

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 liofilizzazione
atmosferica di alimenti in presenza di
ultrasuoni**



Relatore

prof. Davide Fissore

Candidato

Daniele Merone

Marzo 2018

Indice

Capitolo 1	1
Introduzione	1
1.1 Liofilizzazione atmosferica.....	2
1.2 Accelerazione del processo di liofilizzazione a pressione atmosferica.....	4
1.3 Accelerazione mediante applicazione di ultrasuoni.....	5
1.4 Sistema di generazione degli ultrasuoni.....	6
1.5 Lyfe cycle assessment (LCA)	9
1.6 Scopo della Tesi.....	13
Capitolo 2	15
Metodologie sperimentali e di calcolo	15
2.1 Liofilizzatore da laboratorio.....	15
2.1.1 Camera di liofilizzazione.....	18
2.1.1.1 Ultrasuoni.....	18
2.1.2 Batteria di raffreddamento.....	22
2.1.3 Resistenza per il controllo della temperatura.....	23
2.1.4 Deumidificatore.....	23
2.1.5 Compressore.....	24
2.2 Liofilizzatore industriale.....	26
2.2.1 Camera di liofilizzazione.....	27
2.2.1.1 Modello URIF (uniformly retreating ice front model).....	29
2.2.1.2 Modello interfaccia piana.....	31
2.2.2 Filtri per l'aria.....	34
2.2.3 Batteria di raffreddamento.....	36
2.2.3.1 Ciclo frigorifero.....	38
2.2.3.2 Pompa di ricircolo.....	40
2.2.3 Apparato di deumidificazione.....	40
2.2.4 Compressore.....	43
2.2.5 Resistenza per lo sbrinamento.....	44
2.3 Life cycle assessment (LCA)	44
2.3.1 Obiettivo.....	45
2.3.2 Unità funzionale.....	45
2.3.3 Confini del Sistema e campo di applicazione.....	45
2.3.4 Analisi dell'inventario (LCI)	46
2.4.5 GaBi 6.....	49
Capitolo 3	51
Risultati	51
3.1 Liofilizzatore da laboratorio.....	51
3.2 Liofilizzatore industriale.....	56

3.3 Valutazione degli impatti ambientali (LCIA)	60
Capitolo 4	71
Conclusioni	71
Lista dei simboli	74
Bibliografia	78
Appendici	84
Appendice 1 - Liofilizzatore da laboratorio.....	84
Appendice 2 – Liofilizzatore industriale.....	91
Appendice 3 – Life cycle assessment (LCA)	95
Ringraziamenti	98



Capitolo I

Introduzione

La liofilizzazione è un processo utilizzato per rimuovere l'acqua dai prodotti alimentari, aumentando così il tempo di conservazione ed evitando il deterioramento dei composti aromatici e il degrado dei nutrienti e delle proprietà organolettiche nel prodotto (Fissore et al., 2014). L'acqua presente nei prodotti destinati all'alimentazione, e non solo, è infatti la causa principale della proliferazione dei microorganismi e dell'avvio di processi di tipo degradativo.

In particolare, per garantire la conservazione corretta del prodotto, l'attività dell'acqua deve avere un valore compreso tra 0,5 e 0,7. In questo modo si bloccano le reazioni chimiche, fisiche o biologiche che compromettono la qualità del prodotto (Troller & Christian, 1978).

La liofilizzazione sottovuoto rappresenta un punto di riferimento per quanto riguarda la qualità del prodotto finale. Ciò è stato confermato da vari studi che, attraverso lo studio delle proprietà di vari prodotti, quali ad esempio frutti tropicali, sottoposti a liofilizzazione sottovuoto, ha dimostrato che la tecnica lascia inalterate le proprietà dell'alimento (Claussen et al., 2007a).

La prima fase di un processo di liofilizzazione sottovuoto consiste nella diminuzione della temperatura del prodotto, che viene eseguita al fine di congelare tutta l'acqua presente al suo interno, compresa spesso tra il 60 e il 90%. Successivamente, il prodotto viene esposto ad una pressione bassa, tale da causare la sublimazione del ghiaccio. Questo passaggio è anche noto come *essiccamento primario*. Alla fine della fase di sublimazione la quantità di acqua residua può essere ulteriormente ridotta rimuovendo l'acqua ancora legata al prodotto: si causa un aumento di temperatura del prodotto con, eventualmente, una progressiva diminuzione della pressione. Tale stadio è noto come *essiccamento secondario* (Fissore et al., 2014).

Gli svantaggi principali della liofilizzazione sottovuoto sono i costi impiantistici ed i costi operativi. Un significativo contributo ai costi operativi è dovuto al dispendio energetico per il congelamento sottovuoto del prodotto e al mantenimento per lunghi periodi di un alto grado di vuoto (Di Matteo et al., 2002). Ciò inoltre rende difficoltoso l'ottenimento di un processo continuo, e va quindi a limitare la produttività ottenibile.

La liofilizzazione atmosferica nasce, quindi, per ridurre i costi di produzione al fine di permettere al settore alimentare l'utilizzo di una tecnica efficace per aumentare la conservabilità dei prodotti destinati all'alimentazione. Il processo di liofilizzazione atmosferica è comunque un processo molto lento e, di conseguenza, per aumentare la produttività del processo lo si abbina ad una tecnologia capace di accelerarne i fenomeni di trasporto di materia (e di calore).

In questo lavoro di Tesi è stato studiato il *trade-off* tra consumi energetici e produttività. Nei successivi paragrafi vengono presentati i principi teorici alla base delle tecnologie considerate, al fine di una più completa comprensione dello studio effettuato.

1.1 Liofilizzazione atmosferica

La liofilizzazione atmosferica è processo di essiccamento di tipo convettivo che avviene a temperatura più bassa di quella di solidificazione dell'acqua, dove si cerca di mantenere l'umidità relativa dell'ambiente ad un valore il più basso possibile (Santacatalina et al., 2005). Si utilizza a questo scopo un gas *freddo*, solitamente aria.

Dal punto di vista storico, il Dr. Harold Meryman è considerato l'inventore del processo di liofilizzazione atmosferica: egli ha dimostrato che la diffusione del vapore acqueo dall'interfaccia di sublimazione alla camera di liofilizzazione è determinata dal *gradiente di pressione* del vapore piuttosto che dalla pressione assoluta del sistema (Meryman, 1959). Di conseguenza, è possibile effettuare una liofilizzazione a pressione atmosferica assicurando un gradiente di pressione parziale del vapore acqueo. Il flusso di materia va quindi dall'interfaccia di sublimazione alla superficie del prodotto. Il trasporto di energia, invece, ha direzione opposta, ovvero dall'aria all'interfaccia di sublimazione (Wolff & Gibert, 1990a, 1990b). La Figura 1.1 illustra i flussi di materia e di energia tra il prodotto e l'aria.

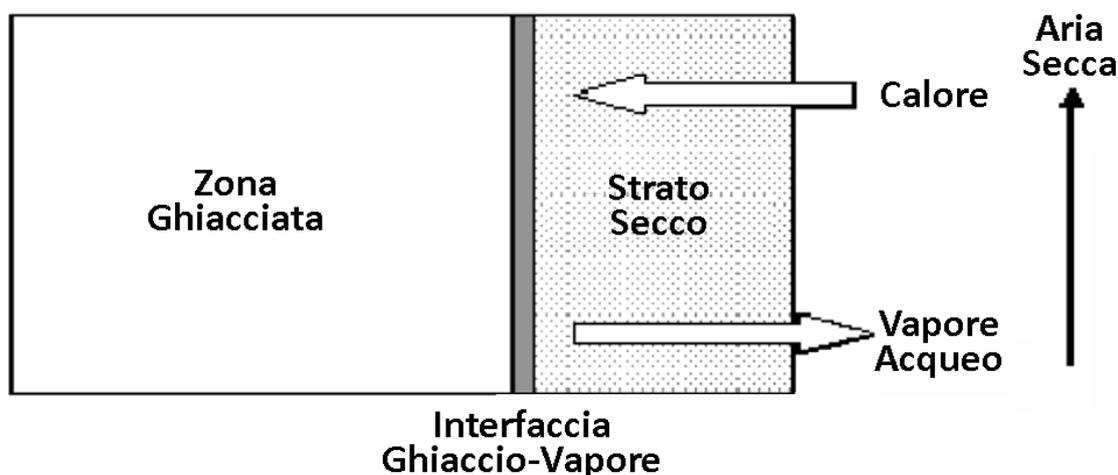


Figura 1.1: Trasporto di energia e di materia in un processo di liofilizzazione a pressione atmosferica (figura tratta da Claussen et al., 2007a, con modifiche).

Come si può dedurre dalla Figura 1.1, la sublimazione avviene grazie al flusso energetico tra aria e prodotto; contemporaneamente avviene la diffusione del vapore acqueo attraverso lo strato secco. Tuttavia, lo strato limite dell'aria contrappone una resistenza allo scambio di materia e di energia. Al fine di ridurre lo spessore dello strato limite, dunque, è necessario intervenire sui fenomeni turbolenti nella camera, variando, ad esempio, il numero Reynolds (Bird et al., 1979).

La liofilizzazione a pressione atmosferica viene generalmente eseguita a temperature comprese tra $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e il punto di congelamento del prodotto. Tale range risulta essere un buon compromesso tra costi e qualità del prodotto finale (Wolff e Gibert, 1990a, 1990b; Claussen et al., 2007a, 2007b).

Tra i processi di liofilizzazione atmosferica, il più utilizzato è senza dubbio quello a *tunnel*, anche noto come *tunnel freeze drying*. In tale sistema il prodotto, precedentemente lavorato, viene posto su un vassoio o su un nastro. Un sistema di areazione manda aria, ad un'opportuna temperatura, nel tunnel, ed essa determina la sublimazione del ghiaccio. Mentre l'essiccamento procede, la temperatura della interfaccia aumenta fino al raggiungimento dell'equilibrio con la temperatura dell'aria e, di conseguenza, il calore fornito alla zona di essiccazione viene gradualmente ridotto. Il grande limite di questo metodo è legato alla scarsa turbolenza, cosa che riduce i flussi di materia e di energia rendendo il processo molto lungo (Claussen et al., 2007, 2007b). Un esempio di impianto è illustrato nella Figura 1.2.

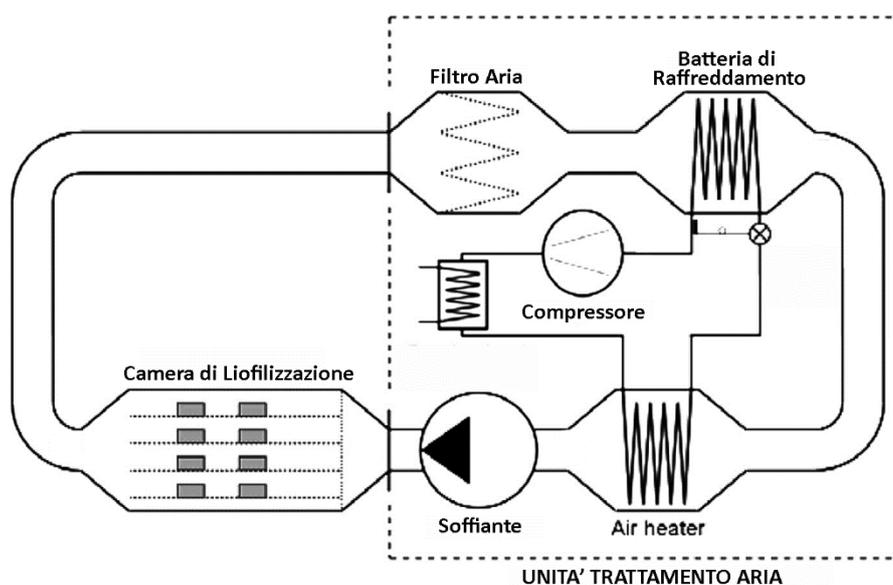


Figura 1.2: Esempio di liofilizzatore a *tunnel* (figura tratta da Claussen et al., 2007a, con modifiche).

I vantaggi del sistema di liofilizzazione atmosferica sono legati non solo al costo operativo minore, di circa il 35%, rispetto al processo tradizionale (Wolff & Gibert, 1990a), ma anche alla possibilità di rendere continuo il processo stesso e aumentare la produttività, almeno in linea teorica, e l'omogeneità del prodotto finale. Utilizzando un sistema continuo è possibile effettuare inoltre recuperi energetici (Bantle et al., 2011). Inoltre, essendo la conducibilità termica di un gas funzione della pressione, il trasporto di energia al prodotto è velocizzato utilizzando un sistema a pressione atmosferica.

Il più grande limite di questa tecnologia è la sua bassa produttività: risulta essere infatti spesso controllante il trasporto di materia all'interno del prodotto secco. Il processo, quindi, risulta essere particolarmente lento essendo la sua cinetica controllata dai fenomeni diffusivi interni al prodotto, (Li et al., 2007).

1.2 Accelerazione del processo di liofilizzazione a pressione atmosferica

È possibile accelerare il processo di liofilizzazione atmosferica mantenendo inalterata la qualità del prodotto aumentando l'efficienza del trasporto di materia e di energia all'interno dello strato secco. Risulta necessario, al fine di raggiungere tale obiettivo, fornire energia termica o meccanica.

La Figura 1.3 illustra le principali tecnologie impiegate al fine di aumentare l'efficienza degli scambi di materia e di energia nei processi di liofilizzazione atmosferica.

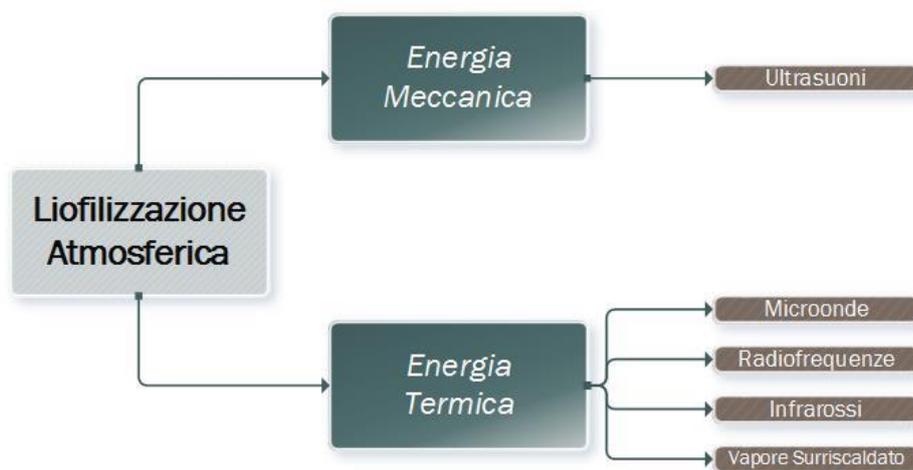


Figura 1.3: Tecnologie per accelerare il processo di liofilizzazione atmosferica.

Gli *ultrasuoni* sono la tecnologia più interessante perché minimizzano gli effetti termici che tendono ad abbassare la qualità del prodotto finale. Gli ultrasuoni inducono una serie di *stress ciclici* che alternano fasi di compressione a fasi di dilatazione, le quali agevolano la formazione di piccoli passaggi all'interno del prodotto. In questi canali avviene il trasporto del vapore d'acqua, quindi l'effetto generale è quello di un aumento della *diffusività*. Questo effetto *diretto* è anche noto come "*sponge effect*", o effetto spugna (Floros & Liang, 1994; Liang, 2014).

Esiste anche un effetto *indiretto*, legato dai fenomeni di cavitazione, nell'utilizzo degli ultrasuoni. L'implosione di micro-bolle all'interno del prodotto può causare la distruzione delle cellule con relativo aumento degli spazi intracellulari. Inoltre, questo effetto può causare anche una perdita di rigidità all'interno della struttura del prodotto (Fernandes et al., 2009). In generale, lo spazio che viene a crearsi, come precedentemente esposto, aumenta la velocità dei fenomeni di trasporto di materia. Tuttavia, come dimostrato da Miano et al. (2016), questi micro-canali, avendo differenti tortuosità, inducono un effetto non omogeneo (Warning et al., 2014).

Altro effetto di importanza rilevante è il fenomeno dell'*acoustic streaming* che consiste nella conversione di parte dell'energia acustica emessa dagli ultrasuoni in un gradiente di quantità di moto. Questo effetto induce una turbolenza aggiuntiva che provoca una notevole diminuzione dello strato limite. La riduzione dello strato limite, inteso sia di energia che di materia, causa un miglioramento nei confronti dei fenomeni di trasporto di materia e di calore (Lighthill, 1978).

Il limite maggiore di questa tecnologia è legato all'accoppiamento del mezzo di trasmissione degli ultrasuoni con il prodotto da liofilizzare. In generale, maggiore è la densità del mezzo di trasmissione, minore è la potenza che viene dissipata e che, quindi, non raggiunge il prodotto. La differenza di

densità tra l'aria e il prodotto crea un accoppiamento non efficace che causa una dispersione dell'energia indotta dagli ultrasuoni sotto forma di calore (García-Pérez et al., 2015).

1.3 Accelerazione mediante applicazione di ultrasuoni

Gli ultrasuoni sono oscillazioni meccaniche con frequenze superiori ai 20 kHz che avvengono all'interno del materiale attraverso il quale si propagano (García-Pérez, 2007). Poiché sono onde elastiche, essi hanno bisogno di un mezzo materiale per la loro propagazione. Gli ultrasuoni possono essere classificati in base alla loro frequenza ed intensità (Awad et al., 2012).

Una prima categoria di ultrasuoni è quella degli ultrasuoni di *segnale*, noti anche come ultrasuoni a bassa intensità o alta frequenza. Essi includono frequenze tra 100 kHz e 1 Mz e potenze inferiori a 1 W/cm². È possibile ottenere informazioni da un corpo solido quando un'onda acustica a bassa intensità lo attraversa poiché, in base alle proprietà fisiche del mezzo, cambiano alcuni parametri caratteristici degli ultrasuoni (Corona et al., 2014). Gli ultrasuoni di segnale sono utilizzati nel campo alimentare come tecnica non distruttiva di controllo del processo e caratterizzazione degli alimenti. Ad esempio, essi sono stati utilizzati per valutare la consistenza di alcuni tipi di formaggio (Benedito et al., 2006), per determinare dei parametri di qualità di alcuni frutti (Camarena e Martínez-Mora, 2006) o per effettuare una caratterizzazione di salumi (Corona et al., 2013).

Una seconda categoria sono *gli ultrasuoni di potenza*, noti anche come ultrasuoni ad alta intensità o bassa frequenza, che includono frequenze tra 20 kHz e 100 kHz e potenze superiori a 1 W/cm². In questo caso l'obiettivo principale è quello di causare, all'interno del prodotto, piccoli cambiamenti morfologici reversibili (Corona et al., 2014). Tale tipo di ultrasuoni viene utilizzato maggiormente per applicazioni quali filtrazione, taglio, estrazione, sterilizzazione o riscaldamento (Chemat et al., 2011). Queste applicazioni si basano sul fatto che gli ultrasuoni di potenza causano una serie di effetti meccanici nel mezzo in cui vengono applicati che possono accelerare i fenomeni di trasferimento di materia e di calore (Awad et al., 2012). D'altra parte, gli ultrasuoni contribuiscono anche a diminuire la resistenza esterna al trasferimento di materia, che, in un processo di essiccazione, controlla il movimento dell'acqua tra la superficie del solido e l'aria (Mulet et al., 2011).

L'efficacia degli ultrasuoni è influenzata sia dalle proprietà del prodotto, sia dalle diverse variabili del processo di essiccazione come:

- *La temperatura*: l'efficienza degli ultrasuoni diminuisce con l'aumento della temperatura. Ad una certa temperatura, mediamente 70°C, l'effetto degli ultrasuoni scompare (García-Pérez et al., 2006);
- *La velocità dell'aria*: al di sopra di una certa soglia l'effetto degli ultrasuoni può essere trascurabile (García-Pérez et al., 2007). Ciò è dovuto principalmente alla rottura del campo acustico prodotto dalla turbolenza generata dall'aria.
- *La potenza applicata* è un altro fattore importante poiché maggiore è la potenza applicata, maggiori sono gli effetti prodotti dagli ultrasuoni (García-Pérez et al., 2011).
- *La struttura della materia* influenza in modo molto significativo la risposta del prodotto all'applicazione degli ultrasuoni (García-Pérez et al., 2007). In questo senso, i prodotti molto porosi hanno ampi spazi intercellulari che facilitano l'assorbimento di energia acustica, aumentando l'intensità delle compressioni e delle decompressioni causate dagli ultrasuoni e, quindi, i suoi effetti.

Durante il processo l'eliminazione dell'acqua genera prodotti con una struttura più porosa man mano che l'essiccazione procede. Ciò facilita la trasmissione di ultrasuoni all'interfaccia prodotto-aria, il che

genera un aumento dell'entità degli effetti ultrasonici. Questo produce riduzioni del tempo di essiccamento del 65-70% (Garcia-Pérez *et al.*, 2012) arrivando anche, in alcuni casi, a circa l'80% (Santacatalina *et al.*, 2015). Evidentemente, ciò comporta una riduzione significativa nel consumo di energia del processo.

Per quanto riguarda la *struttura del prodotto*, a seconda della potenza emessa dagli ultrasuoni si può fronteggiare l'aumento progressivo della resistenza interna con il procedere della liofilizzazione (Sabarez *et al.*, 2012). Si è osservato che l'applicazione degli ultrasuoni di potenza riduce *globalmente* la deformazione e il collasso strutturale. Questo effetto è verificato fino ad un valore di intensità limite caratteristico di ogni prodotto. La Figura 1.4 illustra l'effetto degli ultrasuoni sulla struttura del prodotto al variare della temperatura di esercizio. In particolare, si può osservare che la struttura resta integra con l'applicazione degli ultrasuoni, mentre subisce una variazione nel caso di liofilizzazione tradizionale.

