

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Studio del processo di solidificazione del cioccolato



Relatore

prof. Davide Fissore

Candidato

Elisa Linciano

Settembre 2018

*“Con gli occhi verso il cielo
e il cuore un po’ più in su...”*

A mio fratello

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Composizione del cioccolato	1
1.2 Polimorfismo del cioccolato	2
1.3 Processo produttivo del cioccolato	4
1.4 Processo di cristallizzazione	9
1.4.1 Nucleazione	11
1.4.2 Accrescimento	13
1.5 Modelli cinetici per la descrizione del processo di solidificazione del cioccolato	14
1.5.1 Il modello di Avrami	14
1.5.2 Il modello di Gompertz	15
1.5.3 Il modello di Foubert	15
1.5.4 Il modello di Le Révérend	16
1.6 Tunnel di raffreddamento industriale	17
1.7 Scopo della tesi	23
2. Metodi sperimentali e di calcolo	25
2.1 Sviluppo del modello matematico per la descrizione del cambiamento di fase nel burro di cacao	25
2.2 Uso DSC per studio cinetico	25
2.2.1 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)	26
2.2.2 Determinazione sperimentale delle temperature T_i	28
2.2.3 Determinazione delle costanti cinetiche K_i	30
2.3 Modello cinetico per il tunnel di raffreddamento	32
3. Risultati e discussione	39
3.1 DSC	39
3.2 Modello cinetico	44
3.3 Modello del tunnel di raffreddamento	49
3.3.1 Stima dei consumi energetici	58
4. Conclusioni	61
5. Lista dei simboli	63
6. Bibliografia	67
7. Ringraziamenti	71

Capitolo I

Introduzione

1.1 Composizione del cioccolato

Il cioccolato, nonostante sia uno dei prodotti dell'industria dolciaria preferito da molto tempo in Europa, è tuttora una sostanza poco conosciuta e studiata (Ollivon, 2004). Dal punto di vista chimico-fisico è una sospensione di particelle di zucchero e cacao in una fase continua di grasso (Arlorio, 2004). Le caratteristiche del cioccolato variano in base alla sua composizione chimica (quantità e tipologia di grassi, zuccheri, etc.) e alla sua struttura fisica (dimensione dei cristalli di grasso, dispersione dello zucchero nella matrice continua di grassi, etc...).

Il burro di cacao rappresenta il 45-53% in peso delle fave di cacao, ed è composto per il 97–98% da trigliceridi. Un trigliceride (detto anche triacilglicerolo, TAG) (Figura 1.1) è costituito da una molecola di glicerina alla quale sono legati tre acidi grassi. Nel burro di cacao i più comuni acidi grassi presenti sono l'acido palmitico (P) C16:0 (acido grasso saturo con 16 atomi di carbonio), l'acido stearico (S) C18:0 (acido grasso saturo con 18 atomi di carbonio), e l'acido oleico (O) C18:1(acido carbossilico monoinsaturo a 18 atomi di carbonio con doppio legame carbonio-carbonio nella posizione $n-9$) (Loisel et al., 1998).

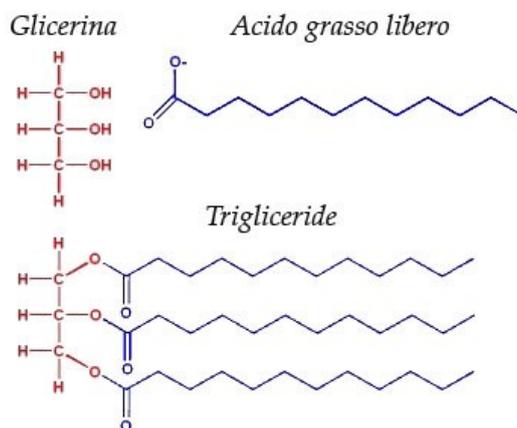


Figura 1.1: Esempio della struttura di un trigliceride, estere risultante dall'unione di una molecola di glicerina con tre molecole di acidi grassi.

I trigliceridi caratterizzanti il burro di cacao sono il POP (palmitico-oleico-palmitico), il POS (palmitico-oleico-stearico) e l'SOS (stearico-oleico-stearico). La combinazione chimica di questa miscela di grassi dipende da vari fattori quali il luogo di coltivazione, la varietà e le trasformazioni subite dalle fave di cacao. Una tipica composizione è: POS 36.6%, SOS 27.3% e POP 17.0% (Le Révérend, 2009).

1.2 Polimorfismo del cioccolato

Con il termine polimorfismo si indica quel fenomeno per cui un elemento o un composto ha la capacità di presentarsi in forme cristalline diverse, cioè strutture dotate di una particolare simmetria dovuta alla formazione di legami tra atomi e molecole. Le differenti forme polimorfiche hanno uguale comportamento chimico, ma diverse proprietà fisiche. Il burro di cacao è caratterizzato dalla presenza di sei diverse forme cristalline che dipendono da come viene condotto il processo di raffreddamento. Attraverso l'applicazione della diffrazione di raggi X e delle strumentazioni che analizzano le proprietà termiche del prodotto sottoposto a raffreddamento sono state individuate le sei strutture assunte dal burro di cacao. Nell'industria dolciaria si utilizzano i numeri romani (I-VI) per la classificazione delle differenti forme cristallografiche (Wille e Lutton, 1966; Chapman et al., 1971; Huyghebaert e Hendrickx, 1971). Alternativamente, sono state utilizzate anche le lettere greche (Merken e Vaeck, 1980; Schlichter-Arnheim et al., 1988; Van Malssen et al., 1999), come indicato in Tabella (1.1).

Tabella 1.1: Diverse classificazioni delle forme polimorfiche del cioccolato.

6 FORME POLIMORFICHE	4 FORME POLIMORFICHE	5 FORME POLIMORFICHE
Wille e Lutton, 1966 Chapman et al., 1971 Huyghebaert e Hendrickx, 1971	Merken e Vaeck, 1980 Schlichter-Aronhime et al, 1988	Van Malssen et al., 1999
I	Γ	Γ
II	A	A
III	β'	β^V
IV		
V		
VI	B	β^{VI}

Punto di fusione e stabilità delle forme polimorfiche aumentano con la trasformazione dalla forma I alla VI (Tabella 1.2). Le transizioni da fasi meno stabili a più stabili sono generalmente irreversibili e dipendono dalla temperatura. Si ritiene che queste trasformazioni avvengano direttamente dal burro di cacao fuso ad eccezione delle fasi V e VI (Fernandes, 2013).

La forma I, instabile, è ottenuta raffreddando il cioccolato velocemente, utilizzando, ad esempio, aria molto fredda. La forma II, anch'essa instabile, deriva, ad esempio, da un iniziale raffreddamento rapido a 2°C, e successivamente mantenendo il prodotto a 0°C per 1 h. La forma III secondo alcuni autori corrisponde ad una miscela della forma II e della forma IV (Loisel, 1998), oppure la si ricava solidificando il fuso a 5-10°C. Queste tre forme sono tutte indesiderate perché si presentano opache, poco rigide. La forma IV può essere ottenuta cristallizzando il fuso a 16-21°C, mentre la forma V deriva dalla pre-cristallizzazione o temperaggio del cioccolato, atto ad ottenere un maggior numero di cristalli stabili responsabili della lucentezza e struttura finale desiderata. Infine, la forma VI, ottenuta per trasformazione della forma V, è quella termodinamicamente più stabile a temperatura ambiente, ma non è quella con le proprietà desiderate. Questa trasformazione è associata all'affioramento del

grasso (*fat blooming*), un fenomeno naturale che si presenta sotto forma di una patina bianco-grigiastra (Figura 1.2).



Figura 1.2: Differenza tra una tavoletta di cioccolato ben temperato (destra) e una in cui è avvenuto l'affioramento del grasso (sinistra) (Immagine tratta da www.confectionerynews.com)

Esso si verifica quando il cioccolato non è stato adeguatamente temperato, in seguito alla migrazione verso il guscio di cioccolato del grasso presente nelle farciture a base di grassi (ad esempio in praline), oppure si presenta se i prodotti finiti non vengono conservati in condizioni adeguate, poiché una temperatura di conservazione troppo alta, o soggetta a oscillazioni, accelera in maniera significativa il processo della migrazione del grasso associata al passaggio dalla forma V a quella VI. Il cioccolato al latte è esente da questo problema perché i grassi del latte impediscono al burro di cacao di migrare sulla superficie.

Tabella 1.2: Forme polimorfiche e corrispondenti punti di fusione

FORME POLIMORFICHE	PUNTO DI FUSIONE (°C)
I	17,3
II	23,3
III	25,5
IV	27,3
V	33,8
VI	36,3

Le sei forme sopra citate possono essere raggruppate in tre gruppi, α (I-II), β' (III-IV), β (V-VI) che si differenziano per proprietà cristallografiche (Figura 1.3). Il cristallo α corrisponde ad un sistema esagonale con i terminali metilici sistemati in schema libero: si forma quando un lipide è raffreddato rapidamente, ed ha il punto di fusione più basso. La forma β' , ottenuta per riscaldamento a partire dalla forma α , presenta un sistema ortorombico, ed è meno stabile della forma β , la quale mostra un sistema triclino ed ha il punto di fusione maggiore.

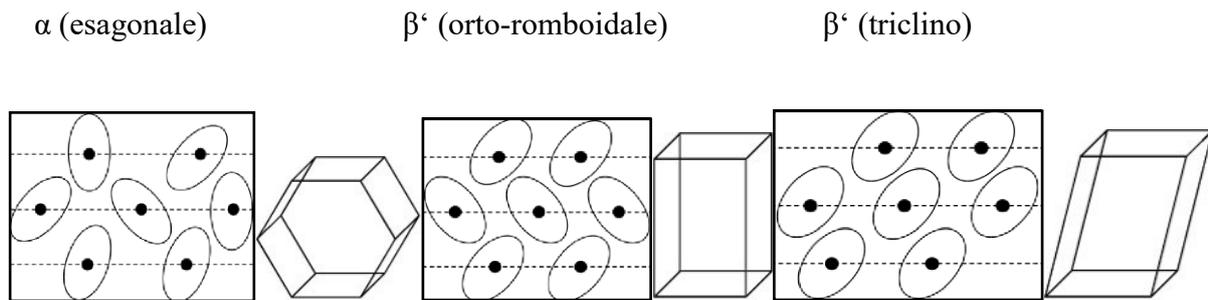


Figura 1.3: Strutture principali di cristallizzazione del cioccolato

Inoltre, gli acidi grassi insaturi interferiscono con l'impaccamento delle molecole, portando ad una diminuzione del punto di fusione (Arlorio, 2004). I cristalli α e β' presentano una struttura a doppia catena, cioè la distanza tra un gruppo metile finale e quello successivo è di due catene di acido grasso, mentre i cristalli β una struttura a tripla catena, cioè la distanza è di tre catene di acido grasso (Figura 1.4).

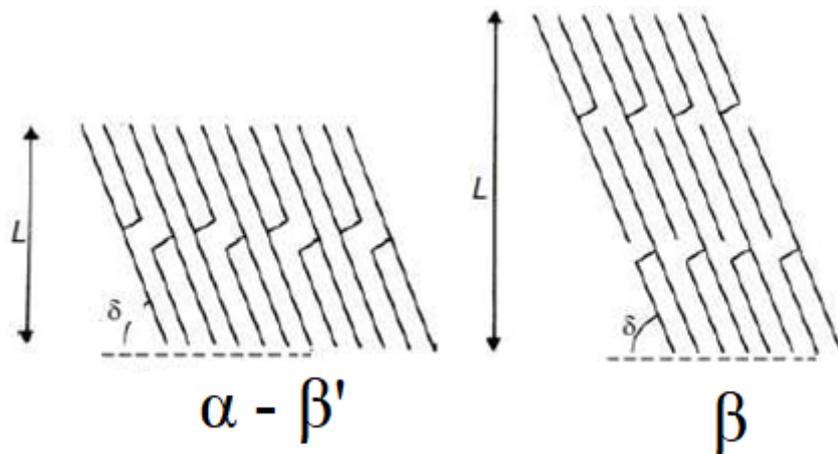


Figura 1.4: Struttura a doppia (forme α e β') e tripla catena (forma β) presente nel burro di cacao

1.3 Processo produttivo del cioccolato

Nel tempo, il processo di produzione del cioccolato è rimasto sostanzialmente lo stesso, ma grazie agli sviluppi della tecnologia se ne è ottimizzata la produzione. La prima fase consiste nel reperimento delle materie prime più idonee alla produzione del prodotto finale. La pianta del cacao è un albero del genere *Theobroma* alto fino a 10 m e fa parte del sottobosco equatoriale; le varietà più coltivate sono: Criollo, Forastero e Trinitario. Questa pianta richiede elevati valori di temperatura e umidità, il clima deve essere sostanzialmente immutato durante tutto l'anno, con temperature comprese tra i 21 e i 32°C. I frutti, detti *cabosse* (Figura 1.5), contengono ognuno circa 30/40 semi ed un'abbondante polpa zuccherina.



Figura 1.5: Frutto dell'albero di cacao contenente i semi in una sostanza chiara e di consistenza gelatinosa (Immagine tratta da www.pinterest.it)

La raccolta viene effettuata quasi tutti i giorni, anche se si hanno due periodi in cui viene eseguita principalmente per la maggior parte dei frutti (la prima all'inizio dell'inverno, la seconda all'inizio della primavera). I frutti vengono raccolti e aperti con l'ausilio di un machete o con canne di bambù dotate di coltelli affilati. La polpa e i semi interni (fave) vengono accumulati nelle cosiddette "scatole di fermentazione", coperti con delle foglie di banano e lasciati riposare per 2-6 giorni. Durante questo periodo, responsabile della formazione dei precursori degli aromi del cacao, si ha prima la fermentazione alcolica, poi la fermentazione lattica e infine quella acetica. Al termine della fermentazione le fave di cacao hanno un contenuto di umidità pari al 50%, e con la successiva fase di essiccamento si può arrivare ad un contenuto inferiore al 7%.

Le fave vengono fatte essiccare al sole (Figura 1.6) e rimescolate di continuo per più di 10/12 giorni, oppure all'interno di armadi di essiccamento per conferire al prodotto un colore più vivo e un sapore meno astringente. È fondamentale che l'umidità residua non sia superiore al 7% altrimenti si potrebbe avere la formazione di muffe che renderebbero le fave dannose a causa della presenza di micotossine. Completate queste fasi iniziali, il cacao viene pesato e raccolto in sacchi di juta e trasportato ai diversi stabilimenti.



Figura 1.6: Fave di cacao fatte essiccare al sole (Immagine tratta da www.footage.framepool.com)

All'interno degli stabilimenti produttivi il cacao viene sottoposto ad un iniziale controllo di qualità, durante il quale il personale specializzato verifica l'integrità delle fave, la loro corretta fermentazione e che corrispondano ai requisiti richiesti. Prima della lavorazione vera e propria, le fave di cacao sono pulite accuratamente con setacci e spazzole per eliminare i residui di legno, terra e impurità, mentre le particelle metalliche vengono trattenute da apposite calamite. Una volta pulite, le fave di cacao vengono cotte a secco in delle tostatrici. Questa fase dura circa 20-30 min e la temperatura raggiunta è di 120-160 °C, a seconda della tipologia di cacao utilizzato. La torrefazione è la fase più delicata dell'intero processo poiché si va a completare il profilo aromatico. Un'errata tostatura può causare dei problemi irreversibili al prodotto finale conferendo al cacao un'eccessiva amarezza, che rappresenta uno dei difetti del cioccolato. Inoltre, si porta ad un livello ottimale l'umidità residua (2-3%), le fave vengono sterilizzate eliminando gli agenti patogeni eventualmente presenti, e si rende più fragile il guscio esterno (Figura 1.7), facilitando la successiva decorticazione, atta ad ottenere la granella di cacao.

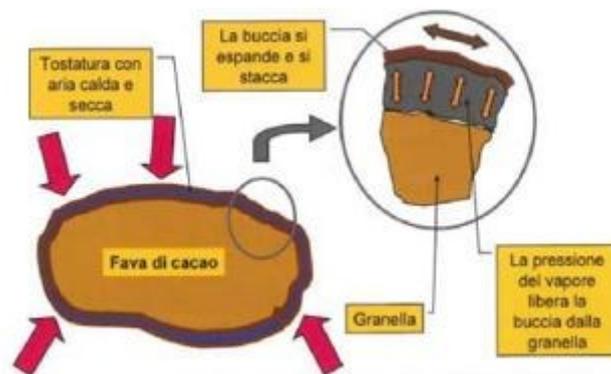


Figura 1.7: Effetto della tostatura sulla pellicola esterna della fava di cacao (Immagine tratta dagli appunti dell'insegnamento di Processi e Tecnologie dell'Industria Alimentare del Politecnico di Torino, Prof. Davide Fissore)

In seguito, la granella viene macinata provocando la rottura delle pareti cellulari del cacao, all'interno delle quali è racchiuso il burro in forma solida, il quale fonde intorno a 34 °C a causa del calore generato durante il passaggio nei cilindri di acciaio riscaldati. Si ottiene il liquore di cacao (quando la massa è calda e liquida) o la pasta di cacao (quando la massa si raffredda e si solidifica). A questo punto la pasta di cacao viene pressata ottenendo l'estrazione di parte del grasso (burro di cacao), mentre la parte secca rimanente è il pannello di cacao. Il cacao in polvere contiene mediamente il 50-60% di burro di cacao.



Figura 1.8: Processo di produzione del cioccolato

Il processo di preparazione del cioccolato vero e proprio (Figura 1.8) inizia con la miscelazione, durante la quale la pasta di cacao viene addizionata degli ingredienti necessari per la produzione dei differenti tipi di cioccolato quali, ad esempio:

- Zucchero;
- Latte in polvere o condensato (indispensabile per il cioccolato al latte);
- Burro di cacao, aggiunto come supplemento a quello già presente, per rendere il cioccolato più morbido, oltre che per facilitarne la lavorazione;
- Lecitina di soia, legalmente consentita fino allo 0.5%, aggiunta in parte durante questa fase (circa 0.15%), agisce come agente emulsionante favorendo una maggiore omogeneizzazione degli ingredienti, elimina le bolle d'aria e migliora la conservazione;
- Bacche di vaniglia, utili a dare un aroma specifico al cioccolato.

Questa operazione viene effettuata, ad esempio, all'interno di mescolatori orizzontali a braccia rotanti ad alta velocità, montati su celle di carico. In generale, tutti i mescolatori presentano una camicia di riscaldamento e termostatazione (per quanto concerne il cioccolato al latte si lavora intorno a 40°C, mentre per il cioccolato fondente si può arrivare anche a 70°C). L'impasto ottenuto presenta una granulometria non accettabile, perciò sarà raffinato attraverso il passaggio in macchine laminatrici (Figura 1.9).



Figura 1.9: Schema macchina raffinatrice (Immagine tratta da www.focus.it)

A titolo orientativo, le dimensioni granulometriche adeguate ad avere un prodotto che dona una sensazione piacevole in bocca sono intorno a 15-25 μm (ovviamente ogni produttore adotta standard differenti in base al risultato finale desiderato).

Il successivo stadio viene denominato “concaggio” (Figura 1.10), durante il quale il cioccolato viene introdotto in impastatrici, dette conche, portato a temperatura costante di circa 45°C e continuamente mescolato per mantenere la miscela allo stato liquido, prestando particolare attenzione alla rottura dei grumi dei vari ingredienti, fino a portarli a dimensioni minuscole ed ottenere una massa perfettamente liscia e omogenea. La durata del processo varia da 5 ore (utilizzando dei mulini a biglie) fino a 72 ore, e in rari casi si arriva fino a 120 ore.



Figura 1.10: Schema macchina per il concaggio (Immagine tratta da www.focus.it)

Durante la fase finale del concaggio viene aggiunta la restante parte di lecitina di soia nell’impasto. Le molecole di lecitina circondano i cristalli di zucchero e permettono al grasso di inglobare lo zucchero più facilmente. Lo scopo del concaggio è di eliminare i residui di umidità e gli aromi sgradevoli, favorire la dispersione dello zucchero e delle sostanze secche del cacao nella parte grassa (burro di cacao), e di abbassare l’acidità. Il cioccolato viene poi messo in serbatoi riscaldati a 50°C, pronto per essere trasformato nei prodotti di interesse.

Prima della lavorazione finale il cioccolato deve essere sottoposto al temperaggio; il cioccolato viene raffreddato gradualmente da 50°C a 27-28°C, sotto continua miscelazione, e successivamente riscaldato a 30-31°C. Questo processo porta alla formazione dei soli cristalli stabili β (Figura 1.11).

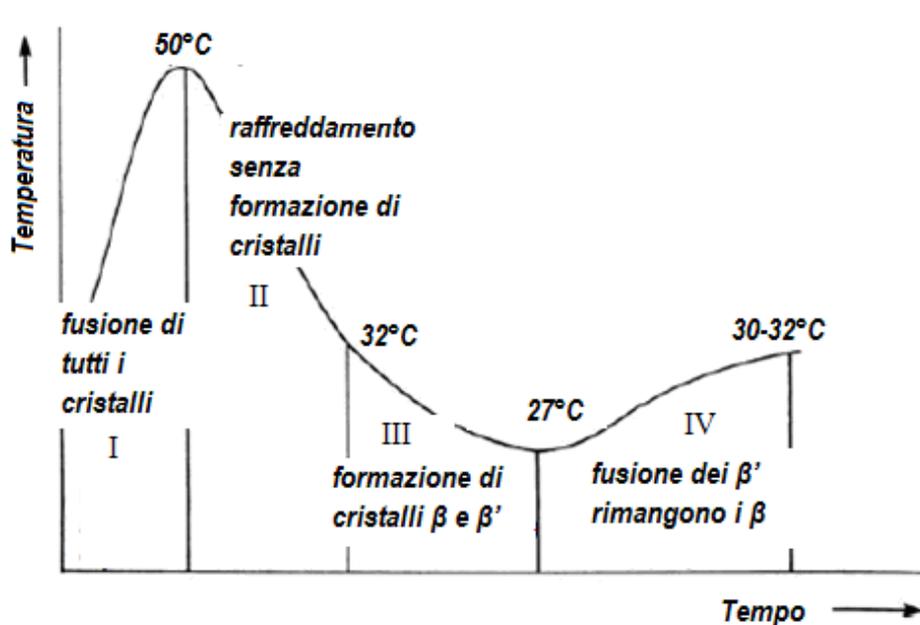


Figura 1.11: Profilo termico nel tempo della massa di cioccolato durante la fase di temperaggio

Lo scopo del temperaggio è garantire la lucentezza del cioccolato nel tempo e stabilizzare i cristalli del burro di cacao affinché non si abbia l'affioramento delle parti grasse in seguito a variazioni di temperatura. Il cioccolato, inoltre, risulterà più facilmente estraibile dagli stampi.

Il cioccolato temperato viene versato successivamente negli appositi stampi, previamente riscaldati e posti su un nastro trasportatore in leggera vibrazione per eliminare eventuali bolle di aria imprigionate all'interno. Il nastro trasportatore passa poi all'interno di tunnel di raffreddamento per la solidificazione del prodotto. Questa fase, se eseguita correttamente, permette di poter rimuovere facilmente il prodotto dagli stampi, poiché esso, raffreddandosi, diminuisce di dimensione. Infine, il cioccolato solido può essere confezionato e spedito.

1.4 Processo di cristallizzazione

Un cristallo è composto da unità elementari aventi una disposizione geometricamente regolare in modo da minimizzare il contenuto di energia libera (Walstra, 2002).

I lipidi possono esistere allo stato solido o liquido oppure, più probabilmente, come una miscela dei due stati fisici dipendentemente da temperatura e pressione (Sato et al., 2013). La transizione di fase dallo stato liquido a quello solido è denominata *cristallizzazione*. Questa operazione può essere utilizzata per preparare dei prodotti finiti (come nel caso del cioccolato) o per separare un solido da un liquido.



Figura 1.12: Andamento generale della solubilità in funzione della temperatura (dove S è la solubilità e T la temperatura).

Il principio della cristallizzazione è quello di raggiungere la sovrassaturazione della soluzione. La grandezza termodinamica fondamentale è la solubilità (S), definita come la massima concentrazione di solido, in condizioni di equilibrio, all'interno della soluzione:

$$S = \frac{c}{c_{sat}} \quad (1.1)$$

con c concentrazione della soluzione e c_{sat} concentrazione della soluzione all'equilibrio o concentrazione di saturazione.

La solubilità varia con la temperatura: generalmente la solubilità aumenta con la temperatura (processo endotermico), anche se ci sono spesso delle eccezioni. Forza spingente della cristallizzazione è la sovrassaturazione (Δc), che è la differenza tra le concentrazioni della soluzione sovrassatura (c) e quella della soluzione all'equilibrio (c_{sat}):

$$\Delta c = c - c_{sat} \quad (1.2)$$

La curva di solubilità (Figura 1.12) divide il campo concentrazione-temperatura in due zone: la zona costituita dai punti al di sopra della curva, i quali rappresentano soluzioni sovrassature, e la zona costituita dai punti al di sotto della curva di stabilità, corrispondenti a soluzioni insature.

