



**Politecnico  
di Torino**

**Politecnico di Torino**

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili  
A.a. 2020/2021  
Sessione di Laurea: Luglio 2021

# **Sviluppo di un processo innovativo per l'estrazione, separazione e purificazione di Stevioside e Rebaudioside A da foglie di Stevia Reabudiana**

## **Relatori:**

Samir Bensaid  
Giuliano Cavaglia

## **Candidato:**

Andrea Attolini

# INDICE

<b>1 Introduzione</b> .....	3
1.1 La Stevia .....	4
1.2 Scopo della tesi .....	7
1.3 <i>Green chemistry e green engineering</i> .....	8
<b>2 Stato dell'arte</b> .....	12
2.1 Analisi dei principali prodotti e tecnologie presenti sul mercato .....	12
2.2 Studio della letteratura brevettuale .....	15
2.3 Studio della letteratura scientifica .....	17
<b>3 Fondamenti</b> .....	27
3.1 Fondamenti di estrazione solido-liquido .....	27
3.2 Fondamenti di purificazione e separazione degli estratti .....	33
<b>4 Attività sperimentale</b> .....	38
4.1 Descrizione dell'attività sperimentale .....	38
4.2 Determinazione dati di equilibrio e rapporto L/S ottimale.....	47
<b>5 L'estrattore TURBEX solido-liquido</b> .....	53
5.1 Introduzione sull'estrattore TURBEX.....	53
5.2 Performance di estrazione solido-liquido nel TURBEX .....	56
<b>6 Progettazione di processo dell'impianto di estrazione, purificazione e separazione di Stevioside e Rebaudioside A</b> .....	57
6.1 Block diagram.....	58
6.2 Descrizione del processo .....	59
6.2.1 Pretrattamenti.....	59
6.2.2 Estrazione solido-liquido .....	59
6.2.3 Coagulazione e flocculazione .....	60
6.2.4 Sezione di concentrazione a membrane.....	61
6.2.5 Scambio ionico .....	61
6.2.6 Adsorbimento .....	63
6.2.7 Cristallizzazione selettiva di Rebaudioside A .....	65
6.2.8 Sezione di separazione e concentrazione dei prodotti .....	67
6.2.9 Sezione di lavaggio dei prodotti finali e recupero dell'etanolo .....	68
6.2.10 Sezione di produzione di Stevia Flour.....	69
6.3 Criteri di dimensionamento delle apparecchiature .....	70
6.3.1 Moisturizer (M-101/102/103).....	70

6.3.2 Dripper (S-101).....	70
6.3.3 Flocculatore (F-101) e chiarificatore (CL-101).....	70
6.3.4 Membrane ME-101 e ME-102 .....	71
6.3.5 Colonne a scambio ionico (IE-101/102/103/104).....	72
6.3.6 COBC (CR-101) .....	73
6.3.7 Evaporatori a multiplo effetto (EV-101/102/103 e EV-104/105/106) .....	74
6.3.8 Drum dryer (DD-101 e DD-102).....	74
6.3.9 Colonna di distillazione (DC-101) .....	75
6.3.10 Colonne di adsorbimento (PSC-101/102).....	76
6.3.11 Scambiatori di calore .....	76
6.3.12 Pompe centrifughe .....	76
6.4 Descrizione del sistema di controllo .....	77
<b>7 Valutazione economica preliminare (CAPEX e OPEX) .....</b>	<b>79</b>
<b>8 Conclusioni.....</b>	<b>82</b>
<b>9 Bibliografia .....</b>	<b>84</b>
<b>10 Lista delle figure .....</b>	<b>88</b>
<b>11 Lista delle tabelle.....</b>	<b>91</b>
<b>12 Lista dei simboli.....</b>	<b>92</b>
<b>13 Bibliografia brevettuale .....</b>	<b>93</b>
<b>14 Equipment List .....</b>	<b>96</b>
<b>15 Stream Table.....</b>	<b>100</b>
<b>16 Process Flow Diagram (PFD).....</b>	<b>106</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

Negli ultimi 50 anni si è assistito ad un costante aumento del consumo di zucchero pro-capite, in concomitanza con un rapido incremento dei problemi di salute derivanti dall'eccessivo consumo di zucchero [1].

In Europa il consumo giornaliero di zucchero varia da paese a paese, passando dal 7%-8% (sul totale dell'apporto energetico giornaliero) in paesi come Norvegia e Ungheria, fino al 16%-17% in Spagna e Regno Unito. L'apporto è maggiore tra i bambini dove passa dal 12% di Danimarca, Slovenia e Svizzera fino al 25% del Portogallo [1].

Dal 2013 l'Organizzazione Mondiale della Sanità dirama linee guida circa il consumo giornaliero raccomandato di zucchero (inteso anche come zuccheri liberi contenuti in bevande e dolci):

- Sia in adulti che bambini l'OMS raccomanda un consumo giornaliero di zucchero che sia inferiore al 10% del totale apporto energetico giornaliero (*strong recommendation*) [2]
- L'OMS consiglia di non superare la dose del 5% (*conditional recommendation*) [2]

Sono difatti note le problematiche di salute legate all'eccessivo uso di zuccheri, quali diabete di tipo 2, malattie cardiovascolari, obesità e carie dentali, tra le altre.

Partendo da questi presupposti, negli ultimi decenni la ricerca ha svolto un ruolo fondamentale nell'individuazione e nella sintesi di composti edulcoranti naturali (e non) ipocalorici, e tra questi il più importante è sicuramente la Stevia.

## 1.1 La Stevia



Figura 1.1 Foglie di Stevia Rebaudiana [37]

La Stevia (*Stevia Rebaudiana* Bertoni, Figura 1.1) è una pianta erbaceo-arbustiva originaria delle montagne tra Paraguay e Brasile nota prevalentemente per il suo potere dolcificante.

Il potere dolcificante delle sue foglie è da attribuire alla presenza dei glicosidi steviolici, i quali sono in grado di dolcificare da 40 a 350 volte più del Saccarosio. I glicosidi steviolici compongono tra il 10 % e il 15 % in peso delle foglie di Stevia, con lo Stevioside presente in maggiore quantità, seguito da Rebaudioside A, Rebaudioside C e Dulcoside A.

Questi composti vengono utilizzati nell'industria alimentare come edulcoranti ipocalorici al posto del Saccarosio nelle bevande, nell'industria dolciaria, in quella lattiero-casearia e altre.

La concentrazione dei vari glicosidi influisce sul potere edulcorante della foglia e può variare a seconda di diversi fattori quali la durata della giornata, il metodo di coltivazione e la *plant propagation*.

In particolare, la Stevia Rebaudiana Morita, prodotta tramite riproduzione selettiva di *Stevia Rebaudiana* Bertoni, è nota per il suo alto contenuto di Rebaudioside A (oltre il 60 %), il più importante tra tutti i glicosidi della Stevia [3].

Type of glycoside	Contents of diterpene glycosides in sweetleaf % in d.m.			Sweetening potential Nabors O'Brien (2012)
	Gardana et al. (2010)	Goyal et al. (2010)	Atteh et al. (2011)	
Stevioside	5.8	9.1	6.5	150–250
Steviol	–	–	–	–
Steviolbioside	–	–	–	90
Rebaudioside A	1.8	3.8	2.3	200–300
Rebaudioside B	–	–	–	150
Rebaudioside C	1.3	0.6	–	30
Rebaudioside D	–	–	–	221
Dulcoside A	–	0.3	–	30

– no data.

Figura 1.2: Composizione delle foglie di Stevia Rebaudiana, [4]

Lo Stevioside e il Rebaudioside A compongono più dell'85 % dei glicosidi totali della Stevia. In Figura 1.3 viene riportata la loro struttura molecolare:

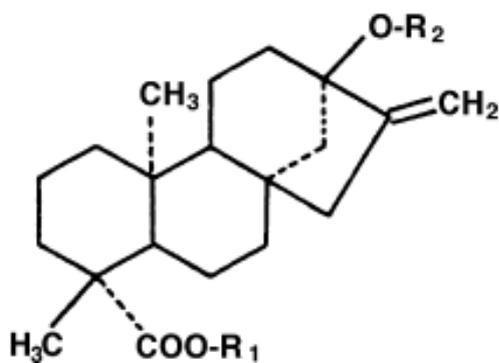


Figura 1.3: Struttura molecolare dei principali glicosidi steviolici, [3]

	<b>R1</b>	<b>R2</b>
<b>Stevioside</b>	Glcβ1	Glcβ1-2Glcβ1
<b>Rebaudioside A</b>	Glcβ1	Glcβ1-2(Glcβ1-3) Glcβ1

Tabella 1.1. Struttura molecolare di Stevioside e Rebaudioside A [3]

Lo Stevioside è il glicoside presente in maggiore quantità, (concentrazione variabile tra il 4% e il 13 % in peso su foglia secca) si presenta alla vista come un solido cristallino bianco, ed ha un potere edulcorante di circa 300 volte quello del Saccarosio.

Ha un sapore dolce molto deciso, che può durare anche per molto tempo all'interno della bocca, ma presenta un retrogusto amaro (descritto come di "liquirizia"), il che lo rende poco utilizzato ad altre concentrazioni. Possiede una discreta solubilità in acqua ed un'ottima solubilità in soluzioni alcoliche, una buona stabilità a diversi valori di pH ed un'ottima stabilità termica. Studi di incubazione ad alte temperature hanno dimostrato come fino a 120 °C, per 1 ora di tempo, lo Stevioside non presenti degradazione termica [5].

Il secondo glicoside più presente nella Stevia è la Rebaudioside A, con una concentrazione variabile tra il 2% e il 4% in peso su foglia secca, possiede un potere edulcorante di circa 250-450 volte quello del saccarosio.

Come lo Stevioside, si presenta alla vista come un solido cristallino bianco, ha un'ottima stabilità termica, buona solubilità in acqua ma presenta una più scarsa solubilità in soluzioni alcoliche.

Rappresenta, dal punto di vista commerciale, il più interessante glicoside della Stevia, non presentando, al contrario dello Stevioside, il retrogusto amaro.

Oltre ai composti sopra descritti la Stevia è una buona fonte di proteine, carboidrati e *dietary fibers*.

Components	% (on dry weight basis)
<b>Proteine</b>	11,41
<b>Grassi</b>	3,73
<b>Dietary fiber</b>	15,52
<b>Minerali</b>	7,41
<b>Carboidrati</b>	61,93

Tabella 1.2 Composizione delle foglie di Stevia Rebaudiana [4]

## 1.2 Scopo della tesi

L'obiettivo che si propone questo lavoro è quello di sviluppare un processo innovativo di estrazione basato sull'estrattore TURBEX a cavitazione idrodinamica. I dati sperimentali su cui si basa questo lavoro appartengono ad uno studio condotto nel 2013, in cui sono state portate avanti varie "rotte processistiche" finalizzate all'estrazione di Stevioside e Rebaudioside A, su foglie di Stevia ottenute da campi situati a Boves (in provincia di Cuneo) e a Buronzo (in provincia di Vercelli). Sulla base dei suddetti dati sperimentali si è provveduto a sviluppare un modello matematico finalizzato alla valutazione delle rese di estrazione per i due composti di interesse all'interno dell'estrattore TURBEX.

Verranno inoltre mostrati i risultati ottenuti dalla modellazione dei dati per ciò che concerne le rese di estrazione in funzione di numero di stadi e rapporto tra solvente di estrazione e matrice solida (*L/S ratio*).

Successivamente, il lavoro si concentra sullo sviluppo di uno schema di processo atto alla purificazione, separazione e concentrazione dei due composti (Stevioside e Rebaudioside A) tramite tecnologie innovative e con l'obiettivo di intensificare il processo rispetto a quelli attualmente in uso.

Verrà quindi presentato un block diagram e il relativo Process Flow Diagram (PFD) con la rappresentazione di tutte le operazioni unitarie per le quali sono stati svolti bilanci di materia e di calore, seguito da una descrizione integrale del processo, i criteri di *design* delle Apparecchiature, le valutazioni sui consumi e una preliminare valutazione economica dell'impianto.

Lo scopo di questa seconda parte di processo è quello di separare i due principali glicosidi steviolici. Molti processi industriali attualmente utilizzati propongono un'estrazione solido-liquido seguita da concentrazione dell'estratto ottenuto, producendo una *fine powder* di Stevia che può essere utilizzata come additivo alimentare, solitamente con la preventiva aggiunta di altri edulcoranti più economici.

Il processo presentato in questo lavoro, sulla base di dati sperimentali di letteratura scientifica, si propone di ottenere due estratti separati dalle foglie di Stevia.

Un estratto ad alto contenuto di Rebaudioside A (oltre il 95%) ed uno ad alto contenuto di Stevioside (oltre l'80%), e nell'ottica di un processo *green* un estratto *Stevia flour* ad alto contenuto di carboidrati.

La letteratura scientifica riguardante l'estrazione e la purificazione della Stevia ha costituito, insieme all'attività sperimentale sul processo di estrazione, il *benchmark* per questo lavoro, fornendo al sottoscritto solide basi fisico-chimiche che hanno poi permesso la modellazione delle varie fasi del progetto.

Questo lavoro di tesi è da inquadrarsi all'interno di un processo *green* e di una progettazione che abbia come scopo l'intensificazione di processo.

## 1.3 *Green chemistry e green engineering*

Sostenibilità e *Green chemistry* ridefiniscono il modo in cui la chimica e l'ingegneria chimica possono essere fatte.

*“Green chemistry is the utilization of a set of principles that reduces or eliminates the use or generation of hazardous substances in the design, manufacture and application of chemical products”* [6]

È così che viene definita la green chemistry, e dagli anni 90 ad oggi i principi sono sempre gli stessi, ciò che cambia sono le conoscenze e le metodologie utilizzate per portarli avanti.

I 12 principi della *green chemistry*, uniti ai 12 della *green engineering* forniscono delle linee guida per la realizzazione di processi produttivi ad impatto ambientale sempre minore riducendo sprechi, rischi e costi.

Vengono riassunti di seguito i 12 principi della green engineering [7]:

### 1. *Inherent rather than circumstantial*

Il primo punto si basa sulla necessità rendere gli input e gli output del processo, sia per quanto riguarda i composti chimici che le spese energetiche, il meno rischiosi possibile. Questo principio si basa sulle caratteristiche intrinseche di alcuni composti che sempre maggiormente devono interessare i designer dei processi, quali tossicità per l'ambiente e l'organismo umano.

Non secondariamente, questo primo punto si sofferma anche sulla necessità di gestire l'energia richiesta al processo (elettrica, vapore, ecc.), favorendo processi che minimizzino il consumo favorendo tecniche più efficienti e meno dispendiose.

### 2. *Prevention instead of treatment*

Lo scopo di questo punto è la progettazione di processi che siano il più selettivi possibile, riducendo la produzione di scarti, che costituiscono sia un problema ambientale, che un costo per l'azienda.

### 3. *Design for separation*

Le sezioni di separazione dei prodotti sono tendenzialmente quelle più dispendiose dal punto di vista energetico.

Si preferisce, quindi, un processo che minimizzi il consumo energetico e di materie prime.

Molti processi industriali non sono stati sviluppati con lo scopo di minimizzare consumi di energia e reagenti, ma vengono tutt'ora utilizzati.

### 4. *Maximize efficiency*

Il quarto principio si basa sulla massimizzazione dell'efficienza in termini di energia, massa, spazio e tempo.

Sono quindi da evitare grandi apparecchiature qualora non necessarie, tempi lunghi per alcuni processi produttivi, impianti non ottimizzati spazialmente e condizioni estreme di temperatura e pressione.

**5. *Output-pulled versus Input-pushed***

L'abbondanza e il basso costo delle materie prime hanno indotto le grandi industrie all'utilizzo di queste in maniera poco efficiente.

Questo punto mira alla minimizzazione delle materie prime per l'ottenimento dei prodotti finali.

La disponibilità della materia prima non deve spingere verso una produzione che sia maggiore della domanda del prodotto

**6. *Conserve complexity***

In fase di progettazione l'attenzione deve essere diretta verso la produzione di manufatti che abbiano caratteristiche compatibili con il riciclo e il riutilizzo.

Questo tipo di approccio si riflette su prodotti che siano facili e sicuri da smontare e che siano modulari, in modo da rimpiazzare loro parti senza necessariamente cambiare il prodotto.

**7. *Durability rather than immortality***

Questo punto si sofferma sulle problematiche di trattamento o smaltimento di un prodotto che presenta vita idealmente infinita.

Si cerca quindi di produrre manufatti che abbiano un preciso ciclo di vita piuttosto che una durata infinita

**8. *Meet need, minimize excess***

La progettazione degli impianti a "taglia unica" dovrebbe essere eliminata durante le fasi di design.

Si va incontro quindi alla domanda di prodotto con un impianto che sia il più flessibile possibile, in modo da venire incontro a esigenze di sovrapproduzione e sottoproduzione.

**9. *Minimize material diversity***

È necessario minimizzare l'utilizzo di diversi materiali in manufatti multicomponente per favorire disassemblaggio e riciclo in favore di prodotti monocomponente

**10. *Integrate material and energy flows***

Anche se dal punto di vista progettuale è più semplice avere a che fare con strutture e sezioni a sé stanti, bisogna considerare l'impianto nella sua interezza e compiere, laddove possibile, integrazioni energetiche atte a minimizzare l'energia richiesta al processo e contemporaneamente abbattere gli sprechi.

**11. *Design for commercial afterlife***

Bisogna considerare i temi legati al fine-vita di un prodotto.

Per applicare questo principio ci si propone, per esempio, di utilizzare materiali che una volta arrivati al termine della vita del prodotto possano essere riutilizzati numerose volte tramite processi a basso impatto ambientale.

**12. *Renewable than depleting***

L'utilizzo di fonti rinnovabili e quindi idealmente "infinite" è da preferirsi rispetto alle fonti esauribili come i combustibili fossili.

Vengono di seguito elencati anche i 12 principi della green chemistry [6]:

**1. Prevent**

Il famoso detto “meglio prevenire che curare” può essere applicato tramite questo primo principio della *green chemistry*.

È da evitare infatti la produzione di scarti piuttosto che essere costretti a trattarli una volta prodotti.

**2. Atom economy**

Quanta parte delle materie prime viene effettivamente convertita nel prodotto finale e quanta in prodotti secondari indesiderati?

Partendo da questa domanda il secondo principio mira all’incorporazione di quanta più materia prima possibile all’interno del prodotto finale, riducendo gli scarti.

**3. Less hazardous chemical syntheses**

I moderni processi produttivi dovrebbero usare e produrre sostanze che possiedano una lieve tossicità nei confronti dell’uomo o dell’ambiente, o meglio non la possiedano affatto.

**4. Designing safer chemicals**

I prodotti chimici devono essere sintetizzati in modo da mantenere le principali caratteristiche funzionali, abbattendone la tossicità

**5. Safer solvents and auxiliaries**

L’utilizzo di sostanze ausiliarie (solventi, ecc.) deve essere evitato qualora possibile, o reso non pericoloso qualora indispensabile.

**6. Design for energy efficiency**

Le spese energetiche devono essere valutate anche in base l’impatto ambientale che producono, preferendo pressioni e temperature ambiente.

**7. Use of renewable stock**

Le materie prime dovrebbero essere rinnovabili piuttosto che esauribili (combustibili fossili)

**8. Reduce derivatives**

Questo punto fondamentale della *green chemistry* ha alla base il principio di evitare operazioni non necessarie e che possono produrre scarti.

Un esempio pratico può essere rappresentato dall’operazione di *derivatization*, alla quale si dovrebbe preferire un processo enzimatico, per esempio.

**9. Catalysis**

L’utilizzo di reagenti catalitici altamente selettivi è da preferirsi rispetto ai tradizionali reagenti stechiometrici

**10. Design for degradation**

I prodotti chimici devono essere progettati in modo da esaurirsi in composti semplici e innocui al termine della loro vita e non persistere nell'ambiente

**11. Real-time analysis for pollution prevention**

I processi produttivi devono integrare al loro interno strumenti di analisi e controllo *real-time* per prevenire la formazione di sostanze pericolose

**12. Inherently safer chemistry for accident prevention**

Le varie sostanze chimiche impiegate in un processo devono essere scelte in modo tale da minimizzare il rischio di incidenti, quali rilasci di sostanze pericolose, esplosioni, incendi, ecc.

Sulla base di questi 24 punti si basa anche questo lavoro di tesi, in cui la minimizzazione dei consumi, l'integrazione energetica, l'uso di tecnologie innovative e a basso impatto, il recupero dei solventi e la minimizzazione degli scarti sono alla base delle scelte progettuali effettuate nelle fasi di progettazione.

# Capitolo 2

## Stato dell'arte

Lo studio della ricerca scientifica sui metodi di estrazione, purificazione e separazione di Stevioside e Rebaudioside A è stato una parte fondamentale di questo lavoro di tesi perché ha posto le basi, sia per quanto concerne le ricerche sperimentali svolte dall'Ingegnere Giuliano Cavaglià, sia per lo sviluppo dello schema di processo riguardante le sezioni successive all'estrazione.

Saranno quindi presentati in questo capitolo le principali tecnologie presenti sul mercato, i brevetti più interessanti e le ricerche scientifiche innovative che hanno contribuito allo sviluppo di questo lavoro.

### 2.1 Analisi dei principali prodotti e tecnologie presenti sul mercato

Una parte fondamentale di questa ricerca è stata lo scandaglio di tutte le principali aziende che producono edulcoranti a base di Stevia, con lo scopo di identificare il “probabile” processo utilizzato ed analizzare i principali prodotti presenti in questo mercato.

Sono state individuate le principali aziende produttrici:

- ADM (Archer Daniels Midland)
- Cargill
- PureCircle
- Tate&Lyle

Vengono elencati in Figura 2.1 i principali prodotti presenti sul mercato:

Product Code	Product Name	Appearance	Specifications (%Rebaudioside A)	Stability & Shelf Life
040500	RA98	White/off-white hygroscopic powder	≥98% Reb A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years
040401	RA97	White/off-white hygroscopic powder	≥97% Reb A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years
040502	RA95	White/off-white hygroscopic powder	≥95% Reb A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years
040503	RA95 Granular	White/off-white hygroscopic powder	≥95% Reb A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years
040504	RA80	White/off-white hygroscopic powder	≥80% Reb A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years
040505	RA60	White/off-white hygroscopic powder	≥60% Reb A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years
040506	RA60 Granular	White/off-white hygroscopic powder	≥60% Reb A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years
040507	EMS 99	White/off-white hygroscopic powder	N/A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years
040508	EMS 95	White/off-white hygroscopic powder	N/A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years
040511	EMS 80	White/off-white hygroscopic powder	N/A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years
040525	EDGE	White/off-white hygroscopic powder	N/A	Heat and pH stable, shelf life: 2 years

Figura 2.1: Prodotti commerciali derivanti dalla Stevia, ADM [8]

Parameter	Target	Range/Attribute	Unit	Method
STEVIOL GLYCOSIDES		>= 95	%	Steviol glycosides, %dsb
REB A+STEVIOSIDE, DSB		>= 75	%	Reb A + Stevioside, % dsb
pH		4.5 - 7.0		pH - TN60730
MOISTURE		<= 6	%	Moisture - TN46040
ASH		<= 1	%	Ash - TN09560
ARSENIC		<= 1	ppm	Arsenic - TN44292
LEAD		<= 1	ppm	Lead - TN44290
RESIDUAL ETHANOL		<= 5000	ppm	Residual Ethanol & Methanol - TN64080
RESIDUAL METHANOL		<= 200	ppm	Residual Ethanol & Methanol - TN64080
BACTERIA TOTAL		<= 1000	CFU/g	Total Plate Count - TN10560
YEAST		<= 100	CFU/g	Mold & Yeast - TN47010
MOLD		<= 100	CFU/g	Mold & Yeast - TN47010
COLIFORMS		<= 10	MPN/g	Coliforms - TN10510
E. COLI/g		None Detected		Coliforms - TN10510
SALMONELLA/25g		Negative		Salmonella - TN10547

Figura 2.2: TASTEVA<sup>®</sup> *Specification sheet* [9]

Description	Key Properties	Grades Available
Truvia <sup>®</sup> Stevia Leaf Extract	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fully characterized</li> <li>Clean, sweet taste</li> <li>Suitable for a variety of applications</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rebaudioside A &gt; 80%</li> <li>Rebaudioside A &gt; 95%</li> </ul>

Figura 2.3: Caratteristiche Truvia<sup>®</sup> *Stevia leaf extract*, Cargill [10]

Sono presenti sul mercato diversi edulcoranti a base di estratti di Stevia, passando da semplici estratti ad alta concentrazione “generica” di glicosidi steviolici fino ad arrivare a concentrazioni molto alte di Rebaudioside A (oltre il 98%).

Le principali tecnologie presenti sul mercato, ottenute visionando le informazioni fornite dalle aziende comprendono [11]:

- Freeze dryers e spray dryers utilizzati per la disidratazione degli estratti. Se l'estrazione avviene a basse temperature il freeze dryers può essere utilizzato qualora si decidesse di recuperare composti termosensibili, quali le proteine
- Estrattori o serbatoi di miscelazione. Trattandosi di una parte fondamentale del processo, non è semplice trovare informazioni circa le tecnologie utilizzate dalle varie aziende
- Centrifughe per la separazione di cristalli
- Membrane di micro-ultra-nanofiltrazione

Lo scandaglio delle informazioni brevettuali delle principali realtà produttrici di glicosidi steviolici ha prodotto i seguenti risultati.

Il brevetto US 8,937,168 B2 [Br.1] (concesso a Cargill), prevede una metodologia di produzione selettiva di Rebaudioside A tramite un processo di cristallizzazione con antisolvente.

L'operazione brevettata ha il vantaggio di essere condotta a temperatura ambiente, senza la necessità di riscaldare o raffreddare l'ambiente di processo, e di garantire già di per sé un'ottima purezza in termini di Rebaudioside A, senza ricorrere a successivo impiego di colonne cromatografiche.

Gli step della sperimentazione eseguiti su questo brevetto prevedono:

- Produzione di estratto di Stevia in polvere ad alto contenuto di glicosidi steviolici (Rebaudioside A "almeno" al 40 %)
- Dissoluzione dei composti in una miscela di acqua e alcoli leggeri (tendenzialmente nel range C1-C3) o in una soluzione di acidi carbossilici (per esempio acido acetico) e acqua
- Aggiungere una quantità di antisolvente in grado di far cristallizzare almeno una parte della Rebaudioside A (se la soluzione di partenza è composta da acqua e una miscela di alcoli leggeri C1-C3, allora l'antisolvente sarà anch'esso un alcol leggero C1-C3).

Si può decidere di aggiungere dei semi di cristallizzazione (composti da Rebaudioside A pura) per favorire il processo, che avviene in circa 24 ore.

Il tempo di cristallizzazione diminuisce all'aumentare della concentrazione iniziale di Rebaudioside A, nella miscela.

Successivamente i cristalli possono essere recuperati tramite filtrazione o centrifuga ed eventualmente è presente un'operazione di lavaggio degli stessi.

Questa operazione è in grado di produrre Rebaudioside A ad elevati gradi di purezza (oltre il 90 %) sia in batch che in continuo.

Nel caso della cristallizzazione batch, in seguito alla dissoluzione dei campioni nella miscela, si passa direttamente alla miscelazione con antisolvente all'interno di una vasca di miscelazione e, una volta che i cristalli si sono formati e sono cresciuti a sufficienza, l'operazione può essere ripetuta.

Nella cristallizzazione in continuo invece, la miscela di alcoli leggeri e glicosidi steviolici è continuamente pompata in una vasca di cristallizzazione dove viene inviata anche l'antisolvente.

Tipicamente, nel caso in continuo, l'operazione avviene più velocemente, per la presenza dei germi di cristallizzazione che forniscono continuamente una superficie di contatto.

I cristalli (insieme con la soluzione) sono continuamente pompati via dalla vasca in quantità esattamente uguale alla somma di soluzione e antisolvente, per mantenere un volume costante all'interno della vasca.

Ulteriori brevetti verranno presentati nel paragrafo successivo, senza necessariamente fare riferimento a realtà industriali.

## 2.2 Studio della letteratura brevettuale

In questo paragrafo verranno illustrate le principali tecnologie brevettate ritenute più interessanti dal sottoscritto, e che hanno come scopo l'estrazione e la purificazione di glicosidi steviolici da foglie di Stevia.

La ricerca ha prodotto i seguenti risultati:

La domanda di brevetto WO/2014097319 A1 [BR.2] illustra delle metodologie per la produzione selettiva di Stevioside a partire da foglie di Stevia tramite un procedimento *solvent free*.

La materia prima utilizzata è rappresentata da foglie di Stevia in taglio di 1 mm, così da aumentare l'area superficiale delle particelle e facilitare la miscelazione durante l'estrazione solido-liquido.

Gli step del processo sono i seguenti:

- Tre stadi di decozione in acqua, con temperature comprese tra 50 °C e 90 ° C, e tempi di miscelazione nell'ordine dell'ora
- Microfiltrazione con vari tipi di filtri (il rifiuto solido prodotto viene trattato tramite degradazione microbiologica)
- L'estratto viene concentrato tramite evaporazione (recupero dell'acqua pari al 50-60 %)
- 3 stadi differenti di coagulazione con *fly ash*, idrossido di calcio (o ossido di calcio) e allumina attivata
- Microfiltrazione con trattamento solido prodotto
- Depigmentazione su filtri a carboni attivi
- Microfiltrazione e nanofiltrazione
- Passaggio su resine a scambio ionico
- Solubilizzazione Stevioside in alcoli leggeri (C1-C4) tramite estrazione liquido liquido
- Cristallizzazione
- Recupero del solvente tramite evaporazione sottovuoto
- *Spray drying*
- Sterilizzazione
- *Packaging*

Il brevetto appena illustrato si propone di sviluppare una metodologia per la produzione di solo Stevioside.

Il brevetto illustrato di seguito [Br.3], invece, ha lo scopo di produrre un'edulcorante generico ricco in glicosidi della Stevia senza selettivamente separarne nessuno, optando quindi per un processo più snello e prodotti finali con bassi gradi di purezza.

Il processo sviluppato nel 1999 e contenuto nel brevetto n° 5,972,120 si basa su una semplice estrazione a temperatura ambiente e una purificazione dell'estratto tramite vari step di filtrazione.

L'estrazione avviene in una colonna verticale in cui ha luogo la miscelazione delle foglie con il solvente (acqua) a temperature comprese tra 0 °C e 25 °C.

Il rapporto tra materia prima e solvente varia tra 0,02:1 e 0,1:1 in peso.

L'estratto prelevato dal fondo della colonna viene inviato ad una sezione di membrane di ultrafiltrazione (2-3 kDa come taglio molecolare e 200-700 kPa come pressione trans-membrana) e nanofiltrazione (200-600 Da come taglio molecolare e 600-1300 kPa come pressione trans-membrana).

Nel retentato vengono recuperati i composti edulcoranti.

Il punto di forza di questo processo sta nella semplicità dell'impianto, che di certo non garantisce alte efficienze o rese di estrazione, ma è comunque in grado di produrre edulcoranti a base di Stevia vendibili sul mercato, svolgendo operazioni che richiedono consumi molto ridotti e non necessitano di particolari solventi.

Non mancano inoltre i brevetti in cui la produzione selettiva di Rebaudioside A è l'obiettivo principale:

- Il brevetto US 7,923,541 B2 [Br.4] propone uno schema di processo per la produzione di Rebaudioside A basato sul passaggio in particolari resine adsorbenti. In questo brevetto l'estratto di Stevia, previa filtrazione, viene fatto passare attraverso un letto di resine adsorbenti, per poi desorbire la Rebaudioside A con concentrazioni nell'eluato pari a circa il 65 % su base secca. Successivamente la concentrazione avviene per *sparry drying* o *freeze drying*
- Il brevetto US 8,791,253 B2 [Br.5] propone una semplice cristallizzazione selettiva della Rebaudioside A in grado di garantire purezze di circa il 95 % in peso. Il processo si basa sulla dissoluzione di RebA "cruda" (con percentuali in peso di circa il 40 %) in un solvente idroalcolico (al 10-25 % in peso di acqua), e successiva cristallizzazione *one step*.

## 2.3 Studio della letteratura scientifica

Le ricerche condotte sulla letteratura scientifica riguardo l'estrazione solido-liquido su foglie di Stevia non può che partire dalla classica estrazione con solvente in Soxhlet.

Nell'articolo [12] vari solventi vengono utilizzati per lo scopo e si valutano le rese di estrazione per definire le condizioni ottimali.

L'esperimento che ha condotto ai migliori risultati sul classico estrattore Soxhlet è quello svolto con metanolo come solvente, tramite 3 estrazioni, di 2 ore ognuna.

Le sperimentazioni sono state portate avanti anche con altri solventi, producendo i risultati mostrati in Figura 2.4 per la Rebaudioside A.

**Table 1: Effect of polarity of solvent on Extract Yield (EY) of rebaudioside A (g/100g dried leaves) from dried Stevia leaves ms007 and ms012.**

Solvent	*PI <sup>10</sup>	EY of rebaudioside A	
		ms007	ms012
n-Hexane	0.1	0.007	-
Petroleum Ether	0.1	0.003	-
Acetone 100%	5.4	1.22	1.20
Acetone 70%	6.5	1.40	1.35
Ethanol absolute	5.2	1.81	1.72
Ethanol 75%	6.2	1.53	1.46
Ethanol 50%	7.1	1.20	1.11
Methanol absolute	6.6	1.84	1.72
Methanol 75%	7.2	1.70	1.59
Methanol 50%	7.8	1.42	1.35
Water	9.0	0.16	0.10

\*PI = Polarity Index, (-) = no crystals formed

Figura 2.4: Rese di estrazione di Rebaudioside A con vari solventi [12]

Come si può notare, per entrambi i campioni (ms007 e ms012) il solvente migliore è risultato essere il metanolo.

L'articolo analizza anche l'influenza del tempo di estrazione e il rapporto solvente/matrice solida ottimali giungendo alle seguenti condizioni di estrazione ideali per massimizzare la resa:

- Metanolo come solvente
- Temperatura di estrazione compresa tra 40 °C e 50 °C
- L/S compreso tra 10 e 20
- 3 estrazioni totali

La ricerca, comunque, non si limita alle tradizionali tecniche estrattive e nuove tecnologie sono state implementate anche nello studio della Stevia.

Nell'articolo [13], 3 diverse tecniche estrattive vengono implementate e paragonate.

<b>Table 1.</b> Percentage yields of stevioside and rebaudioside-A using different extraction methods					
Sample no.	Method	Time	Stevioside (%)	Rebaudioside-A (%)	Total (%)
1.	Conventional	12 h	6.54	1.20	7.74
2.	Ultrasound	30 min	4.20	1.98	6.18
3.	Microwave	1 min	8.64	2.34	10.98
Sample no.	Diterpene glycosides	R	R <sub>1</sub>		
1.	Stevioside	$\beta$ -Glc'''	$\beta$ -Glc'- $\beta$ -Glc''		
2.	Rebaudioside-A	$\beta$ -Glc'''	$\beta$ -Glc'- $\beta$ -Glc'' $\beta$ -Glc'''		
Glc, glucose.					

Figura 2.5: Rese estrattive Rebaudioside A e Stevioside con diverse tecniche di estrazione [13]

Nella Figura 2.5 un sunto delle sperimentazioni mostra come l'estrazione assistita da ultrasuoni e l'estrazione con microonde offrano rese estrattive migliori con tempi decisamente più bassi rispetto ad un'estrazione tradizionale.

Anche in questo articolo vengono fatte varie considerazioni circa la temperatura ottimale di estrazione, ottenendo i medesimi risultati dell'articolo [12].

La sperimentazione conduce poi ai seguenti risultati, in termini di rese di estrazione, in cui vengono simultaneamente paragonate le 3 tecniche estrattive (tradizionale, ultrasuoni e microonde) con diversi solventi.

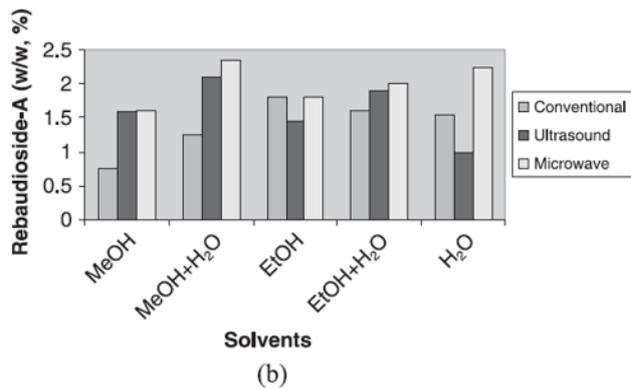
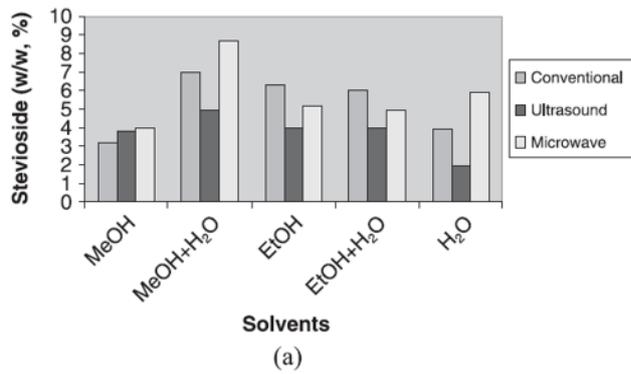


Figura 2.6 Rese estrattive, comparazione dei solventi [13]

Sulla scia dell'articolo [12] anche qui i risultati migliori prevedono l'utilizzo di metanolo, in una soluzione idroalcolica al 20 % in volume di acqua.

Nell'articolo [14] un'estrazione ad alta temperatura in un reattore pressurizzato, seguita da ultrafiltrazione e nanofiltrazione ha portato ai risultati schematizzati qui sotto:

- 9,05 g di Stevioside per 100 g di foglie di Stevia (inizialmente presenti: 10,9 g per 100 g di foglie di Stevia)
- 0,2 g di Rebaudioside A per 100 g di foglie di Stevia (inizialmente presenti: 2,6 g per 100 g di foglie di Stevia)
- Durata totale del processo: 7 ore
- L'ultrafiltrazione oltre il 90 % dei pigmenti presenti nell'estratto
- La nanofiltrazione concentra il prodotto fino ad una concentrazione dell'80 % in peso e il permeato non contiene più Stevioside

Nell'articolo [15] viene eseguita un'estrazione con acqua calda pressurizzata a 121 °C e 2 bar, ottenendo i risultati in Figura 2.7.

L'estrazione viene portata avanti per 20 minuti ed è seguita da uno stadio di pressatura e una stabilizzazione dell'estratto tramite *spray drying*.

Gli autori hanno evidenziato una forte correlazione tra la concentrazione di Stevioside (g/L) e Rebaudioside A (g/L) nell'estratto, visionabile in Figura 2.7

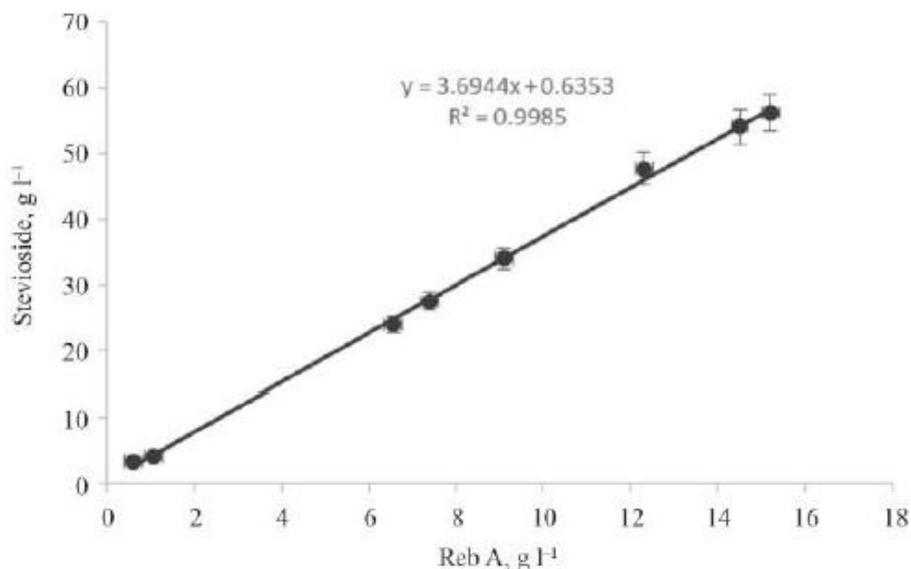


Figura 2.7: Risultati articolo [15]

La ricerca è poi proseguita scandagliando molti altri articoli che per motivi di sintesi non verranno illustrati.

Si rimanda alla Tabella 2.1 per una sintesi delle principali tecnologie estrattive reperibili in letteratura con le relative condizioni operative e alla Tabella 2.2 per le quantità estratte in termini di Stevioside e Rebaudioside A.