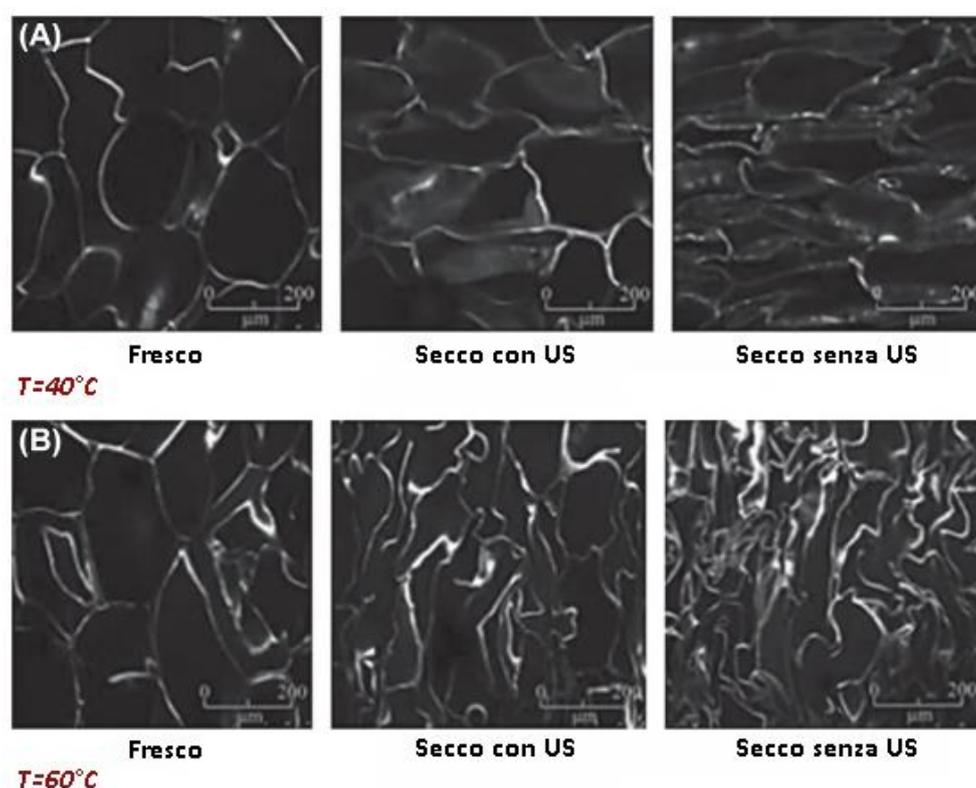


Figura 1.4: Micrografie a scansione laser di una fetta di mela secca, liofilizzata con e senza ultrasuoni a 40°C (A) e 60 °C (B) (figura tratta da Gallego-Juarez *et al.*, 2012, con modifiche)

Quindi, se da un lato un aumento di potenza genera un'accelerazione del processo, dall'altro un aumento eccessivo porta alla degradazione del prodotto. Uno degli obiettivi principali è quindi quello di trovare il giusto *trade-off* tra i due effetti.

1.4 Sistema di generazione degli ultrasuoni

Un sistema ad ultrasuoni è generalmente composto da tre componenti:

- Una *fonte energetica*;

- Un trasduttore;
- Un sistema di applicazione delle onde ultrasoniche.

La fonte energetica più utilizzata è quella elettrica, soprattutto per le applicazioni di tipo industriale. I trasduttori che vengono impiegati sono quello *piezoelettrico* e il *magnetostrittivo*. Questi hanno il compito di fare da ponte tra due diverse fonti energetiche: da energia elettrica a energia acustica. In base al rendimento del trasduttore, viene accoppiato un sistema di amplificazione per aumentare il segnale acustico.

I trasduttori *magnetostrittivi* utilizzano le proprietà magnetostrittive di un materiale per convertire l'energia di un campo magnetico in energia meccanica. In particolare, l'applicazione di un campo magnetico alternato induce in alcuni metalli un fenomeno di dilatazione e restrizione la cui alternanza genera un'onda acustica. I trasduttori magnetostrittivi sono costituiti da un gran numero di piastre che vengono disposte in parallelo, con il bordo di ciascuna piastra attaccata ad una superficie. Il filo di una bobina viene posizionato attorno al materiale magnetostrittivo, il quale viene alimentato da un flusso di corrente elettrica inducendo la formazione di un campo magnetico (Gallego-Juarez, 1998).

I trasduttori *piezoelettrici* sfruttano le proprietà piezoelettriche di alcuni materiali metallici per convertire l'energia di un campo magnetico in energia meccanica. Il cuore di un trasduttore piezoelettrico è un disco spesso, singolo o doppio, di materiale ceramico piezoelettrico, tipicamente piombo zirconato di titanio (PZT). Questo disco è inserito tra gli elettrodi che forniscono i punti di attacco per il contatto elettrico. Il gruppo ceramico è compresso tra i blocchi di metallo, solitamente uno di alluminio e uno di acciaio, creando una disposizione a "sandwich", come illustrato nella Figura 1.5. Quando la tensione viene applicata attraverso gli elettrodi la ceramica si espande o si contrae a seconda della polarità a causa di cambiamenti morfologici che avvengono nella sua struttura reticolare. Questo spostamento fisico fa propagare un'onda sonora. I trasduttori piezometrici hanno alte efficienze energetiche, ma basse prestazioni in termini di stabilità e intensità acustica. Nonostante ciò, sono i più utilizzati in ambito industriale (Carcel et al., 2014).

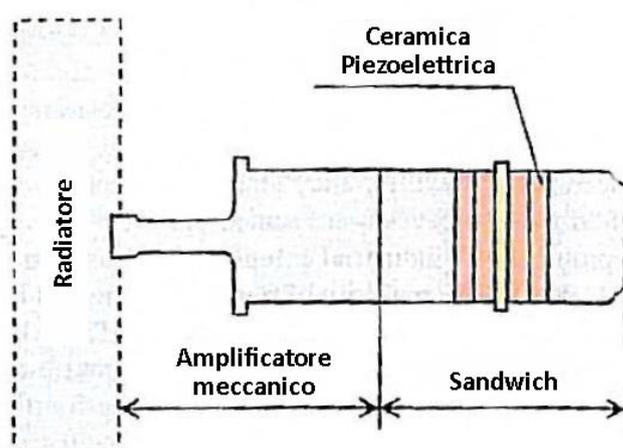


Figura 1.5: Struttura di un trasduttore piezoelettrico (figura tratta da Gallego et al., 2007, con modifiche)

Le vibrazioni generate dal trasduttore vengono trasmesse al prodotto per mezzo di un *radiatore*, che è un sistema di applicazione delle onde ultrasoniche. In base alla geometria della camera si sceglie la geometria del radiatore, che è realizzato in alluminio o in titanio e, in rari casi, in acciaio inossidabile 316L.

La pressione acustica è una funzione della velocità di propagazione delle onde nel mezzo e dell'*impedenza*. Per impedenza si intende la resistenza che il sistema oppone al trasferimento di energia acustica. L'impedenza è direttamente proporzionale alla densità del mezzo. Ne segue che, per avere un buon accoppiamento in termini di efficienza di propagazione, l'impedenza dei materiali deve essere il più simile possibile (Gottardo, 2012). I valori di impedenza dei mezzi più utilizzati per la propagazione degli ultrasuoni sono (Colucci, 2016):

- Aria: 430 Pa s m^{-1} ;
- Acqua: $1,48 \cdot 10^6 \text{ Pa s m}^{-1}$;
- Alluminio: $12,3 \cdot 10^6 \text{ Pa s m}^{-1}$.

L'accoppiamento *solido-liquido* è sicuramente migliore di quello *solido-gas*. Questa differenza di impedenza, che deriva da una differenza di densità, causa una forte dispersione dell'energia acustica. Di conseguenza, le onde non si propagano all'interno del prodotto.

Questo aspetto è stato il principale limite della tecnologia ad ultrasuoni applicata alla liofilizzazione atmosferica. Uno dei primi tentativi è stato quello di mettere a contatto diretto il radiatore e il prodotto da essiccare, ma sono sorti problemi relativi alla generazione di calore, con aumento di temperatura nel prodotto (Gallego-Juarez et al., 2007). Negli ultimi anni il gruppo di ricerca del CSIC, il Consiglio di Ricerca Spagnolo, diretto dal Dr. J.A. Gallego-Juárez ha proposto due tipologie differenti di trasduttori (mostrati in Figura 1.6), utilizzabili nei processi di liofilizzazione, che massimizzano l'accoppiamento aria-metallo:

- trasduttore a geometria piana, *stepped-plate radiator* (SPR);
- trasduttore a geometria cilindrica, *cylindrical radiator* (CR).

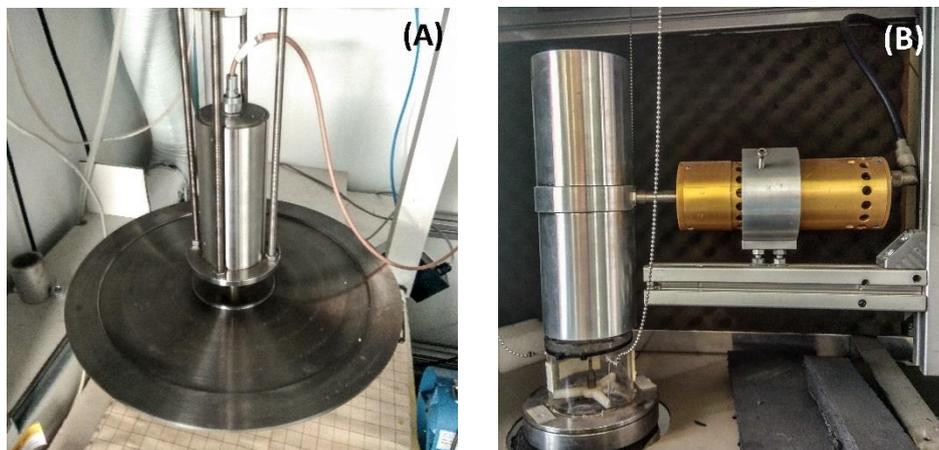


Figura 1.6: Trasduttori di ultrasuoni di tipo SPR (A) e CR (B).

Ciò che accomuna i due trasduttori è l'alta superficie specifica del radiatore che consente di generare campi ultrasonici anche maggiori di 150 dB (Gallego- Juárez et al., 2010).

1.5 Lyfe cycle assessment (LCA)

"LCA è un procedimento oggettivo di valutazione di carichi energetici e ambientali relativi a un prodotto/processo/attività, effettuato attraverso l'identificazione dell'energia e dei materiali usati e dei rifiuti rilasciati nell'ambiente. La valutazione include l'intero ciclo di vita del prodotto/processo/attività, comprendendo l'estrazione e il trattamento delle materie prime, la fabbricazione, il trasporto, la distribuzione, l'uso, il riuso, il riciclo e lo smaltimento finale" (European Commission et al., 2011).

LCA è una metodologia che è stata sviluppata al fine di rendere le attività antropiche maggiormente sostenibili. L'obiettivo principale di tale metodologia è quello di quantificare gli impatti ambientali dovuti alla realizzazione di un prodotto attraverso lo studio dei flussi di materia ed energia nel processo impiegato. Con questo strumento è possibile andare a confrontare due processi aventi lo stesso obiettivo, potendo scegliere quello più *ecosostenibile* (UNEP, 1996).

La metodologia LCA può essere eseguita in diversi modi in base alla quantità dei dati e all'obiettivo dello studio (McDonough et al., 2002):

- *Dalla culla al cancello*, from cradle to gate: è la tipologia più utilizzata. Lo studio inizia dal rifornimento delle materie necessarie fino all'immissione del prodotto sul mercato, escludendo le fasi di smaltimento;
- *Dal cancello al cancello*, from gate to gate: si studia essenzialmente solo l'impatto del processo produttivo.
- *Dalla culla alla culla*, from cradle to cradle: è molto simile alla prima tipologia, ma introduce anche la rivalorizzazione del prodotto a fine vita.

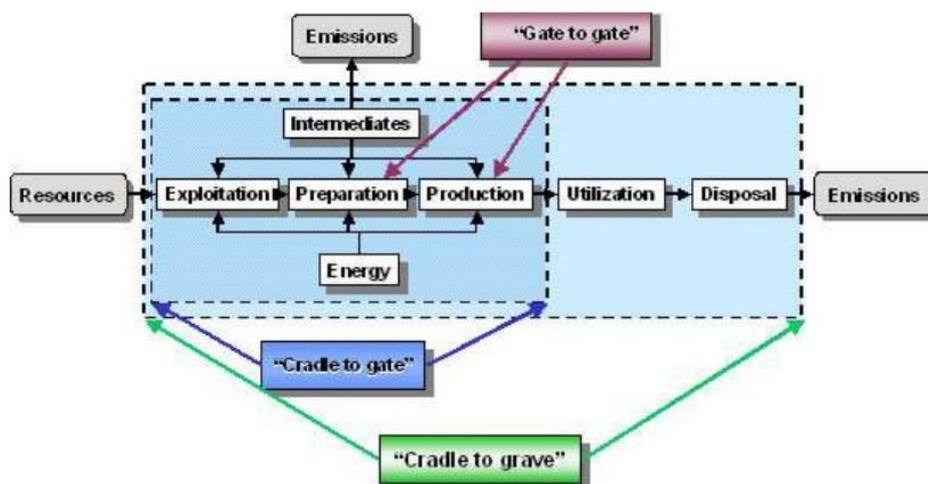


Figura 1.7: Riassunto dei vari approcci di uno studio LCA (figura tratta da Cappellaro et al., 2011 con modifiche).

Lo studio LCA è normato dalla ISO (UNI EN) 14040 (2006). Questa normativa fornisce una procedura dettagliata che può essere così riassunta (Sonesson et al., 2010):

- **Definizione degli obiettivi e dei confini del sistema**, *goal and scope definition*: è necessario stabilire le applicazioni previste dai risultati ottenibili dello studio. Inoltre, va specificato il campo di applicazione e la tipologia di LCA scelta. Il primo parametro da fissare è l'*unità*

funzionale che indica il riferimento dello studio a cui tutti i flussi in ingresso ed in uscita *saranno normalizzati* per consentire la comparabilità dei risultati (Baioli, 2013). Infine, vanno specificati i confini del sistema preso in analisi, segnalando tutti i flussi elementari.

- **Analisi dell'inventario, *Inventory analysis (LCI)*:** in questa fase vengono riportate tutte le portate energetiche e di materia del sistema, *normalizzate* rispetto all'unità funzionale. Il metodo stabilito dalla normativa è quello di andare a definire tutti i bilanci per ogni apparecchiatura del processo presente nei confini del sistema preso in considerazione (Sonesson et al., 2010). Durante l'analisi di inventario si effettua una raccolta dei dati che vengono utilizzati nella valutazione degli impatti ambientali. I dati disponibili sono suddivisi in due categorie (Sonesson et al., 2010):
 - *Dati primari, primary data*: sono i dati raccolti dall'autore direttamente sul campo o mediante simulazione del processo considerato (UNEP, 1996);
 - *Dati secondari, secondary data*: sono dati che vengono forniti come output da software dedicati, mediante consultazione di banche dati a partire da dati primari (UNEP, 1996).

Il procedimento per condurre un'analisi di LCA è iterativo: man mano che i dati vengono raccolti, i confini iniziali del sistema potrebbero essere revisionati in accordo con i criteri stabiliti nel campo di applicazione (Cappellaro et al., 2008).

Se un processo è *multifunzionale*, ovvero genera più di un prodotto, è necessario ricorrere all'*allocazione*. Questa tecnica consiste nella ripartizione dei flussi di due o più prodotti o coprodotti generati dal processo. Tuttavia, la normativa sconsiglia, quando possibile, l'utilizzo dell'allocazione, suggerendo di suddividere l'unità di processo in più sotto-processi (Baioli, 2013).

- **Valutazione degli impatti ambientali, *Life cycle impact assessment (LCIA)*:** consiste nella valutazione dei potenziali impatti ambientali, diretti e indiretti, associati allo studio dell'analisi dell'inventario. "*LCIA ha lo scopo di identificare i temi ambientali rilevanti e di trasformare ciascun flusso di sostanze della tabella di inventario in un contributo ai temi ambientali*" (ISO 14044, 2006). Con quest'analisi è possibile correlare direttamente i dati raccolti nell'inventario con i corrispettivi indicatori di impatto ambientale. Gli *indicatori di impatto* più significativi sono:
 - *Cambiamento climatico, climate change* [kg CO₂ equivalente]: è il corrispettivo in anidride carbonica emesso da quel processo produttivo. Fa riferimento al fatto che ogni gas serra ha un diverso *potenziale di riscaldamento globale* (GWP) che viene quantificato da un coefficiente moltiplicativo. Ad esempio, un kilogrammo di metano emesso equivale a venticinque chilogrammi di anidride carbonica (UNEP, 1996);
 - *Eutrofizzazione delle acque dolci, freshwater eutropication* [kg P equivalente]: l'eutrofizzazione dell'acqua dolce si verifica a causa dello scarico di sostanze nutritive nel suolo, o in corpi d'acqua dolce, e con successivo innalzamento dei livelli di fosforo e azoto. Gli impatti ecologici derivanti dall'eutrofizzazione delle acque sono inizializzati dall'aumento della produttività primaria derivante da una maggiore assunzione di sostanze nutritive da parte degli autotrofi. Tale assunzione anomala di nutrienti, provoca l'aumento della torbidità dell'acqua e innesta una serie di reazioni di decomposizione di materiale organica che riducono drasticamente i valori di ossigeno disciolti nell'acqua (Krinke et al., 2005);

- *Tossicità umana*, human toxicity [kg di 1,4-diclorobenzene equivalente]: esposizione a sostanze tossiche presenti in aria, nelle acque e nel suolo che causano gravi danni alla salute umana. Per ogni sostanza dannosa alla salute umana, la normativa prevede una serie di coefficienti di conversione, analoghi a quelli utilizzati nella valutazione del *climate change*, per poter esprimere il grado di tossicità in chilogrammi equivalenti di 1,4-diclorobenzene (UNEP, 1996);
- *Tossicità delle acque dolci*, freshwater toxicity [kg di 1,4-diclorobenzene equivalente]: indice analogo alla tossicità umana applicato alle acque dolci;
- *Tossicità delle acque salate*, marine toxicity [kg di 1,4-diclorobenzene equivalente]: indice analogo alla tossicità umana applicato alle acque salate;
- *Esaurimento di risorse fossili*, fossil depletion [kg di petrolio equivalente]: l'esaurimento di risorse fossili viene quantificato in base ai chilogrammi di petrolio, inteso come greggio (Cappellaro et al., 2011);
- *Riduzione dello stato di ozono*, ozone depletion [kg di triclorofluorometano equivalente]: il potenziale di eliminazione dell'ozono è una misura indiretta del quantitativo di raggi UV-B che raggiungono la superficie terrestre. La variazione di questo parametro rappresenta la variazione dell'intero ecosistema. Come nel caso della *human toxicity*, per i principali inquinanti che causano una riduzione dello strato di ozono, la normativa prevede un coefficiente per poter esprimere l'indicatore di impatto in chilogrammi equivalenti di triclorofluorometano (UNEP, 1996);
- *Riduzione dei metalli*, metal depletion [kg di Fe equivalente]: la riduzione delle fonti metalliche è causata dall'estrazione di materie prime non rinnovabili (Klinglmaier et al., 2014);
- *Consumo di acqua*, water depletion [m³ di acqua];
- *Formazione di ossidanti fotochimici*, photochemical oxidant formation [kg di composti volatili non metanici (NMVOC) equivalente]: rappresenta una misura indiretta dell'inquinamento fotochimico. Al fine di stimare il numero di ossidanti fotochimici formati, si usa la misura del POCP (Photochemical Ozone Creation potential). Il valore di POCP di un particolare idrocarburo è una misura relativa a quanto la concentrazione di ozono, misurata in una singola posizione, varia al variare della concentrazione dell'idrocarburo. La famiglia di idrocarburi di riferimento per le misure di questo indicatore è quella degli idrocarburi volatili non metanici (Fraunhofer, 2018).

La normativa prevede che la fase di studio LCIA si articoli nel seguente modo:

1. Classificazione

La prima fase è quella di identificazione delle categorie di impatto. Successivamente, vengono attribuite le emissioni e i consumi di materia e di energie alle specifiche categorie da essi provocati (Cappellaro et al., 2011).

2. Caratterizzazione

Nella fase di caratterizzazione si cerca di omogeneizzare l'*eco-profilo*, andando a convertire tutte le quantità delle sostanze presenti nell'inventario in quantità equivalenti per le categorie di impatto scelte nella classificazione. La conversione

avviene mediante la moltiplicazione per un coefficiente relativo alla propria attitudine nel provocare quella determinata categoria d'impatto (Cappellaro et al., 2011).

3. Normalizzazione (facoltativo)

Dopo aver ottenuto l'eco-profilo, è possibile effettuare una normalizzazione ad un valore caratteristico della metodologia che si sta utilizzando, al fine di rendere più comprensibili le grandezze ottenute nella caratterizzazione. Normalizzare vuol dire dividere la quantità calcolata di una categoria d'impatto per la quantità totale della stessa categoria che si ottiene in uno specifico arco temporale e in una determinata zona (Cappellaro et al., 2011). Questa fase è opzionale a causa delle numerose incertezze legate alla carenza di dati.

4. Ponderazione (facoltativo)

La ponderazione è il processo di conversione dei risultati di indicatore delle diverse categorie d'impatto mediante fattori numerici. Essa può comprendere l'aggregazione dei risultati di indicatore ponderati (ISO 14044, 2006). Con la ponderazione si ottiene l'*eco-indicatore* globale: si ottiene facendo la sommatoria del prodotto tra le grandezze normalizzate e il peso attribuito alla rispettiva categoria di impatto (Cappellaro et al., 2011).

- **Interpretazione dei risultati**, *Interpretation and improvement analysis*: Questa fase consiste nell'interpretazione dei risultati ottenuti dalla LCA. Solitamente lo studio LCA è di tipo comparativo; di conseguenza, in quest'ultima fase si inseriscono le possibili opzioni e raccomandazioni per il miglioramento della performance ambientale del sistema che presenta un quadro *ecosostenibile* peggiore (ISO 14044, 2006).

La Figura 1.8 illustra le fasi del ciclo di vita fin qui esposte.

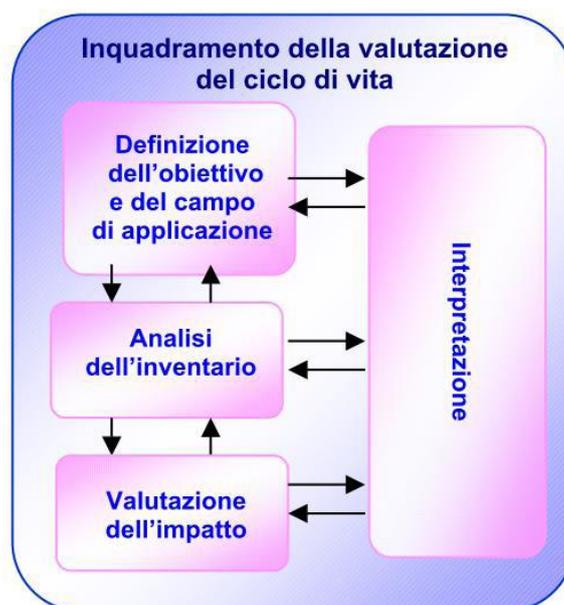


Figura 1.8: Fasi del ciclo di vita (figura tratta da Baioli, 2013 con modifiche).