Per quanto riguarda i lipidi, un parametro caratterizzante, a qualsiasi temperatura, è rappresentato dal contenuto di grassi solidi (SFC), cioè la frazione di materiale solido rispetto al contenuto lipidico totale nel sistema (Di Bari, 2015). In questo caso le condizioni di sovrassaturazione si ottengono solitamente raffreddando il liquido al di sotto della temperatura di fusione (T_m), cioè la temperatura oltre la quale l'SFC è pari a zero (Himawan et al., 2006).

L'entità dell'abbassamento della temperatura è definita come “grado di sotto-raffreddamento” (ΔT):

$$\Delta T = T_m - T_{cr} \quad (1.3)$$

dove T_m e T_{cr} sono rispettivamente le temperature di fusione e cristallizzazione. Il valore di ΔT al quale si osserva l'inizio della cristallizzazione dipende dalle proprietà fisico-chimiche della fase lipidica (composizione chimica) e dai parametri di processo (velocità di raffreddamento, etc.) (McClements, 2005). Al di sotto di T_m ci si aspetta la cristallizzazione, ma la presenza di barriere energetiche di attivazione associate alla libertà delle molecole di TAG nel liquido, dove quest'ultime possono assumere molte conformazioni, aumenta la difficoltà nel trovare il corretto allineamento e, di conseguenza, l'ottenimento di nuclei di cristalli stabili (Marangoni et al., 2012, McClements, 2012).

La cristallizzazione avviene secondo due meccanismi consecutivi: *nucleazione* (generazione di nuovi cristalli) e *accrescimento* (aumento della massa dei cristalli esistenti).

1.4.1 Nucleazione

All'interno della soluzione si avranno dei punti, definiti *cluster*, in cui la concentrazione è localmente maggiore rispetto alle zone circostanti. Questi punti evolvono nei cosiddetti *embrioni*, cioè strutture con un determinato ordine. Gli embrioni, attraverso la nucleazione, portano alla formazione dei *nuclei*. Un nucleo è un insieme di molecole organizzate per formare un reticolo cristallino che non si ridiscioglie, ma cresce portando alla formazione di un *cristallo* (Cook e Hartel, 2010) (Figura 1.13).

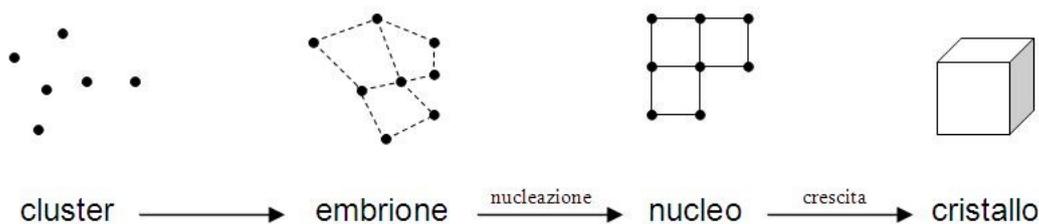


Figura 1.13: Dinamica del processo di cristallizzazione (caso di nucleazione primaria omogenea)

La nucleazione è generalmente divisa in *omogenea* e *eterogenea*. Quello citato sopra è il meccanismo di nucleazione primaria omogenea, che è strettamente correlato alla sovrasaturazione.

Nucleazione omogenea: è caratterizzata da un meccanismo di addizione bimolecolare. Gli aggregati cristallini, presenti all'interno della soluzione sovrasatura, collidono e si uniscono tra di loro aumentando progressivamente la loro dimensione, fino a raggiungere la dimensione critica (r^*), oppure possono dividersi in aggregati più piccoli. Una volta raggiunta la dimensione critica, l'aggregato non può più scindersi e perciò forma un nucleo cristallino che

inizia ad accrescersi. Nella nucleazione omogenea la variazione dell'energia libera di Gibbs (Figura 1.14), che deve risultare negativa affinché il processo decorra spontaneamente, è data da ΔG_v , cioè l'energia libera di volume (negativa poiché l'energia viene rilasciata durante la trasformazione da liquido a solido) e da ΔG_s , cioè l'energia libera di superficie (positiva perché viene assorbita durante la trasformazione).

I due termini di energia libera possono essere combinati per calcolare l'energia totale associata alla formazione di un nucleo di cristallo (Equazione Gibbs – Thomson):

$$\Delta G_t = \Delta G_v + \Delta G_s = \Delta g_v \frac{4}{3} \pi r^3 + \Delta g_s 4\pi r^2 \quad (1.4)$$

dove ΔG_t corrisponde alla variazione di energia libera conseguente alla variazione del nucleo con raggio r , Δg_v e Δg_s rispettivamente l'energia libera per unità di volume e di superficie, $\frac{4}{3} \pi r^3$ il volume del nucleo cristallino e $4\pi r^2$ l'area superficiale del nucleo cristallino.

L'equazione esprime la variazione di energia libera totale ottenuta in seguito alla formazione di un nucleo cristallino sferico. Esiste infatti un raggio minimo al di sotto del quale l'embrione formatosi tenderà a ridisciogliersi nella massa del liquido invece di accrescersi in cristallo. In Figura (1.14) si evince che per r piccoli ΔG_t cresce con il raggio della particella e gli embrioni sono instabili, tendendo a ridisciogliersi nel liquido. Oltre un valore critico del raggio della particella (r^*) il ΔG_t diminuisce, consentendo la crescita dell'embrione, che quindi diventa stabile e si definisce nucleo.

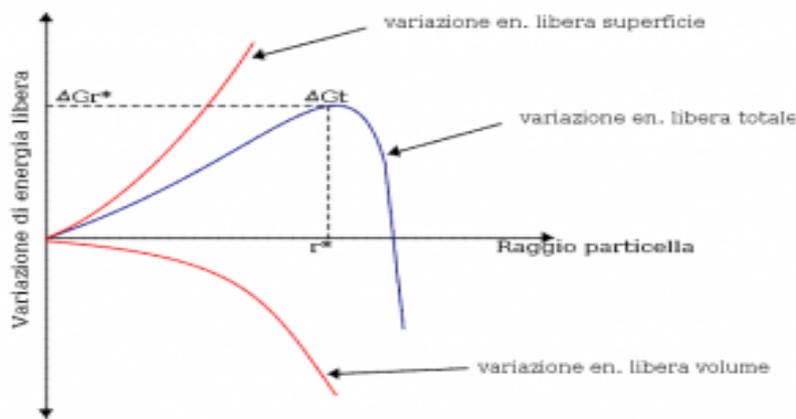


Figura 1.14: Variazione dell'energia libera nella nucleazione omogenea

La velocità di nucleazione B_{hom} risulta essere (Jones, 2002):

$$B_{hom} = A_{hom} \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (1.5)$$

dove S è la solubilità, A_{hom} un fattore pre-esponenziale, γ la tensione interfacciale, k la costante di Boltzmann, v il volume molecolare.

La nucleazione omogenea dei TAG generalmente segue il modello di Gibbs-Thomson e la descrizione dettagliata del modello matematico può essere trovata in letteratura (Marangoni et al., 2012; McClements, 2012a; Povey, 2014).

Nucleazione eterogenea: si verifica quando i nuclei provengono da impurità (particelle estranee, superfici o cristalli preesistenti) (Cook e Hartel, 2010). La presenza di impurità riduce l'energia di attivazione correlata alla nucleazione, rendendo così la formazione di nuclei un processo termodinamicamente favorevole (Di Bari, 2015). Analogamente alla nucleazione omogenea, la velocità di nucleazione eterogenea può essere descritta da una relazione simile all'Equazione (1.5):

$$B_{het} = A_{het} \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2 f(\varphi)}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (1.6)$$

dove $f(\varphi)$ tiene conto della ridotta barriera energetica.

La nucleazione eterogenea, in situazioni reali, è il processo predominante, dato che non è possibile assicurare che la soluzione sia perfettamente limpida, cioè completamente priva di impurezze in sospensione.

1.4.2 Accrescimento

Una volta raggiunta la formazione dei primi nuclei, ossia quando gli aggregati raggiungono la dimensione critica, ha inizio l'accrescimento dei cristalli. I due meccanismi che meglio descrivono il fenomeno sono quello *diffusivo* e quello dello *strato preferenziale*. Il modello diffusivo assume che la crescita dei cristalli avvenga secondo due stadi in serie tra loro, uno di diffusione, in cui il soluto attraversa il film di soluzione aderente al cristallo e giunge all'interfaccia sulla superficie del cristallo, ed uno di reazione superficiale, in cui il soluto viene inglobato nella struttura cristallina (Figura 1.15).

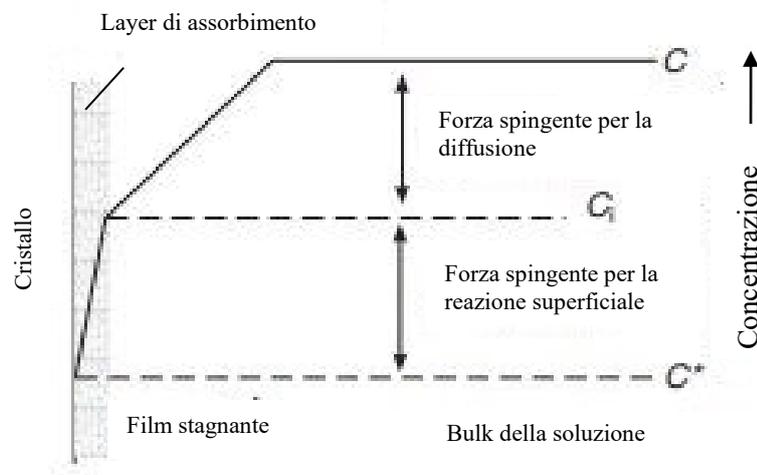


Figura 1.15: Interfaccia soluzione – cristallo (immagine tratta da Jones, 2002, e riprodotta con modifiche).

In relazione ai due meccanismi si possono scrivere le seguenti reazioni:

$$R_G = k_d(c - c_i) \quad (\text{stadio diffusivo}) \quad (1.7)$$

$$R_G = k_r(c_i - c^*)^r \quad (\text{stadio di reazione superficiale}) \quad (1.8)$$

dove c , c_i e c^* sono le concentrazioni del soluto nella soluzione all'interfaccia, sulla superficie cristallina ed in condizioni di saturazione, k_d è la costante diffusiva, k_r è la costante della reazione superficiale e r è l'ordine della reazione superficiale.

In definitiva la velocità di accrescimento G può essere espressa in funzione della sovrasaturazione Δc , ed è pari a:

$$G = k_G \Delta c^n \quad (1.9)$$

dove k_G ed n sono rispettivamente la costante e l'ordine della reazione di accrescimento.

Nei sistemi lipidici si riconosce che il passaggio limitante ad alta temperatura è l'adsorbimento di una nuova molecola su una superficie cristallina in crescita, mentre a bassa temperatura la diffusione molecolare da e verso l'interfaccia solido-liquido limita la crescita, a causa dell'aumento della viscosità del bulk della soluzione (Hartel, 2001).

1.5 Modelli cinetici per la descrizione del processo di solidificazione del cioccolato

Per descrivere la cinetica della transizione di fase nei sistemi lipidici sono stati proposti diversi modelli. È noto che le condizioni sperimentali influenzano in modo significativo la cristallizzazione e una loro descrizione è fondamentale per la modellizzazione del processo di solidificazione (Herrera e Hartel, 2000). In letteratura sono stati individuati tre differenti modelli matematici per la descrizione della cristallizzazione dei grassi: il modello di *Avrami*, il modello di *Gompertz*, il modello di *Foubert* e il modello di *Le Révérend*.

1.5.1 Modello di Avrami

Il modello prende il nome da Melvin Avrami, il quale ipotizzò che la crescita di una nuova fase inizia con la formazione di piccoli nuclei all'interno della fase liquida (Avrami 1939, 1940). Oggi questo modello è l'approccio più utilizzato per descrivere la cristallizzazione dei grassi (Di Bari, 2015).

L'equazione che descrive il modello è:

$$X = 1 - e^{-kt^n} \quad (1.10)$$

dove X è la frazione di materia cristallizzata che varia con il tempo t , k è la costante di Avrami e dipende dalla velocità di nucleazione, n è l'esponente di Avrami, che varia tra 1 e 4, e dipende dal meccanismo di nucleazione e crescita dei cristalli.

Il modello di Avrami non distingue tra nucleazione e crescita dei cristalli, ma considera il fenomeno come un processo globale. La costante di velocità di cristallizzazione (k) è combinazione di nucleazione e crescita dei cristalli e la sua dipendenza dalla temperatura è espressa da un'equazione di tipo Arrhenius (Metin e Hartel, 1998).

La dipendenza dei parametri da fattori esterni può giustificare le deviazioni del modello rispetto ai dati sperimentali.

1.5.2 Il modello di Gompertz

Il modello di Gompertz è nato per lo studio della crescita di microrganismi, successivamente adattato alla cristallizzazione dei grassi (Kloek et al., 2000).

L'equazione che descrive il modello è:

$$S = a \cdot e^{-e^{-\frac{\mu \cdot e \cdot (t-\lambda)}{a}} + 1} \quad (1.11)$$

dove μ è la velocità di crescita dei cristalli e λ è il ritardo temporale iniziale (Le Révérend, 2009).

1.5.3 Il modello di Foubert

Il modello di Foubert è stato proposto per descrivere la cristallizzazione del grasso con una maggiore accuratezza rispetto ai modelli di Avrami e di Gompertz (Foubert et al., 2002). In questo modello la fusione è descritta come una reazione di primo ordine e la cristallizzazione come una reazione di ordine n .

L'equazione semplificata risulta essere (Le Révérend, 2009):

$$\frac{R}{t} = K \cdot (R^n - R) \quad (1.12)$$

con R si intende la rimanente quantità di grassi da cristallizzare e K la costante cinetica della reazione.

1.5.4 Il modello di Le Révérend

In questo modello si assume la presenza di due forme cristalline, β (stabili) e β' (instabili). Le forme β e β' possono essere facilmente riconosciute con prove DSC poiché hanno diversi punti di fusione (Stapley et al.1999, Twkesbury et al., 2000).

Per questo modello sono state individuate sei trasformazioni (Le Révérend, 2009) che legano le tre diverse fasi (stabili, instabili e liquido):

Nucleazione degli instabili	k_{nuc}, T_{nuc} <i>liquido</i> \rightarrow <i>instabili</i>	
Crescita degli stabili	k_{ms}, T_{ms} <i>liquido</i> \rightarrow <i>stabili</i>	
Crescita degli instabili	k_{mu}, T_{mu} <i>liquido</i> \rightarrow <i>instabili</i>	
Trasformazione da instabili a stabili	k_{us}, T_{us} <i>instabili</i> \rightarrow <i>stabili</i>	
Fusione degli stabili	k_{sm}, T_{sm} <i>stabili</i> \rightarrow <i>liquido</i>	
Fusione degli instabili	k_{um}, T_{um} <i>instabili</i> \rightarrow <i>liquido</i>	(1.13)

Nelle trasformazioni non compare la nucleazione dei cristalli stabili poiché si considera sia già avvenuta durante la fase di temperaggio del cioccolato grazie all'azione meccanica ed al profilo termico.

I parametri cinetici sono funzione della temperatura. Questo modello assume una dipendenza descritta da funzioni sigmoidali (in questo caso funzioni logistiche) in cui compare la differenza tra la temperatura e il valore relativo alla cristallizzazione o alla fusione. Grazie all'utilizzo della funzione logistica si possono evitare discontinuità numeriche.

$$k_{ms} = \frac{K_{ms}}{1 + e^{(T-T_{ms})}}$$

$$k_{mu} = \frac{K_{mu}}{1 + e^{(T-T_{mu})}}$$

$$k_{us} = \frac{K_{us}}{1 + e^{(T-T_{us})}}$$

$$k_{sm} = \frac{K_{sm}}{1 + e^{(T_{sm}-T)}}$$

$$k_{um} = \frac{K_{um}}{1 + e^{(T_{um}-T)}} \quad (1.14)$$

Per la nucleazione dei cristalli instabili viene invece presentata l'equazione seguente:

$$k_{nuc} = K_{nuc}(T_{nuc} - T) \quad (1.15)$$

Con k_{us} , k_{um} , k_{mu} , k_{sm} , k_{ms} e k_{nuc} si indicano le costanti cinetiche in funzione della temperatura, mentre con K_{us} , K_{um} , K_{mu} , K_{sm} , K_{ms} e K_{nuc} i valori massimi di tali costanti; infine con T_{us} , T_{um} , T_{mu} , T_{sm} , T_{ms} e T_{nuc} le temperature corrispondenti alle sei trasformazioni.

1.6 Tunnel di raffreddamento industriale

La struttura di un tunnel di raffreddamento industriale è molto complessa e, oltre al tunnel all'interno del quale avviene la solidificazione del cioccolato, comprende anche il tunnel per il preriscaldamento degli stampi, le batterie di trattamento dell'aria, le piastre di raffreddamento.

La linea produttiva di una tavoletta di cioccolato è costituita da un unico nastro continuo, messo in movimento da un motore. Gli stampi, all'interno del quale deve essere colato il cioccolato fuso, passano in un primo momento all'interno del tunnel di preriscaldamento (Figura 1.16) per esser portati alla temperatura di 30-32 °C (corrispondente alla temperatura alla quale si trova il cioccolato fuso alla fine del temperaggio) ed eliminare la patina di umidità che tende a formarsi sulla superficie degli stessi dopo l'uscita dal frigorifero. Inoltre, ciò permette un adeguato distacco del prodotto finito dal nastro a processo terminato. Il riscaldamento dello stampo può essere diretto o indiretto. I sistemi indiretti utilizzano aria riscaldata da batterie o riscaldatori elettrici. Adottando questa tecnologia si ha il vantaggio di ottenere un controllo preciso e uniforme della temperatura dello stampo, ma gli svantaggi includono un maggior costo del capitale, la necessità di una zona di riscaldamento più lunga e un costo energetico maggiore (Beckett, 2009). La trasmissione avviene quindi per convezione. La sezione disponibile per lo scambio termico è quella esposta al flusso della corrente di aria calda.

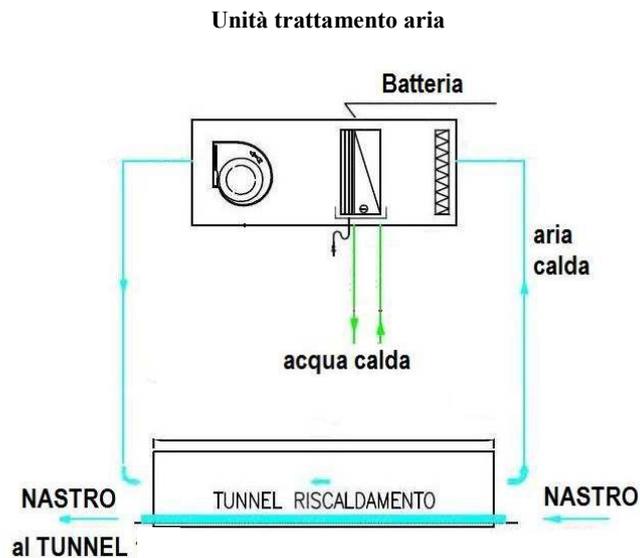


Figura 1.16: Schema del tunnel di preriscaldamento degli stampi

Uno degli inconvenienti che potrebbe verificarsi è dovuto alle fermate della linea, causando un surriscaldamento degli stampi oltre i valori ottimali, pregiudicando poi la buona riuscita del ciclo. Le soluzioni per ovviare a tale problema possono essere due. La prima prevede il riscaldamento in due parti, utilizzando nella prima fase una batteria che produce aria calda e nella seconda fase una batteria calda e una fredda. Normalmente questa seconda parte provvede alla rifinitura delle condizioni di temperatura, mentre durante le fermate della linea consente un abbassamento veloce del livello di temperatura dell'aria, e porta gli stampi alla temperatura ottimale di utilizzo. La seconda affida il riscaldamento degli stampi ad un unico flusso di aria calda. Nel momento in cui si dovessero verificare delle fermate sulla linea, un sistema di serrande provvederà ad espellere l'aria calda verso l'esterno e ad introdurre all'interno del tunnel aria dall'ambiente. In questo modo la corrente che lambisce gli stampi si trova ad una temperatura tale da non poterli surriscaldare. Alla ripartenza però dopo una fermata i primi stampi possono trovarsi ad una temperatura troppo bassa, non ideale. Evitando di colare nei primi stampi, saltando a quelli successivi, si può ridurre il problema. È opportuno quindi controllare bene l'andamento della temperatura negli stampi per evitare problemi lungo tutta la linea di modellaggio.

La fase successiva consiste nel colaggio del cioccolato all'interno degli stampi caldi, senza incorrere nel rischio di un'istantanea solidificazione del prodotto che porterebbe alla formazione di cristalli instabili, cioè al deterioramento della struttura e delle qualità organolettiche del prodotto finale. La portata di cioccolato da colare sul nastro trasportatore è regolata da dosatori collegati a degli ugelli per la fuoriuscita del prodotto. Esistono vari tipi di dosatori; quelli maggiormente usati sono i dosatori a pistone. In Figura (1.17) è rappresentato il funzionamento di un dosatore a pistone: vi è una valvola in posizione di deposito e una in posizione di aspirazione per mettere in evidenza il meccanismo. Normalmente i due pistoni lavorano allo stesso modo riempiendo così l'intero stampo.

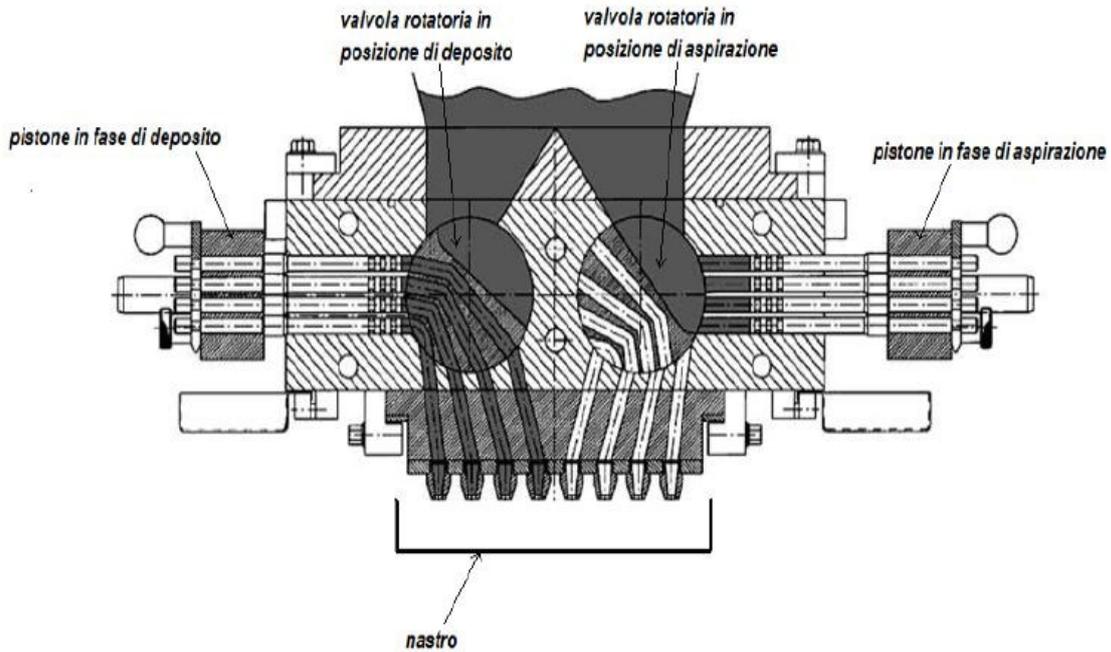


Figura 1.17: Dosatore a pistone per il colaggio di cioccolato (Immagine tratta da Beckett, 2009, con modifiche)

La loro disposizione può essere lineare o rotativa. È necessario garantire che tutti i pistoni forniscano una distribuzione uniforme del cioccolato in ogni cavità dello stampo lungo tutto l'impianto. L'intero dosatore può muoversi avanti e indietro alla stessa velocità degli stampi, oppure oscillare durante il colaggio, consentendo così un posizionamento più accurato del prodotto che viene inserito nelle cavità. Molti dosatori moderni possono essere spostati via dalla linea per consentire la pulizia mentre la linea stessa è ancora in funzione, riducendo così significativamente i tempi di fermo durante i cambi di produzione.

Dopo aver colato il cioccolato è molto importante sottoporre gli stampi a vibrazione per rimuovere le bolle d'aria intrappolate durante il colaggio. Le bolle d'aria possono rovinare l'aspetto di una tavoletta di cioccolato e, in circostanze estreme, possono dare origine a variazioni di peso. I tempi di vibrazione devono essere di almeno 30 secondi e sono usualmente di 55-60 secondi. In seguito, una lama livellatrice rende uniforme lo strato di cioccolato colato secondo la specifica imposta. Gli stampi contenenti il cioccolato attraversano infine il tunnel di raffreddamento (Figura (1.18)), che ha lo scopo di solidificare opportunamente il prodotto senza danneggiarne le caratteristiche fisiche.



