



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

FACOLTÀ DI INGEGNERIA  
DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA

**TESI DI LAUREA IN  
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**  
(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Processi Industriali)

**PROCESSO DI CRISTALLIZZAZIONE IN  
SUCCO DI DATTERO: ASPETTI  
GENERALI E INFLUENZA DEI  
SALI MINERALI**

*Relatore: Prof. Alberto Bertucco*

*Laureando: ELENA BARBERA*

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1 – Composizione succo di dattero</b> .....	3
1.1 GLUCOSIO.....	3
1.2 FRUTTOSIO.....	4
1.3 SACCAROSIO.....	5
1.4 IDROSSIMETILFURFURALE.....	5
<b>CAPITOLO 2 – Cristallizzazione: aspetti fondamentali</b> .....	7
2.1 SOLUBILITA’.....	7
2.2 NUCLEAZIONE.....	8
2.2.1 Nucleazione primaria.....	8
2.2.2 Nucleazione secondaria.....	10
2.3 ACCRESCIMENTO.....	10
<b>CAPITOLO 3 – Influenza degli zuccheri sulla cristallizzazione</b> ...13	
3.1 DIAGRAMMA TERNARIO GLUCOSIO-FRUTTOSIO-ACQUA.....13	
3.1.1 Previsione della precipitazione di glucosio da diagramma ternario.....15	
3.1.2 Bilancio precipitazione effettiva DLS.....16	
3.1.3 Confronto bilancio precipitazione effettiva e teorica.....18	
<b>CAPITOLO 4 – Influenza dei sali minerali disciolti sul fenomeno della cristallizzazione</b> .....19	
4.1 MISURAZIONI DSC.....20	
4.1.1 Principio di funzionamento.....20	
4.1.2 Procedimento e metodologia.....21	
4.1.2.1 Esperimenti in raffreddamento.....21	
4.1.2.2 Esperimento in condizioni isoterme.....23	
4.1.2.3 Esperimenti in riscaldamento.....24	
4.1.3 Suggerimenti per la determinazione della cinetica di cristallizzazione.....27	
<b>CAPITOLO 5 – Schema industriale per la cristallizzazione di glucosio monoidrato da DLS</b> .....29	
5.1 SCHEMA DEL PROCESSO.....29	
5.2 BILANCIO DI MATERIA.....31	
5.3 BILANCIO DI ENERGIA.....33	
5.4 CARATTERISTICHE DELLO SCAMBIATORE DI CALORE.....35	

<b>CONCLUSIONI</b> .....	37
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	39
<b>APPENDICE 1</b> .....	41

# Introduzione

Questa tesi di laurea ha come oggetto lo studio del fenomeno della cristallizzazione del glucosio nel succo di dattero DLS (Date Liquid Sugar). Tale fenomeno è stato riscontrato nel prodotto dell'azienda presso cui la tesi è stata svolta. Allo stesso tempo si è parallelamente verificato che il succo di dattero non demineralizzato (DJC- Date Juice Concentrate) non dà luogo al fenomeno in questione.

La tesi si è proposta dunque, attraverso lo studio della letteratura e avvalendosi anche di analisi sperimentali, il raggiungimento di due obiettivi.

In primo luogo si è cercato di comprendere quali siano le cause e i meccanismi che governano il fenomeno. Per fare ciò sono stati studiati i diagrammi di fase e gli equilibri solido-liquido di soluzioni acquose contenenti gli stessi zuccheri del prodotto in esame.

Il secondo obiettivo è stato di approfondire la comprensione dei fattori che determinano il diverso comportamento del DLS e del DJC nei confronti della cristallizzazione.

Infine, si è voluto realizzare uno schema per un processo di cristallizzazione e separazione dello zucchero precipitato a livello industriale, affiancato da bilanci di materia ed energia.

Il primo capitolo è introduttivo, e descrive la composizione dello zucchero liquido di dattero e le sue caratteristiche generali.

Nel secondo capitolo viene esposta per sommi capi la teoria classica della cristallizzazione, nei suoi aspetti generali e con qualche riferimento alle soluzioni zuccherine in particolare.

Il capitolo 3 tratta dell'influenza degli zuccheri presenti all'interno del succo sul fenomeno della cristallizzazione. Infatti poiché si tratta di una miscela zuccherina, bisogna considerare le reciproche interazioni. All'interno del capitolo vengono eseguiti dei bilanci di precipitato su un modello teorico, approssimando l'intero succo a una miscela ternaria di acqua più i due zuccheri principali, glucosio e fruttosio, e su un'analisi svolta direttamente su un campione di DLS, cristallizzato e separato in precipitato e surnatante, al fine di verificare l'attendibilità del modello.

Il contenuto del capitolo 4 riguarda l'influenza dei sali minerali sulla cristallizzazione. In esso vengono dapprima presentate le ipotesi teoriche di tale influenza, e in seguito viene riportato un metodo sperimentale secondo il quale potrebbe essere possibile stimare quantitativamente l'effetto esercitato dai suddetti sali tramite analisi termiche con DSC. Per varie motivazioni tale metodo non è stato portato a termine integralmente. Della parte mancante viene in ogni caso presentata una descrizione.

Infine, il quinto e ultimo capitolo riguarda lo studio di un possibile processo per la cristallizzazione del glucosio dal succo di dattero su scala industriale.

Viene presentata all'interno del capitolo la descrizione del processo seguita dai bilanci di materia ed energia. Poiché il fenomeno della cristallizzazione è estremamente complesso, e richiede la

conoscenza di un elevato numero di variabili, il processo è presentato nella sua forma più generale e ideale.

I risultati ottenuti nel lavoro sono stati limitati sia dalla complessità del fenomeno in questione, dovuta anche all'elevato numero delle variabili implicate, sia dalla scarsità di informazioni disponibili a riguardo, in quanto, essendo la produzione di zucchero un campo di forte interesse industriale, la maggior parte degli studi svolti dalle singole aziende non è disponibile. Va inoltre specificato che la composizione del succo di dattero, sia liquido che concentrato, è estremamente complessa, e quindi lo studio, svolto considerando solamente gli zuccheri e l'acqua, che ne sono i componenti principali, è basato su questa rilevante ipotesi semplificativa.

*Ringrazio l'ingegner Italo Agnolon, per avermi guidato e seguito con accogliente professionalità durante tutta l'attività di tirocinio e per essersi dimostrato caldamente disponibile per ogni necessità anche nel periodo seguente;*

*Il professor Michele Modesti per la gentile disponibilità ad utilizzare lo strumento DSC Q200 durante il periodo di analisi sperimentali, insieme a Stefano Besco che con cortesia e professionalità ha seguito tali analisi;*

*L'ingegner Tiziano Pavan, per avermi accompagnato durante tutte le prova sperimentali con partecipazione e simpatia.*

# Capitolo 1

## Composizione succo di dattero

Il succo oggetto dello studio della tesi è lo zucchero liquido di dattero, o DLS (Date Liquid Sugar). Esso ha una composizione molto simile a quella del miele; è infatti composto principalmente da zuccheri, soprattutto glucosio e fruttosio in rapporto circa 1:1 (in particolare circa il 37% di glucosio e il 35% di fruttosio) e una piccola percentuale di saccarosio, con una concentrazione totale di solidi pari a 72° Brix (un grado Brix corrisponde a 1 parte in massa di sostanza solida in 100 parti di soluzione). Il contenuto di acqua è dunque soltanto del 28% circa. In seguito a demineralizzazione la maggior parte dei polifenoli e dei sali inorganici presenti nel succo concentrato DJC (Date Juice Concentrate) sono stati sottratti, sebbene una piccola percentuale sia ancora presente. Il livello di HMF (idrossimetilfurfurale), prodotto di degradazione termica del fruttosio, rientra nella normativa fissata per il miele a 40 mg/kg. Il pH è acido, con valore compreso tra 4 e 5. Poiché i componenti principali sono i tre zuccheri sopra citati, di questi viene fornita una descrizione dettagliata.

### 1.1 Glucosio

Il glucosio è un monosaccaride aldeidico di formula chimica  $C_6H_{12}O_6$  (Fig. 1.1). Esso può presentare due forme enantiomeriche, la L e la D, che differiscono per il loro potere rotatorio levogiro o destrogiro. In natura la forma più diffusa è il D-glucosio, chiamato anche, proprio con riferimento al suo potere rotatorio, destrosio.

Il D-glucosio esiste in tre forme cristalline differenti, l' $\alpha$ -glucosio e il  $\beta$ -glucosio anidri, e l' $\alpha$ -glucosio monoidrato.

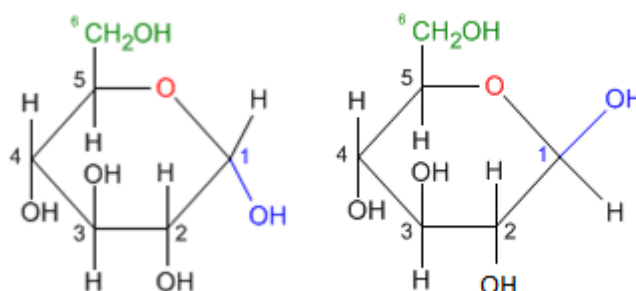
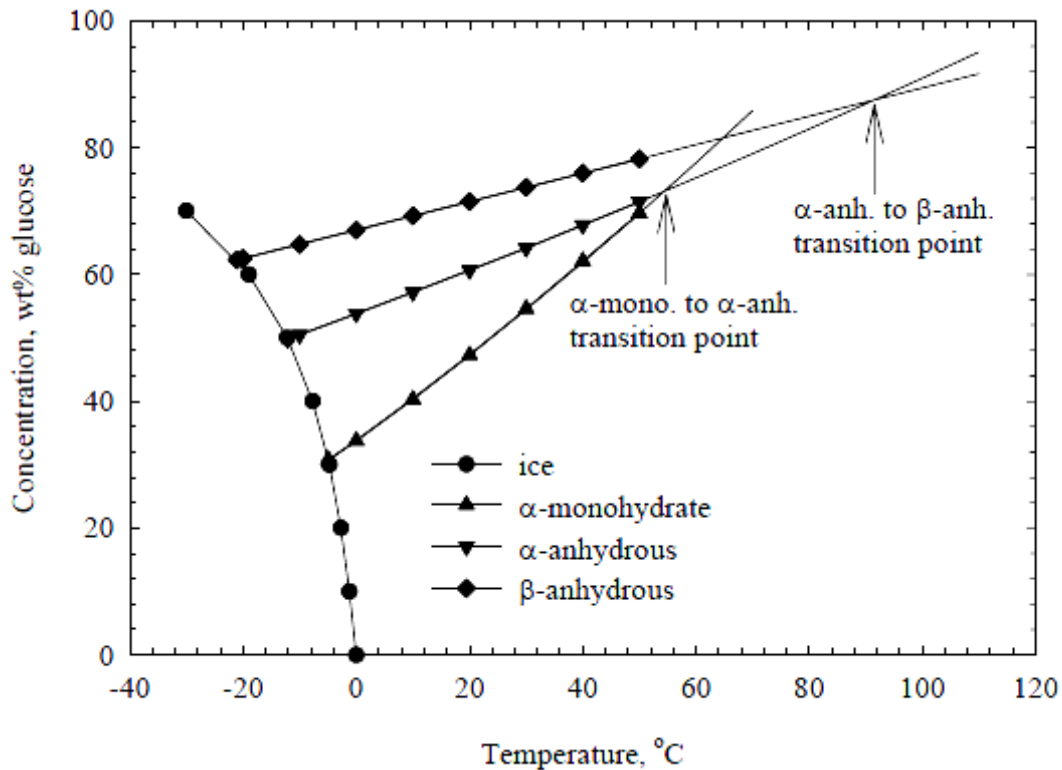


Fig 1.1 Struttura ciclica del glucosio, nella forma  $\alpha$  (a sinistra), e  $\beta$  (a destra)

Quando si trova in soluzione, il destrosio dà vita ad un equilibrio di mutarotazione tra la forma  $\alpha$  e la  $\beta$  anomeriche, forme cicliche che, come si vede in Fig. 1.1, differiscono per la collocazione del gruppo ossidrilico in posizione 1 (nel primo caso è sotto il piano della molecola, nel secondo invece è sopra), e che si convertono l'una nell'altra.

In generale in condizioni di equilibrio il rapporto  $\beta/\alpha$  vale circa 1,5, e si ritiene che questo valore non dipenda dalla temperatura e dalla concentrazione totale di glucosio (<sup>1,2</sup>).

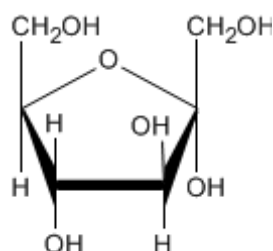
Le curve di solubilità per le varie forme cristalline sono riportate in Fig.1.2 per una soluzione acquosa di glucosio. Dal diagramma si nota chiaramente che per temperature tra i  $-5^{\circ}\text{C}$  e i  $50^{\circ}\text{C}$  cristallizza la forma  $\alpha$  monoidrata, dai  $50$  ai  $115^{\circ}\text{C}$  la forma  $\alpha$  anidra, e sopra ai  $115^{\circ}\text{C}$  la forma cristallina è invece la  $\beta$  anidra (<sup>1,2,3</sup>).