1.6 Scopo della Tesi

Lo scopo del seguente lavoro di Tesi è quello di analizzare e comparare, mediante modellazione matematica, i consumi energetici del processo di liofilizzazione atmosferica sia in presenza che in assenza di ultrasuoni.

Al fine di valutare l'impatto degli ultrasuoni sui consumi energetici, è stato modellato un impianto *di laboratorio* in diverse condizioni operative. Mediante analisi di dati sperimentali sono state messe a punto una serie di relazioni utili per lo studio energetico del processo. La sperimentazione è stata importante non solo per stabilire le efficienze delle apparecchiature coinvolte, ma anche per convalidare il modello matematico utilizzato.

Dopo la fase di sperimentazione e di modellazione dell'impianto *di laboratorio*, è stato modellato un impianto *industriale* tipo, con lo scopo di raccogliere tutte le informazioni relative alla produttività e ai consumi del processo. Sono stati utilizzati modelli differenziali *URIF* per la geometria ad interfaccia piana, modelli semi-empirici ricavati da letteratura e modelli empirici ricavati mediante analisi di risultati sperimentali.

Infine, è stata eseguita un'analisi di *Life Cycle Assessment* al fine di valutare l'impatto ambientale dei due differenti processi attraverso la formulazione di un eco-profilo. L'analisi è stata effettuata mediante il software GaBi 6, consultando la libreria dati della metodologia *ReCiPe (versione 1.08)*, con riferimento all'approccio *gerarchico* (Hierarchist, H).

Questo lavoro fornisce un'analisi dettagliata che illustra quanto il processo di liofilizzazione atmosferica in presenza di ultrasuoni sia vantaggioso rispetto a quello tradizionale. Inoltre, è stato dimostrato inequivocabilmente che l'aumento della produttività, imputabile all'utilizzo degli ultrasuoni, sia accompagnato anche da un notevole risparmio energetico.

Va specificato che l'intensità con la quale vengono propagate le onde ultrasoniche deve necessariamente trovarsi al di sotto di un certo limite, poiché un aumento smisurato di questo parametro causerebbe la degradazione del prodotto e un aumento dei consumi determinati dall'utilizzo dell'apparecchiatura di generazione.

L'interesse a livello scientifico dei risultati ottenuti è tale che un estratto del seguente lavoro di Tesi verrà presentato all'International Drying Symposium (*IDS*) che si terrà a Valencia nel Settembre 2018, mentre l'intero lavoro verrà pubblicato in un articolo scientifico a valle di tale Conferenza.

Capitolo II

Metodologie sperimentali e di calcolo

Al fine di analizzare l'impatto degli ultrasuoni sui consumi nel processo di liofilizzazione a pressione atmosferica sono stati considerati due sistemi. Il primo è l'impianto presente nel laboratorio di ingegneria alimentare presso l'*Universitat Politècnica de Valencia* (UPV), il quale verrà chiamato "Liofilizzatore da laboratorio". Il secondo è un impianto industriale. Entrambi gli apparati sono composti da:

1. Una *camera di liofilizzazione* (con al suo interno il generatore di ultrasuoni);
2. Una unità *di trattamento aria* (UTA).

Lo studio è stato condotto mediante simulazione matematica, utilizzando un modello convalidato per mezzo di risultati sperimentali disponibili (*Muñiz, 2016*).

I dettagli di entrambi i sistemi, nonché le ipotesi considerate per lo sviluppo del modello, sono illustrati nel seguito.

2.1 Liofilizzatore da laboratorio

In questa sezione verranno descritti i modelli matematici sviluppati per il calcolo dei consumi energetici al variare delle condizioni operative. Prima di esporre le relazioni utilizzate, si descrive il funzionamento di tale apparecchiatura al fine di una maggiore comprensione dei modelli presentati.

Impianto di liofilizzazione

Il liofilizzatore convettivo a pressione atmosferica che è stato utilizzato si trova nel laboratorio del gruppo ASPA dell'*Universitat Politècnica de Valencia*. La Figura 2.1 mostra uno schema dell'impianto.

Il flusso d'aria è regolato da una *soffiante* a media pressione (COT-100, Soler & Palau, Spagna). La misura della portata di tale flusso è affidata ad un *anemometro* ($\pm 0,1$ m s⁻¹; modello 1468, Wilh. Lambrecht GmbH, Germania). La velocità dell'aria è *controllata* da un controllore di tipo proporzionale-integrale-derivativo (PID), utilizzando un inverter digitale (MX2, Omron, Giappone) che agisce sulla velocità di rotazione della soffiante. Successivamente, l'aria passa attraverso una valvola a "T" dove parte del flusso viene mandata alla camera di liofilizzazione, mentre una quota viene splittata e mandata nella camera esterna. La portata che viene splittata è una funzione della portata della soffiante. I due flussi si ricongiungono a valle della camera di liofilizzazione. Questo artefatto è utile al fine di avere un'adeguata turbolenza nello scambiatore di calore.

Il flusso d'aria passa in una *batteria di raffreddamento* alettata (area 13 m², fin space 9 mm; Frimetal, Spagna) che viene alimentata da una portata di 150 l/h di una soluzione di acqua-glicole al 45% v/v. la soluzione glicolata viene alimentata sempre alla massima portata ottenuta da un *ciclo frigorifero* (KAE evo-121, MTA, Italia).

Al fine di mantenere la temperatura dell'aria pari ad un valore fissato dall'utente, a valle dello scambiatore è presente una *resistenza* (potenza massima 2500 W, 230V). Un controllore di tipo PID agisce sulla resistenza elettrica, sfruttando l'effetto Joule, per portare la temperatura dell'aria al valore di set-point. Il sistema *FieldPoint* (cFP-2220, National Instruments, USA), con moduli di ingresso e uscita analogici e digitali, controlla e gestisce i loop di controllo per la velocità e la temperatura dell'aria. La temperatura dell'aria (± 0.5 °C) e l'umidità relativa (± 2.5 %) vengono misurate in tre punti distinti del condotto dell'aria (KDK, GalltecpMela, Germany): all'ingresso della camera di essiccamento, all'ingresso e all'uscita dello scambiatore di calore.

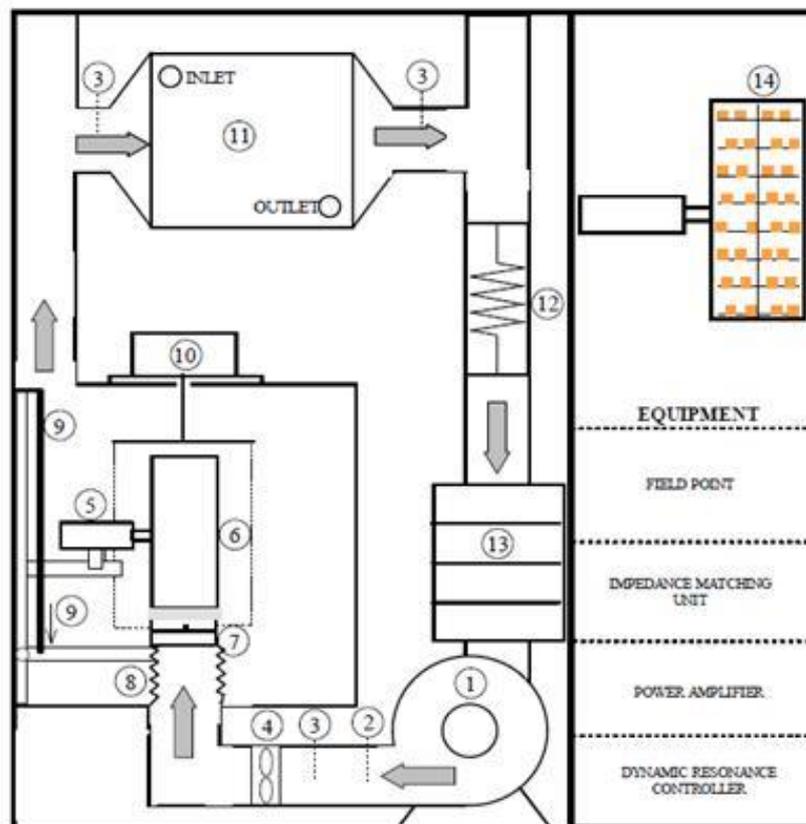


Figura 2.1: Schema di impianto liofilizzatore: 1, ventilatore; 2, Pt-100; 3, sensori di temperatura e umidità relativa; 4, Anemometro; 5, trasduttore ultrasonico; 6, radiatore; 7, base posizionamento campioni; 8, braccio meccanico; 9, attuatore; 10, modulo di pesata; 11, scambiatore di calore; 12, elementi di riscaldamento; 13, camera di deumidificazione; 14, dettaglio cilindro vibrante (figura tratta da Santacatalina et al., 2015, con modifiche).

A valle della resistenza elettrica, è presente un *deumidificatore* a letto impaccato. La struttura del deumidificatore consta di una serie di vassoi, 3 al massimo, dove sono posizionate sfere in silice gel (diametro medio 7 mm). La silice viene rigenerata all'interno di un forno a 250 °C per circa 7 ore.

Il sistema di *generazione di ultrasuoni* è composto da un radiatore cilindrico avente diametro pari al diametro interno della camera di liofilizzazione (CR, diametro 10 cm, altezza 31 cm e spessore 1 cm). Il radiatore è collegato ad un trasduttore di tipo piezoelettrico (frequenza media pari a 21,9 kHz, impedenza media pari a 369 X e alimentazione massima di 90 W). Il trasduttore viene alimentato da un segnale elettrico generato da un generatore energetico (APG-AC01, Pusonics, Spagna) che mantiene la frequenza pari a quella di lavoro (21,9 kHz), riducendo al minimo la differenza di fase tra la tensione e la corrente elettrica. Successivamente, il segnale elettrico passa attraverso un amplificatore di segnale (RMX4050HD, QSC, USA) e regolato da un adattatore di impedenza (resistenza da 50 a 500 Ω e induttanza da 5 a 9 mH, APG-AC01, Pusonics, Spagna) in modo tale trasmettere al trasduttore una frequenza con sfasamento minimo. Il controllo di questi parametri è dinamico poiché si adatta alle diverse condizioni di lavoro.

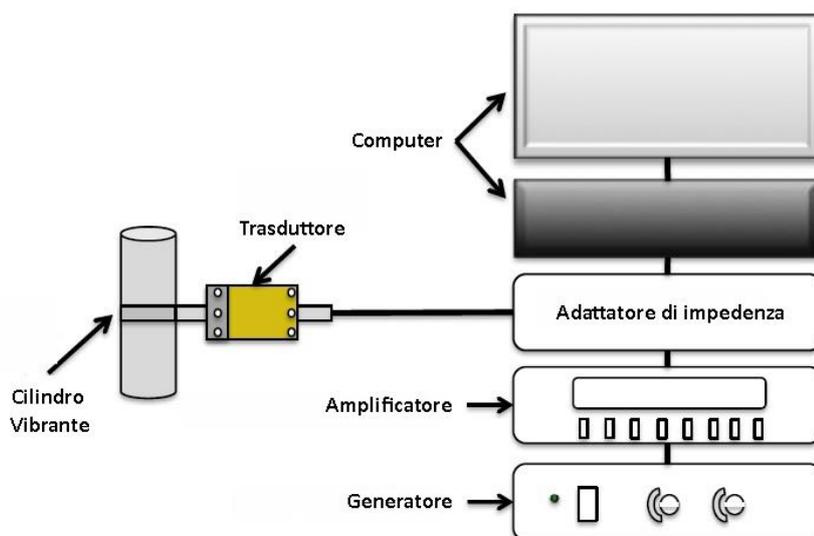


Figura 2.2: Sistema di generazione di ultrasuoni (figura tratta da Muñiz, 2016, con modifiche)

Misura del consumo energetico

La misura del consumo di energia viene effettuata mediante l'utilizzo di un *analizzatore di rete* (Fluke 435 Power Quality Analyzer, Fluke Corporation Holland). Lo strumento esegue la misura grazie a dei morsetti amperometrici collegati alla fase e al neutro della linea monofase (220 V e 50 Hz).

I consumi misurati sperimentalmente sono quelli delle seguenti apparecchiature:

- il compressore;
- il generatore di ultrasuoni;
- la resistenza riscaldante utilizzata per il controllo della temperatura.

L'unico *cut-off* del sistema è il consumo del ciclo frigorifero dello scambiatore di calore. Per tale ragione, non si considerano in questa fase i consumi del ciclo frigorifero dello scambiatore di calore, che, invece, sono stati valutati nel processo industriale.

Le apparecchiature prese in considerazione per il calcolo dei consumi sono descritte di seguito nelle sottosezioni.

2.1.1 Camera di liofilizzazione

La camera di liofilizzazione è il luogo in cui avviene lo scambio di materia e di energia tra l'aria, che rappresenta il mezzo essiccante, e il prodotto. In questa sezione dell'impianto è stata calcolata la temperatura dell'aria a valle della camera. Questo dato è indispensabile per il calcolo successivo dei consumi delle altre apparecchiature.

Il modello è stato sviluppato a partire dai dati misurati sperimentalmente. Questa scelta è giustificata dal fatto che, poiché il materiale da essiccare è stato depositato sulla struttura di sostegno in modo irregolare, le proprietà dell'aria non sono omogeneamente distribuite in direzione radiale e, pertanto, una modellazione 3D risulterebbe essere eccessivamente complicata per il calcolo degli scambi di energia e di materia.

Inoltre, anche conducendo la liofilizzazione in modo ottimale, ci sarebbe sempre una variazione di forma del prodotto che richiederebbe una modellazione 3D.

Le grandezze che prese in considerazione dalle prove sperimentali sono:

- portata di vapore generata per sublimazione, calcolata a partire dai valori di perdita di peso del prodotto misurati per ogni intervallo di tempo Δt ;
- temperatura dell'aria a monte della camera, misurata mediante una sonda al platino Pt-100.

L'ipotesi semplificativa del modello è legata alla dispersione del calore all'interno della camera: da prove sperimentali condotte in assenza di prodotto da essiccare nella camera, al variare delle condizioni operative dell'aria, si è dedotto che la variazione di temperatura dell'aria causata dalla scarsa coibentazione della camera è costante e circa pari a 0.6 °C. Tale valore ha portato a considerare trascurabili le dispersioni di calore nella camera.

Si è quindi calcolata la variazione di temperatura dell'aria utilizzando la seguente procedura.

Nota la portata di vapore allontanata dal prodotto G per ogni Δt e noto il calore di sublimazione dell'acqua ΔH_s , si è calcolata la variazione di temperatura dell'aria mediante la relazione:

$$T_{air,2} = T_{air,1} - \frac{G \Delta H_s}{m_{air} C_{p,wetair}} \quad (2.1)$$

dove m_{air} rappresenta la portata massica di aria nel liofilizzatore e $C_{p,wetair}$ è il calore specifico dell'aria umida.

2.1.1.1 Ultrasuoni

All'interno della camera di liofilizzazione, si trova il trasduttore collegato al piano vibrante di propagazione degli ultrasuoni. L'obiettivo di tale apparecchiatura è quello di diminuire i tempi del processo di liofilizzazione, andando, però, ad aumentare i consumi energetici *relativi*.

Per calcolare i consumi energetici, si è considerato inizialmente di dividere la potenza erogata dal generatore per un coefficiente di efficienza. I risultati ottenuti utilizzando questo approccio, però, non sono risultati concordi con le misure sperimentali.

Al fine di comprendere il fenomeno, è stata fatta un'analisi più approfondita delle misure sperimentali disponibili.

Noti i consumi totali del processo al variare delle condizioni operative dell'aria e al variare della potenza erogata dal generatore, è stata effettuata una normalizzazione a 0 W: mantenendo costanti le

proprietà dell'aria, sono stati sottratti i consumi a 0 W di potenza ultrasonica erogata dai consumi con il generatore acceso, in modo tale da ottenere i valori relativi al solo apparato di generazione di ultrasuoni.

Si è osservato che il consumo dell'apparato di generazione degli ultrasuoni ha un andamento lineare rispetto all'intensità emessa:

$$P_{ultrasuoni} = costante + f\left(\frac{\text{potenza erogata}}{\text{unità di volume}}\right) \quad (2.2)$$

Il consumo degli ultrasuoni si può quindi scomporre in una quota *costante* legata all'accensione dell'apparato, e in una quota *variabile linearmente* con la potenza erogata dal generatore.

T=-10°C v=1 m/s		
Potenza (W)	Consumi reali (kW)	Consumi Relativi (kW)
0	0,142	0
25	0,37	0,228
50	0,442	0,3
75	0,453	0,311

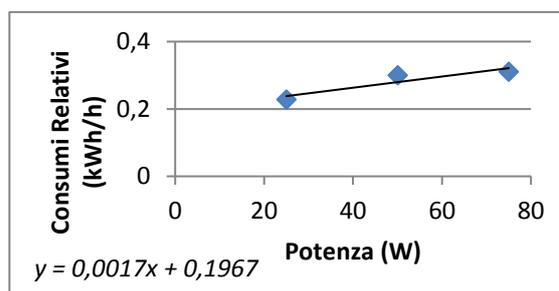


Tabella 2.1 e Figura 2.3: Consumi reali e normalizzati dell'apparato di generazione degli ultrasuoni con relativa linearizzazione, alla T dell'aria di -10°C con una velocità di 1 m/s.

T=0°C v=1 m/s		
Potenza	Consumi reali (kW)	Consumi Relativi (kW)
0	0,207	0
25	0,515	0,308
50	0,56	0,353
75	0,598	0,391

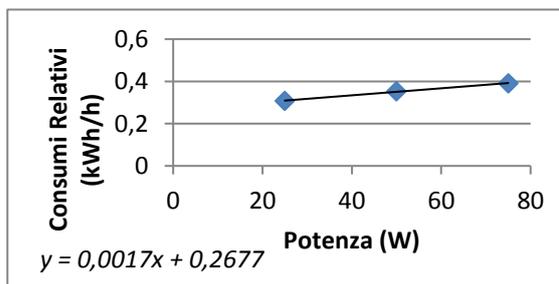


Tabella 2.2 e Figura 2.4: Consumi reali e normalizzati dell'apparato di generazione degli ultrasuoni con relativa linearizzazione, alla T dell'aria di 0°C con una velocità di 1 m/s.

T=10°C v=1 m/s		
Potenza	Consumi reali (kW)	Consumi Relativi (kW)
0	0,346	0
25	0,6	0,254
50	0,677	0,331
75	0,686	0,34

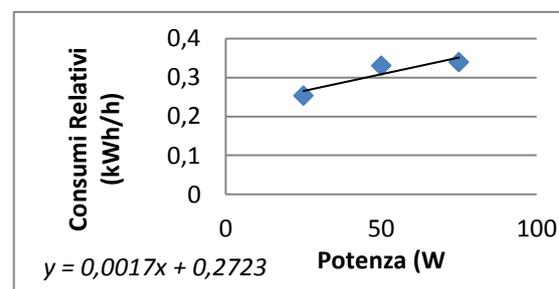


Tabella 2.3 e Figura 2.5: Consumi reali e normalizzati dell'apparato di generazione degli ultrasuoni con relativa linearizzazione, alla T dell'aria di 10°C con una velocità di 1 m/s.

Dai risultati ottenuti si è dedotto che, variando le proprietà dell'aria, i consumi degli ultrasuoni variano. Il risultato è coerente con la teoria alla base del funzionamento degli ultrasuoni. Infatti, se si varia ad esempio la temperatura dell'aria, varia anche la densità e quindi anche l'impedenza al trasduttore.

Anche se l'amplificatore tende a modulare la frequenza in modo tale da mantenere la fase minima, la variazione di impedenza va ad impattare sul consumo degli ultrasuoni.

La domanda che ci si è posti è stata:

quali altri parametri monitorati potrebbero variare l'impedenza del sistema?

Sono quindi state effettuate misurazioni sperimentali dei consumi del generatore di ultrasuoni anche al variare della velocità dell'aria. In particolare, i morsetti dell'analizzatore di rete sono stati collegati solo alla fase ed al neutro della linea monofase del generatore di ultrasuoni, in modo tale da isolare i consumi delle altre apparecchiature.

Si è verificata la costanza nel tempo dei consumi, così da poter scegliere un tempo di campionamento breve. In particolare, si è scelto un tempo di campionamento pari a dieci minuti.

La prima fase dell'analisi ha previsto di valutare la variazione dei consumi degli ultrasuoni al variare della velocità dell'aria, mantenendo costante la temperatura. I risultati sono mostrati in Tabella 2.4.

Tabella 2.4: Andamento dei consumi del generatore di ultrasuoni al variare della velocità dell'aria a T=-10°C.

CONSUMI ULTRASUONI [kWh/h]		
		Temperatura [°C]
Velocità [m/s]	Potenza US [W]	-10
1	20	0,189
	30	0,220
	40	0,254
	50	0,288
	60	0,313
2	20	0,189
	30	0,220
	40	0,255
	50	0,288
	60	0,314
4	20	0,188
	30	0,220
	40	0,254
	50	0,287
	60	0,315

Si è constatato che la velocità dell'aria non provoca nessuna variazione significativa sui consumi dell'apparato degli ultrasuoni. Non c'è variazione poiché, evidentemente, l'amplificatore riesce a compensare i piccoli sbalzi d'impedenza andando ad agire sulla frequenza emessa, mantenendo minima la fase.

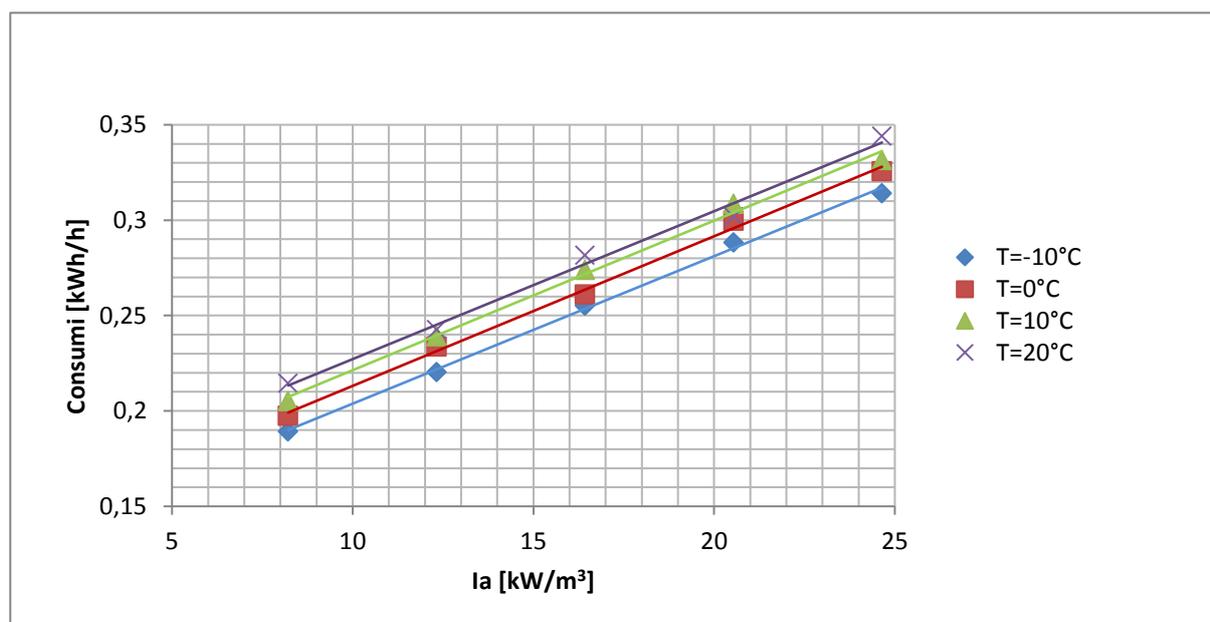
La seconda fase dell'analisi è consistita nel valutare la variazione dei consumi degli ultrasuoni con la temperatura dell'aria, mantenendo costante la velocità. L'intervallo di temperatura che si è campionato coincide con le misure sperimentali disponibili. I risultati ottenuti sono illustrati di seguito.