Figura 1.18: Esempio tunnel di raffreddamento per la solidificazione del cioccolato (Immagine tratta da www.coolingtunnelsystem.com)

Questa fase è molto importante poiché permette di ottimizzare le caratteristiche finali del prodotto, come ad esempio la cristallizzazione del cioccolato iniziata nella temperatrice, portando ad aumentare la concentrazione di cristalli β di burro di cacao desiderati. Un buon cioccolato, correttamente temperato, se sottoposto all'interno del tunnel ad aria eccessivamente fredda, o con un'elevata velocità, potrebbe portare ad avere una maggiore percentuale di cristalli β' responsabili dei maggiori difetti nel prodotto finito. Perciò questa operazione è essenziale per ottenere il cioccolato lucido ed evitare l'affioramento dei grassi. Infatti, in letteratura, il raffreddamento rapido è spesso associato a forme polimorfiche con basso punto di fusione (Stapley et al., 1999) e perciò potrebbe accadere con maggiore probabilità l'affioramento dei grassi durante lo stoccaggio (Bricknell e Hartel, 1998).

Durante il raffreddamento e la cristallizzazione del burro di cacao viene rimosso calore sensibile (calore rimosso per raffreddare) e calore latente (connesso alla trasformazione di fase). Quest'ultimo è il più significativo tra i due: infatti per raffreddare 1 g di grasso da 28°C a 12°C richiede la rimozione di 32 J, mentre 157 J dovranno essere rimossi a causa della cristallizzazione (Beckett, 2009). Per queste ragioni bisogna trovare un accordo tra tempi di solidificazione e parametri operativi in modo da poter avere un buon prodotto finale senza gravare sui costi energetici.

I diversi metodi di raffreddamento impiegati (convezione, conduzione, irraggiamento) dipendono dal tipo di prodotto da trattare. Il flusso d'aria può essere inviato in equicorrente o in controcorrente rispetto al prodotto. Spesso è necessario un raffreddamento della base attraverso l'utilizzo di una piastra raffreddata ad acqua posta sotto il nastro trasportatore. I tunnel di raffreddamento possono essere suddivisi in più zone, ciascuna con la propria regolazione indipendente, in modo da poter avere prestazioni differenti per adattarsi a prodotti con necessità di raffreddamento variabili.

Il raffreddamento per conduzione è il più efficiente grazie all'intimo contatto con il prodotto. La convezione è la forma di raffreddamento successiva più efficiente, poiché la parte superiore e i lati del prodotto sono investiti uniformemente dal flusso d'aria. Il terzo metodo per l'estrazione del calore è la radiazione, che rimuove una minor quantità di calore rispetto ai metodi sopra citati.

La qualità del prodotto finale è influenzata anche dalle caratteristiche e dalla performance del nastro trasportatore. Quest'ultimo può essere a rete in acciaio, in materiale plastico ad alta resistenza, oppure alcuni sono costituiti da materiali che limitano la formazione o proliferazione di microrganismi. Lunghezza e larghezza del nastro possono variare a seconda delle caratteristiche del prodotto da trattare.

Nella progettazione di un tunnel di raffreddamento per l'industria dolciaria non si può trascurare l'aspetto igienico, perciò le coperture del tunnel devono essere facilmente sollevabili e rimovibili e consentire un facile accesso per le operazioni di pulizia.

L'aria inviata all'interno del tunnel di raffreddamento è trattata da un'apparecchiatura denominata Unità Trattamento Aria (UTA). Solitamente è composta da un'unica batteria di scambio termico ad acqua refrigerata (per cui l'evaporazione avviene nell'evaporatore della macchina frigorifera) e acqua calda, sia per il raffreddamento che per il riscaldamento, o da una batteria ad espansione diretta nel cui interno circola il gas refrigerante, per cui l'evaporazione avviene nella batteria stessa all'interno dei locali di utilizzazione, da un filtro aria e da un ventilatore di aspirazione/mandata a bassa prevalenza e da una sezione di recupero. I parametri che sono coinvolti nel trattamento dell'aria sono: temperatura, velocità, umidità e purezza. Per ciascuno di questi parametri esiste un organo, o un componente della macchina, in grado di controllarlo, regolarlo e/o modificarlo. In questo lavoro di Tesi ci si è soffermati sull'analisi di temperatura e velocità dell'aria. La batteria di scambio termico è uno scambiatore di calore, solitamente a tubi alettati, del tipo aria/acqua. Il preriscaldamento è una batteria calda il cui scopo è quello di scaldare l'aria in modo da aumentarne la temperatura, mentre la batteria fredda viene utilizzata durante la climatizzazione estiva, e questo unico elemento opera due trasformazioni: raffredda l'aria in ingresso e la deumidifica. La velocità dell'acqua nei tubi della batteria deve dare il miglior coefficiente di scambio, compatibilmente con le perdite di carico. Di norma i valori ottimali sono intorno a 2 m/s. Il ventilatore di mandata nella maggior parte dei casi è centrifugo, e ha la possibilità di variare la velocità di rotazione. La variazione della velocità può essere realizzata o meccanicamente o elettronicamente. Le velocità di mandata dell'aria variano a seconda dell'applicazione e della grandezza dell'impianto.

Uno schema di riferimento per l'UTA è rappresentato in Figura (1.19).

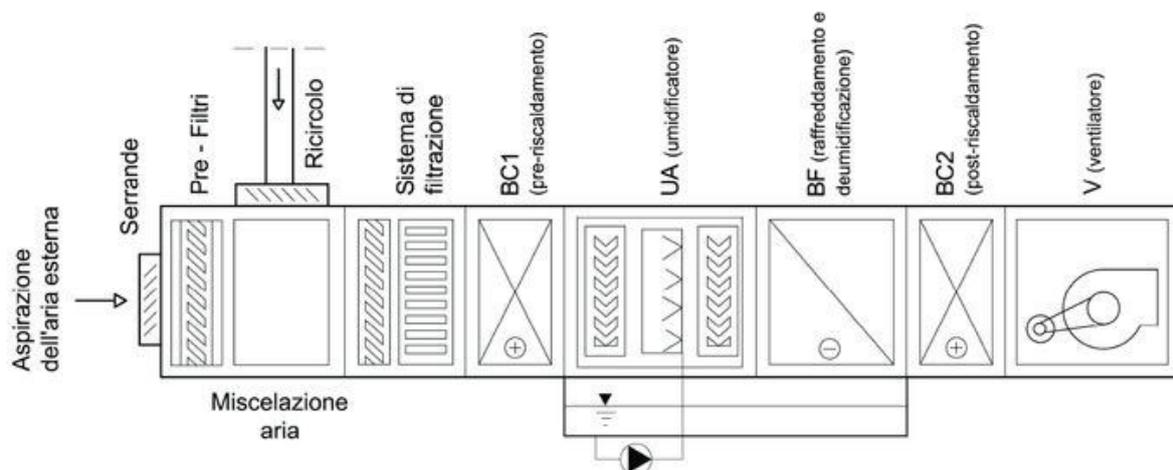


Figura 1.19: Schema unità di trattamento aria

Come indicato in precedenza, sono quattro i parametri da esaminare per il trattamento dell'aria. Molto importante è il controllo del contenuto di umidità dell'aria che passa sulle batterie di raffreddamento. La produzione di condensa, se trascinata sul prodotto, può causare danni, e richiede perciò l'assunzione di misure impiantistiche atte ad annullare questo problema. Inoltre, se la temperatura media superficiale dovesse essere inferiore a 0°C, si potrebbe avere la formazione di brina sulla superficie alettata, causando una riduzione del coefficiente di scambio, e per questo motivo per ottenere le stesse prestazioni la temperatura si abbassa, provocando a sua volta una maggiore formazione di ghiaccio. Per ovviare a tale problema, che provoca l'arresto della marcia dell'impianto, è necessario deumidificare l'aria per lavorare con una umidità assoluta (in g/kg) inferiore al valore di umidità di saturazione alla stessa temperatura. Molto spesso l'unità di trattamento aria è associata ad un deumidificatore del gruppo Munters (Figura 1.20).

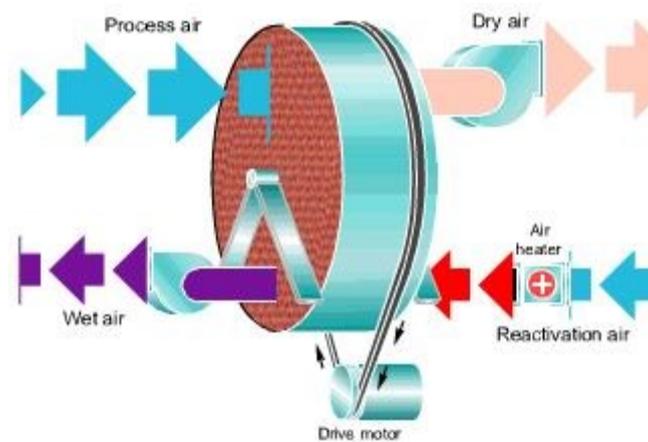


Figura 1.20: Schema di funzionamento deumidificatore Munters (Immagine tratta da www.munters.com)

I sistemi di deumidificazione Munters eliminano l'umidità presente nell'aria utilizzando un materiale che attrae e trattiene il vapore acqueo. I deumidificatori essiccanti sono ideati, in particolare, per eliminare l'umidità dall'aria a basse temperature e bassi livelli di umidità. Si premette all'unità vera e propria una batteria di raffreddamento, in cui si elimina parte di umidità. L'aria da trattare viene inviata assialmente attraverso i 3/4 della superficie frontale di un rotore su cui è fissato il materiale essiccante che assorbe l'umidità; sul rimanente quarto della superficie viene soffiata, in senso contrario, una corrente di aria calda che riscalda il rotore ed elimina l'umidità precedentemente assorbita, emettendola all'esterno. Il flusso di aria in uscita ha un valore di temperatura elevato, per tale motivo si installa una ulteriore batteria di raffreddamento per portare la temperatura ad un valore ottimale. Infine, il deumidificatore deve essere rigenerato attraverso l'uso di una corrente di aria calda, che fa evaporare l'umidità assorbita.

In questo lavoro di Tesi è stato considerato un tunnel di raffreddamento della sezione di un impianto industriale per la produzione di un cremino. Il tunnel di raffreddamento considerato ha una lunghezza (L_T) di 5 m, una larghezza (W_T) di 0.9 m ed una sezione di passaggio (H_T) di 0.2 m.

1.7 Scopo della Tesi

In questo lavoro di Tesi è stato effettuato uno studio e un'ottimizzazione del processo di raffreddamento del cioccolato all'interno di un tunnel di raffreddamento. Si è deciso di utilizzare il modello cinetico di Le Révérand (2009), poiché l'unico presente in letteratura che consente di descrivere la formazione sia delle fasi stabili (β) che di quelle instabili (β') che si possono formare nel corso della solidificazione del burro di cacao. Sono state effettuate inizialmente delle prove di DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) per la valutazione delle temperature relative alle trasformazioni su un campione di cioccolato di composizione nota (Lindt 85% cacao) e, ottenute queste, attraverso un codice Matlab, sono state ottimizzate le costanti cinetiche e infine risolti i bilanci di materia e di energia per valutare l'evoluzione nel tempo della percentuale di cristalli stabili, instabili e di liquido.

Dopo aver determinato i valori delle costanti cinetiche cercando il miglior accordo tra le misurazioni ottenute via DSC e i valori simulati col modello matematico, sono stati considerati i parametri principali che influenzano il processo, che sono velocità dell'aria, temperatura dell'aria, tempo di residenza del prodotto all'interno del tunnel. In questo lavoro di Tesi è stato considerato il flusso di aria fredda prodotto da apposite batterie di raffreddamento come unico mezzo per la solidificazione del prodotto. Con il modello proposto è stata studiata l'influenza di questi parametri sulle forme cristalline ottenute.

Nell'ottica dell'ottimizzazione del processo è stata creata una mappa di funzionamento per il tunnel preso in esame, con la quale è stata valutata la variazione di cristalli stabili in superficie in funzione della temperatura dell'aria al variare della velocità dell'aria per trovare i valori che soddisfano la specifica imposta relativa alla percentuale minima di cristalli stabili.

Capitolo II

Metodi sperimentali e di calcolo

2.1 Modello matematico per la descrizione del cambiamento di fase nel burro di cacao

Con lo scopo di descrivere i fenomeni fisici che si verificano durante la solidificazione del cioccolato, è stato utilizzato il modello di *Le Révérend* per la cristallizzazione del burro di cacao. Per semplicità nello sviluppo del modello, a causa della mancanza di dati reperibili in letteratura, le sei diverse forme polimorfiche sono raggruppate in due classi: β (stabili) e β' (instabili).

Come già detto nel capitolo I, questo modello individua sei trasformazioni che hanno luogo tra le tre diverse fasi (Equazione 1.13).

Con stabili e instabili si intendono le fasi contenenti cristalli di burro di cacao in forma β e β' rispettivamente, mentre con liquido la fase in cui il burro di cacao è completamente allo stato fuso. In questo lavoro di Tesi, da questo momento, per semplicità, ci si riferirà a stabili, instabili e liquido.

La nucleazione dei cristalli stabili si considera già avvenuta durante la fase finale del temperaggio, quando il cioccolato viene lasciato ad una temperatura costante di 30-32 °C. In seguito, durante la fase di raffreddamento, i cristalli stabili nati accresceranno le loro dimensioni.

La velocità delle reazioni dipende dalla temperatura, poiché la cristallizzazione si verifica in condizioni di sovrasaturazione (dipendente dalla temperatura) e la fusione si verifica quando una quantità di energia (come calore) viene trasferita al sistema. La dipendenza dalla temperatura è visibile dalle funzioni utilizzate per calcolare le costanti cinetiche k_{us} , k_{um} , k_{mu} , k_{sm} , k_{ms} (Equazione 1.14) e k_{nuc} (Equazione 1.15). I parametri cinetici sono descritti da funzioni sigmoidali (in questo caso funzioni logistiche) in cui compare la differenza tra la temperatura e il valore relativo alla cristallizzazione o alla fusione. Grazie all'utilizzo della funzione logistica si conferisce alle costanti cinetiche un andamento meno marcato rispetto a quello a gradino, evitando così discontinuità numeriche.

Nota la temperatura all'interno della massa di cioccolato, in base alla conoscenza dei valori massimi delle costanti cinetiche, si possono valutare i parametri k_{ms} , k_{mu} , k_{us} , k_{sm} , k_{um} e k_{nuc} .

2.2 Uso di DSC per lo studio cinetico

Nel paragrafo 2.1 è stato presentato il modello matematico per la descrizione del processo di solidificazione del burro di cacao. Il fine di tale modello è determinare l'evoluzione nel tempo delle frazioni massiche di stabili, instabili e liquido durante il raffreddamento del cioccolato.

Dovendo risolvere dei bilanci di materia si utilizzano i valori di k_{ms} , k_{mu} , k_{us} , k_{sm} , k_{um} e k_{nuc} precedentemente citati. È perciò fondamentale calcolare K_{ms} , K_{mu} , K_{us} , K_{sm} , K_{um} e K_{nuc} , cioè il massimo valore di tali costanti cinetiche e i valori di T_{ms} , T_{mu} , T_{us} , T_{sm} , T_{um} e T_{nuc} . I valori di temperatura caratterizzanti le sei trasformazioni sono stati calcolati attraverso un'analisi DSC, mentre i massimi valori delle costanti cinetiche sono stati ricavati attraverso un'operazione di *best fitting* tra dati sperimentali ottenuti analizzando un campione di cioccolato (Lindt 85% cacao) tramite analisi DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e dati ricavati dal modello matematico che simula quanto accade nel corso dell'analisi DSC.

Inoltre, avendo considerato due sole forme polimorfiche invece di sei, è stata agevolata l'analisi dei dati sperimentali, poiché risulterebbe complesso individuare le sei forme polimorfiche del burro di cacao cristallizzato. Infatti, grazie ai diversi punti di fusione, le due classi possono essere facilmente distinte attraverso i dati ottenuti con l'analisi DSC.

Nei successivi paragrafi (2.2.2) e (2.2.3) sarà spiegato in dettaglio il procedimento per individuare i valori di temperatura e le costanti cinetiche, mentre nel paragrafo (2.2.1) sarà spiegata in breve la Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC).

2.2.1 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione, nota anche con l'acronimo DSC (dall'inglese *Differential Scanning Calorimetry*), è una tecnica ampiamente utilizzata per caratterizzare il comportamento termico di materiali alimentari e non. La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è la tecnica più utilizzata per la caratterizzazione del cioccolato. Attraverso un'analisi termica è possibile analizzare la morfologia e le trasformazioni di fase dei cristalli di burro di cacao. È un metodo che misura il cambiamento di energia, cioè entalpia (ΔH), associata alla transizione di fase che si verifica per riscaldamento o raffreddamento programmato rispetto al materiale di riferimento. Se tale valore risulta essere negativo il processo è esotermico e si ha sviluppo di calore, mentre se il valore di ΔH è positivo il processo è endotermico e avviene con assorbimento di calore. La misura differenziale del sistema è legata al comportamento termico proprio del campione in esame.

La calorimetria differenziale a scansione misura quindi nel tempo la temperatura, il flusso di calore e, integrando quest'ultimo, l'entalpia delle transizioni.

Nel seguente lavoro di Tesi è stata utilizzata un'apparecchiatura DSC Q200 (Figura 2.1) della Texas Instruments che permette di lavorare in un range di temperatura compreso tra -40°C e 400°C e utilizza azoto (portata costante di 50 ml/min) per mantenere inerte l'atmosfera interna alla camera dove sono collocati i due contenitori.



Figura 2.1: DSC Q200 (Immagine tratta da www.tainstruments.com)

In Figura (2.2) è riportato uno schema di una generica apparecchiatura DSC per l'analisi termica.

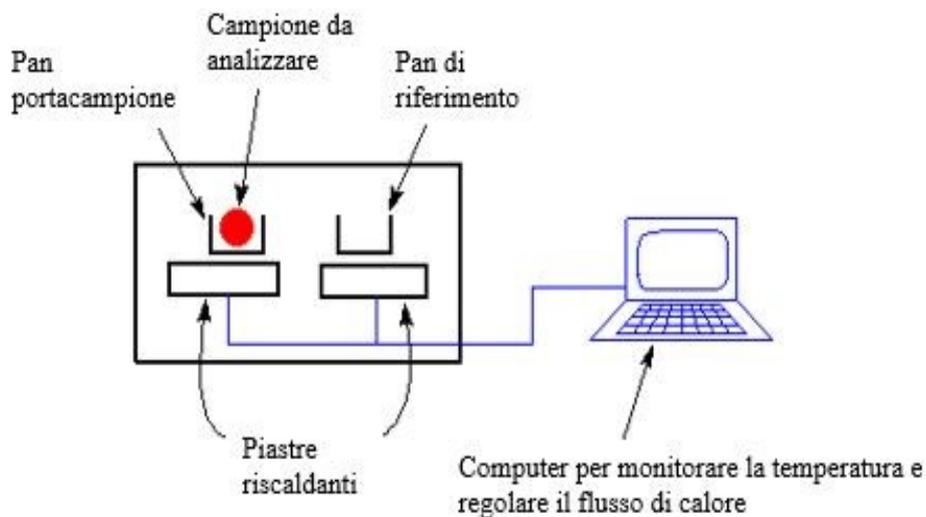


Figura 2.2: Schema di un'apparecchiatura DSC (Immagine tratta da www.pslc.ws e riprodotta con modifiche)

Ci sono due recipienti, uno contenente il campione da analizzare, mentre l'altro è il recipiente di riferimento, che per le prove sperimentali svolte conteneva solo azoto. La quantità di materiale necessario per una prova è molto bassa. La camera contenente i due recipienti è mantenuta in atmosfera inerte tramite un flusso continuo di azoto. Sono presenti due riscaldatori ed un sistema di raffreddamento esterno, entrambi atti a mantenere i due contenitori alla stessa temperatura. Se, ad esempio, si fa un'analisi con riscaldamento controllato, si comunica al computer di accendere le resistenze che scaldano i recipienti ad un flusso di calore specifico, ad esempio $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Il computer controlla che il flusso di calore rimanga costante per tutta la durata dell'esperimento e, soprattutto, che i due recipienti, ognuno con la propria inerzia termica, si scaldino con lo stesso flusso di calore poiché essendo presente del materiale in un recipiente vuol dire che sarà necessario maggior calore

per avere un aumento della temperatura uguale nei due recipienti. Dunque, la resistenza sotto il contenitore con il campione deve lavorare di più rispetto a quello sotto il contenitore di riferimento, poiché deve fornire più calore. La quantità di calore in più richiesta è il parametro che viene misurato in un esperimento DSC. I dati prodotti vengono raccolti e inviati ad un elaboratore che mediante un software (TA Universal Analysis) li trasforma per produrre l'output. Il risultato finale è rappresentato da un termogramma, che riporta il flusso di calore in funzione del tempo o della temperatura (Figura 2.3).

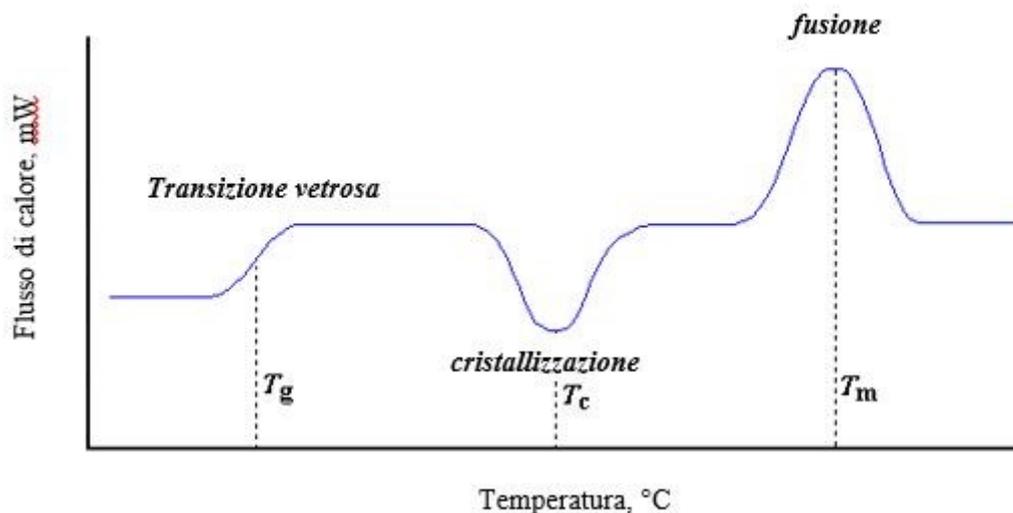


Figura 2.3: Esempio di termogramma ottenibile con prove DSC

Attraverso un'analisi del termogramma si possono ricavare: temperatura di transizione vetrosa (T_g), temperatura di cristallizzazione (T_c) e temperatura di fusione dei cristalli (T_m). Per trasformazioni del secondo ordine, come la transizione vetrosa, si ha un flesso corrispondente ad una variazione di calore specifico che non avviene improvvisamente, ma si verifica in un certo intervallo di temperatura. Per ottenere la temperatura di transizione vetrosa T_g generalmente come valore viene preso in considerazione il punto medio del tratto inclinato. Invece, in corrispondenza di una transizione del primo ordine, cioè una transizione termica che coinvolge sia il calore latente sia un cambiamento di calore specifico, il termogramma mette in evidenza un picco. Se il campione tende a formare delle strutture ordinate (cristalliti) si ha una cessione di calore da parte del materiale (cristallizzazione) che si evidenzia con una diminuzione del flusso di calore, come mostrato in Figura (2.3). Oltre una certa temperatura i cristalliti fondono (fusione) assorbendo calore, e si osserva un aumento del flusso di calore. Per convenzione nelle prove è stato considerato endotermico il picco verso l'alto.

2.2.2 Determinazione sperimentale delle temperature T_i

Per le prove sperimentali di analisi termica effettuate in laboratorio è stato utilizzato un campione di cioccolato *Lindt Excellence* (85% cacao) (Figura 2.4) contenente pasta di cacao, cacao magro, burro di cacao, zucchero grezzo di canna, bacche di vaniglia naturale bourbon, con le caratteristiche riportate in Tabella (2.1):



Figura 2.4: Tavoletta di cioccolato fondente *Lindt Excellence* (Immagine tratta da www.chocolate-brands.com)

Tabella 2.1: Composizione cioccolato Lindt considerato in questo studio

Tipologia	Cioccolato Fondente 85% cacao
Densità (kg/m ³)	1300
Burro di cacao (%)	46
Zuccheri (%)	14
[Burro di cacao]/[Zuccheri]	3.29

Le temperature T_{ms} , T_{mu} , T_{us} , T_{sm} , T_{um} e T_{nuc} , relative alle trasformazioni di solidificazione e fusione del burro di cacao, sono state ottenute tramite prove DSC di cristallizzazione e successiva solidificazione di un campione di cioccolato.