**Fig 1.2** Diagramma di fase glucosio-acqua con in evidenza i punti di transizione tra le varie forme cristalline (<sup>2</sup>).

## 1.2 Fruttosio

Il fruttosio presenta la stessa formula bruta del glucosio; i due zuccheri sono infatti composti isomeri, con una differenza nella struttura molecolare: il fruttosio si distingue dal glucosio in quanto è uno zucchero chetoso e non aldeidico (Fig. 1.3).



**Fig.1.3** Struttura ciclica del fruttosio.



In forma ciclica esso può presentare un anello pentatomico (furanoso), oppure a sei atomi (piranoso); il fruttosio ha una solubilità in acqua molto più elevata del glucosio, e questo spiega perché sia quest'ultimo il composto cristallizzante nella miscela in questione (DLS). Inoltre, anche il suo potere dolcificante è stimato essere superiore a quello degli altri due zuccheri presenti nel succo.

### 1.3 Saccarosio

Il saccarosio è un disaccaride composto dall'unione di una molecola di glucosio e una di fruttosio, in particolare dell'  $\alpha$ -D-glucosio e del  $\beta$ -D-fruttosio, con formula bruta  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (Fig. 1.4). Il legame glicosidico tra i due monosaccaridi interessa la funzione aldeidica del glucosio e quella chetosa del fruttosio, ovvero le due funzioni riducenti, pertanto il saccarosio è uno zucchero non riducente.

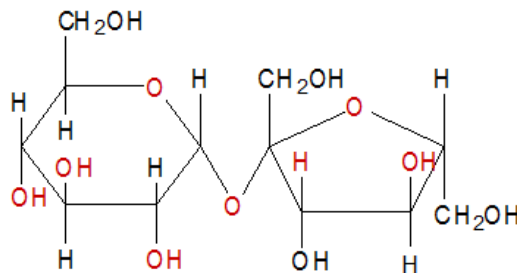


Fig.1.4 Struttura molecolare del saccarosio

La solubilità del saccarosio in acqua è maggiore di quella del glucosio ma minore di quella del fruttosio, il quale è il più igroscopico fra questi tre zuccheri.

### 1.4 Idrossimetilfurfurale (HMF)

L'HMF ( $C_6H_6O_3$ ), raffigurato in Fig. 1.5, è un prodotto di degradazione termica del fruttosio, dovuto alla disidratazione dello zucchero, la quale aumenta insieme alla temperatura e al tempo di riscaldamento. È considerato un indicatore di qualità, in quanto una concentrazione troppo elevata (>40 ppm per il miele) è indice di trattamenti termici eccessivi e deterioramento<sup>(4)</sup>.

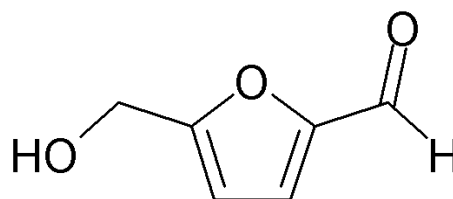


Fig.1.5 Molecola di idrossimetilfurfurale



# Capitolo 2

## Cristallizzazione: aspetti fondamentali

La cristallizzazione è un fenomeno assai complesso, di cui ancora oggi si fatica a capire appieno il meccanismo, dato l'elevato numero di variabili coinvolte. Nel caso delle soluzioni zuccherine, in particolare, vi sono evidenti difficoltà nel definire le complesse interazioni molecolari che si verificano. In ogni caso il fenomeno di cristallizzazione può essere diviso in due parti distinte: nucleazione e accrescimento. Esse verranno esaminate dettagliatamente, insieme al concetto di solubilità, il quale è alla base della comprensione del fenomeno stesso.

### 2.1 Solubilità

Per solubilità si intende la quantità massima di soluto che può essere sciolta in una certa quantità di solvente. Essa è funzione della temperatura; in particolare gli zuccheri in acqua presentano una curva di solubilità normale, ovvero crescente con la temperatura (<sup>5</sup>). Affinché si possano verificare i meccanismi di nucleazione ed accrescimento, è necessario che la soluzione sia sovrassatura. In tali condizioni si crea infatti una forza motrice che porta alla formazione di una fase cristallina.

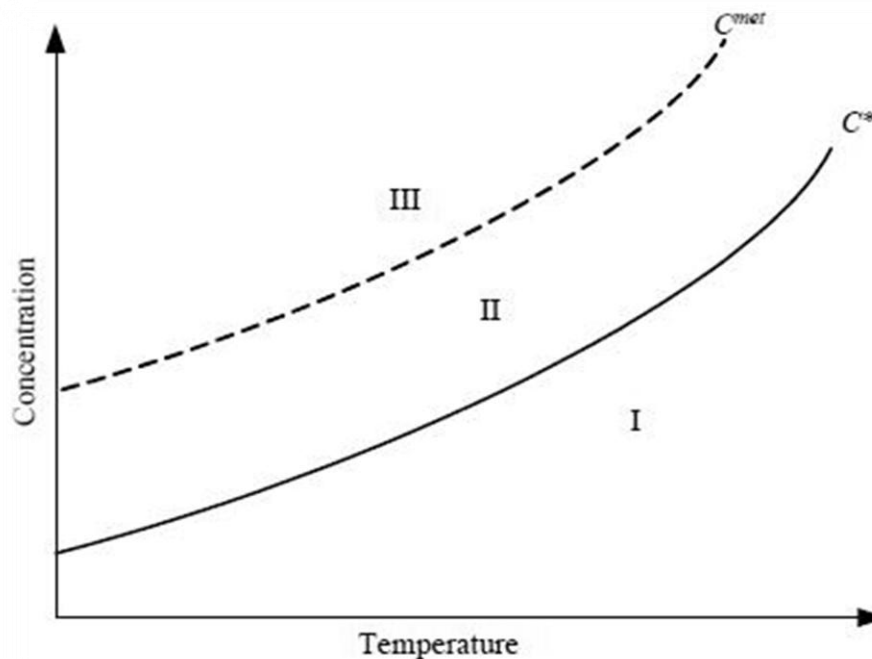


Fig 2.1 Esempio di curva di solubilità e relativo limite della zona metastabile

Tuttavia, per avere la formazione spontanea di una fase solida è necessario che la sovrassaturazione superi un valore critico. La regione delle concentrazioni comprese tra quella di saturazione e questo valore critico prende il nome di “regione di sovrassaturazione metastabile” (zona II nella Fig. 2.1); essa varia secondo alcuni parametri che la influenzano, quali temperatura, agitazione, presenza di additivi, ed è pertanto difficile attribuirle un valore assoluto <sup>(5)</sup>. Se il grado di sovrassaturazione supera il valore critico (zona III della Fig. 2.1), i nuclei si formano spontaneamente (nucleazione primaria), al di sotto di tale valore invece la nucleazione si verifica soltanto in presenza di cristalli già esistenti (nucleazione secondaria). Nella pratica industriale si opera in condizioni di metastabilità, per evitare di ottenere come prodotto una moltitudine incontrollata di grani estremamente fini, preferendo cristalli più grossi e di dimensioni controllate. Termodinamicamente, la forza motrice responsabile della cristallizzazione è la differenza di potenziale chimico tra le fasi liquida e solida, legata all'attività della soluzione:

$$\Phi = RT \ln \left( \frac{a}{a_{eq}} \right) \quad (2.1)$$

$\Phi$  rappresenta la differenza di potenziale chimico, e all'equilibrio vale zero,  $a$  e  $a_{eq}$  sono le attività della soluzione sovrassatura e di quella satura rispettivamente. Nella pratica, poiché i valori delle attività non sono semplici da ottenere, pur commettendo errori si utilizzano come indice di predizione della cristallizzazione le concentrazioni, in particolare il coefficiente di soprassaturazione  $S$ , definito come il rapporto tra la concentrazione di soluto nella soluzione soprassatura e quella nella soluzione all'equilibrio. <sup>(5)</sup>.

## 2.2 Nucleazione

La nucleazione è la formazione di una fase solida cristallina da una soluzione sovrassatura. Essa si verifica quando, a una data temperatura e concentrazione, è disponibile energia sufficiente per la formazione della fase solida. Nei prodotti alimentari contenenti molto zucchero la barriera energetica è facilmente superata, e la cristallizzazione ha luogo <sup>(5)</sup>.

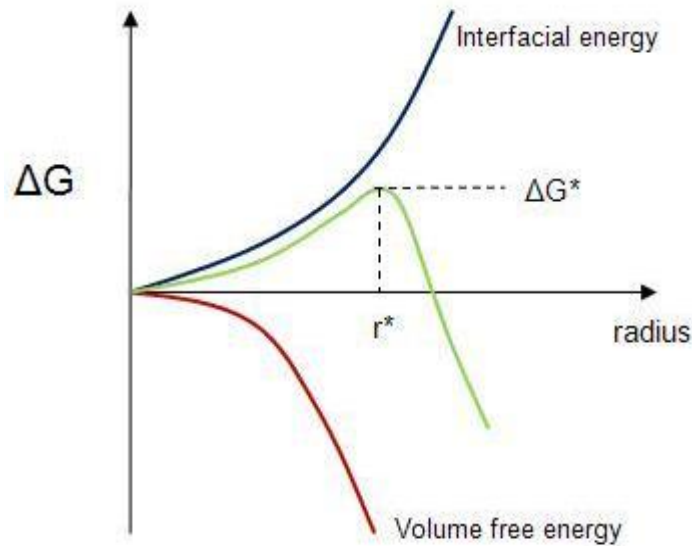
### 2.2.1 Nucleazione primaria

Secondo il modello classico, le collisioni tra molecole di soluto in una soluzione portano alla formazione di aggregati, i quali diventando sufficientemente grossi possono superare la barriera energetica e diventare nuclei stabili.

Più aumenta la concentrazione di soluto, maggiore è la probabilità che gli aggregati superino la dimensione critica per stabilizzarsi piuttosto che dissolversi nuovamente.

La barriera energetica da superare è determinata da due contributi contrapposti:

- l'energia libera associata all'aumento di superficie, positiva e proporzionale alla tensione superficiale  $\gamma$ , e al raggio del nucleo (supposto sferico) elevato al quadrato;
- l'energia libera associata all'aumento di volume, che invece è negativa e proporzionale al raggio elevato al cubo.



**Fig 2.2** Grafico che riporta la variazione di energia libera in funzione del raggio degli aggregati

La variazione globale di energia libera è pari a:

$$\Delta G = 4\pi\gamma r^2 + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v, \quad (2.2)$$

dove  $G_v$  è l'energia libera di Gibbs per unità di volume. Come si può notare dalla Fig 2.2, la variazione di energia libera presenta un massimo, in corrispondenza del raggio critico, al di sopra del quale è favorita la formazione del cristallo. In particolare i valori di  $r^*$  e  $\Delta G^*$  sono dati da:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}; \quad (2.3)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2}. \quad (2.4)$$

La velocità di nucleazione è espressa come:

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT} + \frac{\Delta G'}{kT}\right), \quad (2.5)$$

$k$  è la costante di Boltzmann,  $A$  è un fattore pre-esponenziale, e  $\Delta G'$  un fattore correttivo empirico che rende conto delle limitazioni dovute alla viscosità per soluzioni zuccherine concentrate <sup>(5)</sup>.

## 2.2.2 Nucleazione secondaria

Nel caso di meccanismo secondario, la formazione di nuovi nuclei avviene solo in presenza di cristalli già preesistenti. Questa è la situazione preferibile nella pratica industriale, in cui la soluzione viene infatti inoculata prima di entrare nel cristallizzatore. I nuovi nuclei possono formarsi per crescita di strutture dendritiche sulla superficie dei semi, e conseguente distacco.

In questo caso, l'espressione della velocità di nucleazione, intesa come numero di grani per unità di volume per unità di tempo, è:

$$B^\circ = A \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) M_T S^i, \quad (2.6)$$

dove  $E_{att}$  è l'energia di attivazione (J/mol),  $M_T$  la densità della sospensione (massa di cristalli presente nel volume di sospensione), ed  $S$  è il coefficiente di soprassaturazione, ovvero il rapporto tra la concentrazione della soluzione in esame e la concentrazione di saturazione. I parametri  $A$  e  $i$  si determinano per un particolare sistema attraverso il fitting dell'espressione (2.6) sui dati sperimentali (5).

In generale, la nucleazione è influenzata da vari parametri, tra cui temperatura, agitazione, sovrassaturazione.

## 2.3 Accrescimento

Una volta formatosi un nucleo cristallino stabile, la sua ulteriore crescita dipende dalle condizioni della soluzione. Affinché cresca, devono avvenire i seguenti processi:

- diffusione delle molecole dal bulk della soluzione all'interfaccia solida;
- mutarotazione delle molecole di zucchero verso l'appropriata forma anomica (nel caso di soluzioni zuccherine quale è quella presa in esame);
- rimozione dell'acqua di idratazione associata alla forma della molecola in soluzione;
- adsorbimento della molecola nella struttura cristallina.