Metodo estrattivo	Solvente	Tempo	S/L	T [°C]	P [bar]	Estrazioni
[12] Soxhlet	Metanolo	1,5 ore	01:15	40/50	1	3
[13] Tradizionale	Metanolo/acqua 80:20 (v/v)	12 ore	nd	50	1	3
[14] HWE	Acqua	10 min (dopo 2 h a 80 °C)	nd	110	1	1
[15] PHWE	Acqua	20 min	0,2 g/mL	121	2,1	1
[16] UAE	Acqua	32 min	0,1 g/mL	68	1	1
[17] UAE	TEAC:EG	70 min	0,1 g/mL	59,4	1	1
[18] UAE	Glicerolo	40 min	01:30	70	1	1
[19] SFE	CO2 supercritica	60 min	0,3 g/mL	80	2,11	1

Tabella 2.1: Sunto di letteratura scientifica (metodi estrattivi e condizioni operative)

**Metodo estrattivo    Stevioside estratto    Rebaudioside A estratta**

<i>[12] Soxhlet</i>	nd	2,24 g/100 g
<i>[13] Tradizionale</i>	6,54 g/100 g	1,2 g/100 g
<i>[14] HWE</i>	9,05 g/100 g	0,2 g/100 g
<i>[15] PHWE</i>	nd	0,08 g/100 g
<i>[16] UAE</i>	7,37 g/100g	4,73 g/100 g
<i>[17] UAE</i>	5,06 g/100 g	6 g/100 g
<i>[18] UAE</i>	8-10 g/100 g	nd
<i>[19] SFE</i>	3,66 g/100g	1,8 g/100 g

Tabella 2.2: Sunto di letteratura scientifica (quantità estratte e tecniche utilizzate)

Da questo sunto di articoli è evidente come le tecnologie più innovative quali UAE, SFE, e MAE (estrazione assistita da ultrasuoni, estrazione con fluidi supercritici e estrazione assistita da microonde rispettivamente) diano i risultati migliori soprattutto in termini di rese di estrazione della Rebaudioside A.

Permettono inoltre di lavorare con tempi di estrazione minori, spesso con solventi a basso impatto ambientale (acqua) e condizioni di temperatura e pressione non critiche.

A seguito dell'estrazione i glicosidi steviolici si trovano in soluzione, insieme ad altri composti che vengono solubilizzati nell'estratto.

Questa parte della ricerca si è concentrata sulle tecniche più utilizzate per la purificazione degli estratti e la separazione di Stevioside e Rebaudioside A.

L'estratto non trattato è maleodorante, con un colore scuro e presente sospensioni colloidali di materia organica e inorganica [20].

Per questo motivo una delle prime operazioni che vengono eseguite è la chiarificazione, da svolgersi tramite step di filtrazione a membrane o coagulazione.

Nell'articolo [29] viene analizzato uno stadio di chiarificazione dell'estratto di Stevia tramite l'utilizzo di membrane di filtrazione con 3 diversi diametri dei pori e a 3 diverse pressioni transmembrana.

L'obiettivo dichiarato di questo articolo è quello di rimuovere le sostanze colloidali in sospensione, recuperando la maggiore quantità possibile di stevoli glicosidici.

Infine, viene implementato un modello matematico che descrive il flusso nelle membrane, mostrando come il processo di sporcamento delle membrane sia dovuto principalmente al fenomeno di "totale blocco dei pori".

Per misurare la percentuale di chiarificazione viene eseguita un'analisi HPLC sui valori di assorbanze a 420 nm e a 670 nm, che rappresentano rispettivamente “colore” e “torbidità”.

$$\% \text{ Clarification} = \left( 1 - \left[ \frac{A_{420} \{ \text{or } A_{670} \}_{\text{after}}}{A_{420} \{ \text{or } A_{670} \}_{\text{before}}} \right] \right) 100$$

Figura 2.8: Formula resa di Chiarificazione [20]

I migliori risultati vengono ottenuti tramite membrane di 0,05 microm con pressioni transmembrana di 4 bar e 6 bar, con una chiarificazione finale pari a quasi il 100 %. Nelle membrane con pori di 0,2 microm la chiarificazione non va oltre il 90 %. Lo studio verifica inoltre il recupero di Stevioside e Rebaudioside A ottenendo i risultati visionabili in Figura 2.9.

Membrane porosity ( $\mu\text{m}$ )	Glycoside	Recovery (%)		
		2 bar	4 bar	6 bar
0.05	Stevioside	97.1	82.8	50.3
	Rebaudioside	94.7	93.1	50.5
0.1	Stevioside	93.7	97.7	92.4
	Rebaudioside	91.4	95.3	94.0
0.2	Stevioside	94.7	91.5	86.0
	Rebaudioside	94.3	96.5	97.0

Figura 2.9: Recupero Stevioside e Rebaudioside A in seguito a passaggio su membrane [20]

Nell'articolo [21] viene invece studiata la coagulazione nell'estratto di Stevia paragonando due tipi diversi di coagulante, il classico  $\text{FeSO}_4$  e il più innovativo PAFC.

In questo articolo viene studiata l'efficienza di coagulazione dei due composti a diverse concentrazioni degli stessi e come questi influenzino la successiva filtrazione dell'estratto.

I risultati mostrano come nelle stesse condizioni (concentrazione e pH), il PAFC offra *performance* di coagulazione migliori, riuscendo a raggiungere valori di potenziale zeta dei “fiocchi” vicini allo zero con concentrazioni più basse, come si può vedere nella Figura 2.10.

L'analisi delle assorbanze degli estratti trattati con PAFC e  $\text{FeSO}_4$ , dopo la filtrazione, (Figura 2.11) mostrano inoltre come la coagulazione sia più efficiente nel caso del composto polimerico, dove la maggior parte dei composti ad alto peso molecolare vanno incontro a coagulazione (proteine, ecc.), contrariamente al caso del  $\text{FeSO}_4$  (si vedano picchi di assorbanze in Figura 2.11).

Sempre nella Figura 2.11 è evidente come un cambio di pH non influenzi le *performance* del PAFC, mentre influisce sostanzialmente su quelle del  $\text{FeSO}_4$ .

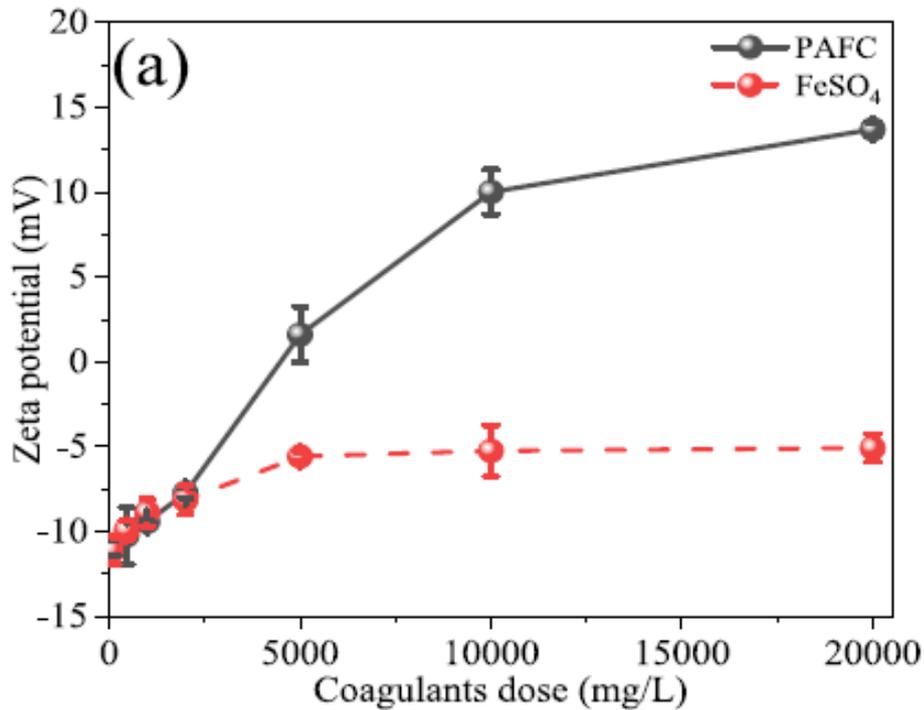


Figura 2.10: Concentrazione coagulante vs Potenziale Zeta [21]

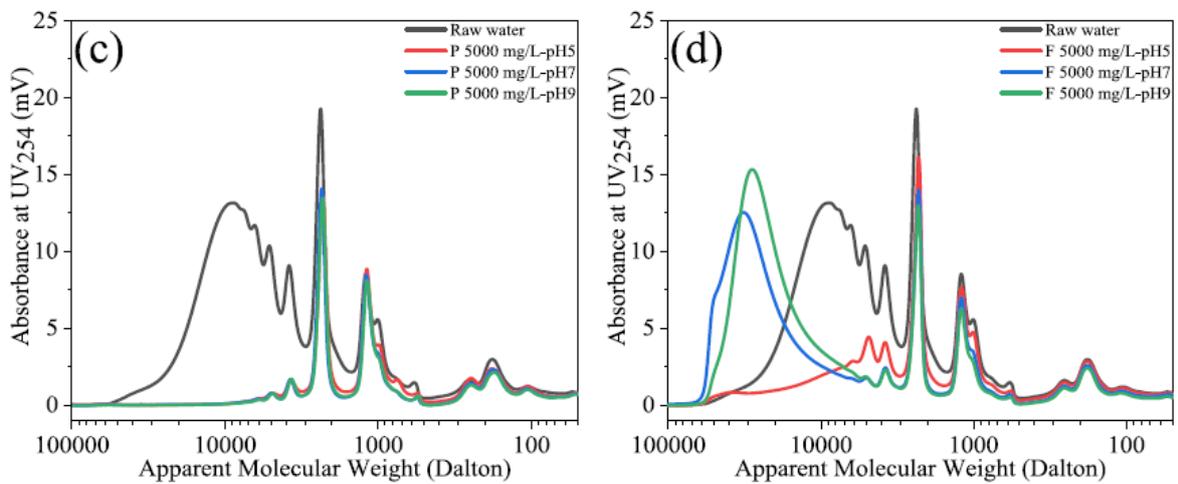


Figura 2.11: Assorbanze prima e dopo coagulazione (PAFC e FeSO<sub>4</sub>) [21]

L'analisi al microscopio SEM sulla *cake layer* formatasi a seguito della coagulazione ha mostrato i seguenti risultati.

In Figura 2.12 si può notare come i fiocchi formati utilizzando il PAFC siano più densi e con piccoli fori, contrariamente a quelli che si formano nel caso dell'FeSO<sub>4</sub>.

Anche l'aumento del pH non genera apprezzabili cambiamenti nella struttura della *cake layer*, nel caso di coagulazione con PAFC.

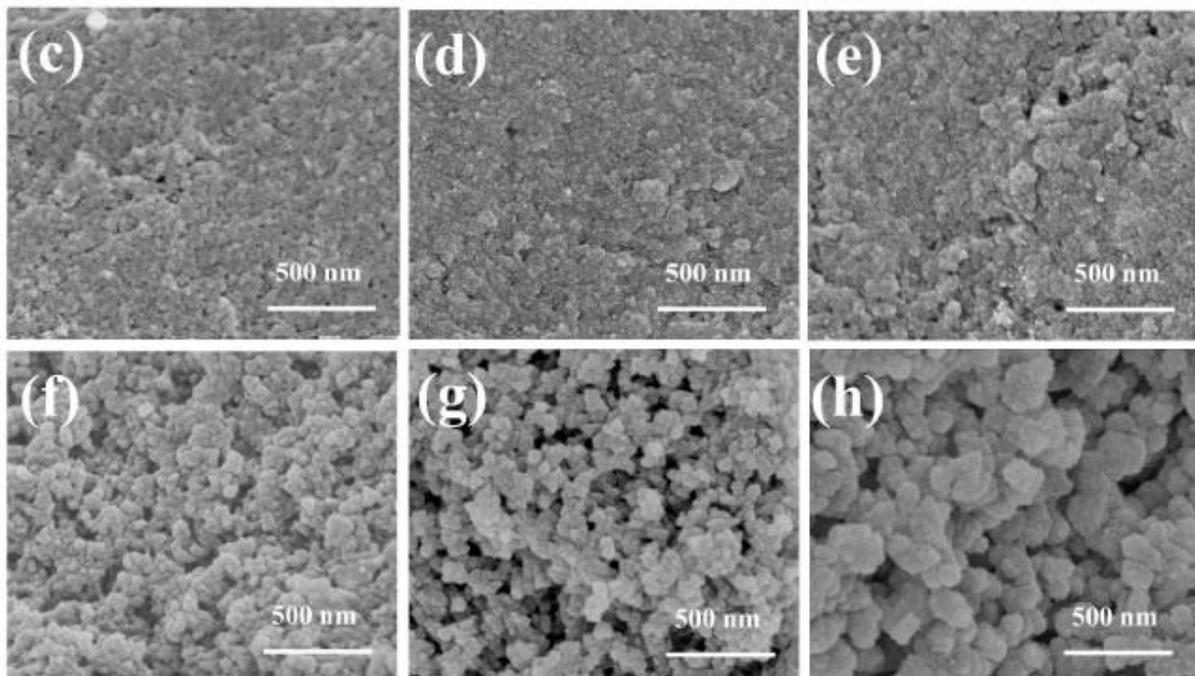


Figura 2.12: Analisi SEM *cake layer* dopo coagulazione [21]

Questo fenomeno potrebbe spiegare la diminuzione più marcata del flusso durante la filtrazione che si osserva a seguito del trattamento con PAFC, come si può vedere nella Figura 2.13.

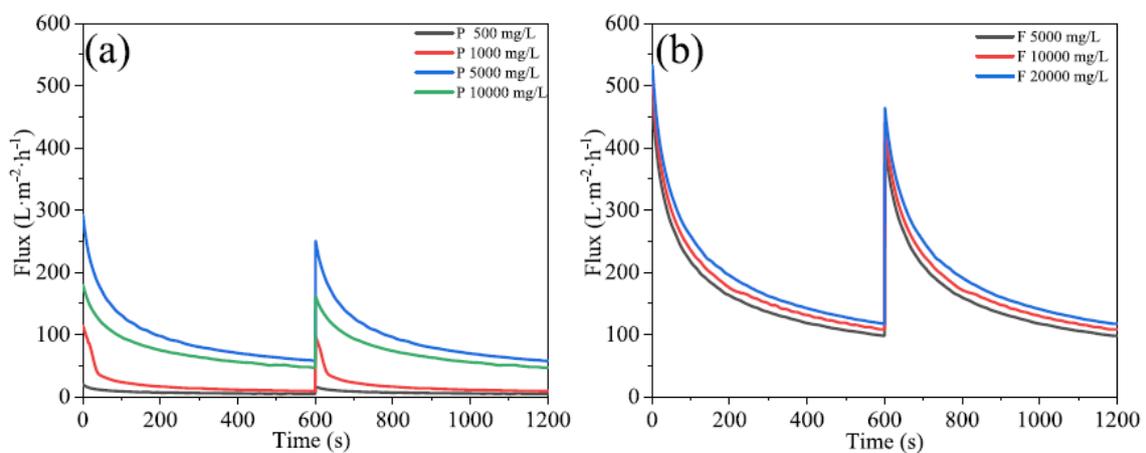


Figura 2.13: Andamento del flusso di permeato [21]

Altri metodi di purificazione comprendono l'uso di resine adsorbenti in grado di adsorbire selettivamente i glicosidi della Stevia, come nell'articolo [22]; in questo articolo due diversi tipi di resine, entrambe ottenute aggiungendo gruppi funzionali alla matrice di poli(stirene-co-divinilbenzene), vengono testate in adsorbimento di Stevioside e Rebaudioside A, ottenendo i risultati consultabili in Figura 2.14.

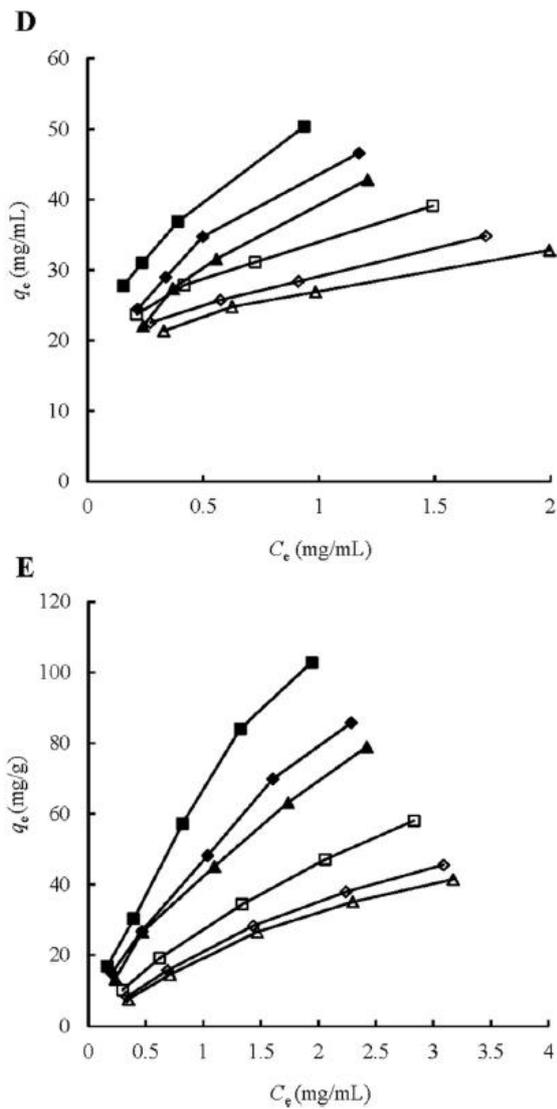


Figura 2.14 Isotherme di Adsorbimento [22]

Le resine macroporose adsorbenti (MARS) vengono inoltre utilizzate nell'articolo [23], in cui varie combinazioni di più resine in diverse proporzioni vengono testate nel tentativo di effettuare la separazione di Stevioside e Rebaudioside.

I risultati mostrano un aumento del grado di separazione della Rebaudioside A (Das, inteso come il rapporto tra le aree dei picchi cromatografici di Rebaudioside A e Stevioside), che passa da un valore iniziale di 0,771 (nell'estratto non trattato) ad un valore finale di 1,54 (nel raffinato).

La purezza, invece, passa dal 60 % al 97 %.

Nella Figura 2.15 vengono mostrati i risultati di molteplici test di adsorbimento effettuati su vari mix di resine e con diversi rapporti in peso di più adsorbenti.

Code	$m_{HPD750}:m_{LSA40}:m_{LSA30}:m_{DS401}$	$D_{AS}$
Exp. 1	1:1:1:1	0.7873
Exp. 2	1:2:2:2	0.6645
Exp. 3	1:3:3:3	0.6548
Exp. 4	2:1:2:3	0.6827
Exp. 5	2:2:3:1	0.7006
Exp. 6	2:3:1:2	0.6435
Exp. 7	3:1:3:2	0.5982
Exp. 8	3:2:1:3	1.1545
Exp. 9	3:3:2:1	0.7369
Exp. 10	3.75:2.5:1.0:0.4	1.1334
Exp. 11	3.75:2.5:0.05:0.45	1.1705
Exp. 12	3.75:2.5:0:0.5	1.0496

Figura 2.15 Risultati DAS per vari materiali adsorbenti [23]

Anche gli studi di solubilità in vari solventi hanno svolto un ruolo fondamentale durante lo svolgimento di questo lavoro di tesi.

La Figura 2.16, che fa riferimento all'articolo [24], mostra i valori di solubilità di Stevioside e Rebaudioside A a volumi crescenti di etanolo.

Solvent mixture Temperature (°C)	Solubility (g/L)							
	0:100		30:70		70:30		100:0	
	Stv	RbA	Stv	RbA	Stv	RbA	Stv	RbA
5	4.7	5.0	4.5	7.1	42.2	56.2	40.5	3.6
30	3.7	3.7	34.8	33.9	102.3	72.8	91.1	3.2
35	3.2	3.2	51.0	50.1	132.9	86.6	104.0	2.3
40	3.4	3.8	87.8	80.4	190.0	105.7	147.4	2.1
45	4.4	3.8	133.6	117.1	241.5	124.1	182.9	2.3
50	6.3	6.6	177.8	156.8	310.3	213.7	281.3	3.7

Figura 2.16 Solubilità Stevioside e Rebaudioside A a volumi crescenti di EtOH [24]

Altre tecniche impiegate nella purificazione degli estratti di Stevia, che per necessità di sintesi non verranno illustrate, prevedono l'elettrocoagulazione [25], l'adsorbimento su zeoliti [26], concentrazione con step di membrane in serie [27], ecc.

# Capitolo 3

## Fondamenti

### 3.1 Fondamenti di estrazione solido-liquido

In questo paragrafo verranno approfondite le tematiche riguardanti l'estrazione solido-liquido dal punto di vista fenomenologico, così da comprenderne meglio il meccanismo e capire in che modo le tecniche più innovative utilizzate nel campo dell'estrazione da matrici vegetali siano in grado di migliorarne le prestazioni.

L'estrazione solido liquido è certamente la tecnica più utilizzata per l'estrazione di componenti bioattivi da matrici vegetali.

Essa consiste nella rimozione di un soluto da una matrice solida mediante l'impiego di un solvente.

Nel momento in cui un solvente entra in contatto con la matrice solida, avvengono i seguenti fenomeni:

1. La diffusione del solvente dalla massa (*bulk*) della soluzione fino alla superficie della matrice solida
2. La penetrazione del solvente all'interno della matrice solida attraverso le microporosità dello stesso, producendo al suo interno una fase imbibente continua
3. Il soluto, disperso nel solido, si scioglie nel solvente, creando così una soluzione concentrata in soluto
4. In virtù della differenza di concentrazione di soluto tra interno ed esterno della matrice solida, la soluzione concentrata diffonde fino alla superficie del solido
5. Diffusione del soluto attraverso lo strato limite verso la massa della soluzione

Il processo di diffusione, e quindi l'estrazione, si arresta quando la concentrazione di soluto nel solvente imbibito è uguale a quella che bagna esternamente il solido.

Una volta raggiunta questa situazione di equilibrio, si può procedere alla separazione meccanica del solido dalla soluzione (sgrondatura, filtrazione, ecc.).

Questa operazione può essere ripetuta più volte fino al raggiungimento di una resa di estrazione soddisfacente.

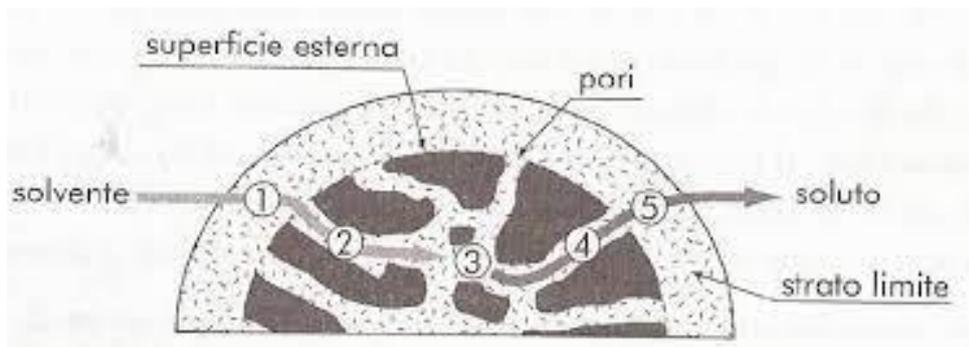


Figura 3.1: Percorso del solvente nella matrice solida porosa

Il fenomeno diffusivo che si manifesta al punto 4 descritto precedentemente è governato dalla legge di Fick:

$$v = \frac{D}{s} \cdot A \cdot \Delta x$$

Dove:

$v$ : è la portata massica di soluto (kg/s) che passa dal solido alla massa della soluzione

$D$ : è il coefficiente di diffusione (kg/s\*m)

$s$ : è lo spessore dello strato limite (m)

$A$ : è l'area interfacciale (m<sup>2</sup>)

$\Delta x$ : è la differenza tra la concentrazione di soluto nel solido e nella massa della soluzione

I termini che compaiono nell'equazione influenzano la velocità di questo processo:

La temperatura: un aumento di temperatura è collegato ad un aumento del coefficiente di diffusione e, tendenzialmente, ad un aumento della solubilità del soluto nella soluzione.

Agitazione: un aumento della turbolenza diminuisce lo spessore dello strato limite

Dimensione delle particelle: una diminuzione della dimensione delle particelle aumenta l'area interfacciale

Solvente: i criteri di scelta del solvente dipendono da numerosi fattori quali affinità con il soluto da estrarre, capacità di solubilizzare il soluto, stabilità termica, viscosità, ecc.

Non secondariamente vanno valutati anche disponibilità, pericolosità e impatto ambientale del solvente, nonché il costo dello stesso

Tempo: un aumento del tempo di contatto porta ad una maggiore solubilizzazione dei composti, ma diminuisce la forza spingente

Spostiamo adesso l'attenzione sulle varie tecniche estrattive e analizziamo in che modo queste influenzano diversamente la velocità e l'efficienza del processo.

**La macerazione** rappresenta l'operazione più semplice. Il solido viene opportunamente sminuzzato (aumento dell'area interfacciale) e posto in contatto con un bagno di solvente a temperatura ambiente, per tempi abbastanza prolungati (spesso anche dell'ordine dei giorni).

**La percolazione** è un processo decisamente più efficiente della macerazione in quanto il solvente saturo viene continuamente sostituito da solvente fresco (il  $\Delta x$  non si esaurisce come nella macerazione).

Una colonna di percolazione è composta da un letto di solido da trattare in cui viene fatto percolare, dall'alto, il solvente che viene poi ricircolato, essendo insufficiente un solo passaggio per avere una resa accettabile.

Per quanto concerne i processi industriali, questa tecnica presenta la problematica di dover ogni volta svuotare la colonna del solido esausto, e ricomporre il letto di matrice fresca.

**La decozione** prevede invece che il solido venga messo in contatto con un bagno di solvente che viene portato ad ebollizione e mantenuto per un tempo pari a 5-30 minuti.

L'estratto da decozione presenta varie impurezze (solubili nel solvente) e non viene utilizzato nel caso di estrazione di composti termosensibili.

**Il riscaldamento con riflusso** unisce ai vantaggi della decozione, il ricircolo del solvente. Anche in questo caso il bagno di solvente viene portato alla temperatura di ebollizione, ma il solvente perduto per evaporazione viene condensato e ricircolato al processo. Come per la decozione questa tecnica non può essere utilizzata per l'estrazione di composti termosensibili.

L'estrattore **Soxhlet** è una tecnica molto utilizzata a livello di laboratorio e spesso costituisce metro di paragone (come si è visto nella sezione dedicata all'analisi della ricerca scientifica) con cui analizzare l'efficienza delle nuove tecniche estrattive.

Esso unisce i vantaggi della percolazione e del riscaldamento con riflusso.

In Figura 3.2 si può vedere lo schema di un estrattore Soxhlet da laboratorio.

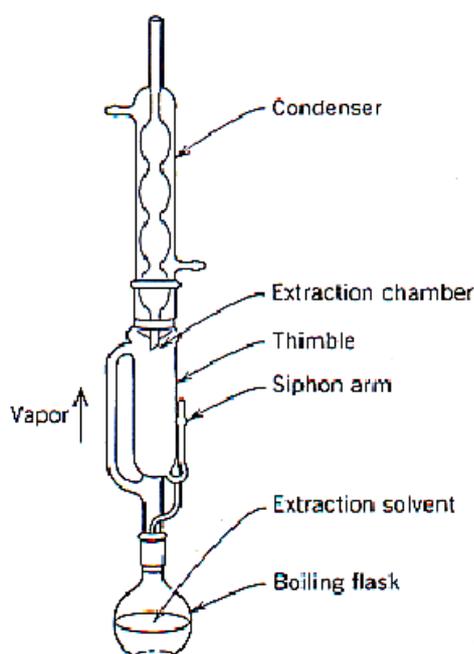


Figura 3.2: Estrattore Soxhlet [43]

Il solvente posto nel pallone (*boiling flask*, si veda figura x.x) viene portato a ebollizione e i vapori arrivano al condensatore che si trova nella parte superiore dello strumento.

I vapori, condensando, ricadono sul letto di matrice solida posto in una camera di estrazione situata tra il pallone e il condensatore.

Nella camera centrale avviene l'estrazione dei composti e il livello di solvente aumenta fino a che il sifone non ne ricircola una parte al pallone di ebollizione.

Il pallone è continuamente alimentato con solvente fresco.

**L'estrazione in corrente di vapore** è una tecnica che prevede il contatto di vapore direttamente con la matrice solida.

Nello schema in Figura 3,3 si può notare il percorso che segue l'acqua.

Questa viene portata ad ebollizione e fatta passare attraverso il letto di foglie posto in un contenitore separato.

Il vapore trascina via le sostanze più volatili della pianta e la miscela gassosa viene poi fatta condensare con acqua fredda.

Tramite un separatore multifasico si separa l'acqua dai composti estratti.

Questa metodologia viene utilizzata principalmente per l'estrazione di oli essenziali.

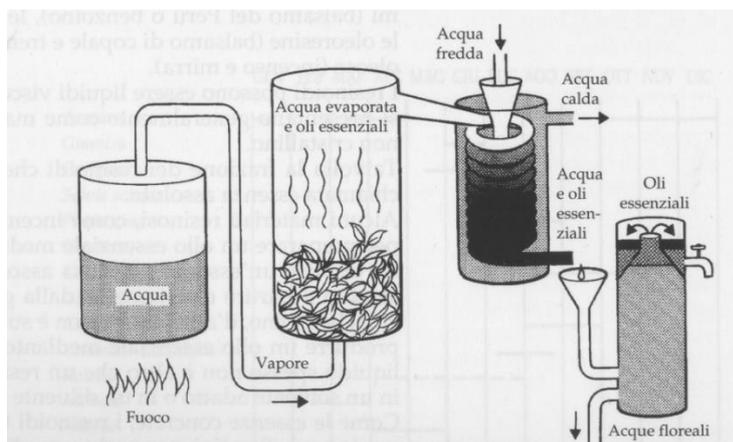


Figura 3.3: Estrazione in corrente di vapore [42]

Oltre alle sopracitate tecniche estrattive, sono state sviluppate metodologie innovative in grado di garantire bassi tempi di permanenza, basse temperature e alte efficienze di estrazione se paragonate alle tecniche tradizionali.

L'estrazione in presenza di **fluidi supercritici** è caratterizzata dall'utilizzo di solventi in condizioni di pressione e temperatura superiori ai valori critici e mostrano un comportamento intermedio tra un liquido e un gas.

La migliorata efficienza di estrazione è dovuta alla maggiore solubilità che il solvente presenta a temperature elevate e l'ottima capacità di penetrare all'interno della matrice solida.

Il fluido più utilizzato per queste applicazioni è la CO<sub>2</sub> supercritica.

A questo proposito è di particolare interesse la **PHWE** (*pressurized hot water extraction*) in cui il fluido che si trova in condizioni supercritiche è l'acqua.

In queste condizioni l'acqua mostra un comportamento anomalo, poiché variando la pressione e la temperatura si possono ottenere valori della costante dielettrica dell'acqua tipici di solventi apolari [33].

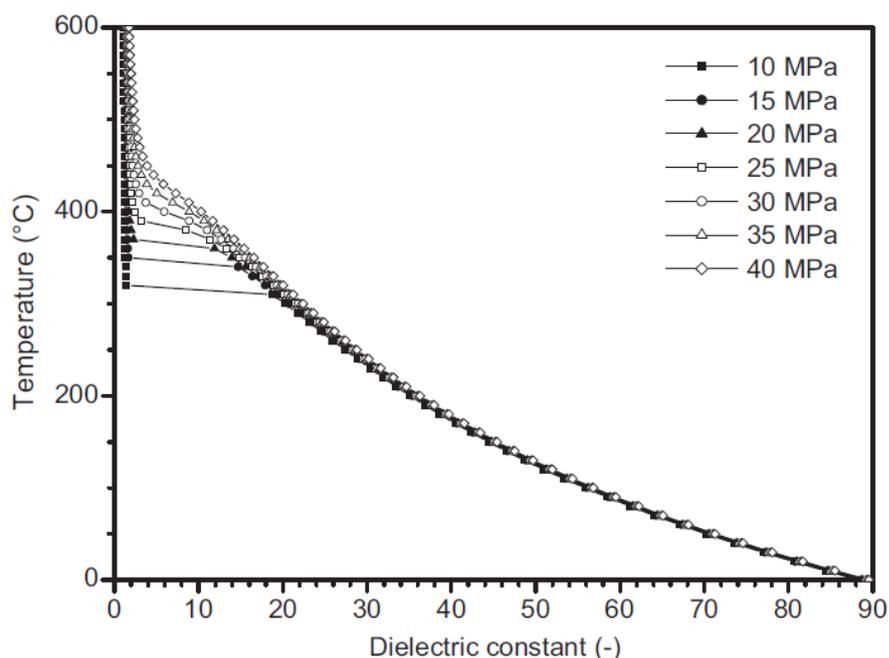


Figura 3.4: Variazione costante dielettrica acqua con P e T [33]

**L'estrazione assistita da ultrasuoni** è il processo mediante il quale si sfrutta il fenomeno della cavitazione per migliorare l'efficienza di estrazione solido-liquido.

La propagazione di un'onda acustica in un solvente genera delle oscillazioni di pressione sinusoidali [28], come in figura x.x.

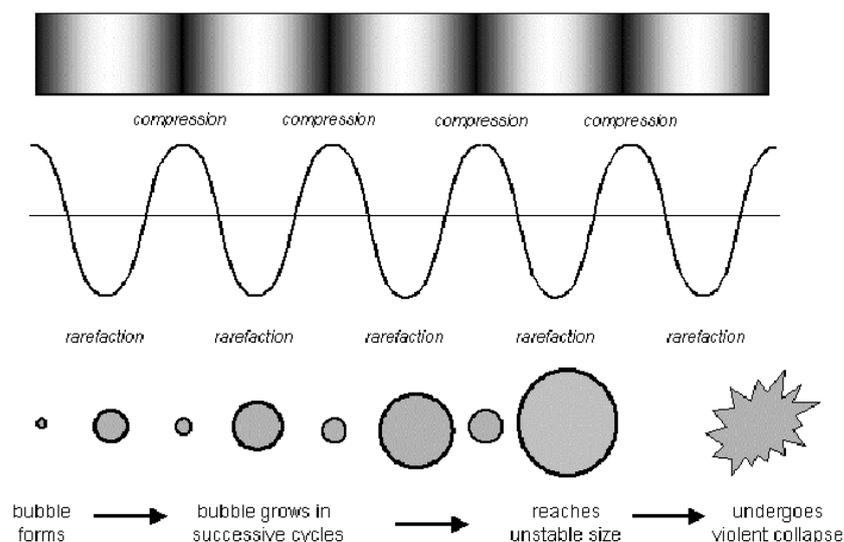


Figura 3.5: Formazione, crescita e implosione bolle di cavitazione [34]

La prima parte dell'onda è un'onda di tensione che genera delle piccole bolle, mentre la seconda parte è di compressione, che le fa collassare [28].

La bolla, quindi, si genera, cresce di dimensione e collassa, in un tempo di pochi microsecondi.

Quando le bolle collassano, le alte pressioni e temperature generano dei micro-getti diretti verso la superficie solida da trattare, responsabili della rottura delle pareti delle cellule e del rilascio del loro contenuto nel mezzo estraente [28].

**L'estrazione assistita da microonde** è il processo mediante il quale si usa l'energia delle microonde per riscaldare il solvente a contatto con una matrice solida.

Tendenzialmente l'estrazione assistita da microonde (MAE) è in grado di garantire più alte rese di estrazione e in tempi più brevi rispetto alle tecniche tradizionali.

Il trasferimento di energia avviene grazie a due fenomeni, la conduzione ionica e la rotazione dei dipoli, ed entrambi possono avvenire contemporaneamente [29].

La conduzione ionica si esplica nella migrazione degli ioni nella direzione del campo elettrico, e il riscaldamento avviene per via della resistenza che il solvente oppone a questa migrazione di cariche (Veggi et al., 2013) [29].

La rotazione dei dipoli invece fa riferimento alle molecole che cambiano la loro orientazione (nella direzione del campo elettrico), causando agitazione termica nel momento in cui le microonde vengono rimosse, nel tentativo di ritornare all'orientazione originale (Chemat et al., 2015) [29].

Il contenuto umido della matrice vegetale è l'obiettivo principale delle microonde:

- L'acqua contenuta all'interno delle cellule tende ad evaporare, facendo aumentare la pressione interna fino alla rottura delle pareti cellulari, sfociando in una dissoluzione molto più efficiente dei soluti (Sosa Hernandez et al., 2018) [29]

Nei processi convenzionali di estrazione, il flusso di materia va dall'interno della matrice solida verso l'esterno, mentre il flusso di calore compie il percorso inverso.

Nell'estrazione assistita da microonde si assiste ai flussi di materia e calore che si muovono entrambi dall'interno verso l'esterno della matrice solida (Veggi et al., 2013) [29] aumentando la resa di estrazione e diminuendo il tempo di contatto.

Questo meccanismo viene ulteriormente enfatizzato da una matrice solida impregnata del solvente, piuttosto che solo circondata dallo stesso.

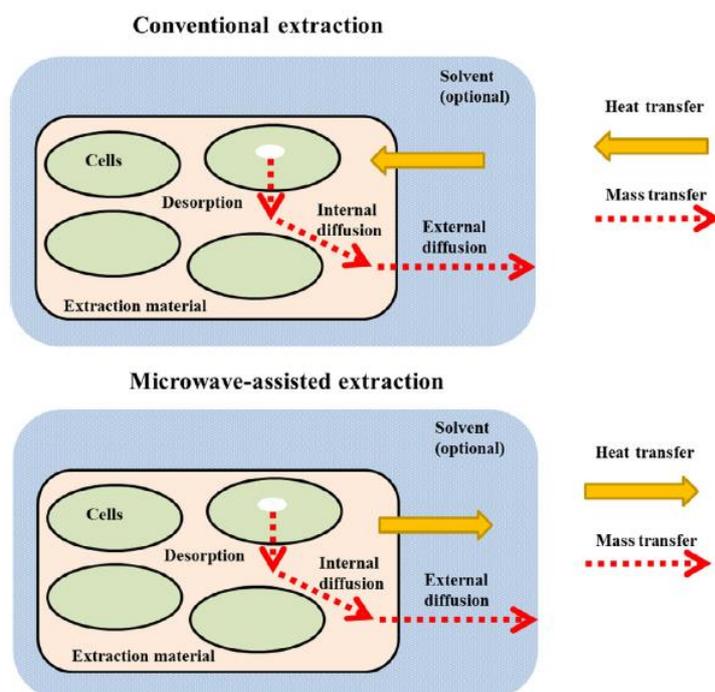


Figura 3.6: Flussi di massa e calore in estrazione tradizionale e assistita da microonde [29]

## 3.2 Fondamenti di purificazione e separazione degli estratti

In questo paragrafo verranno approfonditi i fenomeni alla base delle tecniche di purificazione e di separazione dei composti degli estratti di Stevia.

La descrizione fenomenologica si soffermerà principalmente sulle tecniche che sono state poi effettivamente utilizzate nello sviluppo del processo.

Una delle prime operazioni che vengono svolte a seguito dell'estrazione è la **coagulazione**.

La coagulazione è un fenomeno che coinvolge particelle colloidali e cambia un sistema composto da un grande numero di piccole particelle in un sistema composto da un piccolo numero di grandi particelle [30].

Questo fenomeno si sviluppa a causa della sovrapposizione di due forze:

- Le forze di Van Der Waals (attrattive) che tendono a far avvicinare le particelle
- Le forze repulsive dovute al doppio strato elettrico, che tendono a farle allontanare

Essendo queste due forze dipendenti dalla distanza tra le particelle, possiamo esprimerle in termini di energia potenziale.

La famosa teoria DLVO (Derjagun, Landau, Verwey, Overbeek) spiega in modo quantitativo la stabilità delle particelle colloidali.

Secondo questa teoria l'energia totale di interazione delle particelle è pari alla somma del contributo attrattivo e repulsivo.

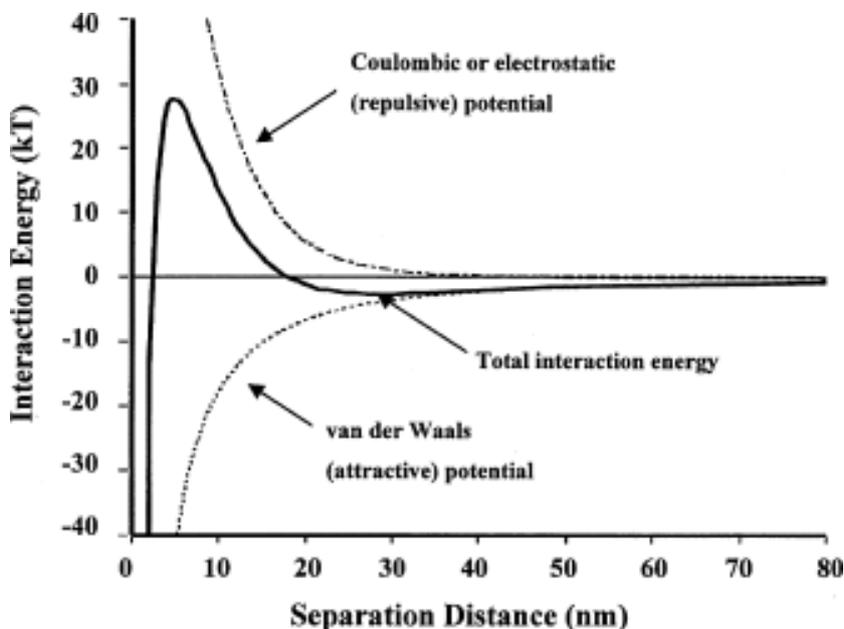


Figura 3.7: Somma delle forze attrattive e repulsive agenti sulle particelle [30]

Il potenziale repulsivo può essere espresso secondo la formula:

$$V_R = \frac{64n_0K_bT}{k} \gamma_0^2 e^{-2kx} \quad \text{Equazione 3.1 [30]}$$

Mentre quello attrattivo dalla formula del tipo:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad \text{Equazione 3.2 [30]}$$

Le due equazioni rappresentano l'andamento dell'energia potenziale al variare della distanza tra le particelle (l'Equazione 3.2 è una semplificazione nel caso di due lastre rigide), e il contributo totale è dato dalla somma di  $V_A$  e  $V_R$ .

