



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

CLASSE 10 INGEGNERIA INDUSTRIALE

(DM 509/99)

SEPARAZIONE DI FRAZIONI DI OLIO DI PALMA PER CRISTALLIZZAZIONE FRAZIONATA

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Italo Agnolon

Laureando: ENRICO FAVARO

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011

Riassunto

La presente tesi di laurea è il risultato di un periodo di tirocinio presso la ditta SOVIMP di Padova ed ha come oggetto lo studio del processo di cristallizzazione frazionata dell'olio di palma.

La tesi si propone, attraverso lo studio della letteratura ed avvalendosi di analisi strumentali, il raggiungimento dei seguenti obiettivi: caratterizzare dal punto di vista chimico-fisico l'olio di palma e le sue frazioni e valutare le tecnologie di frazionamento disponibili attualmente.

Alla fine è stato realizzato uno schema di processo affiancato da bilanci di energia e materia risolti con ExcelTM.

Le analisi effettuate sul comportamento dell'olio e le sue frazioni e il confronto con le modalità di processo attualmente in uso, hanno condotto alla scelta dei parametri ritenuti più vantaggiosi al fine di condurre il processo nelle condizioni più adatte alla produzione del raffinato desiderato.

Tuttavia, soffermandoci a considerare la complessità dell'argomento trattato appare evidente che la valenza di tale elaborato è limitata dalla molteplicità di variabili implicate nel processo; uno studio più dettagliato si potrebbe ottenere effettuando ulteriori prove di laboratorio che possano avvalersi di analisi con risonanza magnetica nucleare pulsata (NMR) e diffrazione a raggi X.

Indice

INTRODUZIONE.....	5
CAPITOLO 1- COMPOSIZIONE OLII E GRASSI.....	3
1.1 OLII E GRASSI.....	3
1.2 GLI ACIDI GRASSI.....	3
CAPITOLO 2- CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA DEI TRIGLICERIDI.....	5
2.1 PRINCIPALI PARAMETRI ANALITICI.....	5
2.1.1 Indice di rifrazione (Refractive index).....	5
2.1.2 Numero di acidita' (Acid number).....	5
2.1.3 Numero di iodio (Iodine value, IV).....	5
2.1.4 Numero di perossidi (Peroxide number).....	5
2.1.5 Numero di saponificazione (Saponification value).....	5
2.1.6 Contenuto in grassi solidi (Solid fat content, SFC).....	6
2.1.7 Punto di fusione (Melting point, MP).....	6
2.1.8 Punto di scorrimento (Slip melting point SMP).....	6
2.1.9 Punto di intorbidamento (Cloud point, CP).....	6
2.1.10 Cold test.....	6
2.1.11 Morfologia dei cristalli.....	6
2.1.12 Profilo termico DSC.....	8
2.1.13 Composizione in acidi grassi (Fatty acids composition, FAC).....	8
CAPITOLO 3- COMPOSIZIONE SPECIFICA DELL'OLIO DI PALMA.....	9
3.1 PALMA DA OLIO.....	9
3.1.1 Olio di palma grezzo.....	9
3.1.1.1 Polimorfismo dell'olio di palma.....	9
3.1.2 Olio di semi di palma.....	10
CAPITOLO 4- TECNOLOGIE DI FRAZIONAMENTO.....	11
4.1 CENNI SUL PROCESSO ED UTILIZZI DELLE FRAZIONI.....	11
4.1.1 Frazionamento a secco.....	14
4.1.2 Frazionamento con solvente.....	14
4.1.3 Frazionamento con detergente.....	14
CAPITOLO 5 - FRAZIONAMENTO PER CRISTALLIZZAZIONE A SECCO.....	15
5.1 CENNI STORICI.....	15
5.2 TEORIA E PARAMETRI CARATTERISTICI.....	15

5.2.1 Principali tipi di processo.....	18
5.2.1.1 Tirtiaux.....	18
5.2.1.2 De Smet.....	18
5.2.1.3 Descrizione teorica e tecnica del processo di frazionamento.....	19
5.2.1.4 Cristallizzatori.....	26
5.2.2 Separazione.....	29
5.2.3 Prove analitiche di frazionamento.....	30
5.2.3.1 Metodo e strumentazione.....	30
5.2.4 Risultati analitici.....	32
5.3 SCHEMA DI PROCESSO.....	38
5.4 BILANCIO DI MATERIA E DI ENERGIA.....	39
5.4.1 Frazionamento di olio di palma grezzo.....	39
5.4.2 Frazionamento di oleina di palma.....	40
5.4.3 Frazionamento di soft palm mid fraction.....	41
5.4.4 Diagramma di flusso del frazionamento.....	42
CONCLUSIONI.....	43
NOMENCLATURA.....	47
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	51

Introduzione

Lo studio del processo è stato motivato da specifiche problematiche di carattere tecnologico. Sulla produzione delle frazioni di olio di palma si hanno, ad oggi, soltanto informazioni parziali in quanto si tratta di un ramo in espansione che è al centro dell'interesse dei colossi del settore alimentare: Nestlè, Cadbury tanto per citarne alcuni. Infatti, l'olio di palma rappresenta la fonte di economici surrogati del burro di cacao (Cocoa butter alternatives o CBAs).

La cristallizzazione frazionata dei grassi alimentari è uno dei principali metodi di trasformazione per conferire al prodotto la flessibilità necessaria all'uso appropriato di oli e grassi nell'attuale campo di consumo.

Nuovi progressi della tecnologia sono stimolati dalla massiccia diffusione del frazionamento dell'olio di palma, che va di pari passo con la crescita della sua coltivazione nel sud est asiatico.

Attualmente stanno ricevendo attenzione anche altre alternative al frazionamento per cristallizzazione, ma al momento si trovano in svantaggio a causa di più elevati costi di capitale e di esercizio.

La versatilità degli oli e grassi nel settore alimentare è aumentata in modo significativo in seguito alla disponibilità di processi atti a modificare l'equilibrio solido-liquido dei trigliceridi, per ottenere più frazioni con proprietà funzionali variegata.

Attualmente i metodi atti a modificare le miscele di trigliceridi sono tre: cristallizzazione frazionata, idrogenazione, interesterificazione.

Questi processi possono essere utilizzati singolarmente o in studiate combinazioni e sono per la maggior parte applicati ad oli raffinati. In particolare, l'uso di oli raffinati è essenziale nel caso di idrogenazione e interesterificazione.

L'interesterificazione è una trasformazione atta a causare la ridistribuzione degli acidi grassi nelle molecole di trigliceridi ("randomizzazione") determinando delle modificazioni chimiche che migliorano le caratteristiche fisiche della miscela di trigliceridi.

Oggi, l'industria alimentare è in grado di utilizzare tecnologie alternative all'idrogenazione e all'interesterificazione, per ottenere grassi privi dei pericolosi acidi grassi trans.

Il capitolo 1 presenta una breve descrizione della composizione dei principali olii e grassi; nel capitolo 2 è trattata la caratterizzazione chimico-fisica dei lipidi prestando particolare attenzione al caso dell'olio di palma, la cui descrizione prosegue al capitolo 3.

Segue quindi nel capitolo 4 una presentazione generale sulle attuali tecnologie di frazionamento di miscele grasse e una descrizione delle possibili applicazioni delle frazioni ottenute dall'olio di palma.

L'elaborato prosegue poi nel capitolo 5 con un approfondimento sulla tecnologia della cristallizzazione frazionata illustrando, a partire da un breve cenno storico e dalla teoria della cristallizzazione dal fuso, l'influenza dei principali parametri coinvolti nel processo e le attrezzature di cui si compone l'impianto.

Vengono descritti inoltre i risultati sperimentali ottenuti in laboratorio sulla cristallizzazione di un campione di olio di palma grezzo. Segue poi uno schema a blocchi del processo supportato da un bilancio energetico e materiale.

Per la collaborazione nel tirocinio e nella stesura della tesi desidero ringraziare l'Ing. Agnolon, in particolare per la disponibilità, i fondamentali consigli e le chiare spiegazioni. Desidero inoltre ringraziare per l'ospitalità l'Ing. Bergamasco, l'Ing. Natile e Barbara.

CAPITOLO 1

COMPOSIZIONE OLII E GRASSI

1.1 Olii e grassi

Essi appartengono alla categoria dei lipidi che, detti anche grassi (dal greco *lypos*, grasso) sono molecole organiche, presenti in natura, raggruppate sulla base delle loro proprietà di solubilità comuni: sono insolubili in acqua (per questo si definiscono idrofobi), mentre sono solubili in solventi organici non polari, come l'etere dietilico o l'acetone.

Oli e grassi sono costituiti principalmente da triacilgliceroli, comunemente denominati trigliceridi (essendo esteri del glicerolo con tre acidi grassi). La grande varietà degli acidi grassi presenti negli oli fa sì che ogni olio sia composto da una vasta gamma di triacilgliceroli.

Essi sono formati dall'unione di tre acidi grassi con una molecola di glicerolo.

1.2 Gli acidi grassi

Gli acidi grassi, componenti fondamentali dei lipidi, sono molecole costituite da una catena di atomi di carbonio, denominata catena alifatica, con un solo gruppo carbossilico (-COOH) ad una estremità. La catena alifatica che li costituisce è tendenzialmente lineare e solo in rari casi si presenta in forma ramificata o ciclica. La lunghezza di questa catena è estremamente importante, in quanto influenza le caratteristiche fisico-chimiche dell'acido grasso. Mano a mano che si allunga, la solubilità in acqua diminuisce ed aumenta, di riflesso, il punto di fusione (maggiore consistenza).

Gli acidi grassi possiedono generalmente un numero pari di atomi di carbonio, anche se in alcuni alimenti, come gli oli vegetali, ne ritroviamo minime percentuali con numero dispari.

In base alla presenza o meno di uno o più doppi legami nella catena alifatica, gli acidi grassi vengono definiti:

- saturi (S) quando la loro struttura chimica non contiene doppi legami;
- insaturi (U) quando sono presenti uno o più doppi legami

In base alla posizione degli atomi di idrogeno associati ai carboni impegnati nel doppio legame, un acido grasso può esistere in natura sotto due forme, una *cis* e una *trans*. La presenza di un doppio legame nella catena alifatica implica l'esistenza di due conformazioni:

- *cis* se i due atomi di idrogeno legati ai carboni impegnati nel doppio legame sono disposti sullo stesso piano
- *trans* se la disposizione spaziale è opposta

La forma *cis* abbassa il punto di fusione dell'acido grasso e ne fa aumentare la fluidità. In natura prevalgono nettamente gli acidi grassi *cis* rispetto ai *trans*, che si formano soprattutto in seguito a determinati trattamenti artificiali.

Capitolo 2

Caratterizzazione chimico fisica dei trigliceridi

2.1 Principali parametri analitici

2.1.1 *Indice di rifrazione (Refractive index)*

L'indice di rifrazione costituisce un dato analitico molto importante nell'analisi dei grassi rivolta alla scoperta di eventuali sofisticazioni. L'indice di rifrazione dipende dalle proprietà della sostanza ed in particolare per gli olii aumenta con il grado di insaturazione.

2.1.2 *Numero di acidità (Acid number)*

E' dato dal numero di milligrammi di idrossido di potassio che occorrono per neutralizzare gli acidi contenuti allo stato libero in un grammo di sostanza grassa. Questo numero detto anche indice di acidità, presenta particolare valore analitico per stabilire lo stato di conservazione dei grassi e per valutare la loro qualità.

2.1.3 *Numero di iodio (Iodine value, IV)*

Il numero o indice di iodio si definisce come la quantità di iodio, espressa in grammi, che può essere fissata dai doppi legami in opportune condizioni, da 100g di sostanza grassa.

Inoltre, l'invecchiamento ed il cattivo stato di conservazione di un grasso possono avere incidenza sull'indice di iodio, infatti i grassi rancidi, nei quali i doppi legami hanno subito un processo di ossidazione, possono presentare un valore di questo indice più basso rispetto al grasso ben conservato.

2.1.4 *Numero di perossidi (Peroxide number)*

Lo stato iniziale del processo di irrancidimento di un grasso, è rappresentato dall'addizione di ossigeno ai doppi legami degli acidi insaturi ed al carbonio del gruppo alfa-metilenico con formazione di perossidi. I perossidi sono espressi come quantità di ossigeno già assimilata dall'olio, che ha quindi già iniziato la propria attività ossidativa, e che durante il naturale invecchiamento, porta all'irrancidimento con formazione di prodotti che conferiscono sapori e odori sgradevoli al prodotto. Questo parametro esprime quindi la potenzialità ossidativa di un olio e tanto più alto è questo valore tanto più rapidamente l'olio tende ad irrancidirsi.

2.1.5 *Numero di saponificazione (Saponification value)*

Il numero di saponificazione (o "indice di saponificazione") è la quantità di idrossido di potassio espressa in milligrammi necessaria per saponificare un grammo di campione di grasso e neutralizzare gli acidi grassi liberi.

È usato come indice del peso molecolare medio degli esteri degli acidi grassi che costituiscono il campione.

2.1.6 Contenuto in grassi solidi (Solid fat content, SFC)

La misurazione avviene tramite risonanza magnetica nucleare pulsata (NMR) a varie temperature ad esempio 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, e 55 ° C.

Un'analisi approssimativa si può effettuare con il DSC.

2.1.7 Punto di fusione (Melting point, MP)

Il punto di fusione di una sostanza è definito come il valore di temperatura e pressione a cui coesistono le fasi solida e liquida in equilibrio termodinamico, cioè senza che vi sia transizione fra le due fasi.

2.1.8 Punto di scorrimento (Slip melting point SMP)

Lo "slip melting point" rappresenta una definizione convenzionale del punto di fusione di un solido di consistenza cerosa. Si tratta di un metodo molto utilizzato per grassi e cere, perché sono miscele di composti con una serie di masse molecolari, senza ben definiti punti di fusione.

2.1.9 Punto di intorbidamento (Cloud point, CP)

Il "Cloud point test" è un metodo usato per determinare la temperatura alla quale l'olio inizia ad intorbidire a causa di una cristallizzazione a raffreddamento controllato.

Il CP è particolarmente legato all'insaturazione di un olio. In generale, maggiore è l'insaturazione di un olio, minore sarà il CP.

2.1.10 Cold test

Viene utilizzato come metodo di misura della resistenza al raffreddamento e in particolar modo, nel caso del frazionamento, del processo di rimozione della stearina. Praticamente, si valuta la presenza di cristalli di grasso o torbidità nel campione raffreddato, che deve presentare chiarezza, limpidezza e brillantezza.

2.1.11 Morfologia dei cristalli

Le proprietà di fusione dei TAGs sono influenzate dalla loro composizione e dalla loro distribuzione nel trigliceride. I TAGs sono polimorfi: possono cristallizzare nelle principali forme conosciute α , β , β' , differenziabili dal punto di fusione, dalle proprietà cristallografiche e dalle caratteristiche fisiche che impartiscono al grasso (Tabella 1). Durante il raffreddamento degli acilgliceroli, si assiste alla formazione preponderante di una delle forme, in rapporto alla velocità del processo. Inoltre, esiste una classificazione più dettagliata che utilizza i numeri romani.

La forma α (sistema esagonale, terminali metilici sistemati in schema libero, simile a quello dei cristalli liquidi) presenta il punto di fusione minore; per riscaldamento questa passa prima alla forma β' (sistema orto-romboidale), poi alla β (sistema triclinico), la più stabile, caratterizzata dal punto di fusione maggiore (Illustrazione 1)

Cristalli α	Cristalli β'	Cristalli β
Instabili, cerosi	Uniformi, sferici Consistenza morbida e cremosa Ottenuta da un assortimento di lunghezze delle catene di FAs e da una diversità di TAGs	Forma più stabile. Struttura a lamina Nelle margarine sono granulose e untuose Tipica di miscele con FAs e TAGs molto simili

Tabella 1: Principali peculiarità delle forme polimorfiche.

Tuttavia, oli meno puri o con una composizione in TAGs complessa possono esibire forme intermedie difficili da identificare.

L'energia necessaria per queste transizioni è funzione della struttura cristallina, e quindi le transizioni da uno stato un altro sono veloci per TAGs simmetrici contenenti FAs a numero di carboni pari, lenta per TAGs asimmetrici con FAs a numero di carboni dispari.

Inoltre, la velocità di transizione aumenta al diminuire della lunghezza della catena degli FA.

La diffrazione a raggi X ha dimostrato che ogni stato corrisponde a un ordine preciso di impaccamento: determinato da un "passo corto" (cioè, la distanza tra le catene di idrocarburi contigue) e un "passo lungo" (cioè, la larghezza di strati contigui di impaccamenti molecolari). Quest'ultimo dipende dalla lunghezza della catena della molecola, ma anche dall'angolo di inclinazione tra una catena di idrocarburi e il piano di confine dello strato molecolare.

Il metodo si basa sulla diversa interazione che subisce un raggio di luce passante attraverso il reticolo cristallino di una certa sostanza. I piani reticolari accatastati riflettono il raggio penetrato all'interno del reticolo che, in relazione alla legge di Bragg subisce il fenomeno della diffrazione. Conoscendo gli angoli di incidenza che determinano i picchi si calcolano le distanze interplanari (tipiche della forma cristallina)

Alternativamente, la struttura dei cristalli può essere osservata con un microscopio a luce polarizzata, dotato di un vano a temperatura controllata. I cristalli, ad ogni temperatura di cristallizzazione, vengono fotografati con un ingrandimento di 200 volte.

