durata



Schema
esemplificativo dei
trasferimenti
coinvolti in un
processo di
liofilizzazione
standard



materiale omogeneo;
forma ben definita
($A \gg X$);
una sola piastra
riscaldante posta sopra
e // alla superficie;
pressione $< 0,1$ mmHg

I trasferimenti , interni ed esterni, di calore e di materia, seguono la legge generale:

$$\text{INTENSITA' DEL TRASFERIMENTO} = \frac{\text{FORZA MOTRICE}}{\text{RESISTENZA}}$$

FORZE MOTRICI:

Differenza di T → per calore

Differenza di P → per vapore

TRASPORTO DI MATERIA

☞ In un liofilizzatore di tipo classico, le forze motrici e la resistenza che condizionano il trasporto di materia possono essere ricondotte essenzialmente alle seguenti:

Forze motrici

- 1) Differenza di pressione parziale esistente al fronte di sublimazione (P_f) e alla superficie del prodotto (P_s);
- 2) Differenza di pressione parziale esistente alla superficie del prodotto (P_s) e alla superficie del condensatore (P_c);
- 3) Flusso del gas dovuto al sistema di pompaggio;
- 4) Trasporto per convezione naturale;
- 5) Trascinamento delle particelle di ghiaccio da parte delle correnti di gas in movimento;
- 6) Diffusione dovuta a gradienti di temperatura.

⇒ Nella maggior parte dei processi le forze motrici 3), 4) e 5) sono generalmente trascurabili.

Resistenze

- 1) Resistenza al trasporto di materia all'interfaccia di sublimazione;
- 2) Resistenza di tipo diffusivo attraverso lo strato essiccato;
- 3) Resistenza di tipo diffusivo incontrata dal flusso del vapor d'acqua a causa dei gas inerti presenti fra la superficie evaporante e il condensatore.
- 4) Resistenza al trasporto di materia all'interfaccia di condensazione.

☞ **Ammettendo che:**

- ∅ meccanismo di trasferimento predominante è di tipo diffusivo;
- ∅ fronte di sublimazione si sposta parallelamente a sé stesso;
- ∅ gas presente nell'apparecchio essenzialmente vapore d'acqua che si libera dal prodotto sottoposto a liofilizzazione

TRASPORTO DI MATERIA "ESTERNO"

$$F_e = \frac{M K_c (P_s - P_c)}{RT}$$

F_e =flusso unitario di vapore esterno: g/cm² sec.

K_c =coefficiente di trasferimento di materia: cm/sec.

M =peso molecolare del vapore: g/g mole

P_s =pressione parziale dell'acqua alla superficie del prodotto (mmHg)

P_c =pressione parziale dell'acqua alla superficie del condensatore

R =costante dei gas: mmHg cc/g mole °K

T =temperatura assoluta: °K

☞ K_c è una costante che dipende essenzialmente dalle caratteristiche meccaniche dell'apparato e dalle condizioni operative adottate dal ciclo

☞ P_s corrisponde alla pressione esistente nell'autoclave.

TRASPORTO DI MATERIA "INTERNO"

$$F_i = \frac{MD' (P_f - P_s)}{RTX}$$

F_i = flusso unitario di vapore "interno": g/cm sec

D' = diffusività, o coefficiente di trasferimento interno: cm²/sec

P_f = pressione parziale del vapor d'acqua al fronte di sublimazione

X = spessore dello strato secco esistente all'istante considerato: cm

☞ Poiché la quantità di vapore che si trasferisce dalla superficie del materiale al condensatore è la stessa che si libera dal fronte di sublimazione, le due espressioni possono essere eguagliate

$$F_i = F_e = F$$

☞ Riscrivendo opportunamente le precedenti equazioni e sommando:

$$\frac{FRT}{MKc} = (Ps - Pc) \qquad \frac{FRTX}{MD'} = (Pf - Ps)$$



$$\frac{FRT}{M} (1/Kc + X/D') = (Pf - Ps)$$



$$F = \frac{M (Pf - Pc)}{RT} \frac{D'}{D'/Kc + X}$$

☞ ammettendo che durante il processo le uniche variabili siano F ed X \rightarrow l'espressione precedente è della forma:

$$Y = \frac{a}{b + X} \quad \rightarrow \textit{iperbole equilatera}$$

$$F = \frac{\Delta P}{Re + Ri}$$

$$Ri = \frac{X}{b}$$



Permeabilità: g/mmHg cm s



Diminuisce con:

- ☞ l'aumentare della conc. dei solidi solubili
- ☞ l'aumentare della velocità di congelamento

TRASPORTO DI CALORE

- ☞ In un liofilizzazione esistono vari sistemi per la somministrazione del calore di sublimazione



(≈ 660 Kcal/kg).