Durante le prove sperimentali il campione di cioccolato è stato sottoposto a diverse velocità di raffreddamento, lasciando costante per ogni prova la velocità di riscaldamento. La struttura e la morfologia dei cristalli di burro di cacao è influenzata dalla velocità di raffreddamento imposta durante la solidificazione nel tunnel. Da ciò si deduce la necessità di variare le diverse velocità di raffreddamento per valutare l'influenza di essa sulla formazione delle diverse forme polimorfiche, e la trascurabilità della variazione di velocità di riscaldamento, motivo per cui è lasciata costante.

In questo lavoro di Tesi il campione in esame è stato inizialmente riscaldato a 45°C, lasciato per 1 min a tale temperatura, successivamente raffreddato con differenti velocità di raffreddamento pari a 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 5 e 10°C/min fino alla temperatura di 5°C, ulteriore isoterma per 1 min a 5°C e infine riscaldato a 1°C/min fino a 45°C.

Tramite il software TA Universal Analysis sono stati ricavati i termogrammi dai quali, analizzando i picchi ottenuti, son stati individuati i valori di temperatura T_{ms} , T_{mu} , T_{us} , T_{sm} , T_{um} e T_{nuc} .

Un esempio di termogramma ottenuto da prove DSC è riportato in Figura (2.5):

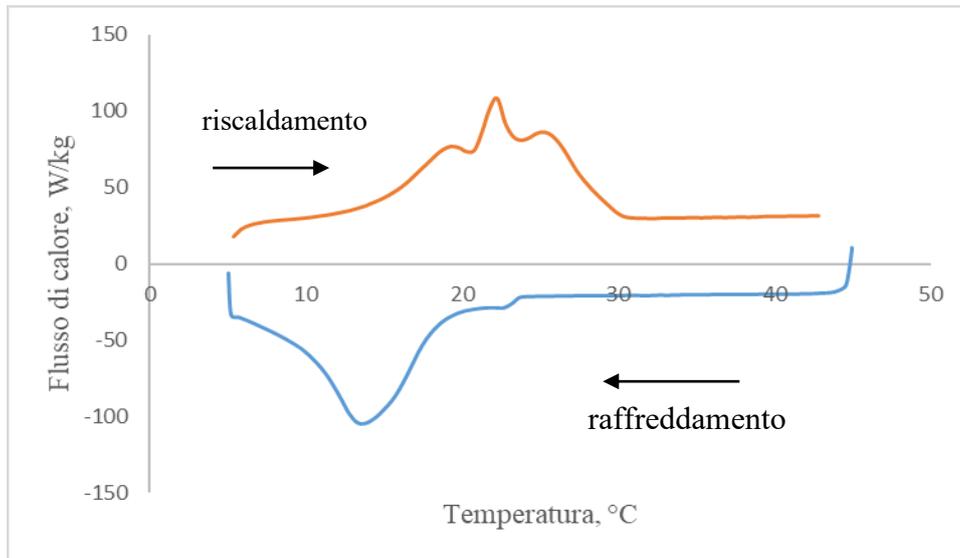


Figura 2.5: Termogramma ottenuto da prove DSC su un campione di cioccolato fondente raffreddato a 1 °C/min

Una dettagliata analisi dei termogrammi ottenuti è riportata nel Capitolo III.

Dalle prove sperimentali inoltre si possono ottenere i valori di calore specifico del cioccolato solido C_{pS} e liquido C_{pL} . I suddetti valori sono stati confrontati con i valori di letteratura (Le Révérend, 2009). Invece i valori di conducibilità del solido k_S e del liquido k_L , il calore latente dei cristalli β stabili $\lambda_{stabili}$ e quello dei cristalli β' instabili $\lambda_{instabili}$ sono presi da letteratura (Le Révérend, 2009).

2.2.3 Determinazione delle costanti cinetiche K_i

Come già menzionato in precedenza, per la risoluzione dei bilanci di materia presenti nel paragrafo 2.1 è necessario conoscere, oltre che i valori di temperatura, anche i massimi valori delle costanti cinetiche K_{ms} , K_{mu} , K_{us} , K_{sm} , K_{um} e K_{nuc} .

Per determinare le suddette costanti cinetiche è stato scritto un programma in MATLAB utilizzando la funzione *ode23* per risolvere il sistema di Equazioni Differenziali Ordinarie che descrive quanto accade nel contenitore sottoposto all'analisi DSC (2.1):

$$\begin{cases} \frac{dC_S}{dt} = k_{ms} C_L C_S^c + k_{us} C_I C_S^c - k_{sm} C_S \\ \frac{dC_I}{dt} = k_{nuc} C_L + k_{mu} C_L C_I^c - k_{um} C_I - k_{us} C_I C_S^c \\ \frac{dC_L}{dt} = -k_{nuc} C_L - k_{mu} C_L C_I^c + k_{um} C_I - k_{ms} C_L C_S^c + k_{sm} C_S \end{cases} \quad (2.1)$$

con C_S , C_I e C_L si indica la frazione massica rispettivamente di cristalli stabili, instabili e di liquido. Le costanti cinetiche k_{ms} , k_{mu} e k_{us} dipendono dalla concentrazione di cristalli presenti nel sistema, per tale motivo è stato introdotto l'ordine di reazione c .

Studi recenti (Yasuyoshi e Hartel, 2010) hanno dimostrato che il contributo dei cristalli formati durante il temperaggio non è essenziale, per tale motivo il valore di c è assunto pari a 0.1. Risolvendo i bilanci di materia dell'Equazione (2.1) si ottiene così l'andamento nel tempo delle frazioni massiche di cristalli stabili, instabili e di liquido.

Attraverso il codice MATLAB, utilizzando la funzione *fminsearch*, è stata effettuata un'operazione di *best fit* tra i dati sperimentali ottenuti con prove DSC e la soluzione ricavata dal modello al quale son state imposte le stesse condizioni operative delle prove sperimentali.

I termogrammi estratti da prove DSC mostrano l'evoluzione del flusso di calore \dot{Q} in funzione della temperatura del campione o del tempo. Dal flusso di calore \dot{Q} è stato ricavato il calore specifico effettivo sperimentale con la seguente Equazione:

$$C_{peff,exp} = \frac{\dot{Q}}{m \frac{\partial T}{\partial t}} \quad (2.2)$$

dove m corrisponde alla massa del campione di cioccolato e $\frac{\partial T}{\partial t}$ è la velocità di raffreddamento o riscaldamento imposta durante la prova.

È stato necessario calcolare il valore di C_{peff} poiché, per quanto concerne i risultati ottenuti dal modello teorico, in questo modo si potevano considerare insieme il valore iniziale di calore specifico del campione e il valore di calore specifico dovuto ai cambiamenti di fase che avvengono nella massa di cioccolato sottoposta ad analisi termica. Per il calcolo del C_{peff} relativo al modello matematico vale l'espressione:

$$C_{peff,mod} = C_p + \frac{\dot{Q}_s}{\rho \frac{\partial T}{\partial t}} \quad (2.3)$$

con C_p e ρ rispettivamente calore specifico e densità del campione di cioccolato.

\dot{Q}_s è il termine che considera il flusso termico dovuto alle trasformazioni di fase che avvengono durante il riscaldamento o il raffreddamento del campione, ed è calcolato con l'Equazione (2.4):

$$\dot{Q}_s = \lambda_{stabili} \frac{\partial C_S}{\partial t} + \lambda_{instabili} \frac{\partial C_I}{\partial t} \quad (2.4)$$

in cui $\lambda_{stabili}$ e $\lambda_{instabili}$ sono il calore latente connesso ai cristalli stabili e instabili, mentre $\frac{\partial C_S}{\partial t}$ e $\frac{\partial C_I}{\partial t}$ indicano la variazione nel tempo della frazione massica di cristalli stabili e instabili. Per il calcolo di questi ultimi due termini, il modello matematico deve obbligatoriamente risolvere i bilanci di materia dell'Equazione (2.1).

Imposta una stima iniziale delle costanti cinetiche K_i , i valori di $C_{peff,mod}$ sono stati calcolati dal programma scritto in ambiente MATLAB. Il programma infine, utilizzando la funzione *fminsearch*, minimizza la quantità:

$$\phi = \sum (C_{peff,exp} - C_{peff,mod})^2 \quad (2.5)$$

Tale quantità è stata valutata per ogni prova. La minimizzazione di tale quantità permette di ottenere i valori di K_{ms} , K_{mu} , K_{us} , K_{sm} , K_{um} e K_{nuc} .

In letteratura (Le Rèvérend, 2009) è stato proposto l'elevamento alla quarta potenza per dare maggior importanza ai picchi. In questo lavoro di Tesi si è impiegato l'elevamento alla seconda potenza poiché la differenza tra i due è poco rilevante ed inoltre, in questo modo, il costo computazionale del modello matematico è risultato inferiore.

2.3 Modello del tunnel di raffreddamento

Finora son stati considerati gli aspetti tecnici riguardanti il tunnel di raffreddamento. In questo paragrafo sarà descritto il modello del tunnel preso in esame in questo studio. Nel modello precedentemente presentato nel paragrafo 2.1 si è considerato il sistema perfettamente miscelato, uniforme per quanto riguarda temperatura e composizione, ipotesi valida nel caso di piccole quantità di cioccolato contenute nel porta-campioni usato nell'analisi DSC. Un tunnel di raffreddamento si caratterizza per dimensioni rilevanti, e per tale motivo non si può utilizzare un modello a parametri concentrati per la descrizione del processo, bensì è necessario un modello a parametri distribuiti. Un modello a parametri concentrati è descritto da equazioni differenziali ordinarie, mentre un modello a parametri distribuiti è descritto da equazioni alle derivate parziali. Attraverso l'uso del modello a parametri distribuiti si può descrivere più fedelmente ciò che accade in un tunnel di raffreddamento. Nel modello precedente la temperatura era determinata dalla sola velocità di raffreddamento. Utilizzando invece il modello a parametri distribuiti il sistema è più complesso. In questo caso si considera una certa portata di aria, ad una determinata temperatura e velocità, che investe lo strato di cioccolato. Tale strato ha un determinato spessore e per tale motivo l'aria inviata nel tunnel non potrebbe far raffreddare uniformemente e istantaneamente l'intero prodotto, bensì la superficie, a diretto contatto con il flusso di aria, si raffredderà più velocemente rispetto alla base della lastra di cioccolato, il cui raffreddamento è influenzato dalla sua conducibilità termica.

Per poter risolvere le equazioni alle derivate parziali, il modello a parametri distribuiti deve inizialmente calcolare le costanti cinetiche k_{ms} , k_{mu} , k_{us} , k_{sm} , k_{um} (Equazione (1.14)) e k_{nuc} (Equazione (1.15)), successivamente risolvere i bilanci di materia (Equazione (2.1)) per ottenere i valori di C_S , C_I e C_L . Per il calcolo della variazione di temperatura all'interno del cioccolato si deve risolvere un bilancio di energia. Per entrambi i bilanci occorre conoscere le condizioni iniziali e al contorno.

Si riportano ora le ipotesi fatte per ricavare il bilancio di energia. Il cioccolato colato sul nastro si è assunto acquisisca la forma di un parallelepipedo rettangolare di spessore s , larghezza e lunghezza pari a quelle del nastro.

Il flusso termico \dot{Q} attraverso una superficie A in un mezzo di conducibilità termica k è descritto dall'equazione di Fourier:

$$\dot{Q} = -Ak \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.6)$$

Per ricavare il bilancio di energia per tale parallelepipedo si è considerato un volume di controllo di spessore dx , lunghezza e larghezza del nastro stesso. Inoltre, sono stati valutati solamente il flusso in direzione x e y , supponendo nullo il flusso in direzione z . Il bilancio di energia risulta essere:

$$A\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} dx = -Ak \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_x + Ak \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x+dx} - Ak \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_y + Ak \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y+dy} \quad (2.7)$$

Facendo tendere dx e dy a zero e considerando k costante, cioè considerando il materiale isotropico, si ottiene:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (2.8)$$

Le condizioni al contorno invece sono:

$$\text{per } y = s \rightarrow k \frac{\partial T}{\partial y} = h(T_A - T) \quad (2.9)$$

$$\text{per } y = 0 \rightarrow T = T_N \quad (2.10)$$

$$\text{per } x = L_N \rightarrow k \frac{\partial T}{\partial x} = h(T_A - T) \quad (2.11)$$

$$\text{per } x = 0 \rightarrow k \frac{\partial T}{\partial x} = h(T - T_A) \quad (2.12)$$

Le Equazioni (2.9) (2.11) e (2.12), condizioni di Neumann, esprimono che il flusso di calore tra aria a prodotto sia uguale al flusso di calore nel prodotto all'interfaccia, mentre l'Equazione (2.10), condizione di Dirichlet, impone nullo il flusso di calore tra cioccolato e nastro.

La condizione iniziale invece è:

$$t = 0 \rightarrow T = T_0 \quad (2.13)$$

con T_0 si intende la temperatura iniziale del cioccolato.

Effettuando una discretizzazione sull'intero volume di controllo, si considerano $N \times M$ volumetti, ognuno dei quali al suo interno perfettamente miscelato e, conseguentemente, con temperatura uniforme.

In Figura (2.6) è rappresentato uno schema della geometria presa in considerazione.

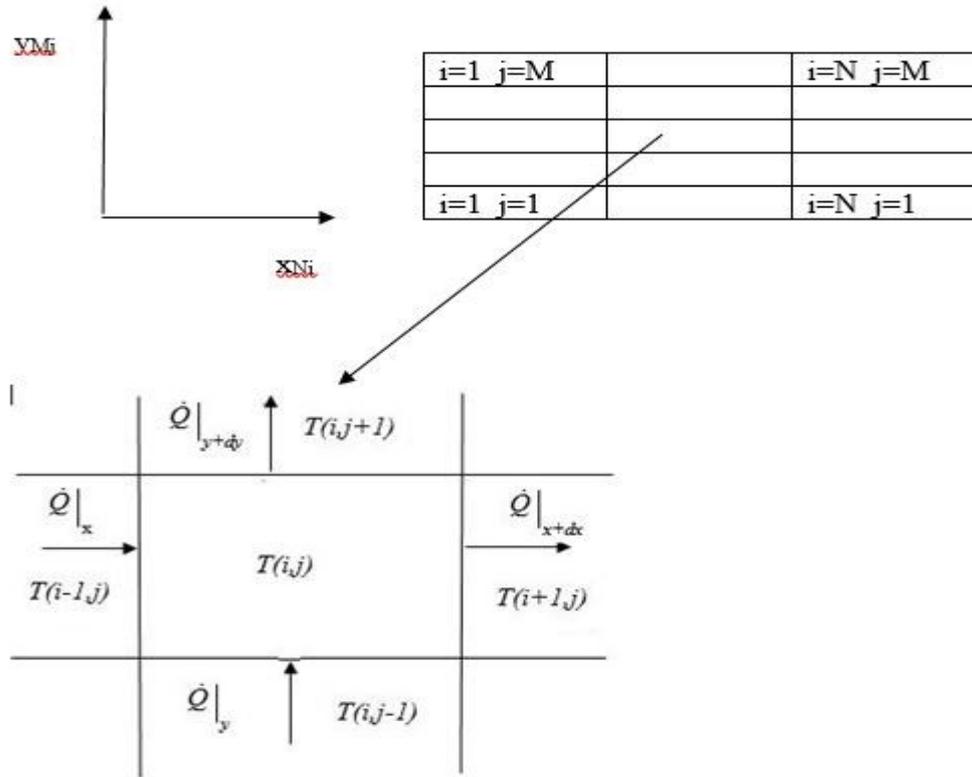


Figura 2.6: Schema della discretizzazione considerata per il modello a parametri distribuiti

A questo punto si risolve numericamente il bilancio di energia utilizzando il metodo delle differenze finite. Scrivendo il bilancio di energia per le celle centrali si ottiene:

$$\begin{aligned}
 \Delta x \Delta y \bar{\rho} \bar{C}_p \frac{dT(i,j)}{dt} = & -k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i,j-1)}{\Delta y} \right] \Delta x - k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i-1,j)}{\Delta x} \right] \Delta y + \\
 & + k_m \left[\frac{T(i,j+1) - T(i,j)}{\Delta y} \right] \Delta x + k_m \left[\frac{T(i+1,j) - T(i,j)}{\Delta x} \right] \Delta y + [\Delta H_{stabili} C_s(i,j) + \\
 & + \Delta H_{instabili} C_i(i,j)] \Delta x \Delta y
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

La variazione di temperatura per i volumi ai quattro angoli risulta essere:

$$\underline{i=1 j=1}$$

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \bar{\rho} \bar{C}_p \frac{dT(i,j)}{dt} = & -h[T(i,j) - T_{aria}] \Delta y + k_m \left[\frac{T(i+1,j) - T(i,j)}{\Delta x} \right] \Delta y + \\ & + k_m \left[\frac{T(i,j+1) - T(i,j)}{\Delta y} \right] \Delta x + [\Delta H_{stab} C_s(i,j) + \Delta H_{instab} C_i(i,j)] \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\underline{i=1 j=M}$$

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \bar{\rho} \bar{C}_p \frac{dT(i,j)}{dt} = & -h[T(i,j) - T_{aria}] \Delta y - k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i,j-1)}{\Delta y} \right] \Delta x + \\ & + h[T_{aria} - T(i,j)] \Delta x + k_m \left[\frac{T(i+1,j) - T(i,j)}{\Delta y} \right] \Delta x + [\Delta H_{stab} C_s(i,j) + \\ & + \Delta H_{instab} C_i(i,j)] \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\underline{i=N j=1}$$

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \bar{\rho} \bar{C}_p \frac{dT(i,j)}{dt} = & -k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i-1,j)}{\Delta x} \right] \Delta y + h[T_{aria} - T(i,j)] \Delta y + \\ & + k_m \left[\frac{T(i,j+1) - T(i,j)}{\Delta y} \right] \Delta x + [\Delta H_{stab} C_s(i,j) + \Delta H_{instab} C_i(i,j)] \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\underline{i=N j=M}$$

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \bar{\rho} \bar{C}_p \frac{dT(i,j)}{dt} = & h[T_{aria} - T(i,j)] \Delta x - k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i-1,j)}{\Delta x} \right] \Delta y + \\ & + h[T_{aria} - T(i,j)] \Delta y - k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i,j-1)}{\Delta y} \right] \Delta x + [\Delta H_{stab} C_s(i,j) + \\ & + \Delta H_{instab} C_i(i,j)] \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (2.18)$$

Infine, la variazione di temperatura nei volumi ai quattro lati, escludendo gli angoli, è descritta dalle seguenti equazioni:

$$\underline{i=1 j=2, M-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \bar{\rho} \bar{C}_p \frac{dT(i,j)}{dt} = & -h[T(i,j) - T_{aria}] \Delta y + k_m \left[\frac{T(i+1,j) - T(i,j)}{\Delta x} \right] \Delta y + \\ & + k_m \left[\frac{T(i,j+1) - T(i,j)}{\Delta y} \right] \Delta x - k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i,j-1)}{\Delta y} \right] \Delta x + [\Delta H_{stab} C_s(i,j) + \\ & + \Delta H_{instab} C_i(i,j)] \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (2.19)$$

$i=N, j=2, M-1$

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \bar{\rho} \bar{C}_p \frac{dT(i,j)}{dt} = & h[T_{aria} - T(i,j)]\Delta y + k_m \left[\frac{T(i,j+1) - T(i,j)}{\Delta y} \right] \Delta x + \\ & -k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i,j-1)}{\Delta y} \right] \Delta x - k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i-1,j)}{\Delta x} \right] \Delta y + [\Delta H_{stab} C_s(i,j) + \\ & + \Delta H_{instab} C_i(i,j)]\Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (2.20)$$

$i=2, N-1, j=1$

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \bar{\rho} \bar{C}_p \frac{dT(i,j)}{dt} = & -k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i-1,j)}{\Delta x} \right] \Delta y + k_m \left[\frac{T(i+1,j) - T(i,j)}{\Delta x} \right] \Delta y + \\ & + k_m \left[\frac{T(i,j+1) - T(i,j)}{\Delta y} \right] \Delta x + [\Delta H_{stab} C_s(i,j) + \Delta H_{instab} C_i(i,j)]\Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (2.21)$$

$i=2, N-1, j=M$

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \bar{\rho} \bar{C}_p \frac{dT(i,j)}{dt} = & h[T_{aria} - T(i,j)]\Delta x - k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i-1,j)}{\Delta x} \right] \Delta y + \\ & + k_m \left[\frac{T(i+1,j) - T(i,j)}{\Delta x} \right] \Delta y - k_m \left[\frac{T(i,j) - T(i,j-1)}{\Delta y} \right] \Delta x + [\Delta H_{stab} C_s(i,j) + \\ & + \Delta H_{instab} C_i(i,j)]\Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (2.22)$$

Nei bilanci compaiono delle proprietà medie, calcolate come:

$$\bar{\rho} = \rho_S(C_S + C_I) + \rho_L C_L \quad (2.23)$$

$$\bar{C}_p = C_{pS}(C_S + C_I) + C_{pL} C_L \quad (2.24)$$

$$k_m = k_S(C_S + C_I) + k_L C_L \quad (2.25)$$

dove con C_S , C_I e C_L si indicano rispettivamente le frazioni in massa di cristalli stabili, instabili e di liquido.

Infine, con A (m²) si intende l'area disponibile allo scambio termico ed h (kcal/hm²°C) il coefficiente di scambio termico, per i quali valgono le seguenti espressioni:

$$A = L_T W_N \quad (2.26)$$

$$h = 2 + 10V_{LG}^{0.5} \quad (2.27)$$

V_{LG} (m/s) è la velocità dell'aria in ingresso al tunnel che risulta essere:

$$V_{LG} = \frac{(w_{Ai} / \rho_{AM})}{A_{LG}} \quad (2.28)$$

dove w_{Ai} è la portata massica di aria in entrata e ρ_{AM} è la densità media dell'aria, A_{LG} è la sezione di passaggio dell'aria nel tunnel considerata in una zona lontana da bruschi cambi di sezione.

Capitolo III

Risultati e discussione

3.1 DSC

Come già detto nel paragrafo 2.2.2, la morfologia dei cristalli di burro di cacao è influenzata dalla velocità di raffreddamento ottenuta durante la solidificazione nel tunnel e per tale motivo durante le prove DSC svolte il campione di cioccolato è stato sottoposto a diverse velocità di raffreddamento, lasciando invariata la velocità di riscaldamento. Lo scopo di ciò è determinare la cinetica di sviluppo di cristalli stabili o instabili. Il campione di cioccolato, inizialmente è stato fuso, successivamente sottoposto a diverse velocità di raffreddamento (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 5 e 10°C/min) e infine nuovamente riscaldato a 1°C/min. In Figura (3.1) è riportata la variazione del flusso di calore all'interno del campione in funzione della temperatura per le varie velocità considerate.

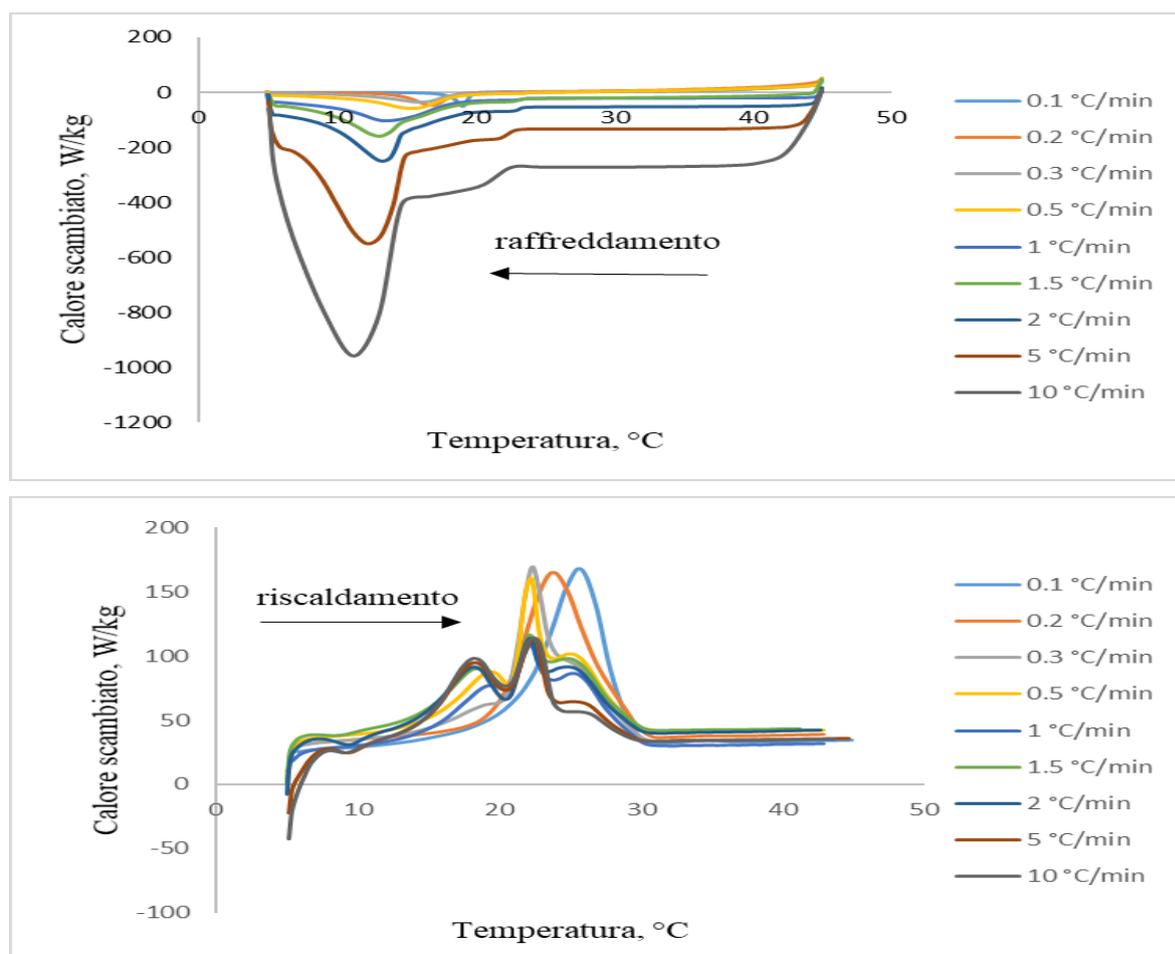


Figura 3.1: Andamento del flusso di calore in funzione della temperatura per prove di DSC svolte con diverse velocità di raffreddamento: 0.1 °C/min , 0.2 °C/min , 0.3 °C/min, 0.5°C/min, 1 °C/min, 1.5 °C/min, 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min e velocità di riscaldamento di 1 °C/min

I termogrammi mostrano picchi variabili con la temperatura dipendentemente dalla velocità di raffreddamento scelta. Tali termogrammi confermano la scelta di due forme polimorfiche (β e β') invece delle sei previste in letteratura (Wille e Lutton, 1966; Chapman et al., 1971; Huyghebaert e Hendrickx, 1971). I primi valori di velocità di raffreddamento imposta (0.1 °C/min, 0.2 °C/min, 0.3 °C/min e 0.5 °C/min) son stati scelti molto vicini tra loro per poter valutare con maggior precisione l'evoluzione dei cristalli β e β' .