Di questi passaggi, alcuni tendono ad essere cineticamente limitanti, e saranno pertanto essi a determinare il meccanismo di accrescimento. In particolare si possono avere sistemi in cui il processo limitante è la diffusione molecolare, oppure la fase di adsorbimento (5).

Sistemi del primo tipo si hanno nel caso in cui il trasporto di massa sia lento rispetto all'incorporamento sulla superficie del cristallo. La velocità di accrescimento in questo caso sarà data dall'espressione:

$$G = K_d (C_b - C_i), \quad (2.7)$$

dove  $C_b$  è la concentrazione nel bulk della soluzione, mentre  $C_i$  è quella all'interfaccia solido-liquido.  $K_d$  è il coefficiente di trasporto di massa, che dipende da fattori quali l'agitazione, la viscosità della soluzione, la diffusività delle molecole nella soluzione. Esso si può calcolare attraverso correlazioni empiriche che ne esprimono il valore in funzione del numero di Reynolds e del numero di Schmidt (<sup>5</sup>).

In sistemi in cui il trasporto di materia è sufficientemente rapido da non costituire lo stadio limitante, la velocità di accrescimento è determinata dall'adsorbimento delle molecole di soluto nel reticolo cristallino. La teoria più diffusa si basa sull'esistenza, sulla superficie del cristallo, di dislocazioni a spirale che fungono da siti di incorporamento per le unità di accrescimento che diffondono lungo la superficie. La natura rigenerativa di tali dislocazioni fa sì che esse siano fonte continua di siti di adsorbimento. La velocità di accrescimento in questo caso è espressa come:

$$G = K_G (C_b - C_s)^m . \quad (2.8)$$

$C_s$  è la concentrazione di saturazione,  $K_G$  è la costante cinetica per l'accrescimento: essa è funzione di alcuni parametri quali temperatura (secondo una legge di tipo Arrhenius), velocità di agitazione, livelli di additivi e impurità (<sup>5</sup>).

In generale, la velocità di accrescimento dipende da molti fattori, tra cui grado di sovrassaturazione, viscosità della soluzione, agitazione, densità della sospensione, presenza di impurità di vario genere.





# Capitolo 3

## Influenza degli zuccheri sulla cristallizzazione

Nella situazione reale del succo preso in esame, le condizioni di solubilità sono diverse rispetto al diagramma di fase binario di una soluzione acquosa contenente soltanto glucosio (Fig. 1.2). Per determinare qual è l'influenza che gli altri zuccheri presenti nella miscela esercitano sulla solubilità del glucosio, è stato preso in considerazione il diagramma ternario glucosio-fruttosio-acqua. Data l'irrisoria percentuale di saccarosio presente, si può ritenere la sua presenza pressoché ininfluenza, e il succo può essere approssimato ragionevolmente ad una miscela ternaria.

### 3.1 Diagramma ternario Glucosio-Fruttosio-Acqua

Come riferimento si è preso in considerazione il diagramma ternario per una temperatura pari a 30°C<sup>(6,7)</sup>, corrispondente circa alla temperatura alla quale viene tenuto a magazzino il succo di dattero preso in esame (Fig 3.1).

Il diagramma è rappresentato da un triangolo equilatero, ai vertici del quale stanno i tre componenti puri. I lati del triangolo descrivono le miscele binarie dei due rispettivi componenti. Ogni punto all'interno del triangolo rappresenta una miscela ternaria la cui composizione (in termini di frazione ponderale) si legge direttamente dal diagramma tracciando delle rette parallele ai lati.

La prima cosa da notare è la presenza di una zona, colorata in arancione nella figura, in cui la specie che cristallizza è glucosio anidro, nonostante la temperatura sia di più di 20°C inferiore rispetto a quella di transizione (circa 50°C) trovata per una soluzione pura di glucosio (vedi Fig 1.2). Questo abbassamento della temperatura di transizione in presenza di fruttosio non sorprende, in quanto tale zucchero esercita una forte attrazione sull'acqua, come confermato dalla sua elevata solubilità. Questo fatto si ripercuote su una competizione per l'acqua tra i due zuccheri, con conseguente abbassamento della temperatura di transizione tra le due forme cristalline di glucosio<sup>(7)</sup>.

Le altre zone che si possono identificare sono:

- zona gialla: glucosio monoidrato solido in equilibrio con soluzione liquida;
- zona azzurra: la due fasi solide (composte rispettivamente da glucosio monoidrato e anidro) in equilibrio con la soluzione liquida;
- zona arancione: glucosio anidro solido in equilibrio con la soluzione liquida;
- zona rossa: fruttosio anidro solido in equilibrio con la soluzione liquida;
- zona verde: due fasi solide, composte rispettivamente da fruttosio e glucosio anidro in equilibrio con la soluzione liquida.

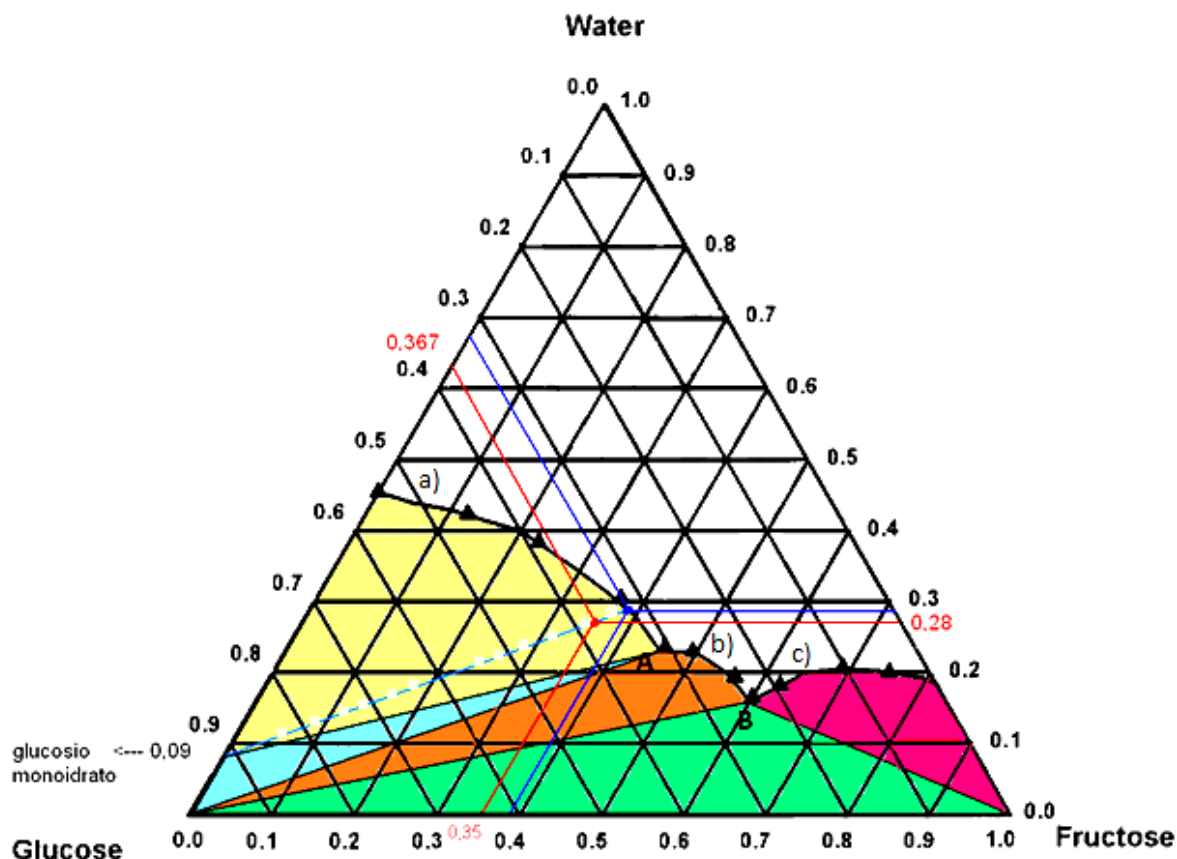


Fig 3.1 Diagramma ternario glucosio-fruttosio-acqua a 30°C (base ponderale)

Come si può notare dalla figura, la curva della solubilità presenta due cuspidi, in A e in B: esse rappresentano due punti eutettici, o invarianti. In A sono presenti glucosio anidro e monoidrato e una soluzione di composizione: 46% fruttosio, 31% glucosio, 23% acqua; in B coesistono glucosio e fruttosio anidri in equilibrio con una soluzione contenente 60% fruttosio, 23% glucosio e 17% acqua.

Per interpolazione, si è ottenuta un'equazione per ciascuno dei tre tratti della curva di solubilità, considerando la frazione di acqua come variabile dipendente ( $y$ ) in funzione della frazione di fruttosio ( $x$ ), con i seguenti risultati (si vedano le tabelle 3.1, 3.2, 3.3). Per il tratto di curva a):

$$y = 0,461 - 0,099x - 0,827x^2 \quad (3.1)$$

Tabella 3.1 Dati sulla regressione del tratto di curva a)

X	X <sup>2</sup>	Y	Ycalc	Err
0	0	0,46	0,46	-0,001
0,125	0,016	0,44	0,44	0,004
0,23	0,053	0,39	0,39	-0,005
0,375	0,141	0,31	0,31	0,002
0,46	0,212	0,24	0,24	-0,001

Per il tratto di curva b):

$$y = -0,2 + 2,07x - 2,41x^2 \quad (3.2)$$

**Tabella 3.2** Dati sulla regressione del tratto di curva b)

X	X <sup>2</sup>	Y	Ycalc	Err
0,46	0,212	0,24	0,24	0,001
0,495	0,245	0,23	0,23	-0,003
0,58	0,336	0,19	0,19	0,004
0,6	0,36	0,17	0,17	-0,003

Per il tratto di curva c)

$$y = -1,17 + 3,81x - 2,64x^2 \quad (3.3)$$

**Tabella 3.3** Dati sulla regressione del tratto di curva c)

X	X <sup>2</sup>	Y	Ycalc	Err
0,6	0,36	0,168	0,167	0,002
0,63	0,397	0,18	0,183	-0,003
0,7	0,486	0,208	0,204	0,004
0,75	0,563	0,2	0,203	-0,003
0,82	0,672	0,18	0,179	0,001

### 3.1.1 Previsione della precipitazione di glucosio da diagramma ternario

Lo studio del diagramma ternario di Fig. 3.1 è utile per fare una previsione teorica della quantità di glucosio precipitato che si dovrebbe formare a partire dalla soluzione in esame. La composizione del DLS è evidenziata in rosso in Fig 3.1. Essa è la seguente:

- Glucosio: 0,367
- Fruttosio: 0,353
- Acqua: 0,28.

La miscela in questione cade dunque all'interno della zona in cui una fase solida composta da glucosio monoidrato è in equilibrio con una soluzione liquida. La composizione della soluzione all'equilibrio è evidenziata in blu sulla medesima figura (3.1), ed è ottenuta tracciando una retta dal vertice corrispondente al glucosio monoidrato e passante per la composizione di partenza.

Più precisamente, essa può essere ottenuta sfruttando l'equazione 3.1, e impostando un bilancio che permetta di stimare anche la quantità di glucosio precipitato. Per semplificare i conti\*, nello svolgimento dei calcoli si è considerato glucosio anidro. Sulla base di 100 g di soluzione iniziale, i bilanci sono espressi come:

---

(\*) Per i bilanci con glucosio monoidrato si rimanda all'appendice 1.

$$1. G_s = 100 - x; \quad (3.4)$$

$$2. W_f = (0,353 \times 100) / G_s; \quad (3.5)$$

$$3. W_a = (0,28 \times 100) / G_s; \quad (3.6)$$

$$4. W_g = (0,367 \times 100 - x) / G_s; \quad (3.7)$$

$$5. W_a = 0,461 - 0,099 \times W_f - 0,827 \times W_f^2. \quad (3.8)$$

Esso è costituito da un sistema di cinque equazioni, in cui le incognite sono:  $G_s$ , i grammi di soluzione in seguito alla precipitazione;  $x$ , la quantità di glucosio precipitato (g/100g);  $W_f$ , la frazione ponderale di fruttosio nella soluzione finale;  $W_a$ , la frazione ponderale di acqua nella soluzione finale;  $W_g$ , la frazione ponderale di glucosio nella soluzione finale.

Il risultato di tale bilancio è mostrato in tabella 3.4.

**Tabella 3.4** Bilancio teorico della precipitazione di glucosio da diagramma ternario

	iniziale	finale
Wf: frazione ponderale fruttosio	0,353	
Wa: frazione ponderale acqua	0,280	
Wg: frazione ponderale glucosio	0,367	
Rapporto glucosio/fruttosio	1,040	
glucosio anidro precipitato (g su 100 g)	7,5	
gs: grammi soluzione post precipitazione		92,5
Wf: frazione ponderale fruttosio		0,382
Wa: frazione ponderale acqua		0,303
Wg: frazione ponderale glucosio		0,316

Pertanto la previsione teorica sulla base del diagramma di Fig 3.1 è che per ogni 100 g di soluzione iniziale, e quindi di succo, precipitino 7,5 g di glucosio, e rimangano 92,5 g di soluzione liquida di con la seguente composizione ponderale:

- Glucosio: 0,316
- Fruttosio: 0,382
- Acqua: 0,303.