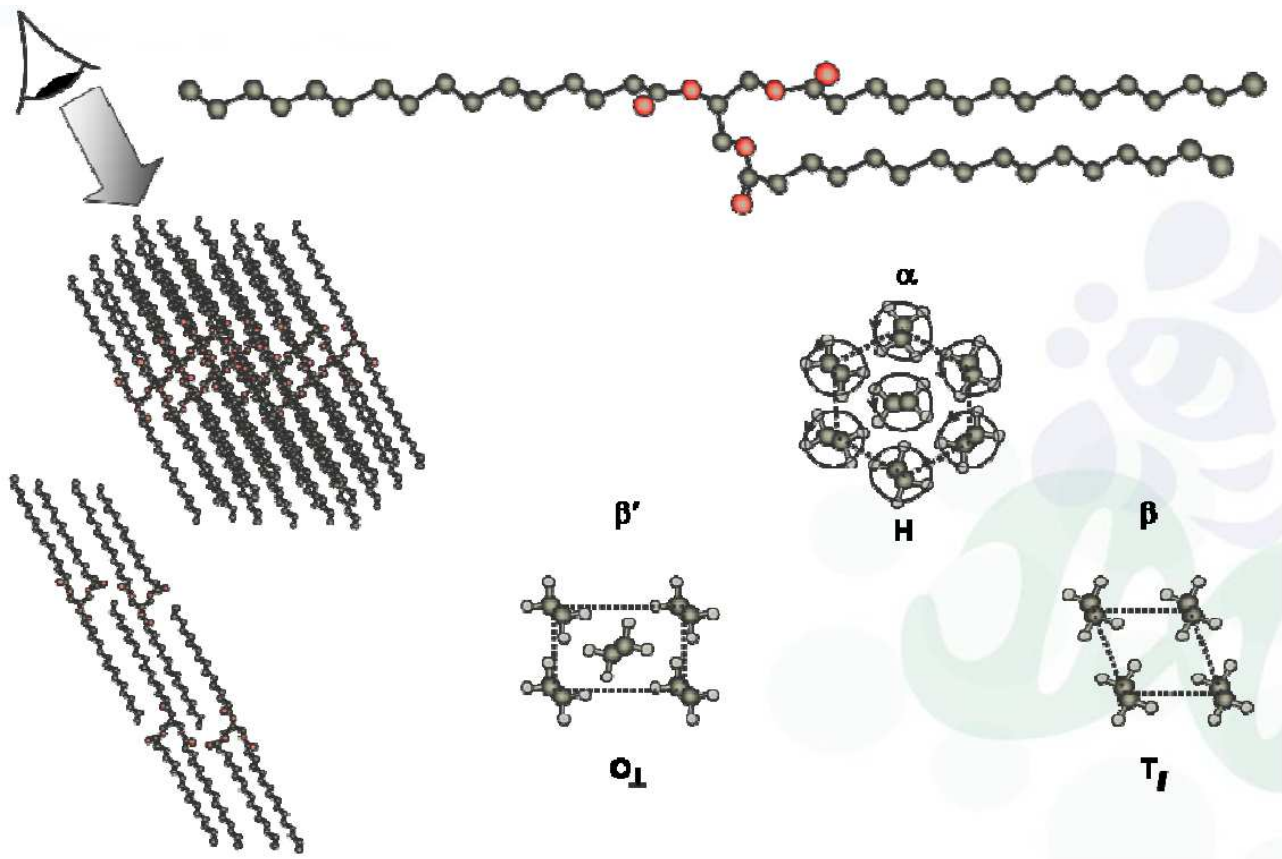


Illustrazione 1: Forme polimorfiche del burro di cacao ("Confectionery Fats" Kevin W. Smith, Unilever Research Colworth)

2.1.12 Profilo termico DSC

La calorimetria differenziale a scansione, nota anche con l'acronimo DSC (differential scanning calorimetry)

Il principio di base di queste tecniche è di ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare il DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento mentre i due sono vincolati ad una temperatura variabile definita da un programma prestabilito.

Il profilo fornisce informazioni utili sul polimorfismo e sulla temperatura alla quale avviene la cristallizzazione del campione sottoposto a raffreddamento o riscaldamento a diverse velocità.

2.1.13 Composizione in acidi grassi (Fatty acids composition, FAC)

L'analisi cromatografica permette di determinare con precisione quanti e quali acidi grassi ci sono in una determinata sostanza grassa.

L'analisi può essere condotta in cromatografia gas-liquido GLC (gas-liquid chromatography) con colonne capillari o in cromatografia liquida ad alte prestazioni HPLC (High performance liquid chromatography).

Capitolo 3

Composizione specifica dell'olio di palma

3.1 Palma da olio

L'olio di palma deriva appunto dalla palma da olio (*Elaeis guineensis*) una pianta originaria delle foreste pluviali della Guinea (Africa occidentale) che è attualmente piuttosto diffusa in Asia e nell'Africa centrale; i paesi che vantano le maggiori estensioni di coltivazione sono la Malesia, l'Indonesia, la Nigeria, il Camerun e il Congo; la palma da olio richiede infatti climi caldo-umidi per poter rendere al meglio. Dalla palma si ricavano due tipi di olio che hanno una composizione in acidi grassi molto differente; il primo (olio di palma grezzo, crude palm oil, CPO) lo si ottiene dal mesocarpo della drupa e si compone di una miscela di TAG, acilgliceroli parziali, acidi grassi liberi (FFA), fosfati, pigmenti, steroli e tocoferoli.; il secondo lo si ottiene dai semi (olio di semi di palma, PKO, palm kernel oil, olio di palmisto).

3.1.1 Olio di palma grezzo

Gli utilizzi dell'olio di palma sono molteplici: lo si ritrova nelle margarine, nell'industria pasticceria, viene anche utilizzato per friggere. Opportunamente modificato viene usato nella preparazione di cosmetici, detersivi, saponi, candele e come lubrificante.

Può anche essere impiegato come carburante per veicoli con motore modificato e per la produzione del biodiesel.

Nella grande varietà di oli, l'olio di palma è il più vicino in composizione al burro di cacao, ed è anche molto più economico rispetto agli altri a causa del suo basso contenuto di acido linoleico.

3.1.1.1 Polimorfismo dell'olio di palma:

L'olio di palma è ricco di POP, POO, PPP che originano un eutettico composto da due fasi solide, la più altofondente è composta da POP e PPP e la più bassobollente è formata principalmente da POO. Sia POP che PPP sono stabili nella forma β , tuttavia a causa di specifiche interazioni, è la forma β' che cristallizza durante il raffreddamento.

L'Illustrazione 2 mostra due esoterme piuttosto aguzze etichettate 1 e 3 a circa 27.5 e 8 °C. La 1 è attribuibile alla cristallizzazione β' conformazione a doppio strato, che interessa anche il picco molto largo 2.

Il picco 3 deriva da una forma a triplo strato β' con caratteristiche simili alla precedente, alla quale si devono anche i due larghi picchi finali (4 e 5)

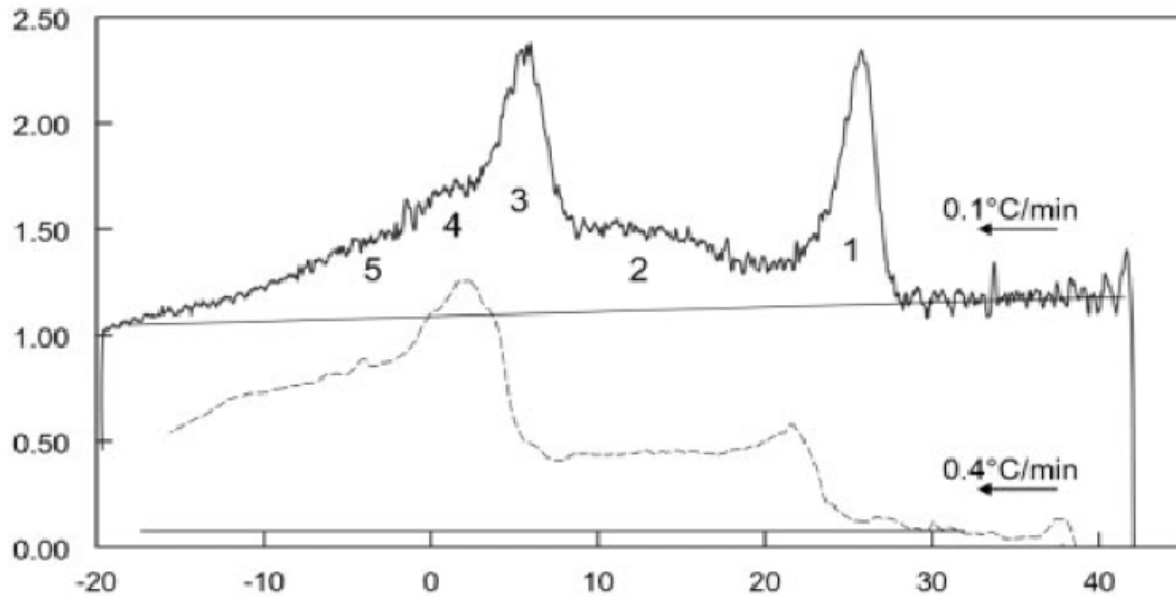


Illustrazione 2: Analisi DSC di olio di palma (heat flow W/g)

La coesistenza di forme β' e β dimostra che il sistema non è un dominio a due fasi, bensì a tre fasi ($\beta + \beta' + L$).

3.1.2 Olio di semi di palma

L'olio ottenuto dai semi di palma è abbastanza diverso da quello che viene ricavato dal mesocarpo, sia nell'aspetto (l'olio di semi è giallo mentre l'altro è rosso) sia nella composizione chimica che è molto simile a quella dell'olio di cocco. Questo olio contiene molti grassi MCT, ma pochi grassi monoinsaturi.

L'olio di semi di palma viene frazionato impiegando poi, a seconda degli scopi, l'oleina di PKO o la stearina di PKO. Quest'ultima (la parte solida) può essere usata nell'industria alimentare. L'oleina viene utilizzata in cucina sia per friggere che per condire.

Capitolo 4

Tecnologie di frazionamento

4.1 Cenni su processo ed utilizzi delle frazioni

Il frazionamento è un processo fisico mediante il quale si separa un olio vegetale in due frazioni caratterizzate da una diversa composizione degli acidi grassi e di conseguenza con diverse proprietà fisiche. In sostanza ciascun TAG si ripartisce diversamente nelle due frazioni in base alle proprie caratteristiche chimico-fisiche: alcuni tendono a concentrarsi nelle fase solida, altri nella fase liquida. Il parametro chiave che misura la tendenza del TAG ad accumularsi nella fase liquida o solida è il punto di fusione della forma cristallina originata; In tabella 2 sono riportati i punti di fusione dei principali TAGs presenti nell'olio di palma.

Gruppo	TAG	Punto di fusione	Conformazione cristallina
-	-	°C	-
SSS	StStSt	72,5	β
	PPP	65,7	β
	PPSt	62,0	β
SUS	StPO	39,0	β'
	POP	37,0	β
	PstO	36,0	β'
	POSt	35,0	β
	PPO	34,0	β'
SSU	StOO	23,0	β
	POO	19,0	β
UUU	OOO	5,5	β

Tabella 2: Punti di fusione dei principali TAGs dell'olio di palma nella loro configurazione più stabile

Il più comune processo di frazionamento a singolo step porta alla formazione di stearina (la parte solida) costituita in prevalenza da acidi grassi saturi con punto di fusione più elevato, 44-50 °C usata soprattutto per i saponi e nell'alimentazione; l'oleina (la parte liquida) costituita in prevalenza da acidi grassi monoinsaturi con punto di fusione più basso, circa 10 °C viene usata in ambito gastronomico per la frittura.

Comunque, adottando differenti condizioni di processo, dal frazionamento multi step si può ottenere una serie di prodotti con interessanti applicazioni (Tabella 3)

		Step 1	Step 2	Step 3
TAGs	CPO	Palm olein	SPMF	HPMF
w / w %	IV 52	IV 56	IV 46	IV < 35
TAGs				
PPP	5,0	0,5	0,2	0,4
POP	29,0	29,0	49,0	67,0
POSt	5,0	5,0	9,0	12,0
StOSt	0,5	0,5	1,0	1,5
PLP	10,0	10,0	10,0	6,0
POO	21,0	23,0	13,0	5,0
StOO	2,5	2,5	1,5	0,5
POL	10,0	11,0	6,0	2,0
LOO	2,0	2,0	1,0	0,2
OOO	3,0	4,0	2,0	1,0
Totale	88,0	87,5	92,7	95,6
Gruppi TAGs				
SSS	7,0	1,0	0,5	0,4
SUS	48,0	49,0	73,0	86,5
SUU	39,0	43,0	23,0	7,5
UUU	6,0	7,0	3,5	7,0
Totale	88,0	87,5	92,7	95,6
DAGs	6,0	6,0	5,0	6,0

Tabella 3: Cambiamento delle concentrazioni di TAGs durante frazionamento multi-step (HPLC). "Future prospects for palm oil processing" Véronique Gibon, José Vila Ayala, Peggy Dijckmans, Jeroen Maes, Wim De Greyt

Oltre ad oleina e stearina è possibile ottenere un taglio intermedio detto "Soft palm mid fraction" (SPMF) dal cui frazionamento si produce il HPMF "Hard palm mid fraction" utilizzato nella fabbricazione degli equivalenti al burro di cacao (CBEs) che ne costituiscono un economico surrogato, in quanto fisicamente risulta particolarmente duro, con un ripido profilo SFC (Illustrazione 3)

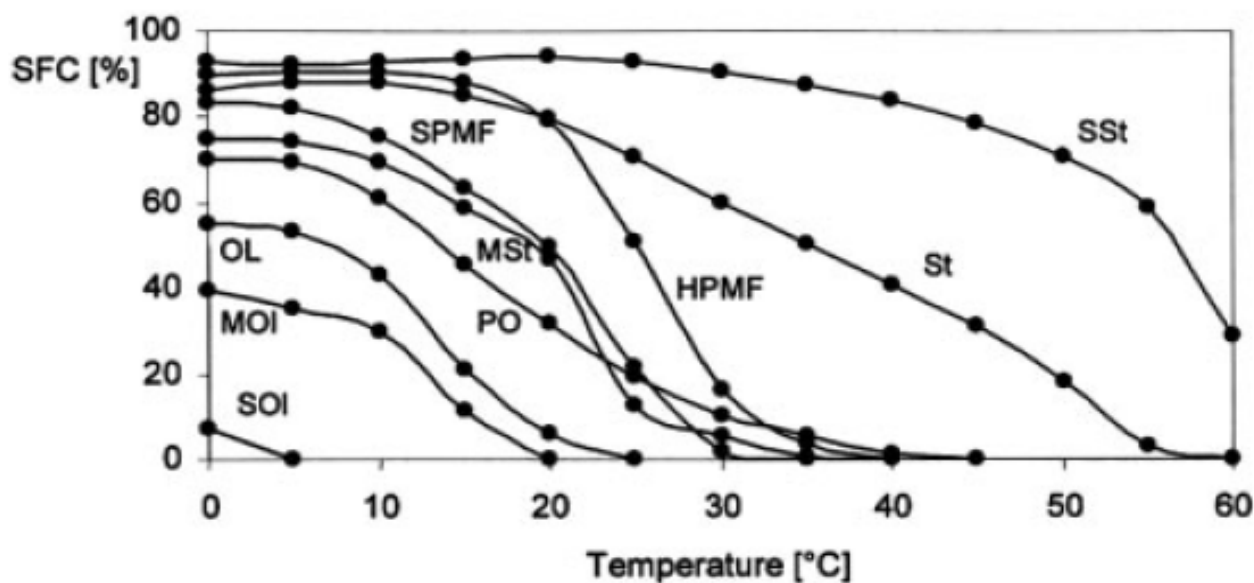


Illustrazione 3: Profili SFC (NMR) di diverse frazioni di olio di palma. Ol: olein, SOI: super olein, MOI: mid olein, PO: palm oil, MSt: mid stearin, SPMF: soft palm mid fraction, HPMF: hard palm mid fraction, St: stearin, SSt: super stearin. (Eur. J. Lipid Sci. Technol.)

In genere, per la produzione di HPMF esistono due possibilità:

- Olein route (percorso a partire dall'oleina)

(più diffuso in Asia)

- Stearin route (percorso a partire dalla stearina)

(usato di preferenza in Sud America, per la necessità di ottenere oleina ad alto IV nel primo frazionamento)

I CBEs migliori si ottengono attraverso il percorso dell'oleina in quanto i TAGs del tipo SSU-SUS si concentrano più selettivamente nel SPMF ottenuto nel secondo step. Praticamente, il SPMF si compone per più del 73% di SSU-SUS (vedi nomenclatura), il rapporto SSU SUS / SUU-USU è di 3-4 e il contenuto SSS è basso. Il rifrazionamento di SPMF produce un ottimo PMF composto per un 85-90% da SSU-SUS, caratterizzato da un rapporto SSU-SUS / SUU-USU di 9-12 e con una piccola percentuale di SSS.

Il contenuto di DAGs dovrebbe essere mantenuto sufficientemente basso per evitare conseguenze negative sulle proprietà di cristallizzazione della frazione. L'oleina ottenuta può essere ulteriormente frazionata in una superoleina e una frazione intermedia (PMF morbida). Detta frazione contiene alti livelli di trigliceridi monoinsaturi e può essere ulteriormente frazionata per ottenere un'oleina intermedia e un PMF duro, che serve come base per equivalenti al burro di cacao (CBEs).

Le tecniche di frazionamento conosciute sono:

- a secco
- solvente: acetone, esano, miscele esano/alcol
- detergente: Lanza (o Lipofrac)

Sotto si può osservare come con tecniche differenti si possono ottenere gradi di separazione molto simili e come si possano ottenere dei prodotti (HPMF in questo caso) che abbiano caratteristiche fisiche del tutto affini al CB sebbene la composizione chimica in TAGs sia diversa.

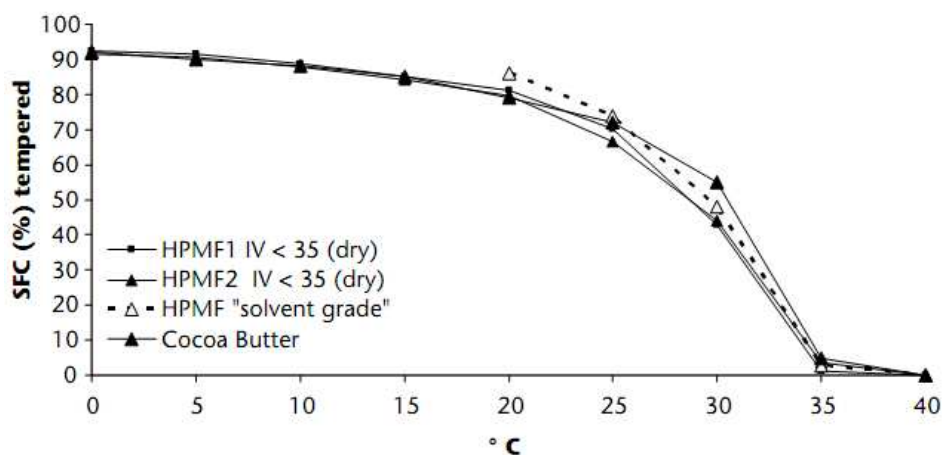


Illustrazione 4: Profili SFC di alcuni HPMF ottenuti con diverse tecniche di frazionamento, confronto con CB. "Future prospects for palm oil processing"

4.1.1 Frazionamento a secco

Il metodo di separazione a secco, che è il più antico e di gran lunga il più semplice, si basa sulla differenza dei punti di fusione dei TAGs della miscela ed è una tecnica di separazione termomeccanica: consiste nel raffreddare lentamente e cristallizzare la miscela ad una temperatura alla quale si forma un cake solido. Questo cake è costituito da un insieme di cristalli di TAGs ad alto punto di fusione, immersi nel liquido formato dai TAGs a basso punto di fusione. Mediante l'applicazione meccanica di alta pressione si ottiene la filtrazione delle due fasi: l'oleina viene spinta fuori dalla miscela eterogenea, lasciando la frazione solida (stearina).

La separazione di una frazione solida nelle bottiglie di olio esposte al freddo può essere considerata come un esempio di frazionamento durante il quale si è avuta la separazione della parte dell'olio con punto di fusione più alto.

Lo sviluppo del frazionamento a secco deriva dal miglioramento della tecnica e ha superato sia il frazionamento con detergente, avente il problema dei reflui da smaltire e sia la separazione con solventi che presenta alti costi operativi.

4.1.2 Frazionamento con detergente

Un processo alternativo per separare le fasi utilizza l'aggiunta di un mix acquoso contenente un agente bagnante (detergente) alla miscela di acido grasso cristallizzato. I cristalli di stearina così bagnati si trasferiscono nella fase acquosa, che poi viene separata dall'oleina in una centrifuga. La sospensione acquosa di stearina viene riscaldata fino a fusione della stearina, che può essere separata in una seconda centrifuga.