La Figura 3.8 mostra l'andamento del potenziale totale al variare di  $k$ , che rappresenta il contributo dovuto alla concentrazione di elettroliti nella soluzione.

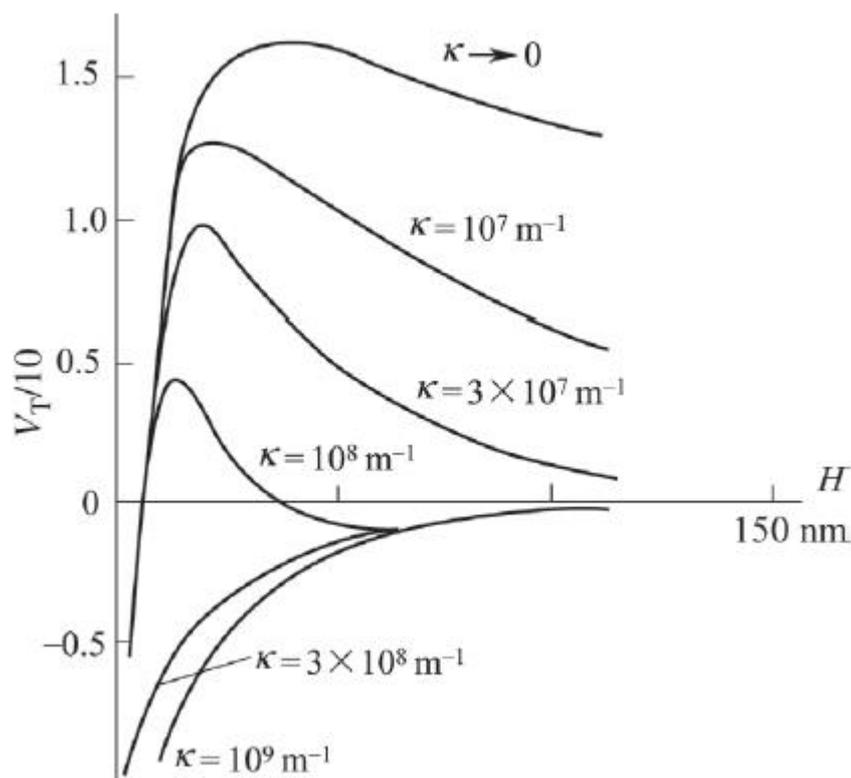


Figura 3.8: Variazione della curva del potenziale in funzione di  $k$  [30]

La barriera energetica è rappresentata dal picco positivo in Figura 3.7.

Quando l'energia delle particelle (dell'ordine di  $3/2 * K_bT$ ) è troppo bassa, il picco repulsivo prevale e la soluzione è stabile.

All'aumentare della concentrazione dell'elettrolita, aumenta  $k$ , che porta alla diminuzione del contributo repulsivo, facendo prevalere quello attrattivo (Figura 3.8).

Per poter assistere alla coagulazione, bisogna quindi aggiungere il coagulante in concentrazione tale da abbassare la barriera energetica [30].

Esiste un valore di concentrazione dell'elettrolita detta Concentrazione di Coagulazione Critica (CCC), al quale iniziano a verificarsi i fenomeni di coagulazione, ed è ottenuto ponendo il contributo totale di energia potenziale pari a zero ( $V_{tot} = V_A + V_R = 0$ ) [30] e la derivata del potenziale rispetto alla distanza anch'essa uguale a zero ( $\frac{\partial V_{tot}}{\partial H}$ ) [30], in modo da ottenere la curva della Figura 3.9.

I coagulanti chimici possono essere di vario tipo, tra i più importanti si ricordano i sali metallici (costituiti generalmente da Alluminio e Ferro) e i coagulanti polimerici.

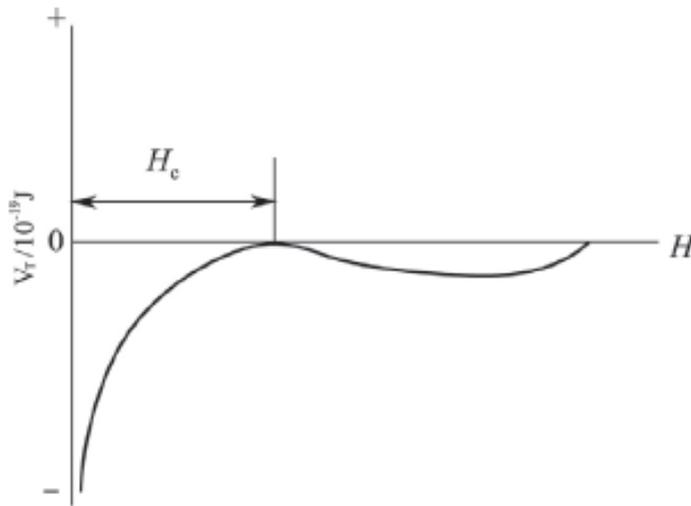


Figura 3.9 Curva del potenziale nella condizione di concentrazione critica [30]

Un altro processo che viene largamente utilizzato nella depurazione degli estratti di matrici vegetali è lo **scambio ionico**.

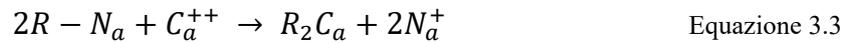
Una resina a scambio ionico è un materiale (che può presentarsi in forma di gel o come resina macroporosa) che contiene delle porosità in cui si trovano degli ioni in grado di scambiarsi con altri ioni dello stesso segno.

Le resine si dividono in resine a scambio anionico e cationico in virtù della carica dello ione che viene scambiato e sono utilizzate in molteplici applicazioni [31]:

- *Softening* (rimozione da una corrente di acqua di metalli come Ca e Mg)
- *De-alkalisation* (rimozione di bicarbonato)
- *Decationization* (rimozione dei cationi in soluzione)
- *Demineralisation* (rimozione di tutti gli ioni)
- *Selective removal* (rimozione selettiva di sostanze indesiderate)

In tutte queste applicazioni lo ione che si intende rimuovere viene sostituito dallo ione che si trova all'interno della resina, che verrà poi rigenerata.

Nell'equazione 3.3 un esempio di reazione di sostituzione che avviene nello scambio ionico, in particolare nella rimozione di Ca:



Quando la resina ha esaurito la sua capacità di scambiare gli ioni con la soluzione deve essere rigenerata.

Una soluzione rigenerante è una miscela che contiene lo ione inizialmente presente nella "resina fresca" in modo da reinserirlo nelle porosità della stessa.

Industrialmente, lo scambio ionico, viene eseguito tramite colonne contenenti un letto di resina (in serie se il processo prevede scambio anionico e cationico), o un mix di resine in cui scambio anionico e cationico vengono avvengono in serie ma nello stesso letto.

La configurazione classica prevede un letto in lavoro ed uno in rigenerazione.

**La cristallizzazione** è il processo di formazione di cristalli (cambiamento di fase) di soluto inizialmente disciolto in una soluzione;

La formazione di cristalli si verifica quanto il composto disciolto nel solvente si trova in una condizione di supersaturazione, ovvero quando la sua concentrazione è maggiore di quella massima che il solvente può disciogliere.

Se da un lato la cristallizzazione può apparire come un processo abbastanza semplice ed energeticamente conveniente, bisogna anche tenere conto della crescente richiesta di particolari proprietà dei cristalli quali forma, dimensione, purezza ecc., nonché della necessità di separarlo semplicemente dal solvente.

La formazione dei cristalli si ottiene in diversi modi:

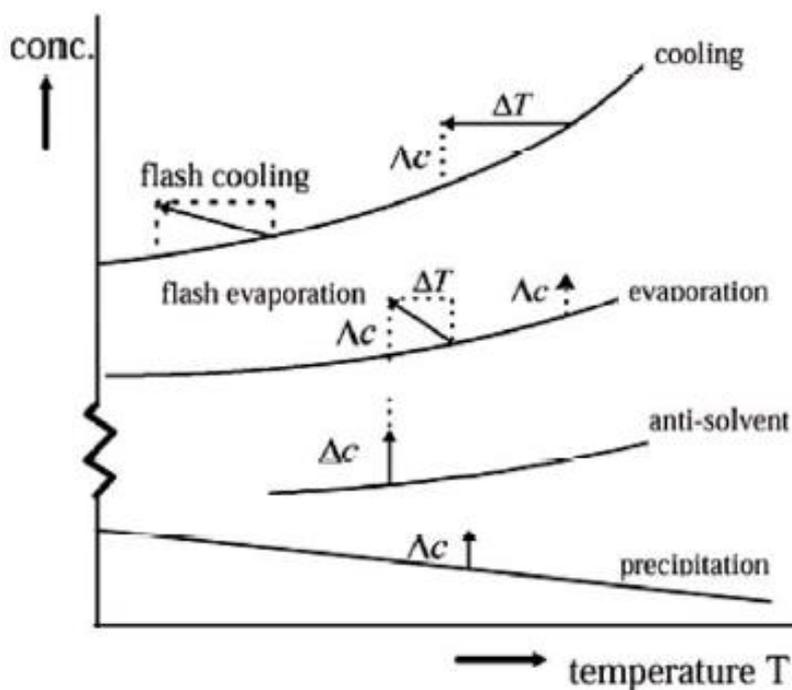


Figura 3.10 Curve di solubilità e meccanismi di cristallizzazione [32]

Nella Figura 3.10, vengono illustrate le metodologie consigliate nelle varie casistiche della forma della curva di solubilità [32]:

- Nel caso di sostanze molto solubili (prima curva in alto, in cui la concentrazione cresce molto all'aumentare di T) la cristallizzazione per raffreddamento è la più comunemente utilizzata
- Nel caso di sostanze caratterizzate da media solubilità, la cristallizzazione può essere ottenuta per evaporazione o raffreddamento
- Nel caso di sostanze con scarsa solubilità (quelle sostanze che hanno una curva di solubilità piatta), si procede con l'evaporazione
- In tutti i casi, si può effettuare la cristallizzazione tramite l'aggiunta di un antisolvente (che sia miscelabile con il solvente già presente), ovvero una sostanza nella quale il componente da cristallizzare è meno solubile, in modo da abbassare la curva di solubilità

Dal punto di vista industriale le apparecchiature più largamente utilizzate comprendono:

- Cristallizzatori batch, composti da semplici serbatoi incamiciati e agitati in cui si assiste alla cristallizzazione per raffreddamento
- Cristallizzatori a circolazione forzata, in cui avviene l'evaporazione di una parte del solvente tramite il passaggio della soluzione in uno scambiatore e, successivamente, in una camera sottovuoto; queste apparecchiature spesso sono equipaggiate in serie
- Cristallizzatori continui (COBC, Nitech®) [35]
- DTB (*turbulent crystallizer*), caratterizzati da una struttura simile ai cristallizzatori a circolazione forzata, ma in grado di garantire alti tempi di permanenza e maggiori dimensioni finali dei cristalli [36]

Le **membrane di filtrazione** sfruttano i diversi tagli molecolari dei composti per concentrare le soluzioni, eliminando le sostanze indesiderate.

**L'adsorbimento** viene utilizzato per rimuovere composti chimicamente o fisicamente affini con il materiale adsorbente.

Ricordiamo inoltre le varie metodologie "classiche" quali concentrazione per **evaporazione**, **sedimentazione**, **sedimentazione centrifuga**, **essiccamento**, ecc.

# Capitolo 4

## Attività sperimentale

### 4.1 Descrizione delle attività sperimentali

Le attività sperimentali che verranno descritte di seguito sono state condotte dall'Ingegnere Giuliano Cavaglia nel 2013.

Gli esperimenti, con lo scopo di valutare rese e condizioni di estrazione di Stevioside e Rebaudioside A, sono stati condotti su foglie di Stevia Rebaudiana coltivata in due diversi campi del Piemonte, a Boves (provincia di Cuneo) e a Buronzo (provincia di Vercelli).

Le attività sono state condotte in laboratorio e per ogni rotta estrattiva si è valutata l'efficienza tramite misura HPLC.

#### **Descrizione delle rotte estrattive sulle foglie di Stevia coltivate nei campi di Buronzo:**

##### Rotta estrattiva 1

- Pretrattamento del materiale mediante comminuzione e pressatura (P: 2 bar, T: 30 °C)
- 3 stadi di estrazione a vapore (P: 1,15 bar, T: 103 °C)

##### Rotta estrattiva 2

- Pretrattamento del materiale mediante comminuzione e pressatura (P: 2 bar, T: 30 °C)
- Secondo stadio di pressatura (P: 8 bar, T: 30 °C)
- 3 stadi di estrazione a vapore (P: 1,15 bar, T: 103 °C)

##### Rotta estrattiva 3 e 4

- Lisciviazione con acqua calda distillata (P: 1 bar, T: 95 °C)
- Pressatura (P: 2 bar, T: 60 °C)
- 3 stadi di estrazione a vapore (P: 1,15 bar, T: 103 °C)

#### **Descrizione delle rotte estrattive sulle foglie di Stevia coltivate nei campi di Boves:**

##### Rotta estrattiva 1

- Pretrattamento del materiale mediante comminuzione e pressatura (P: 2 bar, T: 30 °C)

- 3 stadi di estrazione a vapore (P: 1,15 bar, T: 103 °C)

#### Rotta estrattiva 2

- Pretrattamento del materiale mediante comminuzione e pressatura (P: 2 bar, T: 30 °C)
- Steam explosion (rapida espansione e trasformazione di acqua liquido in pressione in vapore, impiegata principalmente per la frantumazione della matrice solida) (P da 20 bar a 1 bar, T: 103 °C)
- Pressatura (P: 8 bar)
- 3 stadi di estrazione a vapore (P: 1,15 bar, T:103 °C)

#### Rotta estrattiva 3

- Liscivazione con acqua calda distillata (P: 1 bar, T: 95 °C)
- Pressatura (P: 2 bar, T: 60 °C)
- 3 stadi di estrazione a vapore (P: 1,15 bar, T:103 °C)

#### Rotta estrattiva 4

- Pretrattamento del materiale mediante comminuzione (dimensione finale media < 8 mm)
- Estrazione assistita con microonde impiegando come solvente acqua distillata (Potenza: 900 W, tempo di trattamento: 1 minuto, T: 95 °C)
- Pressatura (P: 2 bar, T: 60 °C)
- 3 stadi di estrazione a vapore (P: 1,15 bar, T: 103 °C)

Nelle Figure seguenti (da 4.1 a 4.14) vengono illustrati i bilanci di materia al singolo stadio e per l'intera rotta estrattiva, in termini di Stevioside e Rebaudioside A estratti.

## ROTTA ESTRATTIVA 1 -FOGLIE DI STEVIA DI BURONZO - BILANCI DI MATERIA

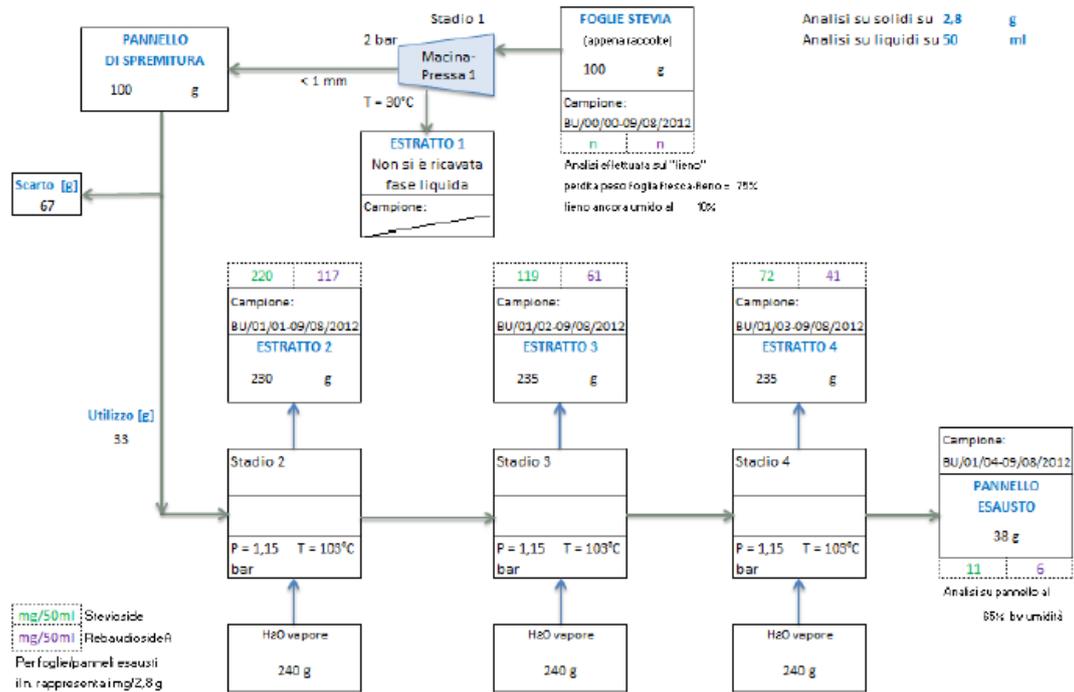


Figura 4.1 Rotta estrattiva 1 Buronzo (bilanci di massa)

## ROTTA ESTRATTIVA 1 -FOGLIE DI STEVIA DI BURONZO - EFFICIENZE DI ESTRAZIONE

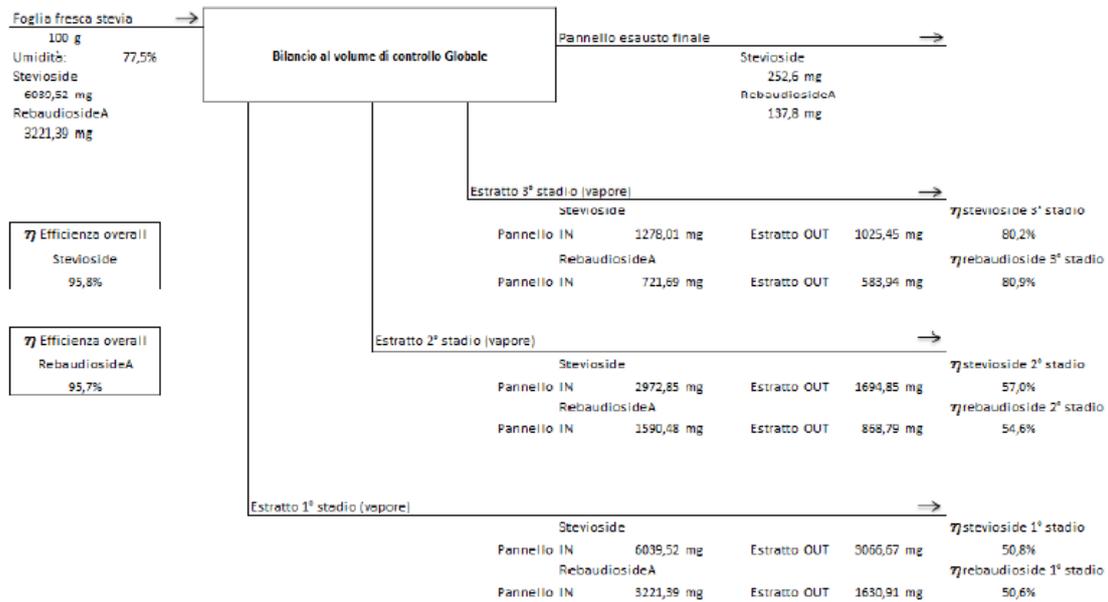


Figura 4.2 Rotta estrattiva 1 Buronzo (rese di estrazione)

## ROTTA ESTRATTIVA 2 -FOGLIE DI STEVIA DI BURONZO - BILANCI DI MATERIA

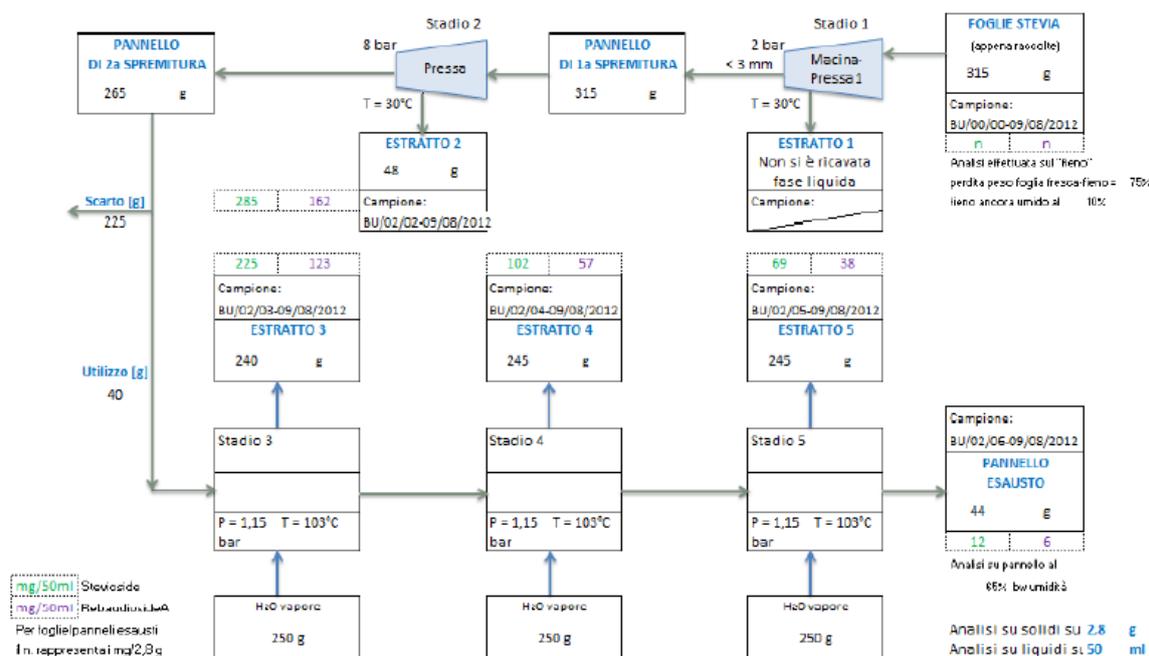


Figura 4.3 Rotta estrattiva 2 Buronzo (bilanci di massa)

## ROTTA ESTRATTIVA 2 -FOGLIE DI STEVIA DI BURONZO - EFFICIENZE DI ESTRAZIONE

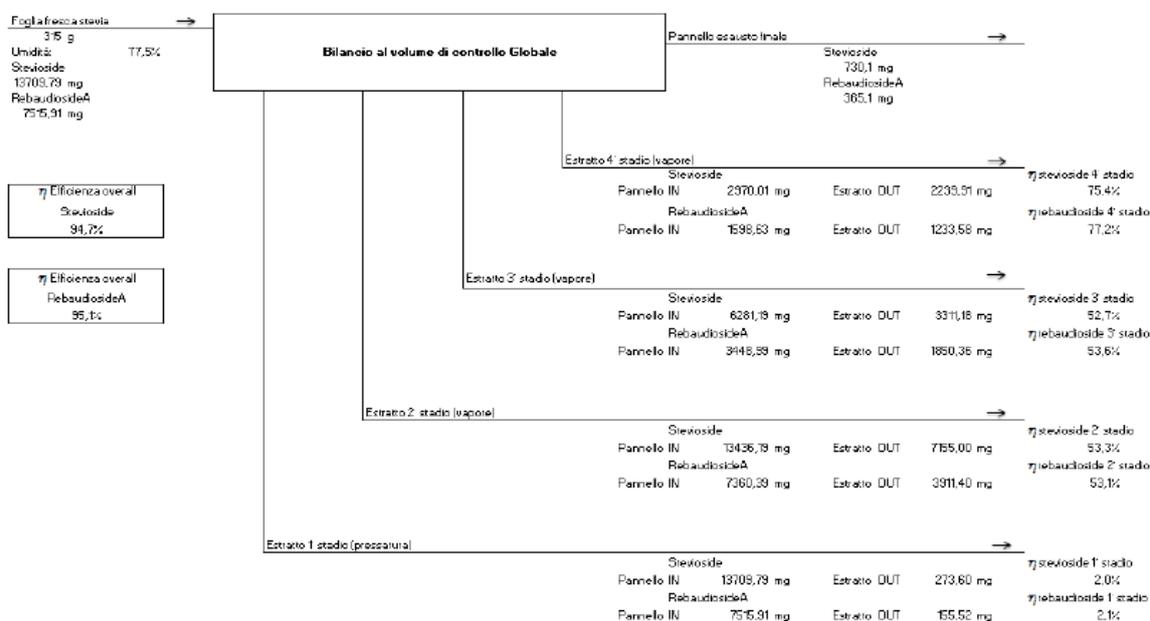


Figura 4.4 Rotta estrattiva 2 Buronzo (rese di estrazione)

### ROTTA ESTRATTIVA 3 -FOGLIE DI STEVIA DI BURONZO - BILANCI DI MATERIA

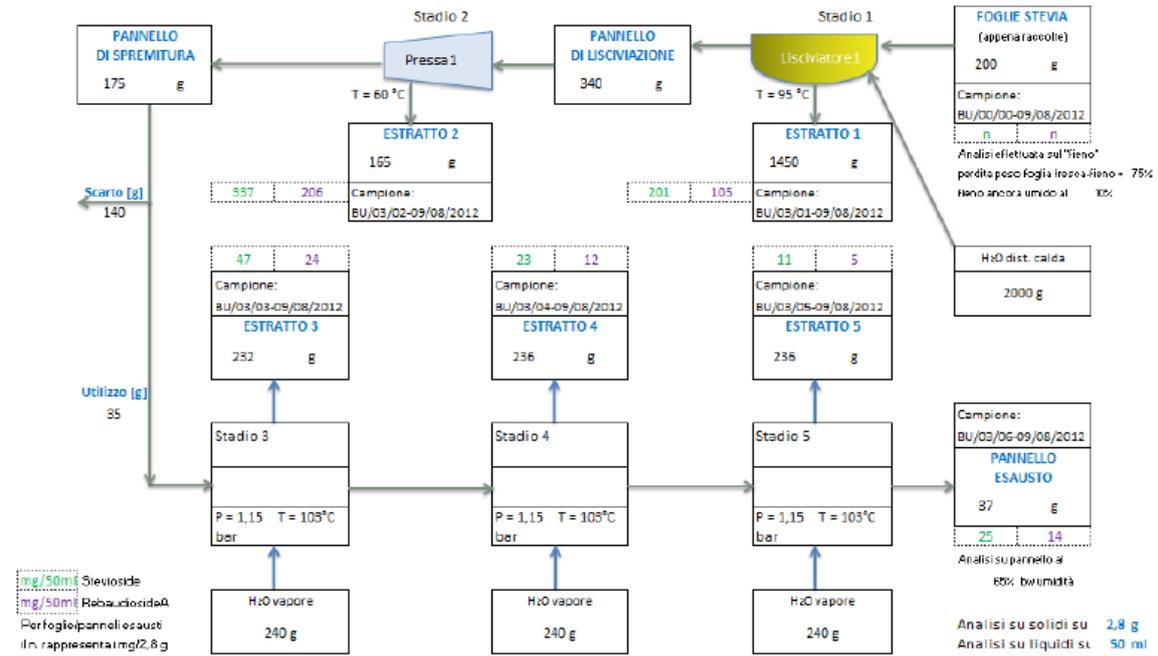


Figura 4.5 Rotta estrattiva 3 Buronzo (bilanci di massa)

### ROTTA ESTRATTIVA 3 -FOGLIE DI STEVIA DI BURONZO - EFFICIENZE DI ESTRAZIONE

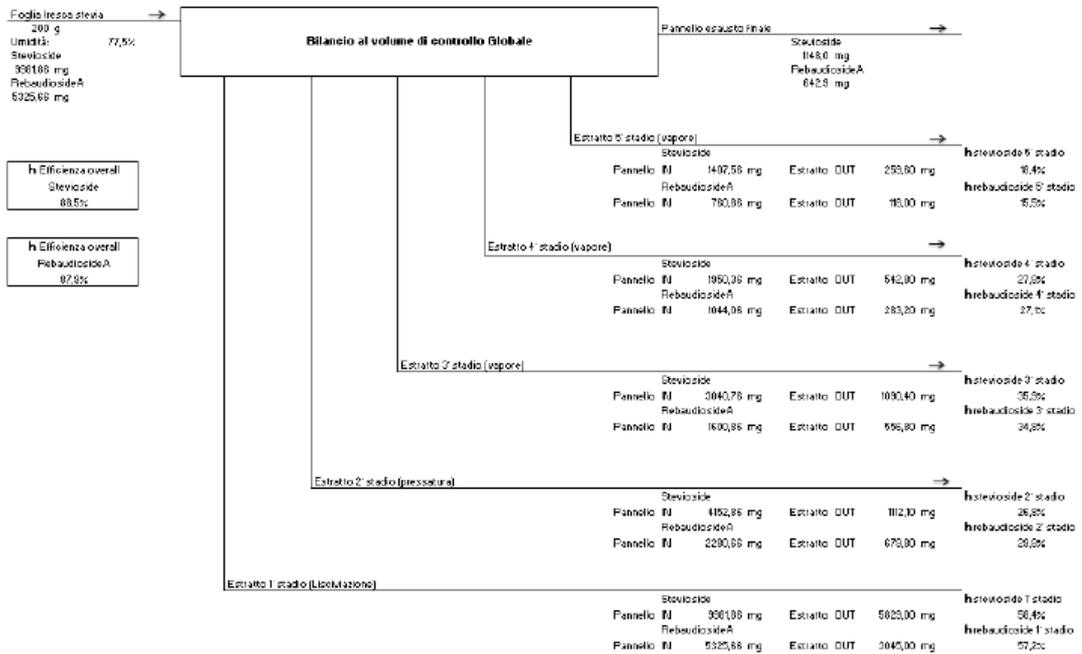


Figura 4.6 Rotta estrattiva 3 Buronzo (rese di estrazione)

## ROTTA ESTRATTIVA 1 -FOGLIE DI STEVIA DI BOVES - BILANCI DI MATERIA

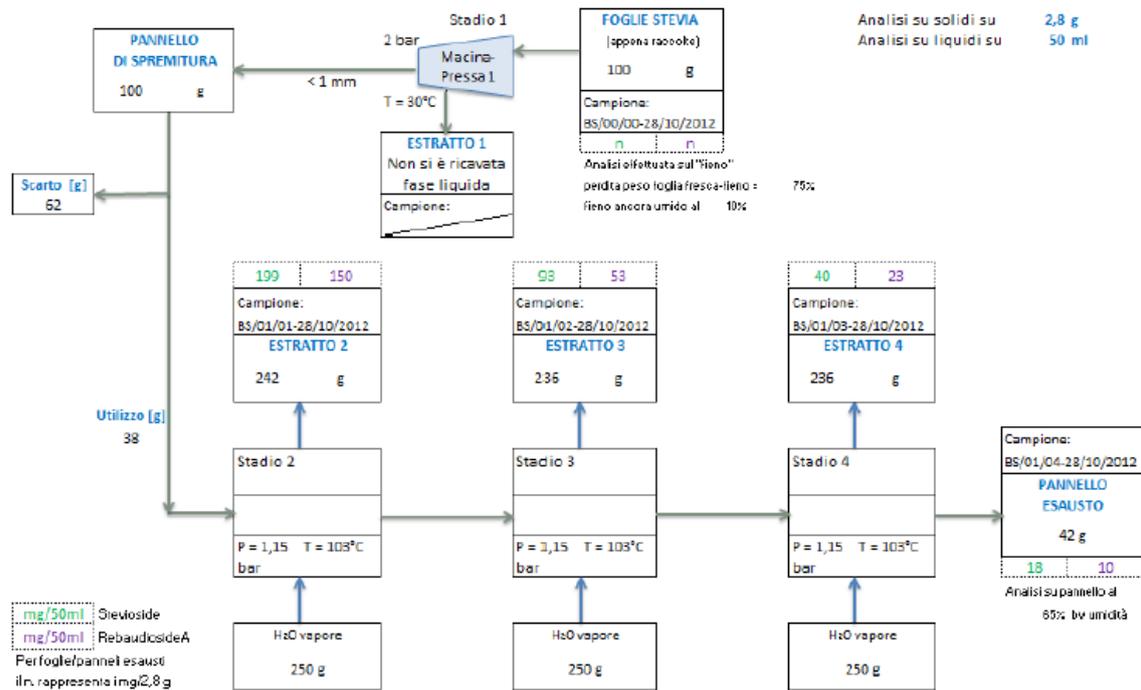


Figura 4.7 Rotta estrattiva 1 Boves (bilanci di massa)

## ROTTA ESTRATTIVA 1 -FOGLIE DI STEVIA DI BOVES - EFFICIENZE DI ESTRAZIONE

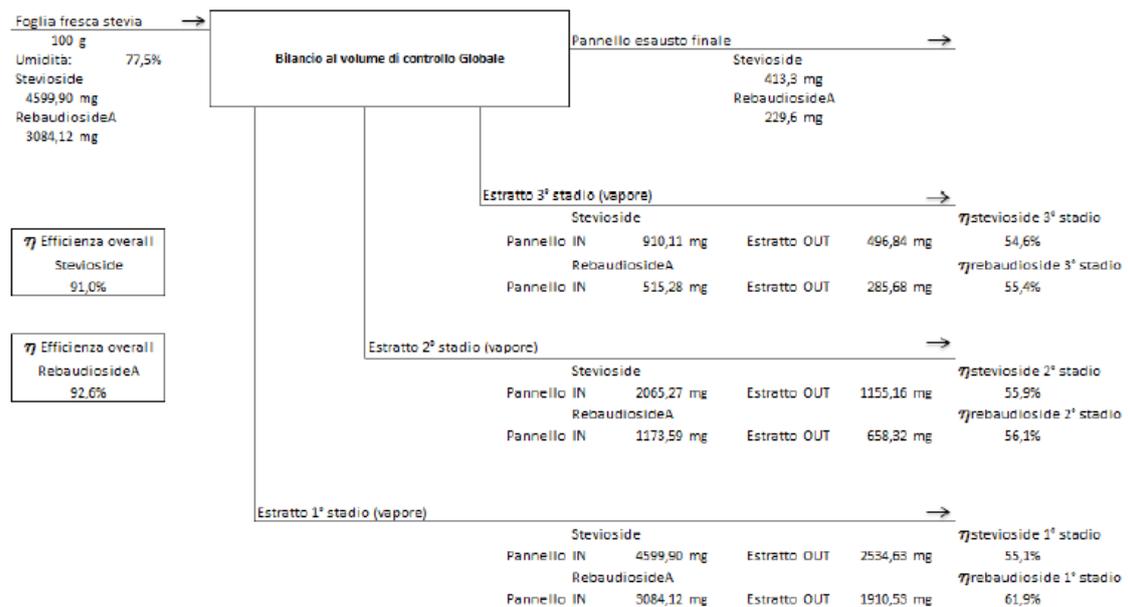


Figura 4.8 Rotta estrattiva 1 Boves (rese di estrazione)

## ROTTA ESTRATTIVA 2 –FOGLIE DI STEVIA DI BOVES – BILANCI DI MATERIA

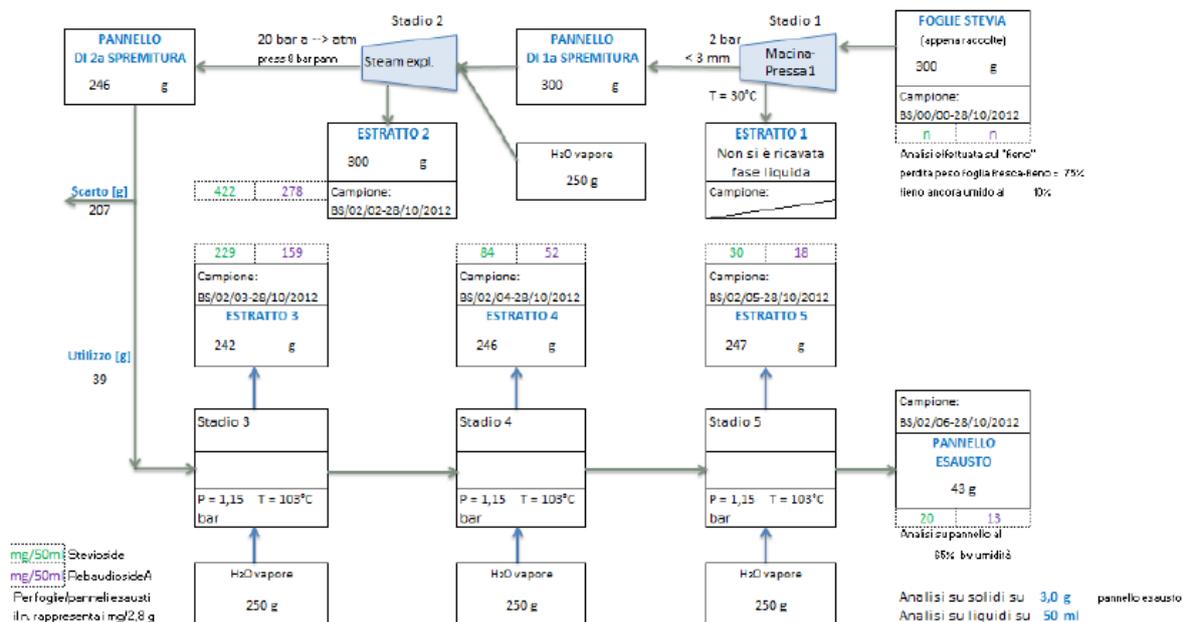


Figura 4.9 Rotta estrattiva 2 Boves (bilanci di massa)

## ROTTA ESTRATTIVA 2 –FOGLIE DI STEVIA DI BOVES – EFFICIENZE DI ESTRAZIONE

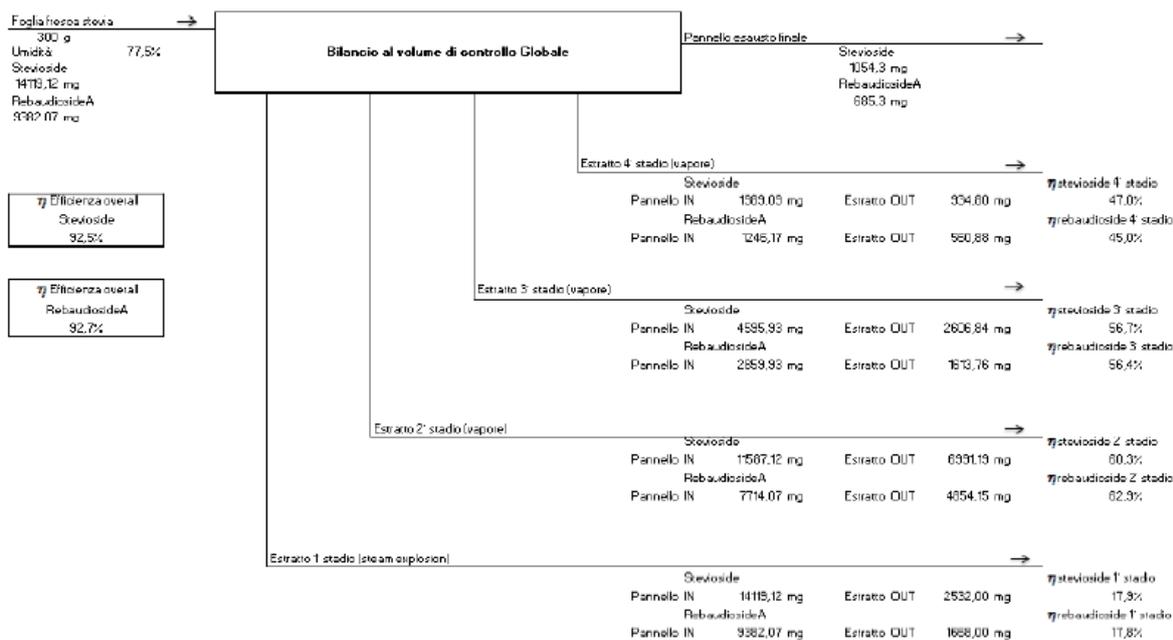


Figura 4.10 Rotta estrattiva 2 Boves (rese di estrazione)