Tabella 2.5: Andamento dei consumi del generatore al variare della temperatura dell'aria a $v=2\text{m/s}$.

		CONSUMI ULTRASUONI [kWh/h]			
		Temperatura [°C]			
Velocità [m/s]	US [w]	-10	0	10	20
2	20	0,189	0,197	0,205	0,214
	30	0,220	0,233	0,239	0,242
	40	0,255	0,261	0,274	0,281
	50	0,288	0,299	0,308	0,303
	60	0,314	0,325	0,331	0,344

Si è constatato che la temperatura dell'aria provoca una sensibile variazione nei consumi dell'apparato degli ultrasuoni. In questo caso, l'amplificatore non riesce a compensare gli sbalzi di impedenza agendo solo sulla frequenza.

Dai risultati ottenuti risulta chiaro che il modello da costruire è a doppia variabile.


Figura 2.6: Andamento dei consumi degli ultrasuoni al variare dell'intensità erogata dal generatore a differenti temperature dell'aria.

Osservando le rette interpolanti ottenute, si può constatare che la pendenza non varia al variare della temperatura. Ciò che varia è l'intercetta che aumenta all'aumentare della temperatura. Si è costruito quindi un modello a due variabili in modo disgiunto. Ciò che si è ottenuto è che:

- I consumi variano *linearmente* con la potenza erogata dal generatore, poiché la pendenza resta costante al variare della temperatura;
- I consumi variano con una *legge di potenza* al variare della temperatura dell'aria.

Il modello che si è ricavato è il seguente:

$$P_{ultrasuoni} = 7,8 \cdot 10^{-3} \cdot I_{ultrasuoni} + 1,99556 \cdot 10^{-5} \cdot T_{air}^{1,5713} \quad (2.3)$$

L'errore percentuale commesso dal modello è illustrato nella Tabella 2.6.

Tabella 2.6: Errore percentuale commesso dal modello in diverse condizioni operative.

ERRORE RELATIVO PERCENTUALE					
		Temperatura [°C]			
Velocità [m/s]	Ia [kW/m3]	-10	0	10	20
2	8,214	0,769%	0,434%	0,484%	0,174%
	12,321	1,075%	1,415%	0,405%	1,481%
	16,428	0,168%	0,542%	1,379%	1,220%
	20,536	0,513%	1,739%	2,056%	2,682%
	24,643	1,513%	0,286%	0,845%	0,500%

La densità dell'aria aumenta se la temperatura diminuisce. Ad alta densità, l'efficienza della trasmissione delle onde è più alta ma è più difficile trasmettere le onde dal trasduttore al mezzo che si vuole essiccare. Aumentando la temperatura, aumenta la differenza di impedenza tra aria e trasduttore, quindi si genera un accoppiamento peggiore e il sistema ha bisogno di più energia per mantenere la potenza richiesta. Questo è il motivo per cui, aumentando la temperatura, aumentano i consumi richiesti dal sistema di generazione degli ultrasuoni.

2.1.2 Batteria di raffreddamento

La batteria di raffreddamento viene utilizzata per portare la temperatura dell'aria ad un valore prossimo a quello di ingresso della camera di liofilizzazione. Infatti, a causa di dispersioni termiche nell'impianto, l'aria tenderà a riscaldarsi. Questo strumento non è controllato e di conseguenza la portata di refrigerante è costante. Per tale motivo l'aria verrà sottoraffreddata rispetto alla temperatura di set-point.

Ciò che si vuole ottenere mediante il modello matematico è il valore della temperatura dell'aria in uscita da tale scambiatore, nota la temperatura in ingresso e in uscita del *glicole etilenico* (60% v/v) e la sua portata.

La procedura di calcolo è illustrata nell'*appendice 1 sottosezione 1.1*.

Utilizzando una batteria a flusso misto bisogna prestare attenzione al fatto che la temperatura di rugiada dell'aria sia inferiore alla temperatura media della superficie della batteria di raffreddamento (T_s), poiché in tal caso si formerebbe uno strato di brina che produrrebbe un duplice effetto:

- *Aumento delle perdite di carico* a causa dell'aumento delle dimensioni caratteristiche dello scambiatore;
- *Diminuzione dello scambio termico* a causa dell'aumento della resistenza al trasporto di calore.

È stato quindi effettuato un calcolo di tramite il quale è stato appurato che il fenomeno non si manifesta.

2.1.3 Resistenza per il controllo della temperatura

La resistenza viene attivata da un controllore *feed-back* di tipo PID per riportare la temperatura dell'aria ad un valore di set-point mediante riscaldamento per effetto Joule.

La temperatura che viene raggiunta, però, non è esattamente pari alla temperatura di ingresso nella camera di liofilizzazione. Infatti, ci sono dei fenomeni che provocano un incremento della temperatura a valle della resistenza. Tali fenomeni, i quali non permettono un ottimale controllo della temperatura, sono:

- la *deumidificazione*, inteso come effetto coniugato di adsorbimento e diminuzione del contenuto di acqua;
- la *compressione*;
- la *dispersione termica* tra il condotto coibentato e la camera di liofilizzazione priva di rivestimenti isolanti.

Sono state effettuate delle analisi dei dati sperimentali, dai quali è stato constatato che il primo fenomeno, quello legato alla deumidificazione, ha un impatto maggiore rispetto agli altri due. In particolare, l'incremento di temperatura dovuto alla dispersione termica e alla compressione, risulta essere costante e mai superiore ad un grado centigrado.

Il calcolo dell'incremento di temperatura dovuto alla deumidificazione è illustrato nell'*appendice 1 sottosezione 1.2*. Il valore ottenuto viene addizionato al valore costante di 0,9°C dovuto agli altri due fenomeni.

La potenza erogata dalla resistenza per il controllo della temperatura è stata calcolata mediante la relazione (2.4):

$$P_{resistenza} = \frac{m_{air} \cdot C_{p,wetair} \cdot \Delta T_{air}}{\eta_{resistenza}} \quad (2.4)$$

dove $\eta_{resistenza}$ rappresenta l'efficienza della resistenza. Tale valore è stato determinato a partire dai risultati sperimentali disponibili.

2.1.4 Deumidificatore

Il deumidificatore è utilizzato per abbattere il contenuto di umidità dell'aria. Infatti, a causa del flusso sublimativo, l'aria si arricchisce di una quantità di vapore che diminuisce la forza spingente per lo scambio di materia. Nel deumidificatore, quindi, l'umidità dell'aria viene riportata alle condizioni di ingresso nella camera di liofilizzazione.

Il modello utilizzato non tiene conto della progressiva diminuzione dell'efficienza di adsorbimento da parte del materiale adsorbente che viene rigenerato solo a fine processo. Inoltre, si suppone che l'aria in uscita dal deumidificatore abbia sempre la stessa quota di umidità specifica.

2.1.5 Compressore

Il compressore deve compiere un lavoro sull'aria tale da fargli vincere tutte le perdite di carico presenti nel sistema al fine di garantire la portata, e quindi la velocità, scelta dall'utente per il processo. L'obiettivo di tale modello è quello di determinare le perdite di carico nel liofilizzatore da laboratorio per poter stimare il lavoro speso dal compressore.

Per il calcolo delle perdite di carico *sulla linea*, si è assunto che l'aria si comporti come un fluido incomprimibile. Tale ipotesi risulta essere accettabile poiché le perdite sono molto piccole rispetto a quelle che si hanno nella batteria di raffreddamento e nel deumidificatore.

Per il calcolo delle perdite di carico *nelle apparecchiature*, sono state utilizzate metodologie specifiche ricavate da letteratura e, in assenza di quest'ultime, modelli semplificati adattabili al sistema preso in considerazione.

- Perdite di carico nella batteria di raffreddamento**
Per stimare le perdite di carico nella batteria di raffreddamento è stato utilizzato il *metodo di Eulero*, che risulta essere specifico nel caso in cui si utilizzi come fluido aria all'interno di uno scambiatore a tubi alettato (Taylor, 2004). I particolari di tale metodologia sono illustrati nell'appendice 1 sottosezione 1.3.
- Perdite di carico nel deumidificatore**
Il deumidificatore è assimilabile ad un letto impaccato. La relazione che viene utilizzata per calcolare le perdite di carico in un letto impaccato è quella di Ergun. I dettagli del calcolo sono illustrati nell'appendice 1 sottosezione 1.4.
- Perdite di carico nella camera di liofilizzazione**
La camera di liofilizzazione è assimilabile ad un cilindro al cui interno è presente il prodotto da liofilizzare disposto su una struttura di sostegno ad albero. Il prodotto è disposto sulla struttura in modo casuale (Figura 2.5). Per tale ragione la modellazione matematica tridimensionale dell'apparato presente nella camera di liofilizzazione risulta essere molto complicata e fuori dagli obiettivi di questo lavoro di Tesi.
Si è quindi deciso di comparare la camera di liofilizzazione ad un letto impaccato ad alto grado di vuoto. Le perdite di carico ($\Delta P_{chamber}$) sono state calcolate utilizzando la stessa procedura indicata nell'appendice 1 sottosezione 1.4.

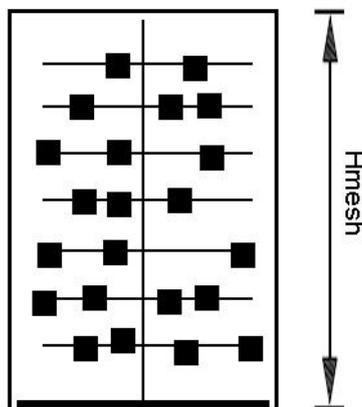


Figura 2.7: Geometria della camera di liofilizzazione assimilata ad un letto impaccato.

Nota la geometria della camera e noto il volume complessivo occupato dal prodotto, si è calcolato il grado di vuoto:

$$\varepsilon_{vuoto} = 1 - \frac{V_{prodotto,tot}}{V_{camera}} \quad (2.5)$$

Essendo il prodotto a geometria cubica e non sferica, il diametro delle particelle è stato ipotizzato pari al lato del cubo.

- Perdite di carico sulla linea

In ultima analisi, sono state calcolate le perdite di carico localizzate e distribuite sulla linea dell'intera apparecchiatura. Nella Figura 2.6 è illustrata l'apparecchiatura dove sono state evidenziate le zone nelle quali sono state calcolate tali perdite.

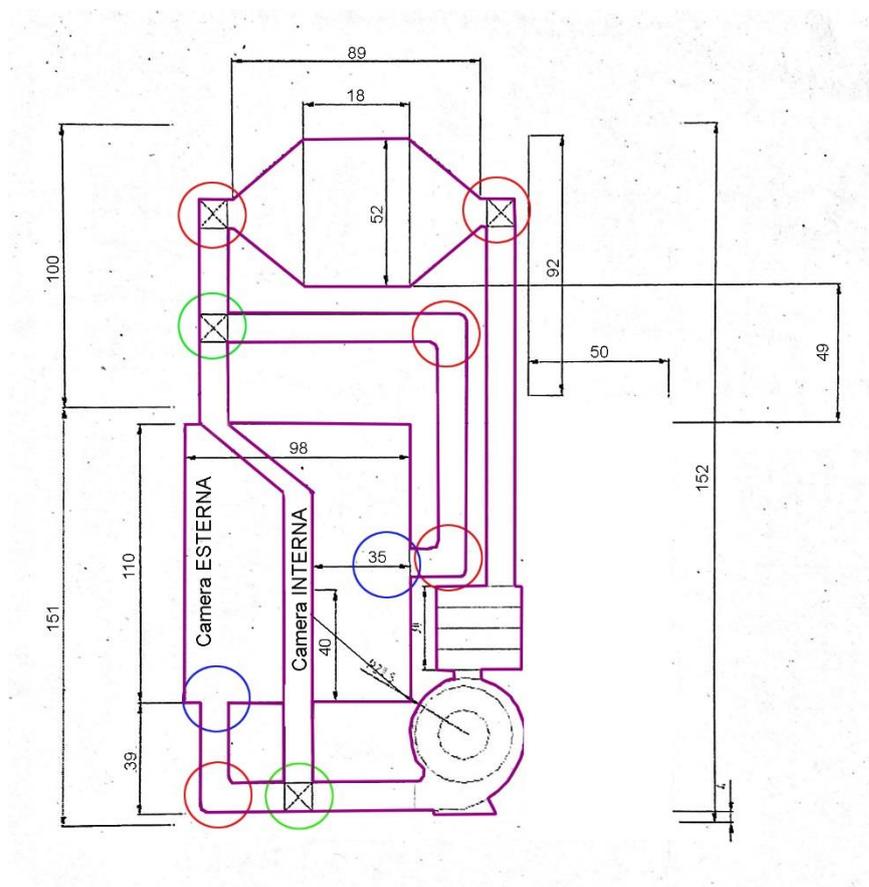


Figura 2.8: Geometria e dimensioni (cm) del liofilizzatore da laboratorio.

In particolare, si distinguono, tra le zone cerchiare, tre zone in cui hanno luogo perdite di carico concentrate:

- in *rosso* si sono evidenziati i gomiti a 90° a raggio stretto;
- in *blu* si sono evidenziati i cambi di diametro (imbocco/sbocco);
- in *verde* si sono evidenziati tutti gli imbocchi/sbocchi a "T".

I dettagli del calcolo delle perdite di carico, distribuite e localizzate, sulla linea sono descritti nell'appendice 1 sottosezione 1.5.

Le perdite di carico totali nel liofilizzatore da laboratorio sono quindi calcolate nel modo seguente:

$$\Delta P_{TOT} = \Delta P_{linea,TOT} + \Delta P_{deum} + \Delta P_{chamber} + \Delta P_{batteria,TOT} \quad (2.6)$$

Per il calcolo della potenza erogata dal compressore, è stato ipotizzato che l'aria si comporti come un fluido ideale. Questa ipotesi è accettabile a causa delle basse perdite di carico totali.

$$P_{fan} = \frac{V_{air} \cdot \Delta P_{TOT}}{\eta_{fan}} \quad (2.7)$$

dove V_{air} rappresenta la portata volumetrica dell'aria, mentre η_{fan} è l'efficienza della soffiante. Il valore di efficienza è stato determinato a partire dai risultati sperimentali disponibili.

2.2 Liofilizzatore Industriale

I modelli matematici presentati per lo studio del liofilizzatore da laboratorio sono stati adattati e utilizzati per descrivere il funzionamento di un impianto industriale.

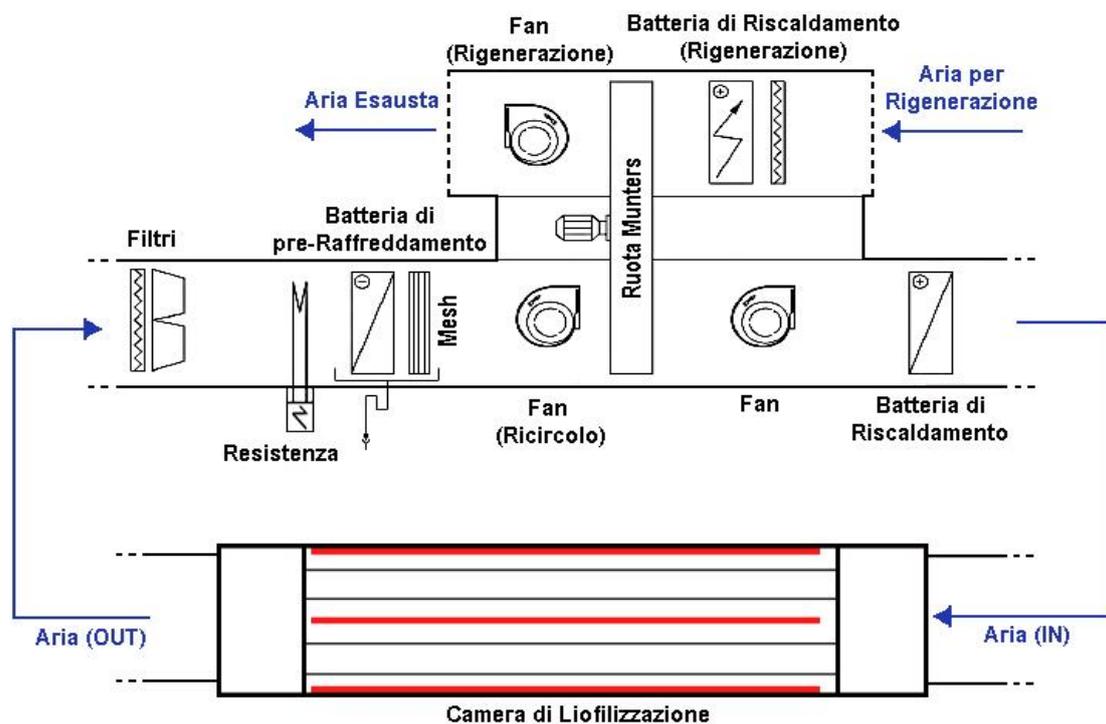


Figura 2.9: Schema di impianto del liofilizzatore industriale.

L'impianto è costituito, come quello da laboratorio, da una *camera di liofilizzazione* e da una *unità di trattamento aria (UTA)*. Il funzionamento dell'impianto illustrato in Figura 2.7 è descritto nel seguito.

L'aria entra all'interno della *camera di liofilizzazione* distribuendosi in modo uniforme sul prodotto grazie al margine di sviluppo del flusso e alle abbondanti dimensioni delle condutture che permettono

al flusso di aria di lambire tutti i ripiani. In particolare, per margine di sviluppo del flusso si intende lo spazio vuoto tra l'ingresso della camera e i ripiani sulla quale è poggiato il prodotto.

I piani per la propagazione degli ultrasuoni, collegati a dei trasduttori, sono stati disposti nella *camera di liofilizzazione* in modo tale da garantire una perfetta distribuzione delle onde sul prodotto. In particolare, è stato inserito un piano di propagazione per ogni coppia di vassoi. La forma dei ripiani è rettangolare e gli stessi sono forati.

Il modello utilizzato per il calcolo dei consumi degli ultrasuoni è lo stesso presentato per il liofilizzatore da laboratorio.

Successivamente, l'aria passa attraverso due filtri, uno grossolano ed uno fine.

Una *batteria di raffreddamento* è utilizzata al fine di abbattere parte dell'umidità presente nell'aria. La batteria utilizza come fluido refrigerante acqua glicolata (60% v/v) alla massima portata. In questo modo l'aria raggiunge una temperatura sufficientemente bassa da poter garantire un ottimale controllo termico a valle del processo. L'acqua glicolata è raffreddata per mezzo di un ciclo frigorifero singolo che utilizza come fluido refrigerante R-404. A valle della batteria è stata inserita una *griglia metallica* che ha il compito di bloccare le goccioline d'acqua residue.

Segue un *apparato di deumidificazione di tipo Munters* composto da:

- una soffiante, utilizzata per vincere le perdite di carico dell'aria nella ruota ad una specifica portata;
- una soffiante, utilizzata per far circolare l'aria impiegata per la rigenerazione della ruota;
- una ruota essiccante in silica gel;
- una batteria di riscaldamento elettrica, utilizzata per riscaldare l'aria impiegata per la rigenerazione della ruota.

Un *compressore* è installato a valle dell'apparato di deumidificazione al fine di recuperare tutte perdite di carico dell'aria.

Vi è, infine, una *batteria di riscaldamento* che è utilizzata al fine di garantire la temperatura di set-point dell'aria in ingresso alla camera di liofilizzazione. Tale scambiatore utilizza, come fluido di processo, acqua di fiume, la cui portata è controllata mediante un controllore *feedback*.

Tutte le batterie impiegate hanno la stessa dimensione, così da garantire un più facile stoccaggio.

La variazione di temperatura che avviene nella batteria di raffreddamento è maggiore di quella che avviene nell'apparato di deumidificazione, per tale ragione il controllo termico del processo è stato affidato alla batteria di riscaldamento.

L'impianto è di tipo discontinuo, scelta giustificata dal fatto che il processo necessita di un tempo di residenza in genere superiore alle 10 ore per portare il prodotto da *W0* a *Wf*.

I particolari dei modelli matematici utilizzati per ogni strumentazione dell'impianto sono descritti nel seguito.

2.2.1 Camera di Liofilizzazione

La camera di liofilizzazione ha una geometria assimilabile ad un parallelepipedo. Al suo interno sono presenti una serie di ripiani sulla quale è disposto il prodotto da essiccare. Il prodotto assume una forma perfettamente circolare a valle del taglio. Il numero di ripiani necessari, e quindi l'altezza della camera, è funzione della quantità di prodotto da voler trattare. In pratica:

- fissate le *dimensioni del ripiano* (lunghezza $L=2$ m, altezza $H=1$ m e spessore del ripiano pari a 0,03 m);
- fissate le *dimensioni della fetta del prodotto* (variabili in base al prodotto utilizzato);
- fissata la *distanza tra i ripiani*, pari a 0.1 m;

- nota la *quantità di prodotto* da trattare, pari a 100 kg

è possibile calcolare il numero di ripiani necessari e l'altezza totale della camera.