In accordo con quanto è riportato in figura 3.1, la soluzione iniziale viene impoverita in glucosio e arricchita in fruttosio e acqua.

### 3.1.2 Bilancio precipitazione effettiva DLS

Per verificare la verosimiglianza e l'attendibilità dei risultati ottenuti dalla previsione teorica, in cui il succo di dattero è stato approssimato a una miscela ternaria dei due monosaccaridi in acqua, sono state esaminate le analisi svolte dal laboratorio Lecher su un campione di

precipitato e di surnatante rispettivamente, e da queste è stata determinata la quantità di glucosio effettivamente precipitata al fine di fare un confronto con il calcolo teorico. In queste analisi la determinazione degli zuccheri riducenti (glucosio + fruttosio) è stata fatta con reattivo di Fehling oppure Luff –Shoorl, quella degli zuccheri totali (glucosio+fruttosio+saccarosio) con metodo precedente previa inversione del saccarosio con HCl, mentre la determinazione del solo glucosio è stata svolta mediante titolazione iodometrica.

I dati ricavati dalle analisi, svolte diluendo sia il surnatante che il precipitato a 12° Brix, sono stati ricalcolati rispettivamente a 72° Brix e a 79° Brix, ovvero le misure rispettivamente del surnatante e del precipitato in un campione lasciato cristallizzare per un periodo di tempo molto lungo, e sono riportati in Tabella 3.5.

**Tabella 3.5** Dati analisi su precipitato e surnatante, Lecher

**Analisi lecher maggio 2011**

Da dati sperimentali ed analisi Lecher

% surnatante su totale	72,00%
%ppt su totale	28,00%

**Surnatante**

°Bx	12	72
Glucosio %	4,92	29,52
Fruttosio %	6,92	41,52
Saccarosio %	0,16	0,96
Rapporto glucosio/fruttosio	0,71	0,71
totale zuccheri %	12	72

**Precipitato**

°Bx	12	79
Glucosio %	7,68	50,56
Fruttosio %	3,67	24,16
Saccarosio %	0,15	0,99
Rapporto glucosio/fruttosio	2,09	2,09
totale zuccheri %	11,5	75,71
contenuto acqua frazione precipitata %		21

Come si vede dalla tabella, la composizione del surnatante, escludendo il saccarosio (29,8% glucosio, 41,9% fruttosio, 28,3 % acqua), è molto vicina a quella calcolata con i bilanci (31,6% glucosio, 38,2% fruttosio, 30,3% acqua). Si nota anche che nel caso del surnatante la somma totale degli zuccheri è in accordo col valore di 72°Bx, mentre si riscontra un errore di circa il 5% nell'analisi del precipitato.

Con riferimento alla tabella 3.5, poiché la massa del precipitato globale è di 28 g , si può calcolare la massa dei tre componenti nel precipitato.

Risulta:

- Massa fruttosio sul precipitato = 6,77 g
- Massa glucosio sul precipitato = 14,16 g
- Massa acqua su precipitato = 5,88 g.

Parte del glucosio totale contenuto nel precipitato è però relativa alla soluzione surnatante di cui i cristalli sono rimasti imbibiti. Poiché nel surnatante il rapporto tra glucosio e fruttosio è pari a 0,71, il peso del glucosio, considerato anche in questo caso anidro, effettivamente cristallizzato è pari a:

$$14,16 - (0,71 \times 6,77) = 9,35 \text{ g.} \quad (3.4)$$

Come verifica si effettua il calcolo dei °Bx del liquido inglobato nel precipitato. Il risultato di questo calcolo fornisce un valore di 66,31 °Bx, invece di 72°Bx come ci si aspetterebbe. Questa discrepanza è dovuta probabilmente all'errore nell'analisi del precipitato (75,71°Bx invece di 79), come si può osservare nella Tabella 3.5

### *3.1.3 Confronto bilancio precipitazione effettiva e teorica*

I risultati ottenuti teoricamente e analiticamente sono simili. Secondo il modello teorico che approssima il DLS a una miscela ternaria, a 30° C precipitano 7,5 g di glucosio, mentre dalle analisi si ricava un risultato di 9,35 g. Lo scarto tra i due valori è di poco più del 20% (se si fosse considerato glucosio monoidrato nel calcolo dei bilanci, tale errore sarebbe ridotto, vedi Appendice 1); considerando le possibili imprecisioni nelle analisi e nel calcolo per regressione da punti sperimentali della curva di solubilità nel modello teorico, tale scarto risulta accettabile, e i due valori tra loro comparabili.

# Capitolo 4

## Influenza dei sali minerali disciolti sul fenomeno della cristallizzazione

In questo capitolo si approfondisce l'effetto della presenza di impurità sulla cristallizzazione del succo di dattero. L'interesse è stato suscitato dall'osservazione del diverso comportamento manifestato dal succo di frutta concentrato e dallo zucchero liquido. Poiché la differenza di composizione relativa degli zuccheri è minima, i due prodotti sono diversi solo per la quantità di polifenoli e di sali disciolti: lo zucchero liquido presenta una concentrazione molto minore di questi componenti rispetto al succo concentrato. Siccome, a parità di composizione di zuccheri, il primo dà luogo a cristallizzazione mentre il secondo non manifesta tale fenomeno, si è ipotizzato che siano proprio i polifenoli ed i sali descritti a determinare la differenza.

In letteratura nessun riferimento è stato trovato riguardo ai polifenoli. L'attenzione è stata dunque focalizzata sull'influenza dei sali minerali, e in particolare del potassio, il catione presente in quantità maggiori secondo quanto ricavato dalle analisi.

Poco si sa sull'effetto dei sali inorganici sulla velocità di cristallizzazione del glucosio, ma è riconosciuto che essi hanno un'influenza, probabilmente non indifferente.

Studi precedenti sono stati fatti sull'effetto inibitore che suddetti sali hanno sulla cristallizzazione del saccarosio. I cationi alcalini e alcalino-terrosi sono infatti definiti "melassigeni", in quanto trattengono il saccarosio all'interno delle melasse, rallentando o addirittura annullandone la precipitazione (<sup>8</sup>).

Varie ipotesi sono state fatte sul meccanismo di inibizione della cristallizzazione, e si ritiene che esso sia una combinazione di vari effetti:

- modifica (in questo caso aumento) della solubilità dello zucchero per effetto delle impurità. Si pensa che la responsabilità di questo aumento possa essere imputata alla formazione di composti molecolari (complessi) tra lo zucchero e i sali, a maggiore solubilità. Ad esempio, nel caso del lattosio, in presenza di cloruro di calcio  $\text{CaCl}_2$ , si verifica un aumento della solubilità imputabile alla formazione di  $\alpha$ -lattosio-calcio-cloruro-eptaidrato (<sup>5</sup>).
- modifica del meccanismo di nucleazione. In particolare viene cambiato il limite della zona di sovrassaturazione metastabile, ovvero la zona in cui non c'è nucleazione spontanea, ma soltanto accrescimento di eventuali nuclei già esistenti nella soluzione (<sup>5</sup>).

- adsorbimento delle impurità sulla superficie dei cristalli e conseguente rallentamento della crescita degli stessi (<sup>5,9</sup>); questo aspetto considera l'inibizione del fenomeno della cristallizzazione dal punto di vista del blocco (o del rallentamento) della crescita dei nuclei già formati. In particolare viene quindi considerato il punto di vista cinetico del fenomeno. La teoria presa in esame è quella del CAM ( Competitive Adsorption Model ). Secondo questo modello, la crescita dei cristalli in una soluzione impura risente di una competizione tra il soluto cristallizzante e le specie estranee per i siti di adsorbimento preferenziali (<sup>9</sup>).
- modifica dei fenomeni del trasporto di massa, aumento della viscosità, e relativa riduzione della cinetica della cristallizzazione (<sup>5</sup>).

I primi due effetti sono relativi all'influenza delle impurità sul meccanismo di nucleazione, gli ultimi due al meccanismo di accrescimento.

## 4.1 Misurazioni DSC

Per fare una stima quantitativa dell'effetto che i sali minerali esercitano sulla cristallizzazione nel succo di dattero, sono state eseguite delle misurazioni in calorimetria differenziale a scansione, DSC (Differential Scanning Calorimetry).

### 4.1.1 Principio di funzionamento

La DSC è una tecnica usata principalmente per studiare i fenomeni di transizione di fase di varie sostanze. In un calorimetro differenziale a scansione si fornisce o sottrae in modo controllato una certa quantità di calore al campione, contenuto in una cella di alluminio, e ad un riferimento, costituito dalla medesima cella vuota, e si misura la temperatura di entrambi. Il flusso termico sul campione e sul riferimento è regolato in modo tale che le due temperature siano le stesse.

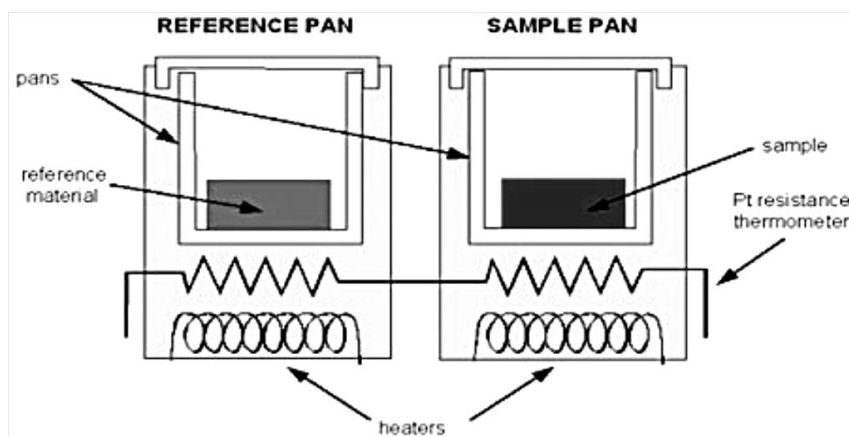


Figura 4.1 Schematizzazione di un DSC



Lo strumento misura dunque la potenza termica che deve essere fornita o sottratta al campione per mantenere le condizioni stabilite. Pertanto la variazione di entalpia dovuta al fenomeno della cristallizzazione, esotermico, o della fusione, endotermico, determina un picco sul diagramma che riporta la differenza di flusso termico sulla temperatura (<sup>10</sup>). Si possono anche eseguire analisi in condizioni isoterme: in tal caso viene registrata la differenza di flusso termico in funzione del tempo a temperatura costante.

#### *4.1.2 Procedimento e metodologia*

Per determinare l'influenza dei sali minerali sulla cristallizzazione del glucosio monoidrato, si è deciso inizialmente di eseguire delle analisi in raffreddamento su una soluzione acquosa contenente solamente gli zuccheri, con composizione pari a quella del succo, e su una contenente anche i sali. L'aspettativa era di ottenere due termogrammi caratterizzati ciascuno da un picco di cristallizzazione, il raffronto tra i quali avrebbe potuto fornire indicazioni sull'effetto inibitorio delle ceneri inorganiche sulla precipitazione dello zucchero. In realtà non sono stati evidenziati picchi. Si è quindi proceduto con un'analisi in condizioni isoterme direttamente sul succo, per rilevare il picco di cristallizzazione, e la sua entità, in funzione del tempo a temperatura costante. Dal momento che anche tale prova non ha fornito informazioni utili, si è deciso di adattare al succo di dattero DLS lo stesso procedimento che Venir, Spaziani e Maltini (<sup>11</sup>) hanno utilizzato per la determinazione della cristallizzazione nel miele, ampliandolo anche al caso in cui siano presenti i sali inorganici, sempre con lo scopo di eseguire un confronto tra i due termogrammi. Per varie motivazioni non è stato possibile completare l'esecuzione delle prove sperimentali, ma è in ogni caso presentata una discussione di quelle eseguite e una descrizione di come esse potrebbero essere portate a termine.

##### 4.1.2.1 Esperimenti in raffreddamento

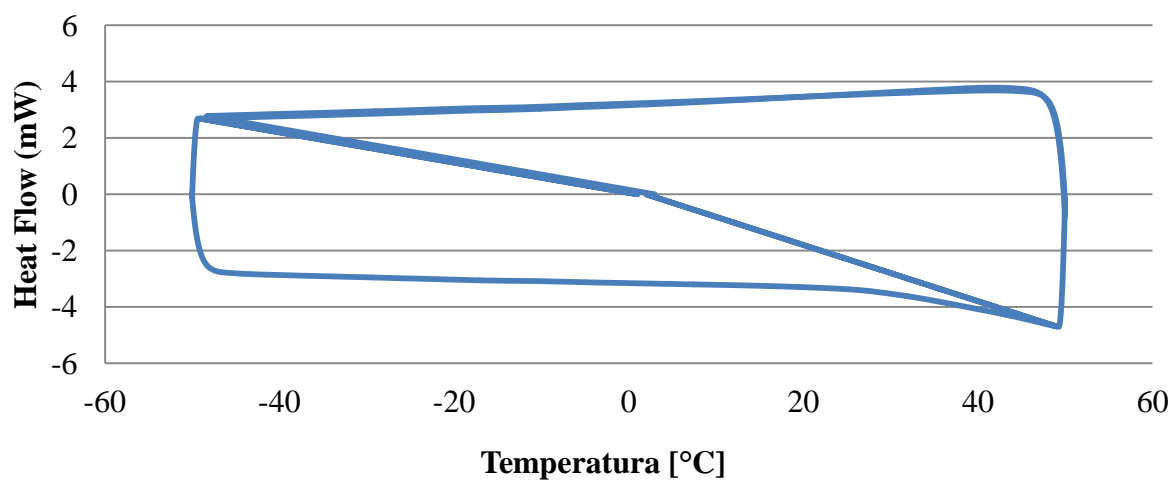
Come precedentemente enunciato, le prime prove sono state eseguite sottoponendo la soluzione campione (senza aggiunta dei sali) ad un graduale raffreddamento al fine di ottenere un picco di cristallizzazione. La composizione della soluzione esaminata è la seguente:

- 5,7 g di acqua
- 7,4 g di glucosio
- 7,01 g di fruttosio.