### ROTTA ESTRATTIVA 3 -FOGLIE DI STEVIA DI BOVES - BILANCI DI MATERIA

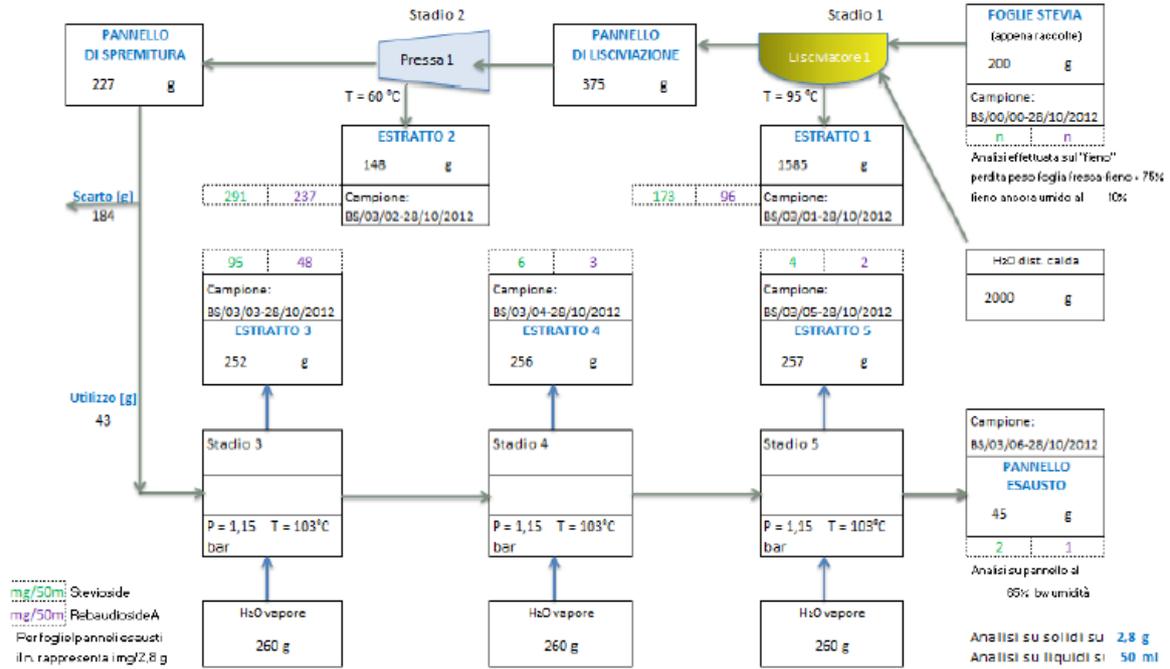


Figura 4.11 Rotta estrattiva 3 Boves (bilanci di massa)

### ROTTA ESTRATTIVA 3 -FOGLIE DI STEVIA DI BOVES - EFFICIENZE DI ESTRAZIONE

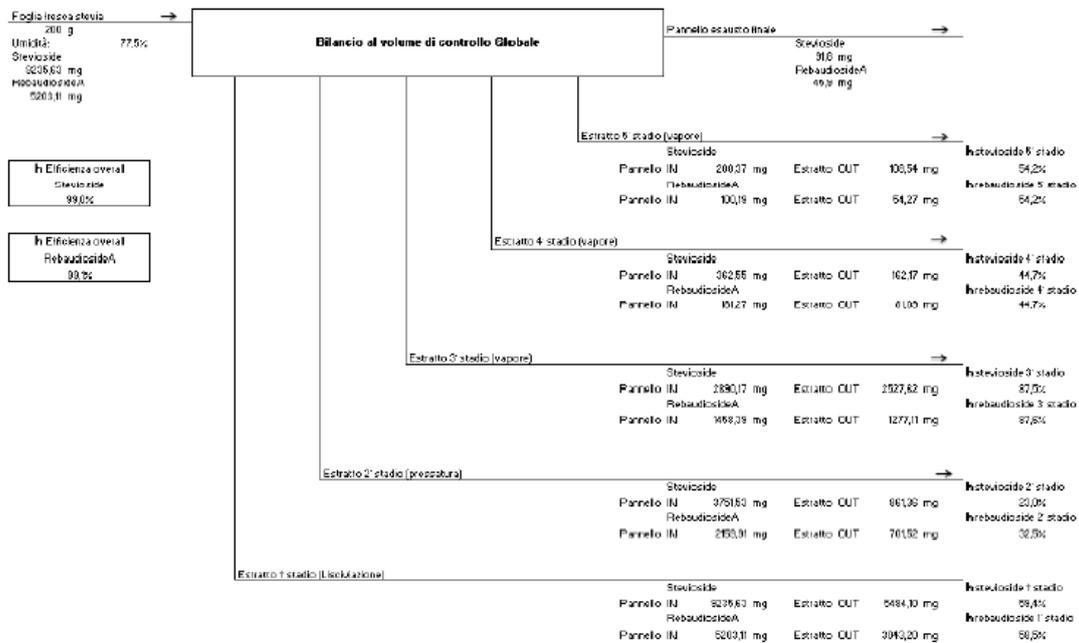


Figura 4.12 Rotta estrattiva 3 Boves (rese di estrazione)

## ROTTA ESTRATTIVA 4 -FOGLIE DI STEVIA DI BOVES - BILANCI DI MATERIA

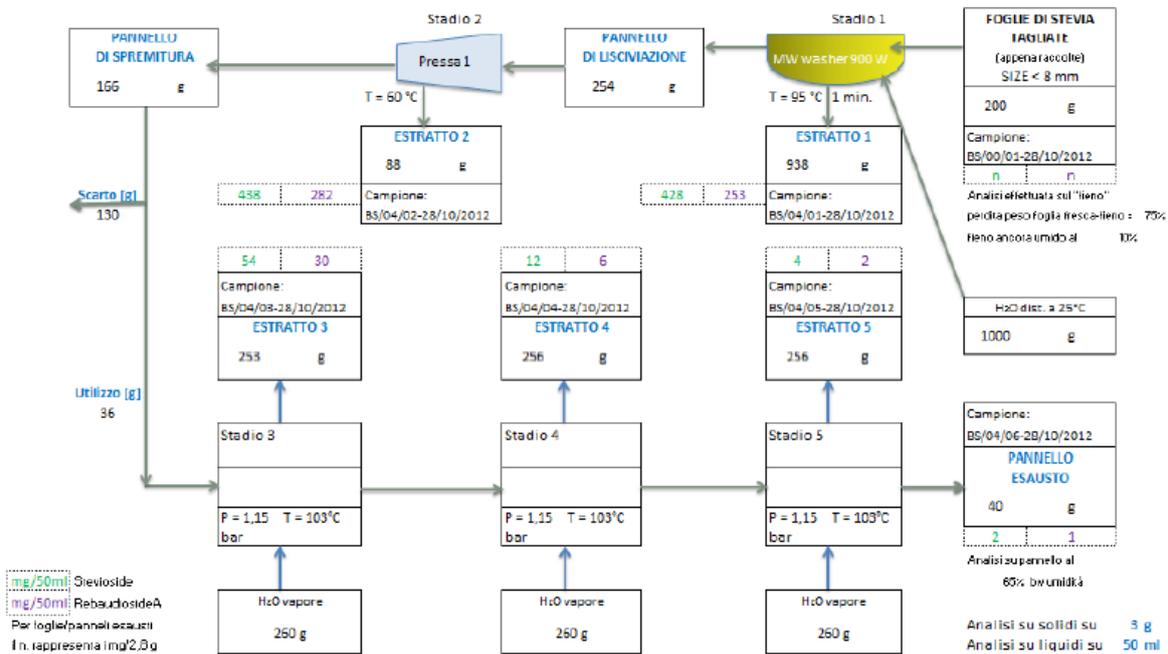


Figura 4.13 Rotta estrattiva 4 Boves (bilanci di massa)

## ROTTA ESTRATTIVA 4 -FOGLIE DI STEVIA DI BOVES - EFFICIENZE DI ESTRAZIONE

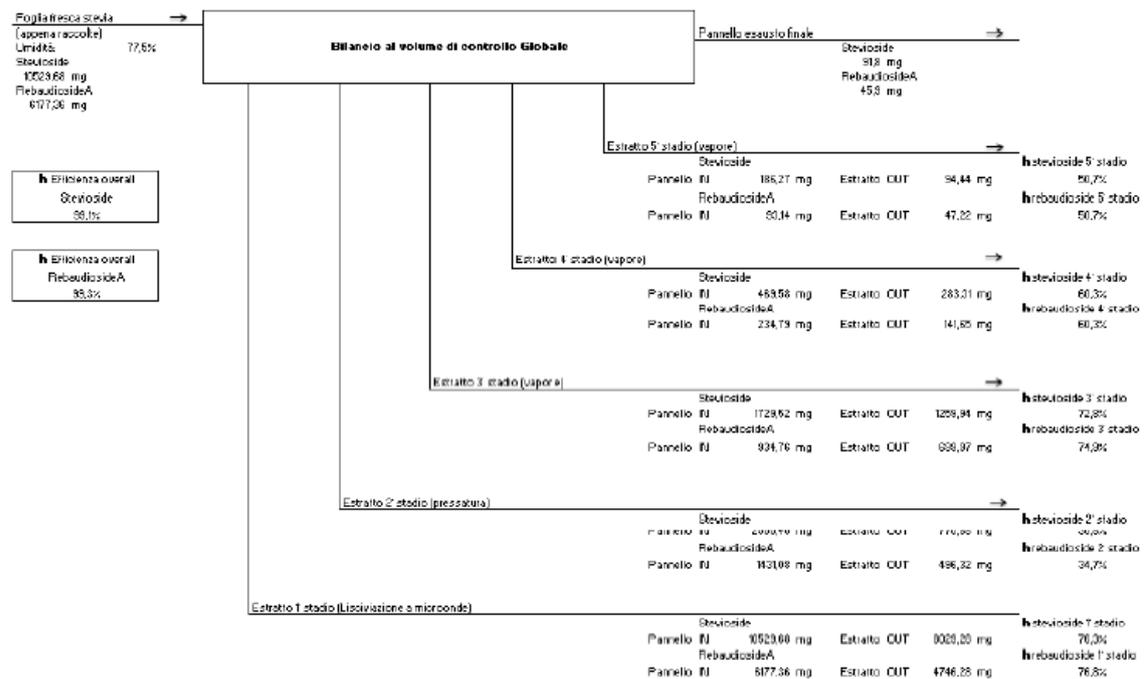


Figura 4.14 Rotta estrattiva 4 Boves (rese di estrazione)

Analizzando i dati delle sperimentazioni si è visto come la rotta più promettente sia la Rotta Estrattiva 4, nella quale è presente un pre-trattamento di irraggiamento a microonde. I risultati ottenuti per questa rotta sono:

- 57,9 mg/g di Stevioside estratto
- 30,8 mg/g di Rebaudioside A estratto
- Resa di estrazione overall per lo Stevioside: 99,1 %
- Resa di estrazione overall per la Rebaudioside A: 99,3%

Sulla base di questi dati sperimentali si basano i calcoli di determinazione dei parametri di equilibrio solido-liquido e la modellazione per la valutazione delle rese finali che verranno discusse nel capitolo successivo.

## 4.2 Determinazione dati di equilibrio e rapporto L/S ottimale

Le sperimentazioni hanno permesso di ottenere le costanti di equilibrio solido-liquido per lo Stevioside e la Rebaudioside A.

Il dato ottenuto fa riferimento al singolo stadio di liscivazione con acqua calda distillata (95 °C), ed è stato inoltre possibile determinare la quantità di liquido che rimane imbevuto nel solido spento a seguito dell'estrazione.

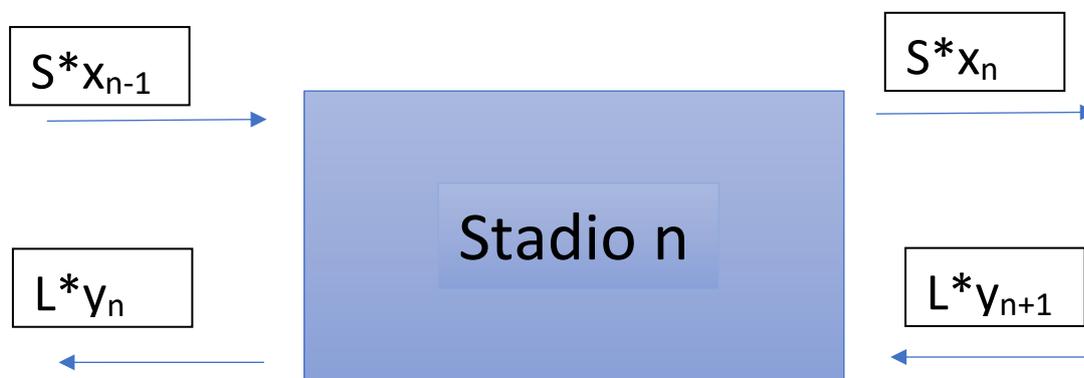


Figura 4.15 Stadio teorico di estrazione solido liquido

<i>Keq_ Stevioside</i>	0,257
<i>Keq_ Rebaudioside</i>	0,244
<i>Imbibition ratio</i>	1,428

Tabella 4.1 Costanti di equilibrio e rapporto di imbibizione

Sulla base di questi risultati, mantenendo costante il dato di equilibrio lungo i vari stadi, è stato possibile risolvere il sistema a 14 stadi di equilibrio garantiti dall'estrattore TURBEX (le performance estrattive verranno meglio discusse nel capitolo 5, [44]) con lo scopo di valutare le rese finali di estrazione.

Il modello matematico così implementato permette anche di valutare un rapporto L/S (solvente di estrazione su matrice solida da trattare) ottimale per il processo.

Lo stesso modello matematico è stato implementato per la risoluzione del sistema a 3,5,7,9,11 e 13 stadi per valutare l'andamento delle rese di estrazione per i due composti al variare del numero di stadi.

	Xi	xi*Si	yi	yi*L	
stadio 14	0,0000	0,0106	0,0000	0,0160	g
stadio 13	0,0001	0,0266	0,0000	0,0402	g
stadio 12	0,0001	0,0508	0,0000	0,0766	g
stadio 11	0,0003	0,0872	0,0001	0,1317	g
stadio 10	0,0004	0,1423	0,0001	0,2147	g
stadio 9	0,0007	0,2253	0,0002	0,3401	g
stadio 8	0,0010	0,3507	0,0003	0,5293	g
stadio 7	0,0016	0,5399	0,0004	0,8149	g
stadio 6	0,0024	0,8255	0,0006	1,2459	g
stadio 5	0,0037	1,2565	0,0009	1,8964	g
stadio 4	0,0056	1,9070	0,0014	2,8781	g
stadio 3	0,0085	2,8887	0,0022	4,3598	g
stadio 2	0,0129	4,3704	0,0033	6,5961	g
stadio 1	0,0194	6,6067	0,0050	9,9713	g

Tabella 4.2 Risultati del modello matematico per la simulazione del TURBEX (Stevioside)

	Xi	xi*Si	yi	yi*L	
stadio 14	0,0000	0,0103	0,0000	0,0148	g
stadio 13	0,0001	0,0250	0,0000	0,0359	g
stadio 12	0,0001	0,0462	0,0000	0,0663	g
stadio 11	0,0002	0,0766	0,0001	0,1100	g
stadio 10	0,0004	0,1202	0,0001	0,1726	g
stadio 9	0,0005	0,1829	0,0001	0,2626	g
stadio 8	0,0008	0,2729	0,0002	0,3917	g
stadio 7	0,0012	0,4020	0,0003	0,5771	g
stadio 6	0,0017	0,5874	0,0004	0,8433	g
stadio 5	0,0025	0,8536	0,0006	1,2254	g
stadio 4	0,0036	1,2357	0,0009	1,7740	g
stadio 3	0,0052	1,7843	0,0013	2,5615	g
stadio 2	0,0076	2,5718	0,0018	3,6922	g
stadio 1	0,0109	3,7025	0,0027	5,3154	g

Tabella 4.3 Risultati del modello matematico per la simulazione del TURBEX (RebaudiosideA)

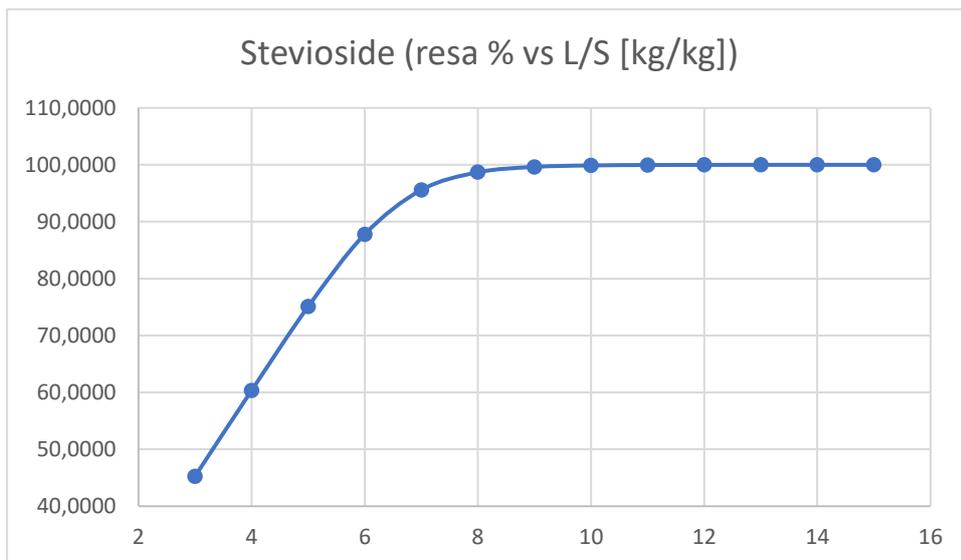


Figura 4.16 Calcolo delle rese variando il rapporto L/S (Stevioside)

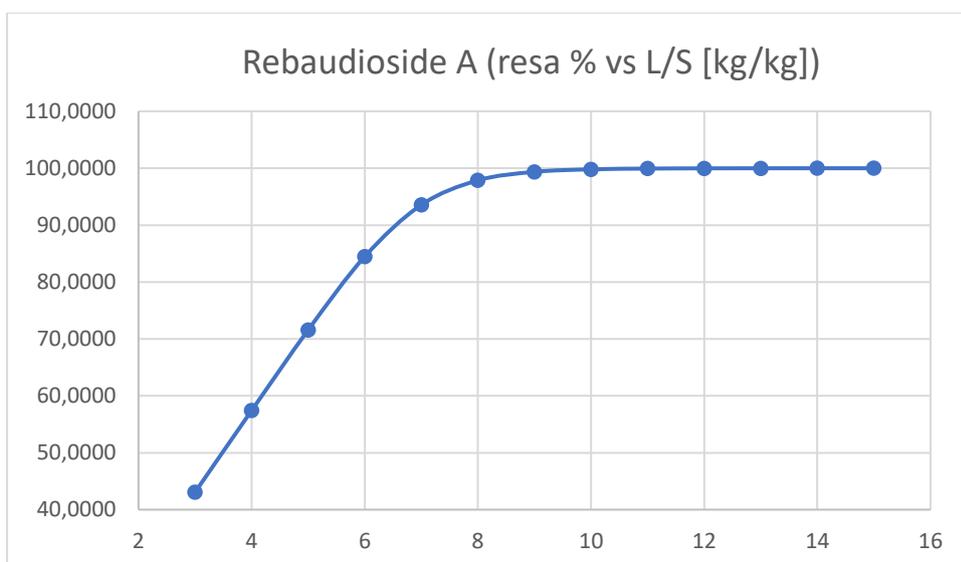


Figura 4.17 Calcolo delle rese variando il rapporto L/S (Rebaudioside A)

Nelle Tabelle 4.2 e 4.3 viene mostrato l'andamento delle concentrazioni e delle effettive quantità di Stevioside e Rebaudioside A, lungo gli stadi.

Partendo da 9981,86 mg di Stevioside e 5325,66 mg di Rebaudioside A (dati di sperimentazione) i solidi esausti finali contengono 0,0106 g di Stevioside e 0,0103 g di Rebaudioside A (dati ottenuti a seguito dell'applicazione del modello), che corrispondono alle seguenti efficienze totali di estrazione:

- 99,89 % per lo Stevioside
- 99,8 % per la Rebaudioside A

Come è lecito aspettarsi la quantità di solvente utilizzato migliora l'efficienza di estrazione (Figure 4.16 e 4.17), e già per valori di L/S maggiori di 10 non si apprezzano miglioramenti significativi.

Si è optato quindi, nella fase di definizione del processo, per questo valore durante lo svolgimento dei bilanci di massa preliminari dell'impianto.

La risoluzione del sistema per un numero di stadi minore è apprezzabile nelle Figure 4.18 e 4.19.

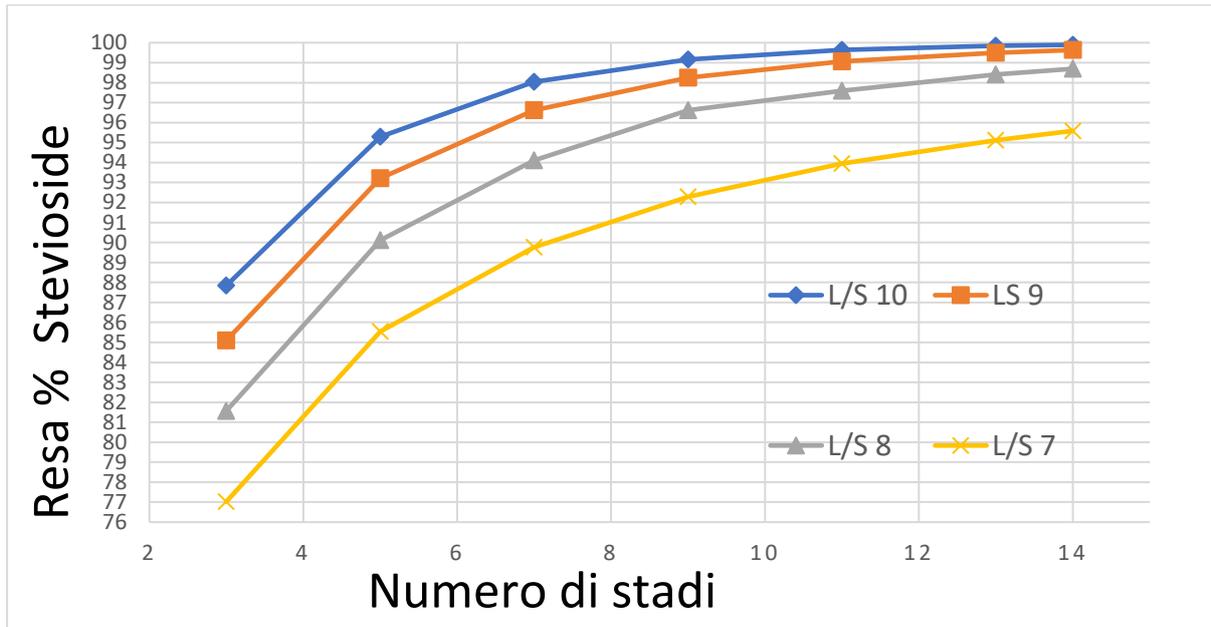


Figura 4.18 Calcolo delle rese variando il numero di stadi del sistema e il rapporto L/S (Stevioside)

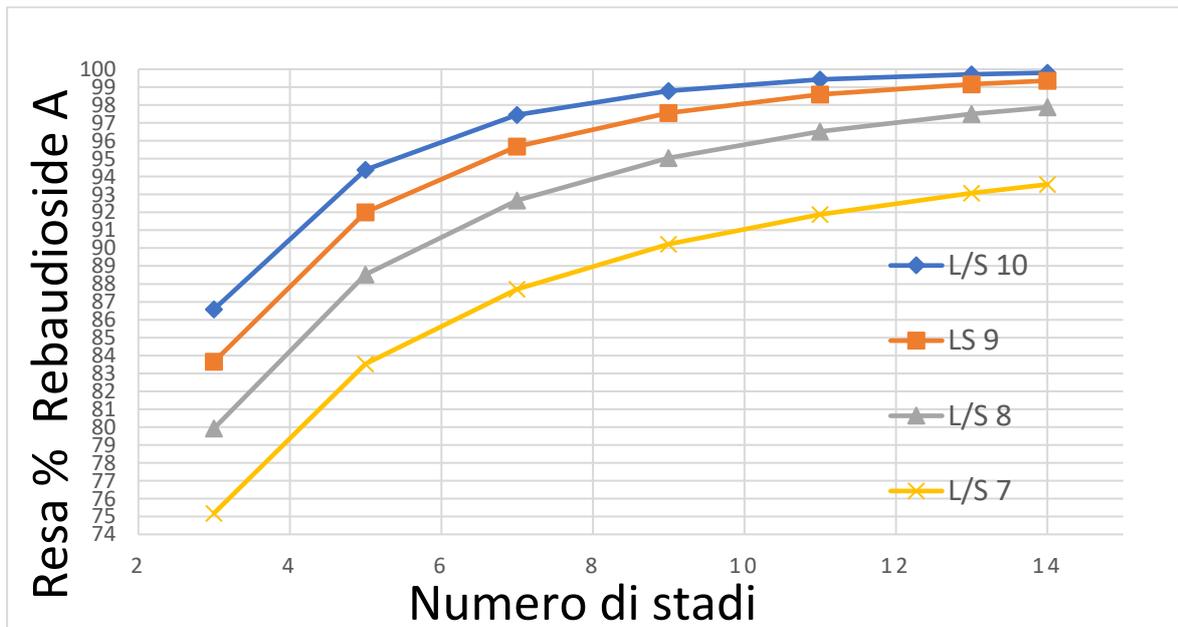


Figura 4.19 Calcolo delle rese variando il numero di stadi del sistema e il rapporto L/S (Rebaudioside A)

Si può notare come, un sistema con un basso numero di stadi, non sia in grado di estrarre la totalità dei composti di interesse attestandosi su rese di estrazione pari all'88 % per lo Stevioside (con L/S pari a 10) e all'86 % per la Rebaudioside A con un sistema a 3 stadi.

Un sistema con numero di stadi intermedio invece, è in grado di garantire alte rese di estrazione se combinato con valori ottimali di L/S.

Si può notare infatti, che per un sistema a 7 stadi con L/S pari a 10 il sistema è in grado di estrarre circa il 98 % dello Stevioside e il 97 % della Rebaudioside A.

Delle analoghe considerazioni non possono essere fatte per bassi valori di L/S, in cui anche per il sistema a 14 stadi non si riescono ad ottenere rese di estrazione ottimali.

In seguito alla definizione del processo e dei relativi consumi d'impianto è stato possibile, inoltre, determinare l'andamento dei ricavi in funzione del rapporto L/S, in Figura 4.20.

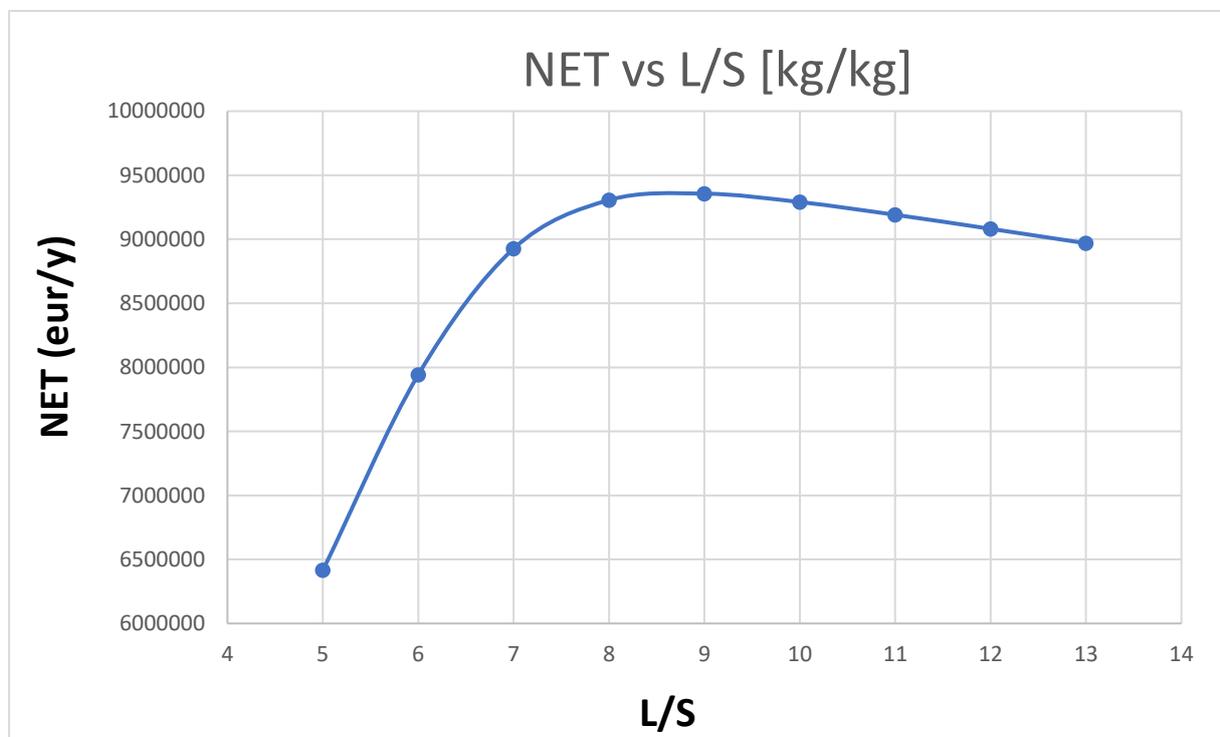


Figura 4.20 Calcolo della differenza tra il costo annuale del venduto e le spese variabili al variare del rapporto L/S

Nonostante il gomito della curva Resa vs L/S (sia per lo Stevioside che per la Rebaudioside) si attesti su un valore di circa 7 (che corrisponde ad una resa del 95 %), in Figura 4.20 possiamo notare come il ricavo netto non venga completamente esaurito per quel valore di L/S.

Infatti, per L/S pari a 7 ci troviamo ancora nel tratto ascendente della curva, ovvero l'aumento in resa di estrazione che si avrebbe aumentando ulteriormente il rapporto L/S genera un ricavo che supera i costi dell'impianto per smaltirlo (in termini di raffreddamento, separazione, evaporazione, ecc.).

Il valore ottimale, per cui si raggiunge il picco della curva (l'aumento di resa giustifica le maggiori spese) si attesta a 9.

Per valori superiori a 9 il ricavo netto inizia a diminuire e l'aumento di resa che se ne ricava non giustifica i costi d'impianto supplementari; a partire da L/S pari a 10 l'aumento di resa non è più redditizio e le spese necessarie per smaltire questa quantità supplementare di solvente (spese di raffreddamento, separazione ed evaporazione) non sono coperte dall'aumento di resa che se ne ricava.

In queste condizioni le rese si attestano su valori di:

- 99,63 % per lo Stevioside
- 99,36 % per la Rebaudioside A

I calcoli svolti in questa fase del lavoro sono alla base dei bilanci d'impianto che verranno discussi nei paragrafi successivi.

# Capitolo 5

## L'estrattore TURBEX solido-liquido

### 5.1 Introduzione sull'estrattore TURBEX

Il processo di estrazione e purificazione sviluppato in questo lavoro di tesi si fonda sulle evidenze prestazionali e innovative garantite dall'estrattore cavitazionale idrodinamico TURBEX.

In questo paragrafo descriveremo brevemente l'apparato del suddetto estrattore e le modalità in cui quest'ultimo migliora l'efficienza dell'estrazione;

saranno così certamente più chiari anche i calcoli svolti durante l'analisi e la modellazione dei dati sperimentali.

Inserire qui informazioni brevetto e proprietà intellettuale

Il flusso di materia e calore durante un processo di estrazione può essere massimizzato agendo su area di interfase, coefficiente di trasferimento di materia e forza spingente tra le fasi.

L'estrattore TURBEX è un contattore multifase solido-liquido che sfrutta l'effetto combinato di alta turbolenza, alto sforzo di taglio e cavitazione idrodinamica, in configurazione multistadio e controcorrente, per spingere al massimo l'intensificazione del trasporto di materia, dove:

- **L'alta turbolenza** massimizza il coefficiente di trasferimento di materia, incidendo sulla *slipping velocity*
- **L'alto sforzo di taglio** massimizza l'area di scambio di materia, generando superficie di interfase, e contribuisce ad amplificare la *slipping velocity* (aumento del coefficiente di scambio di materia)
- **La cavitazione idrodinamica**, grazie ai micro-getti che si generano durante la fase di implosione delle bolle, aumenta numero, volume e dimensioni dei pori della fase solida (quindi massimizza l'area di scambio di materia)
- La configurazione in **controcorrente** fa sì che la forza spingente si mantenga elevata in tutto il volume dell'apparecchio

In particolare, vengono realizzate queste condizioni attraverso un sistema multiroto-re-multistatore, in cui uno o più dischi di opportuna geometria, collegati a un albero motore, ruotano all'interno di una camera confinata, generando attrito con il liquido contenuto e quindi creando cavitazione.

Varie fasi possono essere trattate da questa invenzione, in particolare solido-liquido, gas-liquido, gas-liquido-solido e liquido-liquido.

La configurazione più semplice prevede almeno uno stadio di miscelazione ad alta turbolenza e uno stadio ad alti sforzi di taglio e cavitazione controllata; ognuno di questi due stadi è composto da un rotore ed uno statore.

Gli stadi ad alta turbolenza sono costituiti da tronchetti agitati da elementi miscelanti di geometria proprietaria calettati sull'albero.

Gli stadi ad alto sforzo di taglio e cavitazione idrodinamica sono sostituiti da coppie rotore-statore con denti a profilo parabolico proprietario.

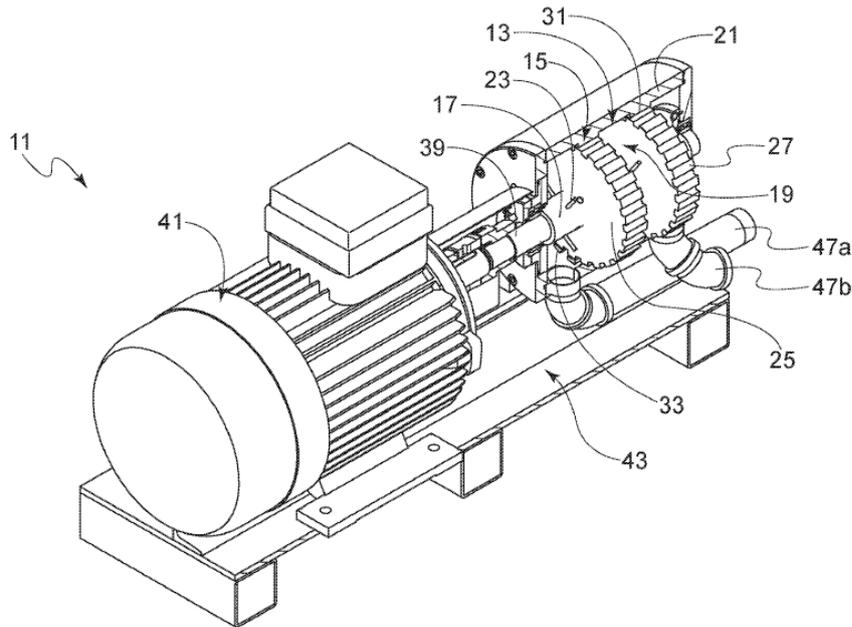


Figura 5.1 Apparato dell'estrattore TURBEX

Nella figura 5.1:

- L'elemento 17 è il rotore dello stadio di miscelazione ad alta turbolenza
- L'elemento 23 è il componente radiale in grado di garantire la turbolenza nella camera, definita dall'elemento 19
- L'elemento 21 è lo statore dello stadio di miscelazione ad alta turbolenza
- L'elemento 25 è il rotore dello stadio cavitazionale
- L'elemento 31 è lo statore dello stadio cavitazionale

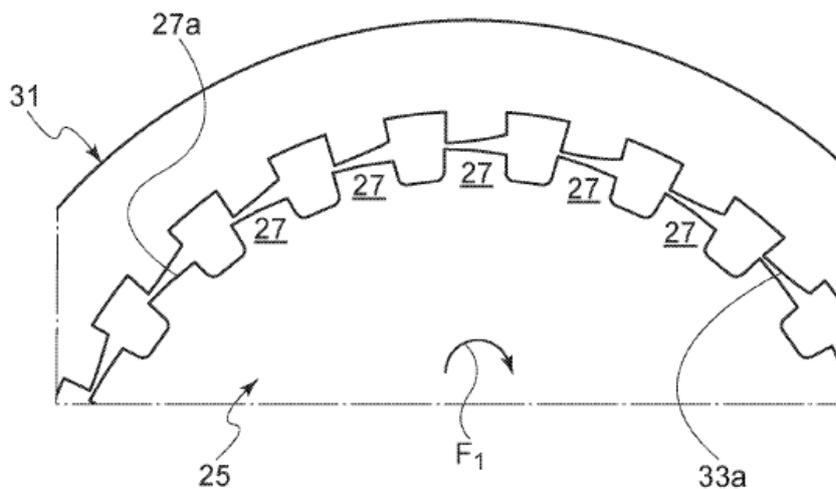


Figura 5.2 Rotore e statore di uno stadio cavitazionale

Nella Figura 5.2 è mostrata la geometria delle intercapedini che si trovano tra il rotore e lo statore dello stadio cavitazionale.

I “denti” di statore e rotore hanno un profilo parabolico che simula quanto più possibile il profilo curvo delle linee di flusso che entrano nella sezione contratta.

Nel punto di minimo gap tra i “denti” il profilo parabolico ha tangente orizzontale in modo da far entrare il fluido ad alta velocità nella camera successiva in direzione ortogonale al piano radiale della stessa.

In questa fase migliaia di bolle dovute agli eventi cavitazionali vengono generate, e dopo microsecondi implodono.

- Nella fase di implosione le bolle possono raggiungere temperature di 1000-2000 K senza aumentare la temperatura media della massa fluida, e pressioni di 1000-2000 bars, anche qui senza aumentare la pressione media della massa fluida
- La velocità di rotazione delle ruote dentate varia tra i 500 rpm e i 5000 rpm, ed ogni volta che i “denti” del rotore e dello statore si sovrappongono il fluido viene accelerato fino a 100-750 m/s

L’implosione delle bolle genera dei violenti micro-getti nel liquido, che impartiscono forti sforzi meccanici alla superficie della matrice solida; questi *stress* meccanici tendono a rompere i muri cellulari, facilitando il rilascio delle sostanze nel solvente.

## 5.2 Performance di estrazione solido-liquido nel TURBEX

Le performance estrattive dell'estrattore TURBEX sono incredibilmente promettenti.

Durante il lavoro di tesi "*Experimental characterization of a novel, multistage, countercurrent, cavitation solid-liquid extractor and its applicability to agro-food industrial waste valorization*" [44] è stata valutata l'efficienza di estrazione del TURBEX, paragonandola ai tradizionali metodi estrattivi.

Le sperimentazioni sono state svolte su due matrici solide di passiflora con granulometria differente, ovvero taglio polvere e tisana, e sono state valutate le rese di estrazione dei composti zuccherini.

In seguito alle estrazioni svolte all'interno del TURBEX, nella configurazione a 3 coppie di rotore-statore, e in un serbatoio agitato (come metro di paragone per l'estrazione classica) sono state rilevate le seguenti rese di estrazione:

Per l'estrazione classica:

- Resa di estrazione del singolo stadio pari al 59,3 % per il taglio polvere
- Resa di estrazione del singolo stadio pari al 56,6 % per il taglio tisana

Per l'estrazione con il TURBEX:

- Resa di estrazione pari al 97,5 % per il taglio polvere
- Resa di estrazione pari al 99,4 % per il taglio tisana

In seguito alle evidenze sperimentali il lavoro è proseguito valutando quanti stadi teorici sono necessari per arrivare alla resa di estrazione di un TURBEX, ottenendo i seguenti risultati:

- L'estrattore TURBEX performa come circa 7 stadi teorici controcorrente nel caso del taglio polvere
- L'estrattore TURBEX performa come circa 14 stadi teorici controcorrente nel caso del taglio tisana

Sulla base di questo lavoro sono stati basati i calcoli per valutare l'efficienza di estrazione del TURBEX.

## Capitolo 6

### Progettazione di processo dell'impianto di estrazione, purificazione e separazione di Stevioside e Rebaudioside A

In questo capitolo verrà dettagliatamente descritto il processo produttivo sviluppato, verranno giustificate le scelte effettuate e verranno indicate le apparecchiature scelte per lo scopo. Si è scelto di localizzare l'impianto nel sud della Francia (tra Montpellier e Nimes), considerando la piantagione di Stevia su 1000 ettari di terreno e trattando una portata oraria di circa 770 kg/h di foglie.