- ☞ Facendo riferimento al liofilizzatore convenzionale anche per il calore possiamo distinguere un trasferimento "esterno", ed un trasferimento "interno"

TRASPORTO DI CALORE "ESTERNO"

☞ La quantità di calore trasferita dalla piastra riscaldante alla superficie del prodotto può essere valutata dalla seguente espressione:

$$q = K_g \frac{t_p - t_s}{s} + \sigma \frac{T_p^4 - T_s^4}{1/\varepsilon_p + 1/\varepsilon_s - 1}$$

q = quantità di calore trasferita: $\text{cal/cm}^2 \text{ sec}$

K_g = conducibilità del vapor d'acqua: $\text{cal/cm } ^\circ\text{C sec}$

t_p, t_s = temperatura, rispettivamente delle piastre e della superficie: $^\circ\text{C}$

s = distanza tra la piastra e la superficie: cm

σ = costante di Boltzmann: $\text{cal/cm}^2 \text{ sec } ^\circ\text{K}^4$

T_p, T_s = temperatura, rispettivamente della piastra e della superficie: $^\circ\text{K}$

$\varepsilon_p, \varepsilon_s$ = emissività della piastra e della superficie (adimensionale).

☞ Ammettendo che l'emissività della piastra sia uguale ad 1



(in genere le piastre riscaldanti sono verniciate di nero),
l'espressione diventa:

$$q = K_g \frac{(t_p - t_s)}{s} + \sigma \varepsilon_s (T_p^4 - T_s^4)$$

☞ **Alcune considerazioni**

- a) Il calore scambiato con la piastra, si trasmette essenzialmente per **conduzione** (*attraverso il vapore che si libera dal prodotto*) e per **irraggiamento**;
- b) Durante la prima fase del processo la quantità di calore scambiata diminuisce gradualmente con l'aumentare della temperatura superficiale;
- c) La quantità di calore scambiata risulta condizionata dall'emissività della superficie del materiale → prodotti tipo **amido, latte**, ecc., assorbono a parità di condizioni, una **minore quantità** di calore rispetto ad altri prodotti aventi un colore scuro, come ad esempio **succhi di frutta**.

TRASPORTO DI CALORE "INTERNO"

☞ La quantità di calore che in un certo istante, attraversando lo strato essiccato raggiunge il fronte di sublimazione, viene valutata mediante l'espressione di

Fourier



profilo della distribuzione della temperatura lineare:

$$q = K dt/dX$$

K = conducibilità termica dello strato essiccato: cal/cm sec °C.

☞ In condizioni stazionarie, l'equazione può essere integrata:

$$q = \frac{K (t_s - t_f)}{X}$$

➤ la temperatura dello strato congelato t_f è definita da:

- ❖ condizioni fisiche adottate,
- ❖ dal ciclo
- ❖ dalla natura del materiale

☞ la temperatura superficiale, t_s , non può superare il valore prefissato senza che il prodotto liofilizzato venga danneggiato



quantità di calore che può giungere al fronte di sublimazione è fortemente condizionata

☞ Ammettendo che lo strato essiccato presenti una conducibilità termica costante



iperbole equilatera



una volta che la superficie ha raggiunto la temperatura limite



la quantità di calore che può giungere alla superficie di sublimazione diminuisce all'aumentare dello spessore

☞ ammettendo trascurabile il calore sensibile rispetto al calore latente, potremo scrivere:

$$q = H_s F$$

H_s = calore latente di sublimazione: cal/g
sostituendo:

$$F = \frac{K (t_s - t_f)}{H_s} \frac{l}{X}$$

☞ Il flusso unitario di vapore, per effetto del trasferimento del calore, diminuisce con l'aumentare dello spessore, con un andamento iperbolico



risultato analogo a quanto determinato per effetto del trasferimento di materia

Considerazioni applicative

☞ All'inizio del processo (*spessore dello strato secco nullo*) in teoria si può fornire al sistema una quantità di calore infinita,