Lo strumento (DSC Q200 V24.9 Build 121) è stato caricato con 21,1 mg di soluzione, la quale è stata sottoposta al seguente ciclo di scansione:

- Equilibrio a 50°C;
- Rampa a 5°C/min fino a -50°C;
- Isoterma per 5 min;
- Rampa a 5°C/min fino a 50°C;
- Isoterma per 5 min;
- Rampa a 5°C/min fino a -50°C.

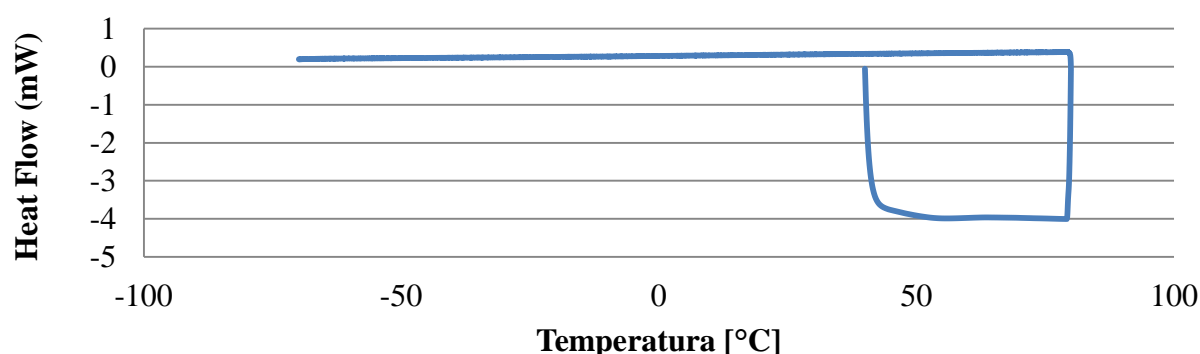
Il risultato dell'analisi è riportato in figura 4.2.



**Fig.4.2** Risultato della prima analisi in raffreddamento svolta su soluzione di composizione zuccherina pari a quella del succo

Come si può notare dalla figura 4.2, non risulta evidente alcun picco di cristallizzazione. Supponendo che ciò fosse dovuto ad una velocità di raffreddamento eccessiva, tale da non lasciare sufficiente tempo alla soluzione di cristallizzare, si è ripetuta l'analisi riducendo di dieci volte tale velocità; in questo caso però, poiché anche il tempo necessario per l'analisi aumenta proporzionalmente, si è effettuato solo un raffreddamento, da 80°C a -80°C, con velocità di raffreddamento pari dunque a 0,5°C/min. Il risultato è riportato in figura 4.3.

Nemmeno in questo caso è stato rilevato alcun picco. Ipotizzando che la velocità di raffreddamento fosse ancora troppo elevata, si è deciso di svolgere un'analisi in condizioni isoterme direttamente su un campione di DLS, inoculato con una piccola percentuale di glucosio.



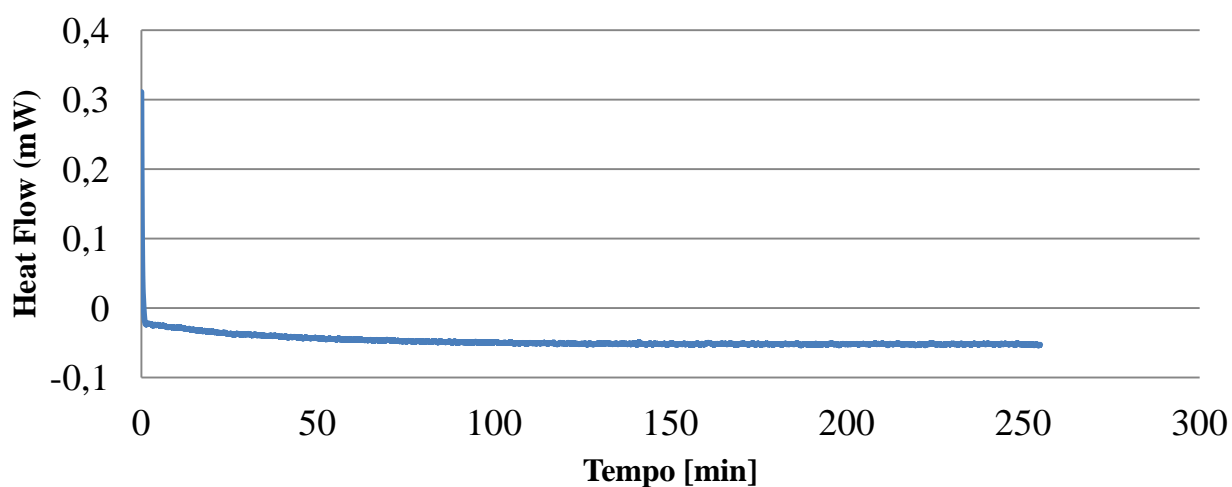
**Fig.4.3** Risultato della seconda analisi in raffreddamento svolta sulla medesima soluzione della prova precedente

#### 4.1.2.2 Esperimento in condizioni isoterme

Poiché le analisi in raffreddamento non hanno prodotto alcun risultato, si è deciso di eseguire una prova isoterma alla temperatura di 14°C per un tempo di 255 minuti. Molti studi svolti sul miele hanno infatti avvalorato l'ipotesi che tale temperatura sia quella di massima cristallizzazione, in quanto un suo ulteriore abbassamento, sebbene comporti diminuzione della solubilità dello zucchero, implica un aumento della viscosità, con conseguente limitazione al trasporto di massa, tale da diventare il fattore limitante<sup>(11,12)</sup>.

L'analisi è stata svolta su un campione di DLS proveniente dall'azienda, inoculato con una piccola percentuale di cristalli di glucosio allo scopo di favorire la cristallizzazione. La quantità di campione caricata è pari a 33,5 mg. Il risultato della scansione è mostrato in figura 4.4.

#### **Prova succo + Glucosio Isoterma**



**Fig 4.4** Risultato dell'analisi isoterma svolta su un campione di succo alla temperatura di 14°C

Contrariamente alle aspettative, neppure tale analisi riporta un picco di cristallizzazione, rendendo vana la successiva scansione del medesimo succo con aggiunta di sali. Tuttavia, la prova è indicativa del fatto che i tempi necessari per consentire l'avvenimento del fenomeno sono superiori a 255 minuti. Per ottenere un risultato si potrebbe ripetere l'analisi per un tempo maggiore, fino ad avvenuta cristallizzazione. Tuttavia, poiché il tempo necessario è eccessivo e difficile da quantificare con precisione, e la disponibilità dello strumento DSC Q200 V24.9 Build 121 era limitata, si è deciso di proseguire la ricerca con un metodo alternativo ed opposto, che viene descritto nel paragrafo seguente.

#### 4.1.2.3 Esperimenti in riscaldamento

A causa dell'inconcludenza delle prove precedentemente descritte, si è deciso di seguire un nuovo metodo, prendendo come riferimento la pubblicazione di Venir *et al.*<sup>(11)</sup> riguardante la stima della cristallizzazione nel miele tramite calorimetria differenziale a scansione. Tale metodo prevede in primo luogo di analizzare in riscaldamento cristalli di glucosio monoidrato puri al fine di ricavare l'entalpia unitaria di fusione; in un secondo momento si effettua una scansione di un campione di succo cristallizzato, il quale presenterà un picco di fusione la cui entità dipende dalla percentuale di precipitato: il rapporto di tale picco con l'entalpia unitaria ricavata precedentemente fornisce la quantità di zucchero cristallizzato (in g/100g<sub>succo</sub>). Se la stessa prova viene ripetuta per un campione del medesimo succo in cui è stata disciolta una percentuale pari circa al 3% di sali minerali, ovvero la quantità contenuta in un succo concentrato DJC, da un confronto dei due risultati ottenuti è possibile stimare l'effetto che tali sali esercitano sul fenomeno in questione. Si considera dunque l'entalpia di fusione come espressione della cristallizzazione.

In figura 4.5 sono presentati i risultati delle analisi svolte su due cristalli di glucosio monoidrato estratti dal succo, la prima in flusso di elio, l'altra in flusso di azoto, per vedere se data la diversa conducibilità termica dei due inerti vi sono differenze. I campioni sono stati sottoposti alla seguente scansione:

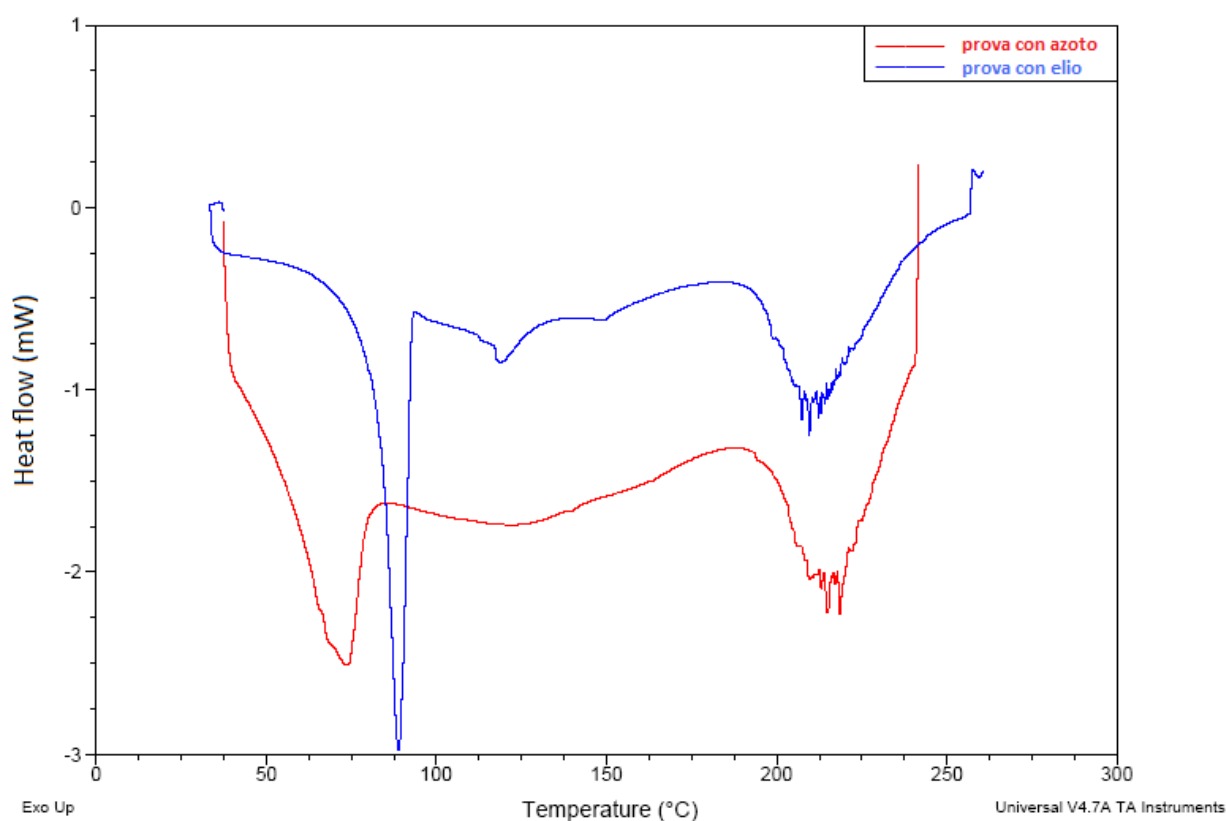
- Equilibrio a 41°C;
- Isoterma per 2 min;
- Rampa a 5°C/min fino a 260°C;
- Isoterma per 2 minuti.

Lo strumento utilizzato per tali analisi è un DSC Q10P V7.3 Build 249, la cui sensibilità è pari a 1 µW. Il riferimento è costituito da una cella di alluminio uguale a quella contenente il campione, ma vuota. La cella porta campione non è chiusa ermeticamente.

Come si può notare dalla figura 4.5, i grafici presentano ciascuno due picchi endotermici: il primo corrisponde alla perdita di acqua (il cristallo è infatti monoidrato), mentre il secondo è relativo all'effettiva fusione del cristallo (<sup>11</sup>).