4.1.3 Frazionamento con solvente

Altri metodi per migliorare la separazione di fase prevedono l'utilizzo di solventi organici, tra i quali il metanolo, acetone, esano, formiato di metile e propano. Nel processo con solvente, la miscela deve essere raffreddata ad una temperatura inferiore rispetto al metodo di cui sopra, a causa dell'aumento della solubilità indotta dal solvente.

Il grande vantaggio del solvente è la possibilità di lavare i cristalli per asportare facilmente la frazione liquida della miscela. Tuttavia, i costi sono elevati a causa della loro infiammabilità e la necessità di distillare la frazione per rimuovere il solvente da riutilizzare.

Capitolo 5

Frazionamento per cristallizzazione a secco

5.1 Cenni storici

La più antica forma di frazionamento era detta *Winterization*, letteralmente invernizzazione, semplicemente perchè serbatoi di grassi semisolidi venivano lasciati al freddo. Alle basse temperature i TAGs più altofondenti cristallizzavano depositandosi sul fondo e lasciando l'oleina liquida, che dalla testa del serbatoio poteva essere spillata per essere usata per condimenti o per friggere.

Al giorno d'oggi il termine *winterization* si riferisce al processo cristallizzazione-(centrifugazione o filtrazione) degli esteri cerosi degli oli, che precipiterebbero anche a temperatura ambiente impartendo all'olio una certa torbidità. Il termine *winterization* identifica tutt'ora i convenzionali processi di frazionamento.

Il frazionamento dei grassi fonda le sue origini nel 1872 quando Mège Mourièr inventava la margarina. Il segreto consisteva nel cristallizzare il sego a temperature tra i 25 e i 30 °C; la massa granulosa risultante veniva pressata idraulicamente per ottenere una grossolana separazione di una frazione morbida (oleina) e una frazione dura (stearina).

Negli anni Cinquanta e Settanta, come riflesso del rapido incremento della produzione di olio di palma, sono stati installati in tutto il mondo impianti di frazionamento a secco, soprattutto in Malesia, Indonesia, America Latina e in Africa ma anche in Europa.

Negli anni seguenti il processo venne applicato a una moltitudine di olii oltre al PO.

Lo sviluppo della tecnologia ricevette una pulsione da parte dell'industria dolciaria, interessata ad avere dei grassi più economici e funzionali. Probabilmente la crescita maggiore si è avuta negli ultimi 30-40 anni grazie all'industria casearia, che mirava a migliorare le caratteristiche del grasso del latte.

Dal 1968, quando Tirtiaux brevettò per primo il processo (*Procédé et installation de cristallisation par refroidissement*. Belgian Patent 713430, 1968) diversi trattati sono poi stati sviluppati nell'ambito del frazionamento a secco di vari tipi di lipidi.

5.2 Teoria e parametri caratteristici

Consideriamo un semplice diagramma di fase (Illustrazione 5) in cui vi è miscibilità completa sia in fase liquida e solida, si può seguire ciò che accade sul raffreddamento di una miscela.

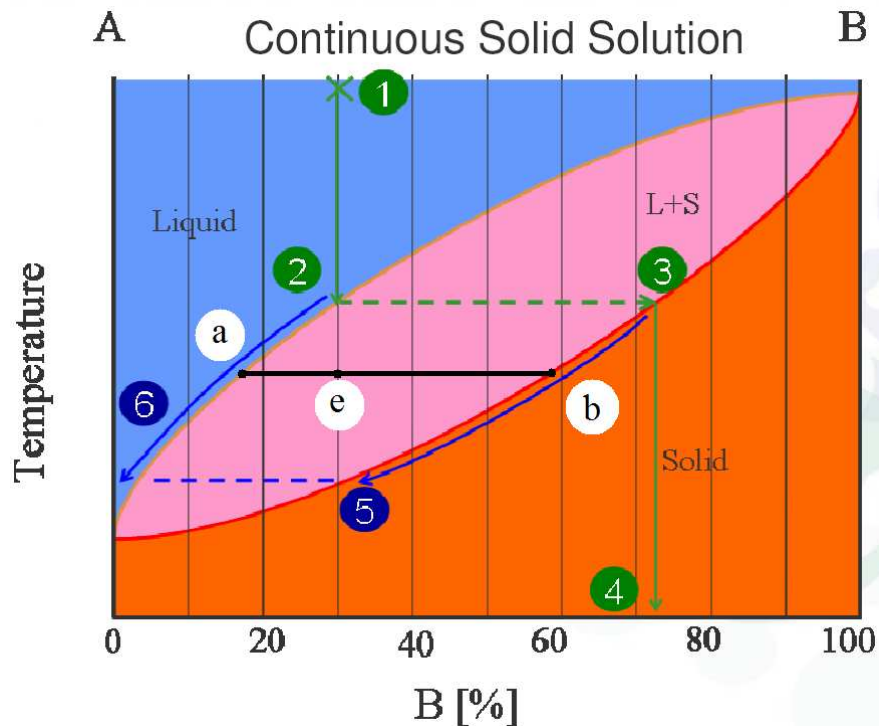


Illustrazione 5: Diagramma di fase solido-liquido di una miscela binaria a completa miscibilità ("Confectionery Fats" Kevin W. Smith, Unilever Research Colworth)

Se raffreddare una miscela fusa con il 30% da B (1) siamo arrivati a raggiungere la linea del liquidus (2). A questo punto inizia la cristallizzazione e si ha la formazione del primo germe di solido.

La composizione del primo germe di materiale solido viene letta prendendo una linea orizzontale (isoterma) fino a (3) e facendo cadere una linea verticale a (4) sul valore 73% di B. Durante il successivo raffreddamento il sistema evolve spostandosi sulla verticale dal punto (2) al punto (5) e la composizione del materiale cristallizzato si legge spostandosi dal punto (e) orizzontalmente (cioè a temperatura costante) fino all'intersezione con la linea del solidus (b) e proiettando verticalmente sulle ascisse. Allo stesso modo è possibile leggere la composizione del liquido spostandosi orizzontalmente dal punto (e) sino a raggiungere la linea del liquidus (b) e proiettando verticalmente sull'asse delle ascisse. La cristallizzazione procede e nel momento in cui resta solo una minima porzione di liquido è possibile leggere la composizione del liquido e del solido proiettando sull'asse delle ascisse rispettivamente il punto (6) e il punto (5). La regola della leva inversa ci dice che le percentuali di solido e liquido si possono calcolare confrontando la lunghezza dei segmenti ac, cb, ab.

La procedura sopra descritta presuppone che il sistema rimanga in equilibrio in ogni momento e che vi sia tempo sufficiente per la fase solida di rimanere omogenea. In pratica, naturalmente, questo non accade mai. Spesso la cristallizzazione è rapida, nel senso che non c'è tempo per la fase solida di raggiungere la composizione di equilibrio, termodinamicamente stabile.

La cristallizzazione si può immaginare svolgersi in più fasi, costruendo ogni cristallo progressivamente, con una struttura a buccia di cipolla (Illustrazione 6) perciò in realtà, la composizione dei cristalli probabilmente varierà continuamente dal centro verso l'esterno.

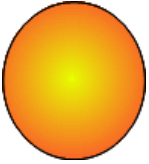


Illustrazione 6: Cristallo con gradiente di concentrazione radiale ("Confectionery Fats" Kevin W. Smith, Unilever Research Colworth)

Naturalmente, i cristalli che si formano o cristalliti saranno di diverse dimensioni e composizioni diverse. Il comportamento di fase di combinazioni binarie di grassi non è semplice come quello mostrato nell'illustrazione 5 ma presenta spesso un comportamento eutettico. In caso di immiscibilità parziale, come comunemente si verifica nelle miscele di TAGs, si ha una situazione molto più complessa, simile a quella riportata in illustrazione 7.

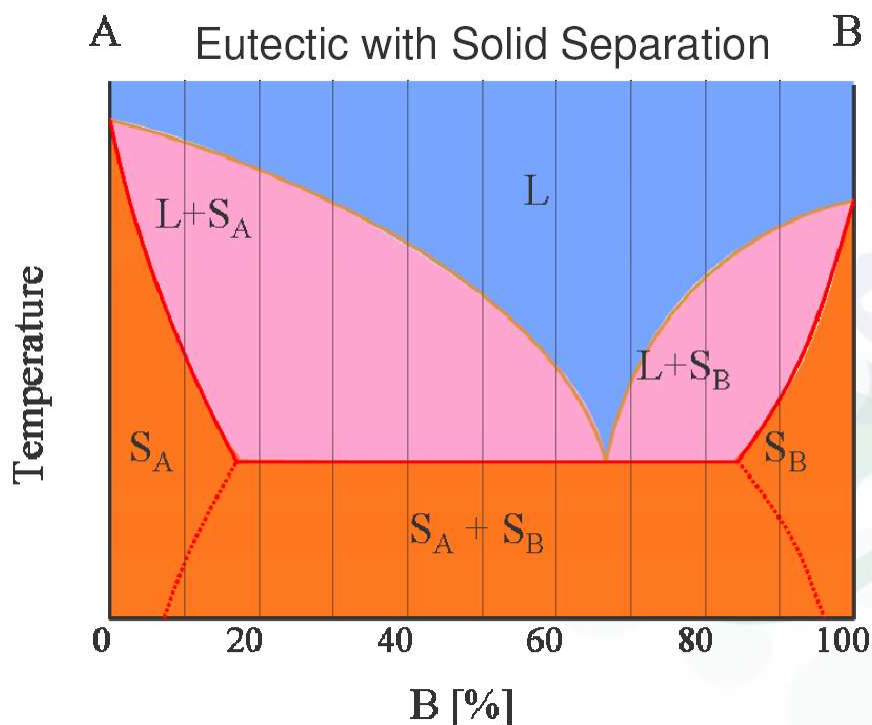


Illustrazione 7: Diagramma di fase solido-liquido di una miscela binaria a immiscibilità parziale ("Confectionery Fats" Kevin W. Smith, Unilever Research Colworth)

Appare evidente che il TAG più altofondente cristallizza per primo, ma dobbiamo pensare in termini di diagramma di fase. La prima fase solida, ovviamente, è ricca nei TAGs a punto di fusione più elevato, ma anche di alcuni dei TAGs più morbidi.

Durante la cristallizzazione un nucleo e successivamente un cristallite crescono con una composizione individuale. Si sviluppano numerosi cristalliti, leggermente differenti in composizione, a causa di micro-variazioni di composizione e temperatura nel liquido e dei tempi di formazione leggermente diversi.

Alla fine, ogni cristallite avrà una composizione unica e un punto di fusione e una struttura legati a quella particolare composizione.

L'intervallo di fusione totale e la forma polimorfica del solido è ricondotto alla media di tutti quei singoli cristalliti.

Dal momento che la forza motrice della cristallizzazione è influenzata dalle variazioni di temperatura, si verificherà conseguentemente una variazione nella composizione dei cristalliti.

5.2.1 Principali tipi di processo

Le compagnie coinvolte nella cristallizzazione frazionata a secco hanno sviluppato processi diversi, attualmente i più diffusi sono i metodi Tirtiaux e De Smet.

Entrambi iniziano con la fusione e il riscaldamento della miscela grassa, che poi viene raffreddata o mantenendo un gradiente di temperatura costante tra miscela grassa e acqua di raffreddamento, oppure attraverso un numero precalcolato di passi in cui l'acqua circola a temperature che scalano gradualmente.

5.2.1.1 Tirtiaux

Nel Tirtiaux la cristallizzazione avviene in delle larghe vasche isolate con una relativamente piccola superficie di scambio termico rispetto al volume ed un'agitazione moderata.

Nel processo Tirtiaux la velocità di raffreddamento viene significativamente ridotta in prossimità del punto di fusione ed è mantenuta durante la cristallizzazione iniziale che potrebbe comportare un leggero riscaldamento dovuto al calore di cristallizzazione. Durante questa fase nascono i cristalli che poi si accrescono, mentre vengono assicurati una gentile agitazione ed un leggero raffreddamento fino al raggiungimento della temperatura di frazionamento. Successivamente lo slurry può essere efficacemente filtrato in un filtro a vuoto grazie all'omogeneità delle dimensioni dei cristalli.

In genere l'intero processo richiede dalle 16 alle 20 ore.

5.2.1.2 De Smet

Nel processo De Smet il raffreddamento viene condotto con un programma precalcolato di passi per abbassare la temperatura in poche ore, fino alla temperatura finale di frazionamento.

Per completare la cristallizzazione ed accrescere i cristalli è necessaria più di un'ora per entrambi i processi.

Nel processo si utilizzano cristallizzatori concentrici con una superficie di scambio relativamente più grande rispetto al volume. L'agitazione è più sostenuta, soprattutto all'inizio quando l'olio è allo stato liquido e determina un incremento del calore dissipato e quindi una riduzione dei tempi.

Il De Smet impiega in media 6 ore e produce cristalli che hanno dimensioni eterogenee e di conseguenza sono più difficili da separare, quindi spesso si utilizza una filtropressa a membrana.

In un processo multistep una od entrambe la frazioni sono riscaldate nuovamente per subire la cristallizzazione con un differente controllo della temperatura e con altri parametri.

Il processo può essere effettuato in maniera batch o semicontinua e ne è rappresentato un esempio nell'illustrazione 8.

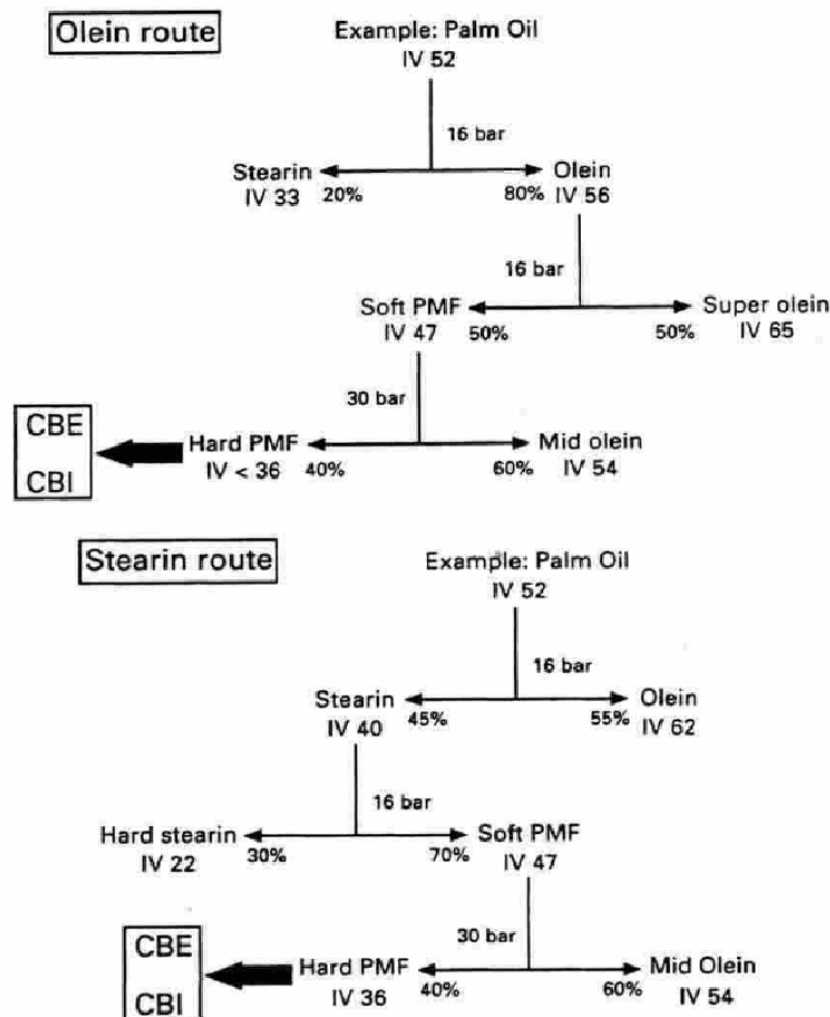


Illustrazione 8: Frazionamento multistage "De Smet" dell'olio di palma. ("Palm oil fractionation" Marc Kellens, Véronique Gibon, Marc Hendrix, Wim De Greyt)

5.2.1.3 Descrizione teorica e tecnica del processo di frazionamento

Industrialmente, il grasso viene prima sciolto completamente e riscaldato per eliminare qualsiasi memoria di cristallo che privilegerebbe la formazione della forma polimorfica più stabile β a scapito della β' (preferibile ai nostri fini, per motivi illustrati in seguito). Per distruggere la memoria di stati precedenti, è necessario il riscaldamento sopra i 70-80 °C. Successivamente, il liquido viene

raffreddato sotto agitazione controllata fino all'inizio della cristallizzazione e fino a questo momento il calore sottratto è solo sensibile. Una volta cominciata la fase di generazione dei primi nuclei che crescono generando i cristalli, viene rimosso anche il calore latente, che è molto maggiore rispetto a quello sensibile.

Quando la cristallizzazione ha progredito abbastanza i cristalli vengono separati dalla frazione liquida. In pratica, il processo di cristallizzazione non è semplice perché dipende da molti fattori e parametri importanti. Il tipo, l'origine e la qualità delle materie prime sono fattori che influenzano la cristallizzazione in quanto caratterizzano la composizione in TAGs dell'olio. Ad esempio, la presenza di componenti minori, specialmente DAG, svolge un ruolo significativo nella cristallizzazione.

La cristallizzazione è una reazione esotermica e l'olio è un cattivo conduttore; l'efficienza con cui il calore di cristallizzazione viene rimosso dal grasso che cristallizza è determinato dalla progettazione del cristallizzatore, in particolare, dal tipo di dispositivo di raffreddamento: elicoidale o a spirale verticale o a piastre verticali, dal rapporto tra superficie di scambio termico per unità di volume di grasso e infine dal tipo di agitatore. La nucleazione e la crescita di cristallo vengono attentamente controllate attraverso il controllo della temperatura, della velocità di raffreddamento o del tasso di agitazione, che sono le condizioni di processo principali.

Esistono diverse tecniche di separazione per frazionare lo slurry ottenuto. Si impiegavano filtri a tamburo rotante a vuoto o filtri a nastro orizzontale sotto vuoto, tuttavia la filtrazione sotto vuoto è stata soppiantata dalla filtrazione sotto pressione: lanciata intorno al 1984, la filtropressa a membrana ha migliorato notevolmente l'efficienza della separazione. Anche se un rendimento più elevato di oleina e un cake di stearina più solido si possono ottenere giocando sulla pressione di spremitura e lo spessore della sezione, occorre sottolineare che il rendimento di oleina dipende dalle condizioni di cristallizzazione.

La qualità dell'oleina dipende dalla temperatura di frazionamento e il suo tempo di permanenza a quella temperatura. Invece, la qualità della stearina e del rendimento di entrambe le frazioni dipendono dalla tecnica di separazione, dalle condizioni di cristallizzazione (velocità di raffreddamento) e dalla modalità di separazione: single-step, multi-step o batch.

Un ultimo parametro da citare è la semina. Il punto di partenza della cristallizzazione del grasso è la formazione di semi o di nuclei durante il raffreddamento del grasso fuso.

Quando un gruppo di molecole si unisce per formare un embrione con dimensioni inferiori al raggio critico (un nucleo troppo piccolo per accrescersi, illustrazione 9) la maggior parte degli embrioni si dissolve rapidamente di nuovo; Gli embrioni sufficientemente grandi riescono a crescere. Intorno al nocciolo di questi embrioni, cristallizzano progressivamente TAGs diversi.