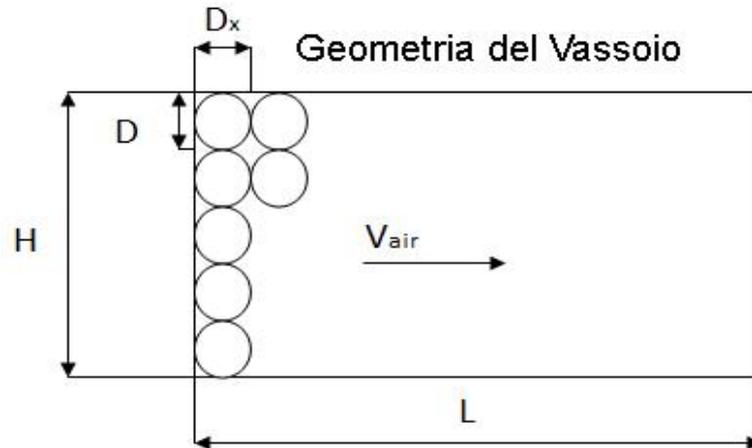


Figura 2.10: Geometria del ripiano con riferimenti alla direzione della velocità dell'aria e alla disposizione del prodotto (figura tratta da Colucci, 2016, con modifica).

Il grado di vuoto tra le fette del prodotto è pari a 0,2137.

La lunghezza totale della camera è pari alla lunghezza del ripiano più una quota necessaria al completo sviluppo del flusso d'aria.

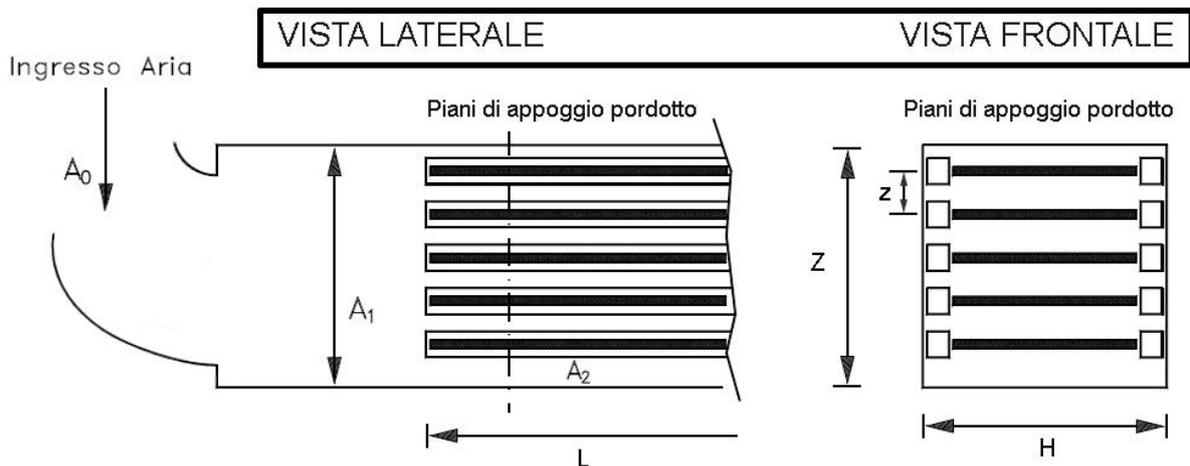


Figura 2.11: Geometria della camera di liofilizzazione con particolare sulla vista laterale e vista frontale (figura tratta da Fissore, 2017, con modifiche).

I bilanci di energia e di materia sono risolti ipotizzando che il prodotto, su ogni colonna ideale dei vassoi, sia sottoposto alle medesime condizioni.

Il numero di colonne è stato calcolato come rapporto tra il diametro del prodotto e lunghezza del ripiano:

$$Np = Floor\left(\frac{D_{product}}{L}\right) \quad (2.8)$$

Nota la portata di vapore G allontanata dal prodotto e nota la portata massica dell'aria m_{air} ad ogni iterazione, per ogni colonna è possibile aggiornare il valore di umidità specifica dell'aria nel seguente modo:

$$U = U_0 + \frac{G}{m_{air}} \quad (2.9)$$

In particolare, aumentando l'umidità specifica dell'aria diminuisce la forza spingente per lo scambio di materia con il prodotto.

Noto il calore di sublimazione dell'acqua ΔH_s , è possibile aggiornare la temperatura dell'aria mediante l'utilizzo della relazione (2.1).

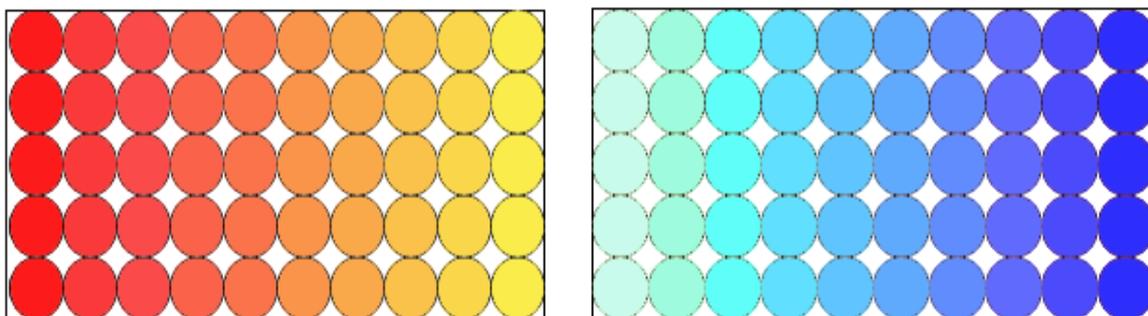


Figura 2.12: Gradienti di temperatura (figura sulla sinistra) e di umidità (figura sulla destra) su un generico ripiano nella camera di liofilizzazione.

I bilanci differenziali di materia ed energia all'interno della camera di liofilizzazione sono esposti nel seguito.

2.2.1.1 Modello URIF (Uniformly Retreating Ice Front model)

Questo modello si basa sulle seguenti ipotesi:

- Il fronte ghiacciato, parallelo alla superficie del prodotto, separa il nucleo interno congelato dallo strato secco esterno;
- la sublimazione ha luogo solo sull'interfaccia. Per tale motivo, l'interfaccia si ritrae uniformemente;
- si assume che il processo avvenga in una condizione *quasi stazionarietà*, trascurando così la fase transitoria iniziale;
- l'energia trasferita al prodotto viene utilizzata solo per la sublimazione del ghiaccio;
- nel prodotto secco non viene lasciata alcuna umidità residua;
- la superficie del prodotto è liscia e nessuna modifica della forma è indotta dai processi di essiccamento;
- i gradienti di temperatura e concentrazione sono unidimensionali.

Lo scopo del modello è quello di trovare una relazione che esprima la variazione dello spessore dello strato secco L_d in funzione del flusso sublimativo di vapore. L'idea è quella di scrivere un bilancio di massa dell'acqua nel prodotto. Questa quantità, infatti, è intrinsecamente correlata al volume di prodotto secco.

Il flusso di acqua che abbandona il prodotto è definito come la variazione infinitesimale nel tempo della massa d'acqua nel prodotto:

$$G = - \frac{dm_w}{dt} \quad (2.10)$$

In ogni istante di tempo la massa totale del prodotto è data dalla somma della massa secca (costante nel tempo) e della massa di acqua residua:

$$m_{p,tot} = m_{p,dry} + m_{p,frozen} \quad (2.11)$$

Per definizione:

$$X_w = \frac{m_w}{m_{p,frozen} + m_w} \quad (2.12)$$

Si ottiene, di conseguenza:

$$m_w = \frac{X_w}{1 - X_w} m_{p,frozen} \quad (2.13)$$

$$m_{p,frozen} = \frac{1 - X_w}{X_w} m_w \quad (2.14)$$

sostituendo la relazione (2.13) nella (2.10), si ottiene la seguente relazione:

$$G = \frac{X_w}{1 - X_w} \frac{dm_w}{dt} = W_0 \frac{dm_{p,dry}}{dt} = \rho_{dry} W_0 \frac{dV_{p,dry}}{dt} \quad (2.15)$$

dove ρ_{dry} è la densità del prodotto secco, mentre W_0 sono i chilogrammi di acqua per chilogrammi di prodotto secco.

Dal momento in cui tutto il calore fornito è utilizzato per la sublimazione del ghiaccio, si può scrivere che:

$$Q = G \cdot \Delta H_s \quad (2.16)$$

Segue una descrizione delle equazioni di bilancio locali che dipendono dalla geometria del sistema. Nel caso preso in considerazione, la geometria che meglio descrive il fenomeno è quella piana.

2.2.1.2 Modello Interfaccia Piana

La caratteristica principale di questa geometria è che due dimensioni sono molto maggiori rispetto alla terza. Per tale motivo, è possibile supporre che solo la superficie superiore sia a contatto con l'aria, trascurando quindi gli effetti di bordo.

I gradienti sono perfettamente monodimensionali e la superficie ghiacciata è disposta parallelamente alla superficie del prodotto (Figura 2.11).

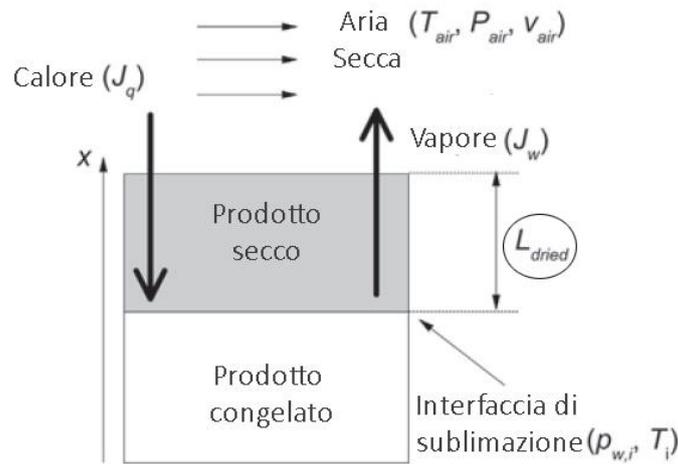


Figura 2.13: Dettaglio della geometria piana nel modello URIF (figura tratta da Colucci, 2016, con modifiche).

Esistono due gradienti perpendicolari alla superficie mobile di strato secco:

- di materia, dovuto all'acqua che, sublimando, si allontana dal prodotto;
- di energia, legato al calore che viene fornito dall'aria, opposto al flusso di materia.

Il bilancio di massa locale in condizioni di stato stazionario all'interno dello strato secco è:

$$\frac{dJ_w(x)}{dx} = 0 \quad (2.17)$$

dove J_w è il flusso di acqua che può essere espresso dalla legge di Fick:

$$J_w = -\frac{M_w D_w}{R T} \frac{dp_w}{dx} \quad (2.18)$$

Nell'equazione (2.18) compare M_w ch'è il peso molecolare dell'acqua, R è la costante dei gas perfetti, p_w è la pressione parziale dell'acqua, T è la temperatura nello strato secco e D_w rappresenta la diffusività dell'acqua nello strato secco.

La differenza di temperatura tra il prodotto e l'aria è molto piccola. Di conseguenza si assume che la temperatura sul fronte T_i sia pari alla temperatura dell'aria.

Le equazioni (2.17) e (2.18) si integrano con le seguenti condizioni al contorno:

$$\begin{cases} x = L_0 - L_d & p_w = p_{w,i} \\ x = L_0 & p_w = p_w^* \end{cases}$$

Integrando si ottiene la seguente espressione per p_w :

$$p_w = \frac{(p_{w,i} - p_w^*)}{L_d} x + p_w^* + \frac{(p_{w,i} - p_w^*)}{L_d} L_0 \quad (2.19)$$

Andando a sostituire l'espressione (2.19) nella (2.18), si ottiene:

$$J_w = -\frac{M_w D_w}{R T} \frac{dp_w}{dx} = -\frac{M_w D_w}{R T} \frac{(p_{w,i} - p_w^*)}{L_d} \quad (2.20)$$

Per calcolare la portata di acqua, si moltiplica il flusso per la sezione di passaggio S :

$$G = S \cdot J_w = S \cdot \frac{M_w D_w}{R T_i} \frac{(p_w^* - p_{w,i})}{L_d} = S \cdot \alpha \frac{M_w}{R T_{air}} (p_w^* - p_{w,c}) \quad (2.21)$$

dove $p_{w,c}$ è la pressione parziale dell'acqua nella camera di liofilizzazione e α rappresenta il coefficiente di trasferimento di massa.

Quindi, il flusso di materia è espresso come:

$$G = \frac{p_w^* - p_{w,c}}{\frac{1}{S \alpha \frac{M_w}{R T_{air}}} + \frac{1}{\frac{M_w D_w S}{R T_i L_d}}} \quad (2.22)$$

La temperatura dell'aria e quella del fronte ghiacciato sono pressoché identiche quindi si possono raccogliere a fattor comune:

$$G = S \frac{M_w}{R T} \frac{(p_w^* - p_{w,c})}{\frac{1}{\alpha} + \frac{L_d}{D_w}} \quad (2.23)$$

Nella relazione (2.23), si possono evidenziare due fattori di resistenza:

$$\circ \text{ Resistenza esterna: } R_{ext} = L_d / D_w \quad (2.24)$$

$$\circ \text{ Resistenza interna: } R_{int} = 1 / \alpha \quad (2.25)$$

In generale, si può esprimere la resistenza al trasferimento di massa interno al prodotto come:

$$R_p = R_{p0} + \frac{L_d \cdot R \cdot T_i}{M_w D_w} \quad (2.26)$$

dove R_p rappresenta la resistenza al trasferimento di massa nello strato secco e R_{p0} è la resistenza nello stato iniziale.

Il flusso di acqua, tenendo conto delle precedenti definizioni di resistenza, è pari a:

$$G = S \frac{(p_w^* - p_{w,c})}{R_p + \frac{R T_{air}}{M_w \alpha}} \quad (2.27)$$

Da questa relazione si può dedurre che il trasferimento di materia è legato alla differenza di pressione parziale dell'acqua tra la superficie dello strato mobile, l'interfaccia di sublimazione, e la camera di liofilizzazione. Inoltre, dipende dalla superficie di scambio e da un coefficiente di trasporto di materia, che è l'inverso della somma delle resistenze coinvolte nel processo.

Analogamente, eseguendo la stessa procedura, si ottiene il flusso di calore come:

$$Q = S \frac{(T_{air} - T_i)}{R_q + \frac{1}{\beta}} \quad (2.28)$$

dove, R_q rappresenta la resistenza al trasporto di calore ed è funzione della conducibilità del solido λ e dello spessore dello strato secco L_d :

$$R_q = \frac{L_d}{\lambda} \quad (2.29)$$

Per legare la quantità di umidità residua allo spessore dello strato secco, si fa riferimento alla definizione di flusso espressa nella relazione (2.21), e, dal momento in cui la superficie del prodotto risulta essere costante, $V_{p,dry} = S L_d$, è possibile esprimerla come:

$$\frac{dL_d}{dt} = \frac{G}{W_0 \cdot \rho_{dry} \cdot S} \quad (2.30)$$

Esplicitando il flusso G si ottiene:

$$\frac{dL_d}{dt} = \frac{1}{W_0 \cdot \rho_{dry}} \frac{(p_w^* - p_{w,c})}{R_p + \frac{R T_{air}}{M_w \alpha}} \quad (2.31)$$

Al fine di ottenere i valori di temperatura sulla superficie dello strato mobile, è sufficiente esprimere la relazione (2.16) esplicitando le relazioni trovate per il flusso di calore ed il flusso di materia:

$$\frac{(T_{air} - T_i)}{R_q + \frac{1}{\beta}} - \frac{(p_w^* - p_{w,c})}{R_p + \frac{R T_{air}}{M_w \alpha}} \Delta H_s = 0 \quad (2.32)$$

Si sono ottenute due relazioni utili per la risoluzione del problema.

2.2.2 Filtri per l'aria

I filtri vengono utilizzati per evitare che residui, di qualsiasi natura, entrino in contatto con le apparecchiature presenti nell'unità di trattamento aria. Di seguito è illustrato un grafico che mette in relazione la dimensione delle particelle con la classe id filtri.

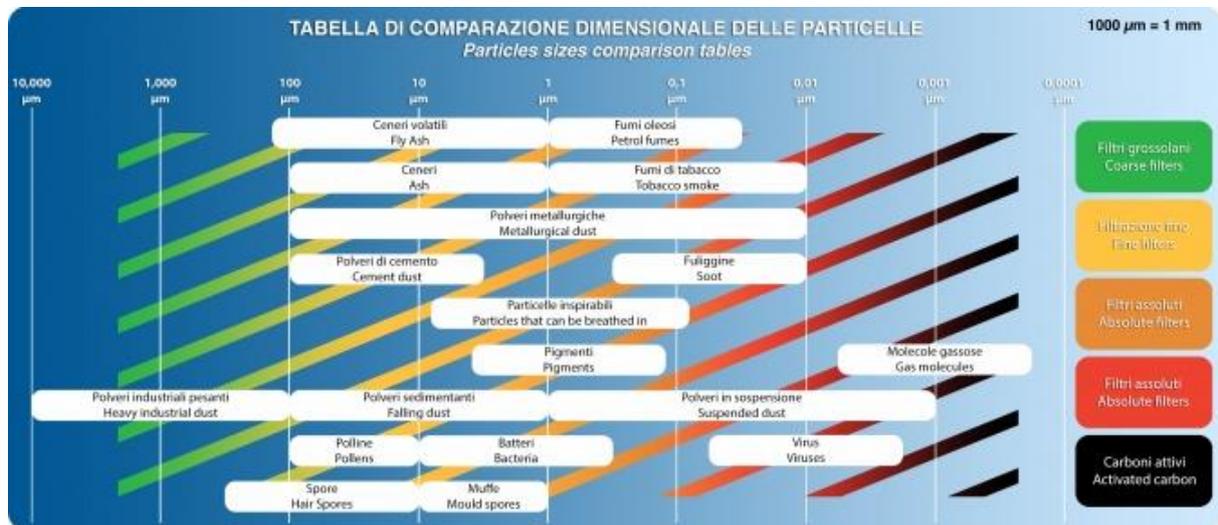


Figura 2.14: Tipologia di filtro in base alla grandezza media delle particelle (figura tratta da Vefim, 2018).

Si è scelto di considerare che debbano essere rimosse particelle aventi dimensioni nel campo 10-100 µm poiché nel processo non si trattano polveri particolarmente fini. Di conseguenza, sono stati impiegati due filtri posti in serie: uno *grossolano* ed uno *fine*.

In generale, l'*efficienza media* E_m , ch'è il metodo con il quale vengono classificati i filtri *fini*.

L'*arrestanza* $A\%$, ovvero il metodo con il quale vengono classificati i filtri grossolani, esprime il rapporto tra la massa trattenuta nel filtro e quella della polvere di test.

Di seguito è illustrato un tipico filtro a maniche.



Figura 2.15: Tipico filtro a maniche utilizzato nei condotti di trattamento dell'aria (figura tratta da Tecno-ventil, 2018).

In particolare, sono stati scelti i seguenti filtri commerciali:

- Filtro tecno-ventil FTS280-4M3 (BxHxP=287x592x535 mm) (G4)
 - Numero di tasche = 3;
 - Superficie filtrante = 1 m²;
 - $\Delta P_{\text{iniziale}}$ = 25 Pa;
 - $\Delta P_{\text{rigenerazione}}$ = 450 Pa;

- Filtro tecno-ventil FTS500-7I8 (BxHxP=287x592x535) (F7)
 - Numero di tasche = 3;
 - Superficie filtrante = 5,1 m²;
 - $\Delta P_{\text{iniziale}}$ = 50 Pa;
 - $\Delta P_{\text{rigenerazione}}$ = 450 Pa;

Sono stati disposti nel condotto principale, avente dimensioni pari ad altezza H=2 m e lunghezza L=1 m, in modo tale da formare una griglia: 9 filtri in totale per ognuna delle due tipologie (disposizione 3x3).

L'arrestanza del G4 è del 94%, mentre l'efficienza media del filtro F7 è di circa il 83%.

Tabella 2.8: Catalogo del filtro aria con relative caratteristiche (figura tratta da Tecno-ventil, 2018, con modifiche).

Modello	Dimensioni BxHxP (mm)	Classe di filtrazione	N° tasche	Superficie filtrante (m ²)	Portata Q nominale (m ³ /h)
FTS280-4I6	592x592x280	G4 – 94%	6	2,0	2900
FTS280-4M3	287x592x280	G4 – 94%	3	1,0	1400
FTS360-4I6	592x592x360	G4 – 94%	6	2,6	3400
FTS360-4M3	287x592x360	G4 – 94%	3	1,3	1650
FTS500-4I6	592x592x500	G4 – 94%	6	3,6	4250
FTS500-4M3	287x592x500	G4 – 94%	3	1,8	2100
FTS600-4I6	592x592x600	G4 – 94%	6	4,3	4900
FTS600-4M3	287x592x600	G4 – 94%	3	2,1	2400
Modello	Dimensioni BxHxP (mm)	Classe di filtrazione	N° tasche	Superficie filtrante (m ²)	Portata Q nominale (m ³ /h)
FTS500-7I8	592x592x535	F7 – 80-85%	8	5,1	3400
FTS500-7I10	592x592x535	F7 – 80-85%	10	6,3	3400
FTS500-7M4	287x592x535	F7 – 80-85%	4	2,5	1650
FTS500-7M5	287x592x535	F7 – 80-85%	5	3,2	1650
FTS600-7I8	592x592x635	F7 – 80-85%	8	6,0	3400
FTS600-7I10	592x592x635	F7 – 80-85%	10	7,5	3400
FTS600-7M4	287x592x635	F7 – 80-85%	4	3,0	1650
FTS600-7M5	287x592x635	F7 – 80-85%	5	3,8	1650
FTS700-7I8	592x592x735	F7 – 80-85%	8	7,0	3400
FTS700-7I10	592x592x735	F7 – 80-85%	10	8,7	3400
FTS700-7M4	287x592x735	F7 – 80-85%	4	3,5	1650

2.2.3 Batteria di Raffreddamento

La batteria di raffreddamento, oltre a raffreddare il flusso d'aria, viene impiegata al fine di diminuire il contenuto di umidità dell'aria mediante condensazione. L'obiettivo del modello è quello di stabilire la temperatura dell'aria in uscita dalla batteria e l'umidità residua dell'aria.

Per stabilire la geometria della batteria si è effettuato un primo calcolo al fine di stimare l'area specifica:

- nota la temperatura in ingresso del fluido refrigerante;
- ipotizzata una variazione di temperatura del refrigerante minore di un grado centigrado;
- nota la temperatura in ingresso dell'aria nello scambiatore;
- nota la velocità del refrigerante nei tubi della batteria, scelta in modo da fornire il miglior coefficiente di scambio. Di norma, il valore di velocità è compreso tra 1 e 2.5 m/s, con valori ottimali intorno a 2 m/s. Inoltre, si considera un coefficiente riduttivo della velocità γ , ottenuto da un opportuno diagramma in base alla concentrazione dell'anticongelante utilizzato ed alla temperatura di lavoro;
- nota la velocità dell'aria nella batteria.

L'area di scambio è stata calcolata mediante l'utilizzo del metodo esposto nell'appendice 1 sottosezione 1.1.