I risultati ottenuti per il campione analizzato in flusso d'elio sono in disaccordo con quanto appurato da Venir *et al.* per quanto riguarda le temperature a cui si verificano i picchi: essi infatti ottengono il primo a una temperatura compresa tra i 60 e gli 80°C, e il secondo all'incirca a 160°C, mentre il termogramma di Fig 4.5 mostra i due picchi alle temperature di 90°C e 210°C rispettivamente. Il campione analizzato in flusso d'azoto mostra invece concordanza nella temperatura del primo picco, mentre il secondo rimane alla medesima temperatura. Questo effetto va attribuito alle diverse caratteristiche di trasporto di calore dell'elio e dell'azoto. Si noti che quest'ultimo gas è quello utilizzato nel testo citato.

In entrambi i casi il valore dell'entalpia di fusione unitaria, calcolato tramite integrazione dei due picchi endotermici e loro successiva somma, è sufficientemente in accordo coi risultati presentati nella pubblicazione presa a riferimento.



**Fig. 4.5** Termogramma relativo alla scansione di cristalli estratti dal succo, in flusso di elio (blu) e di azoto (rosso)

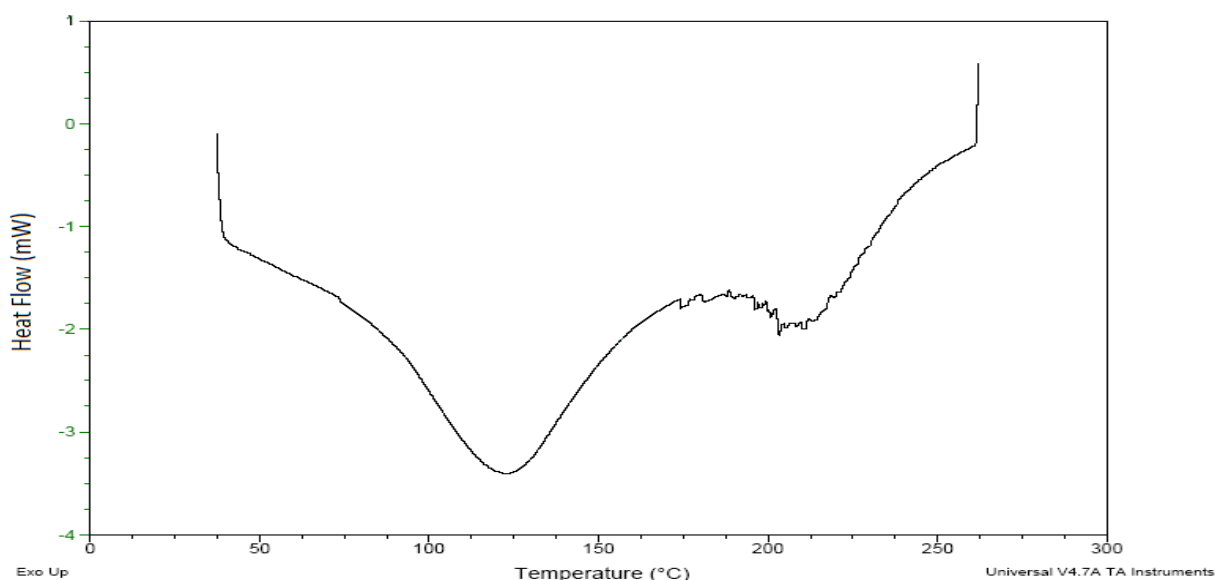
Le prove effettuate forniscono infatti un valore di entalpia pari a 108,13 J/g e 105,47 J/g rispettivamente (Fig 4.5) comparabili col valore presentato da Venir *et al.*, i quali ottengono un risultato di  $108,39 \pm 6,16$  J/g.

In figura 4.6 è rappresentato il termogramma relativo ad un campione di 4,5 mg di DLS, sottoposto al medesimo programma di scansione. Intorno ai 125°C è evidente un picco endotermico, corrispondente alla fusione dei cristalli in esso presenti.

La temperatura del picco si è abbassata rispetto a quella dei cristalli puri in quanto una diminuzione di concentrazione della soluzione corrisponde ad un calo nella temperatura di fusione dei cristalli stessi (<sup>11</sup>).

L'integrazione di tale picco, e il successivo rapporto con l'entalpia di fusione unitaria, forniscono però un valore troppo elevato e non accettabile. Questo risultato può essere attribuito a problematiche relative al campionamento: si sono infatti incontrate difficoltà nel prelevare un campione inferiore agli 8 mg (una quantità maggiore esce dalla cella provocando un rumore nelle analisi, che perdono pertanto significatività) contenente una percentuale di cristalli pari a quella dell'intera soluzione.

Nessuna misurazione è stata infine svolta su un campione di succo contenente sali minerali. Tuttavia si ritiene che, a seguito di un campionamento sufficientemente duraturo e rigoroso, svolto contemporaneamente per il succo DLS e per il medesimo aggiunto dei sali inorganici, tale metodo analitico possa fornire risultati soddisfacenti per una determinazione quantitativa dell'effetto che suddetti sali esercitano sulla cristallizzazione del glucosio monoidrato nella soluzione esaminata.



**Fig 4.6** Termogramma relativo alla scansione di un campione di DLS

### 4.1.3 Suggerimenti per la determinazione della cinetica di cristallizzazione

La calorimetria differenziale a scansione può essere utilizzata anche per ricavare informazioni utili sulla cinetica di cristallizzazione del succo in esame. Il metodo, che prende spunto dal lavoro di Venir *et al.* <sup>(11)</sup> nella caratterizzazione del miele, prevede di conservare, a partire dallo stesso momento e nelle stesse condizioni, un campione di DLS e un campione del medesimo succo in cui si è precedentemente disciolta la percentuale di sali minerali stabilita.

A partire dalla comparsa dei primi cristalli, si sottopongono entrambi i campioni ad analisi DSC e si calcola giorno dopo giorno la quantità di cristalli presenti tramite il metodo descritto al paragrafo precedente, riportando tale quantità (in  $\text{g}/100\text{g}_{\text{succo}}$ ) in un diagramma in funzione del tempo (in giorni). Gli autori citati hanno osservato che per quanto riguarda il miele la crescita dei cristalli è lineare fino a un contenuto pari al 15% <sup>(11)</sup>. Ci si aspetta che un risultato simile sia valido anche per il DLS, e pertanto, se si calcola la pendenza della retta che unisce i vari punti registrati sul diagramma, si ottiene la velocità di cristallizzazione in  $\text{g}_{\text{cristallo}}/(100\text{g}_{\text{succo}} \cdot \text{day})$ . Tale operazione può inoltre essere ripetuta per succhi conservati a diverse temperature, ottenendo così informazioni sulla dipendenza della velocità di cristallizzazione, e dell'effetto dei sali su di essa, da questa variabile.





# Capitolo 5

## Schema industriale per la cristallizzazione di glucosio monidrato da DLS

L'obiettivo finale di questa tesi è di proporre uno schema di processo, completo dei bilanci di materia ed energia, per la cristallizzazione a livello industriale del glucosio monidrato a partire dal DLS. Si è deciso infatti di sfruttare la cristallizzazione spontanea dello zucchero dal succo, al fine di cercare di massimizzarla e ottenere così cristalli puri, vendibili sul mercato e destinati ai più svariati impieghi, affiancati dalla produzione di uno sciroppo liquido arricchito in fruttosio, l'HFDS (High Fructose Date Syrup). Quest'ultimo può avere largo impiego, al pari del maggiormente noto HFCS (High Fructose Corn Syrup), prodotto dal mais, il cui consumo è già ampiamente diffuso, ad esempio, negli Stati Uniti. Va precisato che lo schema di seguito presentato è preliminare e soggetto ad ipotesi semplificative.

### 5.1 Schema del processo

Il processo proposto prevede che il succo di dattero in uscita dai concentratori a una temperatura pari a 50°C, prima di essere introdotto all'interno del cristallizzatore venga inoculato con una piccola percentuale (circa lo 0,01%) di cristalli riciclati da quelli in uscita dal separatore (Fig. 5.1). Tale operazione ha un duplice scopo: in primo luogo, come accennato nel capitolo 2, nella pratica industriale si preferisce operare in condizioni di metastabilità in modo da garantire una nucleazione di tipo secondario. Affinché ciò avvenga, è necessario non superare il valore critico di soprassaturazione, che per il glucosio è abbastanza elevato, variando da 1,7 a 2,6 (<sup>5</sup>), e soprattutto introdurre nella soluzione dei germi di cristallizzazione, quali sono appunto i cristalli. In secondo luogo, poiché la cinetica di cristallizzazione del glucosio monidrato è abbastanza lenta (<sup>13</sup>), l'inoculazione del succo con cristalli ha lo scopo di accelerare il fenomeno.

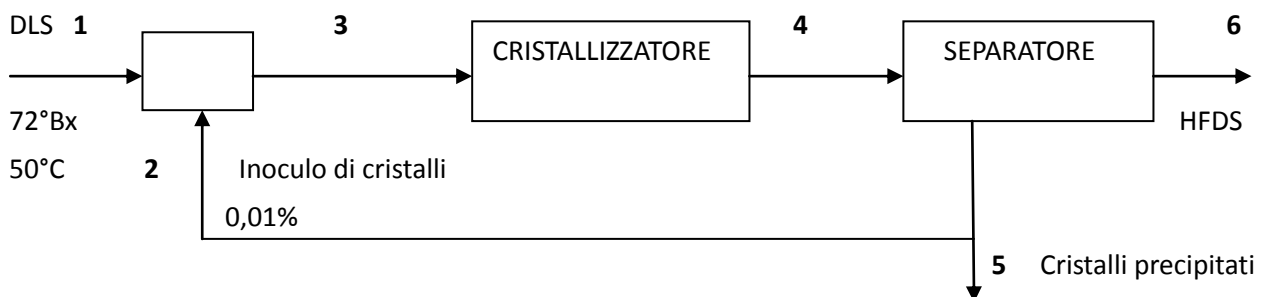
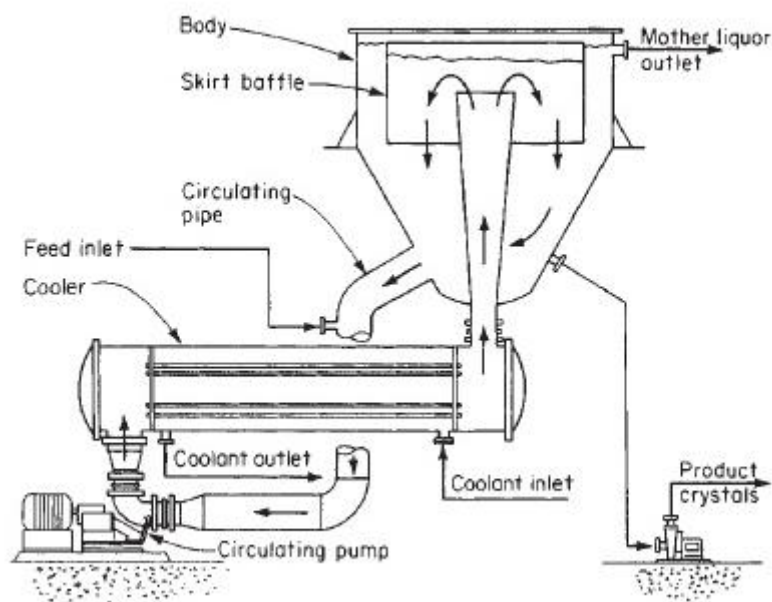


Fig. 5.1 Schema di processo per la cristallizzazione di glucosio da DLS

Dopo essere stato inoculato, il succo viene trasferito nel cristallizzatore. Esso viene mantenuto a una temperatura pari a  $14^{\circ}\text{C}$  che, come visto nel capitolo 4, rappresenta la temperatura ottimale per la cristallizzazione della soluzione in esame, essendo un compromesso tra l'abbassamento della solubilità, e un non eccessivo aumento della viscosità con conseguente riduzione del trasporto di massa, che costituisce un ostacolo all'accrescimento dei nuclei (<sup>11,12</sup>). A tale scopo si propone di utilizzare un *surface-cooled crystallizer* (Fig 5.2) operante in continuo, ovvero un cristallizzatore affiancato da uno scambiatore di calore a fascio tubiero (*shell and tube*) in cui la soluzione viene raffreddata alla temperatura desiderata. Come fluido di raffreddamento si impiega acqua a  $4^{\circ}\text{C}$ .



**Fig 5.2** Schema di un *surface-cooled crystallizer* a circolazione forzata  
(Perry's *Chemical Engineers' Handbook*, 8<sup>TH</sup> ed., pag. 18-51)

La separazione del precipitato dalla soluzione madre avviene nel cristallizzatore stesso, come mostra la figura 5.2, oppure in un organo separatore a parte, quale una centrifuga. Nei calcoli che vengono presentati di seguito la separazione è supposta ideale, ovvero si considera che i cristalli vengano completamente separati dallo sciroppo zuccherino. Nella realtà, una tale separazione è pressoché impossibile da ottenere, in quanto i cristalli adsorbono una percentuale di sciroppo, tanto più piccola quanto maggiore è la resa della centrifuga, ma che può essere rilevante. Bisognerà dunque prendere in considerazione una fase del processo dedicata alla purificazione dei cristalli ottenuti dal separatore, che in questa sede viene trascurata.