<b>Alimentazione</b>	<b>Foglie di Stevia</b>	
<b>Potenzialità impianto</b>	6300	ton/y
<b>Resa ettaro</b>	1055	kg/ha
<b>Ore annue di lavoro</b>	8250	
<b>Turndown ratio min</b>	0,6	
<b>Turndown ratio max</b>	1,1	
<b>Alimentazione oraria</b>	770	kg/h

Tabella 6.1 Caratteristiche dell'impianto

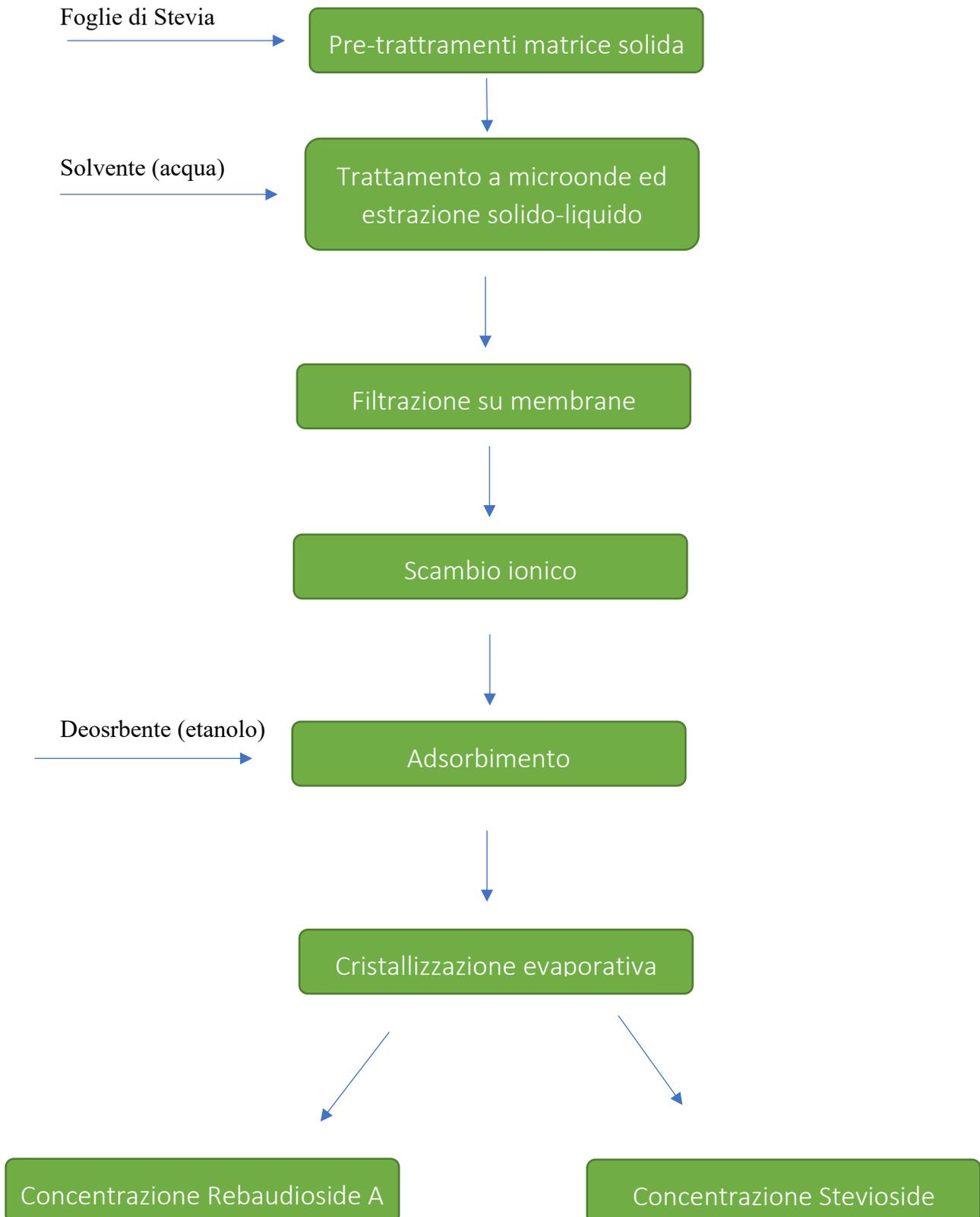
La composizione della matrice in ingresso è consultabile nella Tabella 6.2. \* La quota dei carboidrati comprende sia i due glicosidi steviolici di interesse che gli altri normalmente presenti nelle foglie di Stevia.

<b>Acqua</b>	10 %
<b>Proteine</b>	10,3 %
<b>Grassi</b>	3,3 %
<b>Fibre crude</b>	14 %
<b>Minerali</b>	6,7 %
<b>Carboidrati*</b>	61,9 %
<b>Stevioside</b>	4,99 %
<b>Rebaudioside A</b>	2,67 %

Tabella 6.2 Composizione foglie di Stevia (dopo essiccamento)

## 6.1 Block diagram

Al fine di rendere più scorrevole la letteratura dei paragrafi successivi, viene mostrato di seguito il diagramma a blocchi dell'impianto in cui sono presenti tutte le operazioni unitarie svolte. Il diagramma a blocchi segue solo la produzione dei due composti principali.



## 6.2 Descrizione del processo

### 6.2.1 Pre-trattamenti

La raccolta delle piante avviene ogni 60 giorni, con l'impianto che lavora in continuo.

La matrice solida viene quindi stoccata dopo essere stata essiccata al 10 % di umidità.

L'impianto riceve in ingresso la matrice solida di foglie di Stevia con portata oraria di circa 770 kg/h.

Le foglie devono subire dei trattamenti preliminari prima di poter essere indirizzati alla sezione di estrazione dell'impianto.

Sono quindi preventivamente mandate in un macinatore in cui vengono "sminuzzate" e portate alla granulometria di un "taglio tisana", di circa 8 mm.

Si rende inoltre necessaria una preventiva miscelazione con solvente (acqua), prima dell'ingresso nel forno a microonde per iniziare l'estrazione già al suo interno nel momento in cui le micelle della matrice vegetale vengono rotte.

L'operazione avviene in batch, su 3 miscelatori identici (**M-101**, **M-102**, **M-103**), in carico, miscelazione e scarico. L'operazione di miscelazione dura 1 ora.

Successivamente il liquame (*corrente 5*) viene pompato all'apparecchiatura successiva **S-101**, un silo a doppio fondo conico.

Questa apparecchiatura ha lo scopo di eliminare il liquido in eccesso tramite il doppio fondo forato interno.

### 6.2.2 Estrazione solido-liquido

Come precedentemente spiegato (nella sezione dedicata all'attività sperimentale), la rotta estrattiva che ha portato i migliori risultati è quella che prevede la liscivazione a microonde.

Per adattare questa soluzione da laboratorio ad un livello impiantistico si è optato per il passaggio della matrice solida (dopo la miscelazione con acqua) all'interno di un forno a microonde.

In questa fase il calore fornito al solvente e all'umidità presente nelle foglie di Stevia (in questo caso pari al 10 % in peso) rende molto più efficace il trasferimento di materia.

La *corrente 9* viene quindi inviata, tramite un nastro trasportatore, all'interno del forno a microonde **MI-101**.

Il tempo di permanenza all'interno del forno è dell'ordine del minuto.

L'operazione successiva è la vera e propria estrazione solido-liquido che avviene all'interno dell'estrattore TURBEX, al quale d'ora in avanti ci riferiremo con **EX-101**, per poterlo facilmente identificare nel PFD.

La matrice solida, che ha subito il trattamento a microonde (*corrente 10*), e ha quindi una struttura molecolare indebolita dal processo viene inviata all'estrattore **EX-101** in cui il processo di cavitazione idrodinamica completa l'estrazione, parzialmente iniziata nell'operazione precedente.

Il solvente (*corrente 17, acqua*) viene pompato all'estrattore alla temperatura di 95 °C, previo passaggio in **HE-104** e in **HE-101** (scambiatori a fascio tubiero), in controcorrente.

In **HE-104** il solvente viene preriscaldato tramite la *corrente 48* compiendo un'integrazione energetica. La *corrente 48* deve infatti essere raffreddata per l'ingresso nelle colonne di adsorbimento (verranno discusse più avanti).

Il riscaldamento viene completato da **HE-101** dove l'LPS porta l'acqua alla temperatura utile per l'estrazione.

Il sistema **EX-101** è dotato di filtropressa e serbatoio di ricircolo del liquido del primo stadio della filtropressa.

Il solvente ricircolato (*corrente 16*) viene miscelato con il solvente fresco, per passare nuovamente all'interno dell'estrattore.

All'uscita dall'estrattore **EX-101** abbiamo l'estratto liquido in cui sono disciolti i composti di interesse (*corrente 11*) ed anche tutte le impurità che un'estrazione solido liquido si porta dietro (carboidrati, minerali, ecc.), e la matrice solida esausta in cui rimane imbibita una parte del solvente.

## 6.2.3 Coagulazione e flocculazione

L'estratto di foglie di Stevia (*corrente 11*) si presenta come un liquido scuro, in cui sono presenti notevoli quantità di particelle colloidali che devono essere eliminate prima di passare alle operazioni successive.

All'uscita dell'estrattore, la *corrente 11* passa attraverso un filtro di sicurezza (**SF-101**) per eliminare eventuali residui solidi trascinati.

Le operazioni di coagulazione e flocculazione avvengono a 25 °C. La *corrente 22* deve quindi essere raffreddata. Il raffreddamento avviene in **HE-105** e in **HE-102**. Lo scambiatore a fascio tubiero **HE-105** integra energeticamente il raffreddamento della *corrente 22* con il riscaldamento della *corrente 218*, che entrerà nel cristallizzatore in condizioni di liquido saturo. Lo scambiatore a fascio tubiero **HE-102** completa il raffreddamento dell'estratto fino alla temperatura di 25 °C tramite *chilled water* (*corrente 223* e *corrente 224*).

La *corrente 23* passa quindi nelle apparecchiature per la coagulazione e la flocculazione. Il coagulante PAFC (*polyaluminum ferric chloride*) viene immesso direttamente nella *corrente* in ingresso al flocculatore tramite un in-line shear mixer (**MX-101**).

**MX-101** viene alimentato da una tramoggia, e la componente tangenziale di miscelamento viene garantita dividendo la *corrente 23* in due contributi. Una parte di questa *corrente* (circa il 5 % in peso) viene infatti mandata alla premiscelazione tangenziale con il coagulante.

L'apparecchiatura successiva è il flocculatore **F-101**;

qui la *corrente 24* passa attraverso una serie di ostacoli (*baffles*), all'interno di una vasca chiusa, che favoriscono il processo di flocculazione, per un tempo totale di permanenza di 2 ore.

Le particelle colloidali sono adesso aggregate e sono pronte per essere separate dalla soluzione. I tipici processi industriali prevedono in questo caso uno step di filtrazione per la rimozione delle particelle colloidali flocculate. In questo particolare caso, si è optato invece per un chiarificatore rettangolare (**CL-101**) con raschiatore sul fondo. L'operazione si è resa necessaria in seguito alle evidenze sperimentali riportate nell'articolo X in cui viene evidenziata la formazione di una *cake* poco porosa in seguito alla flocculazione con PAFC.

Un'operazione di filtrazione in queste circostanze richiederebbe rigenerazioni molto frequenti delle membrane dovuti alla repentina diminuzione del flusso di permeato a causa della scarsa porosità del materiale depositato.

Il chiarificatore **CL-101** è una vasca che favorisce la sedimentazione degli aggregati e li elimina dal fondo del recipiente tramite un raschiatore, producendo una soluzione chiarificata.

## 6.2.4 Sezione di concentrazione a membrane

L'operazione di estrazione solido liquido porta con sé, oltre ai principi attivi della Stevia, anche una serie di composti che devono essere eliminati per produrre un edulcorante ad elevata purezza.

Queste impurezze risultano in minerali, fibre solubili, carboidrati della pianta (come cellulosa ed emicellulosa), ecc.

La sezione di ultrafiltrazione a membrane **ME-101** ha lo scopo di concentrare la *corrente 30* eliminando tutti i composti ad alto peso molecolare che verranno poi concentrati a loro volta in una sezione dell'impianto dedicata.

Il taglio molecolare è di 5k Dalton, con un'area di 4,4 m<sup>2</sup> per membrana, risultando in un sistema totale di 43 membrane, delle quali 33 sono in lavoro e 10 in rigenerazione. Il tempo di lavoro è di 5,3 ore, mentre quello di indisponibilità dovuto al processo di rigenerazione è di 91 minuti.

I lavaggi in rigenerazione sono 6 e comprendono cicli alcalini con soluzione al 10 % in peso di NaOH, cicli alcali-clorini con soluzione al 10 % in peso di NaClO, e acqua corrente. Tutti i lavaggi avvengono alla temperatura di 50 °C, garantita nei serbatoi delle soluzioni rigeneranti da una serpentina alimentata con LPS.

La *corrente 31* esce dalla sezione a membrane impoverita dei composti ad alto peso molecolare e può passare alla successiva operazione di scambio ionico.

## 6.2.5 Scambio ionico

Le foglie di Stevia contengono una quantità non trascurabile di minerali; l'obiettivo di questa parte del processo è eliminare i minerali disciolti nell'estratto di Stevia.

I minerali compongono circa il 7,5 % in peso su foglia secca e questa quantità può essere scomposta come in Tabella 6.3.

COMPOSIZIONE DEI MINERALI	%
CALCIO	16,17
FOSFORO	0,4
SODIO	6,63
POTASSIO	62,72
FERRO	1,93
MAGNESIO	12,16

Tabella 6.3 Composizione dei minerali della Stevia [4]

Questa sezione prevede l'utilizzo di due colonne a scambio ionico in serie per la rimozione di cationi e anioni disciolti in soluzione.

**IE-101** è una colonna a scambio cationico, che contiene Amberlite IR120Na, una resina a scambio cationico forte, in cui lo ione scambiato con la soluzione è  $\text{Na}^+$ . L'alimentazione arriva dall'alto della colonna e il raffinato viene recuperato sul fondo della colonna, e pompato alla colonna successiva, **IE-102**.

**IE-102** è una colonna a scambio anionico che contiene Amberlite IRA402Cl, una resina a scambio anionico forte, e scambia lo ione  $\text{Cl}^-$ .

Le dure resine hanno rispettivamente una capacità di 2 eq/L e 1,2 eq/L.

L'operazione avviene in continuo e le colonne in totale sono 4, 2 delle quali lavorano e 2 in rigenerazione. Il lavoro e la rigenerazione vengono eseguite in 0,5 h.

Il complesso totale delle colonne consta quindi delle apparecchiature **IE-101**, **IE-102**, **IE-103** e **IE-104**.

Le colonne per lo scambio cationico contengono 360 L di resina mentre le colonne a scambio anionico ne contengono 600 L.

I flussi specifici forniti dal produttore vengono rispettati e sono pari a 14,28 BVH/h (resine a scambio cationico) e 8,57 BVH/h (resine a scambio anionico).

L'operazione di rigenerazione prevede l'utilizzo di una soluzione di HCl con concentrazione pari a 75 g/L e una portata di 2,16  $\text{m}^3/\text{h}$  per la resina a scambio cationico e una soluzione di NaOH con concentrazione pari a 60 g/l con portata di 2,4  $\text{m}^3/\text{h}$  per la resina a scambio anionico.

I flussi di soluzioni rigeneranti corrispondono alla *corrente 36* e alla *corrente 40*.

Le *correnti 37* e *41* uscenti dalle colonne a seguito della rigenerazione, presentano una concentrazione di minerali molto alta ed un'elevata durezza che le rendono incompatibili per un ricircolo diretto al serbatoio principale.

Sono quindi preventivamente inviate ad un *package* di demineralizzazione a membrane di osmosi inversa (**PK-101**) dove viene abbattuta la concentrazione dei minerali e l'acqua viene ricircolata al serbatoio principale **D-101**.

In Figura 6.1 lo schema impiantistico del package per la demineralizzazione delle soluzioni rigeneranti

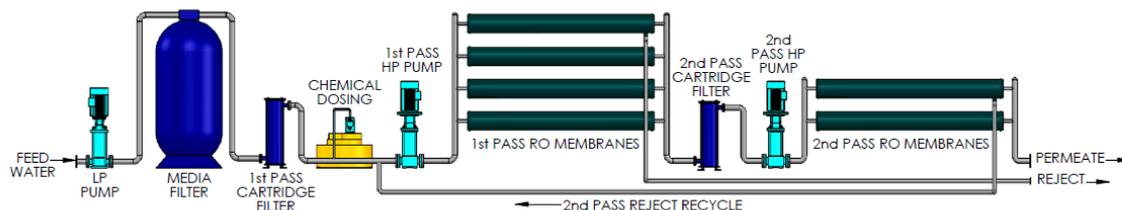


Figura 6.1 Schema apparato per la demineralizzazione dell'acqua [38]

## 6.2.6 Adsorbimento

L'operazione descritta in questo paragrafo ha lo scopo di disciogliere i glicosidi steviolici in etanolo.

Infatti, come verrà spiegato meglio più avanti, è necessario che i composti di interesse siano disciolti in etanolo affinché si possa effettuare una cristallizzazione selettiva della Rebaudioside A.

L'adsorbimento, su speciali resine polimeriche, rende inoltre possibile un'ulteriore purificazione dell'estratto, eliminando tutti quei composti che non sono stati intercettati dalle operazioni precedenti, come polifenoli ecc.

Le resine adsorbenti scelte sono composte da polistirene reticolato con divinilbenzene e funzionalizzate con un gruppo amminico.

Lo studio condotto nel 2014, "Adsorption characteristics of rebaudioside A and stevioside on cross-linked poly(styrene-co-divinylbenzene) microporous resins functionalized with chloromethyl, amino and phenylboronic acid groups", fornisce i dati di partenza per i bilanci di massa che verranno eseguiti su questa sezione dell'impianto.

L'articolo ha lo scopo di valutare la capacità adsorbente delle suddette resine nei confronti di Stevioside e Rebaudioside A.

Dai dati forniti, il sottoscritto ha ricostruito le isoterme di adsorbimento di Langmuir alle 3 temperature a cui sono stati effettuati gli studi (25 °C, 35 °C e 45 °C), ottenendo i grafici delle Figure 6.2 e 6.3.

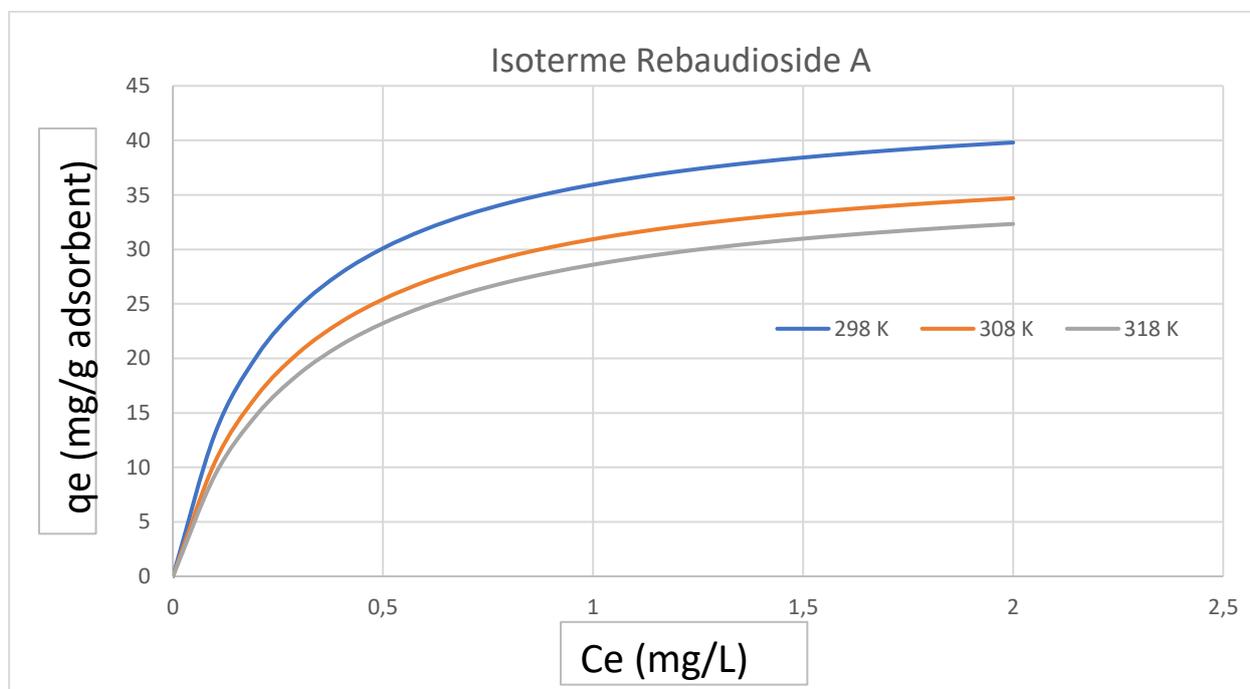


Figura 6.2 Isoterme di Adsorbimento (Rebaudioside A) [22]

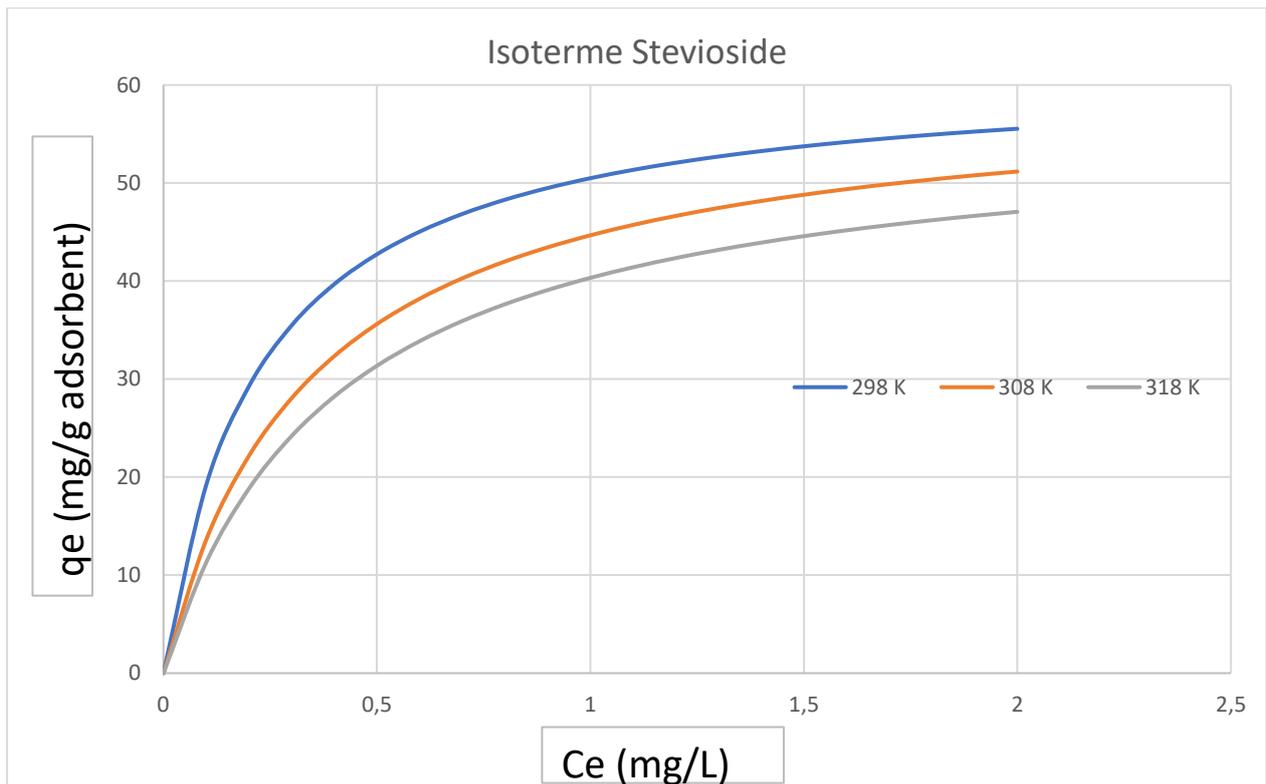


Figura 6.3 Isotherme di Adsorbimento (Stevioside) [22]

Con l'ausilio di questi dati e la conoscenza delle concentrazioni iniziali dei due composti è stato possibile individuare i punti di funzionamento delle resine e stimare una capacità adsorbente. Si è optato quindi per un adsorbimento su resine a 25 °C e desorbimento con etanolo a 45 °C. Le colonne sono sviluppate secondo la tecnologia Simulated Moving Bed (SMB), al fine di simulare una movimentazione della fase solida in controcorrente con quella liquida, aumentando l'area superficiale per lo scambio di materia e migliorando l'efficienza di adsorbimento.

Il sistema è composto da 6 colonne in totale (**SMB-101/102/103/104/105/106**). Lo *switch time*, ovvero il tempo al quale l'alimentazione passa da una colonna a quella successiva è di 10 minuti, mentre la rigenerazione impiega 6,7 minuti.

In 1 ora il ciclo si completa, e l'alimentazione torna alla prima colonna da cui era partita.

Ogni colonna contiene 172,5 kg di resina adsorbente.

Delle 6 colonne, 4 sono in adsorbimento e 2 in rigenerazione, intercettate a monte e a valle.

Il sistema prevede che la prima colonna in rigenerazione diventi l'ultima della serie in adsorbimento e così via.

L'alimentazione alle colonne, la *corrente 44*, non necessita di alcun trattamento termico, trovandosi già nelle condizioni in cui operano le colonne (25 °C).

La portata di etanolo desorbente è stata scelta in modo da solubilizzare completamente sia la Rebaudioside A che lo Stevioside ed è pari 3216 kg/h.

L'etanolo (*corrente 46*) viene portato a temperatura di desorbimento (45 °C) tramite lo scambiatore a fascio tubiero **HE-104**, integrando energeticamente la *corrente 18*, come già anticipato nei paragrafi precedenti.

## 6.2.7 Cristallizzazione selettiva di Rebaudioside A

L'operazione descritta in questo paragrafo è certamente la più importante della sezione di purificazione dei composti ed è stata inoltre la più problematica da sviluppare.

La cristallizzazione selettiva di Rebaudioside A è infatti un processo abbastanza complesso, che richiede particolari condizioni, le quali possono variare molto a seconda delle quote iniziali di Stevioside e Rebaudioside A.

Sono stati infatti valutati vari solventi e varie tecniche di cristallizzazione, e la scelta è infine ricaduta sulla cristallizzazione evaporativa.

La solubilità dei due composti è infatti molto simile in acqua, quasi sovrapponibile, il che rende questo solvente inutilizzabile.

Aumentando la quantità di etanolo si nota una diminuzione della solubilità della Rebaudioside A, il che renderebbe possibile una cristallizzazione selettiva già in queste condizioni.

Le problematiche derivanti dall'utilizzo di questa metodologia riguardano la scarsa produttività in Rebaudioside A che si otterrebbe, essendo lo Stevioside molto più presente di quest'ultima. A questo proposito, viene mostrato in Figura 6.4 l'andamento che avrebbe una cristallizzazione evaporativa all'aumentare della quantità di solvente evaporato in una soluzione composta al 70 % in volume di etanolo.

Come si può notare, aumentando la quantità di solvente evaporato, ci si ritrova sempre sotto la curva di solubilità dello Stevioside; l'unica situazione in cui si riesce a superare la curva di solubilità della Rebaudioside A, viene superata anche quella dello Stevioside, impedendo la cristallizzazione selettiva.

Analoghe considerazioni possono essere fatte con la cristallizzazione per raffreddamento.

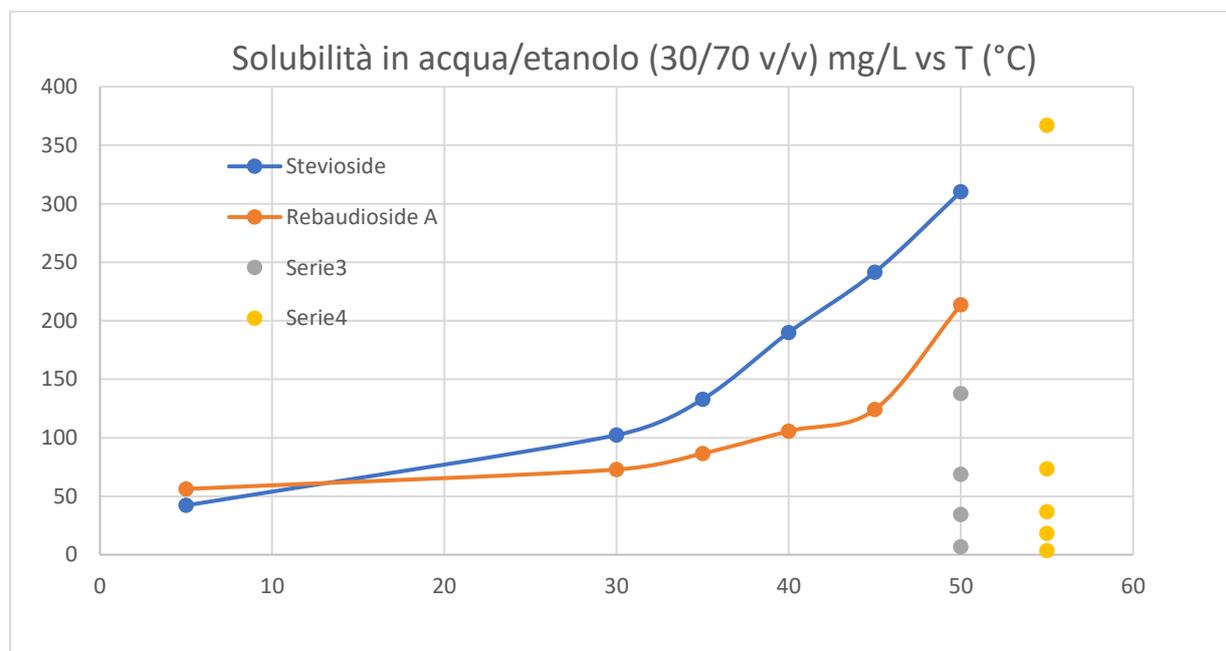


Figura 6.4 Solubilità Stevioside e Rebaudioside A in acqua etanolo (30/70 v/v) e andamento cristallizzazione per evaporazione del solvente (dati ottenuti da [24])

La soluzione per la quale si è optato è quindi quella di disciogliere completamente i glicosidi steviolici in etanolo puro, solvente nel quale si assiste ad una curva di solubilizzazione piatta per la Rebaudioside A (dovrebbero ora essere più chiare le motivazioni che hanno portato alla scelta della sezione di adsorbimento).

In Figura 6.5 viene quindi mostrato l'andamento delle concentrazioni all'aumentare della solubilità, questa volta in etanolo puro.

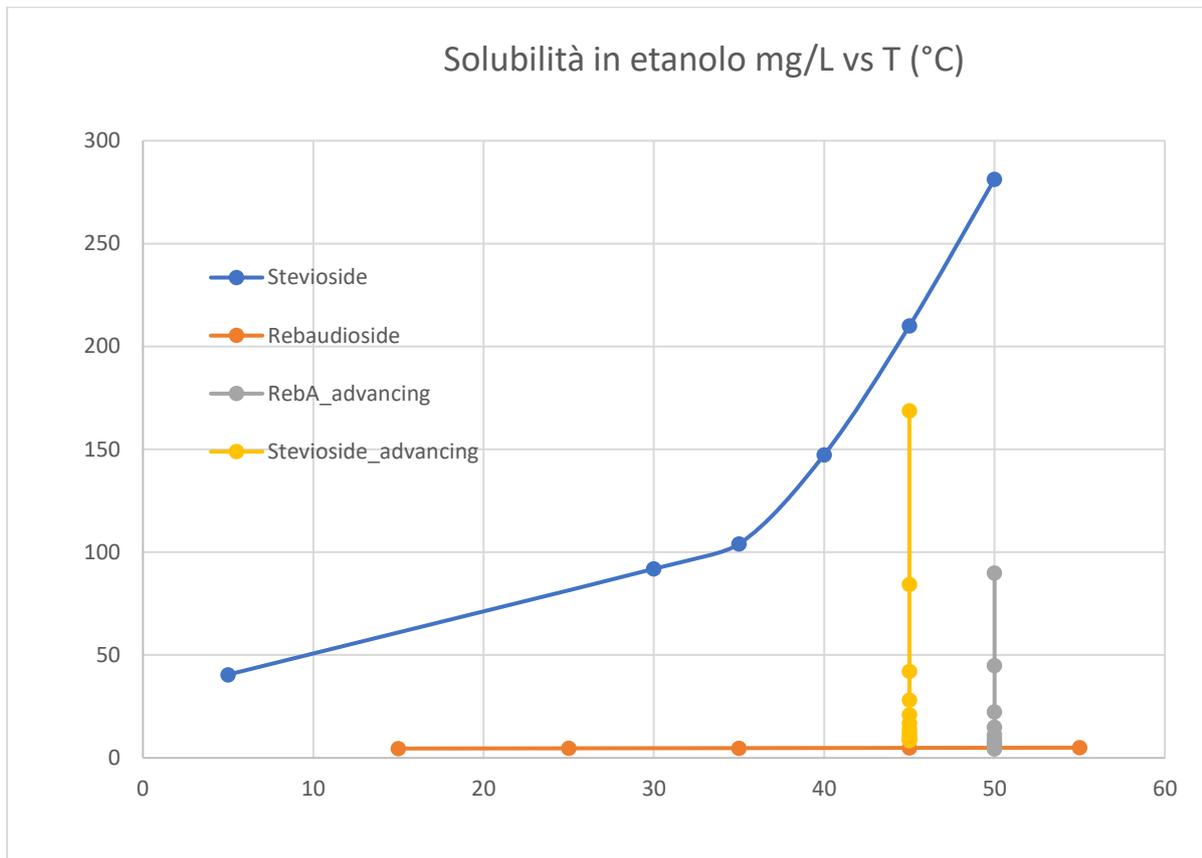


Figura 6.5 Solubilità Stevioside e Rebaudioside A in etanolo e andamento cristallizzazione per evaporazione del solvente (dati ottenuti da [24])

Come si può notare, in questo caso, si riesce significativamente a superare la curva di solubilità della Rebaudioside A, rimanendo sotto quella dello Stevioside e garantendo così la cristallizzazione selettiva del composto con alte produttività.

L'operazione avviene in un cristallizzatore continuo (**CR-101**, Figura 6.6), il COBC (*continuous oscillated baffled crystallizer*).

Si tratta di una serpentina ripiegata su sé stessa all'interno della quale scorre il solvente con disciolti i composti da cristallizzare. La serpentina è dotata di ostacoli (*baffles*) al suo interno e il moto viene modificato in termini di oscillazione da un pistone posto all'ingresso dell'alimentazione.

Analogamente ad uno scambiatore a tubi coassiali, il COBC possiede una camicia esterna, in cui passa il liquido di raffreddamento o riscaldamento.

Il tempo di permanenza è di 0,36 h per una crescita dei cristalli pari a 0,3 mm.

La *corrente 51* entra nel cristallizzatore dopo essere stata preventivamente portata nelle condizioni di liquido saturo in **HE-104**, tramite l'integrazione energetica descritta nel paragrafo "Coagulazione e flocculazione".

Nella camicia esterna passa il vapore a bassa pressione LPS tramite la *corrente 103*.

I vapori che si formano durante la cristallizzazione evaporativa vengono raccolti nella *corrente 97* e inviati al condensatore **C-101** per essere riciclati al serbatoio principale **D-102**.

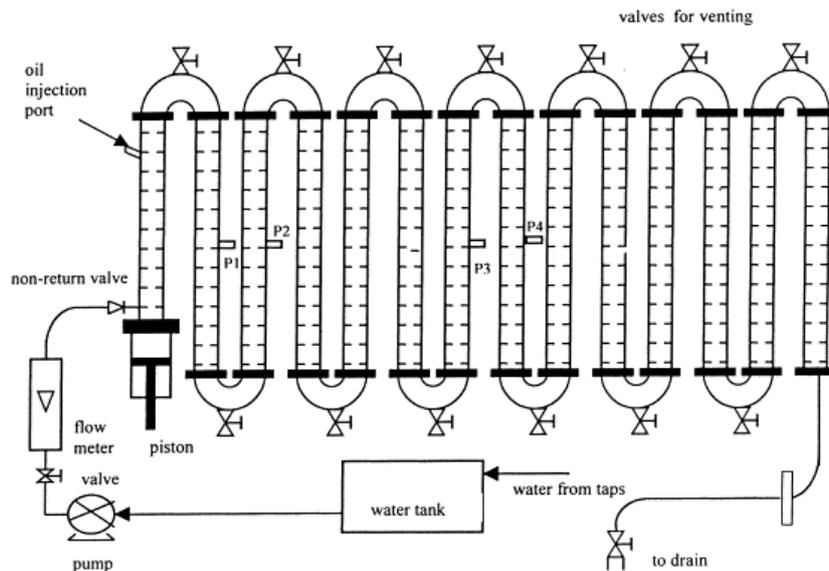


Figura 6.6 Schema cristallizzatore Nitech ® [35]

## 6.2.8 Sezione di separazione e concentrazione dei prodotti

All'uscita del cristallizzatore **CR-101** la *corrente 52* è composta dall'etanolo non evaporato in cui è disciolto lo Stevioside e la Rebaudioside A non cristallizzata, e i cristalli formati di Rebaudioside A.

L'operazione che segue ha lo scopo di separare i cristalli dal liquido, e si è optato per un sedimentatore centrifugo continuo.

La *corrente 52* entra quindi in **CE-101** e per effetto dell'accelerazione centrifuga i cristalli vengono separati dal liquido e raccolti nella *corrente 53* (polvere di Rebaudioside A) mentre nella *corrente 59* viene recuperato il solvente che passa alla sezione di concentrazione.

La *corrente 59* viene quindi inviata ad un sistema di evaporatori a multiplo effetto composto da 3 evaporatori in controcorrente (**EV-101/102/103**).

Trattandosi di evaporatori in controcorrente l'alimentazione va incontro ad un aumento di temperatura:

- 1° stadio:  $T = 45\text{ °C}$  e  $P = 0,24\text{ bar}$
- 2° stadio:  $T = 60\text{ °C}$  e  $P = 0,47\text{ bar}$

- 3° stadio: T = 70 °C e P = 0,72 bar

Il vapore del primo stadio (*corrente 70*) viene recuperato ed inviato al condensatore **C-102** per essere poi ricircolato al serbatoio **D-102**.

Gli altri vapori formati (*correnti 68 e 69*) sono invece utilizzati per permettere l'evaporazione del solvente nell'evaporatore successivo, condensando.

Il vapore a bassa pressione LPS viene alimentato nel terzo evaporatore tramite la *corrente 66*. I vapori uscenti dal secondo e dal terzo evaporatore vengono recuperati rispettivamente come liquido condensato nel primo e nel secondo evaporatore nelle *correnti 77 e 78* e vengono anch'essi ricircolati al serbatoio **D-102**.

Il liquido uscente dall'ultimo evaporatore viene pompato tramite la pompa volumetrica **G-114** al *drum dryer* **DD-101** (essicatore a tamburo rotante).

In questa apparecchiatura sottovuoto, nelle stesse condizioni del terzo evaporatore, avviene l'essiccamento dei composti e la formazione della polvere di Stevioside, nella *corrente 83* (contenuto di Stevioside di circa l'80 %).

I vapori di etanolo che si formano nel **DD-101** vengono recuperati e mandati al condensatore **C-102** per essere poi ricircolati al serbatoio **D-102**.

## 6.2.9 Sezione di lavaggio dei prodotti finali e recupero dell'etanolo

Le *correnti 83 e 53* sono i due prodotti target di questo lavoro separati tra loro. Entrambi presentano però ancora caratteristiche che non rispettano le specifiche commerciali richieste dal mercato.

Entrambe le correnti presentano infatti una percentuale di solvente (etanolo) che supera di gran lunga la specifica commerciale per gli edulcoranti di questo tipo.

Si rende quindi necessario un ulteriore step, in cui i solidi vengono lavati con acqua demineralizzata in controcorrente all'interno di due lavatori **W-101** e **W-102** per sostituire l'etanolo rimasto nei cristalli con acqua demineralizzata.

L'acqua demineralizzata viene preparata tramite un *package* di membrane a osmosi inversa **PK-101** analogo strutturalmente a quello descritto precedentemente (**PK-102**), ma che tratta portate molto minori di liquido.

Le *correnti 90 e 140* di acqua demineralizzata sono pompate ai lavatori (**W-101** e **W-102**), che le distribuiscono sul solido tramite percolazione in 3 stadi.

Il solido è alimentato ai lavatori tramite una tramoggia di carico, e viene movimentato con un nastro trasportatore lungo tutta la lunghezza del lavatore.

Il liquido composto da acqua demineralizzata ed etanolo viene recuperato dal fondo dei lavatori, con le *correnti 58 e 95* mentre i solidi vengono momentaneamente stoccati nei silos, per essere poi essiccati in un forno operante in batch **DR-101**.

Le *correnti 58 e 95* sono ricche di acqua, ma contengono anche l'etanolo lavato via dai cristalli che dev'essere recuperato.

Per questa operazione la scelta è ricaduta due colonne di adsorbimento in PSA (*pressure swing adsorption*) precedute da una colonna di distillazione **DC-101**, per concentrare l'etanolo nel distillato.

Tutta l'operazione avviene in batch, e la sezione intera è intercettata a monte e a valle da due *buffer*.

Il *buffer* prima della sezione di recupero etanolo carica in 12 ore e scarica il tutto in 1 ora, mentre il *buffer* all'uscita della sezione opera al contrario, caricando in 1 ora e scaricando in 12 ore (sono quindi necessari, per ogni *buffer*, due serbatoi operanti in parallelo).

L'alimentazione della colonna **DC-101** avviene al 5° stadio nelle condizioni in cui esce dai lavatori.

Sul fondo viene recuperata una buona parte dell'acqua demineralizzata, direttamente ricircolata alla sezione precedente tramite la *corrente 147*, e nel distillato vapore (in **C-104**) si forma una corrente di acqua ed etanolo da mandare alle colonne di adsorbimento **PSC-101/102**.

Il vapore proveniente dalla colonna deve prima essere surriscaldato per evitare condensazione nelle operazioni successive, e per questo scopo si usa uno scambiatore elettrico a resistenza alettata con bassa resistività specifica (**SH-101**).

Dopo lo scambiatore la *corrente 150* entra dal fondo nella colonna di adsorbimento.

Le colonne di adsorbimento **PSC-101/102** operano la disidratazione di correnti contenenti percentuali variabili di umidità tramite il passaggio su apposite zeoliti (in questo caso Zeoliti di tipo 3°).

L'operazione di adsorbimento avviene a pressione costante, mentre il desorbimento sottovuoto. La *corrente 153* è il desorbente, che viene ottenuto dividendo la corrente in uscita dall'adsorbimento (composto da solo etanolo).