Dal flusso di calore è stato ricavato il calore specifico effettivo sperimentale per poter agevolare il confronto con i dati ottenuti dal modello teorico. In Figura (3.2) è raffigurata la variazione di calore specifico effettivo sperimentale $C_{peff,exp}$ in funzione della temperatura per ogni singola prova svolta.

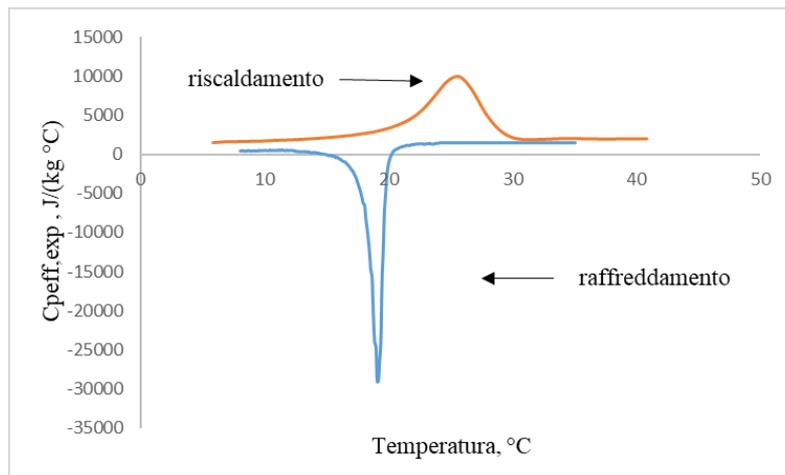


Figura 3.2(a): Andamento di $C_{peff,exp}$ in funzione della temperatura con velocità di raffreddamento pari a 0.1 °C/min e velocità di riscaldamento di 1 °C/min

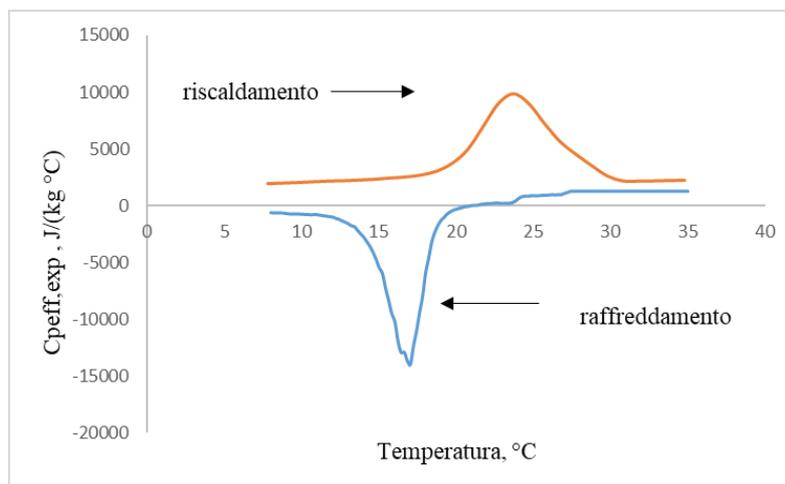


Figura 3.2(b): Andamento di $C_{peff,exp}$ in funzione della temperatura con velocità di raffreddamento pari a 0.2 °C/min e velocità di riscaldamento di 1 °C/min

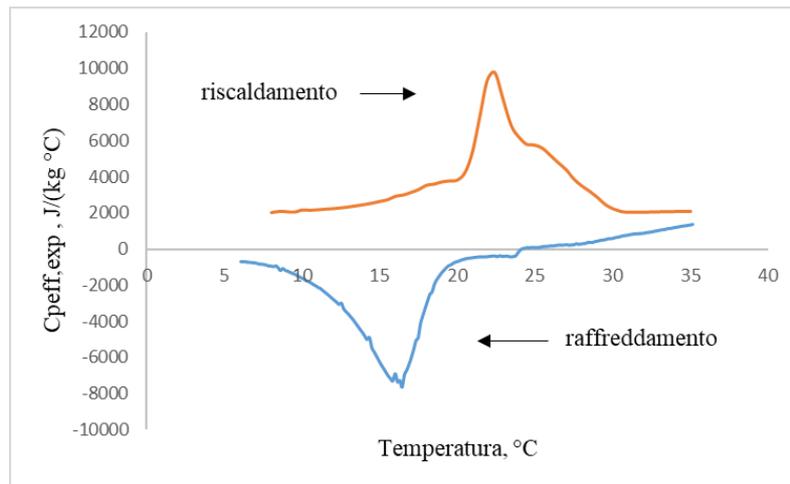


Figura 3.2(c): Andamento di $C_{peff,exp}$ in funzione della temperatura con velocità di raffreddamento pari a $0.3 \text{ }^\circ C/min$ e velocità di riscaldamento di $1 \text{ }^\circ C/min$

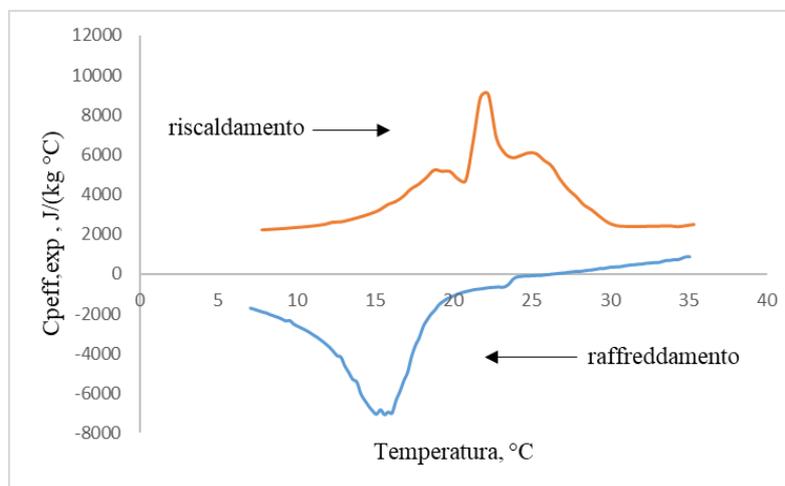


Figura 3.2(d): Andamento di $C_{peff,exp}$ in funzione della temperatura con velocità di raffreddamento pari a $0.5 \text{ }^\circ C/min$ e velocità di riscaldamento di $1 \text{ }^\circ C/min$

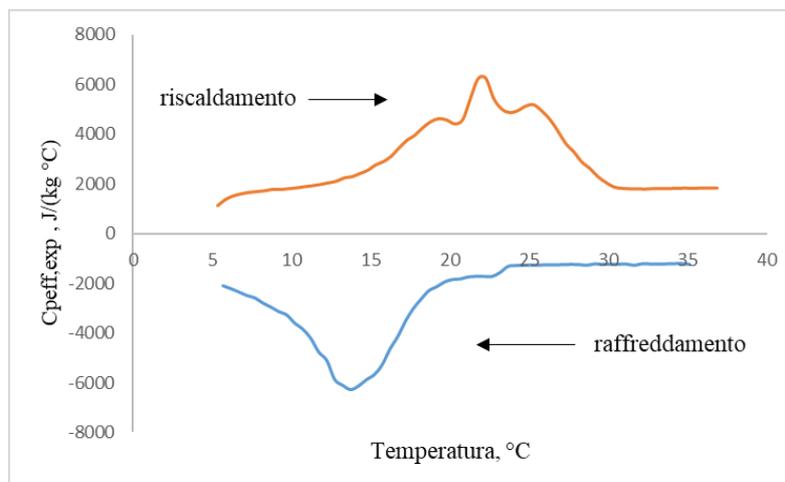


Figura 3.2(e): Andamento di $C_{peff,exp}$ in funzione della temperatura con velocità di raffreddamento pari a $1 \text{ }^\circ C/min$ e velocità di riscaldamento di $1 \text{ }^\circ C/min$

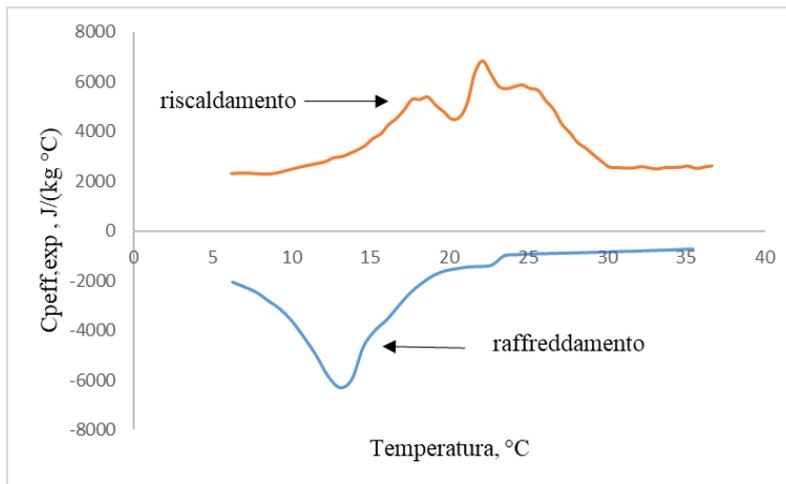


Figura 3.2(f): Andamento di $C_{peff,exp}$ in funzione della temperatura con velocità di raffreddamento pari a 1.5 °C/min e velocità di riscaldamento di 1 °C/min

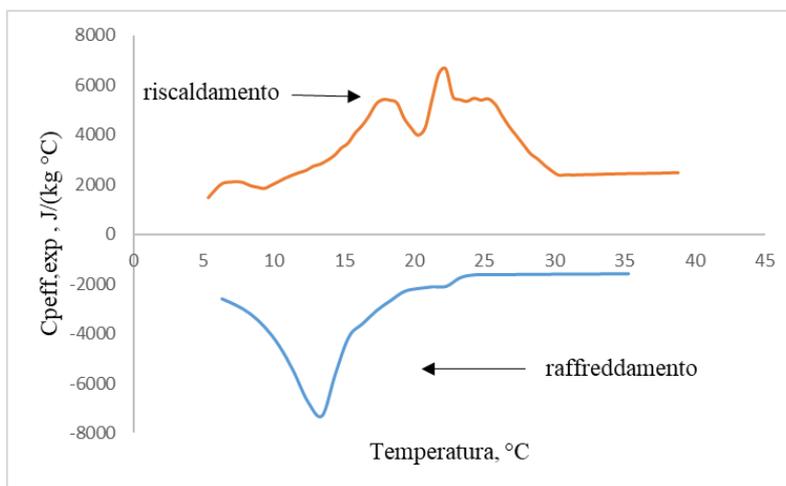


Figura 3.2(g): Andamento di $C_{peff,exp}$ in funzione della temperatura con velocità di raffreddamento pari a 2 °C/min e velocità di riscaldamento di 1 °C/min

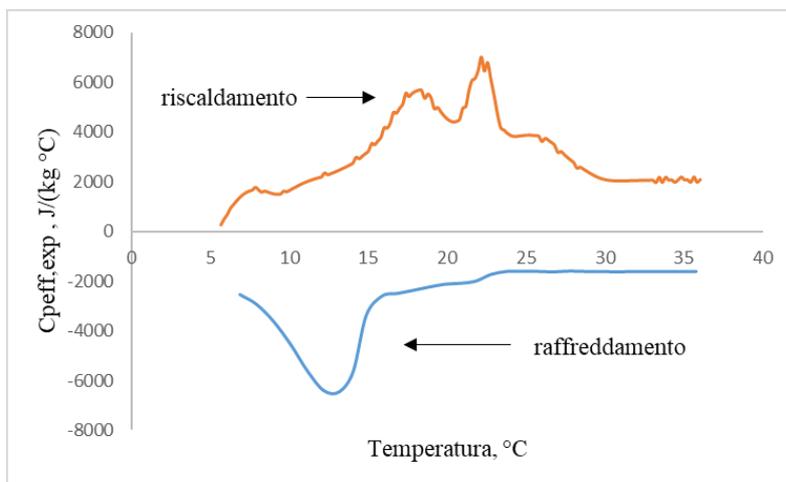


Figura 3.2(h): Andamento di $C_{peff,exp}$ in funzione della temperatura con velocità di raffreddamento pari a 5 °C/min e velocità di riscaldamento di 1 °C/min

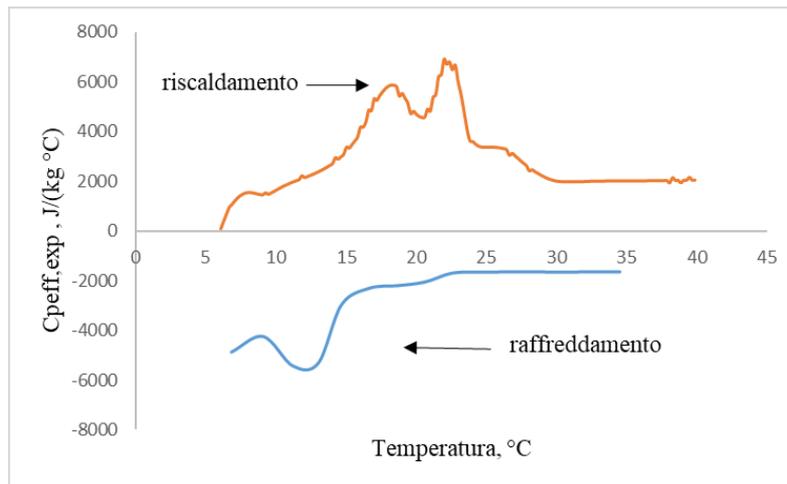


Figura 3.2(i): Andamento di $C_{p,eff,exp}$ in funzione della temperatura con velocità di raffreddamento pari a 10 °C/min e velocità di riscaldamento di 1 °C/min

Per bassi valori di velocità di raffreddamento (Figura 3.2(a)) il picco verso il basso indica che si sta avendo una cristallizzazione, in questo caso la formazione di cristalli β di burro di cacao, intorno ai 19 °C . Questo vuol dire che, a tale velocità di raffreddamento, alla fine del processo di solidificazione, il campione di cioccolato sarà costituito principalmente da cristalli in forma β . Analizzando il picco relativo alla fase di riscaldamento del campione si nota che tali cristalli, formatisi lentamente, fondono successivamente intorno ai 27 °C .

Aumentando il valore di velocità di raffreddamento si nota che i picchi si spostano verso più bassi valori di temperatura, ciò sta ad indicare che più si aumenta la velocità di raffreddamento più è preponderante la presenza di cristalli β' all'interno del campione di cioccolato. Infatti, utilizzando una velocità di 10 °C/min (Figura 3.2(i)) il picco di cristallizzazione si sposta a 13 °C , temperatura di formazione dei cristalli β' del burro di cacao.

Con una velocità imposta pari a 0.2 °C/min (Figura 3.2(b)) l'andamento delle curve è simile a quello della Figura (3.2(a)), con i picchi leggermente spostati. Si nota un picco relativo alla cristallizzazione a 18 °C/min e uno alla fusione a 26 °C/min .

Per velocità da 0.5 °C/min a 5 °C/min (Figura 3.2(d, e, f, g, h)) si rileva la presenza di tre picchi nella fase di riscaldamento.

Da tali termogrammi si possono ricavare informazioni circa la variazione dei valori di temperatura di fusione dei cristalli β' e temperatura di fusione dei cristalli β . In letteratura (Le Révérend, 2009) sono riportati i valori di temperatura di fusione dei cristalli instabili di forma III (22 °C) e IV (24 °C), da ciò si può ipotizzare che il terzo picco corrisponde ad una di queste due fasi cristalline.

In definitiva, dallo studio dei profili riportati in Figura (3.2) sono stati ipotizzati i valori relativi alle temperature T_{ms} , T_{mu} , T_{us} , T_{sm} , T_{um} e T_{nuc} . Considerando che una velocità di raffreddamento molto bassa porta alla formazione di cristalli β , i valori di T_{ms} e T_{sm} sono stati ricavati dai picchi presenti in Figura (3.2 (a)), mentre, un'alta velocità di raffreddamento porta alla formazione di cristalli β' , perciò dai picchi in Figura (3.2 (i)) sono stati ottenuti i valori di T_{mu} , e T_{um} .

La temperatura di trasformazione dei cristalli β' in β T_{us} è compresa tra T_{mu} e T_{sm} ed è stata assunta pari a 23 °C . A tale temperatura ci sono sufficienti nuclei cristallini β' che possono evolvere e trasformarsi rapidamente in cristalli in forma β .

Infine, la temperatura di nucleazione dei cristalli β' è stata assunta pari a 14°C , valore oltre il quale non si potrebbe avere formazione di embrioni, ma solo un accrescimento dei cristalli già creati.

I valori di temperatura ottenuti sono riportati in Tabella (3.1).

Tabella 3.1: Temperature relative alle trasformazioni del burro di cacao

Trasformazione	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Nucleazione degli instabili (β')	$T_{nuc} = 14$
Crescita degli instabili (β')	$T_{mu} = 12$
Fusione degli instabili (β')	$T_{um} = 21$
Crescita degli stabili (β)	$T_{ms} = 19$
Fusione degli stabili (β)	$T_{sm} = 27$
Trasformazione da instabili (β') a stabili (β)	$T_{us} = 25$

Inoltre, dall'analisi dei termogrammi son stati valutati i parametri chimico-fisici (Tabella 3.2) utilizzati nei modelli matematici illustrati nel Capitolo II. Dalle zone non interessate da variazioni di fase, cioè dai valori costanti di $C_{peff,exp}$, si ricavano i valori di calore specifico del cioccolato liquido e solido. I valori di conducibilità del cioccolato solido e liquido, i calori latenti dei cristalli stabili e instabili son stati presi da letteratura.

Tabella 3.2: Parametri chimico-fisici del campione di cioccolato in esame

C_{pL} (J/kg $^{\circ}\text{C}$)	1500
C_{pS} (J/kg $^{\circ}\text{C}$)	2000
$\lambda_{stabili}$ (J/kg)	22000
$\lambda_{instabili}$ (J/kg)	19000
k_L (W/m $^{\circ}\text{C}$)	0.35
k_S (W/m $^{\circ}\text{C}$)	0.32

3.2 Modello cinetico

Per la stima delle temperature T_{ms} , T_{mu} , T_{us} , T_{sm} , T_{um} e T_{nuc} son state utilizzate nove curve DSC (velocità di raffreddamento comprese tra 0.1 e $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), essendo l'ottimizzazione molto onerosa dal punto di vista computazionale si è deciso di testare il risultato del modello cinetico solo su quattro curve DSC. Son state utilizzate le prove più significative, cioè quelle con velocità di raffreddamento pari a $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A questo punto devono essere determinati i valori delle costanti cinetiche K_{ms} , K_{mu} , K_{us} , K_{sm} , K_{um} e K_{nuc} . La stima di tali costanti cinetiche è stata effettuata con l'ausilio di un programma di calcolo in ambiente Matlab. Tale codice simula il raffreddamento e il riscaldamento del campione di cioccolato così come avviene durante l'analisi termica in DSC. Il modello assume inoltre una massa di campione perfettamente miscelata, considerazione valida anche per la modesta

massa di cioccolato all'interno del portacampione utilizzato per l'analisi DSC. Il programma di calcolo effettua un'operazione di *best fitting* tra i dati ($C_{peff,mod}$) ottenuti dal modello matematico (Equazione (2.3)) e i dati sperimentali ottenuti con prove DSC ($C_{peff,exp}$). È stata utilizzata la funzione *fminsearch* che trova un minimo di una funzione scalare di qualche variabile, partendo da una stima iniziale. Questo è generalmente riferito all'ottimizzazione non vincolata non lineare.

Per poter risolvere i bilanci di materia (Equazione (2.1)) per il calcolo di C_S , C_I e C_L necessari per la valutazione di $C_{peff,mod}$, son state fornite al modello alcune informazioni:

- Una stima iniziale circa le concentrazioni di cristalli β , β' e di liquido. Tali valori (Tabella 3.3), presi da letteratura (Le Révérend, 2009), prevedono una bassa frazione di cristalli β stabili C_{S0} , assunta pari a 0.03 g/g, poiché alla temperatura di inizio delle prove è difficile avere un'alta quantità di cristalli dato che la maggior parte si son disciolti nella massa di cioccolato liquido. La concentrazione di cristalli β' instabili C_{I0} è assunta pari a zero poiché non è ancora avvenuta la nucleazione e crescita di tali cristalli. Infine, dovendo avere:

$$C_{S0} + C_{I0} + C_{L0} = 1 \quad (3.1)$$

si deduce che la concentrazione di liquido è pari a 0.97 g/g.

Tabella 3.3: Condizioni iniziali utilizzate nella simulazione di processo

C_{S0} (g/g)	0.03
C_{I0} (g/g)	0
C_{L0} (g/g)	0.97

- una stima iniziale delle costanti cinetiche (Tabella 3.4) K_{ms0} , K_{mu0} , K_{us0} , K_{sm0} , K_{um0} e K_{nuc0} .

Tabella 3.4: Stima iniziale delle costanti cinetiche

Costante cinetica	Valore numerico (s ⁻¹)
K_{ms0}	0.01
K_{sm0}	0.01
K_{mu0}	0.01
K_{um0}	0.01
K_{us0}	0.01
K_{nuc0}	0.01

A questo punto il modello può procedere con la simulazione e il calcolo di $C_{peff,mod}$.

Il programma minimizza la quantità $\Phi = \sum (C_{peff,exp} - C_{peff,mod})^2$ (Equazione (2.5)) per ciascuna prova, ovvero l'errore tra il dato sperimentale e quello calcolato con il modello a parametri concentrati. La funzione restituisce poi i nuovi valori di K_{ms} , K_{mu} , K_{us} , K_{sm} , K_{um} e K_{nuc} che son stati utilizzati come nuova stima iniziale nel programma di calcolo. Il procedimento termina quando si arriva ad ottenere delle curve con andamenti simili, ottenendo così i valori finali delle costanti cinetiche.

In Tabella (3.5) sono riportati i valori delle costanti cinetiche K_{ms} , K_{mu} , K_{us} , K_{sm} , K_{um} e K_{nuc} e i corrispondenti valori di temperatura ottenuti.

Tabella 3.5: Valori delle costanti cinetiche e delle corrispondenti temperature

Costante cinetica (s ⁻¹)	Temperatura (°C)
$K_{ms} = 0.005$	$T_{ms} = 19$
$K_{sm} = 0.0802$	$T_{sm} = 27$
$K_{mu} = 0.0874$	$T_{mu} = 12$
$K_{um} = 0.0397$	$T_{um} = 21$
$K_{us} = 1.4574$	$T_{us} = 25$
$K_{nuc} = 0.0002$	$T_{nuc} = 14$

Dai valori si evince che, i cristalli stabili crescono più lentamente rispetto ai cristalli instabili poiché i valori di K_{ms} e K_{mu} hanno ordini di grandezza diversi ($K_{ms} = 0.005$ e $K_{mu} = 0.0874$). Invece i valori di K_{sm} e K_{um} hanno lo stesso ordine di grandezza ($K_{sm} = 0.0802$ e $K_{um} = 0.0397$), ciò significa che la cinetica relativa alla fusione dei cristalli stabili e instabili è simile. Per quanto riguarda la nucleazione dei cristalli instabili è molto lenta ($K_{nuc} = 0.00002$), però quei pochi cristalli formati cristallizzano rapidamente ($K_{mu} = 0.0874$) e successivamente fondono con una cinetica meno veloce di quella relativa alla cristallizzazione ($K_{um} = 0.0397$). Invece la transizione di fase da cristalli instabili a stabili è quella che ha la cinetica più veloce di tutte quante ($K_{us} = 1.4574$).