Avendo a disposizione una stima dell'area di scambio necessaria è stata scelto da catalogo il seguente scambiatore alettato:

- Scambiatore SIERRA ($b \times H \times L = 2 \times 1,5 \times 0,2 \text{ mm}$) – acqua glicolata (60% v/v)
 Flusso misto;
 Profilo triangolare equilatero;
 Spaziatura tra le alette = 4,8 mm;
 Spaziatura tra i tubi = 25 mm;
 D_tubo = 97 mm;
 Area di scambio = 87,3 m²;
 Numero di ranghi = 8;

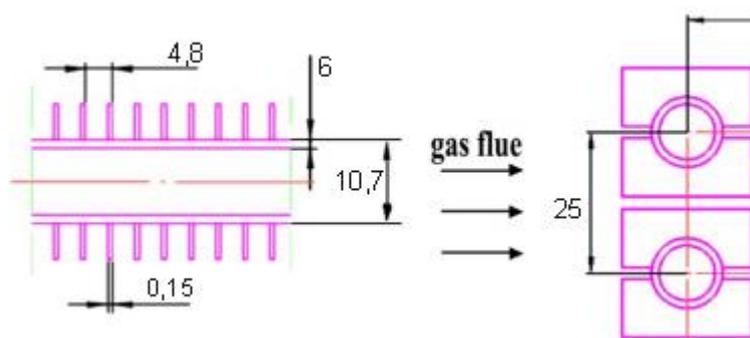
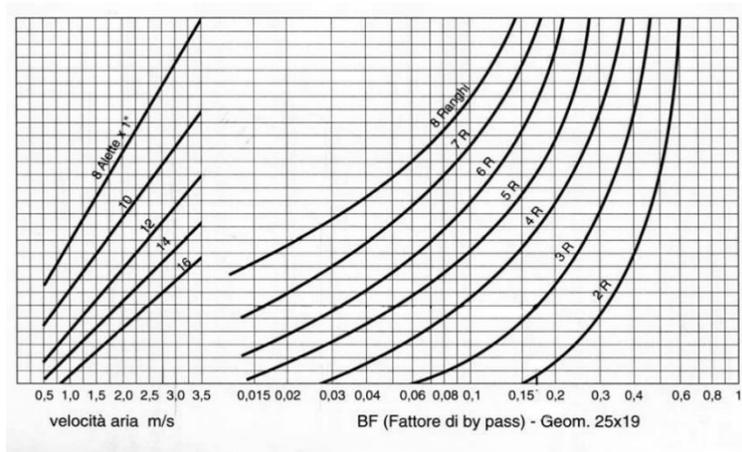


Figura 2.16: Geometria della batteria di raffreddamento (figura tratta da Chen et al., 2014, con modifiche)

Si è calcolato il *fattore di bypass* (F_{bp}) noti sia la velocità sia il numero dei ranghi della batteria:



N. ranghi		1	2	4	6	8
Vel. aria m/s	2	0.44	0.64	0.86	0.95	0.98
	2.5	0.39	0.60	0.83	0.93	0.97
	3	0.35	0.55	0.79	0.91	0.96

Figura 2.17: Fattore di bypass per diversi valori di velocità dell'aria e numero di ranghi (figura tratta da Aermec, 2018, con modifiche).

Il *fattore di bypass* è utile al fine di determinare la quantità di acqua umida che, condensando, si deposita sulla superficie dello scambiatore.

Al contatto fisico con il pacco alettato da parte dell'aria, che ne modifica le condizioni termogrometriche, perviene soltanto una parte del flusso. Si produce pertanto una miscela a percentuale variabile di aria saturata con aria bypassata (Fissore, 2014).

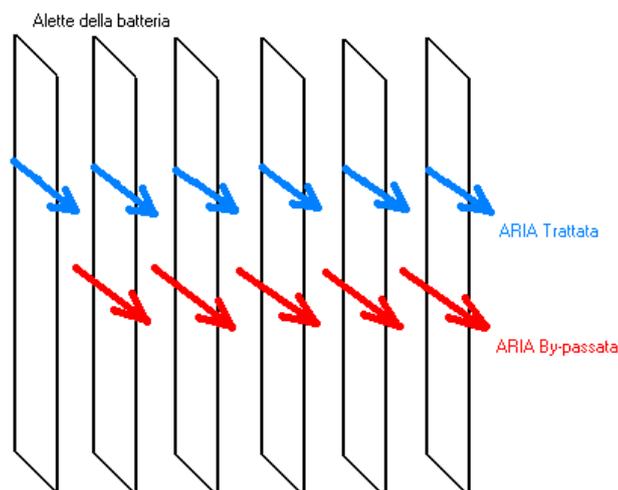


Figura 2.18: Quantità di aria che bypassa la batteria e quantità di aria che invece la lambisce (figura tratta da Aermec, 2018, con modifiche).

È necessario che la temperatura di rugiada dell'aria sia superiore alla temperatura media della batteria di raffreddamento al fine di ottenere l'effetto di deumidificazione.

Nota la geometria della batteria si è utilizzato il metodo ϵ -NTU (Number of Transfer Units) per la risoluzione dei bilanci termici. È stato verificato che la variazione di temperatura del fluido refrigerante

è costante e inferiore ad un grado centigrado poiché è costante la portata. La temperatura dell'aria in uscita dallo scambiatore non è costante poiché ad ogni ciclo variano le sue condizioni di umidità e di temperatura in ingresso. I dettagli metodo ε - NTU sono esposti nell'appendice 2 sottosezione 2.1 (Zilio e Sandrucci, 2014).

Nota la temperatura in uscita dalla batteria, è stata calcolata la temperatura media superficiale della batteria. Dal calcolo della temperatura di rugiada dell'aria è stata verificata la condizione per la quale avviene la condensazione del vapore contenuto nell'aria e, di conseguenza, si è calcolato il nuovo valore di umidità residua nell'aria. La procedura è illustrata nell'appendice 2 sottosezione 2.2.

La Figura 2.17 illustra la trasformazione che avviene nella batteria sul diagramma psicometrico (Fissore, 2014):

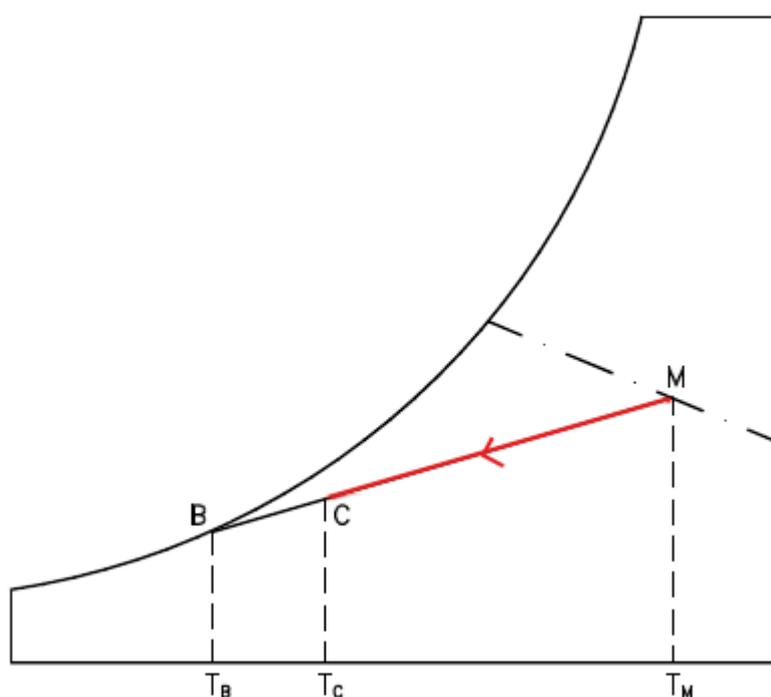


Figura 2.19: Deumidificazione meccanica: deumidificazione più raffreddamento (figura tratta da Fissore, 2004).

La trasformazione MB è possibile solo disponendo di un numero infinito di ranghi, giungendo alle condizioni di saturazione. Non a caso, il fattore di by-pass, per definizione, è dato dal rapporto delle temperature poste ai limiti dei segmenti MB e MC (Fissore, 2014).

2.2.3.1 Ciclo frigorifero

Il ciclo frigorifero è utilizzato per riportare alla temperatura iniziale il fluido refrigerante che viene utilizzato nella batteria di raffreddamento. L'obiettivo di tale modello è quello di quantificare i consumi energetici di tale apparecchiatura. In particolare, essendo stata fissata la portata di acqua glicolata che viene utilizzata nella batteria, i consumi del ciclo frigorifero saranno costanti.

È stato scelto, da catalogo, un ciclo che possa processare la portata di glicole richiesta apportando una variazione di temperatura sul fluido di processo di circa un grado centigrado.

- Tefrile S.L. (bxLxH = 1860x740x1447 mm)
 Peso = 660 kg;
 Refrigerante utilizzato = R-404;
 Portata di refrigerante = 1,4 m³/h;



2.- INSTALACIÓN DEL EQUIPO FRIGORÍFICO

ENFRIADORA

UNA enfriadora especial para baja temperatura, con las siguientes características de diseño:

Enfriadora etilenglicol	
Potencia frigorífica	8,4 Kw.
Potencia nominal	11,8 Kw
Temperatura régimen	-12 / -30 °C
Caudal	1,4 m ³ /h
Dimensiones	1.860 x 740 x 1.447 (h) m
Peso	660 Kg
Refrigerante	R - 404

Figura 2.20: Catalogo del ciclo frigorifero (figura tratta da Tefrile, 2018, con modifiche).

È stata scelta una macchina frigorifera a compressione. Analizzando lo schema tipico di una macchina a compressione a ciclo singolo (Figura 2.19), si sono determinati i vari consumi di tale apparecchiatura.

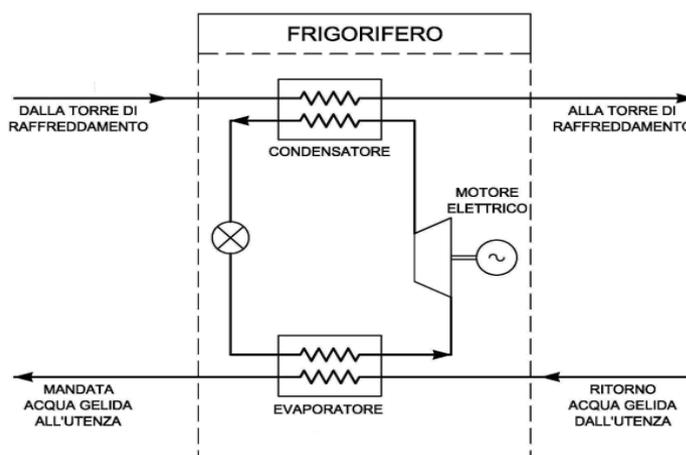


Figura 2.21: Esempio di un ciclo frigorifero a compressione semplice.

Un ciclo frigorifero semplice è composto da un compressore collegato ad un motore elettrico, da una valvola di laminazione, da un condensatore e un evaporatore. Il consumo energetico è attribuibile solo al compressore.

2.2.3.2 Pompa di ricircolo

Una pompa viene utilizzata al fine di far circolare l'acqua refrigerata all'interno del circuito della batteria in modo tale da permettere al fluido di vincere le perdite di carico.

L'obiettivo del modello è di quantificare i consumi energetici di tale apparecchiatura.

Non essendo nota la posizione dell'origine della vasca di prelievo, ci si è limitati al calcolo delle perdite di carico nella batteria lato fluido refrigerante.

Nota il numero di tubi della batteria, il numero di *curve ad "U"* è pari al numero di tubi meno uno moltiplicato per le colonne della batteria:

$$n_{curve} = (n_{tubi} - 1) \cdot n_{rows} \quad (2.33)$$

Si sono calcolate le perdite di carico localizzate mediante l'uso della equazione (1.3-n) dell'appendice 1.

Si sono calcolate le perdite di carico distribuite seguendo la procedura esposta nella sottosezione 1.5 dell'appendice 1.

La potenza erogata dalla pompa è stata calcolata applicando una equazione analoga alla (2.7). Le pompe, rispetto ai compressori, sono macchine a maggiore efficienza. Per tale motivo, il valore dell'efficienza della pompa η_{pump} è stato assunto pari a 0,75.

2.2.3 Apparato di deumidificazione

L'apparato di deumidificazione è composto dalle seguenti apparecchiature:

- Una *soffiante* che lavora in modo tale da far vincere le perdite di carico attraverso la ruota;
- Una *soffiante* per il ricircolo dell'aria di rigenerazione;
- Una *Ruota Munters* in gel di silice collegata ad un rotore;
- Una *batteria di riscaldamento* elettrica per la rigenerazione di un quarto della ruota.

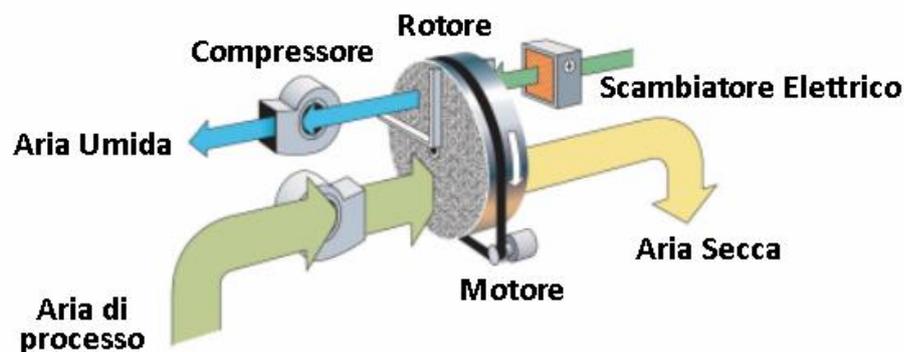


Figura 2.22: Apparato di deumidificazione scelto (figura tratta da Puaide, 2018, con modifiche).

L'obiettivo di questo modello è quello di calcolare le proprietà fisiche dell'aria a valle dell'apparato e valutare i consumi dello stesso.

Nota la quantità di acqua da dover asportare ad ogni ciclo, si è scelto da catalogo un apparato di deumidificazione ed una ruota Munters come illustrato nel seguito.

- Puaide PAD-D11000K
 Portata di aria rigenerativa = 4000 m³/h;
 Capacità deumidificante = 78 kg/h;
 Velocità rotore = 10 giri/min;
 Aria splittata = 36% della portata totale;
- Ruota ABOCS – 550 (ISO9001)
 Diametro = 1,15 m;
 Spessore = 0,2 m;

Tabella 2.9: Caratteristiche dell'apparato di deumidificazione (figura tratta da Puaide, 2018, con modifiche).

Model	Process air flow	Regeneration air flow	Dehumidifying capacity (20°C, 60%RH)	Voltage supply	Maximum power	Operating power
	(m ³ /h)	(m ³ /h)	(kg/h)	(V / HZ)	(KW)	(KW)
PAD-D70K	70	27	0.3	1*200V-245V/50HZ-60HZ	0.6	0.55
PAD-D160K	160	40	0.5	1*200V-245V/50HZ-60HZ	1.3	1.0
PAD-D210K	210	60	0.6	1*200V-245V/50HZ-60HZ	1.5	1.2
PAD-D250K	260	85	0.8	1*200V-245V/50HZ-60HZ	1.7	1.5
PAD-D320K	320	120	1.2	1*200V-245V/50HZ-60HZ	2.2	1.9
PAD-D400K	420	135	1.5	1*200V-245V/50HZ-60HZ	3.0	2.5
PAD-D450K	460	150	2.0	1*200V-245V/50HZ-60HZ	4.0	3.7
PAD-D4500K	4500	1700	30	3*380-415V/50-60HZ	45	42
PAD-D5000K	5000	1850	35	3*380-415V/50-60HZ	52	50
PAD-D6000K	6000	2200	35	3*380-415V/50-60HZ	65	62
PAD-D7000K	7000	2500	45	3*380-415V/50-60HZ	75	73
PAD-D11000K	11000	4000	78	3*380-415V/50-60HZ	140	135

Tabella 2.10: Caratteristiche geometriche della ruota Munters (tabella tratta da Puaide, 2018, con modifiche).

diametro (mm)	disponibile profondità (mm)	diametro albero (mm)	consegnato knock-downfor assemblea in loco
100 ~ 350	50, 100,200	20	No
450 ~ 550	100,200,400	20	No
600 ~ 1050	200,400	20	No
1150 ~ 1950	200,400	30	può
2000 ~ 3000	200,400	40	sì

In un processo di deumidificazione con adsorbimento chimico, mantenendo costanti tutte le altre variabili, temperature più basse dell'aria di processo in ingresso comportano una minore umidità

nell'aria all'uscita dal deumidificatore. Infatti, l'essiccante, essendo investito da un flusso a temperatura più bassa, è più freddo. Di conseguenza, l'essiccante ha una più bassa pressione di vapore superficiale: in tal modo può attrarre più vapore. Al contrario, alte temperature riducono l'efficienza (Palma, 2004).

L'impiego di temperature più basse apporta benefici minori se il contenuto di umidità in ingresso è molto basso. Infatti, nel caso in cui l'umidità specifica dell'aria non fosse elevata, i miglioramenti che derivano dal trattamento del prodotto a più bassa temperatura non sono tali da giustificare l'investimento di un'apparecchiatura di pre-raffreddamento (Palma, 2004).

La deumidificazione genera un incremento di temperatura dovuto a due fenomeni che si sovrappongono:

- *Diminuendo l'umidità specifica* aumenta la temperatura;
- *Effetto di adsorbimento* che genera un aumento della temperatura.

La variazione di temperatura a valle del deumidificatore è stata calcolata seguendo la procedura presente nell'appendice 1 sottosezione 1.2.

In particolare, l'incremento di temperatura non è molto alto e, per tale motivo, è necessaria una batteria di riscaldamento a valle del processo di deumidificazione per un controllo termico adeguato.

La portata di aria in ingresso alla ruota Munters è costante così come la portata di aria utilizzata per la rigenerazione. Di conseguenza, risulta essere costante anche il lavoro effettuato dalle due soffianti.

Inoltre, la ruota Munters non ha un controllo sulla velocità di rotazione ch'è sempre costante. Ecco perché consumi dell'intero apparato sono costanti e pari a quelli nominali presenti nella tabella del catalogo.

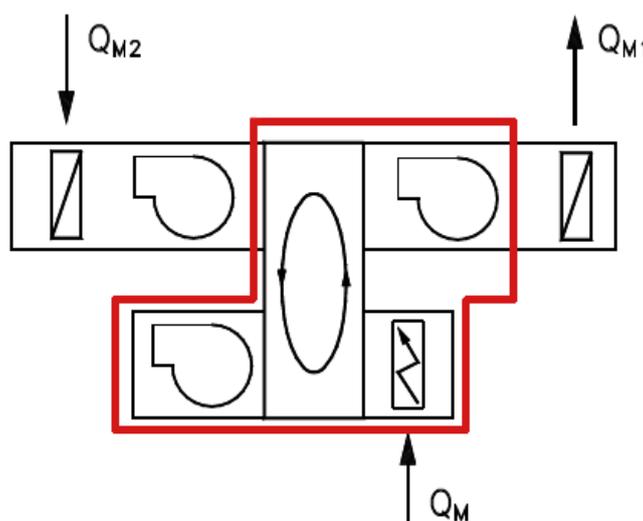


Figura 2.23: Apparato di deumidificazione nell'unità di trattamento aria (figura tratta da Fissore, 2014, con modifiche).

2.2.4 Compressore

Un compressore viene utilizzato per vincere le perdite di carico in tutto il processo: sulla linea e in tutte le apparecchiature che la compongono.

Analogamente a quanto esposto nel paragrafo 2.1.4, si procede con la descrizione dei modelli utilizzati per il calcolo delle perdite di carico in ogni singola apparecchiatura:

- Perdite di carico nei filtri per l'aria

Le perdite di carico nel filtro d'aria sono state assunte costanti e pari al valore riportato sul catalogo dell'azienda produttrice:

$$\Delta P_{filter,G4} = \frac{7,5429}{2} \cdot v_{air}^{1,9865} \quad (2.34)$$

$$\Delta P_{filter,F7} = \frac{18,783}{2} \cdot v_{air}^{1,8431} \quad (2.35)$$

Tipicamente, le perdite di carico nei filtri aumentano nel tempo a causa dell'effetto *torta*. Questo effetto consiste nell'accumulo del materiale filtrato sulla maglia del filtro che ne causa un aumento della resistenza. Tale effetto è stato trascurato.

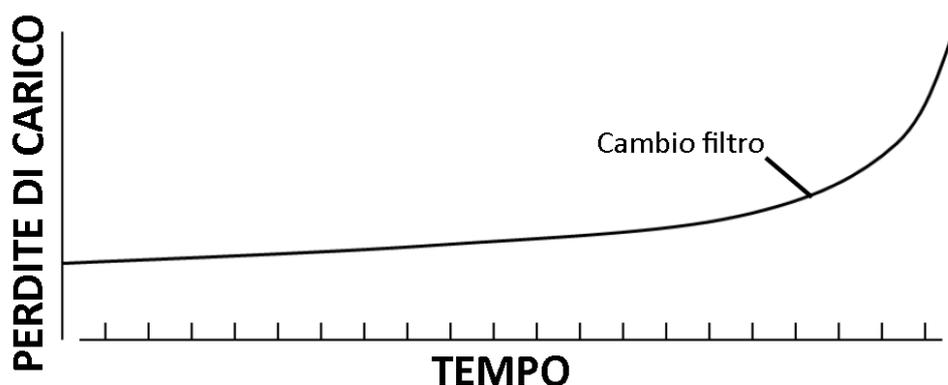


Figura 2.24: Andamento tipico delle perdite di carico in un filtro per l'aria (figura tratta da Camfil, 2018, con modifiche).

Le perdite di carico totali nel filtro ($\Delta P_{filter,TOT}$), sono date dalla somma della (2.34) e della (2.35).

- Perdite di carico nella batteria di raffreddamento e di riscaldamento

Per il calcolo delle perdite di carico di queste due apparecchiature ($\Delta P_{batteria,cold}$ e $\Delta P_{batteria,hot}$), si è utilizzato lo stesso metodo di *Eulero* esposto nell'appendice 1 sottosezione 1.3.

- Perdite di carico nella camera di liofilizzazione

Le perdite di carico nella camera di liofilizzazione sono state calcolate come somma di effetti dovuti agli ingombri dei vassoi, del prodotto sui ripiani e sugli effetti localizzati della camera. La procedura è esposta nell'appendice 2 sottosezione 2.3 (*Fissore, 2014*).

Le perdite di carico totali sono:

$$\Delta P_{TOT} = \Delta P_{chamber,TOT} + \Delta P_{batteria,hot} + \Delta P_{batteria,cold} + \Delta P_{filter,TOT} \quad (2.36)$$

Analogamente al caso dell'apparecchiatura da laboratorio, la potenza del compressore è stata calcolata applicando la equazione (2.7). In particolare, è stato utilizzato lo stesso valore di efficienza del compressore del liofilizzatore da laboratorio.