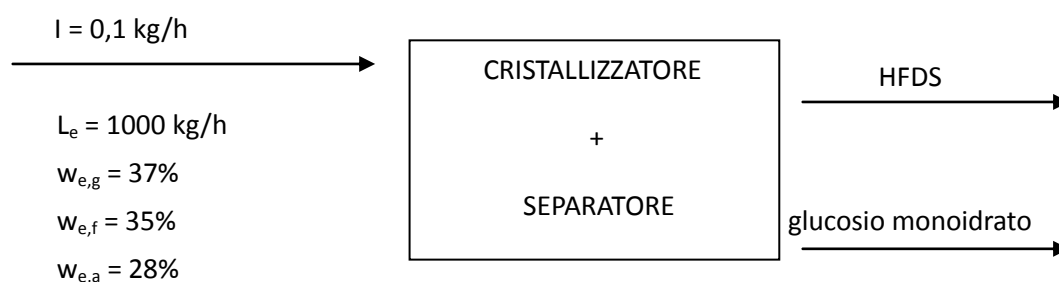
## 5.2 Bilancio di materia

Si considera una portata di DLS in uscita dai concentratori pari a 1000 kg/h, che viene inoculata con 0,1 kg/h di cristalli. Il bilancio di materia, sviluppato sul sistema cristallizzatore-separatore (Fig. 5.3), e riferito al glucosio, è così impostato:

Glucosio entrante = Cristalli + Glucosio in soluzione uscente

$$L_e w_{e,g} + I = C + \frac{SM}{100} \quad , \quad (5.1)$$

dove  $L_e$  è la portata entrante totale di succo,  $w_{e,g}$  la frazione ponderale di glucosio in entrata,  $I$  l'inoculo,  $C$  la portata di cristalli di glucosio prodotta,  $S$  la solubilità del glucosio alla temperatura di esercizio (14°C), espressa in grammi/(100 grammi di solvente), e infine  $M$  rappresenta la portata di solvente. Nella 5.1 si è ipotizzato il raggiungimento dell'equilibrio nel cristallizzatore.



**Fig 5.3** Schema per il bilancio di materia sul sistema cristallizzatore-separatore

Per risolvere il bilancio e calcolare la portata di glucosio cristallizzato  $C$ , bisogna conoscere la solubilità dello zucchero nella soluzione alla temperatura di 14°C. In letteratura non è disponibile un diagramma ternario per questa temperatura come quello presentato nel capitolo 3, perciò esso è stato ricavato a partire dai dati relativi alle solubilità di glucosio e fruttosio puri in acqua, per i quali esistono valori tabulati a varie temperature, che permettono di regredire una curva da cui estrapolare il valore alla temperatura richiesta (<sup>14</sup>) e che rappresentano gli estremi della curva. Considerando che alla temperatura di 14°C la forma anidra del glucosio non è presente, il diagramma presenta solo l'eutettico corrispondente alla transizione da glucosio (monoidrato) a fruttosio, il quale è traslato rispetto a quello del diagramma di fig. 3.1 di un fattore proporzionale alla riduzione di solubilità del fruttosio. Le due curve sono poi state tracciate a partire da questi tre punti, proporzionalmente alle riduzioni di solubilità rispettivamente dei due zuccheri. Il risultato ottenuto è rappresentato in figura 5.4, e fornisce un valore di solubilità pari a  $27,4\text{g}/100\text{g}_{\text{solv}}$  per la composizione del succo di nostro interesse (35% fruttosio e 37% glucosio).

Si tenga presente che il diagramma, e di conseguenza il valore di solubilità ottenuto sono di tipo semiquantitativo e indicativo, non essendo stati avvalorati da alcun riscontro sperimentale.

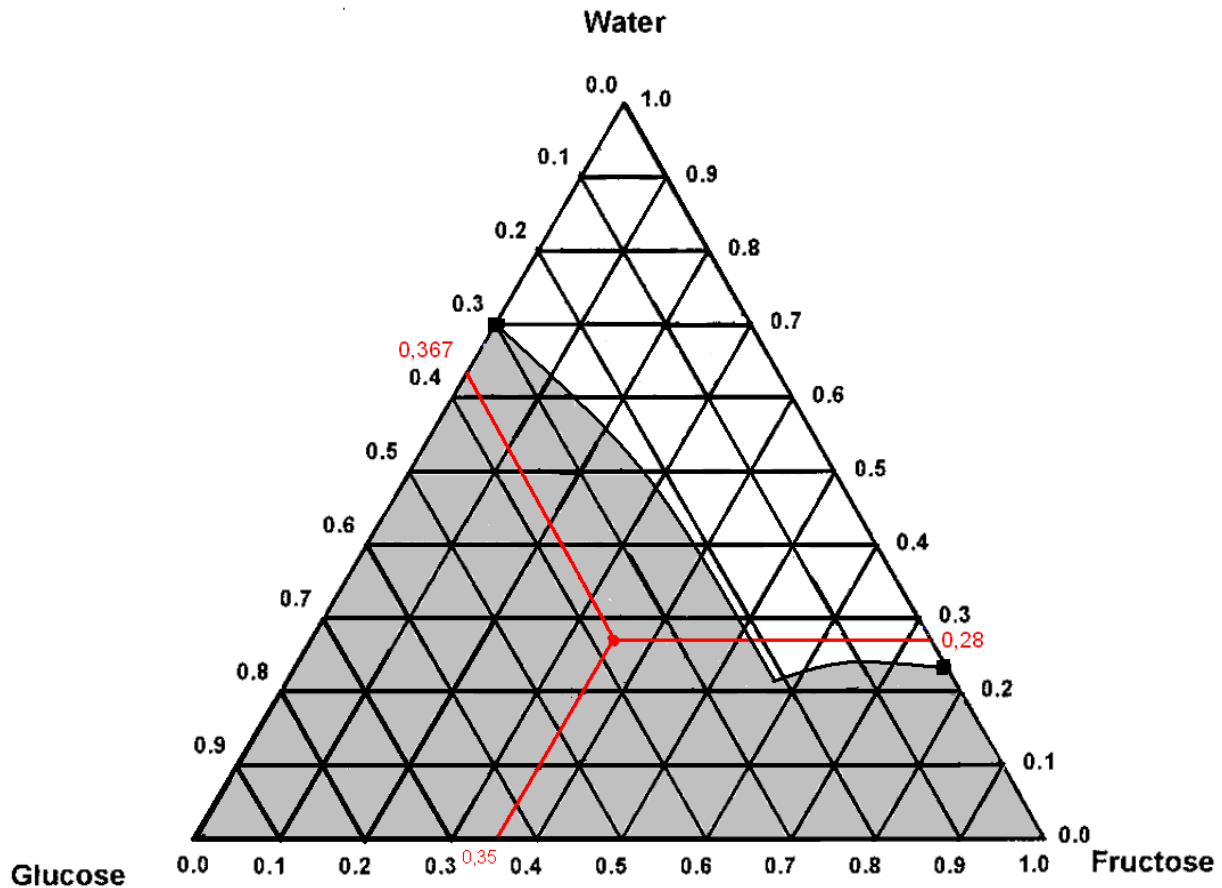


Fig 5.4 Diagramma ternario glucosio-fruttosio-acqua a 14°C

La portata di glucosio cristallizzato è ricavata dall'equazione (5.1), come:

$$C = 1000 \times 0,37 + 0,1 - \frac{27,4 \times (0,35 \times 1000 + 0,28 \times 1000)}{100} = 197,5 \text{ kg/h.} \quad (5.2)$$

Il valore fornito dall'equazione 5.2 si riferisce a glucosio anidro. Poiché lo zucchero cristallizza nella forma monoidrata, tale valore va corretto con la:

$$C_i = C \times \frac{PM_i}{PM} = 197,5 \times \frac{198}{180} = 217,23 \text{ kg/h,} \quad (5.3)$$

dove  $C_i$  è la portata di glucosio monoidrato che cristallizza,  $PM_i$  e  $PM$  sono i pesi molecolari del cristallo monoidrato e anidro rispettivamente.

La portata di HFDS prodotta è infine data dalla differenza tra la portata entrante e quella di cristalli precipitati:

$$HFDS = L_e + I - C_i = 1000 + 0,1 - 217,23 = 782,87 \text{ kg/h.} \quad (5.4)$$

La sua composizione è così determinata:

$$- \text{ Glucosio: } (27,4 \times 630) / 100 = 172,62 \text{ kg/h} \longrightarrow 22\%; \quad (5.5)$$

$$- \text{ Fruttosio: } 350 \text{ kg/h} \longrightarrow 45\%; \quad (5.6)$$

$$- \text{ Acqua: } 280 - (18 \times 217,23) / 198 = 260 \text{ kg/h} \longrightarrow 33\% . \quad (5.7)$$

Nell'equazione (5.7) si considera che ogni mole di cristallo monoidrato contiene una mole di acqua, pertanto dividendo la massa dei cristalli per la propria massa molare, e moltiplicandolo per quella dell'acqua, si ottengono i grammi di acqua contenuti nei cristalli, che vanno sottratti a quelli iniziali.

Lo sciroppo finale è dunque un succo a 67°Bx e arricchito in fruttosio fino a una percentuale del 45%, che può trovare collocazioni nel mercato per i più svariati impieghi (ad esempio come dolcificante).

### 5.3 Bilancio di energia

L'energia in gioco nel processo è determinata dalla sola fase di cristallizzazione, in cui bisogna considerare due fattori. In primo luogo la portata termica che va tolta al succo, che deve essere raffreddato da una temperatura di 50°C a quella di esercizio, di 14°C; in secondo luogo quella che viene prodotta dal fenomeno di cristallizzazione, che è un processo esotermico.



Fig 5.5 Schema per il bilancio di energia sul cristallizzatore

Con riferimento alla figura 5.5, la portata termica per il raffreddamento,  $Q_r$ , è pari a:

$$Q_r = L_e \times c_p \times (T_u - T_e) = 1000 \times 0,6 \times (14 - 50) = -21600 \text{ kcal/h} , \quad (5.8)$$

dove  $c_p$  è il calore specifico a pressione costante della soluzione, espresso in kcal/(kg °C). Il valore di 0,6 kcal/(kg °C) è da considerare approssimativo in quanto, mancando un riferimento per il succo di dattero, esso è stato assunto pari a quello del miele, considerando che si tratta di una soluzione molto simile per composizione e viscosità.

La portata termica prodotta nella cristallizzazione,  $Q_c$ , è espressa come:

$$Q_c = C_i \times H_c = 217,23 \times (-25,2) = -5474 \text{ kcal/h}, \quad (5.9)$$

dove  $H_c$  rappresenta il calore di cristallizzazione del glucosio monoidrato, espresso in kcal/kg<sup>(15)</sup>.

La portata termica totale da sottrarre al cristallizzatore è data dalla somma dei due contributi, e vale pertanto:

$$Q_{tot} = Q + Q_c = 21600 + 5474 = 27074 \text{ kcal/h}, \quad (5.10)$$

cioè circa 27 kcal per kg di DLS in alimentazione, o circa 34 kcal per kg di HFDS prodotto.

Nello scambiatore a fascio tubiero si utilizza acqua di raffreddamento che entra a 4°C. Se essa si riscalda fino a una temperatura di 10°C, la portata necessaria per un'efficace scambio termico è pari a:

$$W = \frac{Q_{tot}}{c_{p,w} \times (T_c - T_f)} = \frac{27074}{1 \times (10 - 4)} = 4512 \text{ kg/h}. \quad (5.11)$$

Nella tabella 5.1 sono riassunti i bilanci di materia e di energia.

**Tabella 5.1 Bilanci di materia e di energia**

SOVIMP Srl	MATERIAL BALANCE											2509-CHA-SPG-001 Sheet 1 of 3 Ref. Documents	
	0	Issue	02/08/11	I.A.	Z.Z.	Job	Section		Plant				
	Rev.	Description	Date	Comp.	Appr.	2509	CPO fractionation						
Flusso n.			1	2		3	4		5		6		
Descrizione			Dal concentratore		Inoculo		Slurry		Dal cristallizzatore		Dal separatore		
Fluido			DLS		Cristalli Glucosio		DLS+Glucosio		HFDS+Glucosio		Cristalli precipitati		
Stato fisico			Liquido		Solido		Liquido + solido		Liquido+ solido		Solido		
Portata nominale	kg/h or kg		1000		0,1		1000,1		1000,1		217,228		
min/max	kg/h												
Pressione	bar gauge		atm		atm		atm		atm		atm		
Temperatura	°C		50		30		50		14		14		
Densità	kg/mc												
Viscosità	cP												
Calore specifico*	kcal/kg°C		0,6				0,6						
Calore di cristallizzazione*	kcal/kg				-25,2								
Components			kg/h	%	kg/h	%	kg/h	%	kg/h	%	kg/h	%	
Glucosio			370,0	37,0	0,1	100,0	370,1				197,5	90,9	
Fruttosio			350,0	35,0	-	-	350,0				-	-	
Acqua			280,0	28,0	-	-	280,0				19,7	9,1	
											260,252	33,2	

\*Valori approssimati

**BILANCIO DI ENERGIA SUL CRISTALLIZZATORE**

Calore per raffreddare da 30 a 14°C	-21600
Calore di cristallizzazione glucosio monoidrato	-5474,1
Calore totale da sottrarre	-27074

Acqua a 4°C necessaria per effettuare raffreddamento

4512,4

## 5.4 Caratteristiche dello scambiatore di calore

Dal bilancio di energia si è ricavato che la potenza termica totale da sottrarre è pari a 27074 kcal/h, e che a tale scopo la portata di acqua da impiegare è pari a 4512 kg/h. Si procede con la descrizione delle caratteristiche dello scambiatore di calore impiegato per tale operazione.