In Figura (3.3) è riportato il confronto tra $C_{peff,exp}$ e $C_{peff,mod}$ utilizzando le costanti cinetiche ottimizzate.

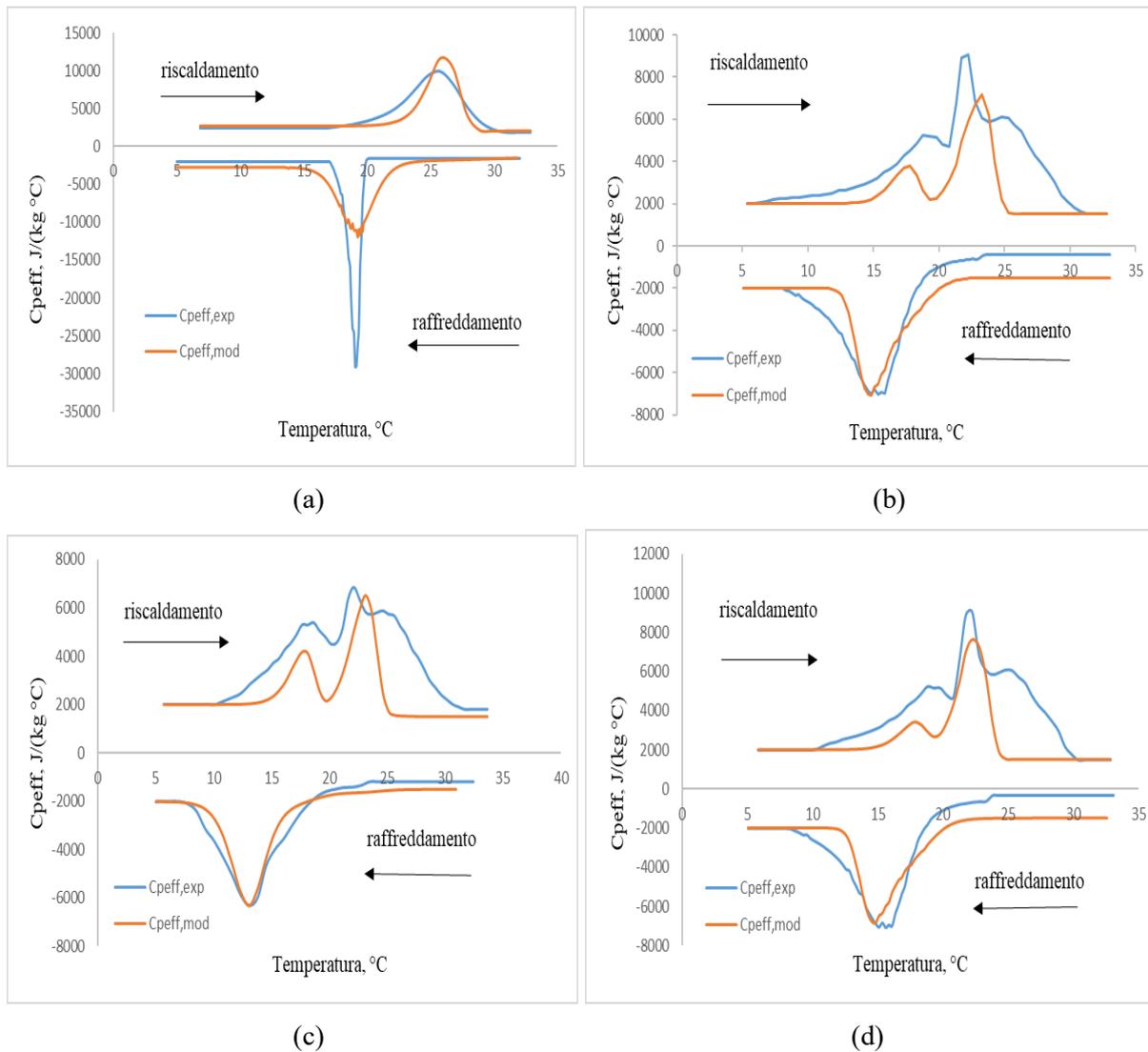


Figura 3.3: Confronto tra $C_{peff,exp}$ e $C_{peff,mod}$ in funzione della temperatura. Il campione di cioccolato è stato raffreddato a 0.1 °C/min (a), 0.5 °C/min (b), 1.5 °C/min (c) e 5 °C/min (d).

Purtroppo non si arriva ad una perfetta coincidenza tra la curva del calore specifico sperimentale e quella del modello matematico a causa di alcune ipotesi semplificative fatte per poter incrementare il modello, come ad esempio la scelta di raggruppare le sei forme polimorfiche del burro di cacao in due gruppi: cristalli stabili (β) e instabili (β'). Per poter distinguere più accuratamente le sei forme polimorfiche son necessarie delle analisi di *Diffrazione dei raggi X (XRD)*.

Infine, dopo aver calcolato i valori di K_{ms} , K_{mu} , K_{us} , K_{sm} , K_{um} e K_{nuc} si determina l'andamento delle costanti cinetiche k_{ms} , k_{mu} , k_{us} , k_{sm} , k_{um} e k_{nuc} utilizzando le Equazioni (1.14; 1.15) (Figura 3.4).

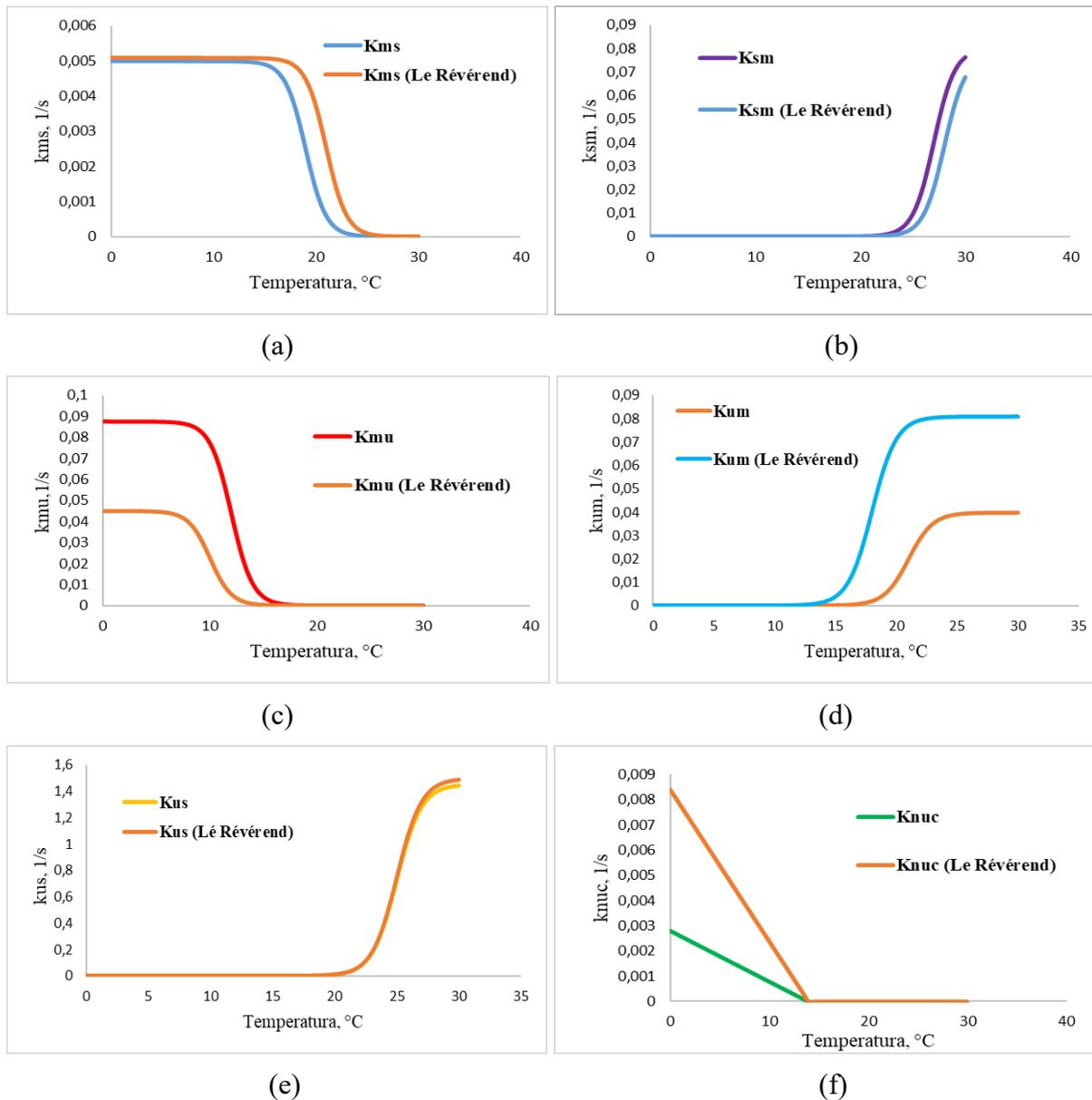


Figura 3.4: Andamento delle costanti cinetiche k_{ms} (a), k_{sm} (b), k_{μ} (c), k_{um} (d), k_{us} (e) e k_{nuc} (f) in funzione della temperatura.

In Figura (3.4) è riportato l'andamento delle costanti cinetiche ottenute in confronto con quelle riportate in letteratura (Le Révérend, 2009). I valori di k_{ms} , k_{sm} e k_{us} risultano molto vicini tra loro, mentre per quanto riguarda k_{μ} , k_{um} e k_{nuc} ricavati in questo lavoro di Tesi hanno lo stesso ordine di grandezza di quelli in letteratura. In Tabella (3.6) sono presenti i valori delle costanti cinetiche riportate in letteratura. Da tali dati risulta che la cinetica di cristallizzazione dei cristalli instabili nelle prove svolte risulta essere più veloce, mentre la fusione più lenta rispetto a ciò che invece è segnalato in letteratura.

Tabella 3.6: Costanti cinetiche in letteratura (Le Révérend, 2009)

Costante cinetica (s ⁻¹)	Temperatura (°C)
$K_{ms} = 0.0051$	$T_{ms} = 21$
$K_{sm} = 0.077$	$T_{sm} = 28$
$K_{mu} = 0.045$	$T_{mu} = 10$
$K_{um} = 0.081$	$T_{um} = 18$
$K_{us} = 1.5$	$T_{us} = 25$
$K_{nuc} = 0.0006$	$T_{nuc} = 14$

3.3 Modello del tunnel di raffreddamento

A livello industriale si utilizza il modello descritto nel paragrafo (2.3.3) che tiene conto del gradiente di temperatura lungo le direzioni spaziali x e y . Infatti, si è discretizzato un campione di cioccolato sotto forma di parallelepipedo rettangolare e di spessore noto in un certo numero di volumi, ognuno dei quali considerato al suo interno perfettamente miscelato. Per ogni volume son stati risolti i bilanci di materia e di energia proposti nel Capitolo II. Grazie al modello si può valutare l'incidenza di temperatura e velocità dell'aria sulla quantità finale di cristalli stabili. Variare tali parametri implica variare il calore che l'aria scambia con il cioccolato.

In Figura (3.4) è riportato l'andamento della temperatura nel prodotto, valutato in superficie e sul fondo, in funzione del tempo di solidificazione per diversi valori di temperatura dell'aria inviata e portata w_{Ai} pari a 1.57 kg/s.

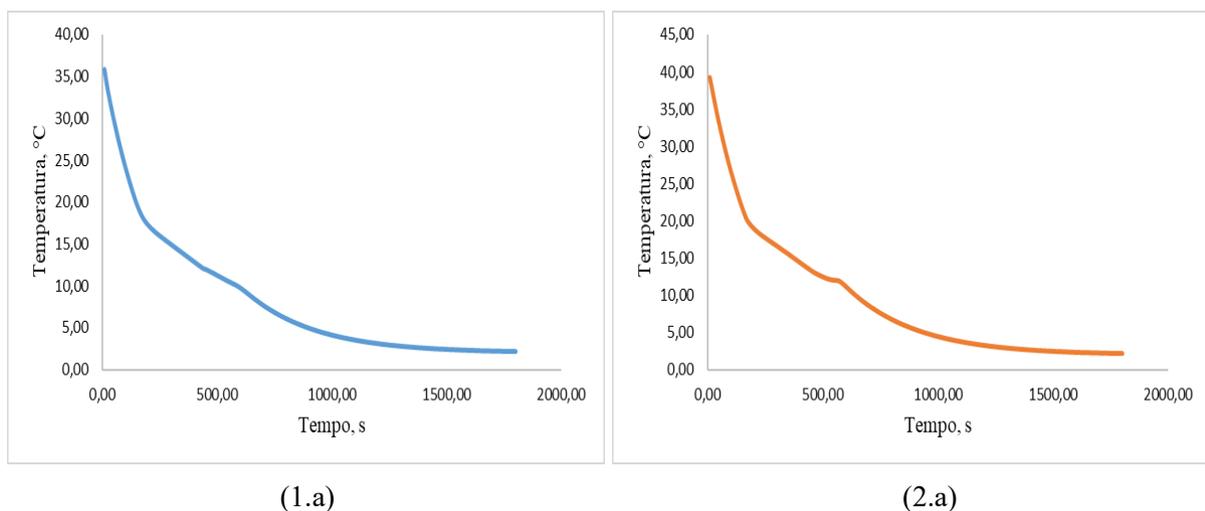
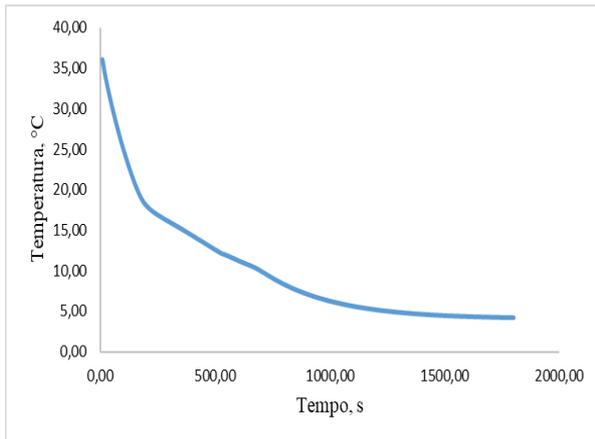
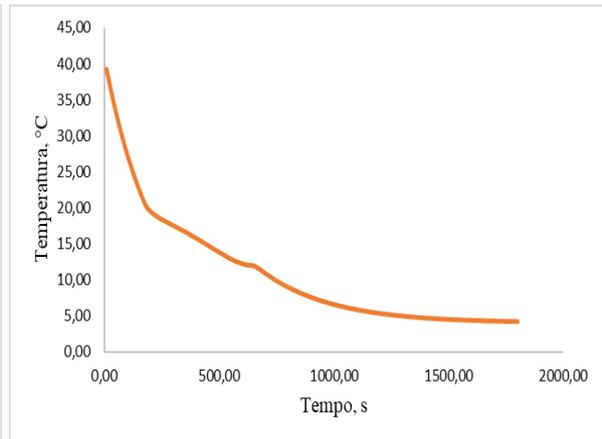


Figura 3.4(a): Andamento della temperatura in funzione del tempo valutata in superficie (1.a) e sul fondo (2.a) con temperatura dell'aria pari a 2 °C

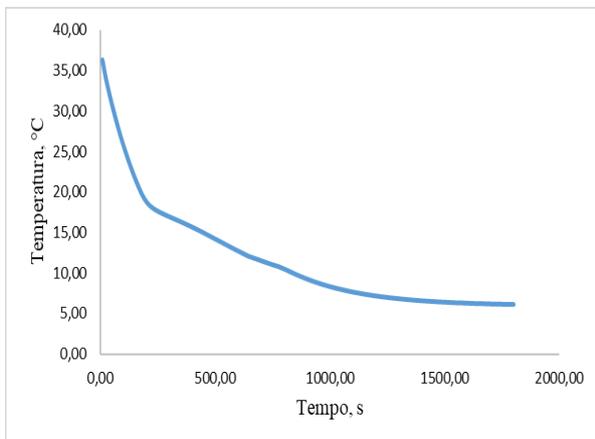


(1.b)

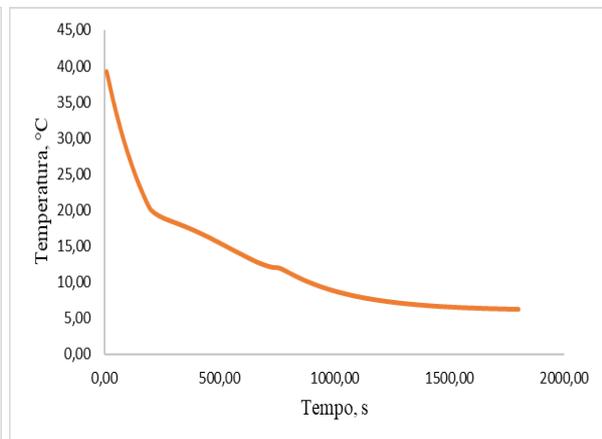


(2.b)

Figura 3.4(b): Andamento della temperatura in funzione del tempo valutata in superficie (1.b) e sul fondo (2.b) con temperatura dell'aria pari a 4 °C

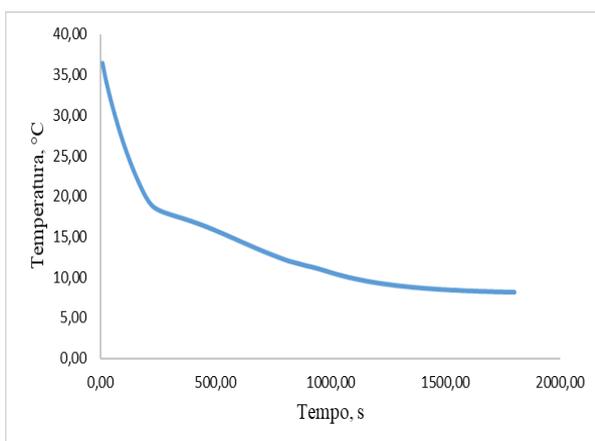


(1.c)

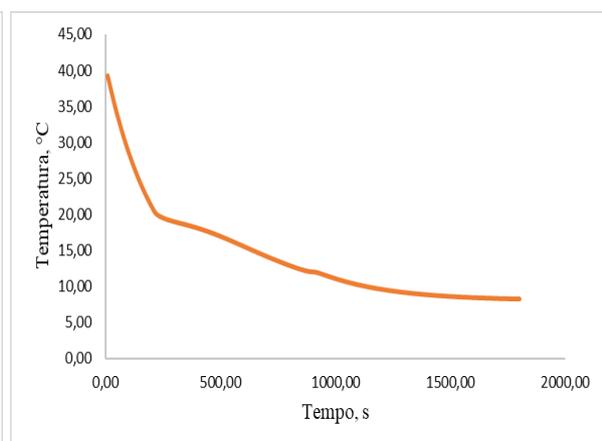


(2.c)

Figura 3.4(c): Andamento della temperatura in funzione del tempo valutata in superficie (1.c) e sul fondo (2.c) con temperatura dell'aria pari a 6 °C

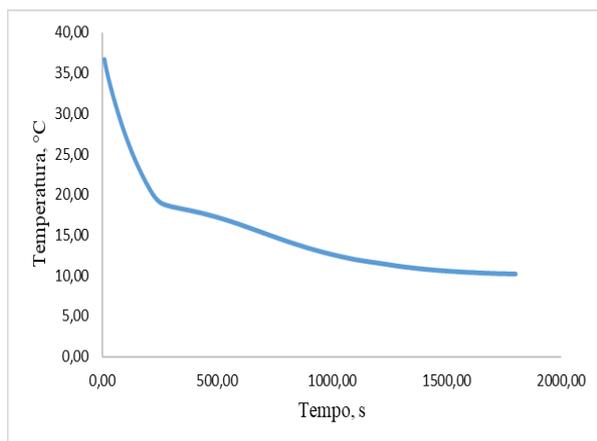


(1.d)

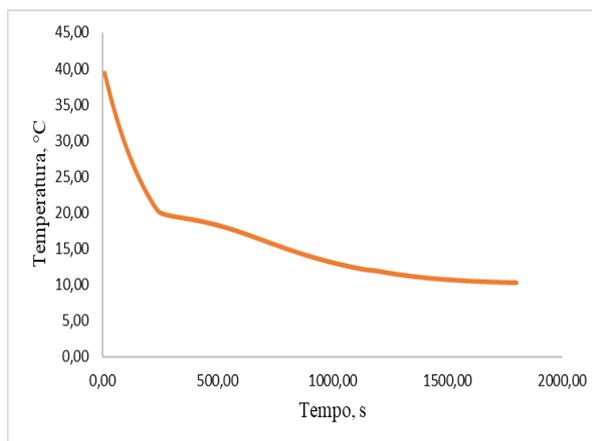


(2.d)

Figura 3.4(d): Andamento della temperatura in funzione del tempo valutata in superficie (1.d) e sul fondo (2.d) con temperatura dell'aria pari a 8 °C



(1.e)

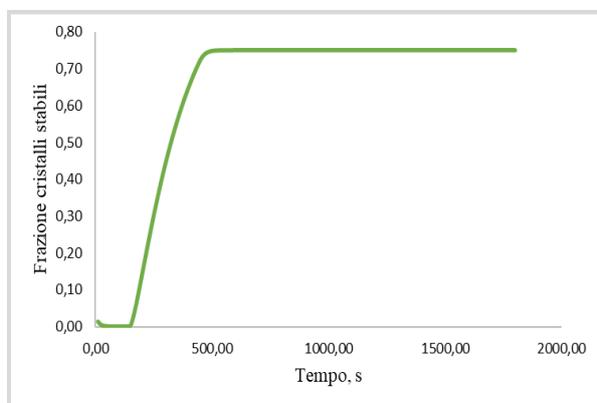


(2.e)

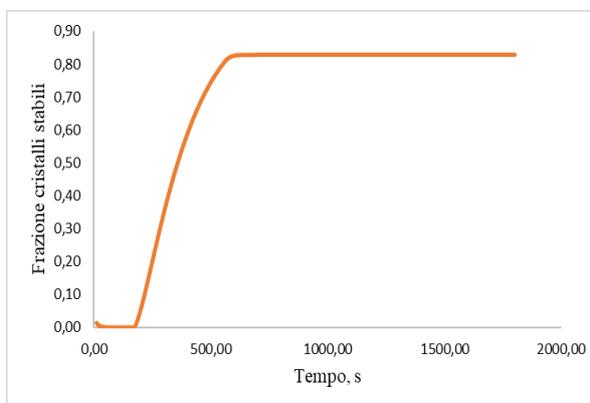
Figura 3.4(e): Andamento della temperatura in funzione del tempo valutata in superficie (1.e) e sul fondo (2.e) con temperatura dell'aria pari a 10 °C

Dalla Figura (3.4) si nota l'andamento della temperatura in superficie e sul fondo della tavoletta del cioccolato al variare della temperatura dell'aria inviata (2 °C, 4 °C, 6°C, 8 °C e 10°C). In uscita dal tunnel di raffreddamento la tavoletta di cioccolato si trova alla temperatura di circa 10°C. Tali grafici mostrano che inizialmente la temperatura diminuisce rapidamente, poi cambia la pendenza e la variazione di temperatura nel tempo in superficie e sul fondo del prodotto risulta meno accentuata. Inoltre convalidano che all'aumentare della temperatura in ingresso al tunnel si ha un aumento del tempo necessario per arrivare alla solidificazione del prodotto. Ciò si noterà con maggiore evidenza nell'analisi dei cristalli stabili in funzione del tempo. Infine confermano che in superficie, essendo la zona in contatto diretto con il flusso di aria, si raggiunge una temperatura più bassa rispetto al fondo. In base alla temperatura dell'aria in ingresso vi è una differenza di temperatura finale del prodotto tra superficie e fondo di circa 0.5 – 1°C.

Si valuta ora l'evoluzione dei cristalli stabili (Figura 3.5) in funzione del tempo in superficie e sul fondo della tavoletta di cioccolato al variare della temperatura inviata (2 °C, 4 °C, 6°C, 8 °C e 10°C).