2.2.5 Resistenza per lo sbrinamento

La batteria di raffreddamento posta a monte dell'apparato di deumidificazione permette l'abbattimento di una parte dell'acqua presente all'interno dell'aria. La temperatura di condensazione è al di sotto degli 0°C, per cui si crea una brina che aumenta la resistenza al trasporto di calore, diminuendo lo scambio efficace.

Per tale motivo, è stata installata a monte della batteria di raffreddamento una resistenza che, a termine di ogni batch, viene utilizzata per sciogliere la quantità di ghiaccio che si è depositata sui tubi e sulle alette, mediante *effetto joule*.

Le ipotesi utilizzate nel modello sono:

- la quantità di acqua da sciogliere è pari alla quantità di acqua condensata sulla batteria durante il funzionamento ($m_{w,air,condensa}$);
- Il tempo nella quale la resistenza deve operare al fine di effettuare il completo scioglimento del ghiaccio è di 25 minuti ($t_{operativo}$).

Il calore da asportare è pari alla somma del calore sensibile e del calore latente:

$$Q_{resistenza} = m_{w,air,condensa} \cdot C_{p,water,avg} \cdot (0 - T_B) + m_{w,air,condensa} \cdot C_{p,water,avg} \cdot \Delta H_s \quad (2.37)$$

In definitiva, la potenza è stata calcolata come:

$$P_{resistenza} = \frac{Q_{resistenza}}{t_{operativa} \cdot \eta_{resistenza}} \quad (2.38)$$

Il valore di efficienza della resistenza è stato preso pari a quello utilizzato nel calcolo del liofilizzatore da laboratorio.

2.3 Life cycle assessment (LCA)

L'analisi del ciclo di vita è stata effettuata mediante l'ausilio del software GaBi 6, utilizzando i dati *primari* raccolti durante la simulazione del processo industriale. La metodologia scelta per questo studio è la ReCiPe (versione 1.08) con riferimento all'approccio *gerarchico* (H). Tale scelta è giustificata dal fatto che l'approccio gerarchico si basa sui principi comunemente utilizzati in materia di scadenze temporali (*Ruimte en milieu, 2009*).

Dalla metodologia ReCiPe si ottengono una serie di risultati utili per effettuare la fase di LCIA: indicatori di tipo *midpoint*, utilizzati nella fase di caratterizzazione, ed indicatori di tipo *endpoint*. La Figura 2.25 illustra come, a partire dei risultati ottenuti dallo studio LCI, si ottengano i valori di midpoint ed endpoint.

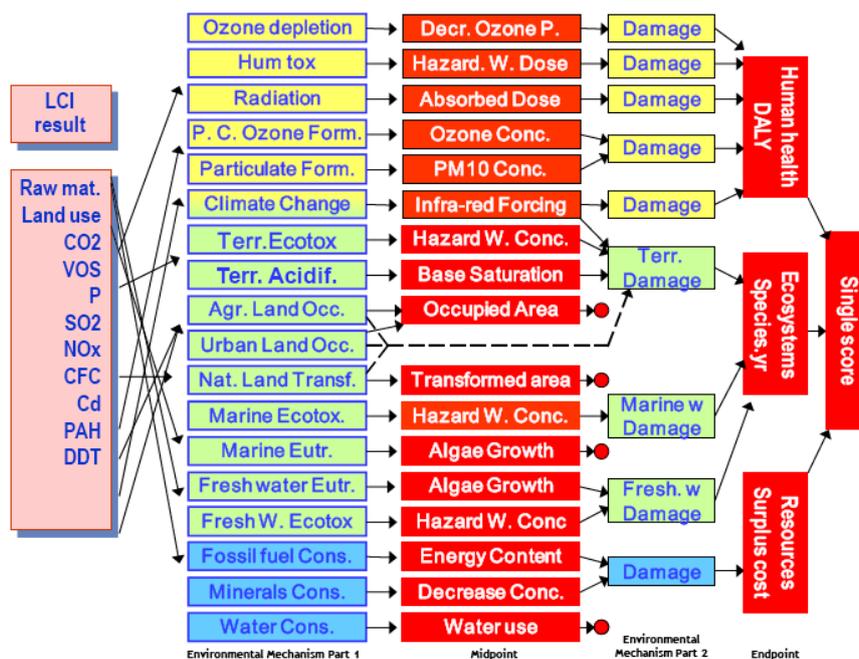


Figura 2.25: Schema di passaggio dall'LCI agli indicatori di midpoint ed endpoint (figura tratta da Ruimte en milieu, 2009, con modifiche).

In sintesi, quando si parla di *midpoint* si fa riferimento al metodo base per la caratterizzazione nel manuale di LCA (Guinée et al., 2002). Si parla di *endpoint* se si fa riferimento al metodo avanzato dell'*eco-indicator 99* (Goedkoop & Spriensma, 1999).

2.3.1 Obiettivo

Lo scopo di questa analisi è quello di andare a stabilire il sistema maggiormente *eco-sostenibile* tra quelli esaminati. In particolare, i sistemi sottoposti a quest'analisi sono:

- Liofilizzazione atmosferica *in presenza di ultrasuoni*;
- Liofilizzazione atmosferica *tradizionale*.

Verranno discussi tutti gli indicatori significativi, con particolare attenzione a quelli più affini all'ingegneria chimica e di processo.

2.3.2 Unità funzionale

La quantità alla quale sono stati normalizzati tutti i flussi di input e output del sistema è di 1 kg di prodotto vegetale *liofilizzato*, ovvero secco. La scelta è dovuta al differente contenuto di acqua nei prodotti analizzati.

2.3.3 Confini del sistema e campo di applicazione

È stato utilizzato un approccio *gate to gate*, poiché l'oggetto di studio è il processo di liofilizzazione e non il ciclo di vita del prodotto. Di conseguenza, il sistema preso in considerazione comprende la *camera di liofilizzazione* e l'*unità di trattamento aria*, escludendo tutte le fasi di preparazione e

pretrattamento del prodotto. Nella Figura 2.26 è illustrato il confine del sistema sottoposto allo studio di LCA.

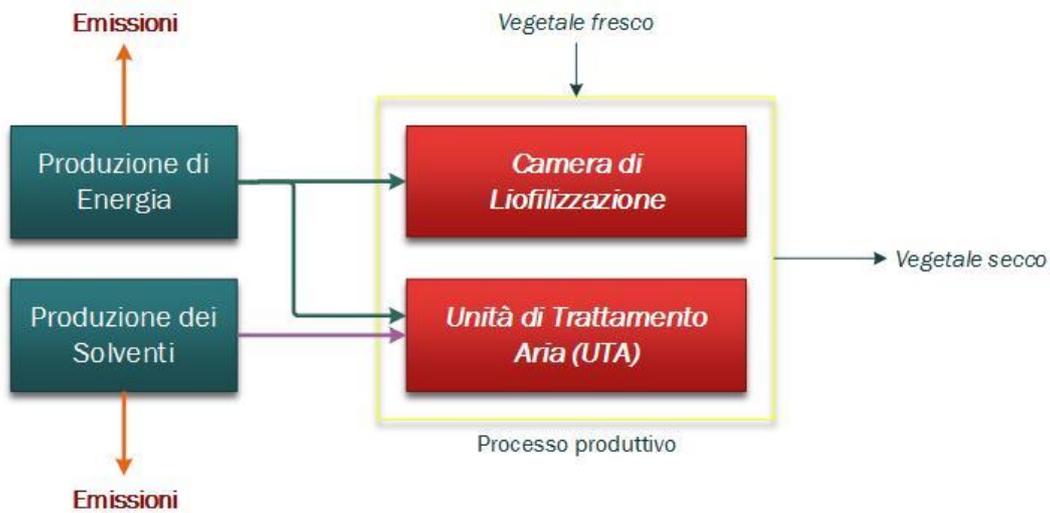


Figura 2.26: Confini del sistema oggetto di studio.

2.3.4 Analisi dell'inventario (LCI)

Dalla simulazione del processo sono stati ottenuti i *dati primari*, ovvero tutte le informazioni relative ai bilanci di energia e di materia di ogni apparecchiatura. Questi valori sono stati normalizzati rispetto all'unità funzionale. Nell'appendice 3 sottosezione 3.1 è riportata l'analisi quantitativa dell'inventario per il prodotto melanzana sottoposto a liofilizzazione atmosferica in presenza di ultrasuoni. Di seguito sono elencati i flussi di materia ed energia inseriti nell'analisi di inventario per ogni strumentazione del processo *industriale*.

- **Camera di liofilizzazione (*drying chamber*)**

In ingresso si ha un flusso di aria secca (*air-in*) precedentemente trattata nell'unità UTA, e un flusso di energia (*energy*) che, a seconda del sistema preso in considerazione, alimenta il generatore di ultrasuoni.

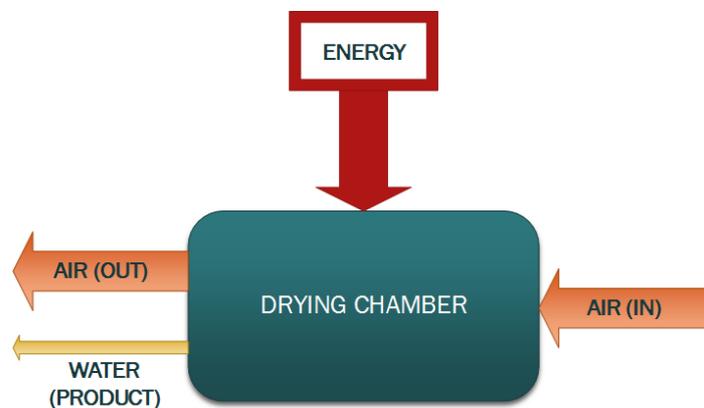


Figura 2.27: Flussi in ingresso e in uscita dalla camera di liofilizzazione.

In uscita si ha un flusso di aria (*air-out*), pari a quello in ingresso, al quale viene sommata la portata sublimativa di acqua (*water-product*) che è stata allontanata dal prodotto.

- **Batteria di raffreddamento (*cold battery*)**

In ingresso abbiamo le portate di materia di *linea* (*air-in*, *water-in*), alla quale si aggiungono quelle relative ai solventi utilizzati per la refrigerazione: *monoetilenglicole* (MEG) e *R-404*. Inoltre, viene fornita una portata di energia (*energy*) che viene utilizzata per azionare le pompe di ricircolo dei due solventi.

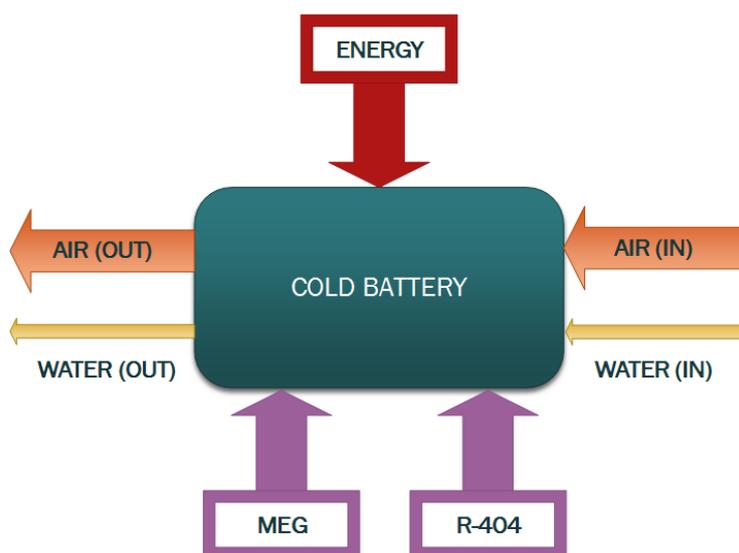


Figura 2.28: Flussi in ingresso e in uscita dalla batteria di raffreddamento.

- **Deumidificatore (*air dryer*)**

Rispetto ai sistemi precedenti, nel deumidificatore la portata di acqua estratta dal prodotto esce insieme alla portata di aria (*air exhaust*) che viene utilizzata per rigenerare la ruota Munters.

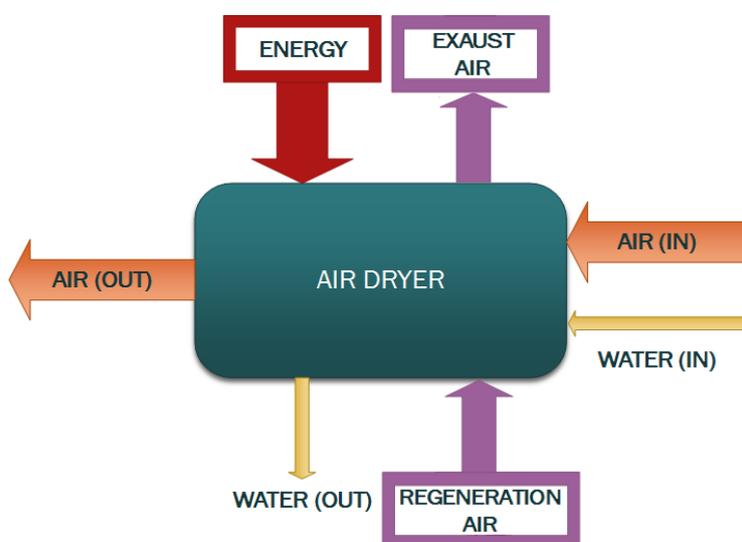


Figura 2.29: Flussi in ingresso e in uscita dal deumidificatore.

La portata energetica (*energy*) è utilizzata per azionare la batteria di riscaldamento per l'aria di rigenerazione (*regeneration air*), la soffiante di ricircolo dell'aria per la rigenerazione, la soffiante di ricircolo del flusso di aria da deumidificare e il rotore che permette la rotazione della ruota Munters.

- **Compressore (*fan*)**

Le portate di materia in ingresso e in uscita dal compressore sono riferite all'aria di linea (*air-in*, *air-out*). Il flusso energetico (*energy*) viene utilizzato per azionarne il funzionamento.

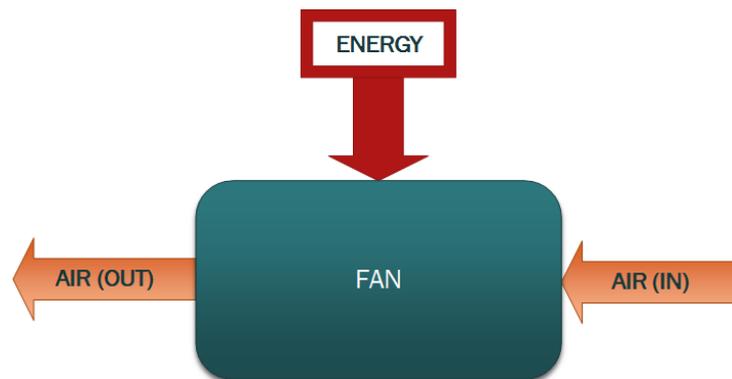


Figura 2.30: Flussi in ingresso e in uscita dal compressore.

- **Batteria di riscaldamento (*hot battery*)**

All'ingresso della batteria di riscaldamento ci sono i flussi di materia dell'aria (*air-in*) e dell'acqua di fiume (*river water-in*) utilizzata per il controllo della temperatura. Non essendoci nessuna variazione di portata, in uscita le portate sono le stesse rispetto a quelle in ingresso. Il flusso energetico (*energy*) è utilizzato per attivare la pompa di ricircolo dell'acqua.

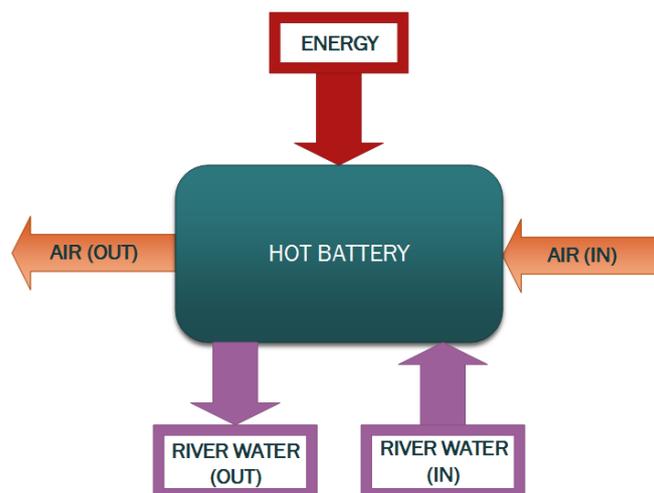


Figura 2.31: Flussi in ingresso e in uscita dalla batteria di riscaldamento.

2.3.5 GaBi 6

GaBi è un software che permette di realizzare e valutare l'impatto ambientale di un intero processo poiché dispone di un'ampia libreria di banche dati sia per il settore industriale che civile. Mediante l'uso di questi contenuti, GaBi permette di creare dei *piani di lavoro* nei quali viene riprodotto il sistema analizzato. Il sistema può essere costruito da zero, o può essere preso di *default* dalla banca dati selezionata.

Il processo viene diviso in blocchi in cui vengono specificati i flussi al fine di ottenere informazioni riguardanti l'analisi di inventario per i *dati secondari* e gli *indici di impatto* nello studio di *LCIA*. Nella Figura 2.32 è presente il *piano* riferito al processo di liofilizzazione atmosferica con relativi flussi e collegamenti delle varie strumentazioni.

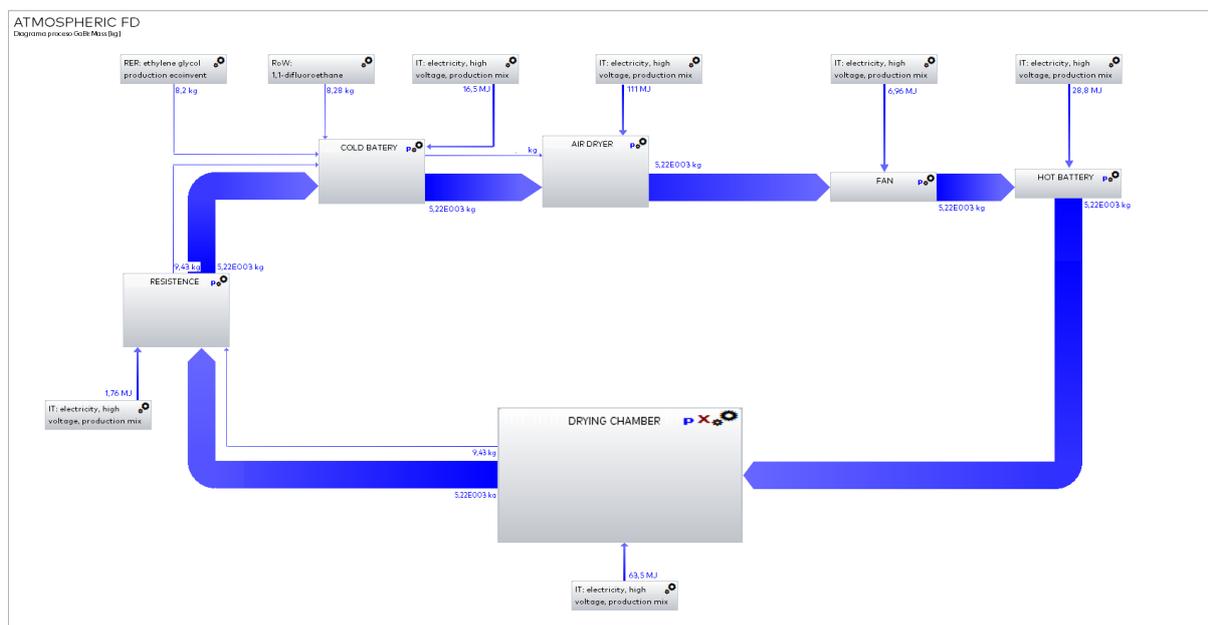


Figura 2.32: Il piano "liofilizzatore atmosferico".

Definita l'unità funzionale, il software riferisce tutti i flussi, di materia e di energia, a questa specifica grandezza. Successivamente alla costruzione del modello del processo, il software quantifica i flussi complessivi valutandone gli impatti ambientali relativi agli *indici di impatto* scelti e secondo la metodologia di valutazione utilizzata.

In particolare, è stato utilizzato il database *Ecoinvent 3.1* dove sono raccolti tutti i processi produttivi e tutte le informazioni relative alle *utilities* impiegate. In particolare, si è scelta la fonte di energia elettrica *IT:electricity mix, high voltage*.

L'ipotesi è stata quella di localizzare l'impianto in Italia, per cui la fonte di energia elettrica utilizzata ha le stesse caratteristiche di quella che viene distribuita dalle aziende sul territorio. In questo modo è garantito un alto livello di dettaglio dell'*eco-profilo*.

Unico *cut-off* dell'intero sistema è rappresentato dalla resistenza per lo sbrinamento che ha dei consumi più bassi di oltre due ordini di grandezza rispetto alle altre apparecchiature, non fornendo alcun risultato apprezzabile.



Capitolo III

Risultati

3.1 Liofilizzatore da laboratorio

L'obiettivo della modellazione dell'impianto da laboratorio è quello di determinare sia parametri quali l'efficienza del compressore e l'efficienza della resistenza, sia relazioni utili a prevedere l'impatto degli ultrasuoni sui consumi energetici mediante confronto coi risultati sperimentali ottenuti in tale apparecchiatura. Tali relazioni sono state già ampiamente discusse nel secondo capitolo.

Al fine di determinare i parametri di efficienza è stata condotta un'analisi con metodologia di *fitting* dei dati sperimentali (Muniz, 2016) e dei risultati ottenuti mediante simulazione matematica, in modo da minimizzare l'errore tra i due valori.

Le simulazioni sono state condotte utilizzando i dati cinetici ottenuti dallo studio di liofilizzazione atmosferica della *melanzana*, della *carota* e della *mela*, al variare della velocità dell'aria e della potenza generata dagli ultrasuoni. In generale, è stato osservato che cambiando il prodotto non cambiano le efficienze delle strumentazioni. Ciò che cambia è il tempo necessario per liofilizzare il prodotto, che dipende dalla porosità e dalla rigidità del materiale, e la quantità di acqua allontanata che incide sul consumo dello scambiatore di calore, che è l'unico strumento in *cut-off* del sistema. Per tale motivo, i risultati non sono riferiti ad un prodotto specifico. I risultati ottenuti sono illustrati nella Tabella 3.1

Tabella 3.1: Consumi misurati e simulati al variare delle condizioni operative dell'aria e valori dei parametri ottenuti mediante fitting di dati sperimentali.