La *corrente 152* è composta dall'etanolo usato per il desorbimento, arricchito dell'acqua desorbita dalle zeoliti. Questa corrente viene mandata al condensatore **C-105** per essere poi ricircolata alla colonna di distillazione **DC-101**.

Il vuoto nella colonna in desorbimento è garantito da una pompa a vuoto sul serbatoio delle condense di **C-105**.

Ogni colonna contiene 162 L di zeolite 3A, e il tempo di rigenerazione, pari a quello di desorbimento, è di 10 minuti.

## 6.2.10 Sezione di produzione di *Stevia flour*

Nell'ottica di un processo *green* che preveda la minimizzazione in termini di scarti industriali si è optato per la produzione di *Stevia flour*, una polvere ricca in carboidrati della Stevia.

La *corrente 32*, il retentato di **ME-101** è l'estratto ricco di carboidrati della Stevia che deve essere concentrato.

Inviare questa corrente direttamente alla sezione di concentrazione sarebbe troppo oneroso dal punto di vista dei consumi energetici. Si prevede quindi una sezione di concentrazione a membrane **ME-102** per abbattere il contenuto d'acqua della corrente.

Le caratteristiche di questa sezione di membrane sono analoghe a **ME-101**.

In seguito, il retentato di **ME-102** (*corrente 180*), viene mandato alla sezione di concentrazione composta da evaporatori a multiplo effetto (**EV-104/105/106**) e drum dryer (**DD-102**).

Le apparecchiature utilizzate sono analoghe a quelle descritte nel paragrafo “**Sezione di separazione e concentrazione dei prodotti**”.

Gli stadi degli evaporatori sono così impostati:

- 1° stadio: T = 45 °C e P = 0,098 bar
- 2° stadio: T = 70 °C e P = 0,31 bar
- 3° stadio: T = 90 °C e P = 0,7 bar

In questo caso il solido finale viene raffreddato fino alla temperatura di 45 °C in **SHE-101**.

Il solvente viene recuperato tramite i vapori delle *correnti 187 e 207* previa condensazione in **C-107 e C-108**, e tramite le *correnti 190 e 194* come condensato degli evaporatori.

## **6.3 Criteri di dimensionamento delle apparecchiature**

In questo paragrafo verranno descritti i criteri utilizzati durante il dimensionamento delle varie apparecchiature.

Ogni apparecchiatura è dimensionata nelle condizioni di massimo turndown ratio.

### **- 6.3.1 Moisturizer (M-101/102/103)**

Si tratta di un serbatoio di miscelazione (agitato) in cui avviene la miscelazione delle foglie di Stevia con il solvente.

Vengono quindi dimensionati 3 serbatoi operanti in parallelo (carico, miscelazione e scarico), e la miscelazione viene effettuata con un agitatore a doppio elicoide con basso gradiente di velocità.

Il tempo di miscelamento, pari a quello di carico e scarico, è di 1 ora.

Il serbatoio contiene 3,45 m<sup>3</sup> di liquame, è alto 3,5 m con un diametro pari a 1,3 m ed uno spazio vuoto in testa di 0,5 m.

### **- 6.3.2 Dripper (S-101)**

Il dripper è il silo in cui avviene la rimozione dell'acqua in eccesso dalla miscela proveniente da **M-101**.

Viene progettato come un silo con doppio fondo forato, con fori di dimensione pari a 0,5 mm e un hold up di liquido “sgocciolato” pari a 0,5 ore. Il liquido in eccesso viene quindi ricircolato a **M-101**.

### **- 6.3.3 Flocculatore (F-101) e chiarificatore (CL-101)**

Il flocculatore è una camera chiusa con *baffles*.

La permanenza deve essere di almeno 30 minuti, il volume della vasca è di  $4,7 \text{ m}^3$ , la velocità di  $0,015 \text{ m/s}$  e sono presenti 20 *baffles*.

Il chiarificatore è una vasca rettangolare a cielo aperto, con lo scopo di far sedimentare i composti che hanno aggregato.

La vasca è lunga 3,2 m e il tempo di permanenza al suo interno è di 3,18 h.

### - 6.3.4 Membrane ME-101 e ME-102 (e rigenerazione)

Sono state scelte membrane con taglio molecolare di 7,5 kDa.

La rigenerazione avviene quando il flusso di permeato scende del 30% rispetto al flusso normalmente garantito.

Sono stati interpolati dati di letteratura scientifica (sporco di membrane a varie pressioni sottoposte al passaggio di estratto di Stevia) ed è stato possibile così ottenere un “coefficiente di sporco” dal quale viene ricavato il tempo totale di lavoro delle membrane prima che passino in rigenerazione (andamento del flusso in funzione del tempo e interpolazione dei dati nelle Figure 6.7 e 6.8).

Sulla base di questi dati è stato ottenuto il tempo di lavoro delle membrane, mentre il numero di membrane dipende dal flusso di permeato che deve essere garantito.

Il tempo di rigenerazione dipende invece dai tempi dei singoli lavaggi suggeriti dal fornitore.

La rigenerazione avviene tramite 5 lavaggi in successione.

Per ogni soluzione rigenerativa sono stati dimensionati due serbatoi, entrambi agitati.

Nel primo serbatoio avviene la miscelazione della soluzione di lavaggio (inizialmente al 30% in peso) con un'adeguata quantità di acqua, mentre nel secondo la soluzione alla concentrazione di rigenerazione viene riscaldata fino alla temperatura richiesta per il lavaggio ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) tramite una serpentina interna in cui passa il vapore a bassa pressione LPS.

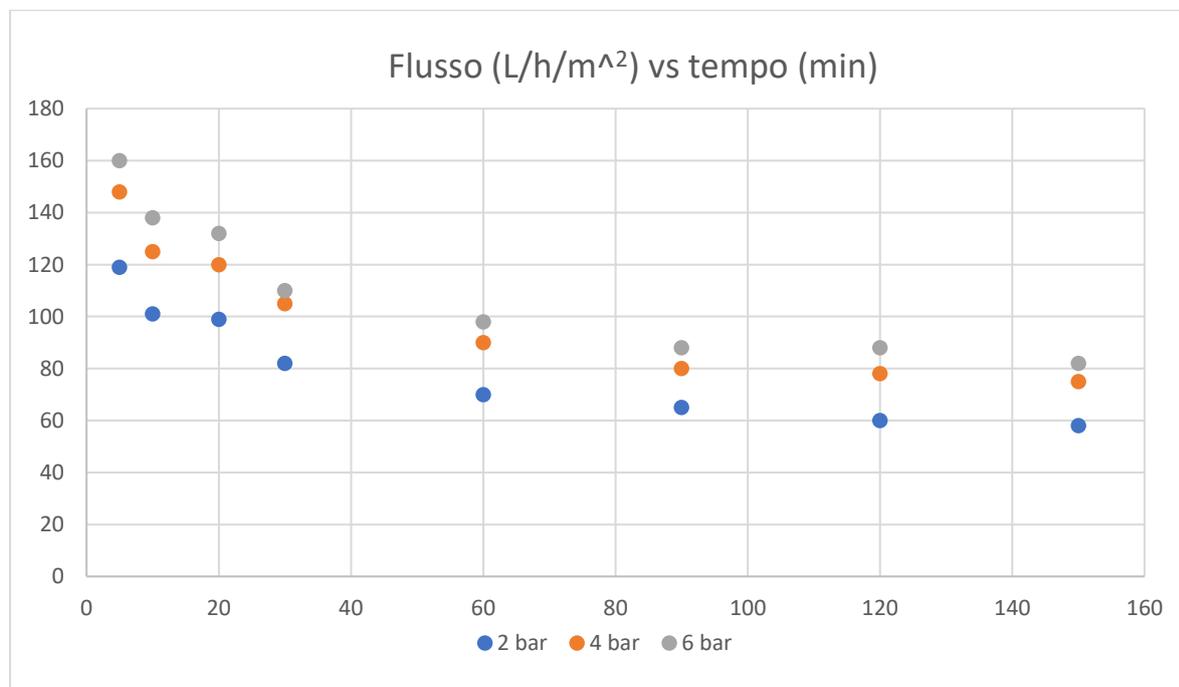


Figura 6.7 Andamento del flusso di permeato in funzione del tempo (dati ottenuti da [20])

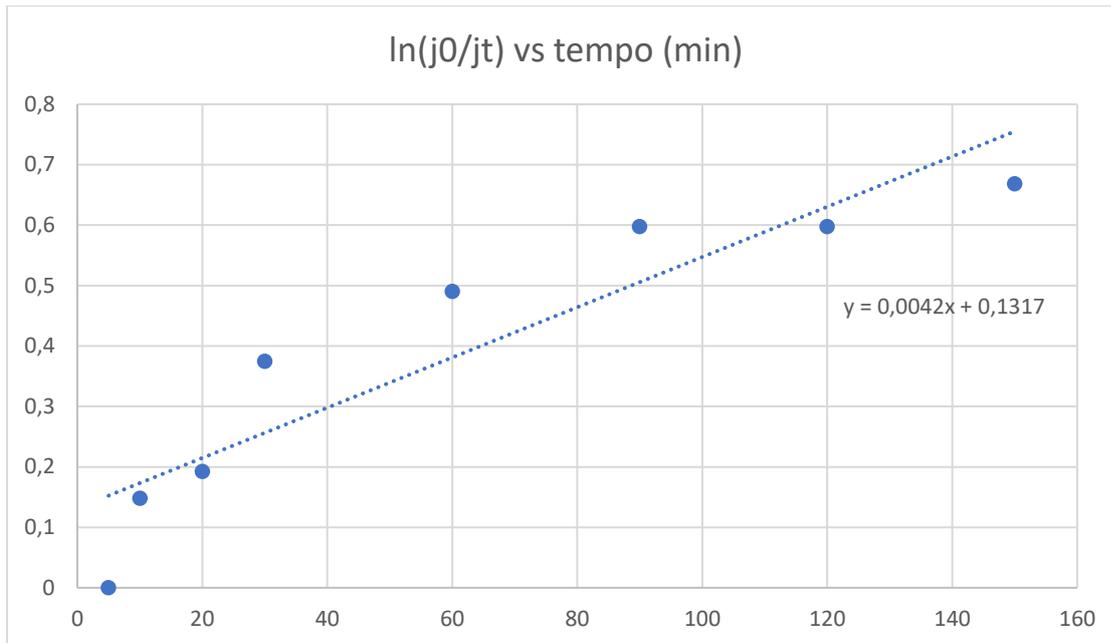


Figura 6.8 Risultati calcolo dello sporciamento delle membrane

### - 6.3.5 Colonne a scambio ionico (IE-101/102/103/104)

I dati di letteratura scientifica circa la composizione dei minerali contenuti nelle foglie di Stevia hanno permesso di calcolare le “concentrazioni equivalenti” (eq/L) dei principali ioni presenti nell’estratto.

Questi ioni vengono eliminati tramite il passaggio su apposite resine a scambio cationico e anionico.

Tramite le concentrazioni equivalenti e le capacità fornite dalle aziende produttrici è stato possibile calcolare la quantità di resina necessaria per eliminare gli ioni dalla soluzione.

In seguito, per rispettare il “service flow rate” richiesto dal fornitore, e garantire quindi sia un’efficace bagnatura delle resine che un tempo di passaggio adeguato, viene scelto un tempo di adsorbimento (e rigenerazione) che garantisca il rispetto di queste condizioni.

Il tempo va poi ad influire sulla quantità di resine, con un processo iterativo.

La rigenerazione del letto di resine avviene in controcorrente per espandere il letto che tende a cedere su sé stesso durante l’adsorbimento.

Sulla base di queste considerazioni si procede a scegliere una temperatura di rigenerazione ed una portata adeguati, secondo i grafici in Figura 6.9 e 6.10.

I calcoli delle concentrazioni degli ioni nelle soluzioni rigeneranti a seguito del passaggio sul letto di resine ha mostrato un contenuto di minerali incompatibile con il ricircolo diretto al serbatoio principale.

Avviene quindi una preventiva demineralizzazione in un package industriale di membrane a osmosi inversa.

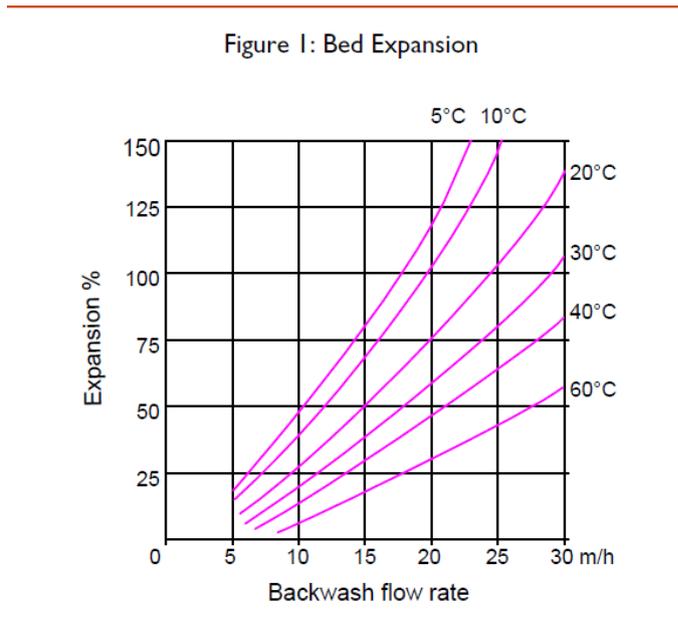


Figura 6.9 Condizioni di flusso rigenerante per resine cationiche [39]

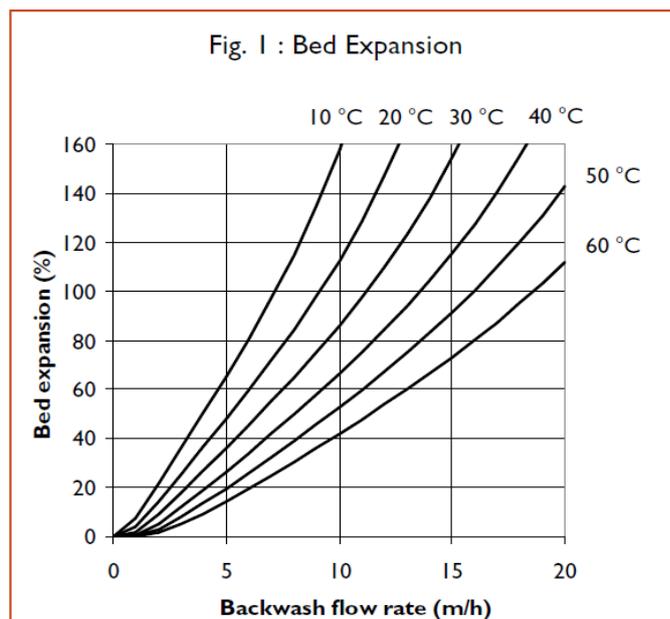


Figura 6.10 Condizioni di flusso rigenerante per resine anioniche [40]

### - 6.3.6 COBC (CR-101)

Il COBC è un cristallizzatore continuo. Lo scambio di calore che avviene al suo interno è sovrapponibile a quello che si avrebbe all'interno di uno scambiatore a tubi coassiali. Partendo dalla procedura del "Process Heat Transfer", (Kern) [45] per il dimensionamento di questo scambiatore ed apportando alcune opportune modifiche, è stato possibile dimensionare il cristallizzatore:

- Il flusso netto, che rientra poi nel calcolo della velocità e quindi del numero di Reynolds, viene modificato per la presenza dei *baffles*, che ne limitano l'area di passaggio (si veda figura 6.11).
- Il numero di Reynolds viene calcolato nel suo contributo oscillatorio ed è così definita una frequenza di oscillazione del pistone e quindi un adeguato contributo allo scambio termico.
- La lunghezza dei tubi e le dimensioni degli stessi sono calcolate sia per garantire l'area di scambio necessaria per l'evaporazione, sia per consentire un tempo di permanenza necessario all'interno dello scambiatore per un tempo tale da garantire una sufficiente crescita dei cristalli.

Non essendo disponibili dati di letteratura scientifica circa la velocità di crescita dei cristalli di Rebaudioside A né informazioni utili (coefficiente di scambio di massa) per ricavare tale dato, i calcoli riguardanti il tempo necessario per la crescita dei cristalli sono stati eseguiti considerando una “*growth rate*” costante e pari a quella del Saccarosio.

Il tempo di permanenza è quindi di 0,36 h per una lunghezza totale dello scambiatore di 128 m e una dimensione finale dei cristalli di 0,3 mm.

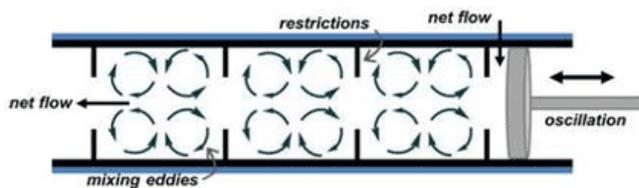


Figura 6.11 Rappresentazione di una sezione del cristallizzatore continuo Nitech® [35]

### - 6.3.7 Evaporatori a multiplo effetto (EV-101/102/103 e EV-104/105/106)

Gli evaporatori scelti sono a tubi verticali. Tramite i coefficienti di scambio reperiti dalla letteratura per l'evaporazione e la condensazione dei solventi di interesse, è stata valutata l'area necessaria a garantire lo scambio termico in ogni evaporatore.

Quest'area viene realizzata con corti tubi verticali.

Viene quindi calcolato il numero di tubi necessari teorici, e il numero di tubi reali viene calcolato immaginando una configurazione a “cerchi concentrici”, e vengono aggiunte circonferenze fino a quando non viene superato il numero di tubi teorici precedentemente calcolato.

### - 6.3.8 Drum Dryer (DD-101 e DD-102)

Anche in questo caso vengono presi i valori dei coefficienti di scambio termico da dati di letteratura e viene calcolata l'area di scambio.

Viene poi scelto (dal catalogo Andritz) il modello che soddisfa i requisiti di scambio termico in termini di area effettiva.

In questo caso specifico la scelta è ricaduta sul modello a doppio tamburo rotante (Figura 6.12).

La velocità di rotazione dei tamburi è scelta in modo da garantire un tempo di permanenza all'interno dell'apparecchiatura di circa 10 secondi.  
L'operazione avviene sottovuoto, alla stessa pressione e alla stessa temperatura dell'ultimo evaporatore della serie.

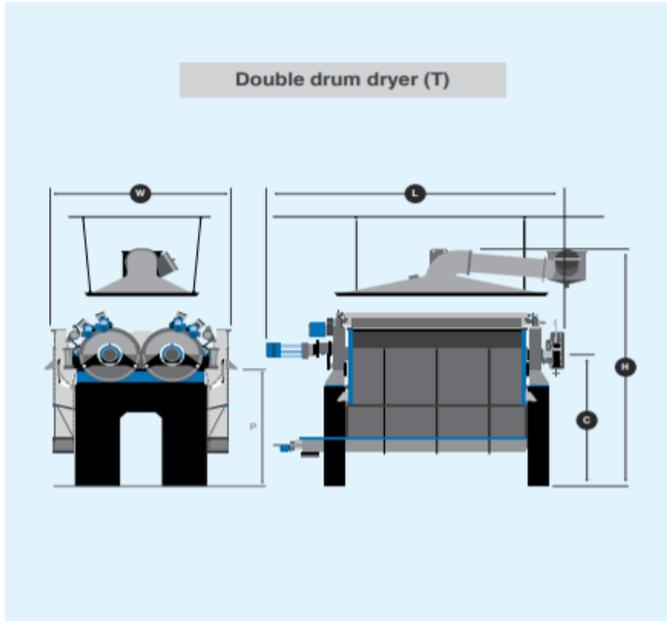


Figura 6.12 Rappresentazione Essiccatore a tamburi rotanti (tipologia: doppio) [41]

### - 6.3.9 Colonna di distillazione (DC-101)

La colonna di distillazione è stata dimensionata tramite il software Aspen Plus.  
La colonna deve essere in grado di garantire una corrente di acqua purificata al bottom, abbattendo quindi la sua concentrazione nel distillato.  
Queste condizioni vengono soddisfatte con una colonna a 20 stadi, con condensatore parziale, ribollitore totale un rapporto di riflusso pari a 2,07.  
Il distillato è in fase vapore per la successiva operazione (PSA).  
Lo schema sviluppato su Aspen Plus è rappresentato in Figura 6.13.

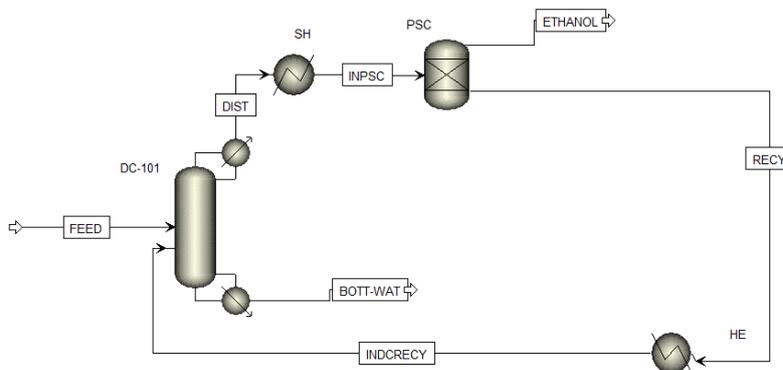


Figura 6.13 Schema Aspen Plus per il calcolo delle condizioni operative colonna e ricircolo

### - 6.3.10 Colonne di adsorbimento (PSC-101/102)

Le colonne di adsorbimento (PSA) vengono dimensionate tramite un procedimento iterativo, in cui viene scelto un materiale adsorbente di primo tentativo e viene poi cambiato a seconda di come il ricircolo influenza le composizioni del distillato.

Data quindi una capacità adsorbente (che varia a seconda del contenuto umido della corrente gassosa) è possibile calcolare la quantità di materiale necessario in una colonna per effettuare l'operazione in un tempo prestabilito.

L'etanolo uscente dalla colonna in adsorbimento viene separato in due correnti, una di etanolo disidratato (recuperato) che viene mandato alla condensazione e ricircolo, ed un'altra che viene utilizzata per il desorbimento nella colonna in rigenerazione, con una *split fraction* pari a 0,5.

### - 6.3.11 Scambiatori di calore

Tutti gli scambiatori dimensionati in questo lavoro sono stati progettati secondo la metodologia proposta su "Process Heat Transfer", (Kern) [45].

Ipotizzando delle dimensioni per uno scambiatore a fascio tubiero vengono calcolati i coefficienti di scambio termico, e si verifica che le dimensioni scelte precedentemente soddisfino i requisiti per lo scambio termico tramite un procedimento iterativo.

### - 6.3.12 Pompe centrifughe

Per la scelta delle pompe centrifughe è stato necessario preventivamente dimensionare le tubazioni.

Le proprietà chimico-fisiche come viscosità e densità di composti e miscele sono state reperite sul software Aspen Plus. Si è impostata una velocità di 2 m/s per i liquidi e di 20 m/s per i gas nei tubi.

Una volta scelto il diametro delle tubazioni è stato possibile eseguire una valutazione circa le perdite di carico lungo le linee.

Facendo un'approssimativa planimetria dell'impianto sono state calcolate le perdite di carico distribuite lungo le linee e le perdite di carico dovute alla differenza di quota tra varie apparecchiature.

Le perdite di carico concentrate invece tengono conto tutte di uno stesso fattore cautelativo (diametro equivalente pari a 100), che tiene conto della presenza di biforcazioni dei tubi, curve a gomito, ecc.

Con le informazioni ricavate precedentemente, unite alle perdite di carico all'interno delle apparecchiature è stato possibile calcolare la potenza necessaria alle pompe e la prevalenza così da poter essere scelte da catalogo.

Viene inoltre fatta la verifica dell'NPSH per non incorrere in fenomeni di cavitazione.

## 6.4 Descrizione del sistema di controllo

- Il solido entrante in M-101 è controllato tramite un controllore gravimetrico in cascata con un controllore di velocità che agisce sul numero di giri dello screw feeder XF-101
- Il livello in M-101 è controllato agendo sulla portata in uscita
- Il solido in ingresso a MI-101 è controllato con un controllore gravimetrico in cascata (vedi prima voce)
- I motori di EX-101, della filtropressa e dello screw conveyor dell'apparato TURBEX sono controllati agendo sul numero di giri del motore
- Il controllo di livello in D-102 è implementato agendo sul numero di giri della pompa di ricircolo G-103
- I livelli di tutti i serbatoi, se non diversamente specificato, sono controllati agendo sulla portata in uscita
- La temperatura dell'estratto uscente da HE-102 (*corrente 23*) è controllata manipolando la portata di *chilled water*
- La quantità di coagulante in ingresso a MX-101 viene fatta variare con un controllore di rapporto che misura la portata di estratto (*corrente 23*) e agisce di conseguenza sul numero di giri del motore della *rotary valve* RO-101
- La temperatura del solvente in uscita HE-101 (*corrente 19*) viene controllata agendo direttamente sulla portata di LPS
- La rigenerazione delle membrane è garantita da valvole temporizzate, che agiscono in base ai tempi di lavaggio delle membrane in rigenerazione
- Nei serbatoi in cui avviene la miscelazione delle soluzioni di rigenerazione per resine a scambio ionico e membrane (D-113/114/115/116/117/118/119/120), la quantità di acqua in ingresso al serbatoio viene manipolata in rapporto controllando la quantità di soluzione concentrata in ingresso
- Nelle resine a scambio ionico e nelle colonne di adsorbimento (IE-101/102/103/104 e SMB-101/102/103/104/105/106) il passaggio da una colonna all'altra viene garantito da valvole temporizzate
- La quantità di etanolo in ingresso alle colonne di adsorbimento (*corrente 47*) viene garantita tramite un controllo di portata

- La temperatura all'interno del cristallizzatore CR-101 viene controllata agendo in cascata sulla portata di LPS che scorre nella camicia
- La corrente di *cooling water* entrante in C-101 (*corrente 101*) è in controllo di portata
- I livelli negli evaporatori (EV-101/102/103 e anche EV-104/105/106) sono controllati agendo sul motore della pompa di estrazione del liquido
- La pressione negli evaporatori (EV-101/102/103 e anche EV-104/105/106) è controllata agendo sulla portata di *cooling water* all'ingresso di C-102
- Il vapore a bassa pressione entrante nel terzo evaporatore (EV-101/102/103 e anche EV-104/105/106) è in controllo di portata
- La temperatura nel *drum dryer* (DD-101 e DD-102) viene controllata agendo, in cascata, sulla portata di LPS
- Non potendo controllare la temperatura in uscita da HE-104 (integrazione energetica), un indicatore di temperatura è posto sulla *corrente 48*
- La pressione nei *drum dryer* DD-101 e DD-102 viene controllata agendo sulla portata di *cooling water* all'ingresso, rispettivamente, di C-103 e C-108
- La velocità delle *rotary valve* è controllata agendo sul motore delle stesse per garantire una determinata portata
- Le correnti di acqua demineralizzata (*correnti 57 e 94*) in ingresso ai lavatori W-101 e W-102 sono in controllo di portata
- La pressione in colonna (DC-101) viene controllata agendo sulla portata di *cooling water* all'ingresso di C-104
- La temperatura in colonna (DC-101) viene controllata agendo sulla portata della corrente di riflusso (*corrente 144*)
- Il livello al ribollitore HE-106 viene controllato agendo sulla portata della *corrente 147*
- La *cooling water* entrante in C-106 viene manipolata in cascata controllando la portata di vapore uscente dalle colonne di adsorbimento PSC-101/102 (*corrente 151*)
- Il livello di vuoto nelle colonne di adsorbimento (PSC-101/102) viene garantito agendo sul motore della pompa da vuoto del serbatoio delle condense
- La *cooling water* entrante in C-105 è in controllo di portata

# Capitolo 7

## 7 Caratteristiche dei prodotti finali e valutazione economica preliminare (CAPEX e OPEX)

Al termine del processo i prodotti finali contengono ancora una percentuale d'acqua non compatibile con gli standard commerciali (umidità finale deve essere < 6% in peso), e vengono quindi essiccati in un forno batch.

I cristalli di Rebaudioside A sono edulcoranti ad elevata purezza (> 95 %), con un valore commerciale che si aggira intorno agli 80 eur/kg, e la produzione annuale è di circa 100 ton/y. I cristalli di Stevioside invece sono edulcoranti ad elevato contenuto di Stevioside (> 80 %), con una percentuale di Rebaudioside A (15 % circa), e vari glicosidi steviolici minori (Rebaudioside M, Dulcoside, ecc.) che non hanno cristallizzato durante il processo evaporativo che avviene in **CR-101**. Il valore commerciale di questo prodotto è di circa 16 eur/kg, con una produzione annuale di circa 330 ton/y.

La definizione di tutte le parti del processo e delle apparecchiature che servono allo scopo ha permesso di poter avere una panoramica più definita dell'impianto in modo da eseguire una valutazione preliminare delle spese operative necessarie.

La prima valutazione economica della quale si è tenuto conto è l'OPEX, giungendo alla tabella 7.1.

<b>Direct costs</b>	<b>e/y</b>	<b>eur/(kg_prodotto)</b>
Raw materials	1375000	3,2
Operating labor	800000	1,8
Supervisory and clerical labor	160000	0,4
Utilities:		
Steam	678000	1,6
Electrical power	293000	0,7
Cooling water	83000	0,2
Chilled water	77000	0,2
Solvents	99000	0,2
Regeneration solutions	1882000	4,3
Coagulant	663000	1,5
Maintenance and repairs	162000	0,4
Operating supplies	24000	0,1
Laboratory charges	80000	0,2
Patents and royalties	128000	0,3
<b>Total, ADME</b>	<b>6504000</b>	<b>14,9</b>
<b>Indirect costs</b>		
Overhead	729000	1,7
Local taxes	249000	0,6

Insurance	70000	0,2
<b>Total, AIME</b>	<b>1048000</b>	<b>2,4</b>
<b>Total manufacturing expense</b>	<b>7552000</b>	<b>17,4</b>
<b>General expense</b>		
Administrative cost	182000	0,4
Distribution and selling	378000	0,9
Research and development	113000	0,3
Depreciation	621000	1,4
<b>TOTAL EXPENSE, ATE</b>	<b>8846000</b>	<b>20,3</b>

Tabella 7.1 Stima delle spese OPEX

Le circolazioni e i consumi specifici delle varie utilities d'impianto e dei solventi/*chemicals* valutati in questa fase, e che sono stati utilizzati per la definizione dell'OPEX sono visionabili in tabella 7.2 e 7.3.

Utility	unit
Cooling water (m <sup>3</sup> /h)	154,1
LPS (kg/h)	2702,8
Water solvent (m <sup>3</sup> /h)	0,09
Ethanol (kg/h)	1,0
HCl 6 % w/w (m <sup>3</sup> /h)	2,2
NaOH 6 % w/w (m <sup>3</sup> /h)	2,4
Chilled water (m <sup>3</sup> /h)	56,4
PAFC (kg/h)	40,2
Electrical energy (kW)	284

Tabella 7.2 Circolazioni impianto

Utility	unit
Cooling water (m <sup>3</sup> /kg prodotto)	2,921
LPS (kg/ kg prodotto)	51,2
Water solvent (m <sup>3</sup> / kg prodotto)	0,002
Ethanol (kg/ kg prodotto)	0,019
HCl 6 % w/w (m <sup>3</sup> / kg prodotto)	0,041
NaOH 6 % w/w (m <sup>3</sup> / kg prodotto)	0,046
Chilled water (m <sup>3</sup> / kg prodotto)	1,069
PAFC (kg/ kg prodotto)	0,761
Electrical energy (kW/kg di prodotto)	5,4

Tabella 7.3 Consumi specifici impianto

Per il calcolo delle spese CAPEX dell'impianto sono stati valutati i costi di ogni singola apparecchiatura tramite grafici presenti sul Guthrie, e attualizzandoli attraverso l'aggiornamento degli indici CEPCI.

La valutazione del "costo installato" prevede inoltre che venga tenuto in considerazione il materiale di costruzione (se differente da quello standard), le diverse condizioni operative (di pressione e temperatura) e un fattore di installazione (indici consultabili su []) che tiene conto di tutti i costi necessari per il montaggio, l'*interconnecting*, le porzioni di *utilities*, la strumentazione, ecc.

Partendo da queste valutazioni per ogni singola apparecchiatura dell'impianto e giungendo ad un costo complessivo, si procede, tramite delle considerazioni di tipo economico, alla valutazione del CAPEX, passando per il Costo di Installazione Totale (TIC) e l'Investimento Totale dell'Impianto (TPI), con un'accuratezza del +40%/-20%.

La stima del CAPEX è visionabile in tabella 7.4.

<b>COSTI DIRETTI</b>	<b>% di IC</b>	<b>Eur</b>
Installed cost (total)	100	5100000
Piping & insulation	31	1600000
Electrical facilities	10	510000
Buildings	29	1500000
Yard improvements	12	615000
Auxiliary facilities (OSBL)	0	
<b>totale TIC</b>	<b>182</b>	<b>9325000</b>

<b>COSTI INDIRETTI</b>	<b>% di TIC</b>	
Engineering	13	1210000
Construction	10	930000
Legal & Contractors Fees	7	650000
Project continjency	4	380000
<b>Totale</b>	<b>34</b>	<b>3160000</b>

<b>TPI</b>		<b>12500000</b>
	<b>% di TPI</b>	
<b>Working capital</b>	<b>15</b>	<b>1900000</b>
<b>CAPEX</b>		<b>14400000</b>

Tabella 7.4 Stima delle spese CAPEX

# Capitolo 8

## Conclusioni

Il focus di questo lavoro di tesi è stato l'analisi dei dati provenienti dalla campagna sperimentale svolta dall'Ingegnere Giuliano Cavaglia in due diverse provincie del Piemonte e la successiva implementazione di tali dati per lo sviluppo di un processo innovativo atto alla produzione di edulcoranti naturali ipocalorici.

I risultati ottenuti nel lavoro di tesi *Experimental characterization of a novel, multistage, countercurrent, cavitation solid-liquid extractor and its applicability to agro-food industrial waste valorization* [44] hanno inoltre permesso di poter estendere le evidenze sperimentali della campagna descritta nel Capitolo 4 al caso dell'estrattore solido-liquido TURBEX.

La scelta del TURBEX a 3 stadi fisici rotore-statore permette di ottenere risultati estrattivi decisamente superiori alla media, performando come 14/15 stadi di equilibrio teorici (nel caso del taglio tisana).

Applicando questa tecnologia al processo studiato in questo lavoro di tesi possiamo concludere che l'utilizzo di questa apparecchiatura innovativa porta benefici sostanziali all'intero impianto in termini di:

- Rese estrattive: il TURBEX permette di ottenere rese superiori al 95 % per entrambi i composti di interesse (Stevioside e Rebaudioside A) tramite un'unica apparecchiatura, constatando dai dati sperimentali che per ottenere delle rese di estrazione paragonabili sarebbero necessari almeno 3 stadi di estrazione in corrente di vapore (con rese di poco superiori al 90 %), o 14/15 stadi di equilibrio solido-liquido.
- Quantità di solvente: l'analisi dei dati sperimentali tramite la risoluzione dei bilanci di massa del TURBEX ha inoltre permesso di evidenziare un sostanziale risparmio in termini di solvente utilizzato, rispetto alle tecniche tradizionali.
- Estrazione in controcorrente: molti estrattori cavitazionali attualmente in commercio prevedono la preventiva miscelazione del solvente e il successivo invio all'estrattore, mentre nel TURBEX l'alimentazione di matrice solida e solvente avviene separatamente e l'estrazione è in controcorrente, garantendo una forza spingente costante durante tutto il processo

Partendo da queste considerazioni è stato possibile sviluppare la seconda parte dell'impianto per la produzione dei due edulcoranti separati (Stevioside e Rebaudioside A).

In questa fase del processo i dati di letteratura scientifica hanno svolto un ruolo fondamentale fornendo il *benchmark* su cui poi sono state fatte le considerazioni e i calcoli che hanno portato alla definizione delle singole operazioni.

L'ottimizzazione del processo e la riduzione dei consumi è stato l'oggetto di studio per ogni operazione scelta durante la progettazione.

In particolare, la cristallizzazione evaporativa, previa solubilizzazione dei glicosidi in etanolo, permette di ottenere la Rebaudioside A con elevati gradi di purezza (> 95 %), e alte produttività. La scelta del cristallizzatore continuo (COBC, Nitech ®) permette inoltre di tenere sotto controllo in maniera più accurata la granulometria del prodotto finale, cosa che non avviene nelle principali tecniche di cristallizzazione evaporativa (i.e. evaporatori a circolazione forzata in serie).

La stessa solubilizzazione dei composti in etanolo è stata sviluppata attraverso un processo di adsorbimento, preferito all'evaporazione del solvente (acqua) risparmiando notevoli quantità di vapore a bassa pressione.

La quasi totalità dell'etanolo è recuperata tramite sezioni di recupero *ad hoc*, garantendo un ricircolo continuo all'interno del processo.

In particolare, la sezione descritta a pagina 68 nel paragrafo 6.2.9 (distillazione e adsorbimento del distillato vapore) permette di recuperare circa 41 ton/y di etanolo.

L'impianto sviluppato è in grado di processare 6300 ton/y di foglie di Stevia Rebaudiana, garantendo una produttività annua di circa 100 ton/y di Rebaudioside A (dal valore commerciale di 80 eur/kg) e 330 ton/y di edulcorante ad alto contenuto di Stevioside (dal valore commerciale di circa 16 eur/kg).