Le proprietà dei fluidi sono elencate nella tabella 5.2. Per il DLS si sono presi come riferimento dati relativi al miele.

**Tabella 5.2** Proprietà del DLS (miele) e dell'acqua

	DLS	ACQUA
Viscosità $\mu$ (Pa·s)	5	$1 \cdot 10^{-3}$
Calore specifico $c_p$ (kcal/kg °C <sup>-1</sup> )	0,6	1
Densità (kg/m <sup>3</sup> )	1420	1000
Conducibilità termica $k$ (kcal/h m <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )	0,468	0,507

La superficie necessaria per scambiare la quantità di calore richiesta è data da:

$$A = \frac{Q}{U_D \times F_T \times \Delta T_{ML}} \quad ; \quad (5.12)$$

Il valore del  $\Delta T_{ML}$  per le temperature stabilite è pari a 21,6°C, mentre quello del coefficiente  $F_T$  è di 0,97, considerando di impiegare uno scambiatore di tipo 1-1 (un passaggio all'interno dei tubi per il DLS, e uno nel mantello per l'acqua di raffreddamento). Il valore del coefficiente globale di scambio  $U_D$  di primo tentativo è assunto pari a 100 kcal/(h m<sup>2</sup> °C).

Pertanto la superficie necessaria per lo scambio termico è pari a 13 m<sup>2</sup>.

Si decide di utilizzare tubi con diametro interno di 12 mm, diametro esterno 16 mm e lunghezza pari a 5,5 m. La superficie di ciascun tubo è pari a:

$$A_T = \pi d_e L = 0,276 \text{ m}^2. \quad (5.13)$$

Sono pertanto necessari 47 tubi. La sezione di ciascun tubo è pari a:

$$S_T = \pi d_i^2 / 4 = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2, \quad (5.14)$$

la sezione di flusso è dunque globalmente pari a  $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ . Con una portata volumetrica pari a  $1,96 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ , la velocità risulta essere:

$$v_t = \frac{\dot{V}}{S} = 0,037 \text{ m/s}. \quad (5.15)$$

La velocità è evidentemente troppo bassa per consentire uno scambio termico efficace. Per far fronte a questo problema è dunque necessario operare un ricircolo della soluzione all'interno dei tubi. Per verificare l'entità di tale ricircolo, si procede a un calcolo della velocità necessaria per ottenere un coefficiente di scambio  $h_i$  pari al valore di  $100 \text{ kcal}/(\text{h m}^2 \text{ }^\circ\text{C})$ .

Il numero di Nusselt è dato da:

$$Nu = \frac{h_i \times d_i}{k} = \frac{100 \times 12 \cdot 10^{-3}}{0,468} = 2,56 ; \quad (5.16)$$

dal numero di Nusselt si può ricavare il valore del numero di Reynolds secondo l'espressione che nel caso di moto laminare vale:

$$Nu = 1,86 \text{ Re Pr}^{0,33} \left( \frac{d_e}{L} \right)^{0,33} . \quad (5.17)$$

Il valore del numero di Reynolds ricavato è pari a 0,34. La velocità necessaria per ottenere tale valore è data dalla formula:

$$v = \frac{\text{Re} \cdot \mu}{\rho \cdot d_i} = 0,10 \text{ m/s}. \quad (5.18)$$

L'entità del ricircolo è data dal rapporto di tale velocità con il valore di velocità, pari a  $0,04 \text{ m/s}$ , ricavato precedentemente: tale rapporto è pari a 2,70. Si può quindi concludere che operando tre volte il ricircolo della soluzione all'interno dello scambiatore, si ottiene lo scambio termico desiderato.

Nell'ipotesi in cui il coefficiente globale di scambio di primo tentativo fosse di  $200 \text{ kcal}/(\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C})$ , la superficie richiesta per lo scambio termico sarebbe pari a  $6,5 \text{ m}^2$ . Insieme alla superficie si dimezza anche il numero di tubi (presi con le medesime caratteristiche) necessari, e dunque la sezione globale di flusso. Ciò si ripercuote su un aumento della velocità della soluzione, che passa da  $0,037 \text{ m/s}$  a  $0,072 \text{ m/s}$ .

Tuttavia, per ottenere un valore di  $h_i$  pari a  $200 \text{ kcal}/(\text{h m}^2 \text{ }^\circ\text{C})$  anche il numero di Nusselt e il relativo numero di Reynolds aumentano, e la velocità richiesta perché le condizioni siano soddisfatte è pari a  $0,20 \text{ m/s}$ . Il rapporto tra le due velocità è pari a 2,78, dunque sarà necessario operare un triplo ricircolo anche in questo caso.

Pertanto si propone di utilizzare uno scambiatore di calore a fascio tubiero con tubi verticali, costituito da 24 tubi di diametro interno da  $12 \text{ mm}$ , diametro esterno da  $16 \text{ mm}$ , e lunghezza pari a  $5,5 \text{ m}$ .



# Conclusioni

Questa tesi ha affrontato il problema della cristallizzazione che si verifica nel succo liquido di dattero DLS a valle del processo di demineralizzazione, mentre il concentrato di succo di dattero (DJC) non presenta questo fenomeno.

Attraverso uno studio della letteratura si è compreso che la specie cristallizzante all'interno del succo è il glucosio, nella forma monoidrata. Sulla base di misurazioni analitiche si è concluso che il succo è approssimabile in linea di massima ad una miscela ternaria di acqua, glucosio e fruttosio. Il diagramma ternario di questa soluzione è stato utilizzato per calcolare i bilanci.

L'ipotesi più plausibile, e che dunque è stata seguita nello studio, è che i sali minerali presenti nel DJC esercitino un qualche effetto inibitorio sulla cristallizzazione dello zucchero. Poiché in letteratura è stato possibile reperire pochi dati in merito a questo complesso fenomeno, si è deciso di eseguire delle misurazioni in calorimetria differenziale a scansione (DSC) per cercare di determinare quantitativamente l'entità di tale effetto. Le prime analisi (in raffreddamento e isoterme) non hanno dato risultati significativi, ma hanno fornito un'informazione sul tempo necessario per la cristallizzazione. Le analisi in riscaldamento, invece, hanno mostrato come sia possibile misurare l'entalpia di cristallizzazione e quindi la quantità di cristalli precipitati a partire dai picchi relativi alla fusione. Purtroppo, a causa dei problemi di campionamento, non è stato possibile quantificare la percentuale di precipitato nel succo DLS. Sulla base dell'esperienza acquisita, e delle indicazioni di letteratura è stata quindi formulata una proposta di procedura per quantificare la cinetica di cristallizzazione mediante analisi DSC.

Infine si sono calcolati i bilanci di materia e di energia relativi al processo proposto per la produzione a livello industriale di glucosio monoidrato a partire dal DLS. Tale processo prevede l'inoculazione del succo con una piccola percentuale di cristalli al fine di accelerare la cinetica di cristallizzazione dello zucchero, di per sé molto lenta. Si sono valutati i consumi energetici e si è eseguito un dimensionamento di massima dello scambiatore di calore.



# Riferimenti bibliografici

1. Sukanya Srisa-nga, Adrian E. Flood, Edward T. White (2006). The Secondary Nucleation Threshold and Crystal Growth of  $\alpha$ -Glucose Monohydrate in Aqueous Solution. *Crystal Growth & Design*, **6**, 795-801.
2. Sukanya Srisa-nga (2005). The effect of the mutarotation reaction on the crystallization of Glucose Monohydrate. *Ph.D.Thesis*, Suranaree University of Technology.
3. Frank E. Young (1957). D-Glucose-Water Phase Diagram. *J. Phys. Chem.*, **61**, 616-619.
4. B. Fallico *et al.* (2004). Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chemistry*, **85**, 305-313.
5. Richard W. Hartel e Arun V. Shastry (1991). Sugar crystallization in food products. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **30**, 49-112.
6. Adrian E. Flood e Srisuda Puagsa (2000). Refractive Index, Viscosity, and Solubility at 30°C and Density at 25°C for the System Fructose + Glucose + Ethanol + Water. *J. Chem. Eng.*, **45**, 902-907.
7. Kelly, F.H.C (1954). Phase equilibria in sugar solutions IV. Ternary system of water-glucose- fructose. *J. Appl. Chem.*, **4**, 409-411.
8. P. Sahadeo (1998). The effect of some impurities on molasses exhaustion. *Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.*, **72**, 285-289.
9. Pedro M. Martins, Fernando A. Rocha e Peter Rein (2006). The Influence of Impurities on the Crystal Growth Kinetics According to a Competitive Adsorption Model. *Crystal Growth & Design*, **6**, 2814-2821.
10. Elena Orlando (2009). Caratterizzazione del PoliOssiMetilene per il processo di estrusione. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, Università di Salerno.
11. Elena Venir, Massimiliano Spaziani e Enrico Maltini (2010). Crystallization in “Tarassaco” Italian honey studied by DSC. *Food Chemistry*, **122**, 410-415.
12. Lihu Yao *et al.*(2003). Crystallisation and moisture sorption properties of selected Australian unifloral honeys. *J. Sci. Food Agric.*, **83**, 884-888.
13. N. Le Barc’H *et al.*(2001). Kinetic study of the mutarotation of D-glucose in concentrated aqueous solution by gas-liquid chromatography. *Food Chemistry*, **74**, 119-124.
14. C. Crestani *et al.* Integration of the process of fructose crystallization by addition of anti-solvent.
15. B. Clifford Hendricks *et al.* (1934). Heats of solution of Sugars in Water. *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 99-101.



# Appendice 1

Sono qui riportati i calcoli relativi ai bilanci svolti sulla base del diagramma ternario presentato nella Fig. 3.1 nel caso, corretto, in cui si consideri la precipitazione di glucosio monoidrato. Le equazioni di tali bilanci rappresentano un sistema di cinque equazioni in cinque incognite, e sono le seguenti:

$$G_s = 100 - x; \quad (\text{A.1})$$

$$W_f = 35,3 / G_s; \quad (\text{A.2})$$

$$0,09x + W_a \times G_s = 28; \quad (\text{A.3})$$

$$0,91x + W_g \times G_s = 36,7; \quad (\text{A.4})$$

$$W_a = 0,461 - 0,099 \times W_f - 0,827 \times W_f^2. \quad (\text{A.5})$$

La soluzione di tale sistema di equazioni, sulla base di 100 g di soluzione iniziale, fornisce il seguente risultato:

Grammi di glucosio monoidrato precipitati ( $x$ ) = 8,9 g.

Grammi di soluzione finale ( $G_s$ ) = 91,11 g.

Frazione massiva di fruttosio nella soluzione finale ( $W_f$ ) = 38,7%.

Frazione massiva di glucosio nella soluzione finale ( $W_g$ ) = 31,4%.

Frazione massiva di acqua nella soluzione finale ( $W_a$ ) = 29,8%.

Tali valori differiscono di poco rispetto a quelli calcolati considerando la precipitazione di glucosio anidro.

Per quanto riguarda le analisi sperimentali, considerando che il glucosio costituisce il 91% del peso totale del cristallo, la massa di glucosio monoidrato è pari a:

$$9,35 / 0,91 = 10,28 \text{ g}; \quad (\text{A.6})$$

Lo scarto tra il valore calcolato dai bilanci e quello ottenuto dalle analisi è del 15%, e quindi ridotto rispetto al caso in cui si considera la precipitazione di glucosio anidro.



## **RINGRAZIAMENTI :**

*Oltre a coloro che ho già ringraziato per il loro notevole contributo nell'aiutarmi con lo svolgimento di questa tesi, desidero indirizzare un particolare ringraziamento a tutti coloro che hanno contribuito in maniera "meno diretta" alla sua realizzazione.*

*In primo luogo grazie ai miei genitori, che mi hanno permesso di continuare gli studi e di coltivare la mia passione con costante sostegno e supporto.*

*Voglio ringraziare Barbara, per la sua piacevolissima compagnia durante l'attività di tirocinio, che mi ha permesso di trovare in lei un'amica oltre che una momentanea "collega".*

*Per ultimo, ma non per ordine d'importanza, voglio ringraziare colui che mi è rimasto accanto in tutti i momenti di gioia e sconforto, condividendo insieme a me il raggiungimento di questa e altre importanti tappe della vita.*

*Elena Barbera*