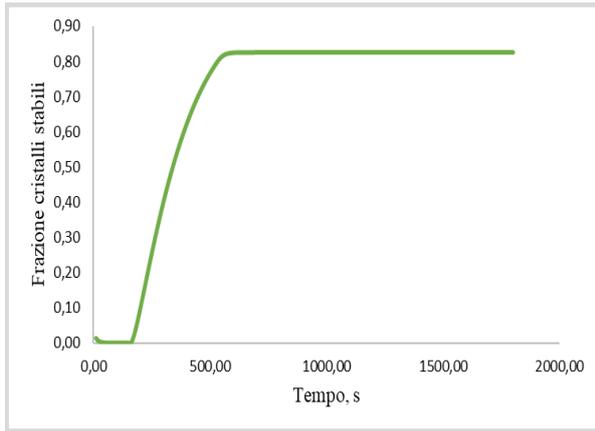


(1.a)

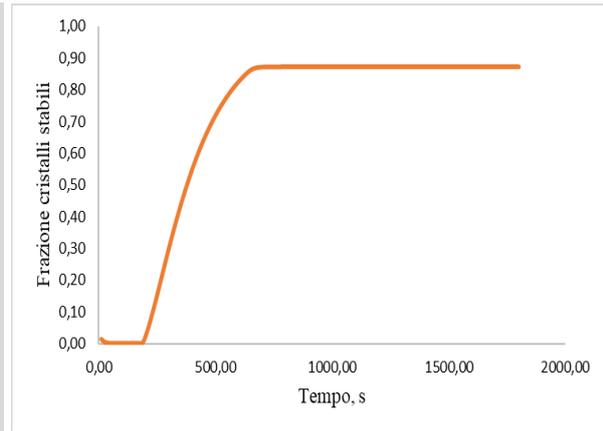


(2.a)

Figura 3.5(a): Andamento della percentuale di cristalli stabili in funzione del tempo valutata in superficie (1.a) e sul fondo (2.a) con temperatura dell'aria pari a 2 °C

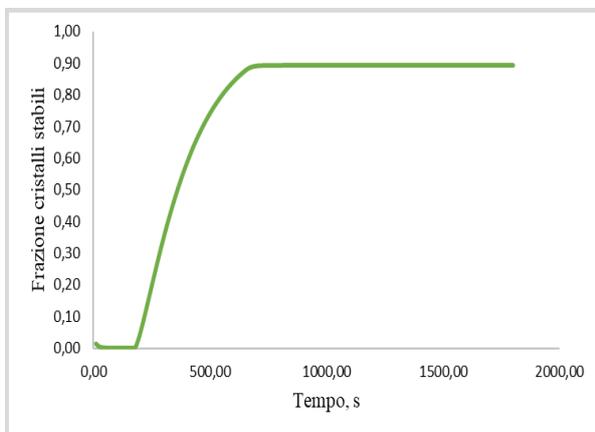


(1.b)

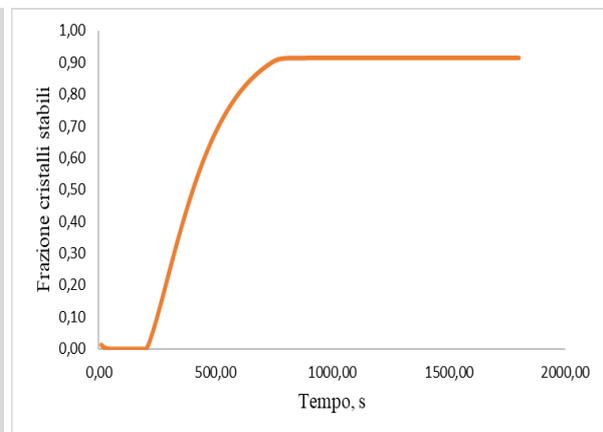


(2.b)

Figura 3.5(b): Andamento della percentuale di cristalli stabili in funzione del tempo valutata in superficie (1.b) e sul fondo (2.b) con temperatura dell'aria pari a 4 °C

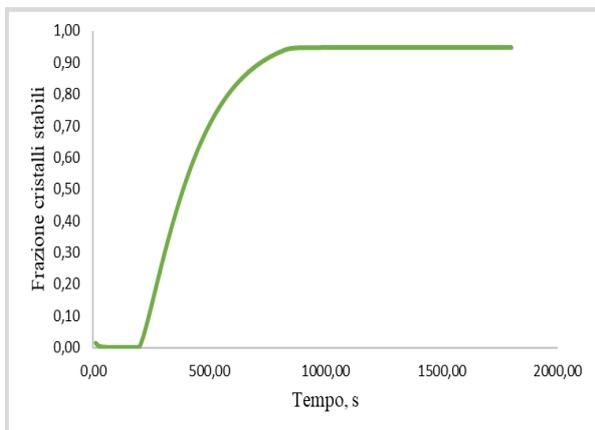


(1.c)

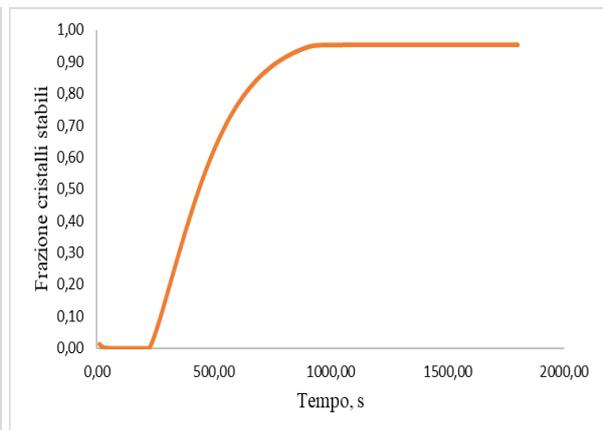


(2.c)

Figura 3.5(c): Andamento della percentuale di cristalli stabili in funzione del tempo valutata in superficie (1.c) e sul fondo (2.c) con temperatura dell'aria pari a 6 °C

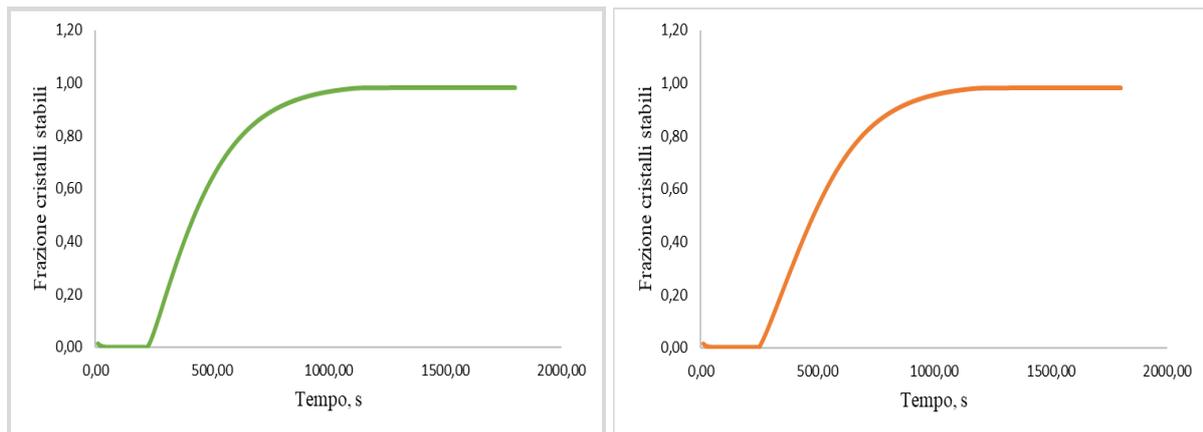


(1.d)



(2.d)

Figura 3.5(d): Andamento della percentuale di cristalli stabili in funzione del tempo valutata in superficie (1.d) e sul fondo (2.d) con temperatura dell'aria pari a 8 °C



(1.e)

(2.e)

Figura 3.5(e): Andamento della percentuale di cristalli stabili in funzione del tempo valutata in superficie (1.e) e sul fondo (2.e) con temperatura dell'aria pari a 10 °C

L'andamento della percentuale di cristalli stabili in funzione della temperatura riportato in Figura (3.5) dimostra che per basse temperature dell'aria (2°C) (Figura 3.5(a)) si ha una percentuale di cristalli stabili del 75% in superficie, e ciò non soddisfa le specifiche minime richieste dai produttori (min 20% instabili) poiché il restante 25% sarebbero cristalli instabili. Aumentando la temperatura dell'aria, aumenta la percentuale di cristalli stabili all'interno del prodotto. Infatti, con una temperatura di 10°C (Figura 3.5(e)) si arriva ad una percentuale di cristalli stabili in superficie del 98%, ma si hanno tempi di solidificazione troppo lunghi e ciò implica un aumento del consumo energetico. Con una temperatura di 6°C (Figura 3.5 (c)) si limitano i tempi di solidificazione e si rispettano le specifiche richieste essendo la percentuale di cristalli stabili pari all'89%. Inoltre si evince che in superficie la percentuale è relativamente più bassa. Infatti per una temperatura di 2°C in superficie (Figura 3.5 (1.e)) si raggiunge il 75% di cristalli stabili, mentre sul fondo (Figura 3.5(2.e)) l'83%, invece per una temperatura pari a 8°C (Figura 3.5 (d)) in superficie (Figura 3.5 (1.d)) si raggiunge il 94%, mentre sul fondo il 96% (Figura 3.5 (2.d)). Da ciò si deduce che le porzioni a diretto contatto con l'aria mandata presentano una minore percentuale di cristalli in forma stabile. Procedendo verso l'interno del prodotto il calore necessita di un tempo maggiore per essere sottratto, in relazione alla conducibilità del cioccolato, e dunque la cristallizzazione avviene più lentamente e perciò sul fondo vi si forma un numero di cristalli stabili più alto.

Come detto in precedenza i due parametri operativi che incidono maggiormente sul processo di raffreddamento sono la temperatura, la cui influenza è stata già descritta, e la velocità dell'aria inviata all'interno del tunnel di raffreddamento. Si considera ora la temperatura dell'aria pari a 6°C e si esamina l'effetto della variazione di portata dell'aria, e quindi conseguentemente della variazione di velocità, inviata all'interno del tunnel.

In Tabella (3.7) sono riportati i valori di portata dell'aria scelti e i valori di velocità dell'aria V_{LG} e coefficiente di scambio termico h ricavati con le Equazioni (2.28; 2.27).

Tabella 3.7: Portata w_{Ai} , velocità V_{LG} e coefficiente di scambio termico h utilizzati per lo studio del cioccolato in esame

w_{Ai} (kg/s)	0.9	1.36	1.8	2.26
V_{LG} (m/s)	4	6	8	10
h (W/m ² °C)	25.57	30.8	35.2	39.07

È stata valutata, anche in questo caso, la variazione di cristalli stabili in superficie e sul fondo del prodotto. Di seguito sono riportati i grafici ottenuti (Figura 3.6).

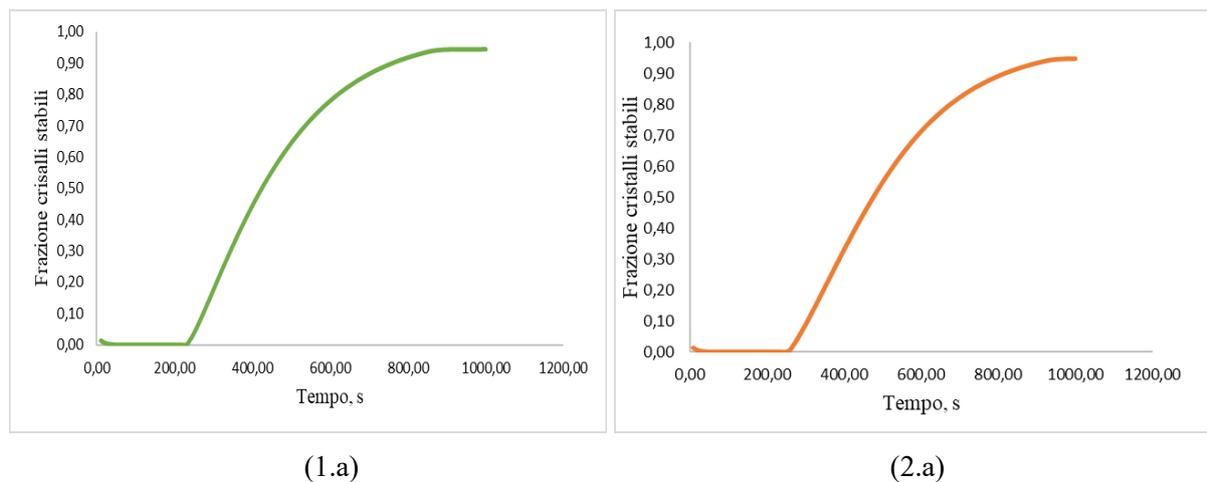


Figura 3.6(a): Andamento della percentuale di cristalli stabili in funzione del tempo valutata in superficie (1.a) e sul fondo (2.a) con velocità dell'aria pari 4 m/s

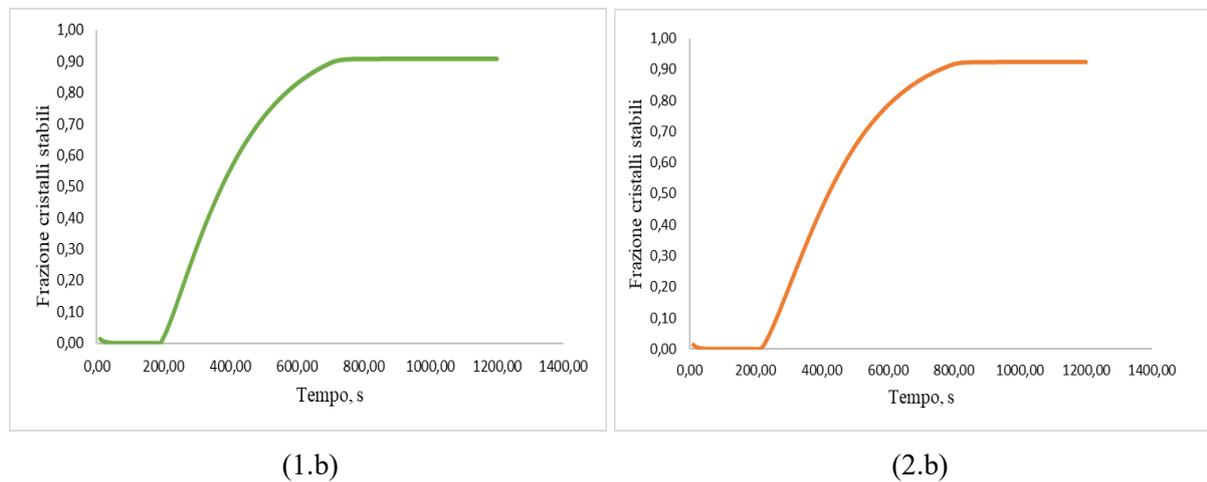
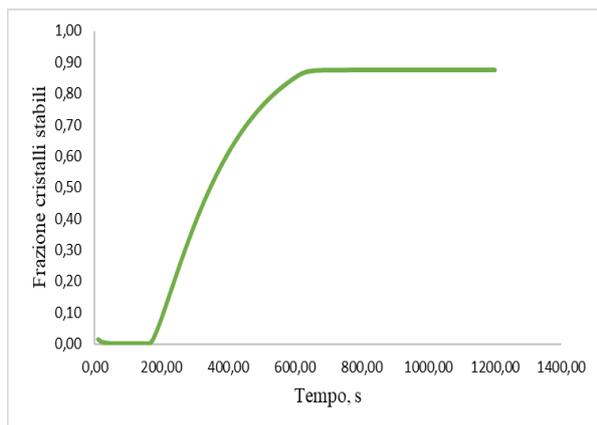
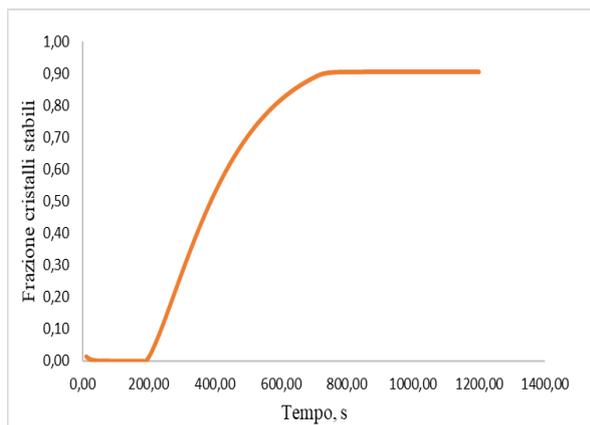


Figura 3.6(b): Andamento della percentuale di cristalli stabili in funzione del tempo valutata in superficie (1.b) e sul fondo (2.b) con velocità dell'aria pari 6 m/s

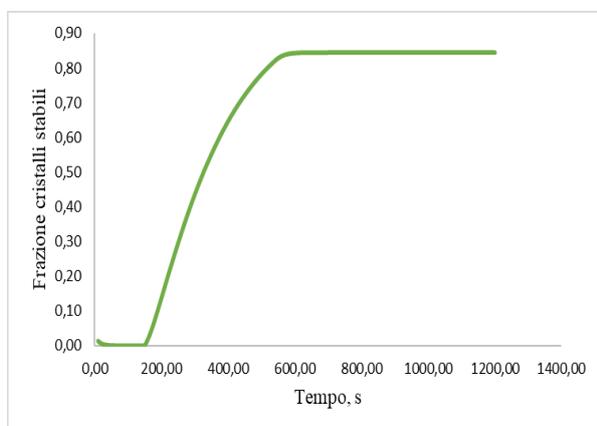


(1.c)

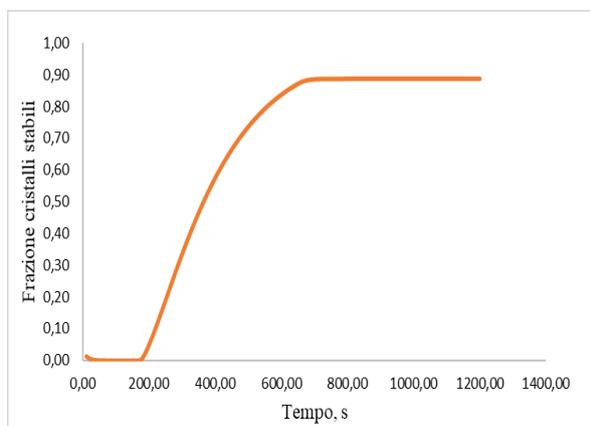


(2.c)

Figura 3.6(c): Andamento della percentuale di cristalli stabili in funzione del tempo valutata in superficie (1.c) e sul fondo (2.c) con velocità dell'aria pari 8 m/s



(1.d)



(2.d)

Figura 3.6(d): Andamento della percentuale di cristalli stabili in funzione del tempo valutata in superficie (1.d) e sul fondo (2.d) con velocità dell'aria pari 10 m/s

Analizzando i grafici sopra riportati si nota che per una velocità dell'aria V_{LG} pari a 4 m/s (Figura 3.6 (1.a)) la percentuale di cristalli stabili in superficie è pari al 94%, con una velocità di 6 m/s (Figura 3.6 (1.b)) è pari al 91%, con una velocità di 8 m/s (Figura 3.6 (1.c)) è pari all'88% e, infine, con una velocità di 10 m/s (Figura 3.6 (1.d)) è dell'84%. Ciò vuol dire che aumentando la velocità dell'aria all'interno del tunnel di raffreddamento si ha un aumento del coefficiente di scambio termico h che passa da 25.57 W/m²°C (per una velocità di 4 m/s) a 39.07 W/m²°C (per una velocità di 10 m/s) e quindi minori tempi di solidificazione (si passa da circa 900 s per una velocità di 4 m/s a 600 s per una velocità di 10 m/s), ma di contro diminuisce la percentuale di cristalli stabili all'interno del prodotto in favore della formazione di quelli instabili, con il rischio di uscire fuori specifica minima richiesta dai produttori (max 20% cristalli instabili).

In conclusione, dallo studio effettuato si evince che:

- Bassi valori di temperatura dell'aria inviata all'interno del tunnel di raffreddamento portano alla formazione di una maggiore concentrazione di cristalli instabili all'interno del prodotto poiché il raffreddamento diviene più rapido;
- Velocità maggiori significano raffreddamenti intensi e dunque tempi di solidificazione minori, ma anche minor quantitativo di cristalli stabili.

Interessa ora, nell'ottica di ottimizzare il processo sul piano industriale, determinare una mappa di funzionamento per il tunnel di raffreddamento preso in esame. Per costruire tale mappa ci si è posti nelle condizioni peggiori, cioè nel punto in cui vi è una minore percentuale di cristalli stabili. Si valuta la variazione di cristalli stabili in superficie in funzione della temperatura dell'aria al variare della velocità dell'aria (Figura 3.7).

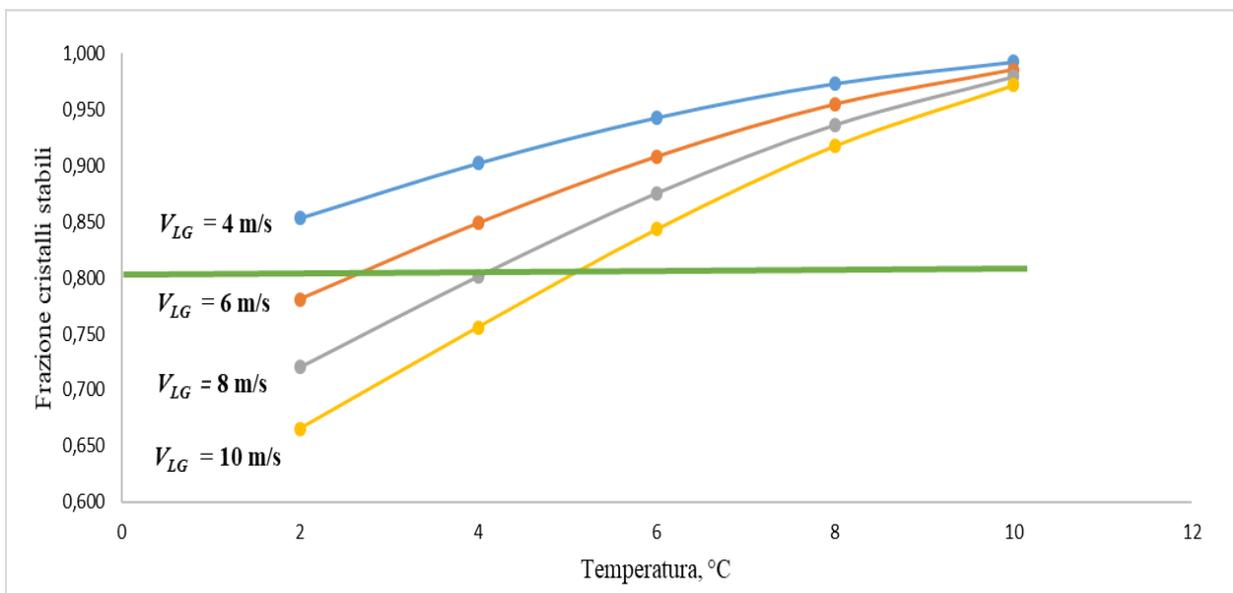


Figura 3.7: Mappa di funzionamento tunnel di raffreddamento

Tutte le possibili combinazioni di temperatura e velocità dell'aria al di sopra della linea verde portano ad ottenere una percentuale di cristalli stabili maggiore o uguale all'80%, cioè alla soglia minima richiesta dai produttori per ottenere un prodotto di qualità.

Si prendono ora in considerazione solo i valori di temperatura e velocità che portano ad ottenere una percentuale di cristalli stabili uguale o superiore all'80% e si considera il tempo necessario per arrivare a completa solidificazione del prodotto. In Figura (3.8) è riportato il tempo di solidificazione in funzione della temperatura dell'aria al variare della velocità dell'aria inviata nel tunnel.

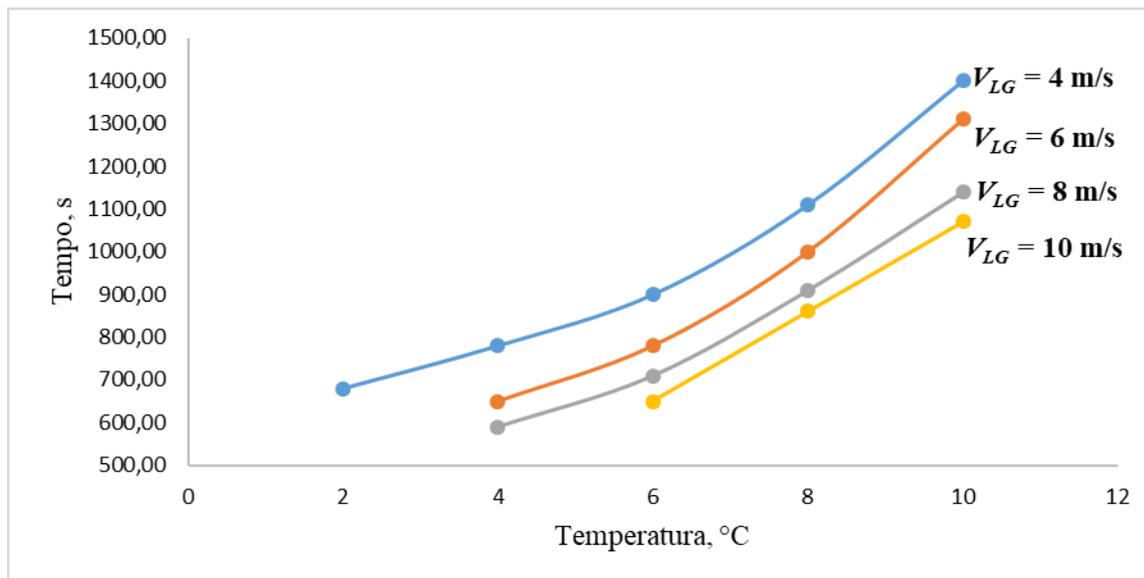


Figura 3.8: Ottimizzazione tempi di solidificazione

Dal grafico sopra riportato si deduce che con una velocità dell'aria di 4 m/s e una temperatura di 4 °C sono necessari circa 800 s per solidificare il prodotto, così come, ad esempio, anche con una velocità di 6 m/s e una temperatura di 6°C. Mentre con una velocità di 4 m/s e temperatura pari a 10 °C si ha il tempo maggiore per portare il prodotto a completa solidificazione (circa 1400 s).