Se si vuole impedire che la temperatura superficiale superi il valore prefissato è necessario diminuire la quantità di calore fornito al sistema



il flusso unitario massimo realizzabile è quello che diminuisce al crescere dello spessore secondo la curva teorica

☞ I parametri che determinano la posizione della curva sono il gradiente termico e la conducibilità termica



Con l'aumentare del prodotto $K (t_s - t_f)$ l'iperbole si sposta in modo che in corrispondenza di un dato spessore, il flusso unitario risulta maggiore, → durata del processo è minore (*fattore limitante sia il trasferimento di calore e non quello di materia*).

☞ La scelta delle condizioni più idonee per abbreviare il processo non può prescindere dall'analisi dei due termini K e $(t_s - t_f)$

La conducibilità termica dello strato essiccato

☞ forse il parametro più importante nel condizionare l'andamento del trasferimento del calore → la velocità di essiccamento.



I prodotti liofilizzati sono in genere degli ottimi isolanti termici ed è questo uno dei motivi che rendono un processo di liofilizzazione particolarmente lungo e costoso

☞ la conducibilità termica di un determinato materiale, nel corso del processo, dipende da:

- 1) Natura del materiale;
- 2) Quantità di acqua presente nel materiale congelato;
- 3) Modalità con cui è stato eseguito il congelamento;
- 4) Flusso unitario di vapore;
- 5) Temperatura media dello strato considerato;
- 6) Pressione presente in autoclave

Il gradiente termico

☞ il gradiente termico nella maggior parte dei processi non può essere fissato arbitrariamente.



Per una data pressione realizzata nell'autoclave la temperatura del fronte di sublimazione rimane praticamente costante durante tutto l'arco del processo.

☞ La temperatura superficiale è invece un parametro fissato dall'operatore



ogni prodotto alimentare presenta una temperatura limite, al di sopra della quale, lo strato essiccato potrebbe alterarsi irreversibilmente



L'ordine di grandezza di questa temperatura per i prodotti alimentari è di **30-50°C**



margini di variabilità del termine ($t_s - t_f$) sono piuttosto ristretti

☞ a parità di altre condizioni, la temperatura del fronte di sublimazione è strettamente legata al tenore in sostanze solide solubili



il gradiente termico, per una data t_s , aumenta col diminuire della concentrazione del materiale

☞ il gradiente termico risulta condizionato da due limiti estremi:

① la temperatura del fronte di sublimazione

(quindi dello strato congelato)



dipende strettamente

➤ dal regime di pressione in autoclave;

➤ dalla resistenza al trasporto di materia presentata dallo strato secco

② la temperatura massima superficiale che lo strato secco del prodotto può sopportare senza subire denaturazioni

☞ Nel corso della liofilizzazione, una volta che la superficie abbia raggiunto la temperatura limite di lavoro, il processo deve proseguire regolando o programmando la fonte di calore

(mantenimento temperatura costante in superficie)



flusso di vapore diminuirà con l'aumentare dello spessore dello strato essiccato con un andamento di tipo iperbolico

☞ per il trasporto di massa, l'andamento del processo sarà condizionato da:

① **resistenza esercitata dallo strato essiccato al passaggio del vapore**



aumenta con il procedere della sublimazione

② **dalla forza motrice**



differenza di pressione parziale di vapore tra la superficie e il fronte di sublimazione



trasporto di massa è governato dal regime di vuoto esistente nell'autoclave

☞ **fra i processi di trasporto di calore e di materia in uno solo di essi risiede l'agente limitante**



☞ se la diffusività del vapore nello strato secco è elevata



l'andamento del processo sarà condizionato dalla temperatura limite superficiale e dalla conducibilità termica

☞ se la diffusività del vapore nello strato secco è relativamente bassa



la velocità di essiccamento risulta condizionata dal gradiente delle pressioni parziali di vapore



dal grado di vuoto realizzato in autoclave

IL CEDIMENTO STRUTTURALE

("COLLAPSE")