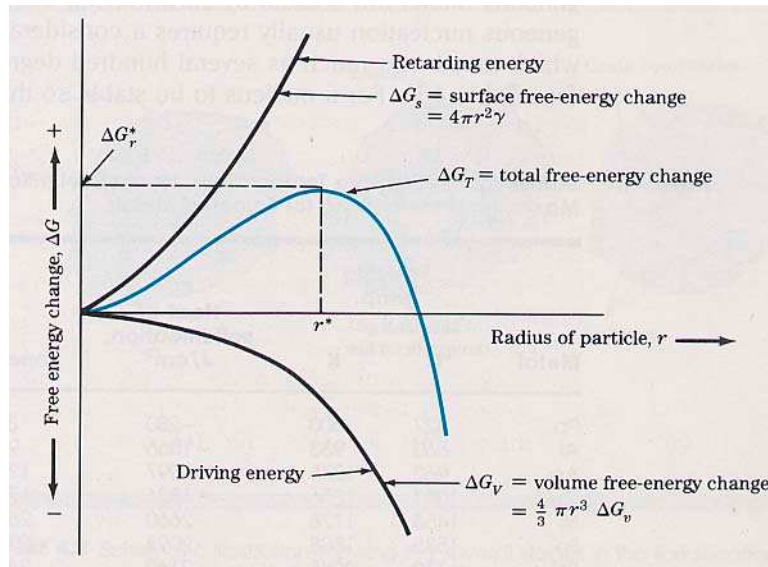


Illustrazione 9: Formazione del nucleo di cristallizzazione. Un nuovo embrione resta instabile fino a che l'energia libera di volume supera in modulo l'energia libera di superficie.

Sono coinvolte due energie (Illustrazione 9)

- (ΔG_v) = energia libera di volume, legata al volume della particella, è data dalla differenza tra l'energia libera del solido e l'energia libera del liquido;

Negativa poiché l'energia viene rilasciata durante la trasformazione da liquido-solido.

- (ΔG_s) = (γ , gamma) energia libera di superficie, legata alla superficie di separazione solido - liquido.

Positiva perché viene assorbita durante la trasformazione da liquido-solido.

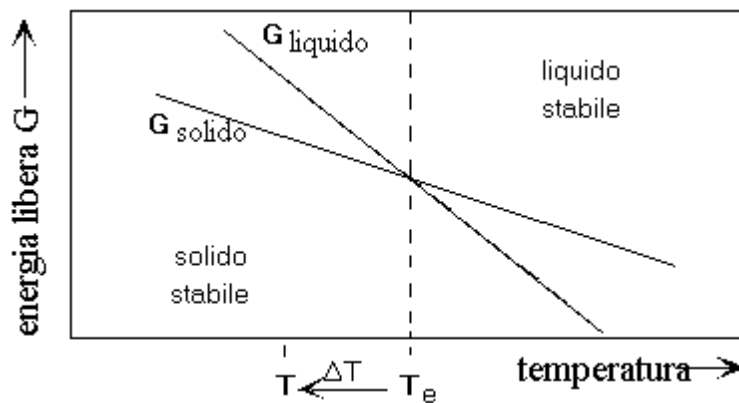


Illustrazione 10: Variazione schematica dell'energia libera di solido e liquido in funzione della temperatura in un sistema monofasico.

La solidificazione avviene quando il raggio del cluster raggiunge o supera il raggio critico, valore che soddisfa la (1):

$$-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

cioè quando il termine (ΔG_v) negativo si riduce di più di quanto il termine (ΔG_s) positivo aumenta (Illustrazione 10)

Man mano che si abbassa la temperatura diventa via via minore il raggio critico (Illustrazione 11) e quindi aumenta la velocità di nucleazione (Illustrazione 11). Dal momento che (ΔG_v) è nullo alla temperatura di equilibrio, è necessario un sotto raffreddamento notevole (e poco conveniente industrialmente).

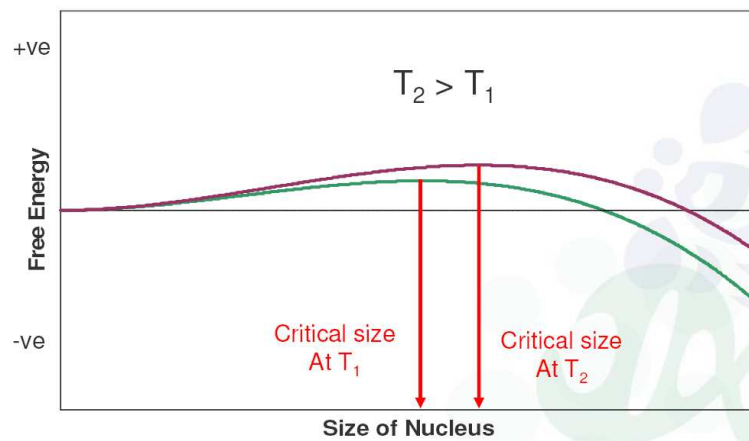


Illustrazione 11: Raggio critico in funzione della temperatura ("Confectionery Fats" Kevin W. Smith, Unilever Research Colworth)

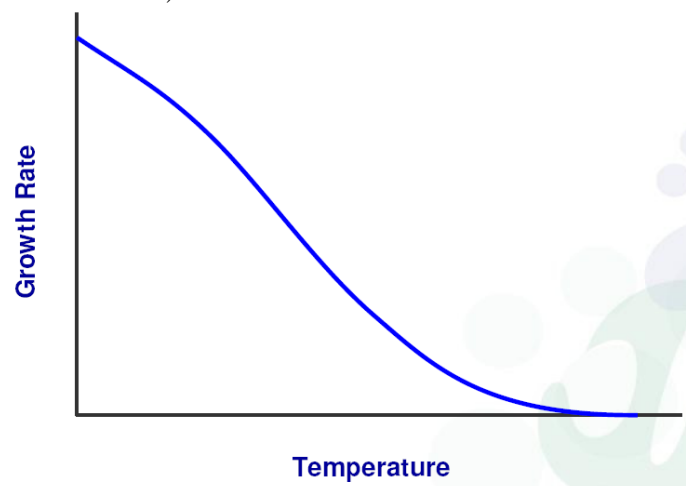


Illustrazione 12: Velocità di accrescimento in funzione della temperatura ("Confectionery Fats" Kevin W. Smith, Unilever Research Colworth)

La nucleazione di lipidi raramente è omogenea: i nuclei possono essere generati dai TAGs a punto di fusione più elevato come nel caso dell'olio di palma, ma la nucleazione dell'oleina ha più probabilità di essere eterogenea, quindi avviata da particelle di impurità, dalle pareti del

cristallizzatore costituenti siti attivi su cui si agglomerano gli altri TAGs. Un'altra fonte di nucleazione è rappresentata dall'aggiunta di promotori della cristallizzazione:

- grasso a punto di fusione più elevato;
- sostanze chimiche aggiunte come additivi;
- cristalli di grasso come germi di cristallizzazione.

Tuttavia, la cristallizzazione dell'oleina presenta dei problemi:

- A causa del suo Cloud point di 9 °C, l'oleina tende a non cristallizzare facilmente a causa della mancanza di TAGs altofondenti o semplicemente per mancanza di semi;
- L'eventuale presenza di DAGs provoca un crollo della velocità di nucleazione, incrementando i tempi di cristallizzazione.

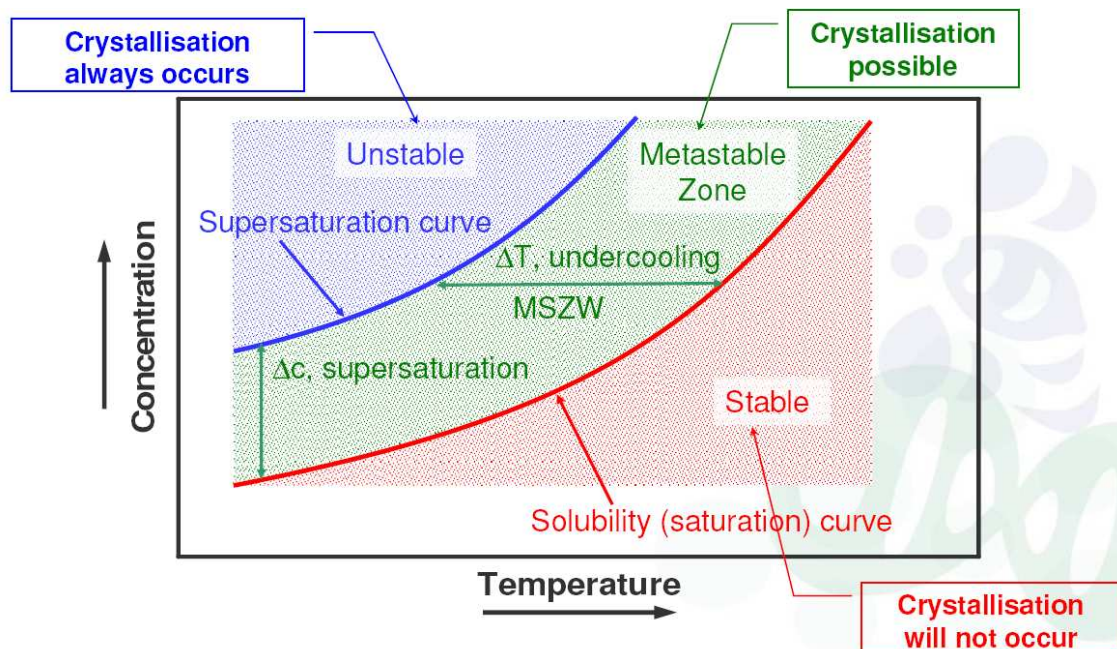


Illustrazione 13 Saturazione / supersaturazione ("Confectionery Fats" Kevin W. Smith, Unilever Research Colworth)

Facendo riferimento al diagramma Saturazione/supersaturazione nell'illustrazione 13: dove si ha la concentrazione in funzione della temperatura si osserva una zona stabile dove i TAGs rimangono allo stato liquido (perché il liquido non è saturo) e la curva di sovra saturazione, che separa la zona di cristallizzazione da quella metastabile. Entrambe dipendono dalla particolare composizione della miscela di TAGs, ognuno dei quali percepisce un diverso tipo di super-raffreddamento.

La forma polimorfica α ha dei valori più bassi di tensione superficiale e calore di cristallizzazione. Una piccola differenza di tensione superficiale può causare una grande differenza tra le velocità di nucleazione in favore della fase più instabile, sebbene la fase più stabile sia meno solubile e quindi più sopra saturata; il risultato è che la velocità di nucleazione è nell'ordine $\alpha > \beta' > \beta$. Questo fenomeno si osserva nel caso di un raffreddamento rapido senza semina di germi di nucleazione, la

crystallization will start on the super-saturation curve, therefore at a relatively much lower temperature than that of saturation (at the same concentration) and an excessive nucleation occurs. In this case a large number of very small crystals in the unstable α or β' form are formed even if the β form is thermodynamically the most stable because of its lower solubility.

The growth rate is proportional to the degree of undercooling and inversely proportional to the viscosity; the latter increases with the decrease in temperature so the growth rate reaches a maximum and then decreases with an increase in super-saturation.

Applying an excessive undercooling in order to accelerate crystallization, both the nucleation rate and the growth rate are inhibited, inducing an amorphous crystallization with the production of a so-called "super-cooled liquid" which resembles a sort of gel.

In general, palm oil crystallizes in the α form and then transforms into the more stable β' and finally more slowly into the β form (Illustration 14)

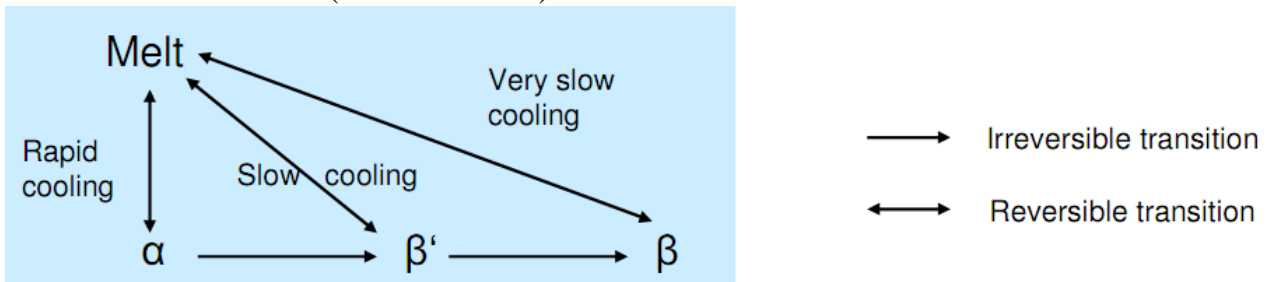
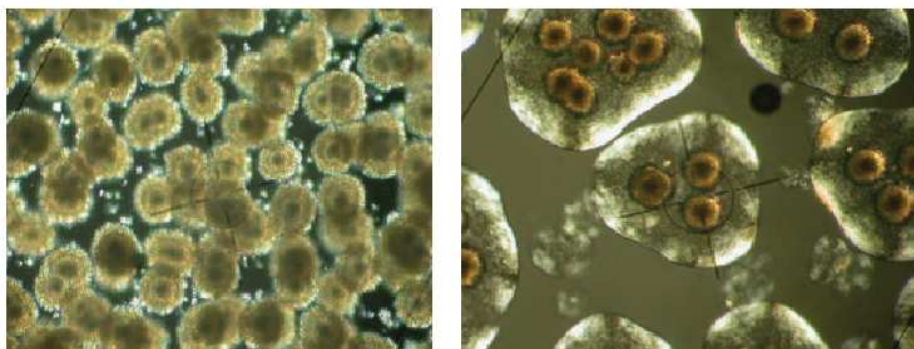


Illustrazione 14: Polimorfismo dell'olio di palma. DECHEMA-Haus, Frankfurt am Main Reinigung von Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen mit fraktionierter Kristallisation Manfred Stepanski, Sulzer Chemtech AG, Winterthur/CH

Consequently, on an industrial scale, a slight undercooling is applied which translates into a long solidification time since only a heterogeneous nucleation (induced by dust or impurities instead of nuclei) can occur with a small ΔT .

Inside the metastable zone crystallization is possible, but it does not occur spontaneously without a special seed, a case in which solidification occurs with less undercooling and consequently there is a lower number of nuclei, which give rise to crystals of larger dimensions.

Compared to heterogeneous nucleation, induced nucleation (Illustration 15) allows a reduction in crystallization time.



Right quantity of seeds

Lack of seeds

IV Olein	65	65
% Olein	63	44
SFC PMF	43	22
20° C		

Illustrazione 15: Relazione tra la quantità di semi e la qualità di PMF ("From organic chemistry to fat and oil chemistry" Etienne Deffense)

Se tutti i parametri sono sotto controllo, con la giusta quantità di nuclei necessaria allora i semi crescono progressivamente per generare cristalli (β') sferici, densi e duri come mostrato nei fotogrammi dei cristalli esposti a luce polarizzata (Illustrazione 16) In tal caso la viscosità non aumenta rapidamente e quindi lo scambio termico è più efficiente.

I cristalli (β') che si formano facilmente a patto che l'olio non contenga inibitori come gomme, carboidrati, saponi, acidi minerali e monogliceridi, devono raggiungere le dimensioni di 0,1 mm per consentire un'eccellente filtrazione dello slurry con una pressione di spremitura che può arrivare fino a 30 bar in scala industriale.

Per confronto, l'oleina cristallizzata diversamente, forma degli sferuliti che subito si agglomerano circondandosi di oleina in forma amorfa, chiamata anche fase vetrosa. Il motivo è la mancanza di semi (Illustrazione 15). In entrambi i casi, si possono ottenere super oleina con IV 65 ma i risultati sono totalmente diversi in termini di rendimento di oleina e di qualità del PMF.

La semina con nucleazione indotta è ottimale per il frazionamento di olio e oleina. La tecnologia controlla la quantità di nuclei quindi la dimensione dei cristalli; come risultato, c'è una migliore selettività e resa in oleina. Inoltre, grazie alla qualità dei cristalli la filtrazione è più veloce, riducendo drasticamente il tempo di cristallizzazione e quindi la capacità di frazionamento del batch è più che raddoppiata.

Last and not least, la nucleazione indotta consente un risparmio di energia e degli investimenti.

Durante la crescita si sviluppa una notevole quantità di calore. In particolare, in assenza di mescolamento la temperatura locale può subire un'impennata; di conseguenza il volume adiacente

alla superficie di un cristallo in crescita potrebbe ritornare in uno stato di non saturazione e il nucleo potrebbe dissolversi a causa dell'aumento del raggio critico con l'innalzamento di temperatura.

La sequenza di nucleazione e crescita può diventare irregolare portando a cristalli di taglia diversa. Per arginare il fenomeno è opportuno variare la velocità di asportazione del calore e agitazione, con la temperatura.

Come per la nucleazione, anche per l'accrescimento la velocità dipende dal tipo di polimorfo cristallizzato. Dato che la velocità è proporzionale alla supersaturazione e le forme più stabili sono le più saturate ad ogni temperatura ne consegue che la forma più stabile ha la maggior velocità di crescita.

In pratica, la nucleazione e l'accrescimento non avvengono separatamente; la crescita dei primi nuclei avviene mentre la temperatura si sta abbassando, inducendo un'ulteriore nucleazione (seconda nucleazione) e crescita di questi nuovi nuclei. Essa avviene anche quando una porzione del cristallo in crescita si stacca: se è piccola si dissolve, se di dimensioni sufficienti altrimenti agisce come un nucleo e comincia ad accrescersi. La nucleazione secondaria è indesiderata perché ostacola la fase successiva di filtrazione ed è promossa dall'agitazione che quindi è mantenuta blanda.

L'illustrazione 16 riporta le microfotografie di cristalli di olio di palma durante il processo di raffreddamento. Alla temperatura di cristallizzazione di 18 °C, compaiono piccoli cristalli, come mostrato nella foto A. A 15 °C, i cristalli cominciano ad agglomerarsi formando dei cristalli di grandi dimensioni (foto B) e, a 9 °C, i cristalli diventano più rotondi e sferici come mostrato nella foto C.

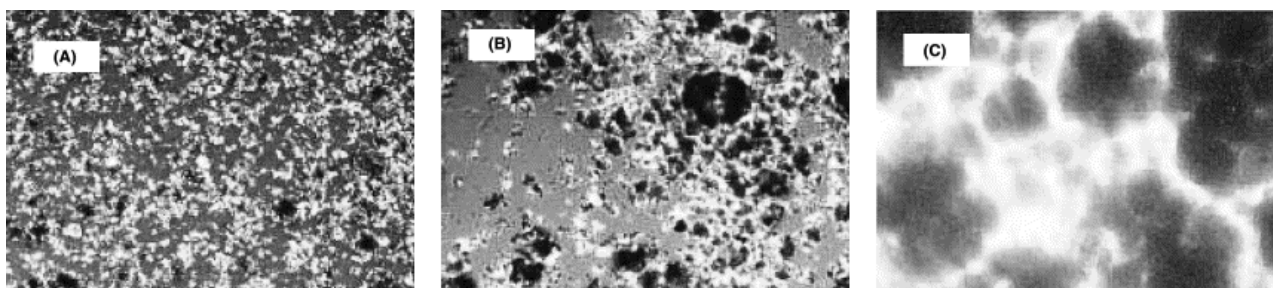


Illustrazione 16: Microfotografie a 200 ingrandimenti di olio di palma cristallizzato a temperature diverse durante il processo di frazionamento. (A) Cristalli a 18 ° C. (B) Cristalli a 15 ° C. (C) Cristalli a 9 ° C. ("Crystallization properties of palm oil by dry fractionation" O. Zaliha, C. L. Chong, C. S. Cheow, A. R. Norizzah and M. J. Kellens)

La forma rotonda e sferica può contribuire a ridurre l'inconveniente dell'intrappolamento di oleina fra i cristalli durante la filtrazione.