# Capitolo 9

## Bibliografia

- [1]. J. Barba F.; Putnik P.; Kovacevic D.B. (2020) *Agri-food Industry Strategies for Healthy Diets and Sustainability*, Elsevier
- [2]. WHO, *WHO calls on countries to reduce sugar intake among adults and children*, (2015), (<https://www.who.int/news/item/04-03-2015-who-calls-on-countries-to-reduce-sugars-intake-among-adults-and-children>)
- [3]. Ohta M.; Sasa S.; Inoue A.; Tamai T.; Fujita I.; Morita K.; Matsuura F.; *Characterization of Novel Steviol Glycosides from Leaves of Stevia Rebaudiana Morita* (2010) Japanese society of Applied Glycoscience, pp-199-209
- [4]. Marcinek K.; Krejpcio Z.; *Stevia Rebaudiana Bertoni, Chemical Composition and Functional Properties* (2015), Acta Sci. Pol. Technol. Aliment., pp 145-152
- [5]. Abou-Arab A.E.; Abou Arab A.A.; Abu Salem M.F.; *Physico-chemical Assessment of Natural Sweeteners Produced from Stevia Rebaudiana Bertoni Plant*, (2010), African Journal of Food Science Vol 4(5), pp 269-281
- [6]. Anastas P.T.; Warner J.C.; *Green Chemistry, Theory And Practice*, (2000), Oxford University Press
- [7]. Anastas, P.T., and Zimmerman, J.B., "Design through the Twelve Principles of Green Engineering", Env. Sci. and Tech., (2003)
- [8]. ADM, (<https://www.adm.com/products-services/food/sweetening-solutions>)
- [9]. Tate&Lyle, TASTEVA Specification Sheet, 300000000714
- [10]. Cargill, Truvia Leaf extract, (<https://www.cargill.com/food-bev/na/truvia>)
- [11]. Tokiwa Phytochemicals, (<https://www.tokiwapl.co.jp/en/manufacturing/>)
- [12]. Afandi A.; Sarijan S.; Kumar Shaha R.; *Optimizazion of Rebaudioside A extraction from Stevia Rebaudiana (Bertoni) and quantification by high performance liquid chromatography analysis*, (2013), Journal of Tropical Resources and Sustainable Science, Vol.1 (1), pp 62-70
- [13]. Jaitak V.; Bandna; Singh B.; Kaul V.K.; *An Efficient Microwave Assisted Extraction Process for Stevioside and Rebaudioside A from Stevia Rebaudiana (Bertoni)*, (2009), Wiley Interscience,

- [14]. Rao A.B.; Reddy G.R.; Ernala P.; Sridhar S.; Ravikumar Y.V.L.; *An Improved Process of Isolation, Purification of Steviosides from Stevia Rebaudiana Bertoni Leaves and its Biological Activity*, (2012), International Journal of Food Science and Technology,
- [15]. Nemeth A.; Janosi Sz.; *Extraction of Steviol Glycosides from Stevia Rebaudiana by Pressurized Hot Water Extraction*, (2018), Acta Alimentaria, Vol 48 (2), pp 241-252
- [16]. Liu J.; Li J.; Tang J.; *Ultrasonic Assisted Extraction of Total Carbohydrates from Stevia Rebaudiana and identification of extracts*, (2010), Food and Bioproducts Processing, Vol 88, pp 215-221.
- [17]. Milani G; Vian M.; Cavalluzzi M.M.; Franchini C.; Corbo F.; Lentini G.; Chemat F.; *Ultrasound and Deep Eutectic Solvents: An efficient combination to Tune the Mechanism of Steviol Glycosides Extraction*, (2020), Ultrasonic-Sonochemistry 69, 105255
- [18]. Rouhani M.; *Modelling and Optimization of Ultrasound-Assisted Green Extraction and Rapid HPTLC Analysis of Stevioside from Stevia Rebaudiana*, (2019), Industrial Crops & Products, Vol 132, pp 226-235
- [19]. Ercucuk A.; Akgun I.H.; Yesil-Celiktas O.; *Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Glycosides from Stevia Rebaudiana Leaves: Identification and Optimization*, (2009), Journal of Supercritical Fluids, Vol 51, pp 26-35
- [20]. Reis M.H.M.; Da Silva F.V.; Andrade C.M.G.; Rezende S.L.; Wolf Maciel M.R.; Bergamasco R.; *Clarification and Purification of Aqueous Stevia Extract using Membrane Separation Process*, (2009), Journal of Food Process Engineering
- [21]. Liu X.; Graham L.; Liu T. Cheng S.; Yu W.; *A Comparison of the Coagulation Performance of PACF and FeSO<sub>4</sub> for the Treatment of Leach Liquor from Stevia Processing*, (2021), Separation and Purification Technologies, Vol 255, 117680
- [22]. Ye F.; Yang R.; Hua X.; Zhao G.; *Adsorption characteristics of rebaudioside A and stevioside on cross-linked poly(styrene-co-divinylbenzene) microporous resins functionalized with chloromethyl, amino and phenylboronic acid groups*, (2014), Food Chemistry, Vol 159, pp 38-46
- [23]. Li J.; Chen Z.; Di D.; *Preparative separation and purification of Rebaudioside A from Stevia rebaudiana Bertoni crude extracts by mixed bed of macroporous adsorption resins*, (2012), Food Chemistry, Vol 132, pp 268-276
- [24]. Celaya L.S.; Kolb E.; Kolb N.; *Solubility of Stevioside and Rebaudioside A in water, ethanol and their binary mixtures*, (2016), International Journal of Food Studies, Vol 5, pp 158-166
- [25]. Jumpatong K.; Phutdhawong W.; Buddhasukh D.; *Dechlorophyllation by Electrocoagulation*, (2006), Molecules, Vol 11, pp 156-162

- [26]. Silva F.V.; Bergamasco R.; Andrade C.M.G., Pinheiro N.; Fernandes Machado N.R.C.; M. Reis M.H.; de Araujo A.A.; Rezende S.L.; *Purification Process of Stevioside Using Zeolites and Membranes*, (2007), International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol 5, Article A40
- [27]. Chhaya; Mondal S.; Majumdar G.C.; De S.; *Clarifications of stevia extract using cross flow ultrafiltration and concentration by nanofiltration*, (2012), Separation and Purification Technologies, Vol 89, pp 125-134
- [28]. Cavaglià G.; Secondo M.; Villa M.; Parolin J.; Cravotto G.; *Valorizzazione degli Scarti Vegetali della Filiera dell'Ulivo e della Vite. Una Proposta di Innovazione Radicale*, (2018), La chimica e l'industria, Anno II
- [29]. Torres M.D.; Kraan S.; Dominguez H.; *Sustainable seaweed technologies. Cultivation, Biorefinery and Applications*, (2020), Elsevier
- [30]. Chang Q.; *Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control*, (2016); Chapter 7, pp 79-136
- [31]. Dardel, ([http://dardel.info/IX/IX\\_Intro.html](http://dardel.info/IX/IX_Intro.html))
- [32]. Giulietti M.; Seckler M.M.; Derenzo S.; Ré M.I.; Cekinski E.; *Industrial Crystallization and Precipitation from Solutions: State of the Technique*, (2001), Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol 18, n° 4
- [33]. Machmudah S.; Wahyudiono; Kanda H.; Goto M.; *Water Extraction of Bioactive Compounds*, (2017), Chapter 3, pp 69-107
- [34]. Timothy J.M.; *High Powered Ultrasound in Physical and Chemical Processing*, (2003), ResearchGate
- [35]. Nitech®, COBC, (<https://www.nitecholutions.co.uk/market-sectors/cbd-crystallization/cbd-crystallization-process/#:~:text=A%20Nitech%C2%AE%20continuous%20oscillatory,the%20presence%20of%20orifice%20baffles>)
- [36]. GEA, DTB Crystallizers, (<https://www.gea.com/en/products/evaporators-crystallizers/crystallizers/turbulence-dtb-crystallizer.jsp>)
- [37]. Stevia dolcificante, [blog.erbecedario.it](http://blog.erbecedario.it)
- [38]. Demineralization Package RO, Mak Water, Product Overview DWRO, [makwater.com.au](http://makwater.com.au)
- [39]. Amberlite IR 120 Na, Industrial grade strong acid cation exchanger, Lenntech, [info@Lenntech.com](mailto:info@Lenntech.com)
- [40]. Amberlite IR 120 Na, Industrial grade strong base anion exchanger, Lenntech, [info@Lenntech.com](mailto:info@Lenntech.com)

- [41]. Andritz Gouda Contact Drum Dryer, <https://www.andritz.com/products-en/group/separation/contact-paddle-dryers/gouda-drum-dryer>
- [42]. Distillazione in corrente di vapore, <https://www.lavandadeisibillini.it/produrre-olio-essenziale-di-lavanda/distillazione-in-corrente-di-vapore-della-lavanda/>
- [43]. Shamsuddin N.A.M.; Suzana Y.; Ibrahim W.A.; Bokhari A.; *Oil Extraction from Calophyllum Inophyllum via Soxhlet Extraction Optimization using Response Surface Methodology (RSM)*, Conference paper, (2015), Control Conference (ASCC), 2015 10th Asian, Kota Kinabalu
- [44]. *Experimental characterization of a novel, multistage, countercurrent, cavitation solid-liquid extractor and its applicability to agro-food industrial waste valorization*, Mannalà A.; Relatori: Bensaid S., Cavaglià G., Monteverde Videla A.; (2020), Politecnico di Torino
- [45]. D.Q.Kern, *Process Heat Transfer*, (1983)

# Capitolo 10

## Lista delle figure

Figura 1.1 - Foglie di Stevia Rebaudiana

Figura 1.2: Composizione delle foglie di Stevia Rebaudiana, [4]

Figura 1.3: Struttura molecolare dei principali glicosidi steviolici, [3]

Figura 2.1: Prodotti commerciali derivanti dalla Stevia, ADM [8]

Figura 2.2: TASTEVA® *Specification sheet* [9]

Figura 2.3: Caratteristiche Truvia® *Stevia leaf extract*, Cargill [10]

Figura 2.4: Rese di estrazione di Rebaudioside A con vari solventi [12]

Figura 2.5: Rese estrattive Rebaudioside A e Stevioside con diverse tecniche di estrazione [13]

Figura 2.6 Rese estrattive, comparazione dei solventi [13]

Figura 2.7: Risultati articolo [15]

Figura 2.8: Formula resa di Chiarificazione [20]

Figura 2.9: Recupero Stevioside e Rebaudioside A in seguito a passaggio su membrane [20]

Figura 2.10: Concentrazione coagulante vs Potenziale Zeta [21]

Figura 2.11: Assorbanze prima e dopo coagulazione (PAFC e FeSO<sub>4</sub>) [21]

Figura 2.12: Analisi SEM *cake layer* dopo coagulazione [21]

Figura 2.13: Andamento del flusso di permeato [21]

Figura 2.14 Isoterme di Adsorbimento [22]

Figura 2.15 Risultati DAS per vari materiali adsorbenti [23]

Figura 2.16 Solubilità Stevioside e Rebaudioside A a volumi crescenti di EtOH [24]

Figura 3.1: Percorso del solvente nella matrice solida porosa

Figura 3.2: Estrattore Soxhlet

Figura 3.3: Estrazione in corrente di vapore

Figura 3.4: Variazione costante dielettrica acqua con P e T [33]

Figura 3.5: Formazione, crescita e implosione bolle di cavitazione [34]

Figura 3.6: Flussi di massa e calore in estrazione tradizionale e assistita da microonde [29]

Figura 3.7: Somma delle forze attrattive e repulsive agenti sulle particelle [30]

Figura 3.8: Variazione della curva del potenziale in funzione di k [30]

Figura 3.9 Curva del potenziale nella condizione di concentrazione critica [30]

Figura 3.10 Curve di solubilità e meccanismi di cristallizzazione [32]

Figura 4.1 Rotta estrattiva 1 Buronzo (bilanci di massa)

Figura 4.2 Rotta estrattiva 1 Buronzo (rese di estrazione)

Figura 4.3 Rotta estrattiva 2 Buronzo (bilanci di massa)

Figura 4.4 Rotta estrattiva 2 Buronzo (rese di estrazione)

Figura 4.5 Rotta estrattiva 3 Buronzo (bilanci di massa)

Figura 4.6 Rotta estrattiva 3 Buronzo (rese di estrazione)

Figura 4.7 Rotta estrattiva 1 Boves (bilanci di massa)

Figura 4.8 Rotta estrattiva 1 Boves (rese di estrazione)

Figura 4.9 Rotta estrattiva 2 Boves (bilanci di massa)

Figura 4.10 Rotta estrattiva 2 Boves (rese di estrazione)

Figura 4.11 Rotta estrattiva 3 Boves (bilanci di massa)

Figura 4.12 Rotta estrattiva 3 Boves (rese di estrazione)

Figura 4.13 Rotta estrattiva 4 Boves (bilanci di massa)

Figura 4.14 Rotta estrattiva 4 Boves (rese di estrazione)

Figura 4.15 Stadio teorico di estrazione solido liquido

Figura 4.16 Calcolo delle rese variando il rapporto L/S (Stevioside)

Figura 4.17 Calcolo delle rese variando il rapporto L/S (Rebaudioside A)

Figura 4.18 Calcolo delle rese variando il numero di stadi del sistema e il rapporto L/S (Stevioside)

Figura 4.19 Calcolo delle rese variando il numero di stadi del sistema e il rapporto L/S (Rebaudioside A)

Figura 4.20 Calcolo della differenza tra il costo annuale del venduto e le spese variabili al variare del rapporto L/S

Figura 5.1 Apparato dell'estrattore TURBEX

Figura 5.2 Rotore e statore di uno stadio cavitazionale

Figura 6.1 Schema apparato per la demineralizzazione dell'acqua

Figura 6.2 Isotherme di Adsorbimento (Rebaudioside A)

Figura 6.3 Isotherme di Adsorbimento (Stevioside)

Figura 6.4 Solubilità Stevioside e Rebaudioside A in acqua etanolo (30/70 v/v) e andamento cristallizzazione per evaporazione del solvente

Figura 6.5 Solubilità Stevioside e Rebaudioside A in etanolo e andamento cristallizzazione per evaporazione del solvente

Figura 6.6 Schema cristallizzatore Nitech®

Figura 6.7 Andamento del flusso di permeato in funzione del tempo

Figura 6.8 Risultati calcolo dello sporcamento delle membrane

Figura 6.9 Condizioni di flusso rigenerante per resine cationiche []

Figura 6.10 Condizioni di flusso rigenerante per resine anioniche []

Figura 6.11 Rappresentazione di una sezione del cristallizzatore continuo Nitech®

Figura 6.12 Rappresentazione Essiccatore a tamburi rotanti (tipologia: doppio)

Figura 6.13 Schema Aspen Plus per il calcolo delle condizioni operative colonna e ricircolo

# Capitolo 11

## Lista delle tabelle

Tabella 1.1. Struttura molecolare di Stevioside e Rebaudioside A [3]

Tabella 1.2 Composizione delle foglie di Stevia Rebaudiana [4]

Tabella 2.1: Sunto di letteratura scientifica (metodi estrattivi e condizioni operative)

Tabella 2.2: Sunto di letteratura scientifica (quantità estratte e tecniche utilizzate)

Tabella 4.1 Costanti di equilibrio e rapporto di imbibizione

Tabella 4.2 Risultati del modello matematico per la simulazione del TURBEX (Stevioside)

Tabella 4.3 Risultati del modello matematico per la simulazione del TURBEX (RebaudiosideA)

Tabella 6.1 Caratteristiche dell'impianto

Tabella 6.2 Composizione foglie di Stevia (dopo essiccamento)

Tabella 6.3 Composizione dei minerali della Stevia

Tabella 7.1 Stima delle spese OPEX

Tabella 7.2 Circolazioni impianto

Tabella 7.3 Consumi specifici impianto

Tabella 7.4 Stima delle spese CAPEX

# Capitolo 12

## Lista dei simboli

$V_R$ ; Contributo repulsivo tra le particelle colloidali (J)

$V_A$ ; Contributo repulsivo tra le particelle colloidali (J)

$n_0$ ; Concentrazione numerica ( $1/m^3$ )

$K_b$ ; Costante di Boltzmann (J/K)

T; Temperatura (K)

$\gamma_0$  ; Tensione superficiale (N/m)

k; Forza ionica (M)

x; Distanza tra le particelle (m)

A; Costante di Hamaker (J)

D; Distanza tra le lastre (m)

# Capitolo 13

## Bibliografia Brevettuale

[Br.1]



US008937168B2

(12) **United States Patent**  
**Evans et al.**

(10) **Patent No.:** **US 8,937,168 B2**  
(45) **Date of Patent:** **Jan. 20, 2015**

(54) **METHOD OF PRODUCING PURIFIED REBAUDIOSIDE A COMPOSITIONS USING SOLVENT/ANTISOLVENT CRYSTALLIZATION**

(75) Inventors: **Jeffrey C. Evans**, St. Michael, MN (US); **John J. Hahn**, Maple Grove, MN (US); **Allan S. Myerson**, Chicago, IL (US); **Timothy Oolman**, Plymouth, MN (US); **Troy A. Rhonemus**, Plymouth, MN (US); **Kern M. Storo**, Burnsville, MN (US); **Christopher A. Tyler**, Minnetonka, MN (US)

(73) Assignee: **Cargill, Incorporated**, Wayzata, MN (US)

4,612,942	A	9/1986	Dobberstein et al.	
4,892,938	A	1/1990	Giovanetto	
5,112,610	A	5/1992	Kienle	
5,962,678	A *	10/1999	Payzant et al. ....	536/128
5,972,120	A	10/1999	Kutowy et al.	
2003/0138538	A1	7/2003	Kitazume et al.	
2006/0083838	A1 *	4/2006	Jackson et al. ....	426/548
2006/0134292	A1	6/2006	Abelyan et al.	
2006/0142555	A1	6/2006	Jonnala et al.	
2007/0082103	A1	4/2007	Magomet et al.	
2007/0292582	A1	12/2007	Prakash et al.	

[Br.2]



US005972120A

**United States Patent** [19]  
**Kutowy et al.**

[11] **Patent Number:** **5,972,120**  
[45] **Date of Patent:** **Oct. 26, 1999**

[54] **EXTRACTION OF SWEET COMPOUNDS FROM STEVIA REBAUDIANA BERTONI**

[75] Inventors: **Oleh Kutowy**, North Gower; **Shi Qiu Zhang**, Nepean; **Ashwani Kumar**, Orleans, all of Canada

[73] Assignee: **National Research Council of Canada**, Ottawa, Canada

[21] Appl. No.: **09/116,925**

[22] Filed: **Jul. 17, 1998**

**Related U.S. Application Data**

[60] Provisional application No. 60/053,024, Jul. 19, 1997.  
[51] **Int. Cl.**<sup>6</sup> ..... **C07G 3/00**; A23C 1/22  
[52] **U.S. Cl.** ..... **127/43**; 127/34; 424/195.1; 536/18.1  
[58] **Field of Search** ..... 127/34, 43; 424/195.1; 536/18.1

[56] **References Cited**  
**PUBLICATIONS**

Derwent Acc No. 1976-47060X Stevioside purificn . . . , May 8, 1976.  
Derwent Acc No. 1997-403250 Extracting stevioside . . . , Nov. 19, 1997.  
Derwent Acc No. 1993-194885 Natural sugar substitute . . . , Jun. 23, 1993.

*Primary Examiner*—David Brunzman  
*Attorney, Agent, or Firm*—J. Wayne Anderson

[57] **ABSTRACT**

The invention disclosed relates to a process for the extraction of sweet compounds from *Stevia rebaudiana Bertoni*, by column extraction, followed by purification by filtration. The extraction is at temperatures in the range of 0 to 25° C. Preferably, a pre-treatment step of microfiltration is used to clarify the extract. Purification is by ultrafiltration followed by nanofiltration. The filtration conditions are controlled to optimize the recovery of the sweet compounds.

[Br.3]

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property  
Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
26 June 2014 (26.06.2014)

W I P O | P C T

(10) International Publication Number  
WO 2014/097319 AI

- (51) International Patent Classification:  
BOW 15/04 (2006.01) B01D 11/02 (2006.01)
- (21) International Application Number:  
PCT/IN20 13/000785
- (22) International Filing Date:  
23 December 2013 (23.12.2013)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
3338/MUM/2012 22 December 2012 (22.12.2012) IN
- (72) Inventor; and  
(71) Applicant : SEVAK, Niravkumar Prakashbhai [IN/IN];  
5, Viral Society, Nr Grid Lambhvel Road, Anand 388001 (IN).
- (72) Inventors: DOSHI, Dr. HIREN VINODBHAI; 12, "paras", Diwaxi Residency, Vinukaka Marg, Bakrol, Anand 388001 (IN). SHAH, Dattesh Dilipkumar; 8, Mahavir Park, Nr. patel Nagar Road, Dakor 388225 (IN). BHATT, Maunik Bharatbhai; 3, Shipa Society, Nani Ratnakar Mata Road, Kapadwanj 387620 (IN).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Continued on nextpage]

(54) Title: EXTRACTION METHOD FOR ORGANIC CERTIFIABLE STEVIOSIDES FROM ORGANIC STEVIA LEAVES

[Br.4]



US007923541B2

(12) United States Patent  
Yang et al.

(10) Patent No.: US 7,923,541 B2  
(45) Date of Patent: Apr. 12, 2011

- (54) HIGH-PURITY REBAUDIOSIDE A AND METHOD OF EXTRACTING SAME
- (75) Inventors: Mingfu Yang, Chengdu (CN); Jun Hua, Chengdu (CN); Ling Qin, Chengdu (CN)
- (73) Assignee: Chengdu Wagott Pharmaceutical Co., Ltd., Chengdu (CN)
- (\*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.
- (21) Appl. No.: 11/958,351
- (22) Filed: Dec. 17, 2007
- (65) Prior Publication Data  
US 2008/0300402 A1 Dec. 4, 2008
- Related U.S. Application Data
- (60) Provisional application No. 60/903,121, filed on Feb. 22, 2007, provisional application No. 60/903,122, filed on Feb. 22, 2007.
- (30) Foreign Application Priority Data  
Dec. 15, 2006 (CN) ..... 2006 1 0022507
- (51) Int. Cl.  
C07H 15/256 (2006.01)
- (52) U.S. Cl. .... 536/18.1; 536/128
- (58) Field of Classification Search ..... None  
See application file for complete search history.

CN 1132840 C 12/2003  
JP 7-143860 6/1995  
JP 2002-262822 9/2002

OTHER PUBLICATIONS

Hurtado-Benavides, A., Journal of Supercritical Fluids, Counter-current packed column supercritical CO<sub>2</sub> extraction of olive oil. Mass transfer evaluation, (2004), vol. 28, pp. 29-35.\*  
Ebringerova, A., Ultrasonics Sonochemistry, Ultrasonic extraction of plant materials-investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls, (2003), vol. 10, pp. 127-133.\*  
Kowalska, I., Desalination, Separation of anionic surfactants on ultrafiltration membranes, (2004), vol. 162, pp. 33-40.\*  
Koch Membrane Systems (KMS), Ultrafiltration-Filtration Overview: [http://web.archive.org/web/20061106072826/www.kochmembrane.com/sep\\_uf.html](http://web.archive.org/web/20061106072826/www.kochmembrane.com/sep_uf.html).  
Teich, L., Bioorganic and Medicinal Chemistry, Synthesis and biological evaluation of new derivatives of emodin, (2004), vol. 12, pp. 5961-5971.\*  
Colorado University (Boulder), Organic Chemistry Undergraduate Courses, Lab Techniques: <http://web.archive.org/web/20060908105657/orgchem.colorado.edu/hndbksupport/colchrom/colchrom.html>.  
Massachusetts Institute of Technology (MIT), Flash Column Chromatography Guide: [http://ocw.mit.edu/NR/rdonlyres/Chemistry/5-301/January-IAP-2004/768356CA-FD2C-4CB7-B87A-27D12504BB8/0/8\\_9\\_flash\\_column.pdf](http://ocw.mit.edu/NR/rdonlyres/Chemistry/5-301/January-IAP-2004/768356CA-FD2C-4CB7-B87A-27D12504BB8/0/8_9_flash_column.pdf).  
Rohm and Haas Ion Exchange Resins, Industrial Process; Brine Softening: [http://web.archive.org/web/20061105062308/www.amberlyst.com/brine\\_softening.htm](http://web.archive.org/web/20061105062308/www.amberlyst.com/brine_softening.htm).  
Byers, John A., Solvent Polarity and Miscibility, also available at <http://www.chemical-ecology.net/java/solvents.htm>; or [www.phenomenex.com](http://www.phenomenex.com); published 2003; last viewed Mar. 10, 2010.\*  
Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 63rd Meeting, Geneva, Italy, Jun. 8-17, 2004 (5 pages).  
Koyama, E., et al., "In vitro metabolism of the glycosidic sweeteners, stevia mixture and enzymatically modified stevia in human intestinal microflora", Food and Chemical Toxicology, 41, (2005) pp. 359-374.

\* cited by examiner

[Br.5]



(12) **United States Patent**  
**Prakash et al.**

(10) **Patent No.:** **US 8,791,253 B2**  
(45) **Date of Patent:** **\*Jul. 29, 2014**

- (54) **REBAUDIOSIDE A COMPOSITION AND METHOD FOR PURIFYING REBAUDIOSIDE A**  
5,972,120 A 10/1999 Kutowy et al.  
6,255,557 B1 7/2001 Brandle  
6,331,646 B1 12/2001 Schroeder et al.  
6,423,864 B1 7/2002 Prakash et al.  
6,784,309 B2 8/2004 Prakash et al.  
(75) Inventors: **Indra Prakash**, Alpharetta, GA (US);  
**Grant E. DuBois**, Roswell, GA (US);  
**George A. King**, Atlanta, GA (US);  
**Mani Upreti**, Dunwoody, GA (US)  
6,809,198 B2 10/2004 El Kabanni et al.  
6,998,480 B2 2/2006 Catani et al.  
7,049,435 B2 5/2006 Catani et al.  
2002/0065245 A1 5/2002 Brouwers  
2003/0138538 A1 7/2003 Kitazume et al.  
2004/0030124 A1 2/2004 Catani et al.  
(73) Assignee: **The Coca-Cola Company**, Atlanta, GA (US)  
2005/0010040 A1 1/2005 Gourdin et al.  
2006/0083838 A1 4/2006 Jackson et al.  
2006/0134292 A1 6/2006 Abslyan et al.  
(\* ) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.  
2006/0142555 A1 6/2006 Jonnala et al.  
2007/0082102 A1 4/2007 Magomet et al.  
2007/0082103 A1 4/2007 Magomet et al.  
2007/0116800 A1 5/2007 Prakash et al.  
2007/0116819 A1 5/2007 Prakash et al.  
2007/0116820 A1 5/2007 Prakash et al.  
2007/0116821 A1 5/2007 Prakash et al.  
2007/0116822 A1 5/2007 Prakash et al.  
2007/0116823 A1 5/2007 Prakash et al.  
2007/0116824 A1 5/2007 Prakash et al.  
(21) Appl. No.: **11/751,627**  
(22) Filed: **May 21, 2007**  
2007/0116825 A1 5/2007 Prakash et al.  
2007/0116826 A1 5/2007 Prakash et al.

(65) **Prior Publication Data**  
US 2007/0292582 A1 Dec. 20, 2007

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

CA 2278083 1/2001  
EP 1407679 4/2004

(Continued)

**Related U.S. Application Data**

- (60) Provisional application No. 60/889,318, filed on Feb. 12, 2007, provisional application No. 60/805,216, filed on Jun. 19, 2006.

**OTHER PUBLICATIONS**

- (51) **Int. Cl.**  
*C07H 1/06* (2006.01)  
*C07H 1/08* (2006.01)  
*A23L 1/236* (2006.01)
- (52) **U.S. Cl.**  
USPC ..... **536/128; 426/548**
- (58) **Field of Classification Search**  
CPC ..... C07H 1/08; A23L 1/236  
USPC ..... 536/128; 426/548  
See application file for complete search history.

Kolái, P. Shen, J.-W., Tsuboi, A., Ishikawa, T. (2002) Solvent selection for pharmaceuticals. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 194-197, p. 771-782.\*  
 "2,2-Recrystallization" [online]. [retrieved Dec. 10, 2009]. Published on the internet Sep. 12, 2003. Retrieved from the internet <http://siggy.chem.ucla.edu/VOH/136/Recrystallization.pdf>.\*  
 Nass, K.K. (1994) Rational Solvent Selection for Cooling Crystallizations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, p. 1580-1584.\*  
 Kojima, S. (1997) ICH Guideline for Residual Solvents (Q3C) in Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals, Brussels, Belgium, Jul. 16-18, 1997. Retrieved from the internet [Apr. 2, 2010] from <http://www.nihgs.go.jp/drug/ich\_q3c\_step4/q3cdrf\_9.html#6>.\*

[Br.6]

**(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)**

**(19) World Intellectual Property Organization**  
International Bureau



**(10) International Publication Number**  
**WO 2018/146647 A1**

**(43) International Publication Date**  
**16 August 2018 (16.08.2018)**

- (51) **International Patent Classification:**  
*B01J 19/00* (2006.01) *B01J 8/00* (2006.01)  
*B01J 19/24* (2006.01)
- (21) **International Application Number:** PCT/IB20 18/050850
- (22) **International Filing Date:** 12 February 2018 (12.02.2018)
- (25) **Filing Language:** Italian
- (26) **Publication Language:** English
- (30) **Priority Data:** 102017000015 144 10 February 2017 (10.02.2017) IT
- (71) **Applicant:** **BOB SERVICE** Sri [IT/IT]; Via Ippolito Nievo, N.25, 10153 Torino (IT).
- (72) **Inventor:** **CAVAGLIA', Giuliano**; Via San Marco N. 1, 10020 Pessione Fraz. Di Chieri (TO) (IT).
- (74) **Agent:** **ROBBA, Pierpaolo**; Interpatent Sri, Via Caboto, 35, 10129 Torino (IT).
- (81) **Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

# Capitolo 14

## Equipment List

Name-tag	Apparecchiatura
B-101	Ventilatore
C-101	Condensatore a fascio tubiero
C-102	Condensatore a fascio tubiero
C-103	Condensatore a fascio tubiero
C-104	Condensatore della colonna di distillazione
C-105	Condensatore a fascio tubiero
C-106	Condensatore a fascio tubiero
C-107	Condensatore a fascio tubiero
C-108	Condensatore a fascio tubiero
CE-101	Sedimentatore centrifugo
CL-101	Chiarificatore rettangolare
CR-101	<i>Continuous Oscillated Baffled Crystallizer</i>
D-101	Serbatoio orizzontale
D-102	Serbatoio verticale
D-103	Serbatoio verticale
D-104	Serbatoio verticale
D-105	Serbatoio verticale
D-106	Serbatoio verticale
D-107	Serbatoio orizzontale
D-108	Serbatoio verticale
D-109	Serbatoio verticale
D-110	Serbatoio verticale
D-111	Serbatoio verticale
D-112	Serbatoio verticale
D-113	Serbatoio verticale
D-114	Serbatoio verticale
D-115	Serbatoio verticale
D-116	Serbatoio verticale
D-117	Serbatoio verticale
D-118	Serbatoio verticale
D-119	Serbatoio verticale
D-120	Serbatoio verticale
D-121	Serbatoio verticale
D-122	Serbatoio verticale
D-123	Serbatoio verticale
D-124	Serbatoio verticale
D-125	Serbatoio verticale
D-126	Serbatoio verticale
D-127	Serbatoio verticale

<b>D-128</b>	Serbatoio verticale
<b>D-129</b>	Serbatoio verticale
<b>D-130</b>	Serbatoio verticale
<b>D-131</b>	Serbatoio verticale
<b>D-132</b>	Serbatoio verticale
<b>DC-101</b>	Colonna di distillazione
<b>DD-101</b>	Essiccatore a tamburo rotante
<b>DD-102</b>	Essiccatore a tamburo rotante
<b>EV-101</b>	Evaporatore a multiplo effetto
<b>EV-102</b>	Evaporatore a multiplo effetto
<b>EV-103</b>	Evaporatore a multiplo effetto
<b>EV-104</b>	Evaporatore a multiplo effetto
<b>EV-105</b>	Evaporatore a multiplo effetto
<b>EV-106</b>	Evaporatore a multiplo effetto
<b>EX-101</b>	Estrattore TURBEX
<b>F-101</b>	Camera di flocculazione
<b>G-101</b>	Pompa centrifuga
<b>G-102</b>	Pompa centrifuga
<b>G-103</b>	Pompa <i>Progressing Cavity</i>
<b>G-104</b>	Pompa centrifuga
<b>G-105</b>	Pompa centrifuga
<b>G-106</b>	Pompa centrifuga
<b>G-107</b>	Pompa centrifuga
<b>G-108</b>	Pompa centrifuga
<b>G-109</b>	Pompa centrifuga
<b>G-110</b>	Pompa centrifuga
<b>G-111</b>	Pompa centrifuga
<b>G-112</b>	Pompa centrifuga
<b>G-113</b>	Pompa centrifuga
<b>G-114</b>	Pompa volumetrica
<b>G-115</b>	Pompa centrifuga
<b>G-116</b>	Pompa centrifuga
<b>G-117</b>	Pompa centrifuga
<b>G-118</b>	Pompa centrifuga
<b>G-119</b>	Pompa centrifuga
<b>G-120</b>	Pompa centrifuga
<b>G-121</b>	Pompa centrifuga
<b>G-122</b>	Pompa centrifuga
<b>G-123</b>	Pompa centrifuga
<b>G-124</b>	Pompa centrifuga
<b>G-125</b>	Pompa centrifuga
<b>G-126</b>	Pompa centrifuga
<b>G-127</b>	Pompa centrifuga
<b>G-128</b>	Pompa centrifuga
<b>G-129</b>	Pompa volumetrica
<b>G-130</b>	Pompa centrifuga
<b>G-131</b>	Pompa centrifuga
<b>G-132</b>	Pompa centrifuga
<b>G-133</b>	Pompa centrifuga
<b>G-134</b>	Pompa centrifuga

<b>G-135</b>	Pompa centrifuga
<b>G-136</b>	Pompa centrifuga
<b>G-137</b>	Pompa centrifuga
<b>G-138</b>	Pompa centrifuga
<b>G-139</b>	Pompa centrifuga
<b>G-140</b>	Pompa centrifuga
<b>G-141</b>	Pompa centrifuga
<b>G-142</b>	Pompa centrifuga
<b>G-144</b>	Pompa centrifuga
<b>G-145</b>	Pompa centrifuga
<b>G-146</b>	Pompa centrifuga
<b>G-147</b>	Pompa centrifuga
<b>G-148</b>	Pompa centrifuga
<b>G-149</b>	Pompa centrifuga
<b>GR-101</b>	<i>Grinder</i>
<b>HE-101</b>	Scambiatore a fascio tubiero
<b>HE-102</b>	Scambiatore a fascio tubiero
<b>HE-104</b>	Scambiatore a fascio tubiero per il recupero energetico
<b>HE-105</b>	Scambiatore a fascio tubiero per il recupero energetico
<b>HE-106</b>	Ribollitore della colonna di distillazione
<b>IE-101/102</b>	Colonne a scambio ionico
<b>IE-103/104</b>	Colonne a scambio ionico
<b>ME-101</b>	Membrane di ultrafiltrazione
<b>ME-102</b>	Membrane di ultrafiltrazione
<b>MI-101</b>	Forno a microonde
<b>MO-101/102/103</b>	<i>Moisturizer</i>
<b>MX-101</b>	Miscelatore in linea
<b>PK-101</b>	<i>Package</i> per la demineralizzazione dell'acqua
<b>PK-102</b>	<i>Package</i> per la demineralizzazione dell'acqua
<b>PK-103</b>	<i>Package</i> per produzione di <i>chilled water</i>
<b>PSC-101/102</b>	Colonne PSA ( <i>Pressure Swing Adsorption</i> )
<b>RV-101</b>	Valvola rotativa
<b>RV-102</b>	Valvola rotativa
<b>RV-103</b>	Valvola rotativa
<b>RV-104</b>	Valvola rotativa
<b>RV-105</b>	Valvola rotativa
<b>RV-106/107</b>	Valvola rotativa
<b>RV-108/109</b>	Valvola rotativa
<b>RV-110</b>	Valvola rotativa
<b>RV-111/112</b>	Valvola rotativa
<b>S-101</b>	<i>Silo Dripper</i>
<b>S-102/103</b>	Silo
<b>S-104/105</b>	Silo
<b>S-106/107</b>	Silo
<b>SF-101</b>	Filtro di sicurezza
<b>SH-101</b>	Surriscaldatore elettrico
<b>SHE-101</b>	Scambiatore di calore per solidi
<b>SMB-101</b>	Colonne di adsorbimento SMB ( <i>Simulated moving bed</i> )
<b>SMB-102</b>	Colonne di adsorbimento SMB ( <i>Simulated moving bed</i> )
<b>SMB-103</b>	Colonne di adsorbimento SMB ( <i>Simulated moving bed</i> )

<b>SMB-104</b>	Colonne di adsorbimento SMB ( <i>Simulated moving bed</i> )
<b>SMB-105</b>	Colonne di adsorbimento SMB ( <i>Simulated moving bed</i> )
<b>SMB-106</b>	Colonne di adsorbimento SMB ( <i>Simulated moving bed</i> )
<b>W-101</b>	Lavatore controcorrente per solidi
<b>W-102</b>	Lavatore controcorrente per solidi
<b>XF-101</b>	Alimentatore a coclea
<b>XF-102</b>	Alimentatore a coclea
<b>XF-103</b>	Alimentatore a coclea
<b>XF-104</b>	Alimentatore a coclea

# Capitolo 15

## Stream Table

N° CORRENTE	Totale (kg/h)	Acqua (kg/h)	Etanolo (kg/h)	Proteine (kg/h)	Grassi (kg/h)	Fibre crude (kg/h)	Minerali (kg/h)	Carboidrati (kg/h)	Stevioside (kg/h)	Rebaudioside A (kg/h)	HCl (kg/h)	NaOH (kg/h)	NaClO (kg/h)	PAFC (kg/h)	P[bar]	T[°C]	SF
1	766,9	76,7	0,0	78,8	25,7	107,1	51,1	427,5	34,4	18,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
2	766,9	76,7	0,0	78,8	25,7	107,1	51,1	427,5	34,4	18,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
3	766,9	76,7	0,0	78,8	25,7	107,1	51,1	427,5	34,4	18,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
4	766,9	76,7	0,0	78,8	25,7	107,1	51,1	427,5	34,4	18,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
5	3451,2	2761,0	0,0	78,8	25,7	107,1	51,1	427,5	34,4	18,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L/S
6	3451,2	2761,0	0,0	78,8	25,7	107,1	51,1	427,5	34,4	18,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L/S
7	2277,8	2277,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
8	2277,8	2277,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
9	1173,4	483,2	0,0	78,8	25,7	107,1	51,1	427,5	34,4	18,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
10	1173,4	483,2	0,0	78,8	25,7	107,1	51,1	427,5	34,4	18,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	95,0	S
11	8033,1	7513,2	0,0	78,8	0,0	0,0	51,1	337,2	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	95,0	L
14	223,2	223,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	95,0	L
15	223,2	223,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	95,0	L
16	223,2	223,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	95,0	L
17	6963,1	6963,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
18	6963,1	6963,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
19	6963,1	6963,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	95,0	L
20	8033,1	7513,2	0,0	78,8	0,0	0,0	51,1	337,2	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	95,0	L
21	8033,1	7513,2	0,0	78,8	0,0	0,0	51,1	337,2	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	95,0	L
22	8033,1	7513,2	0,0	78,8	0,0	0,0	51,1	337,2	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	95,0	L
23	8033,1	7513,2	0,0	78,8	0,0	0,0	51,1	337,2	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
24	8073,2	7513,2	0,0	78,8	0,0	0,0	51,1	337,2	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	40,2	1,0	25,0	L
25	7186,3	7186,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	95,0	L
26	8073,2	7513,2	0,0	78,8	0,0	0,0	51,1	337,2	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	40,2	1,0	25,0	L
27	75,5	14,6	0,0	3,9	0,0	0,0	0,0	16,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,2	1,0	25,0	S
28	7945,0	7498,7	0,0	74,8	0,0	0,0	51,1	320,3	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
29	7945,0	7498,7	0,0	74,8	0,0	0,0	51,1	320,3	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
30	7945,0	7498,7	0,0	74,8	0,0	0,0	51,1	320,3	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
31	5142,5	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	51,1	84,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
32	2802,4	2499,6	0,0	67,3	0,0	0,0	0,0	235,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
33	5142,5	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	51,1	84,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
34	5142,5	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	51,1	84,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
35	5091,4	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	84,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
36	2159,9	1997,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	162	0,0	0,0	0,0	1,0	37,5	L
37	2159,9	1997,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	162	0,0	0,0	0,0	1,0	37,5	L
38	5091,4	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	84,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
39	5091,4	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	84,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
40	2399,9	2255,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	144,0	0,0	0,0	1,0	30,0	L
41	2399,9	2255,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	144,0	0,0	0,0	1,0	30,0	L
42	5091,4	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	84,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
43	5091,4	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	84,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L

N° CORRENTE	Totale (kg/h)	Acqua (kg/h)	Etanolo (kg/h)	Proteine (kg/h)	Grassi (kg/h)	Fibre crude (kg/h)	Minerali (kg/h)	Carboidrati (kg/h)	Stevioside (kg/h)	Rebaudioside A (kg/h)	HCl (kg/h)	NaOH (kg/h)	NaClO (kg/h)	PAFC (kg/h)	P[bar]	T[°C]	SF
44	5091,4	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	84,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
45	3269,2	0,0	3216,4	0,0	0,0	0,0	0,0	52,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	45,0	L
46	3216,4	0,0	3216,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	72,0	L
47	3216,4	0,0	3216,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	72,0	L
48	3216,4	0,0	3216,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	45,0	L
49	5038,6	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	32,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
50	5038,6	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	32,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
51	3269,2	0,0	3216,4	0,0	0,0	0,0	0,0	52,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	L
52	1017,7	0,0	964,9	0,0	0,0	0,0	0,0	52,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	L
53	16,4	0,0	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	12,3	0,0	12,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	S
55	16,4	0,0	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	12,3	0,0	12,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	S
56	16,4	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,3	0,0	12,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
57	18,9	18,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
58	18,9	14,8	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
59	1001,3	0,0	960,8	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	L
60	650,4	0,0	609,9	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	45,0	L
61	650,4	0,0	609,9	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	45,0	L
62	381,4	0,0	341,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	60,0	L
63	381,4	0,0	341,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	60,0	L
64	134,9	0,0	94,4	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	L
65	134,9	0,0	94,4	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	L
66	97,2	97,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	V
67	97,2	97,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	L
68	246,5	0,0	246,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	V
69	269,0	0,0	269,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	60,0	V
70	350,9	0,0	350,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	45,0	V
71	350,9	0,0	350,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	45,0	L
72	350,9	0,0	350,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	45,0	L
73	350,9	0,0	350,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	45,0	L
74	6302,8	6302,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	30,0	L
75	6302,8	6302,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	42,0	L
77	269,0	0,0	269,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	60,0	L
78	246,5	0,0	246,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	L
79	269,0	0,0	269,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	60,0	L
80	269,0	0,0	269,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	60,0	L
81	246,5	0,0	246,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	L
82	246,5	0,0	246,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	70,0	L
83	42,6	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	S
84	42,6	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	70,0	S
85	54,0	13,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
86	41,8	41,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	V
87	41,8	41,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	L
88	92,3	0,0	92,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	V
89	92,3	0,0	92,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	L

N° CORRENTE	Totale (kg/h)	Acqua (kg/h)	Etanolo (kg/h)	Proteine (kg/h)	Grassi (kg/h)	Fibre crude (kg/h)	Minerali (kg/h)	Carboidrati (kg/h)	Stevioside (kg/h)	Rebaudioside A (kg/h)	HCl (kg/h)	NaOH (kg/h)	NaClO (kg/h)	PAFC (kg/h)	P[bar]	T[°C]	SF
90	92,3	0,0	92,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	L
91	92,3	0,0	92,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	70,0	L
92	1274,5	1274,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	30,0	L
93	1274,5	1274,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	45,0	L
94	161,1	161,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	30,0	L
95	149,7	147,6	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	30,0	L
96	40,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,2	\	\	S
97	2251,5	0,0	2251,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	V
98	2251,5	0,0	2251,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	L
99	2251,5	0,0	2251,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	L
100	2251,5	0,0	2251,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	L
101	33704,9	33704,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	30,0	L
102	33704,9	33704,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	45,0	L
103	914,1	914,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	V
104	914,1	914,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	L
105	7,0	4,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	1,0	30,0	L
106	22,3	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	1,0	30,0	L
107	22,3	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	1,0	30,0	L
108	22,3	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	1,0	50,0	L
109	22,3	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	1,0	50,0	L
110	15,3	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
111	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	V
112	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	L
113	6,3	4,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	30,0	L
114	20,2	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	25,0	L
115	20,2	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	25,0	L
116	20,2	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	50,0	L
117	20,2	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	50,0	L
118	18,2	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
119	0,8	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	V
120	0,8	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	L
121	22,3	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	1,0	50,0	L
122	20,2	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	50,0	L
123	4,5	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	1,0	50,0	L
124	4,0	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	1,0	50,0	L
125	17,8	16,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	0,0	1,0	50,0	L
126	16,2	14,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	1,0	50,0	L
127	540,0	378,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	162,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
128	2159,9	1997,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	162,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
129	2159,9	1997,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	162,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
130	2159,9	1997,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	162,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
131	1619,9	1619,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
132	450,0	306,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	144,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
133	2399,9	2255,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	144,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L