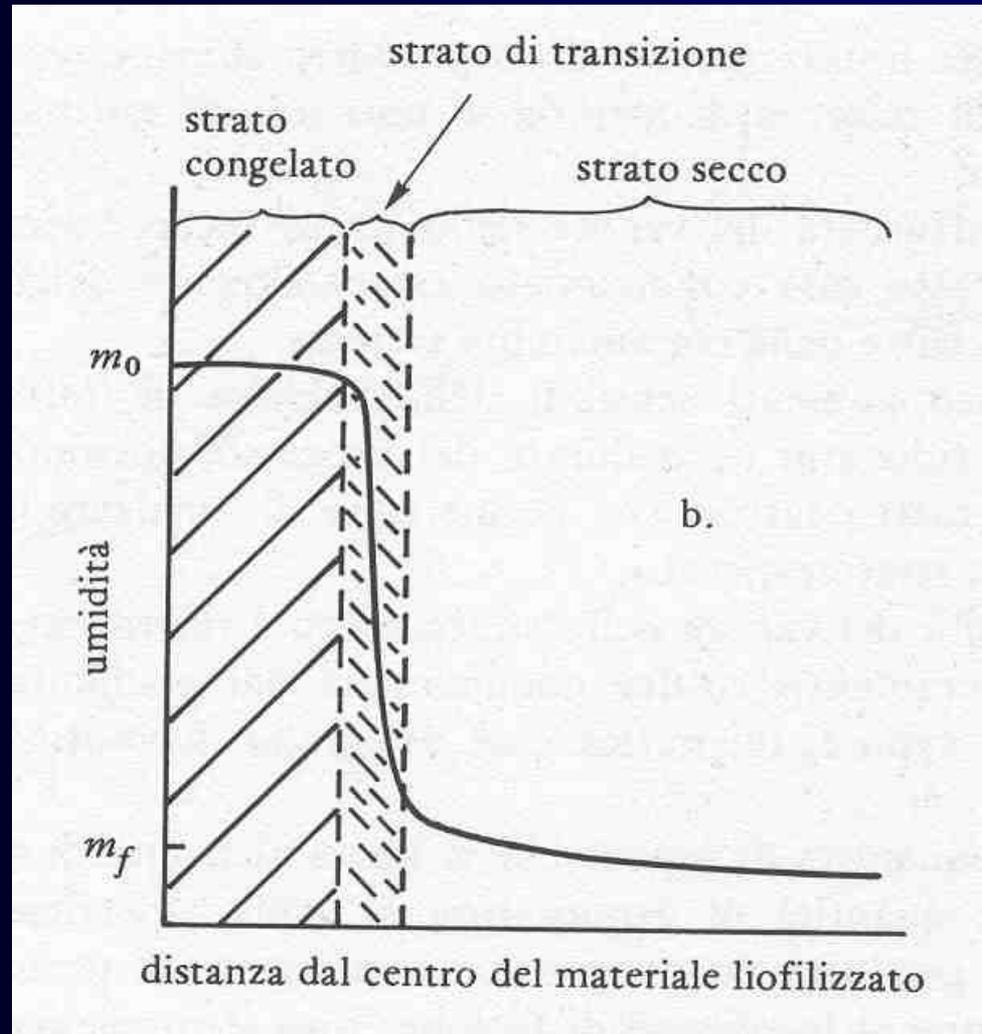
☞ In un prodotto alimentare durante la liofilizzazione si possono riconoscere tre zone distinte:

- 1) *lo strato congelato* → distribuzione dell'umidità costante e corrispondente al tenore di acqua del materiale di partenza;
- 2) *una zona di transizione* → gradiente di umidità molto accentuato;
- 3) *lo strato essiccato vero e proprio* → distribuzione dell'umidità residua uniforme