Per ottenere un prodotto solidificato con un tempo minore e una percentuale di cristalli stabili superiore all'80% risulta conveniente lavorare con una velocità dell'aria di 8 m/s, al quale corrisponde un coefficiente di scambio termico h pari a 35.02 W/m²°C, e una temperatura di 4°C ottenendo una percentuale di cristalli stabili dell'80%, oppure con una velocità dell'aria di 10 m/s, quindi coefficiente di scambio h pari a 39.07 W/m²°C, e una temperatura di 6°C raggiungendo così il 93% di cristalli stabili.

Pertanto, volendo ottimizzare il processo industriale con l'obiettivo di favorire lo scambio termico, ridurre i tempi necessari per la solidificazione del prodotto, quindi far funzionare il tunnel con il minor consumo energetico possibile, e di rispettare la specifica relativa alla percentuale di cristalli stabili minima, risulta vantaggioso lavorare con una temperatura dell'aria di 6°C e una velocità di 10 m/s, e conseguentemente h pari a 39.07 W/m²°C.

Infine, prendendo in considerazione una temperatura dell'aria di 6°C e una velocità di 10 m/s, è stato stimato il consumo energetico (Tabella 3.8) del sistema di raffreddamento per la produzione della tavoletta di cioccolato. Per il calcolo è stata considerato uno strato di cioccolato con una portata di 100 kg/h.

3.3.1 Stima dei consumi energetici

Si considerano ora i termini che vanno a determinare il consumo energetico (Tabella 3.8) del sistema di raffreddamento per la produzione di una tavoletta di cioccolato fondente. Si trascurano le dispersioni termiche relative al tunnel, le perdite di calore dovute alle fughe d'aria e il calore generato dal ventilatore.

Tabella 3.8: Stima del consumo energetico relativo al tunnel di raffreddamento

	Tunnel di raffreddamento
Calore ceduto al cioccolato (W)	1667
Calore scambiato da aria (W)	1873

Per calore relativo al cioccolato si intende la quota parte di calore sensibile e calore latente da sottrarre al cioccolato per causarne la solidificazione. Tale termine è quantificabile come:

$$w_{\alpha}(C_{p\alpha}(T_{ai} - T_{au}) + \lambda_{\alpha}) \quad (3.1)$$

dove con α ci si riferisce al cioccolato in esame, T_{ai} e T_{au} sono le temperature rispettivamente in ingresso e in uscita del cioccolato, $C_{p\alpha}$ indica il calore specifico del cioccolato e infine λ_{α} il calore latente legato alle trasformazioni di fase.

All'interno dei tunnel di raffreddamento generalmente il calore è sottratto dall'azione combinata dell'aria e dell'acqua presente nelle piastre poste a diretto contatto con il nastro al di sotto di esso. In questo lavoro di Tesi, avendo considerato il raffreddamento effettuato dal solo flusso di aria, è stato valutato esclusivamente il calore scambiato da quest'ultima. Tale calore è espresso come:

$$\dot{Q}_{sc} = h\Delta T_{ml}A \quad (3.2)$$

dove h è il coefficiente di scambio termico, A l'area di scambio termico e ΔT_{ml} è la differenza di temperatura medio - logaritmica tra l'aria di raffreddamento e lo strato α di cioccolato.

$$\Delta T_{ML} = \frac{((T_{Ai} - T_{ai}) - (T_{Au} - T_{au}))}{\ln \frac{(T_{Ai} - T_{ai})}{(T_{Au} - T_{au})}} \quad (3.3)$$

dove T_{Ai} e T_{Au} sono le temperature in ingresso e in uscita dell'aria.

I parametri utilizzati per la stima del consumo energetico sono riportati in Tabella (3.9).

Tabella 3.9: Parametri relativi alla stima del consumo energetico per il tunnel di raffreddamento

w_a (kg/h)	100
T_{ai} (°C)	32
T_{au} (°C)	13
C_{pa} (kcal/kg °C)	0,48
λ_a (kcal/kg)	5,26
h (W/m ² °C)	39,07
A (m ²)	4,5
ΔT_{mi} (°C)	10,651

In definitiva, affinché il processo avvenga correttamente, il calore totale scambiato dall'aria deve essere maggiore del calore totale da sottrarre al cioccolato per il raffreddamento.

Capitolo IV

Conclusioni

Nel tempo, il processo di produzione del cioccolato è rimasto sostanzialmente lo stesso, ma grazie agli sviluppi della tecnologia se ne ottimizzata la produzione. Il cioccolato, dal punto di vista chimico-fisico, è una sospensione di particelle di zucchero e cacao in una fase continua di grasso (burro di cacao). Il burro di cacao rappresenta il 45-53% in peso delle fave di cacao, ed è composto per il 97-98% da trigliceridi. Di fondamentale importanza è il polimorfismo del burro di cacao, il quale consiste nella presenza di sei diverse forme cristalline che variano a seconda di come viene condotto il processo di raffreddamento. Le forme dalla I alla IV sono definite “instabili” e sono quelle indesiderate poiché si presentano opache, poco rigide, mentre le forme V e VI sono definite “stabili”. Soprattutto la forma V è desiderata poiché fornisce al cioccolato la lucentezza, la rigidità e la capacità di sciogliersi in bocca, avendo una temperatura di fusione di poco inferiore alla temperatura corporea (33.8 °C). La forma VI è quella termodinamicamente più stabile, ma a questa trasformazione è associata l’affioramento del grasso (*fat blooming*), un fenomeno naturale che si presenta sotto forma di una patina bianco-grigiastra.

L’obiettivo di questo lavoro di Tesi è lo studio del processo di solidificazione del cioccolato in un tunnel di raffreddamento industriale. È stato effettuato inizialmente uno studio della cinetica della transizione di fase nei sistemi lipidici. In questa Tesi è stato scelto il modello Le Révérend nel quale si assume la presenza di due forme cristalline, β (“stabili”) e β' (“instabili”). Le forme β e β' possono essere facilmente riconosciute con prove DSC poiché hanno diversi punti di fusione. Sono state svolte prove di analisi termica DSC su un campione di cioccolato fondente, grazie alle quali si è potuto stimare i valori di temperatura relative alle trasformazioni che accompagnano la cristallizzazione e la fusione del burro di cacao. Ottenute queste, attraverso un codice Matlab, che simula il raffreddamento e il riscaldamento del campione di cioccolato, così come avviene durante l’analisi termica in DSC, è stata effettuata un’operazione di *best fit* tra i dati sperimentali ottenuti con prove DSC e la soluzione ricavata dal modello, al quale son state imposte le stesse condizioni operative delle prove sperimentali. Purtroppo non si arriva ad una perfetta coincidenza tra la curva del calore specifico sperimentale e quella del modello matematico a causa di alcune ipotesi semplificative fatte per poter implementare il modello, come ad esempio la scelta di raggruppare le sei forme polimorfiche del burro di cacao in due gruppi. Il modello assume una massa di campione perfettamente miscelata, considerazione valida anche per la modesta massa di cioccolato all’interno del portacampione utilizzato per l’analisi DSC. Infine, son stati risolti i bilanci di materia per valutare l’evoluzione nel tempo della percentuale di cristalli stabili, instabili e di liquido. Lo studio ha evidenziato come la crescita dei cristalli stabili proceda più lentamente di quella degli instabili, mentre la fusione di entrambe le forme presenti circa la stessa cinetica.

Successivamente è stato elaborato un modello che permette di simulare il processo di solidificazione in un tunnel di raffreddamento industriale. Tale modello tiene conto della cinetica studiata in precedenza e delle proprietà termiche e fisiche del campione di cioccolato in esame. I parametri operativi che incidono maggiormente sul processo di raffreddamento sono la temperatura dell’aria in ingresso T_{Ai} e la sua velocità V_{LG} . Agendo su questi parametri si può favorire lo sviluppo dei cristalli in forma stabile. Dallo studio effettuato si evince che utilizzando un valore di temperatura molto basso e un’alta velocità per avere un elevato

coefficiente di scambio h , si otterrebbero alti consumi energetici e una struttura del burro di cacao costituita principalmente da cristalli in forma instabile. Invece lavorando con velocità basse si potrebbe controllare la cinetica del processo di cristallizzazione, però si avrebbero tempi di solidificazione molto lunghi. Per tale motivo, nell'ottica dell'ottimizzazione del processo, sono state analizzate differenti temperature e velocità dell'aria in ingresso al tunnel. È stata creata una mappa di funzionamento per il tunnel preso in esame. Per costruire tale mappa ci si è posti nelle condizioni peggiori, cioè nel punto in cui vi è una minore percentuale di cristalli stabili. Si valuta la variazione di cristalli stabili in superficie in funzione della temperatura dell'aria al variare della velocità dell'aria e si trovano i valori che soddisfano la specifica imposta relativa alla percentuale di cristalli stabili (min 80%).

Dopo aver trovato i valori di temperatura e velocità dell'aria che portano ad avere una sufficiente percentuale di cristalli stabili, ci si è posti l'obiettivo di ridurre i tempi necessari per la solidificazione del prodotto, e quindi far funzionare il tunnel con il minor consumo energetico possibile.

Dallo studio svolto è emerso che per far funzionare il tunnel con il minor consumo energetico possibile, e rispettare la specifica relativa alla percentuale di cristalli stabili minima, risulta vantaggioso lavorare con una temperatura dell'aria di 6°C e una velocità di 10 m/s e conseguentemente un coefficiente di scambio termico h pari a 39.07 W/m²°C.

Infine, è stata effettuata una stima del consumo energetico valutando il calore scambiato dall'aria e il calore ceduto dal cioccolato. Affinché il processo avvenga correttamente, il calore totale scambiato dall'aria deve essere maggiore del calore totale da sottrarre al cioccolato per il raffreddamento.

Lista dei simboli

- A Area di scambio termico (m^2)
- A_{LG} Sezione di passaggio dell'aria all'interno del tunnel (m^2)
- C_I Concentrazione di cristalli instabili di burro di cacao (g/g)
- C_L Concentrazione di burro di cacao liquido (g/g)
- C_p Calore specifico ($J/kg^\circ C$)
- \bar{C}_p Calore specifico medio ($J/kg^\circ C$)
- C_{pA} Calore specifico aria ($J/kg^\circ C$)
- C_{peff} Calore specifico effettivo ($J/kg^\circ C$)
- $C_{peff,exp}$ Calore specifico effettivo ricavabile da prove sperimentali di DSC ($J/kg^\circ C$)
- $C_{peff,mod}$ Calore specifico effettivo ricavabile dal modello cinetico sviluppato ($J/kg^\circ C$)
- C_{pL} Calore specifico del liquido ($J/kg^\circ C$)
- C_{pS} Calore specifico del solido ($J/kg^\circ C$)
- C_S Concentrazione di cristalli stabili di burro di cacao (g/g)
- c Parametro adimensionato riguardante i bilanci di massa
- c Concentrazione della soluzione ($kmol/m^3$)
- c_{sat} Concentrazione di saturazione ($kmol/m^3$)
- H_N Altezza nastro (m)
- H_T Altezza tunnel (m)
- h Coefficiente di scambio termico ($W/m^2^\circ C$)
- \bar{h} Coefficiente di scambio termico medio ($W/m^2^\circ C$)
- K_i Costante cinetica (dipendente dalla T) riferita a K_{ms} , K_{mu} , K_{sm} , K_{um} , K_{us} (s^{-1})
- K_{ms} Costante cinetica (valore massimo) relativa alla crescita degli stabili (s^{-1})
- K_{ms0} Stima iniziale di K_{ms}
- K_{mu} Costante cinetica relativa alla crescita degli instabili (s^{-1})
- K_{mu0} Stima iniziale di K_{mu}
- K_{nuc} Costante cinetica relativa alla nucleazione degli instabili (s^{-1})
- K_{nuc0} Stima iniziale di K_{nuc}
- K_{sm} Costante cinetica relativa alla fusione degli stabili (s^{-1})

- K_{sm0} Stima iniziale di K_{sm}
- K_{um} Costante cinetica relativa alla fusione degli instabili (s^{-1})
- K_{um0} Stima iniziale di K_{um}
- K_{us} Costante cinetica relativa alla trasformazione da instabili a stabili (s^{-1})
- K_{us0} Stima iniziale di K_{us}
- k Costante di Boltzmann (J/K)
- k Conducibilità termica ($W/m^{\circ}C$)
- \bar{k} Conducibilità termica media ($W/m^{\circ}C$)
- k_i Costante cinetica (dipendente dalla T) riferita a k_{ms} , k_{mu} , k_{sm} , k_{um} , k_{us} (s^{-1})
- k_L Conducibilità termica del cioccolato liquido ($W/m^{\circ}C$)
- k_{ms} Costante cinetica (dipendente dalla T) relativa alla crescita degli stabili (s^{-1})
- k_{mu} Costante cinetica (dipendente dalla T) relativa alla crescita degli instabili (s^{-1})
- k_{nuc} Costante cinetica (dipendente dalla T) relativa alla nucleazione degli instabili (s^{-1})
- k_S Conducibilità termica del cioccolato solido ($W/m^{\circ}C$)
- k_{sm} Costante cinetica (dipendente dalla T) relativa alla fusione degli stabili (s^{-1})
- k_{um} Costante cinetica (dipendente dalla T) relativa alla fusione degli instabili (s^{-1})
- k_{us} Costante cinetica (dipendente dalla T) relativa alla trasformazione da instabili a stabili (s^{-1})
- i Indice progressivo per l'intervallo di discretizzazione, $1 \leq i \leq N$
- j Indice progressivo per l'intervallo di discretizzazione, $1 \leq j \leq M$
- L_T Lunghezza tunnel (m)
- M Numero degli intervalli di discretizzazione lungo la direzione y
- N Numero degli intervalli di discretizzazione lungo la direzione x
- \dot{Q} Flusso di calore (W)
- \dot{Q}_{SC} Calore scambiato dall'aria nell'unità di tempo (W)
- \dot{Q}_x Flusso di calore alla coordinata x (W)
- \dot{Q}_{x+dx} Flusso di calore alla coordinata $x+dx$ (W)
- \dot{Q}_y Flusso di calore alla coordinata y (W)
- \dot{Q}_{y+dy} Flusso di calore alla coordinata $y+dy$ (W)

r	Raggio della particella (m)
r^*	Raggio critico della particella (m)
S	Solubilità (g/g)
s	Spessore (m)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
T_{ci}	Temperatura dello strato di cioccolato α in ingresso al tunnel ($^{\circ}\text{C}$)
T_{ca}	Temperatura dello strato di cioccolato α in uscita dal tunnel ($^{\circ}\text{C}$)
T_A	Temperatura dell'aria mandata nel tunnel ($^{\circ}\text{C}$)
T_i	Temperatura usate per il calcolo delle costanti cinetiche ($^{\circ}\text{C}$)
T_{cr}	Temperatura di cristallizzazione ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Temperatura di fusione ($^{\circ}\text{C}$)
T_{ms}	Temperatura relativa alla crescita degli stabili ($^{\circ}\text{C}$)
T_{mu}	Temperatura relativa alla crescita degli instabili ($^{\circ}\text{C}$)
T_{nuc}	Temperatura relativa alla nucleazione degli instabili ($^{\circ}\text{C}$)
T_{Nu}	Temperatura del nastro in uscita dal tunnel di riscaldamento ($^{\circ}\text{C}$)
T_S	Temperatura di solidificazione del cioccolato ($^{\circ}\text{C}$)
T_{sm}	Temperatura relativa alla fusione degli stabili ($^{\circ}\text{C}$)
T_{um}	Temperatura relativa alla fusione degli instabili ($^{\circ}\text{C}$)
T_{us}	Temperatura relativa alla trasformazione da instabili a stabili ($^{\circ}\text{C}$)
t	Tempo di solidificazione (s)
V	Velocità (m/s)
V_{LG}	Velocità dell'aria all'interno del tunnel in zona calma (m/s)
W_T	Larghezza tunnel (m)
w_{Ai}	Portata massica dell'aria in ingresso (kg/s)
x	Coordinata lineare (m)
y	Coordinata lineare (m)
z	Coordinata lineare (m)
α	Forma cristallina del burro di cacao
β	Forma cristallina del burro di cacao
β'	Forma cristallina del burro di cacao
γ	Tensione interfacciale (N/m)
$\lambda_{stabili}$	Calore latente di cristallizzazione dei cristalli stabili di burro di cacao (J/kg)

- $\lambda_{instabili}$ Calore latente di cristallizzazione dei cristalli instabili di burro di cacao (J/kg)
- λ_{α} Calore latente di cristallizzazione del componente α (J/kg)
- Δc Sovrasaturazione
- ΔG_s Variazione di energia libera di Gibbs di superficie (kJ/mol)
- ΔG_t Variazione di energia libera di Gibbs totale (kJ/mol)
- ΔG_v Variazione di energia libera di Gibbs di volume (kJ/mol)
- ΔT_{ML} Differenza di temperatura media logaritmica (°C)
- ρ Densità (kg/m³)
- $\bar{\rho}$ Densità media (kg/m³)
- ρ_A Densità dell'aria (kg/m³)
- Φ Parametro da minimizzare nell'analisi al DSC (J²/kg²K²)

Bibliografia

Arlorio, M. 2004. Alimenti nervini: cacao, caffè, tè. In: Cabras, P., Martelli, A., Chimica degli Alimenti. Piccin, Padova. 291-354.

Avrami, M. 1939. Kinetics of phase change. I general theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7, 1103-1112.

Avrami M. 1940. Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8, 212-224.

Beckett, S.T. 2009. Industrial chocolate manufacture and use, Blackwell Publishing Ltd, York, UK.

Bricknell, J., Hartel, R. 1998. Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 75, 1609-1615

Chapman, G., Akehurst, E., Wright, W. 1971. Cocoa butter and confectionery fats studies using programmed temperature x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 48, 824-830.

Cook, K. L. K., Hartel, R. W. 2010. Mechanisms of ice crystallization in ice cream production. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 213-222.

Di Bari, V. 2015. Large deformation and crystallisation properties of process optimised cocoa butter emulsions. Ph. D. Thesis, University of Birmingham.

Fernandes, V. A., Müller, A. J., Sandoval, A. J. 2013. Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions. *Journal of Food Engineering*, 116, 97-108.

Foubert, I., Vanrolleghem, P.A., Vanhoutte, B., Dewettinck, K. 2002. Dynamic mathematical model of the crystallization kinetics of fats. *Food Research International*, 35, 945-956.

Hartel, R.W. 2001. Crystallization in foods. Springer, New York.

Herrera, M. L., Hartel, R. W. 2000. Effect of processing conditions on crystallization kinetics of a milk fat model system. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 1177-1188.

Himawan, C., Starov, V. M., Stapley, A. G. F. 2006. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 122, 3-33.

Huyghebaert, A., Hendrickx, H. 1971. Polymorphism of cocoa butter, shown by differential scanning calorimetry. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 4, 59-63.

Jones, A.G., 2002. Crystallization process system. Butterworth-Heinemann, Oxford.

Kloek, W., Walstra, P., Van Vliet, T. 2000. Nucleation kinetics of emulsified triglyceride mixtures. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 643-652.

Le Révérend, B.J.D. 2009. Modelling of the phase change kinetics of cocoa butter in chocolate and application to confectionery manufacturing. Ph.D. Thesis, University of Birmingham.

Loisel, C., Keller, G., Lecq, G., Bourgaux, C., Ollivon, M. 1998. Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 425-439.

Marangoni A. G., Acevedo, N., Maleky, F., Co, E., Peyronel, F., Mazzanti, G., Quinn, B., Pink, D. 2012. Structure and functionality of edible fats. *Soft Matter*, 8, 1275-1300.

McClements, D. J. 2005. Food emulsions: principles, practices, and techniques. 2th Edition. CRC Press, Boca Raton.

McClements, D. J. 2012. Crystals and crystallization in oil-in-water emulsions: Implications for emulsion-based delivery systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 174, 1-30.

Metin, S., Hartel, R. 1998. Thermal analysis of isothermal crystallization kinetics in blends of cocoa butter with milk fat or milk fat fractions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 1617-1624.

Ollivon, M. 2004. Chocolate, a mysteriously appealing food. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106, 205-206.

Povey, M. J. W. 2014. Crystal nucleation in food colloids. *Food Hydrocolloids*, 42, 118-129.

Sato, K., Bayés-García, L., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M.À., Ueno, S. 2013. External factors affecting polymorphic crystallization of lipids. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115, 1224-1238.

Stapley, A.G.F., Tewkesbury, H., Fryer, P.J. 1999. The effects of shear and temperature history on the crystallization of chocolate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 677-685.

Walstra, P. 2002. *Physical Chemistry of Foods*, CRC Press, Boca Raton.

Wille, R., Lutton, E. 1966. Polymorphism of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 43, 491-496.

Yasuyoshi, K., Hartel, R.W. 2010. Bloom formation on poorly-tempered chocolate and effects of seed addition. *Journal of the American Oil Chemists' Society* , 87, 19-27.

Ringraziamenti

A conclusione di questo lavoro di Tesi, desidero ringraziare tutti coloro con cui ho avuto modo di condividere questo importante periodo della mia vita e che mi hanno aiutato a crescere sia dal punto di vista professionale che umano.

Vorrei innanzitutto ringraziare il Prof. Davide Fissore per l'aiuto fornitomi, la pazienza, la disponibilità e precisione dimostratemi durante tutto questo periodo. Senza il suo aiuto questo lavoro non avrebbe preso vita.

Ringrazio i miei genitori per aver sostenuto economicamente i miei studi, ma soprattutto per aver sostenuto me emotivamente. Grazie per essermi stati sempre accanto, grazie per tutti i consigli che mi avete dato, grazie per avermi spronato nei momenti di difficoltà, grazie per non avermi fatto mai mollare anche quando la vita ci ha posto l'ennesima sfida. Grazie per essere sempre il mio punto di riferimento. Grazie per il vostro amore incondizionato. Siete e sarete sempre la mia forza più grande. A voi devo tutto!

Un ringraziamento speciale va a mio fratello che da lassù mi auguro sia orgoglioso di me. Ovunque tu sia sappi che mi manchi. Questo traguardo lo dedico a te!

Ringrazio mio nonno che, nonostante i suoi 92 anni, ha sempre atteso con ansia il mio rientro a casa, nascosto dietro il vetro del portone pronto ad aprire appena scendo dalla macchina per poi sentirmi dire "Eeeeh...ca iu te pensu sempre", ed io so che mi pensa sempre davvero.

Ringrazio tutti i miei parenti, zii e cugini che con un messaggio, una chiamata, un "Elisa mi raccomando mangia", mi hanno sempre dimostrato il loro affetto e il loro sostegno.

Ringrazio le mie amiche e i miei amici di sempre che, nonostante 1200 km di distanza, mi sono sempre stati vicini e sono sempre stati pronti ad accogliermi al rientro "giù". Grazie per tutte le lunghe telefonate, per le serate passate a ridere e scherzare, per avermi sempre capita e rispettata. Arricchite la mia vita con la vostra presenza e il vostro affetto.

Ringrazio inoltre Martina e Alessandra per aver sopportato i miei momenti di sclerosi pre-esame, ma soprattutto Ale grazie per la pasta con il pesto di pistacchio e Marti grazie per tutti gli aperitivi fatti di patatine e vino. Siete state delle ottime compagne universitarie e sarete sempre delle perfette amiche perché la nostra amicizia va ben oltre questi anni di università.

Ringrazio i miei amici Danilo, Leo, Giulia e Marco per tutte le serate trascorse insieme, le cene, i pranzi, gli aperitivi, le partite a burraco. Quest'ultimo anno insieme a voi mi ha aiutato molto a riprendere in mano la mia vita.

Infine un ringraziamento di cuore va a tutti i medici incontrati nel corso di questi anni. Ognuno di loro ha contribuito alla mia vittoria più grande, quella contro la malattia, quella che mi ha resa ancora più forte e più consapevole di ciò che ha un valore vero. In particolare grazie alla Dott.ssa Zanagnolo, un medico, ma soprattutto una donna formidabile, che lotta ogni giorno al fianco dei suoi pazienti. Se oggi sono qui felice è anche grazie a lei!