5.2.1.4 Cristallizzatori

I cristallizzatori sono progettati per operare a basse velocità di raffreddamento (tipicamente 1-3 °C/h).

Nei cristallizzatori su piccola scala, per assicurare il raffreddamento è sufficiente una camicia che li avvolga.

Per cristallizzatori adeguati a potenzialità maggiori (5-50 t) c'è il bisogno di fornire un sufficiente raffreddamento senza esagerare con l'agitazione. Per attuare l'operazione non è sufficiente lo scale up del precedente modello, si rende invece necessario uno scambiatore addizionale: a spirale, piatto o agitatore raffreddato. (Illustrazione 17)

Un'alternativa all'aumento della superficie di scambio potrebbe essere l'abbassamento della temperatura del mezzo refrigerante: lo svantaggio è che i cristalli formati alla superficie sono in questo caso ben lontani dall'equilibrio con l'olio del bulk, cioè contengono un'alta percentuale di TAGs basso bollenti. L'ottenimento dell'equilibrio solido-liquido è lento ed è quindi il suo raggiungimento. Per giunta, i nuovi cristalli tendono ad aderire alla parete refrigerante, ostacolando ulteriormente lo smaltimento del calore.

Un cristallizzatore con caratteristiche ottimali possiede i seguenti requisiti (Croklaan):

- Superficie refrigerante adeguata, di almeno $2 \text{ m}^2/\text{m}^3$, tipicamente $3-4 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- Ridotto gradiente di temperatura tra superficie refrigerante e olio (max $3 \text{ }^\circ\text{C}$) preferibilmente $1 \text{ }^\circ\text{C}$, sebbene possa essere maggiore nel periodo che precede l'inizio della cristallizzazione. Di utilità è la possibilità di una sistematica variazione della temperatura;
- Agitazione moderata ma efficiente per garantire il trasferimento del calore, una temperatura omogenea e nel frattempo evitare di danneggiare i cristalli;

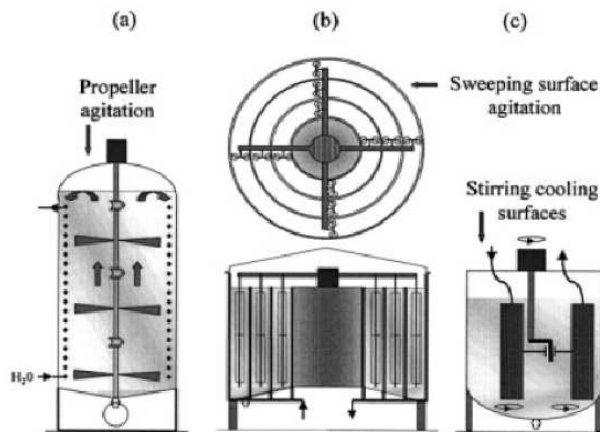


Fig. 3. Different crystallization equipments: (a) propeller agitation, (b) concentric jackets and sweeping surface agitation, and (c) stirring cooling surfaces.

Illustrazione 17: Differenti tipologie di cristallizzatori: (a) Agitazione ad elica, (b) Camicie concentriche e agitazione con spazzole rotanti, (c) Mescolamento con superfici di raffreddamento. ("Palm oil fractionation" Marc Kellens, Véronique Gibon, Marc Hendrix, Wim De Greyt)

Raffreddamento lento per assicurarsi che la cristallizzazione avvenga il più possibile vicina alle condizioni di equilibrio. In un tipico processo di frazionamento la cristallizzazione avviene in un intervallo intorno alle 10-30 h. L'intenzione principale della cristallizzazione è di ottenere cristalli grandi uniformi e in equilibrio con il liquido. Se si concede tempo sufficiente ai cristalli per rescere,

non solo i requisiti della composizione vengono ottimizzati ma anche i parametri di dimensione e comportamento che incidono pesantemente nell'efficienza della separazione dello slurry.

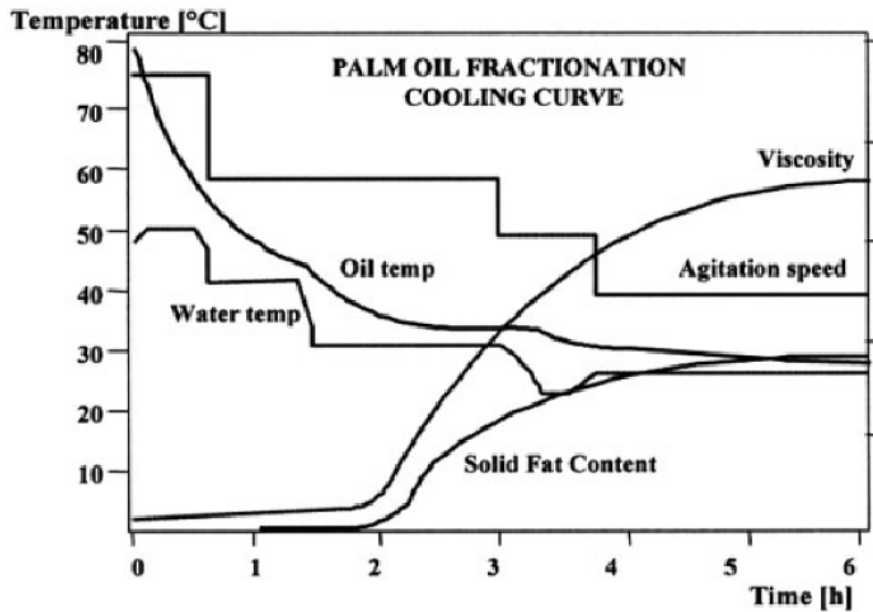


Illustrazione 18: Effetto del raffreddamento sul SFC (NMR) e incremento della viscosità durante il frazionamento. ("Palm oil fractionation" Marc Kellens, Véronique Gibon, Marc Hendrix, Wim De Greyt)

Time (min)	Step	Operation	Duration (min)	Temperature (° C.)
0	1	cooling	15	70 down to 37
15		isotherm	45	37
60	2	cooling	10	37 down to 26
70		isotherm	60	26
130	3	cooling	20	26 down to 22
150		isotherm	40	22
190	4	cooling	10	22 down to 19
200		isotherm	80	19
280	5	cooling	20	19 down to 15
300		isotherm	160	15
460	6	cooling	20	15 down to 13
480		isotherm	180	13
660	7	cooling	20	13 down to 10
680		isotherm	80	10
760	8	emptying	30	10

Tabella 4: Esempio di raffreddamento adottabile "Fractional processes and devices for oils and fats" Marc Kellens, Marc Hendrix

Time (min)	Step	Temperature cooling water (°)	Temperature oil (° C.)	SFC of slurry (%)
123	2	26.5	27.5	1.1
184	3	21.0	24.0	5.4
271	4	18.4	21.1	12.4
455	5	15.3	17.0	19.5
620	6	12.7	15.8	27.2
715	7	10.1	14.8	30.9

Tabella 5: "Fractional processes and devices for oils and fats" Marc Kellens, Marc Hendrix

During step	Sampling time	
	388	734
	5	7
SFC at top of vessel	14.2	29.8
SFC at intermediate level	18.1	29.1
SFC at bottom of vessel	21.0	28.5
IV slurry at top of vessel	53.05	52.77
IV slurry at bottom of vessel	52.11	52.93
IV olein at top of vessel	59.22	62.87
IV olein at bottom of vessel	59.20	63.04

Tabella 6: "Fractional processes and devices for oils and fats" Marc Kellens, Marc Hendrix

5.2.2 Separazione

Per completare il processo di frazionamento, i cristalli dei TAGs solidi devono essere separati dai TAGs che sono liquidi alla temperatura di cristallizzazione.

Questi ultimi TAGs occupano tre posizioni:

1. Nell'olio di bulk non cristallizzato;
2. Nell'olio non cristallizzato che è intrappolato o trattenuto nei cristalli;
3. In soluzione solida con i TAGs solidi.

La quantità e il tipo di soluzione solida formata dipende in primo luogo dal comportamento di fase del grasso cristallizzato.

Alti gradi di super raffreddamento conducono a una più abbondante fase solida (a temperature più basse i TAGs tendono maggiormente a trasformarsi in solido) di una qualità inferiore.

Come già detto, non è possibile eliminare tutto il liquido dalla fase solida, a causa del trascinamento del liquido tra e dentro i cristalli.

La separazione più efficiente si ottiene con una filtropressa a membrana rispetto ad un filtro a vuoto e ciò è dovuto principalmente alla diversa pressione applicata. Nel caso dell'olio di palma, con una filtropressa a membrana funzionante alla pressione di 6 bar, la resa in oleina aumenta del 10% rispetto alla filtrazione a vuoto. Tuttavia, l'efficienza di separazione di una filtropressa non può essere definita solo in termini di pressione differenziale applicata. Ad influenzare il contenuto di

oleina residua nella stearina sono anche le condizioni di cristallizzazione e filtrazione. Nella pratica, più alta è la pressione di spremitura, minore risulta il residuo di oleina nel cake. Tuttavia, non tutti i cristalli sono in grado di sopportare elevate pressioni di spremitura, con il conseguente passaggio del cake, parziale o addirittura totale, attraverso il tessuto filtrante. Una soluzione può essere l'utilizzo di una pressione più bassa, applicata su un cake di minor spessore.

In generale, le rese di oleina diminuiscono con l'abbassamento della temperatura di cristallizzazione, infatti il raffreddamento determina la formazione di cristalli e quindi un maggiore contenuto di solidi nella miscela.

L'illustrazione 19 mostra le rese di oleina e stearina nel frazionamento a secco. La resa di oleina cala al diminuire della temperatura di cristallizzazione, ma è caratterizzata da un aumento del contenuto di acido oleico. Al contrario, per la stearina un abbassamento di temperatura incrementa rendimento e contenuto di acido palmitico. Ad alte temperature di cristallizzazione, si forma meno materia solida cristallina in quanto alcuni dei TAG a più basso punto di fusione non sono ancora cristallizzati.

La formazione di cristalli a 4°C risulta più abbondante, dal momento che tutti i TAG basso, medio e alto fondenti iniziano a cristallizzare. Quindi, a tale temperatura si registra un aumento significativo del contenuto di solidi nella miscela, come indicato dalla ripida pendenza della SFC mostrata nella figura.

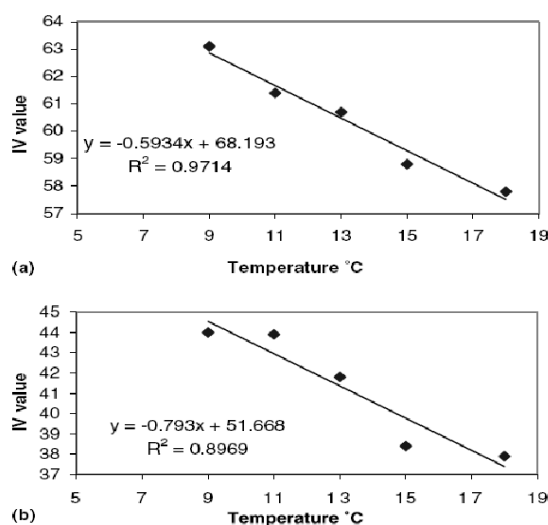


Fig. 1. (a) Iodine values (IV) of olein fractions at different crystallization temperatures. (b) Iodine values (IV) of stearin fractions at different crystallization temperatures.

Illustrazione 19: a) Indice di iodio dell'oleina ottenuta a diverse temperature di cristallizzazione b) Indice di iodio della stearina ottenuta a diverse temperature di cristallizzazione ("Crystallization properties of palm oil by dry fractionation" O. Zaliha, C. L. Chong, C. S. Cheow, A. R. Norizzah and M. J. Kellens)

5.2.3 Prove analitiche di frazionamento

5.2.3.1 Metodo e strumentazione

ANALISI DSC

La prova consiste nel riscaldare il campione di olio fino a una temperatura $T_1 = 70\text{ }^\circ\text{C}$ per poi raffreddarlo fino a una temperatura $T_2 = (-70)\text{ }^\circ\text{C}$ misurando il flusso di calore ceduto dal campione in funzione della temperatura.

Nel caso in cui non ci fossero passaggi di fase, la curva sarebbe caratterizzata da un valore costante. Viceversa, nel caso in esame inizialmente il calore ceduto è solo sensibile (Q_s) e quindi il valore del flusso di calore resta costante al diminuire della temperatura; dopodiché si notano dei picchi che contraddistinguono il passaggio di fase liquido-solido con cessione di calore latente.

Il calore ceduto durante il raffreddamento è dato dalla somma del calore sensibile e del calore latente (Q_Λ).

Con l'ausilio del software che supporta lo strumento, integrando graficamente la curva (flusso di calore [$\text{mW}/^\circ\text{C}$]; temperatura [$^\circ\text{C}$]) nell'intervallo di temperatura a cui è sottoposto il campione, si ottiene il calore asportato totale:

$$Q_{\text{tot}} = Q_\Lambda + Q_s \quad (2)$$

Quindi, per ogni valore di temperatura la quantità di calore latente asportato è calcolata graficamente dal software dello strumento, sottraendo al calore totale calcolato il calore sensibile, ossia sommando l'area dei picchi:

$$Q_\Lambda = Q_{\text{tot}} - Q_s \quad (3)$$

La quantità di calore sensibile asportato nel raffreddamento è:

$$Q_s = mC_p(T_1 - T_2)$$

dove:

m = quantità in massa del campione

Il valore del calore specifico (C_p) si può ricavare analizzando esclusivamente il tratto iniziale di raffreddamento, in cui il flusso di calore resta costante:

$$C_p = Q_s / m(T_1 - T_2) \quad (4)$$

Per ciascun valore di temperatura la quantità di olio solidificato varia, quindi la quantità di calore latente asportato varia a sua volta ed è dato da:

$$Q_\Lambda = \dot{m}\Lambda \quad (5)$$

dove:

\dot{m} = quantità in massa di olio solidificato

Λ = calore latente di fusione

Spingendo il raffreddamento ad una temperatura ($T = -70\text{ }^\circ\text{C}$) relativamente bassa in relazione alla natura dei composti in esame, si assume che tutto il campione sia solidificato e quindi il calore latente ceduto calcolato graficamente dallo strumento con la (3) è anche uguale a:

$$Q_\Lambda = \dot{m}\Lambda = m\Lambda \quad (6)$$

da cui è possibile calcolare il valore del calore latente:

$$\Lambda = Q_\Lambda / m \quad (7)$$

Come visto nella (3) Q_{Λ} si può anche scrivere come la differenza tra il calore totale e il calore sensibile asportati, da cui deriva:

$$\dot{m}\Lambda = Q_{\text{tot}} - mC_p(T_1 - T_2) \quad (8)$$

Si assume che l'area percentuale dei picchi sia proporzionale al contenuto solido SFC% e considerato che alla temperatura inferiore del ciclo ($T = -70 \text{ }^{\circ}\text{C}$) tutto il campione si trova allo stato solido mentre a quella superiore ($T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) è completamente liquido; Per mezzo del software dello strumento è quindi possibile mettere direttamente in relazione la percentuale di olio solidificato (SFC) con la temperatura; Il calcolo viene eseguito dal software, che utilizza la (8) riarrangiata:

$$\text{SFC} = (\dot{m}/m) = [Q_{\text{tot}} / m\Lambda] - [C_p(T_1 - T_2) / \Lambda] \quad (9)$$

Ai fini dell'analisi in questione, i valori di calore latente di fusione e di calore sensibile si considerano costanti.

5.2.4 Risultati analitici

Osservando l'illustrazione 20 e confrontando il punto di fusione di ciascun TAG che cristallizza, con la temperatura corrispondente al picco, appare evidente che quest'ultimo risulta traslato ad una temperatura più bassa.

Questo fenomeno è dovuto principalmente all'effetto del sottoraffreddamento che, come si evince dal confronto tra le illustrazioni 20 e 2 diventa sempre più marcato man mano che la velocità di raffreddamento aumenta; tuttavia, come è già stato detto nella teoria della cristallizzazione, non è trascurabile l'effetto della cocristallizzazione che porta alla formazione di eutettici, rendendo piuttosto difficile l'attribuzione completa di ogni singolo picco ad un determinato TAG.

Risulta più sensato associare il picco ad una certa gamma di TAGs dalle caratteristiche chimico-fisiche simili, facendo quindi riferimento alla classificazione saturo-insaturo.

Osservando il grafico risulta evidente l'effetto prodotto dal frazionamento: l'olio di palma grezzo è caratterizzato da un primo picco aguzzo ($T = 18 \text{ }^{\circ}\text{C}$) che è dovuto alla presenza di TAGs più altofondenti del tipo SSS (in particolare PPP), mentre l'oleina presenta un primo picco meno marcato intorno a $11 \text{ }^{\circ}\text{C}$ che è probabilmente dovuto alla frazione di SSS, seppur minore rispetto a quella presente nell'olio di palma, che contiene. La curva della superoleina è praticamente priva di questo picco, a testimonianza dell'impoverimento di TAGs più altofondenti, ad opera dei frazionamenti subiti a monte.

Intorno a $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ l'olio presenta un picco importante attribuibile a TAGs della forma SUS (POP, POST) ed esso appare più marcato nel caso dell'oleina; la superoleina, che risulta più povera di TAGs di questo tipo, a circa $-3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra una curva dai valori più elevati man mano che la temperatura diminuisce e ciò comprova la sua ricchezza di TAGs prevalentemente insaturi.

Intorno a $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sia la curva dell'olio che quella dell'oleina, seppur in maniera non molto marcata, testimoniamo la presenza di TAGs di e tri insaturi (POO, POL, OOO).