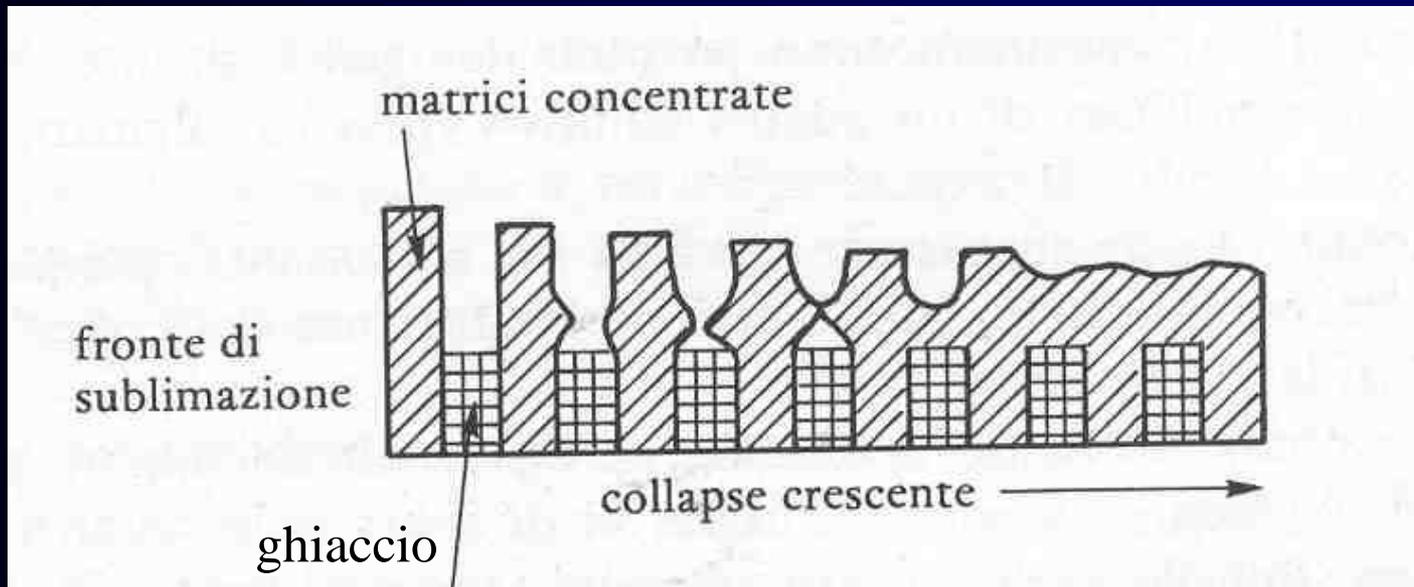


dipendente dalle condizioni di equilibrio che si stabiliscono con la pressione parziale del vapore nell'ambiente circostante

IL CEDIMENTO STRUTTURALE ("COLLAPSE")



IL CEDIMENTO STRUTTURALE ("COLLAPSE")



le distribuzioni delle temperature e dell'umidità durante la liofilizzazione non dipendono dalle sole condizioni esterne ma anche:

- dalla natura del prodotto
- dalle caratteristiche indotte dal precongelo

☞ Il vapore nel corso della liofilizzazione può allontanarsi in diversi modi



- ① attraverso i pori o canali formati in seguito alla sublimazione dei cristalli di ghiaccio
- ② attraverso micro o macro-fessure che si originano durante il congelamento per:
 - ✓ *aumento di volume del ghiaccio*
 - ✓ *tensioni dovute a gradienti termici.*

☞ I cristalli di ghiaccio si possono trovare circondati dalle sostanze disciolte



il vapore deve diffondere necessariamente attraverso uno strato costituito da sostanze solide

☞ ciò si può verificare anche in seguito ad un "cedimento" della struttura che costituisce le pareti solide, con conseguente occlusione dei pori o dei canali



"collapse"



☞ fenomeno dovuto al fatto che le pareti presentano un tenore in umidità ancora elevato (zona di transizione), tanto da poter essere assimilate a soluzioni altamente concentrate



Se la temperatura sale oltre un certo limite, la viscosità di queste vene concentrate aumenta fino a che esse si "collassano" alterando completamente la struttura del prodotto

☞ Il cedimento strutturale, detto comunemente "collapse", è stato osservato a precise temperature

SOLUTI	TEMPERATURE DI COLLAPSE (secondo vari Autori)		
	Ito (1971)	MacKenzie (1966)	Bellows (1972)
Saccarosio	- 25	32	- 22
Glucosio	- 40	- 40	- 40,5
Lattosio	- 19	- 31	- 21
Dextran	- 2	- 10	-
Succo d'arancia	-	-	- 20
NaCl	-22	-	-
Caffè	-	-	-20

☞ Ciò rende conto del perché, a parità di condizioni di temperatura e pressione, il comportamento alla liofilizzazione dei prodotti alimentari può essere anche molto diverso.