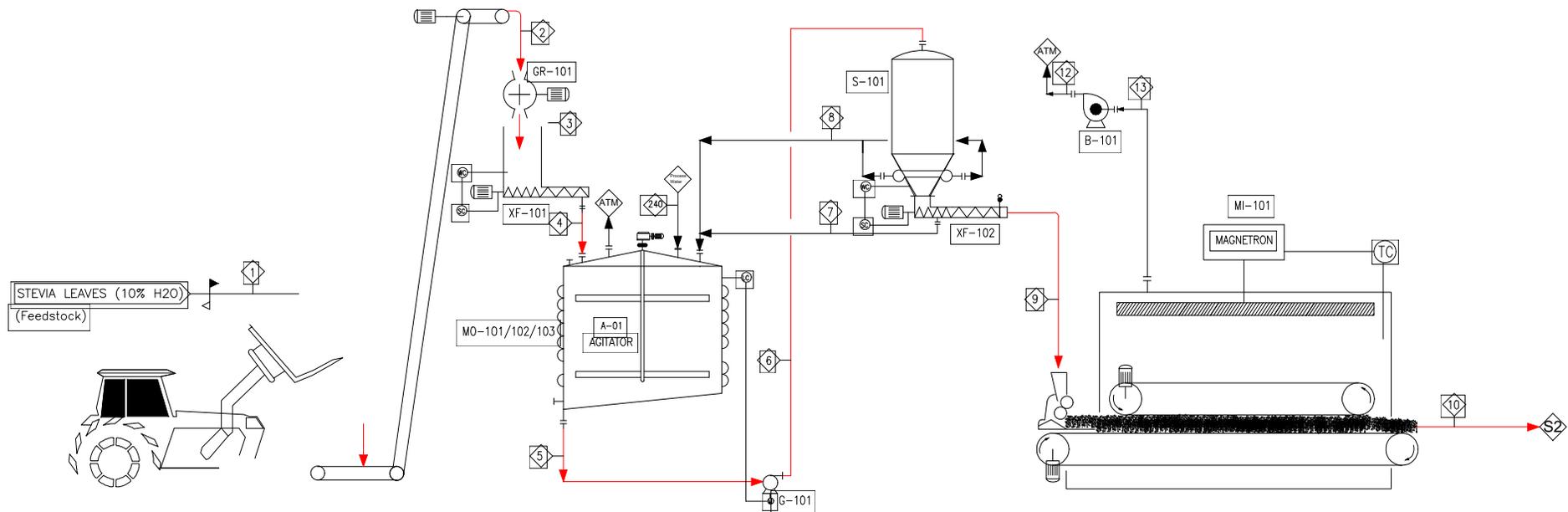
N° CORRENTE	Totale (kg/h)	Acqua (kg/h)	Etanolo (kg/h)	Proteine (kg/h)	Grassi (kg/h)	Fibre crude (kg/h)	Minerali (kg/h)	Carboidrati (kg/h)	Stevioside (kg/h)	Rebaudioside A (kg/h)	HCl (kg/h)	NaOH (kg/h)	NaClO (kg/h)	PAFC (kg/h)	P[bar]	T[°C]	SF
134	2399,9	2255,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	144,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
135	2399,9	2255,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	144,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
136	2399,9	2255,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	144,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
137	1949,9	1949,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
139	180,0	180,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
140	180,0	180,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
141	168,6	162,4	6,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
142	769,1	309,6	459,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	88,4	V
143	769,1	309,6	459,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	88,4	L/V
144	519,1	209,0	310,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	88,4	L
145	2872,6	2872,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	99,6	L
146	1948,9	1948,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	99,6	L
147	1948,9	1948,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	99,6	L
148	923,6	923,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	99,6	V
149	250,0	100,6	149,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	88,4	V
150	250,0	100,6	149,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	110	V
151	74,7	0,0	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	110	V
152	175,3	100,6	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	110	V
153	74,7	0,0	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	110	V
154	175,3	100,6	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	82,3	L
155	175,3	100,6	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	82,3	L
156	175,3	100,6	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	82,3	L
157	5319,1	5319,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	30,0	L
158	5319,1	5319,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	45,0	L
159	74,7	0,0	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	L
160	74,7	0,0	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	L
161	74,7	0,0	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	L
162	1139,8	1139,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	30,0	L
163	1139,8	1139,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	45,0	L
164	2023,6	1948,9	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
165	2023,6	1948,9	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
166	519,1	209,0	310,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	88,4	L
167	162,4	162,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25	L
168	162,4	162,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25	L
169	20,2	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	50,0	L
170	20,2	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	50,0	L
171	22,3	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	1,0	50,0	L
172	22,3	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	1,0	50,0	L
173	22,3	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	1,0	50,0	L
174	4,5	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	1,0	50,0	L
175	17,8	16,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	0,0	1,0	50,0	L
176	20,2	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	50,0	L
177	16,2	14,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	1,0	50,0	L
178	4,0	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	1,0	50,0	L

N° CORRENTE	Totale (kg/h)	Acqua (kg/h)	Etanolo (kg/h)	Proteine (kg/h)	Grassi (kg/h)	Fibre crude (kg/h)	Minerali (kg/h)	Carboidrati (kg/h)	Stevioside (kg/h)	Rebaudioside A (kg/h)	HCl (kg/h)	NaOH (kg/h)	NaClO (kg/h)	PAFC (kg/h)	P[bar]	T[°C]	SF
179	1249,8	1249,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
180	1522,4	1249,8	0,0	60,6	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
181	1336,6	1064,0	0,0	60,6	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	45,0	L
182	1336,6	1064,0	0,0	60,6	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	45,0	L
183	1093,9	821,3	0,0	60,6	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	70,0	L
184	1093,9	821,3	0,0	60,6	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	70,0	L
185	908,6	636,0	0,0	60,6	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	L
186	908,6	636,0	0,0	60,6	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	L
187	185,8	185,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	45,0	V
188	242,7	242,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	70,0	V
189	185,3	185,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	V
190	242,7	242,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	70,0	L
191	242,7	242,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	70,0	L
192	242,7	242,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	70,0	L
194	185,3	185,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	L
195	185,3	185,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	L
196	185,3	185,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	90,0	L
197	162,5	162,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	V
198	162,5	162,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	L
199	185,8	185,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	45,0	L
200	185,8	185,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	45,0	L
201	185,8	185,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	45,0	L
202	9776,3	9776,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	30,0	L
203	9776,3	9776,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	42,0	L
204	223,1	11,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	S
205	764,9	764,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	V
206	764,9	764,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	L
207	687,3	687,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	V
208	35258	35257,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	30,0	L
209	35258	35257,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	45,0	L
210	687,3	687,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	L
211	687,3	687,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	L
212	687,3	687,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	90,0	L
213	2802,4	2499,6	0,0	67,3	0,0	0,0	0,0	235,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
214	2802,4	2499,6	0,0	67,3	0,0	0,0	0,0	235,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
215	17,6	17,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
216	3269,2	0,0	3216,4	0,0	0,0	0,0	0,0	52,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	45,0	L
217	5038,6	4999,1	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	32,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	L
218	3269,2	0,0	3216,4	0,0	0,0	0,0	0,0	52,8	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	45,0	L
219	6963,1	6963,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	33,6	L
220	996,7	996,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	V
221	996,7	996,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	L
222	8033,1	7513,2	0,0	78,8	0,0	0,0	51,1	337,2	34,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	86,0	L
223	56362	56361,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	5,0	L

N° CORRENTE	Totale (kg/h)	Acqua (kg/h)	Etanolo (kg/h)	Proteine (kg/h)	Grassi (kg/h)	Fibre crude (kg/h)	Minerali (kg/h)	Carboidrati (kg/h)	Stevioside (kg/h)	Rebaudioside A (kg/h)	HCl (kg/h)	NaOH (kg/h)	NaClO (kg/h)	PAFC (kg/h)	P[bar]	T[°C]	SF
224	56362	56361,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	15,0	L
225	19285	19285,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	30,0	L
226	19285	19285,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	45,0	L
227	42,6	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	S
228	42,6	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	70,0	S
229	54,0	13,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
230	16,4	0,0	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	12,3	0,0	12,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	S
231	16,4	0,0	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	12,3	0,0	12,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	78,0	S
232	16,4	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,3	0,0	12,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
233	16,4	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,3	0,0	12,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
234	54,0	13,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,5	34,4	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	25,0	S
235	995,6	995,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	V
236	995,6	995,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	158	L
237	223,1	11,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	S
238	223,1	11,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90,0	S
239	4559,8	4559,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1	30	L
240	406,5	406,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1	25	L
241	263,9	406,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4	30	L
242	263,9	406,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4	45	L
243	223,1	11,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	212,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	90	S
244	4674,6	4674,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1	25	L
245	364	364	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1	25	L
246	406,5	406,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1	25	L
247	15,3	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1	25	L
248	18,2	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1	25	L
249	1619,9	1619,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1	25	L
250	1649,9	1649,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1	25	L

# Capitolo 16

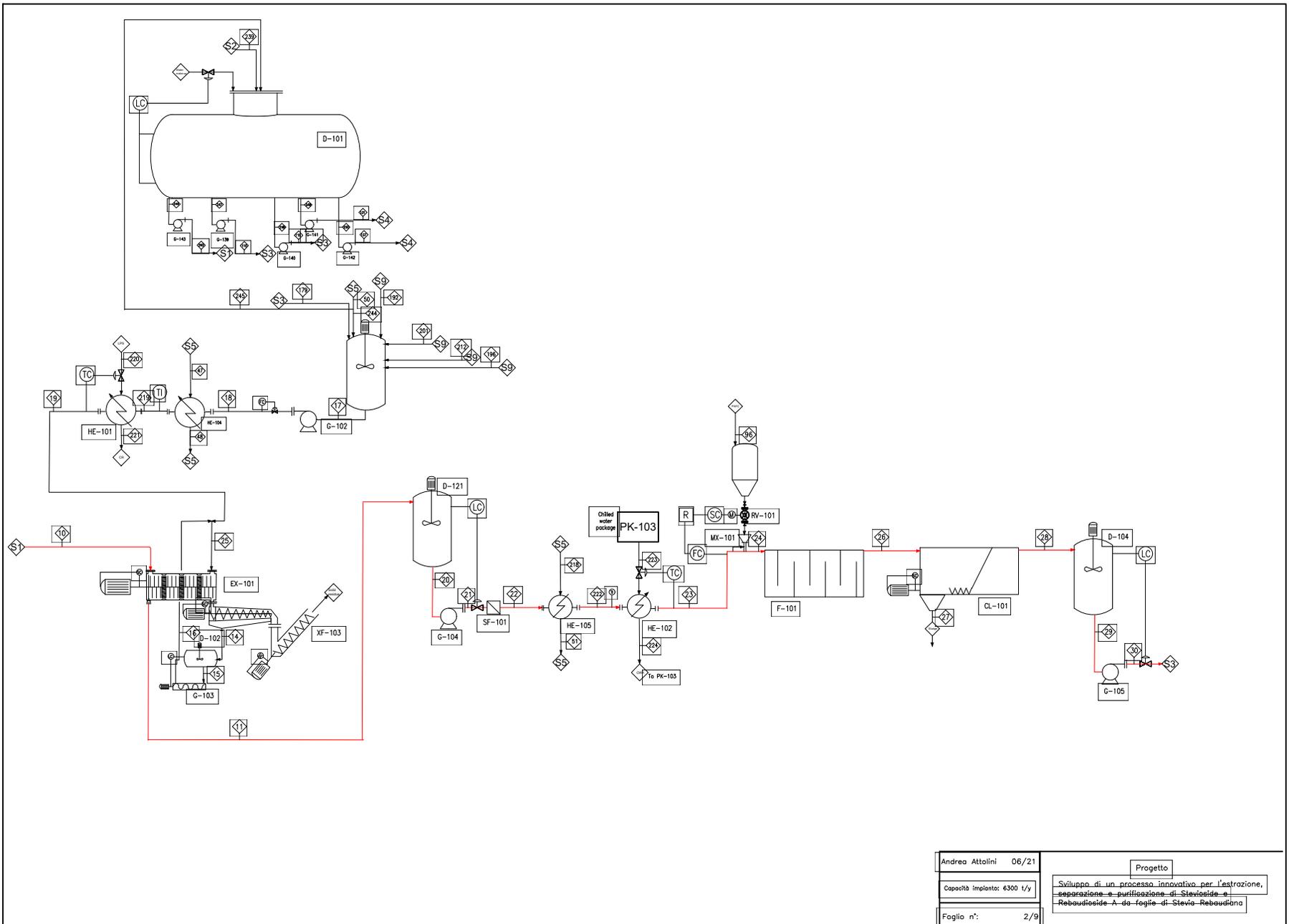
## Process Flow Diagram



Andrea Attolini	06/21
Capacità impianto:	6300 t/y
Foglio n°:	1/9

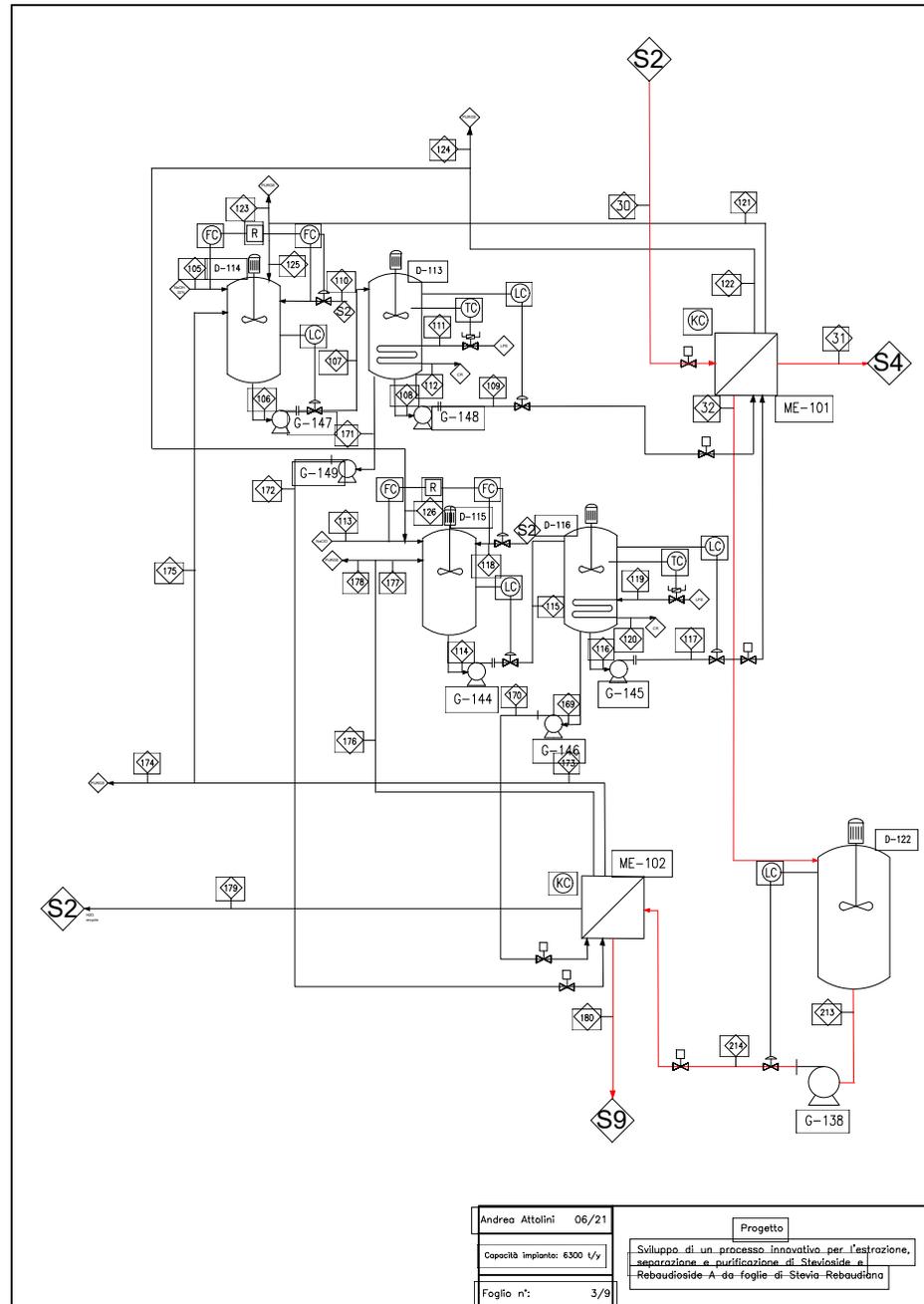
Progetto

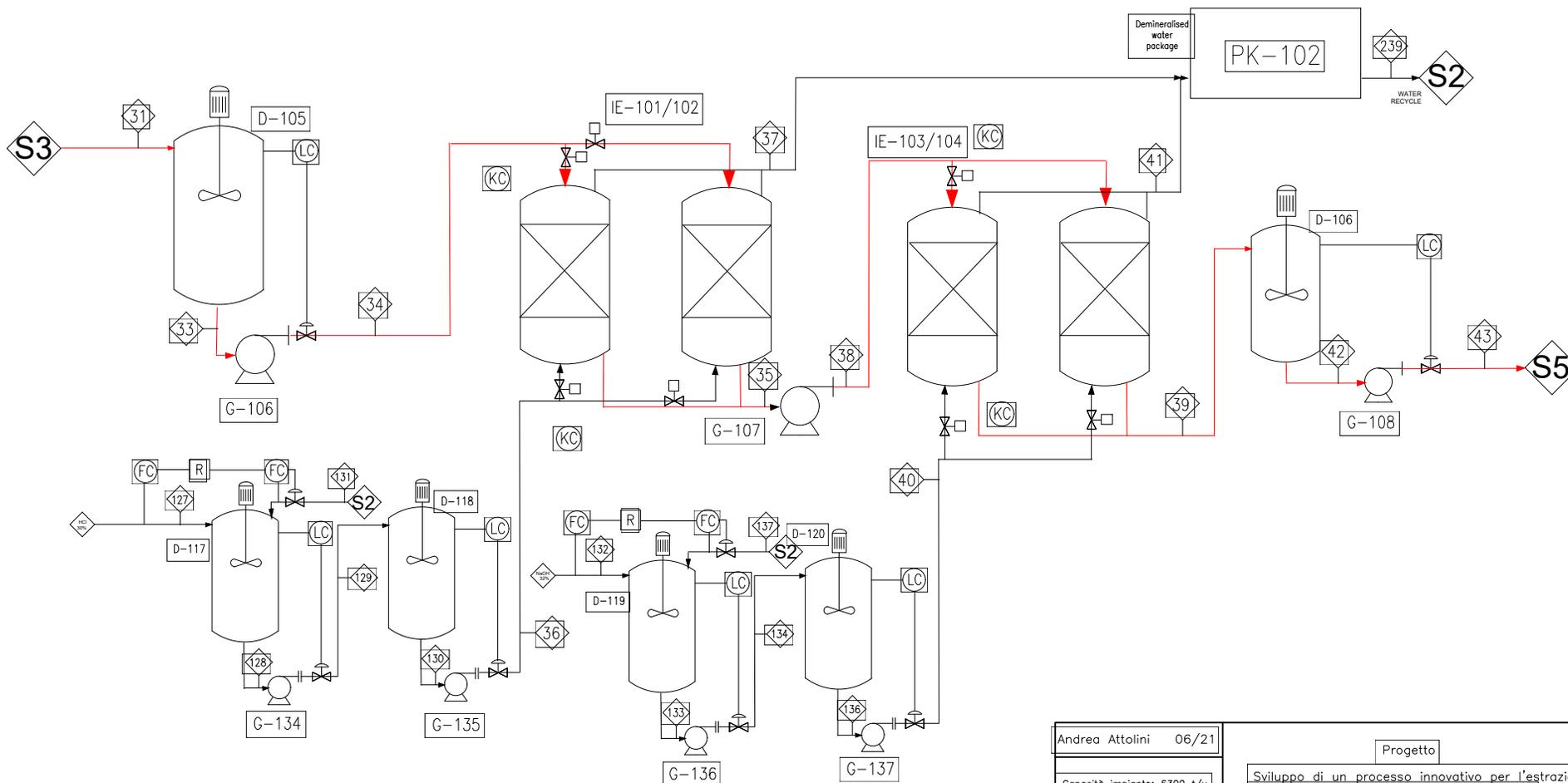
Sviluppo di un processo innovativo per l'estrazione, separazione e purificazione di Stevioside e Rebaudioside A da foglie di Stevia Rebaudiana



Andrea Attolini 06/21  
 Capacità impianto: 6300 t/y  
 Foglia n°: 2/9

Progetto  
 Sviluppo di un processo innovativo per l'estrazione,  
 separazione e purificazione di Stevioloside e  
 Rebaudioside A da foglie di Stevia Rebaudiana

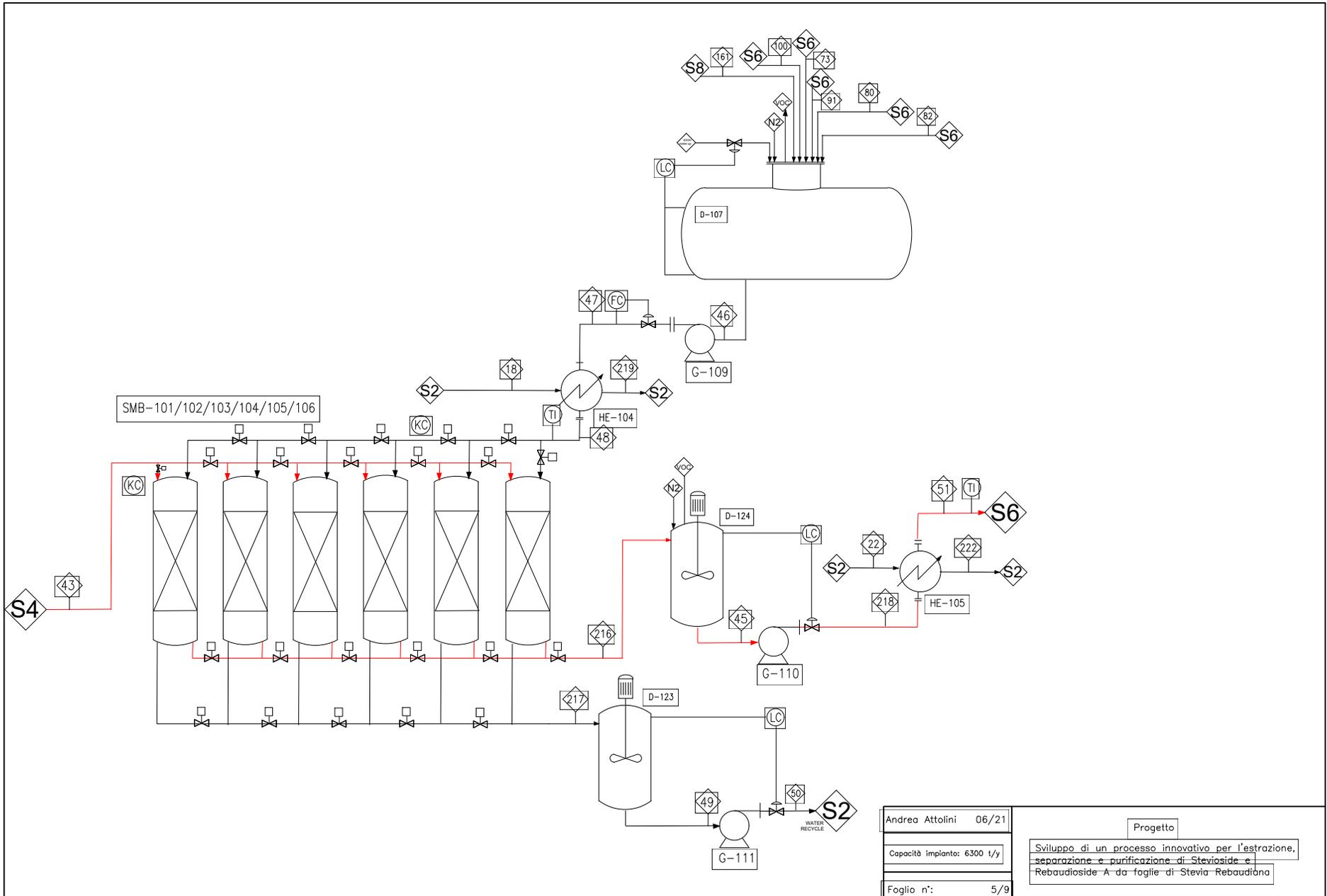




Andrea Attolini	06/21
Capacità impianto: 6300 t/y	
Foglio n°: 4/9	

Progetto

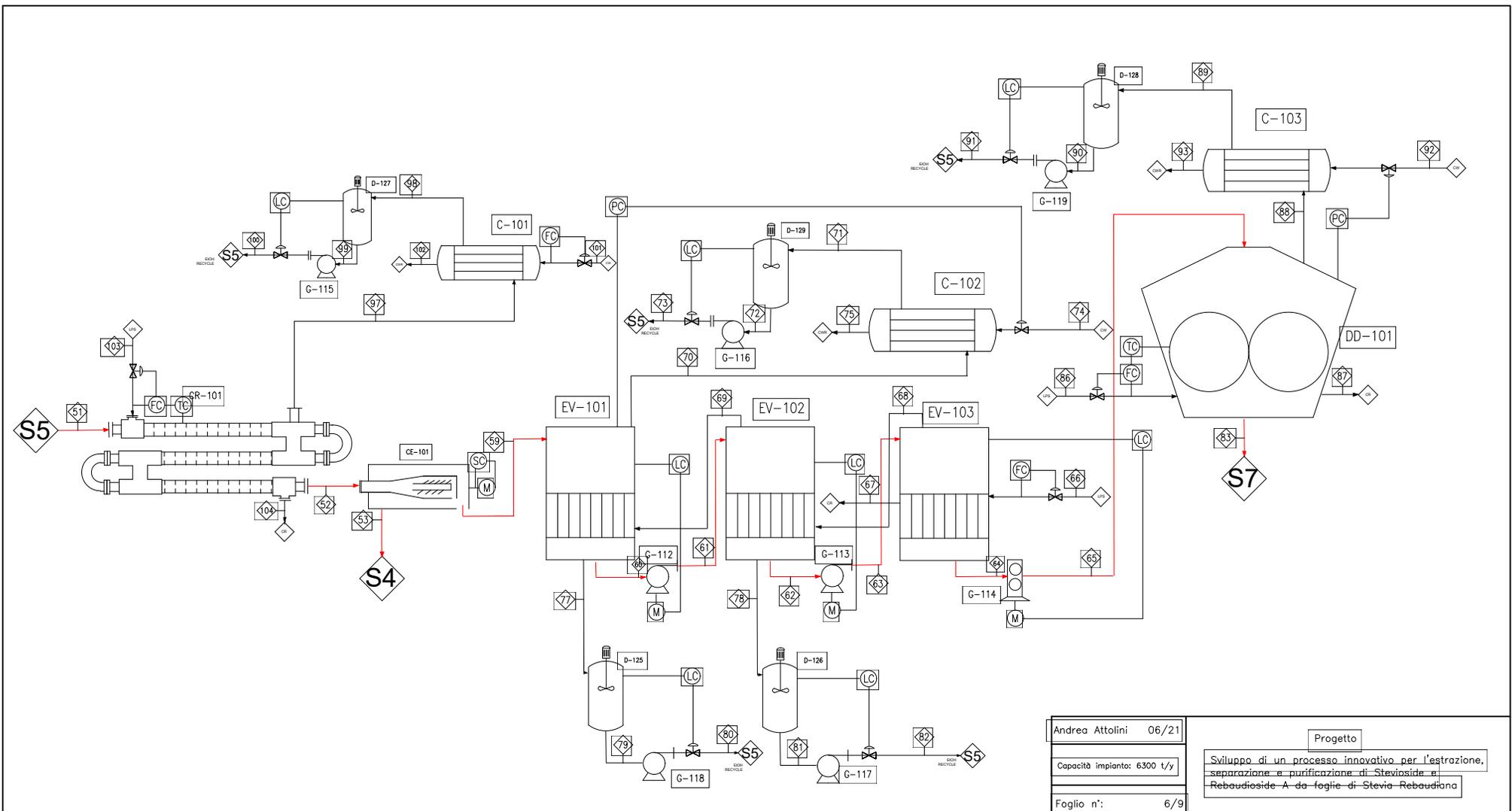
Sviluppo di un processo innovativo per l'estrazione, separazione e purificazione di Stevioside e Rebaudioside A da foglie di Stevia Rebaudiana



Andrea Attolini	06/21
Capacità impianto: 6300 t/y	
Foglio n°: 5/9	

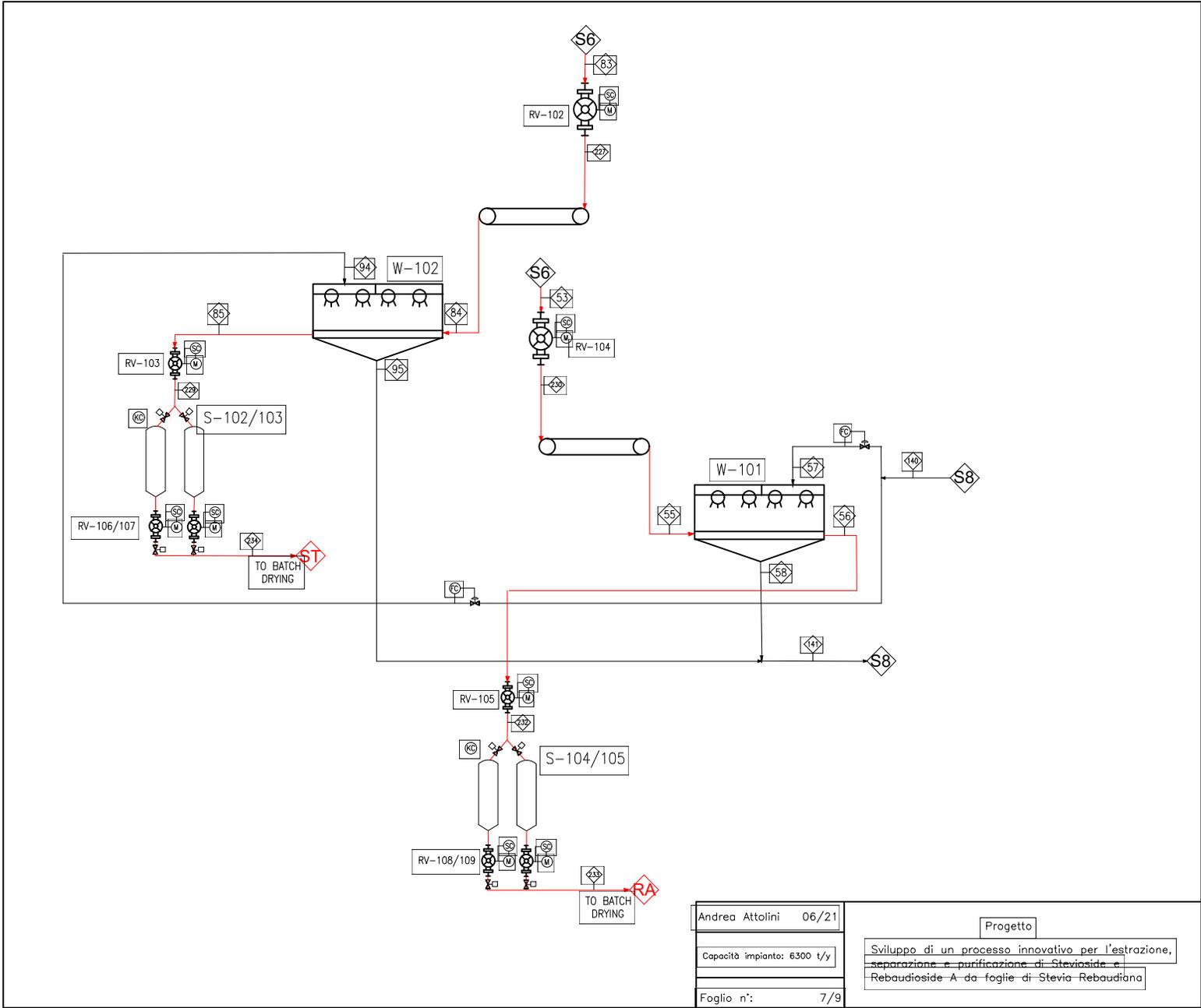
Progetto

Sviluppo di un processo innovativo per l'estrazione, separazione e purificazione di Stevioside e Rebaudioside A da foglie di Stevia Rebaudiana



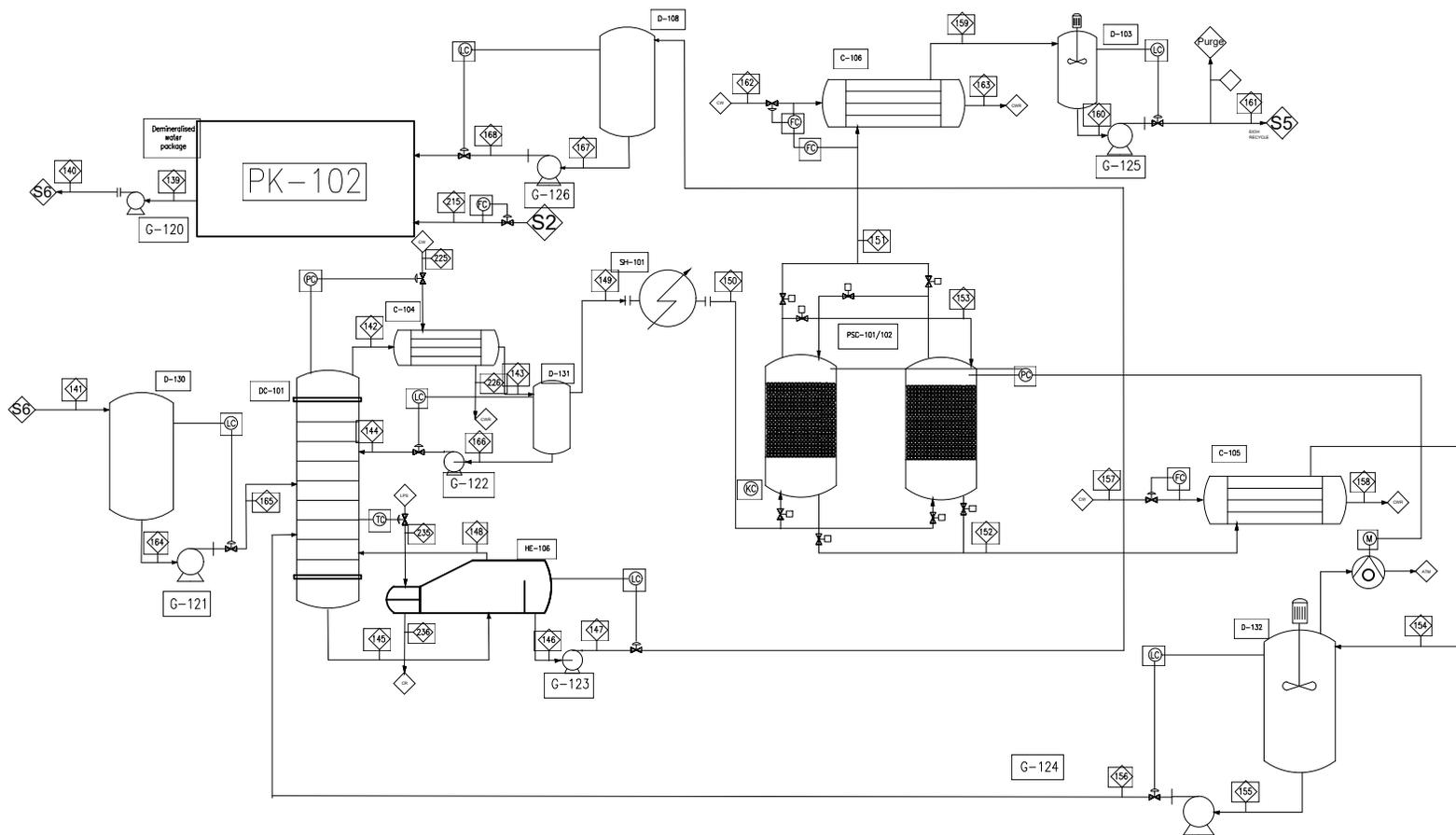
Andrea Attolini	06/21
Capacità impianto: 6300 t/y	
Foglio n°: 6/9	

Progetto
Sviluppo di un processo innovativo per l'estrazione, separazione e purificazione di Stevioside e Rebaudioside A da foglie di Stevia Rebaudiana



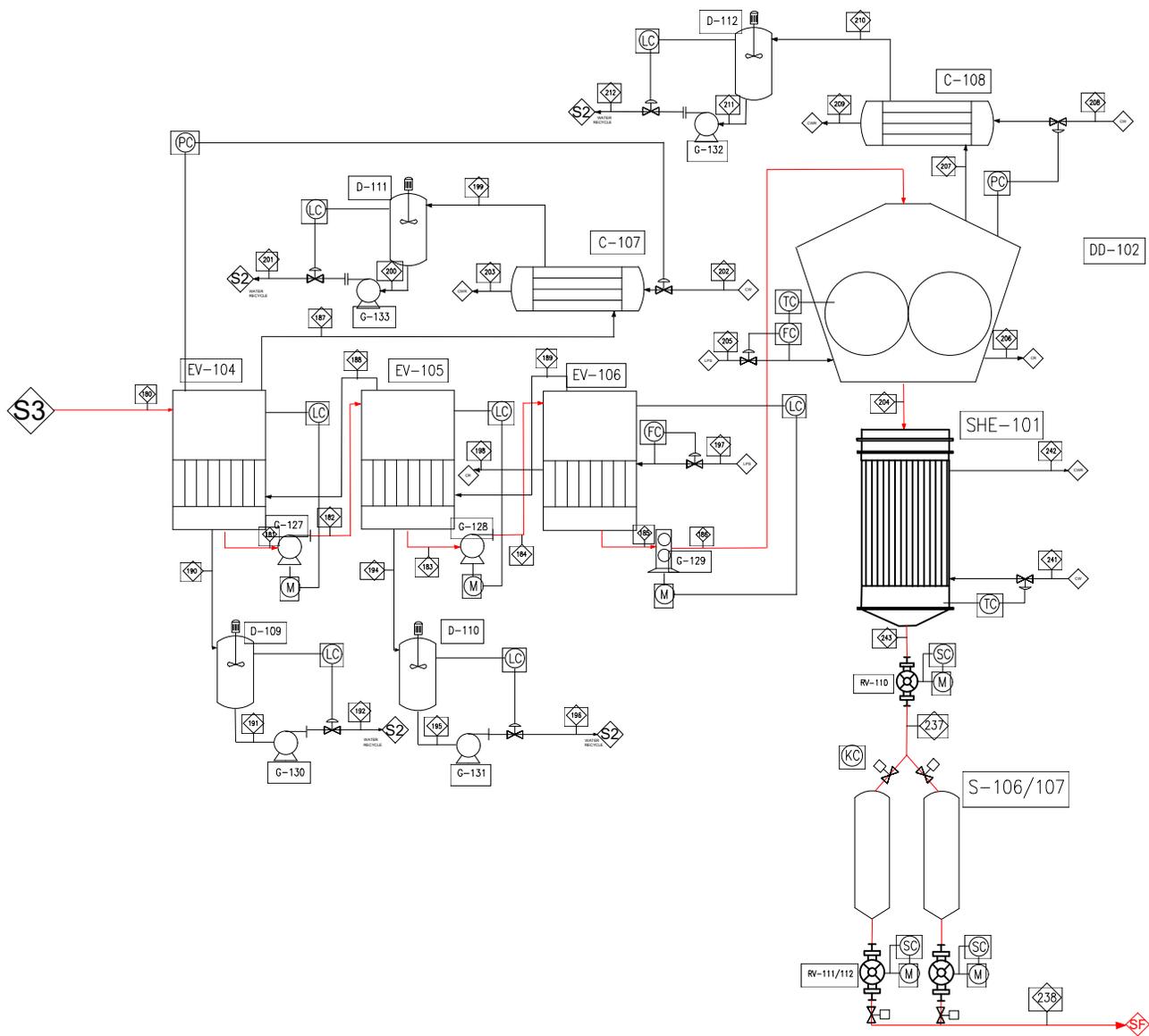
Andrea Attolini	06/21
Capacità impianto: 6300 t/y	
Foglio n°:	7/9

Progetto  
 Sviluppo di un processo innovativo per l'estrazione, separazione e purificazione di Stevioside e Rebaudioside A da foglie di Stevia Rebaudiana



Andrea Attolini	06/21
Capacità Impianto: 6300 t/y	
Foglio n°:	8/9

Progetto
Sviluppo di un processo innovativo per l'estrazione, separazione e purificazione di Stevioloside e Rebaudioside A da foglie di Stevia-Rebaudiana



Andrea Attolini 06/21	Progetto
Capacità impianto: 6300 t/y	Sviluppo di un processo innovativo per l'estrazione, separazione e purificazione di Stevioloside e Rebaudioside A da foglie di Stevia Rebaudiana
Foglio n°: 9/9	