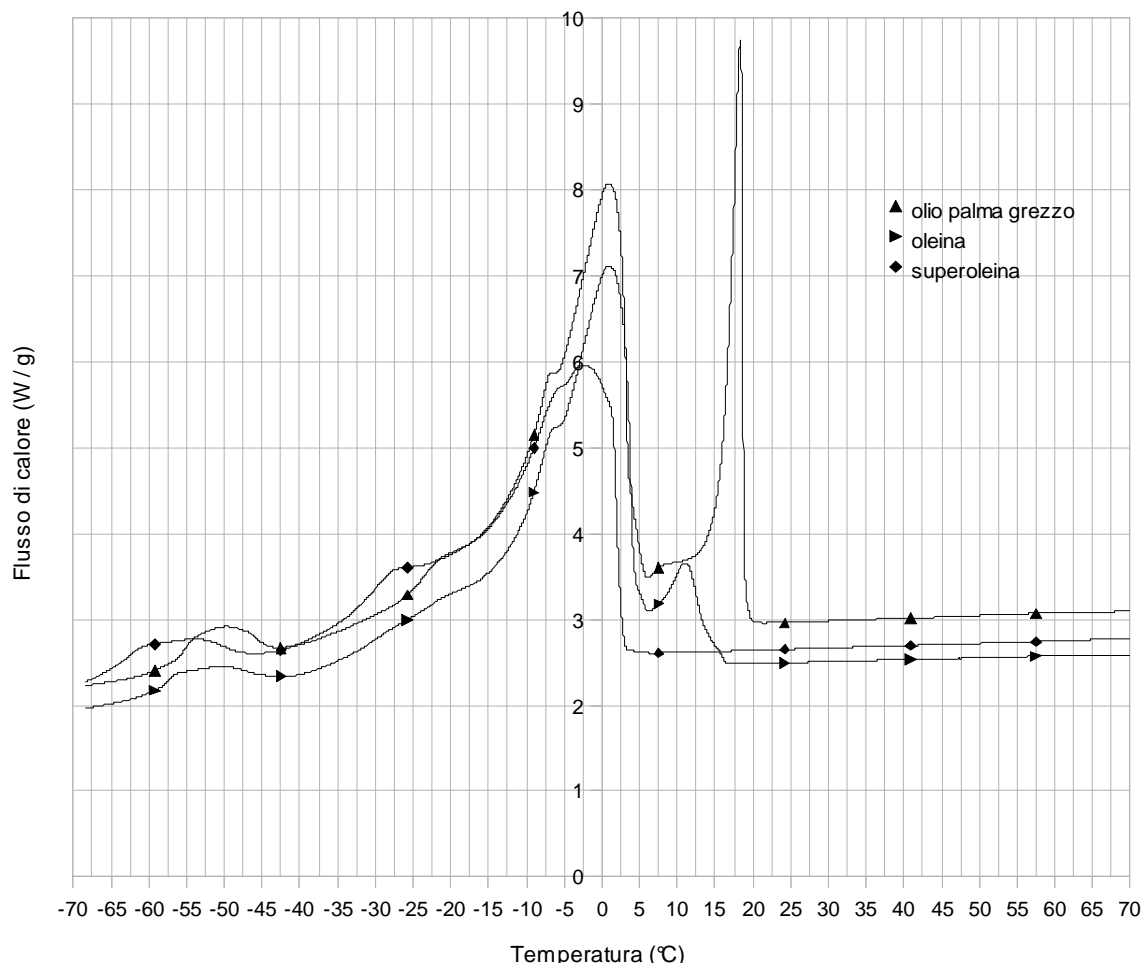


Illustrazione 20: Confronto tra i profili DSC di olio di palma grezzo, oleina e superoleina (velocità di raffreddamento di 1 °C/min)

Il calore latente medio calcolato graficamente dalla curva DSC, tramite il software dello strumento risulta per le tre frazioni:

$$\Lambda^{\text{exp}}_{\text{olio di palma grezzo}} = 78,87 \text{ J/g}$$

$$\Lambda^{\text{exp}}_{\text{oleina}} = 78,28 \text{ J/g}$$

$$\Lambda^{\text{exp}}_{\text{superoleina}} = 62,01 \text{ J/g}$$

In letteratura i valori dei calori latenti sono disponibili solamente per l'olio di palma grezzo, che corrisponde a:

$$\Lambda_{\text{olio di palma grezzo}} = 105 \text{ J/g (www.palmoils)}$$

Nell'illustrazione 21 appare marcata la conseguenza del processo di frazionamento, ossia la diminuzione della percentuale di solido (a parità di temperatura) nelle frazioni liquide ottenute rispettivamente dal primo, secondo e terzo frazionamento. Infatti i profili SFC sono via via più bassi passando da olio di palma grezzo a oleina e a superoleina.

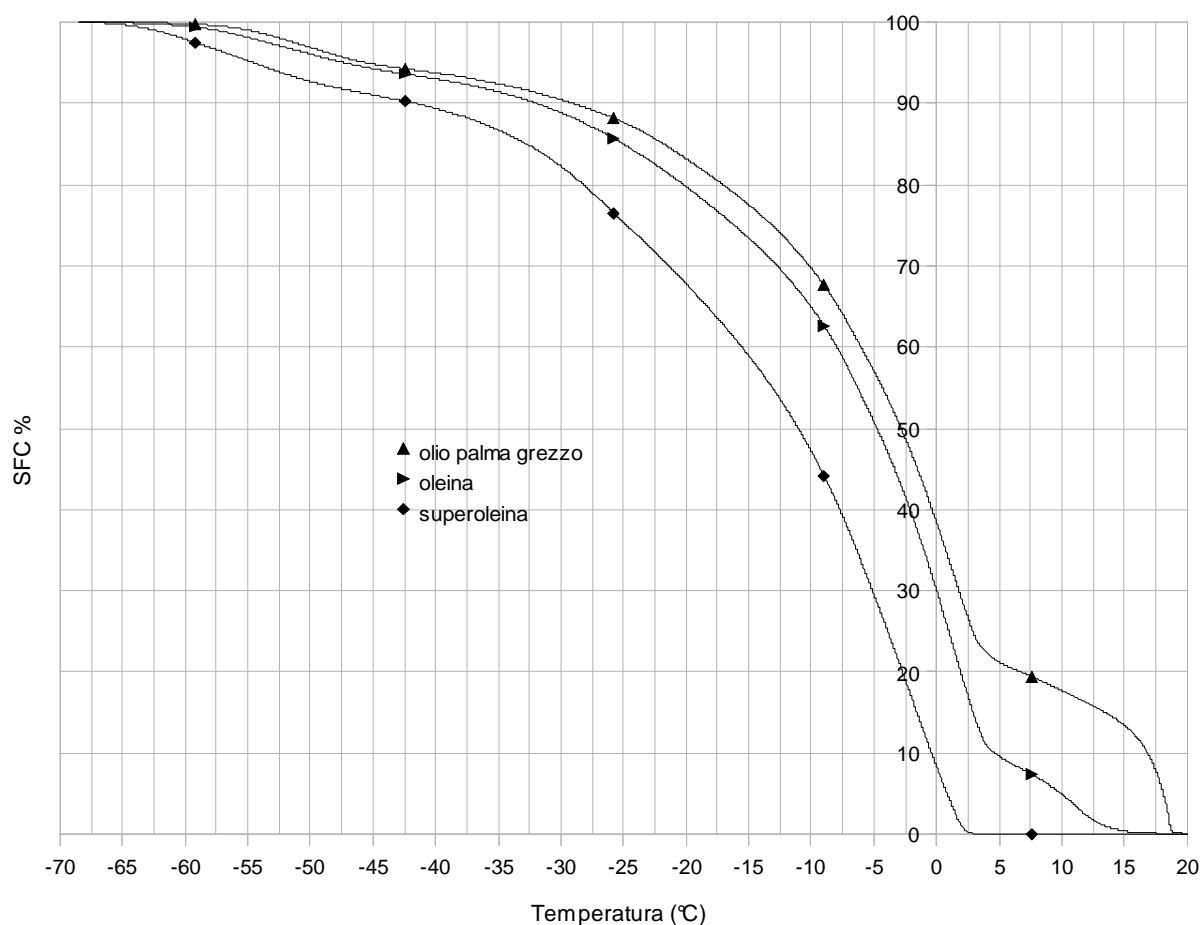


Illustrazione 21: Profilo SFC di olio di palma grezzo, oleina e superoleina. (velocità di raffreddamento di 1 °C/min)

Prendendo in considerazione l'illustrazione 22, il calore latente dell'olio di palma grezzo calcolato graficamente dalla curva DSC, tramite il software dello strumento risulta:

$$\Lambda^{\text{exp}}_{\text{olio di palma grezzo (1 °C/min)}} = 67 \text{ J/g}$$

$$\Lambda^{\text{exp}}_{\text{olio di palma grezzo (5 °C/min)}} = 66 \text{ J/g}$$

$$\Lambda^{\text{exp}}_{\text{olio di palma grezzo (10 °C/min)}} = 55 \text{ J/g}$$

I valori si discostano dal calore latente medio riportato in letteratura che corrisponde a $\Lambda = 105 \text{ J/g}$ e ciò potrebbe essere dovuto al fatto che è stato supposto che tutta la massa del campione sia cristallizzata, mentre invece nella realtà è inevitabile che una certa percentuale di molecole non si ordinino allo stato cristallino, rimanendo quindi con una configurazione amorfa.

Questo fenomeno appare evidente anche nell'illustrazione 22 dove si nota l'effetto della velocità di raffreddamento sul profilo SFC % nel campione di olio di palma grezzo. Per le velocità 1 e 5 °C/min le curve sono molto simili, mentre la curva ottenuta con un raffreddamento a 10 °C/min risulta traslata verso temperature più basse.

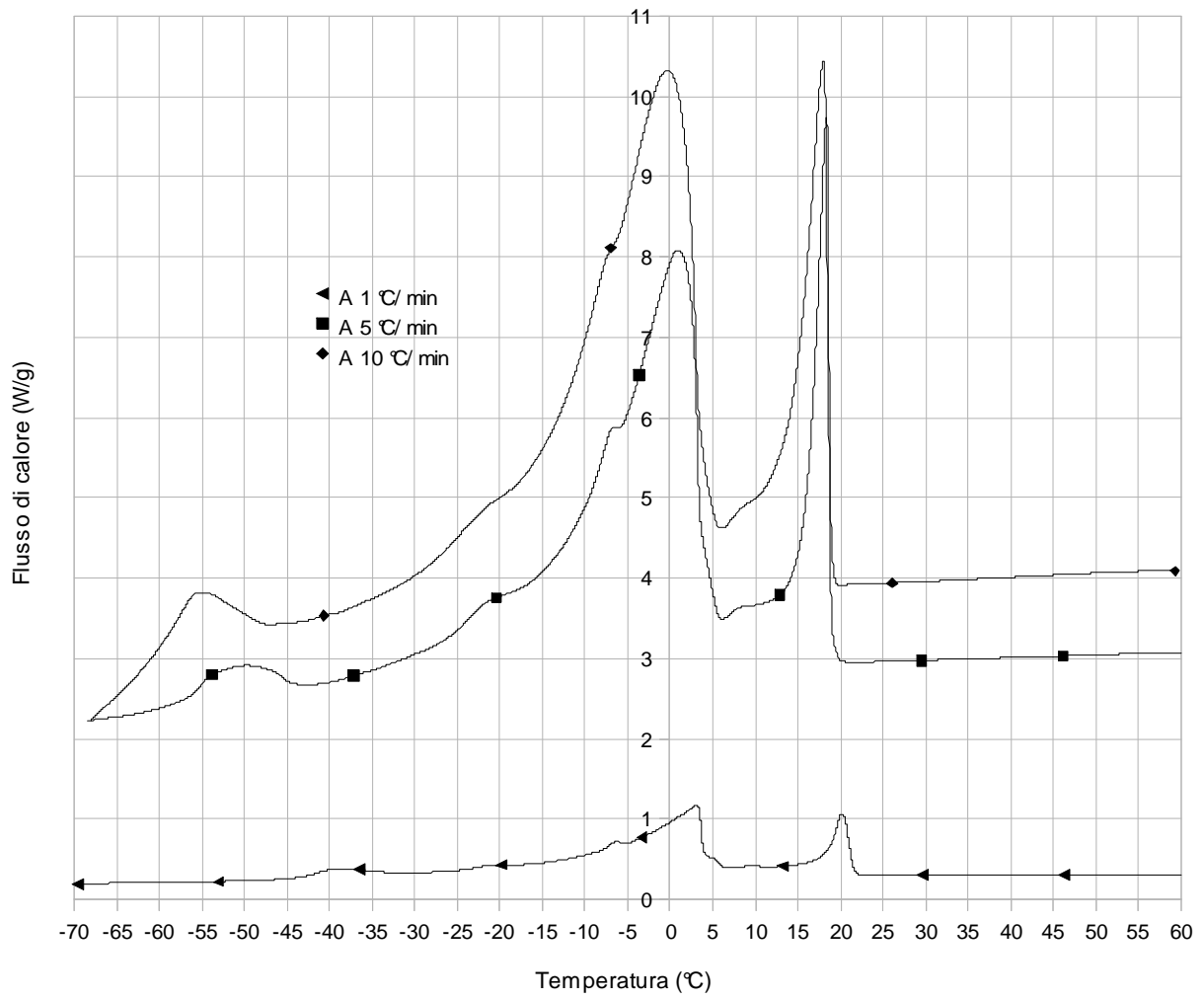


Illustrazione 22: Variazione del profilo DSC dell'olio di palma a diverse velocità di raffreddamento.

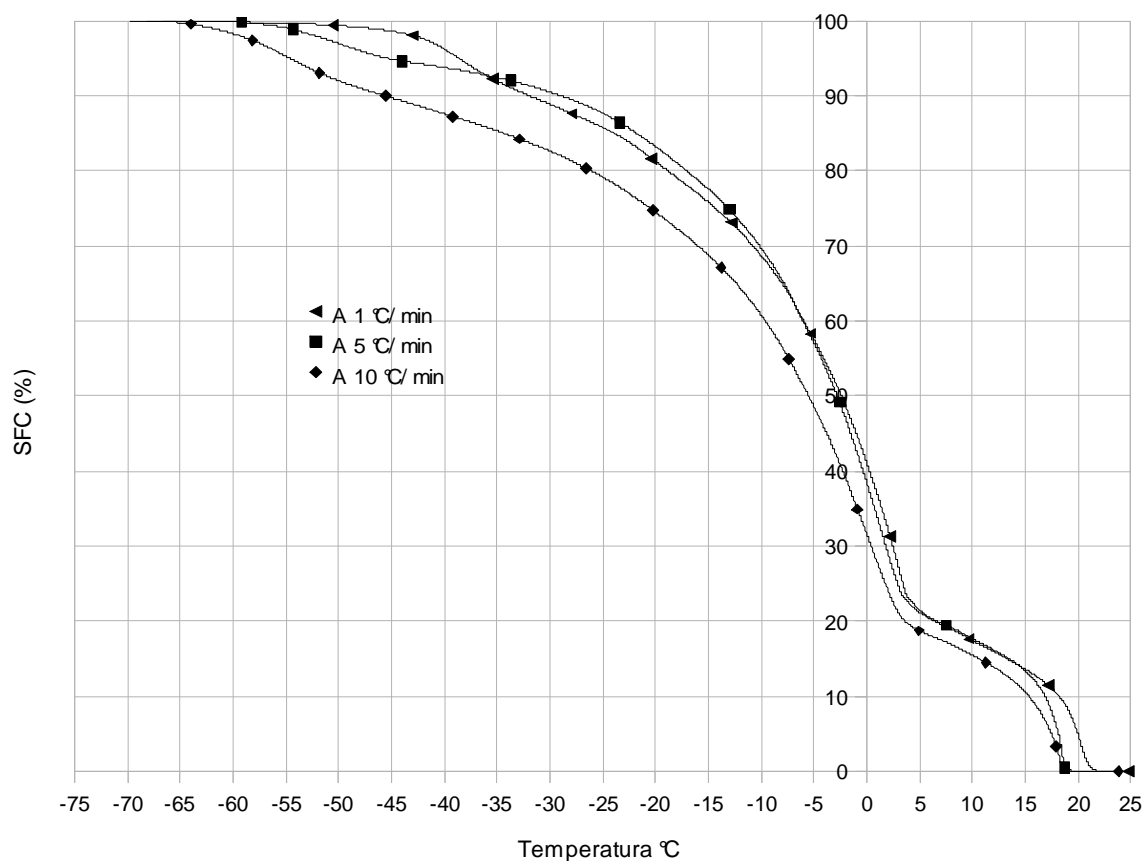


Illustrazione 23: Profilo DSC di olio di palma grezzo a diverse velocità di raffreddamento.

Considerando l'illustrazione 24, riguardante l'olio di palma grezzo, il valore del calore specifico medio è stato misurato in due range di temperature e risulta:

1. tra 5 e 25 °C, $C_p = 1,249 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$
2. tra 60 e 80 °C, $C_p = 1,932 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$

I valori misurati per gli intervalli 1 e 2 sono molto stabili al variare della temperatura e sono quindi attendibili, mentre i valori dell'intervallo di temperatura 32 °C - 55 °C sono variabili a causa dell'effetto termico derivante dalla cristallizzazione, è per questo che sono da scartare.

Il valore del calore specifico misurato nell'intervallo 2 (in cui il campione si trova completamente allo stato liquido) si avvicina maggiormente al valore del calore specifico medio dell'olio di palma raffinato riportato in letteratura, che corrisponde a $C_p = 2,1 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ (Paul Clarks).

Questi ultimi due valori sono piuttosto vicini in quanto probabilmente, il valore del calore specifico tabulato è stato appunto misurato nel range di temperature che permettono di avere il campione allo stato liquido, stato fisico in cui l'olio viene più comunemente utilizzato.

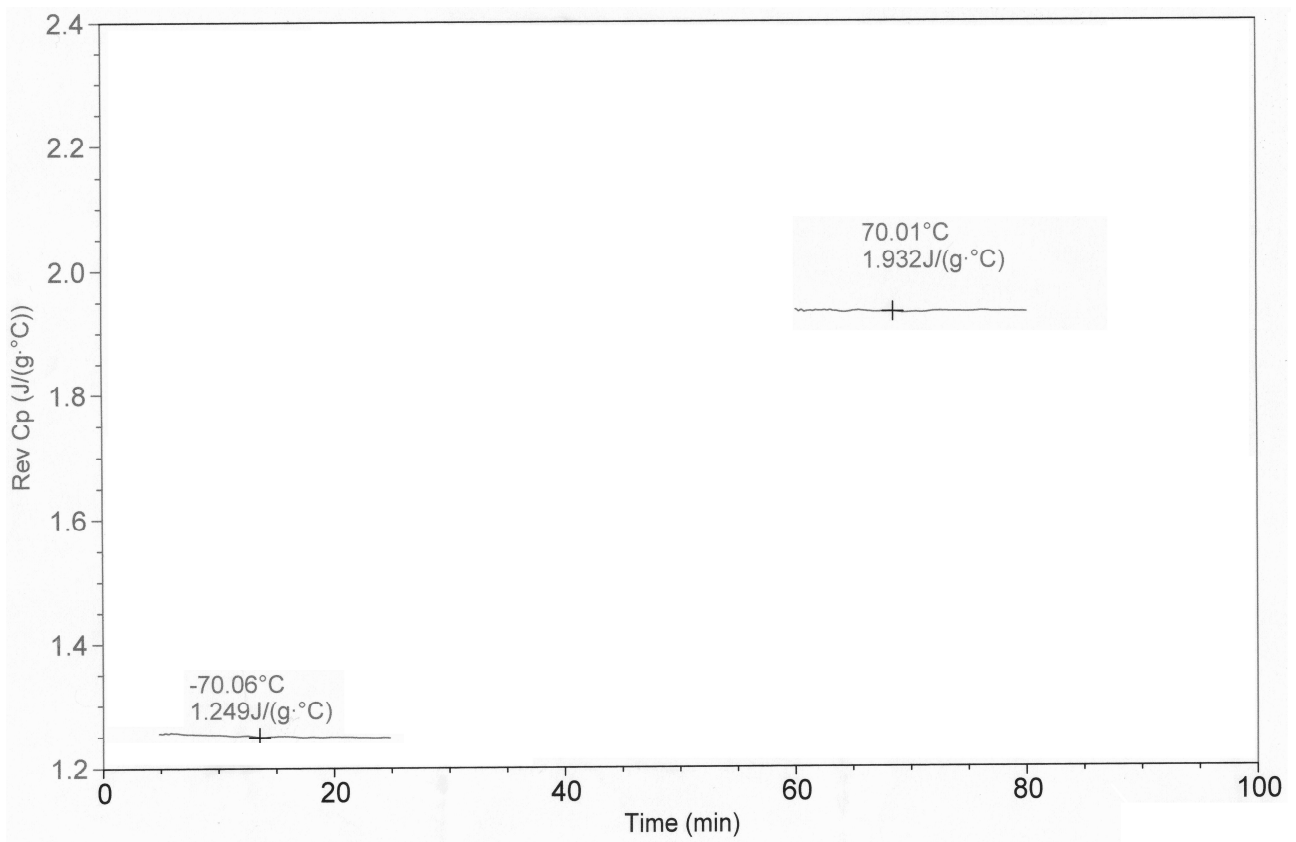


Illustrazione 24: Variazione del calore specifico dell'olio di palma con la temperatura. Analisi DSC modulata.