☞ Per questi inconvenienti sono possibili due generi di interventi:

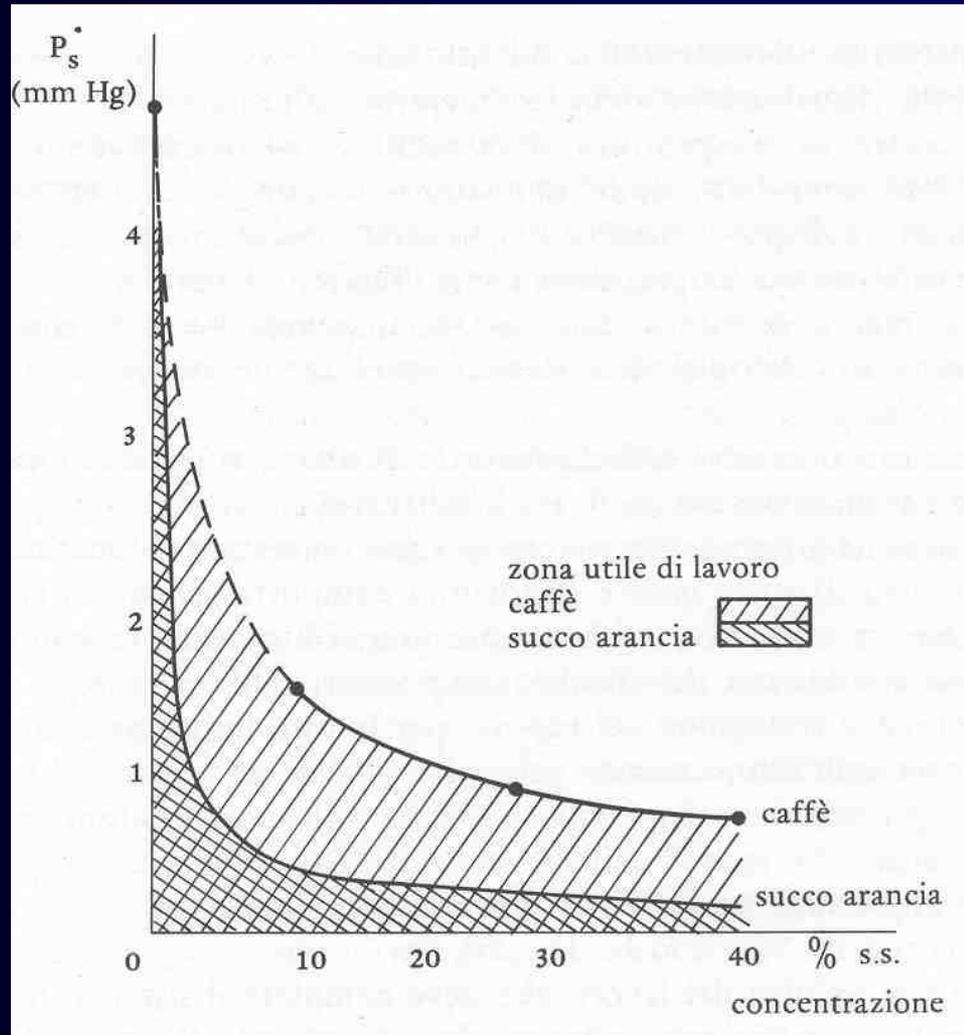
① **uso di un adatto additivo** (*pectina, alginati, carragenina, ecc.*)



L'aggiunta di un addensante permette di mantenere durante la liofilizzazione la struttura del congelato facilitando così la sublimazione

② **individuazione preventiva delle condizioni operative limite**

Individuazione preventiva delle condizioni operative limite



LE INSTALLAZIONI INDUSTRIALI E I PROCESSI NON CONVENZIONALI

☞ **L'efficienza di un impianto a carattere industriale, intesa non solo in termini economici ma anche dal punto di vista della qualità della produzione, dipende da numerose condizioni:**

- somministrazione di una adeguata quantità di calore;
- efficiente trasmissione del calore;
- efficiente trasporto di vapore;
- corretta distribuzione delle temperature all'interno del prodotto
→ *la temperatura deve risultare sufficientemente bassa per lo strato congelato, onde impedire o comunque minimizzare i fenomeni di "collapse", mentre per lo strato essiccato la temperatura non deve superare quella prefissata come "limite di lavoro";*
- adatti regimi di vuoto, tali cioè da impedire che il fattore limitante l'andamento del processo risulti essere la diffusione molecolare del vapor d'acqua;
- condizioni operative tali da favorire al massimo la ritenzione delle sostanze aromatiche nel prodotto liofilizzato;
- funzionalità adeguata nei sistemi di carico o scarico del materiale.