5.3 Schema di processo

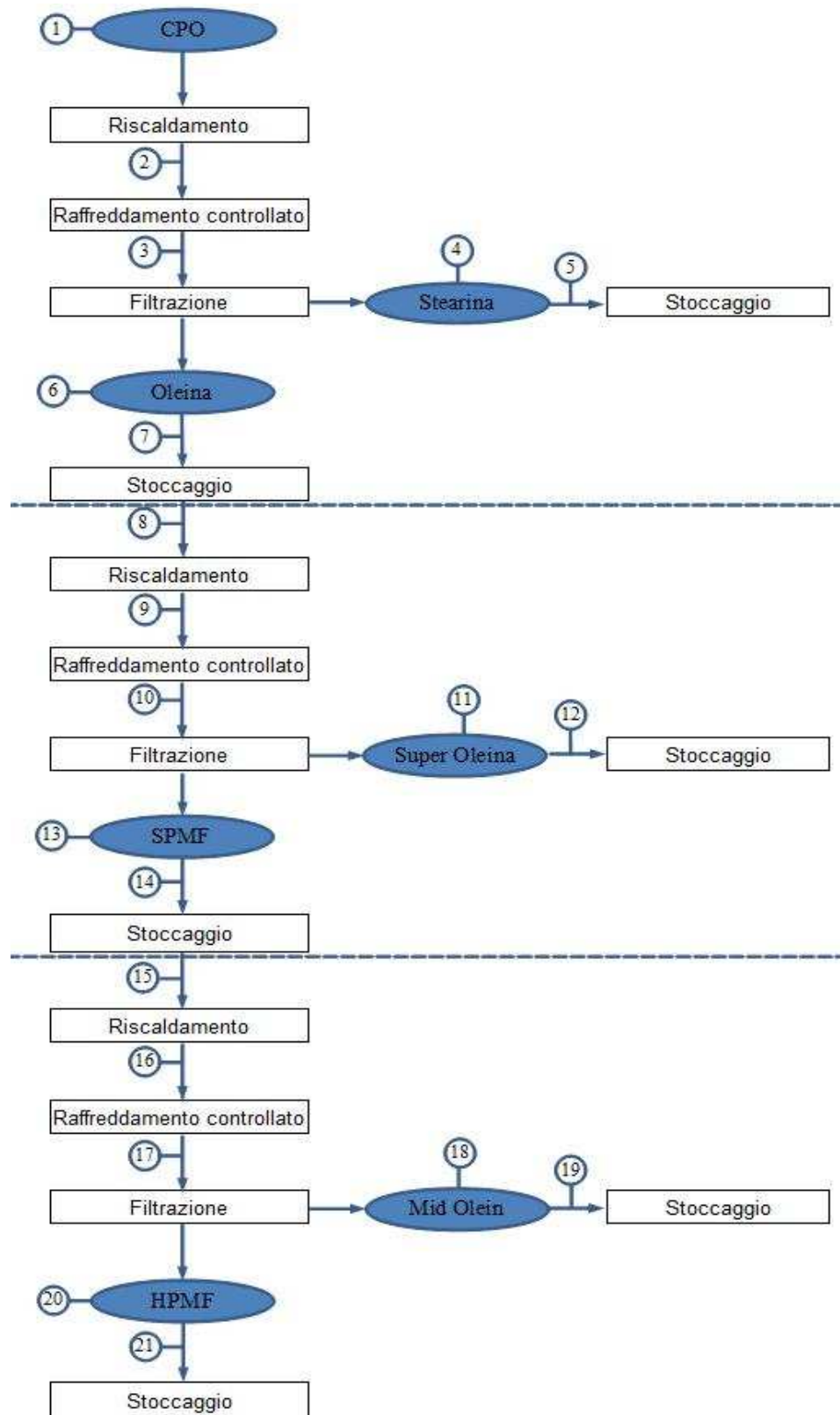


Illustrazione 25: Schema a blocchi del frazionamento di CPO per ottenere HPMF

5.4 Bilancio di materia e di energia

5.4.1 Frazionamento di olio di palma grezzo

SOVIMP Srl		MATERIAL BALANCE						2509-CHA-SPG-001					
0		Issue	16/07/09	I.A.	Z.Z.	Job	Section	Plant	Sheet 1 of 3				
Rev.	Description	Date	Comp.	Appr.	2509	CPO fractionation			Ref. Documents				
Line n.		1	2	3	4	5	6						
		Batch	Batch	Batch	Batch	Batch	Batch						
Description		From storage	From pre-heating	Slurry from cooling	From filter press	To storage	From filter press						
Fluid		CPO	CPO	CPO	Stearin	Stearin	Olein						
Physical state		Liquid	Liquid	Liquid + solid	Liquid + solid	Liquid + solid	Liquid						
Nominal rate	kg	1000	1000	1000	330	330	670						
	min/max	kg/h											
Pressure	bar gauge	atm	atm	6	atm	atm	atm						
Temperature	°C	20	70	24	24	20	24						
Density	kg/mc	915	862	910	885	885	914						
Viscosity	cP	130	16	39	na	na	63						
Specific Heat *	kcal/kg/°C	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5						
Latent heat fusion *	kcal/kg	30	30	30	30	30	30						
Heat exchanged	kcal/batch	34452	-29202	0	0	-660	0						
Cooling water required (20 °C)	kg/batch	0	1460	0	0	33	0						
Heating steam (2 atm) required	kg/batch	65	0	0	0	0	0						
Time for batch	min	-	540	30	-	-	-						
Components		kg	%	kg	%	kg	%	kg	%				
TAGs													
PPP		50,0	5,0	50,0	5,0	50,0	5,0	46,7	14,1	46,7	14,1	3,4	0,5
POP		290,0	29,0	290,0	29,0	290,0	29,0	95,7	29,0	95,7	29,0	194,3	29,0
POSt		50,0	5,0	50,0	5,0	50,0	5,0	16,5	5,0	16,5	5,0	33,5	5,0
StOSt		5,0	0,5	5,0	0,5	5,0	0,5	1,7	0,5	1,7	0,5	3,4	0,5
PLP		100,0	10,0	100,0	10,0	100,0	10,0	33,0	10,0	33,0	10,0	67,0	10,0
POO		210,0	21,0	210,0	21,0	210,0	21,0	55,9	16,9	55,9	16,9	154,1	23,0
StOO		25,0	2,5	25,0	2,5	25,0	2,5	8,3	2,5	8,3	2,5	16,8	2,5
POL		100,0	10,0	100,0	10,0	100,0	10,0	26,3	8,0	26,3	8,0	73,7	11,0
LOO		20,0	2,0	20,0	2,0	20,0	2,0	6,6	2,0	6,6	2,0	13,4	2,0
OOO		30,0	3,0	30,0	3,0	30,0	3,0	3,2	1,0	3,2	1,0	26,8	4,0
Total		880,0	88,0	880,0	88,0	880,0	88,0	293,8	89,0	293,8	89,0	586,3	87,5
Gruppi TAGs													
SSS		70,0	7,0	70,0	7,0	70,0	7,0	63,3	19,2	63,3	19,2	6,7	1,0
SUS		480,0	48,0	480,0	48,0	480,0	48,0	151,7	46,0	151,7	46,0	328,3	49,0
SUU		390,0	39,0	390,0	39,0	390,0	39,0	101,9	30,9	101,9	30,9	288,1	43,0
UUU		60,0	6,0	60,0	6,0	60,0	6,0	13,1	4,0	13,1	4,0	46,9	7,0
Total		1000,0	100,0	1000,0	100,0	1000,0	100,0	330,0	100,0	330,0	100,0	670,0	100,0
Diacylglycerols		60,0	6,0	60,0	6,0	60,0	6,0	19,8	6,0	19,8	6,0	40,2	6,0
Line n.		7											
Description		To storage											
Fluid		Olein											
Physical state		Liquid											
Nominal rate	kg	670											
	min/max	kg/h											
Pressure	bar gauge	atm											
Temperature	°C	20											
Density	kg/mc	914											
Viscosity	cP	63											
Specific Heat *	kcal/kg/°C	0,5											
Latent heat fusion *	kcal/kg	30											
Heat exchanged	kcal/batch	-3518											
Cooling water required (20 °C)	kg/batch	176											
Heating steam (2 atm) required	kg/batch	0											
Time for batch	min	-											
Components		kg	%										
TAGs													
PPP		3,4	0,5										
POP		194,3	29,0										
POSt		33,5	5,0										
StOSt		3,4	0,5										
PLP		67,0	10,0										
POO		154,1	23,0										
StOO		16,8	2,5										
POL		73,7	11,0										
LOO		13,4	2,0										
OOO		26,8	4,0										
Total		586,3	87,5										
Gruppi TAGs													
SSS		6,7	1,0										
SUS		328,3	49,0										
SUU		288,1	43,0										
UUU		46,9	7,0										
Total		670,0	100,0										
Diacylglycerols		40,2	6,0										

*Approximate values

Tabella 7: Bilancio di materia e di energia del frazionamento del CPO.

5.4.2 Frazionamento di oleina di palma

SOVIMP Srl	MATERIAL BALANCE										2509-CHA-SPG-001			
											Sheet 1 of 3			
	0	Issue	16/07/09	I.A.	Z.Z.	Job	Section		Plant		Ref. Documents			
Rev.	Description	Date	Comp.	Appr.	2509	Olein fractionation								
Line n.	8		9		10		11		12		13		14	
	Batch		Batch		Batch		Batch		Batch		Batch		Batch	
Description	From storage		From pre-heating		Slurry from cooling		From filter press		To storage		From filter press		To storage	
Fluid	Olein		Olein		Olein		Super Olein		Super Olein		SPMF		SPMF	
Physical state	Liquid		Liquid		Liquid + solid		Liquid		Liquid		Liquid + solid		Liquid + solid	
Nominal rate	kg/h or kg		kg/h or kg		kg/h or kg		kg/h or kg		kg/h or kg		kg/h or kg		kg/h or kg	
min/max	kg/h		kg/h		kg/h		kg/h		kg/h		kg/h		kg/h	
Pressure	bar gauge		atm		atm		atm		atm		atm		atm	
Temperature	°C		°C		°C		°C		°C		°C		°C	
Density	kg/mc		kg/mc		kg/mc		kg/mc		kg/mc		kg/mc		kg/mc	
Viscosity	cP		cP		cP		cP		cP		cP		cP	
Specific Heat *	kcal/kg/°C		kcal/kg/°C		kcal/kg/°C		kcal/kg/°C		kcal/kg/°C		kcal/kg/°C		kcal/kg/°C	
Latent heat fusion *	kcal/kg		kcal/kg		kcal/kg		kcal/kg		kcal/kg		kcal/kg		kcal/kg	
Heat exchanged	kcal/batch		kcal/batch		kcal/batch		kcal/batch		kcal/batch		kcal/batch		kcal/batch	
Cooling water required (20 °C)	kg/batch		kg/batch		kg/batch		kg/batch		kg/batch		kg/batch		kg/batch	
Heating steam (2 atm) required	kg/batch		kg/batch		kg/batch		kg/batch		kg/batch		kg/batch		kg/batch	
Time for batch	min		min		min		min		min		min		min	
Components	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg/h	%
TAGs														
PPP	46,65	14,1	3,35	0,5	3,35	0,5	2,53	0,7	0,72	0,2	0,82	0,2	0,82	0,2
POP	95,7	29,0	194,3	29,0	194,3	29,0	-6,6	-1,8	176,4	49,0	200,9	49,0	200,9	49,0
POSt	16,5	5,0	33,5	5,0	33,5	5,0	-3,4	-0,9	32,4	9,0	36,9	9,0	36,9	9,0
StOSt	1,65	0,5	3,35	0,5	3,35	0,5	-0,75	-0,2	3,6	1,0	4,1	1,0	4,1	1,0
PLP	33	10,0	67	10,0	67	10,0	26	7,2	36	10,0	41	10,0	41	10,0
POO	55,9	16,9	154,1	23,0	154,1	23,0	100,8	28,0	46,8	13,0	53,3	13,0	53,3	13,0
StOO	8,25	2,5	16,75	2,5	16,75	2,5	10,6	2,9	5,4	1,5	6,15	1,5	6,15	1,5
POL	26,3	8,0	73,7	11,0	73,7	11,0	49,1	13,6	21,6	6,0	24,6	6,0	24,6	6,0
LOO	6,6	2,0	13,4	2,0	13,4	2,0	9,3	2,6	3,6	1,0	4,1	1,0	4,1	1,0
OOO	3,2	1,0	26,8	4,0	26,8	4,0	18,6	5,2	7,2	2,0	8,2	2,0	8,2	2,0
Total	293,8	89,0	586,3	87,5	586,3	87,5	206,2	57,3	333,7	92,7	380,1	92,7	380,1	92,7
Gruppi TAGs														
SSS	63,3	19,2	6,7	1,0	6,7	1,0	4,65	1,3	1,8	0,5	2,05	0,5	2,05	0,5
SUS	151,7	46,0	328,3	49,0	328,3	49,0	29	8,1	262,8	73,0	299,3	73,0	299,3	73,0
SUU	101,9	30,9	288,1	43,0	288,1	43,0	193,8	53,8	82,8	23,0	94,3	23,0	94,3	23,0
UUU	13,1	4,0	46,9	7,0	46,9	7,0	32,55	9,0	12,6	3,5	14,35	3,5	14,35	3,5
Total	330,0	100,0	670,0	100,0	670,0	100,0	260,0	72,2	360,0	100,0	410,0	100,0	410,0	100,0
Diacylglycerols	19,8	6,0	40,2	6,0	40,2	6,0	19,7	5,5	18	5,0	20,5	5,0	20,5	5,0

*Approximate values

Tabella 8: Bilancio di materia e di energia del frazionamento di oleina ottenuta dal CPO.

5.4.3 Frazionamento di soft palm mid fraction

SOVIMP Srl	MATERIAL BALANCE										2509-CHA-SPG-00			
											Sheet 1 of 3			
	0	Issue			16/07/09	I.A.	Z.Z.	Job	Section	Plant	Ref. Documents			
Rev.	Description			Date	Comp.	Appr.	2509	SPMF fractionation						
Line n.		15	16	17	18	19	20	21						
		Batch	Batch	Batch	Batch	Batch	Batch	Batch						
Description		From storage	From pre-heating	Slurry from cooling	From filter press	To storage	From filter press	To storage						
Fluid		SPMF	SPMF	SPMF	Mid Olein	Mid Olein	HPMF	HPMF						
Physical state		Liquid	Liquid	Liquid + solid	Liquid	Liquid	Liquid + solid	Liquid + solid						
Nominal rate	kg/h or kg	450	450	450	300	300	150	150						
	min/max													
Pressure	bar gauge	atm	atm	30	atm	atm	atm	atm						
Temperature	°C	20	70	22	22	20	22	20						
Density	kg/mc	na	na	na	na	na	na	na						
Viscosity	cP	na	na	na	na	na	na	-						
Specific Heat *	kcal/kg/°C	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5						
Latent heat fusion *	kcal/kg	30	30	30	30	30	30	30						
Heat exchanged	kcal/batch	11250	-18841	0	0	0	0	0						
Cooling water required (20 °C)	kg/batch	0	942	0	0	0	0	0						
Heating steam (2 atm) required	kg/batch	21	0	0	0	0	0	0						
Time for batch	min	-	480	30	-	-	-	-						
Components	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%		
TAGs														
PPP	0,8	0,2	0,8	0,2	0,8	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,6	0,4	0,6	0,4
POP	200,9	49,0	200,9	49,0	200,9	49,0	100,4	33,5	100,4	33,5	100,5	67,0	100,5	67,0
POSt	36,9	9,0	36,9	9,0	36,9	9,0	18,9	6,3	18,9	6,3	18,0	12,0	18	12,0
StOSt	4,1	1,0	4,1	1,0	4,1	1,0	1,9	0,6	1,9	0,6	2,3	1,5	2,25	1,5
PLP	41,0	10,0	41,0	10,0	41,0	10,0	32,0	10,7	32,0	10,7	9,0	6,0	9	6,0
POO	53,3	13,0	53,3	13,0	53,3	13,0	45,8	15,3	45,8	15,3	7,5	5,0	7,5	5,0
StOO	6,2	1,5	6,2	1,5	6,2	1,5	5,4	1,8	5,4	1,8	0,8	0,5	0,75	0,5
POL	24,6	6,0	24,6	6,0	24,6	6,0	21,6	7,2	21,6	7,2	3,0	2,0	3	2,0
LOO	4,1	1,0	4,1	1,0	4,1	1,0	3,8	1,3	3,8	1,3	0,3	0,2	0,3	0,2
OOO	8,2	2,0	8,2	2,0	8,2	2,0	6,7	2,2	6,7	2,2	1,5	1,0	1,5	1,0
Total	380,1	92,7	380,1	92,7	380,1	92,7	236,7	78,9	236,7	78,9	143,4	95,6	143,4	95,6
Gruppi TAGs														
SSS	2,1	0,5	2,1	0,5	2,1	0,5	0,5	0,2	0,5	0,2	1,5	1,0	1,5	1,0
SUS	299,3	73,0	299,3	73,0	299,3	73,0	164,3	54,8	164,3	54,8	135,0	90,0	135	90,0
SUU	94,3	23,0	94,3	23,0	94,3	23,0	82,3	27,4	82,3	27,4	12,0	8,0	12	8,0
UUU	14,4	3,5	14,4	3,5	14,4	3,5	12,9	4,3	12,9	4,3	1,5	1,0	1,5	1,0
Total	410,0	100,0	410,0	100,0	410,0	100,0	260,0	86,7	260,0	86,7	150,0	100,0	150,0	100,0
Diacylglycerols	20,5	5,0	20,5	5,0	20,5	5,0	16,0	5,3	16,0	5,3	4,5	3,0	4,5	3,0

*Approximate values

Tabella 9: Bilancio di materia e di energia del frazionamento di SPMF ottenuta dall'oleina.

I valori delle viscosità sono stati calcolati con Excel TM utilizzando dati raccolti dalle fonti “Grasas y aceites 2010” e <http://www.plantoils.eu>.