☞ Il rispetto di tutte queste condizioni comporta spesso un compromesso fra fattori antitetici,

➔ *scelta accurata e un dimensionamento equilibrato dei diversi componenti dell'impianto*

Sistemi di produzione del vuoto e rimozione del vapore

☞ **L'acqua costituisce il 65-90 % in peso degli alimenti**



in condizioni di vuoto subisce una espansione in volume di circa 10^7

☞ **I grandi volumi di vapore che si generano nella camera di liofilizzazione**



rimossi e condensati nella camera di condensazione.

☞ **Le superfici del condensatore dovrebbero avere la stessa area del fronte di sublimazione**



per prodotti granulati (grande superficie esterna) non sempre questa condizione può essere rispettata.

⇒ I mezzi impiegati per la rimozione degli incondensabili sono vari tipi di pompe per vuoto

⇒ Per l'intrappolamento del vapore (regolazione regime di vuoto) per gli impianti industriali il sistema più diffuso
condensatori a parete fredda

➤ camere di essiccamento e di condensazione generalmente distinte



se collocati nella stessa camera di liofilizzazione elementi freddi non devono essere investiti dalle radiazioni emesse dalle piastre riscaldanti

☞ Negli impianti discontinui le operazioni di carico e scarico del materiale implicano una serie di interventi:

- rottura del vuoto,
- scarico della condensa,
- ricostituzione dei regimi di temperatura e di vuoto



tempi morti e un notevole dispendio di energia

☞ In un ciclo discontinuo il flusso di vapore che si genera all'inizio del processo è molto intenso



col procedere della sublimazione il flusso di vapore subisce un progressivo rallentamento

☞ i sistemi di condensazione e di pompaggio devono essere dimensionati in funzione del flusso massimo di vapore



solo nelle fasi iniziali essi vengono completamente sfruttati

☞ Esempio di impianto semi-continuo

- Tunnel composto da 4 sezioni di 2 m di diametro e 7,5 m di lunghezza;
- Ogni sezione può ospitare 4 carrelli con i vassoi contenenti il prodotto precongelato
 - Piastre alimentate con vapore generato da caldaia esterna.
 - Ogni sezione è collegata a 2 condensatori
- Ogni coppia di condensatori collegata con una pompa a vuoto.



condensatori vengono inseriti alternativamente
mentre uno "lavora", l'altro può essere scaricato

I LIOFILIZZATI COMPRESSI

☞ Se la liofilizzazione viene condotta correttamente



*al momento della reidratazione i prodotti riacquistano,
colore, sapore e aroma
molto simili a quelli del prodotto di partenza.*

☞ D'altro canto, nei liofilizzati solidi è particolarmente sfavorevole il
rapporto peso/volume



non viene effettuata la riduzione in polvere come per i liquidi



COMPRESSIONE

Tecnologia

vegetali liofilizzati



riumidificazione

(per nebulizzazione fino a riportare l'umidità ad un valore di $\approx 12\%$)



compressione

(pressione tra i 15 e i 175 kg/cm²)



disidratazione

(mediante aria calda, umidità residua 2%)

⇒ *la riduzione in peso varia dal 60 al 90%,*

⇒ *la riduzione in volume può oscillare dal 75 al 94%*

CAFFÈ LIOFILIZZATO

➤ CILIEGE

➤ FERMENTAZIONE

➤ ESTRAZIONE DEI CHICCHI DI CAFFÈ (VERDI)

➤ ESSICCAMENTO DEI CHICCHI DI CAFFÈ AL SOLE
(12% DI UMIDITÀ)

➤ TOSTATURA (NEB; 2-3% DI UMIDITÀ)

➤ MACINAZIONE

➤ PREPARAZIONE DELLA BEVANDA



ESTRAZIONE DEI SOLIDI SOLUBILI
(>P >CONC.)

CAFFÈ LIOFILIZZATO

BEVANDA

CONCENTRAZIONE (ALMENO 50 %)

CONGELAMENTO

LIOFILIZZAZIONE