I valori dei calori latenti e specifici sono stati misurati in laboratorio.

5.4.4 Diagramma di flusso del frazionamento

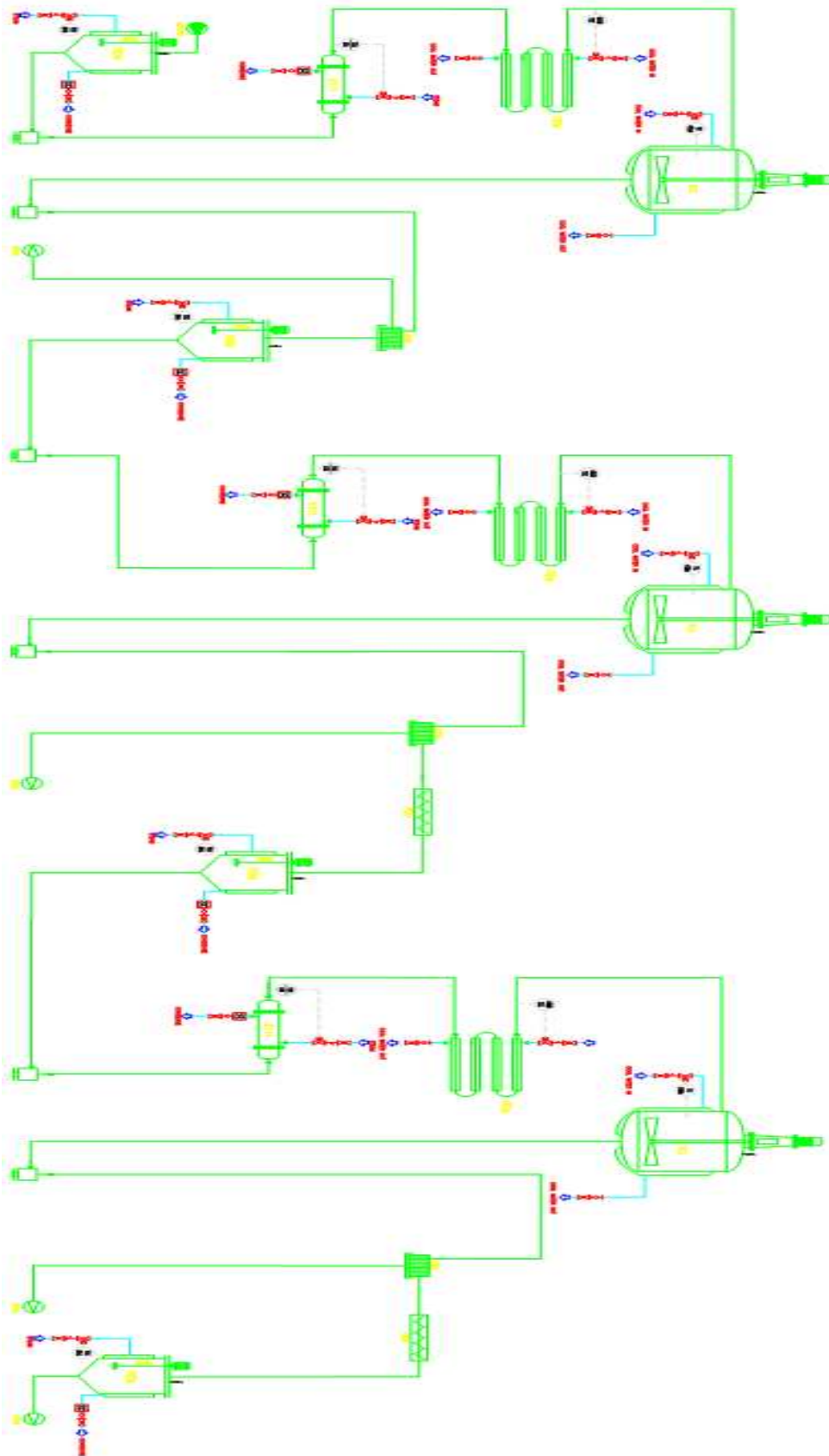


Illustrazione 26: Diagramma di flusso del frazionamento per produzione di HPMF

CONCLUSIONI

La cristallizzazione frazionata dell'olio di palma permette di ottenere una vasta gamma di prodotti caratterizzati da diverse composizioni chimiche e fisiche, agendo sulla temperatura di raffreddamento.

Il cuore del processo infatti, è rappresentato dal valore di temperatura a cui è necessario raffreddare la miscela per ottenere il grado di separazione desiderato e di conseguenza la composizione chimica delle due frazioni derivanti dal processo.

Nel caso dell'olio di palma e derivati, a causa della complessità della miscela e la formazione di eutettici, per orientarsi nella scelta di tale parametro si rivela molto utile la conduzione di un'analisi al DSC.

Nella pratica si opera il raffreddamento a una velocità moderata, compatibile con il tipo di miscela di trigliceridi, osservando l'andamento della percentuale di solido (SFC) in funzione della temperatura per la miscela in esame.

Inoltre, studiando il profilo del flusso termico asportato ed in particolare la posizione dei principali picchi è possibile ipotizzare la natura dei TAGs che cristallizzano per determinati valori di temperatura e la determinazione sperimentale dei valori di calore latente e sensibile rilevanti per i bilanci termici necessari al dimensionamento delle apparecchiature.

In base alle caratteristiche delle frazioni che si vogliono ottenere si stabilisce la percentuale di solido che si vuole raggiungere al termine del frazionamento; è quindi possibile ricavare la temperatura della miscela in corrispondenza della quale si deve arrestare l'operazione, leggendo nel grafico costruito con i valori sperimentali [SFC (%) ; T (°C)].

Nella scelta del valore di temperatura da adottare è opportuno svolgere un'analisi DSC della materia da trattare. Nel grafico, i picchi mostrano le temperature alle quali cristallizzano i vari TAGs.

La conoscenza delle temperature alle quali solidificano i vari TAGs permette di scegliere la temperatura adeguata a cui spingere la cristallizzazione, allo scopo di isolare un certo tipo di TAG in una sola delle frazioni.

Dall'analisi DSC effettuata per CPO e oleina (ad 1°C/min) risulta che iniziano rispettivamente a cristallizzare a 18 °C e a 14 °C.

Per ottenere una SFC del 20% si dovrebbe raffreddare il CPO fino a 7°C, mentre per ottenere una SFC di SMPF del 50% si dovrebbe raffreddare l'oleina fino a -5°C.

Da dati raccolti nei siti web delle maggiori compagnie che applicano la cristallizzazione frazionata dell'olio di palma, risulta che esse giungono alla stessa SFC con un raffreddamento minore.

Oiltek ad esempio spinge il raffreddamento per CPO e oleina fino a temperature rispettivamente di 24°C e 14°C.

Questi ultimi valori si discostano notevolmente da quelli che risultano dalle analisi di laboratorio e la causa è da ricercarsi nella diversa velocità di raffreddamento utilizzata nei due casi: mentre in

laboratorio le analisi sono state svolte in poco più di un'ora, Oiltek impiega per CPO e oleina rispettivamente 9 e 58 ore per portare a termine l'operazione.

Con un tempo di cristallizzazione così elevato le molecole hanno il tempo di ordinarsi e solidificare nella forma cristallina più stabile; nelle analisi condotte in laboratorio invece il raffreddamento è stato più rapido per questioni organizzative e di conseguenza le molecole hanno solidificato con una forma cristallina diversa o addirittura sono passate ad una forma amorfa senza cedere il calore latente.

Considerando che le diverse forme cristalline dello stesso TAG solidificano a temperature diverse, si spiega lo slittamento dei picchi verso temperature più basse all'aumentare della velocità di raffreddamento.

Quindi, un ruolo fondamentale nell'ottenimento del prodotto desiderato è giocato dalla velocità con cui si conduce il raffreddamento, che determina la tendenza della miscela a cristallizzare con una forma cristallina piuttosto che con un'altra.

Per facilitare la successiva fase di filtrazione è conveniente privilegiare la formazione della forma polimorfica β' e per ottenerla, è necessario condurre il raffreddamento a velocità moderata.

Per evitare il fenomeno di nucleazione secondaria che va ad inficiare la resa della separazione, è necessario evitare la rottura dei cristalli formati e si è dunque costretti ad operare con regimi di agitazione moderati.

A parità di agitazione, è possibile aumentare la velocità di raffreddamento, incrementando il gradiente di temperatura tra fluido refrigerante e bulk e ciò si ottiene abbassando più rapidamente la temperatura del fluido refrigerante.

Tuttavia, per consentire la cristallizzazione, il gradiente di temperatura tra bulk e superficie di scambio termico non deve superare certi valori (si tratta di pochi gradi. Fonte: Croklaan) in particolare nel range di temperature in cui si verifica la solidificazione.

Infatti, adottando velocità di raffreddamento troppo elevate, lo strato di miscela in prossimità della superficie di scambio termico raggiunge un grado di sottoraffreddamento eccessivo. In queste condizioni si ha l'inibizione delle velocità di nucleazione e accrescimento, con formazione del cosiddetto liquido super raffreddato (una sorta di gel) che abbassa notevolmente la resa di separazione.

Tra gli attuali tipi di processo operanti la cristallizzazione frazionata, spicca la tecnologia De Smet che essendo caratterizzata da un'agitazione più sostenuta permette di ridurre i tempi dell'operazione, pur consentendo una buona efficienza nell'arricchimento rispettivamente di TAGs altofondenti nella frazione solida e TAGs bassofondenti nella frazione liquida.

La tecnica di frazionamento a secco permette di ottenere una separazione dei trigliceridi estremamente vicina a quella ottenibile con il frazionamento con solvente, ma la evidente praticità del frazionamento a secco è limitata dal problema della separazione delle fasi.

Per il frazionamento a secco, le più recenti presse a membrana hanno diminuito l'intrappolamento dal 60% dei primi impianti sino al 30 % di quelli più all'avanguardia. Tuttavia, c'è ancora molta

strada da percorrere per ottenere la resa di separazione prossima al 100% tipica del frazionamento con solvente.

I benefici apportati diminuendo lo spessore del cake ed incrementando la pressione sono evidenti, ma le presse convenzionali non possono raggiungere ulteriori miglioramenti.

Un modo per ottenere una maggiore pressione (100 bar) e spessori del cake minori potrebbe essere quello di utilizzare dei rulli che agiscano riducendo gradualmente lo spessore.

Una tecnica a pressione pulsante potrebbe consentire ai cristalli di rilassarsi permettendo al liquido di trasudare, proprio come quando si sprema una spugna; si ottiene una resa di separazione migliore applicando inizialmente una certa pressione, per poi allentare la pressione prima di spremere di nuovo. Questa operazione permette al liquido di ridistribuirsi in maniera più omogenea, consentendo di far uscire più liquido a seguito della successiva applicazione di pressione. Un vantaggio economico potrebbe derivare dall'utilizzo come materia prima del frazionamento, direttamente l'olio di palma grezzo (quindi non raffinato): l'oleina può così procedere alla purificazione mentre la stearina può essere usata per altri scopi senza aver subito raffinazione (ad esempio come combustibile). Risulta quindi evidente il contenimento dei costi attribuibili alla raffinazione.

Data l'importanza che assume il processo di cristallizzazione nel caso particolare della produzione dei surrogati del burro di cacao a base di HPMF, si è deciso a scopo esemplificativo di seguire il percorso di raffinazione Olein Route, che privilegia la resa di questa frazione. In merito si è ipotizzato un diagramma di flusso del processo, affiancato dai relativi bilanci materiali ed energetici.

NOMENCLATURA

Per comodità nel descrivere la composizione di acidi grassi contenuti nei trigliceridi si usano delle sigle:

"S" si riferisce agli acidi grassi saturi, come stearico o palmitico

"O" si riferisce all'acido oleico

Di conseguenza:

Sigla	Trigliceride
SOS	saturo-oleico-saturo
SSO	saturo-saturo-oleico
SSS	saturo-saturo-saturo

Tabella 10: Nomenclatura convenzionale TAGs.

Nel caso particolare dell'olio di palma, si identificano le catene degli acidi grassi più abbondanti indicandole con l'abbreviazione:

"L" = linoleico

"P" = palmitico

"O" = oleico

"St" = stearico

Dunque, i TAGs si classificano come:

Sigla	Trigliceride
PPP	Palmitico-palmitico-palmitico
POP	Palmitico-oleico-palmitico
POSt	Palmitico-oleico-stearico
PLP	Palmitico-linoleico-palmitico
POO	Palmitico-oleico-oleico
StOO	Stearico-oleico-oleico
POL	Palmitico-oleico-linoleico
LOO	Linoleico-oleico-oleico
OOO	Oleico-oleico-oleico

Un'altra suddivisione differenzia i TAG in base alla presenza di doppi legami nelle catene degli acidi grassi.

Si indicano le catene che compongono il TAG con:

"U" sta per unsaturated ossia insaturo

"S" sta per saturated ossia saturo

I TAGs possono quindi essere della forma:

Sigla	Trigliceride
SSS	Saturo-saturo-saturo
SSU	Saturo-saturo-insaturo
SUS	Saturo-insaturo-saturo
UUS	Insaturo-insaturo-saturo
USU	Insaturo-saturo-insaturo
UUU	Insaturo-insaturo-insaturo

TAG (triacilgliceroli)

Triacilgliceroli o trigliceridi, sono esteri neutri del glicerolo e formati da tre acidi grassi a lunga catena. Essi costituiscono una parte importante dell'olio vegetale e del grasso animale. Il glicerolo è un alcool a tre atomi di carbonio con un gruppo ossidrilico per ogni carbonio. Gli acidi grassi sono uniti all'alcool tramite legami estere (con l'eliminazione di una molecola di acqua)

DAG (Diacilgliceroli)

Diacilgliceroli, sono esteri del glicerolo in cui due idrogeni carbossilici sono stati sostituiti da due acidi grassi a catena lunga

DSC (Differential scanning calorimeter)

Calorimetro a scansione differenziale

CB (Cocoa butter)

Burro di cacao

CBA (Cocoa butter alternative)

Alternativa al burro di cacao

CBE (Cocoa butter equivalent)

Equivalenti al burro di cacao

CBI (Cocoa butter improver)

Affinatore del burro di cacao

CPO (Crude palm oil)

Olio

di

palma

grezzo

IV (Iodine value)

Numero di iodio

FAC (Fatty acid composition)

Composizione di una miscela di trigliceridi, espressa in relazione ai singoli acidi grassi costituenti i trigliceridi

MCT (Medium chain triglycerids)

Sono trigliceridi composti da acidi grassi a catena media (da 6 a 12 carboni)

GLC (Gas-liquid chromatography)

Cromatografia gas-liquido

HPLC (High performance liquid chromatography)

Cromatografia liquida ad alte prestazioni

HPMF (Hard palm mid fraction)

Frazione solida derivante dal frazionamento del SPMF

FA (Fatty acids)

Acidi grassi

OI (Olein)

Oleina

PO (Palm oil)

Olio di palma

RBDPO (Refined, bleached and deodorized palm oil)

olio di palma raffinato, sbiancato e deodorato

SFC (Solid fat content)

Frazione del contenuto solido

SPMF (Solid palm mid fraction)

Frazione solida derivante dal frazionamento dell'oleina

TFA (Trans fatty acids)

Acidi grassi in forma trans

Riferimenti bibliografici:

- Frank D. Gunstone. Structured and modified lipids
Gunstone, F.D., Harwood, J.L. and Dijkstra, A.J. (Editors), The Lipid Handbook (3rd Edition). (CRC Press, Boca Raton) (2007).
Gunstone, F.D. Fatty Acid and Lipid Chemistry, Blackie Academic and Professional, London. 1996.
Gunstone, F.D. and Padley, F.B. (ed) Lipid Technologies and Applications, Marcel Dekker Inc, New York, 1997.
Gunstone, F.D. (ed) Structured and Modified Lipids, Marcel Dekker, 2001.
Gunstone, F.D. (ed) Vegetable Oils in Food Technology - Composition, Properties, and Uses, Blackwell Publishing, Oxford, 2002.
P.F. Fox, P.L.H. McSweeney. Advanced dairy chemistry (Vol. 2 Lipids) 3rd ed. (2006)
David R. Erickson. Edible fats and oil processing
Paolo Cabras, Aldo Martelli. Chimica degli alimenti
A. S. Grandison, M. J. Lewis. Separation processes in the food and biotechnology industries
Geoff Talbot, Kevin Smith, Imro 't Zand. Effects of trisaturated triglycerides on chocolate rheology
Palm oil research industry of Malaysia
Kevin W. Smith and Unilever Research Colworth. Fundamentals of crystallization
O. Zaliha, C. L. Chong, C. S. Cheow, A. R. Norizzah and M. J. Kellens. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation
Lipp & E. Aklam. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate
Wai-Lin, Siew, Johari Minal Mpub. Palm oil and fractions
Etienne Deffense. Dry fractionation
Etienne Deffense. From organic chemistry to fat and oil chemistry
G. Talbot. Fractionation and use of CBE component fats
Véronique Gibon, José Vila Ayala, Peggy Dijckmans, Jeroen Maes, Wim De Greyt. Future prospects for palm oil processing
M.R. Ramli, W.L. Siew, and K.Y. Cheah. Properties of high-oleic palm oils derived by fractional crystallization
Marc Kellens, Véronique Gibon, Marc Hendrix, Wim De Greyt. Palm oil fractionation
Ken Carlson. Future raw materials and processing, an overview of future trends
Chiew Let Chong, Zukarinah Kamarudina, Pierre Lesieurb, Alejandro Marangoni, Claudie Bourgaux, Michel Ollivond. Thermal and structural behaviour of crude palm oil: Crystallisation at very slow cooling rate
J.M. De Man. Functionality of palm oil in foods
Mohd Suria Affandi. Refining and downstream processing of palm and palm kernel oils

Veerle De Graef, Peter Van Puyvelde, Bart Goderis and Koen Dewettinck. Influence of shear flow on polymorphic behavior and microstructural development during palm oil crystallization

Marc Kellens, Marc Hendrix. Fractional processes and devices for oils and fats

John Harris. Fractionation of oils and fats

Paul E. Clark, C. R. Waldeland, Robert P. Cross. Specific heats of vegetable oils from 0 to 280 °C.

Manfred Stepanski, Sulzer Chemtech AG, Winterthur/CH (Februar 2008, DECHEMA-Haus, Frankfurt am Main) Reinigung von Produkten aus nachwachsenden, rohstoffen mit fraktionierter Kristallisation.

Bazlul Mobin Siddique, Anees Ahmad, Mohamad Hakimi Ibrahim, Sufia Hena, Mohd Rafatullahb and Mohd Omar A. Physico-chemical properties of blends of palm olein with other vegetable oils. (grasas y aceites 2010)

Siti web:

<http://www.lipico.com/>

<http://www.croklaan.com/>

<http://www.desmetgroup.com/>

<http://www.alfalaval.com/>

<http://www.sulzerchemtech.com/>

<http://www.americanpalmoil.com/>

<http://www.britanniafood.com/>

<http://www.fao.org/>

<http://www.mewahgroup.com/>

<http://www.chempro.in/>

<http://wikipedia.org/>

<http://www.oiltek.com./>

<http://www.mpob.gov.my/>

<http://www.plantoils.eu/>