Temperatura	Velocità	Potenza US	Consumi misurati	Consumi simulati	Errore
[°C]	[m/s]	[W]	[kWh/h]	[kWh/h]	[%]
-10	1	0	0,142	0,140	1,06
		25	0,37	0,361	2,41
		50	0,442	0,430	2,75
	2	0	0,201	0,200	0,21
		25	0,391	0,384	1,67
		50	0,519	0,507	2,35
	4	0	0,315	0,314	0,25
		25	0,516	0,489	5,27
		50	0,561	0,526	6,25
Parametri determinati					
Efficienza del compressore				0,298	
Efficienza della resistenza				0,950	

Come si può osservare dalla Tabella 3.1, gli errori percentuali sono molto bassi e i parametri di efficienza ottenuti sono confrontabili con quelli presenti in letteratura. In particolare, per ogni singolo valore di velocità dell'aria l'errore aumenta con l'aumentare della potenza di generazione degli ultrasuoni ed è minimo se il sistema lavora in *assenza di ultrasuoni*. Questo è dovuto al fatto che il modello ricavato per predire il consumo energetico dell'apparato ultrasonico introduce un piccolo errore percentuale che si somma a quello naturalmente presente a causa dell'incertezza dei dati sperimentali.

Avendo verificato l'efficacia del modello mediante convalida con i dati sperimentali raccolti, è stato possibile analizzare i consumi delle singole apparecchiature al variare delle condizioni operative. Nella Tabella 3.2 sono stati riportati i consumi delle singole apparecchiature, al variare della potenza degli ultrasuoni, nelle seguenti condizioni operative:

- Velocità dell'aria: 2 m/s;
- Temperatura dell'aria: -10 °C.

Tabella 3.2: Consumi delle singole apparecchiature in condizioni di $v=2$ m/s e $T=-10$ °C al variare della potenza degli ultrasuoni.

Potenza Ultrasuoni [W]	Compressore [kWh/h]	Ultrasuoni [kWh/h]	Resistenza [kWh/h]
0	0,187	0	0,014
25	0,184	0,185	0,015
50	0,183	0,309	0,015

Aumentando la potenza degli ultrasuoni aumenta la quantità di umidità specifica nell'aria. Ma questa variazione di umidità non causa un cambiamento significativo dei consumi della *resistenza* e del *compressore*. La Figura 3.1 illustra i consumi presenti nella Tabella 3.2 in termini percentuali.

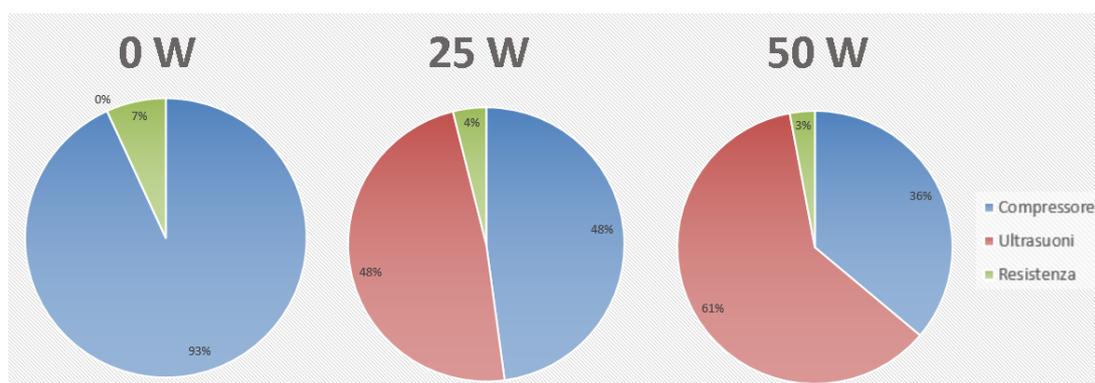


Figura 3.1: Consumi percentuali delle strumentazioni in condizioni di $v=2$ m/s e $T=-10$ °C al variare della potenza degli ultrasuoni.

Come si può osservare dalla Figura 3.1, a livello di consumi relativi gli ultrasuoni hanno un impatto non trascurabile. Aumentando la velocità dell'aria, aumentano i consumi percentuali del compressore, ma l'andamento complessivo non cambia.

Nelle Figure 3.2, 3.3 e 3.4 vengono presentati i consumi totali *assoluti* e *relativi* alla quantità di acqua allontanata da prodotto e alla quantità di prodotto liofilizzato, al variare della velocità dell'aria e della potenza erogata dal generatore di ultrasuoni.

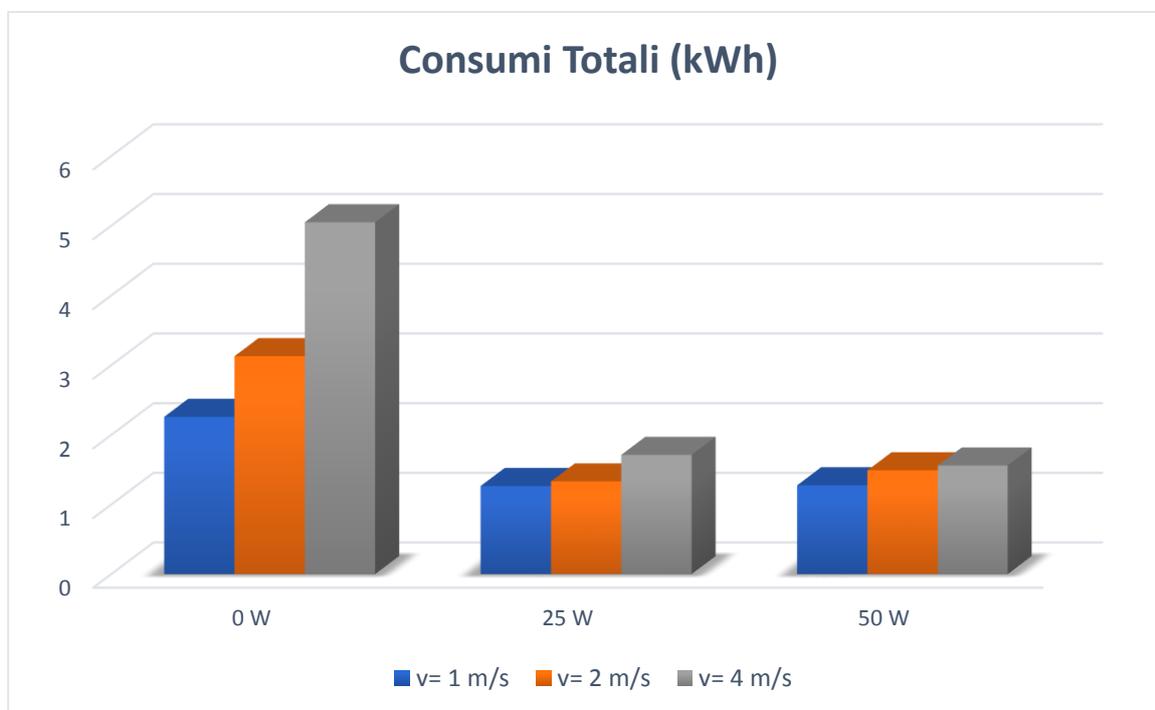


Figura 3.2: Consumi totali (kWh) in diverse condizioni di velocità dell'aria al variare della potenza degli ultrasuoni.

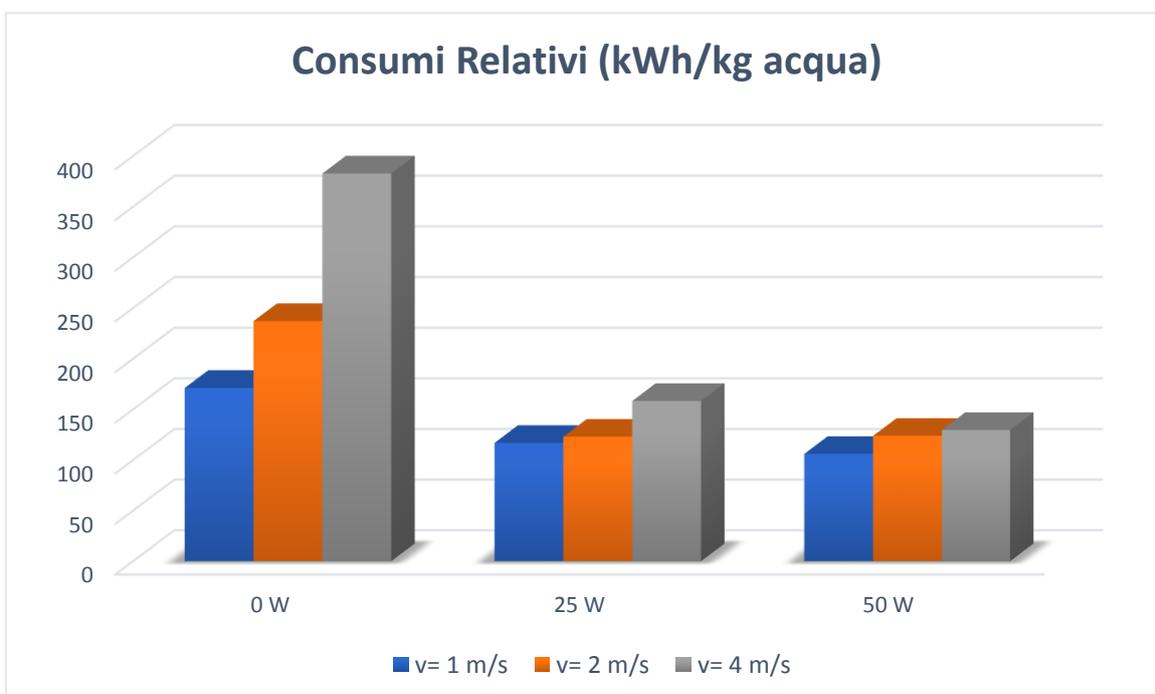


Figura 3.3: Consumi totali per unità di acqua allontanata (kWh/kg) in diverse condizioni di velocità dell'aria al variare della potenza degli ultrasuoni.

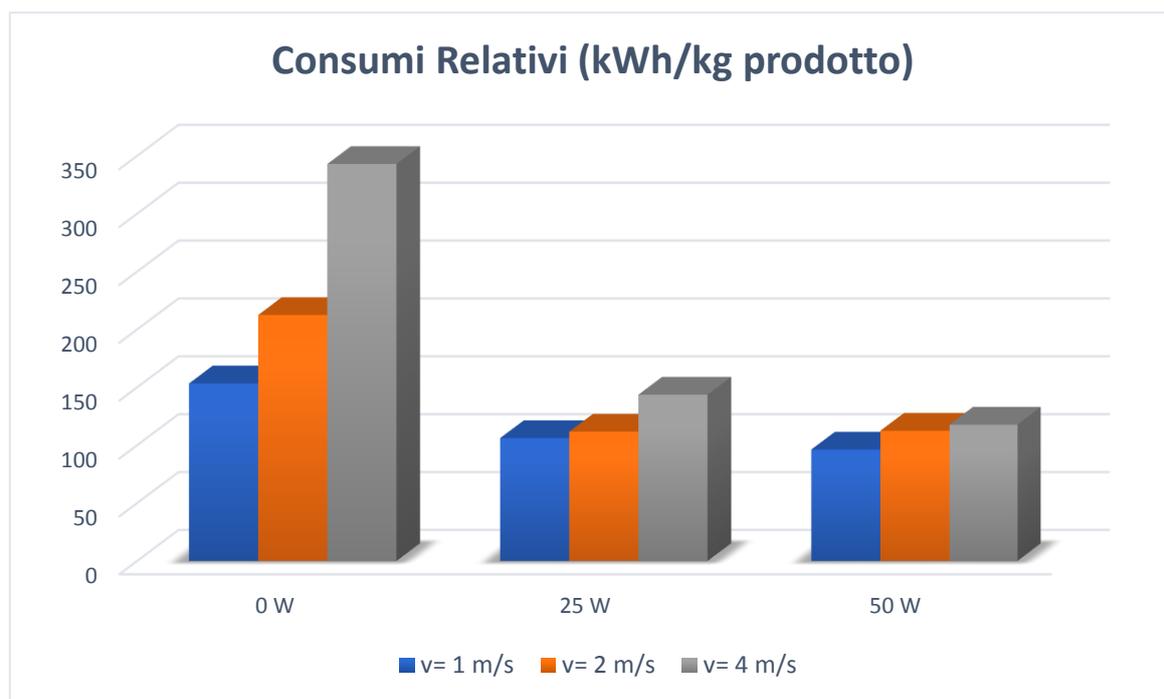


Figura 3.4: Consumi totali per unità di prodotto (kWh/kg) in diverse condizioni di velocità dell'aria al variare della potenza degli ultrasuoni.

L'aumento della velocità dell'aria causa un aumento dei consumi totali poiché aumentano i consumi del compressore. Tuttavia, questo maggior dispendio energetico non è compensato da un aumento significativo della portata sublimativa, quindi un aumento della velocità non produce un effetto evidente sull'accelerazione del processo. L'effetto degli ultrasuoni risulta essere significativo nel passaggio tra 0 a 25 W, in pratica, dal sistema in *assenza di ultrasuoni* al sistema in *presenza di ultrasuoni*, e meno evidente passando da 25 a 50 W. In particolare, i consumi si dimezzano passando da 0 a 25 W nel caso di velocità dell'aria pari a 4 m/s, mentre nel caso di velocità più basse la diminuzione è meno significativa.

Questo *trend* dimostra che gli ultrasuoni hanno un effetto considerevole sui consumi percentuali, in funzione dell'intensità di generazione, ma, globalmente, causano una diminuzione dei consumi totali (kWh). Ciò è giustificato dal fatto che l'effetto di accelerazione del processo prevale sull'aumento dei consumi in termini di kWh/h.

Per estendere il discorso ad apparecchiature di diversa taglia è necessario utilizzare la potenza per unità di volume (kW/m^3), ovvero sotto forma di *intensità*; tale approccio è stato utilizzato nella discussione dei risultati del *liofilizzatore industriale*. Per completezza, vengono riportati di seguito i valori di intensità per le potenze in gioco nell'apparecchiatura da laboratorio:

- A 0 W corrisponde un'intensità di $0 \text{ kW}/\text{m}^3$;
- A 25 W corrisponde un'intensità di $10,5 \text{ kW}/\text{m}^3$;
- A 50 W corrisponde un'intensità di $20,5 \text{ kW}/\text{m}^3$.

Prima di introdurre la discussione dei risultati riguardanti i consumi energetici per l'impianto industriale, si procede con un'analisi delle perdite di carico nelle varie strumentazioni al fine di giustificare la scelta dell'utilizzo di relazioni normalmente applicabili a fluidi ideali anche per l'aria.

Nelle Tabelle 3.3, 3.4 e 3.5 sono indicati i valori di perdita di pressione per ogni strumentazione dell'impianto nelle diverse condizioni operative dell'aria. Le perdite di carico non variano significativamente al variare della potenza degli ultrasuoni.

Tabella 3.3: Perdite di carico delle singole apparecchiature in condizioni di $v=1$ m/s e $T=-10$ °C.

Linea	Camera di liofilizzazione	Scambiatore	Deumidificatore	TOT
[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]
96,76	0,17	185,53	1.111,27	1.393,72
6,94%	0,01%	13,31%	79,73%	

Tabella 3.4: Perdite di carico delle singole apparecchiature in condizioni di $v=2$ m/s e $T=-10$ °C.

Linea	Camera di liofilizzazione	Scambiatore	Deumidificatore	TOT
[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]
76,91	0,48	239,56	1.429,81	1.746,75
4,40%	0,03%	13,71%	81,85%	

Tabella 3.5: Perdite di carico delle singole apparecchiature in condizioni di $v=4$ m/s e $T=-10$ °C.

Linea	Camera di liofilizzazione	Scambiatore	Deumidificatore	TOT
[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]	[Pa]
51,20	1,53	324,29	1.928,76	2.305,78
2,22%	0,07%	14,06%	83,65%	

Osservando i valori presenti nelle Tabelle precedenti si osserva che all'aumentare della velocità dell'aria aumentano le perdite di carico totali, mentre si può affermare che i valori percentuali non cambiano considerevolmente. Nella *linea*, ovvero tutto il circuito che collega le varie strumentazioni, le perdite di carico sono state calcolate utilizzando un modello valido per i fluidi ideali, introducendo evidentemente un errore. Osservando il valore percentuale associato alle perdite di carico nella linea, si deduce che questo valore non va mai oltre il 7%. Di conseguenza, *affinare* il calcolo per introdurre una correzione su un valore così basso non è giustificabile in questa fase, aggravando, inoltre, l'onere computazionale.

Lo stesso modello, utilizzato per calcolare le perdite di carico nella linea è stato utilizzato anche nel caso del *liofilizzatore industriale*. La discussione dei risultati relativi alle perdite di pressione ottenuti nel caso del liofilizzatore da laboratorio è valida anche nel caso del liofilizzatore industriale.

3.2 Liofilizzatore industriale

L'obiettivo della modellazione dell'impianto industriale è quello di ottenere risultati relativi ai consumi energetici che possano dimostrare il vantaggio dell'utilizzo degli ultrasuoni anche su larga scala. Sono stati analizzati i consumi per tre diversi prodotti, *carote*, *melanzane* e *mele*, in due diverse condizioni operative: in *assenza* e in *presenza di ultrasuoni*. La velocità e la temperatura dell'aria sono parametri assunti, sulla base dei risultati presentati in precedenza, non variabili del processo: 2 m/s e -10°C.

In questo paragrafo, a differenza di quello precedente, le potenze in gioco sono presentate sotto forma di intensità per i motivi già esposti in precedenza.

I tre prodotti analizzati hanno non solo un diverso quantitativo di acqua, ma, soprattutto, una diversa rigidità e porosità. Queste differenze incidono sulla diffusività del vapore acqueo nel materiale, e, quindi, sul tempo necessario per eseguire la liofilizzazione. In particolare, la melanzana è un prodotto dalla struttura *poco rigida*, la carota invece è un prodotto *molto rigido*, infine la mela ha una struttura intermedia tra i due estremi. Nella Figura 3.5 sono illustrate queste differenze sotto forma di consumi energetici relativi ad un *kg di massa prodotta*.

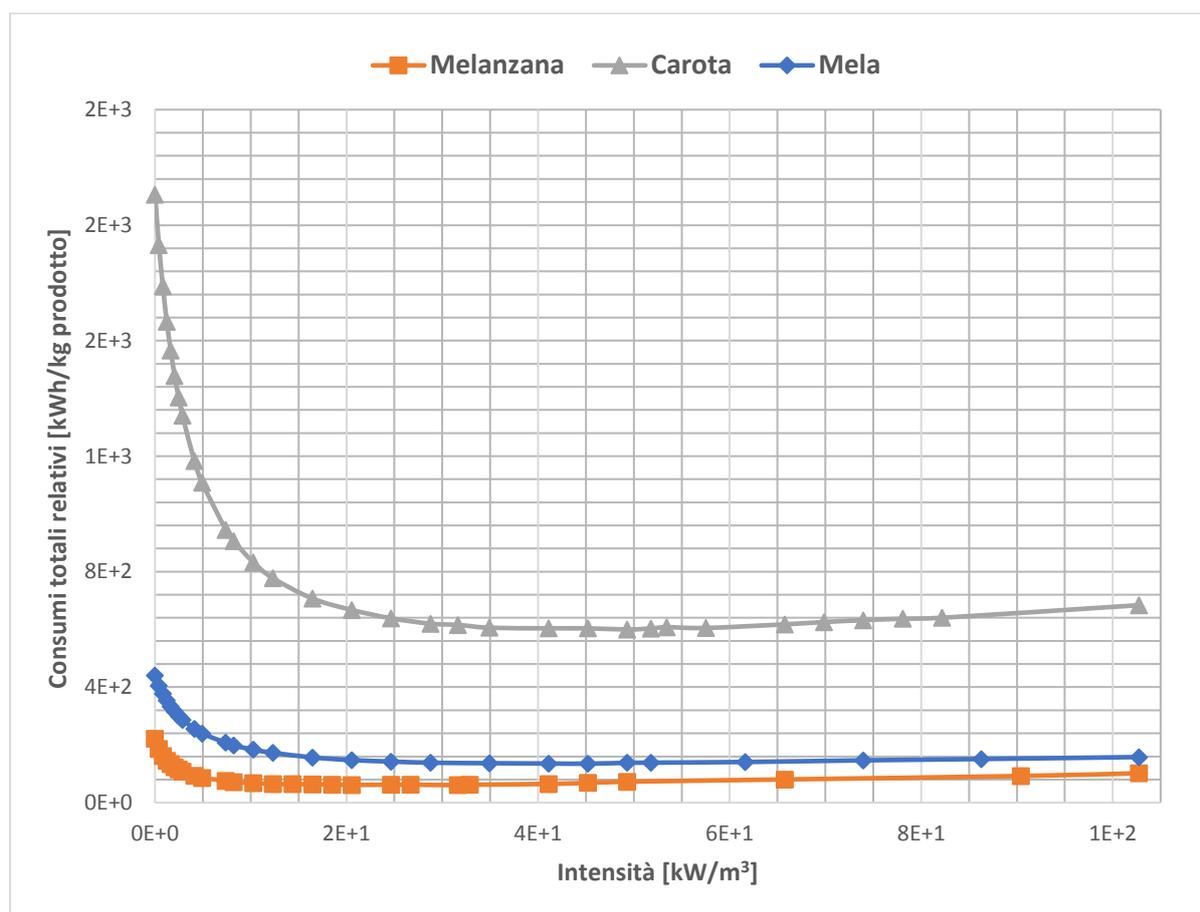


Figura 3.5: Consumi totali per unità di massa di prodotto (kWh/kg) al variare dell'intensità degli ultrasuoni per i tre prodotti analizzati.

Aumentando l'intensità degli ultrasuoni emessi i consumi energetici diminuiscono, raggiungendo un minimo, diverso per ogni prodotto, che si trova nell'intervallo tra 30 e 40 kW/m³. Superato il minimo,

i consumi tendono ad aumentare con l'aumentare dell'intensità degli ultrasuoni: questa è la fase in cui l'effetto di velocizzazione del processo non riesce a compensare l'aumento dei consumi provocato dall'apparato di generazione degli ultrasuoni. Questo aumento non è però significativo e, quindi, si può affermare che i consumi restano costanti all'aumentare dell'intensità degli ultrasuoni dopo una certa soglia. Variando il prodotto e, in particolare, aumentando la rigidezza della struttura, aumentano i consumi per unità di massa di prodotto; l'andamento delle curve resta però lo stesso: decrescente e poi è costante.

Nella Figura 3.6 è illustrato un grafico analogo a quello presente nella Figura 3.5 con riferimento però alla *massa di acqua allontanata dal prodotto*. La discussione dei risultati ottenuti dalla Figura 3.5 è analoga anche per la Figura 3.6.

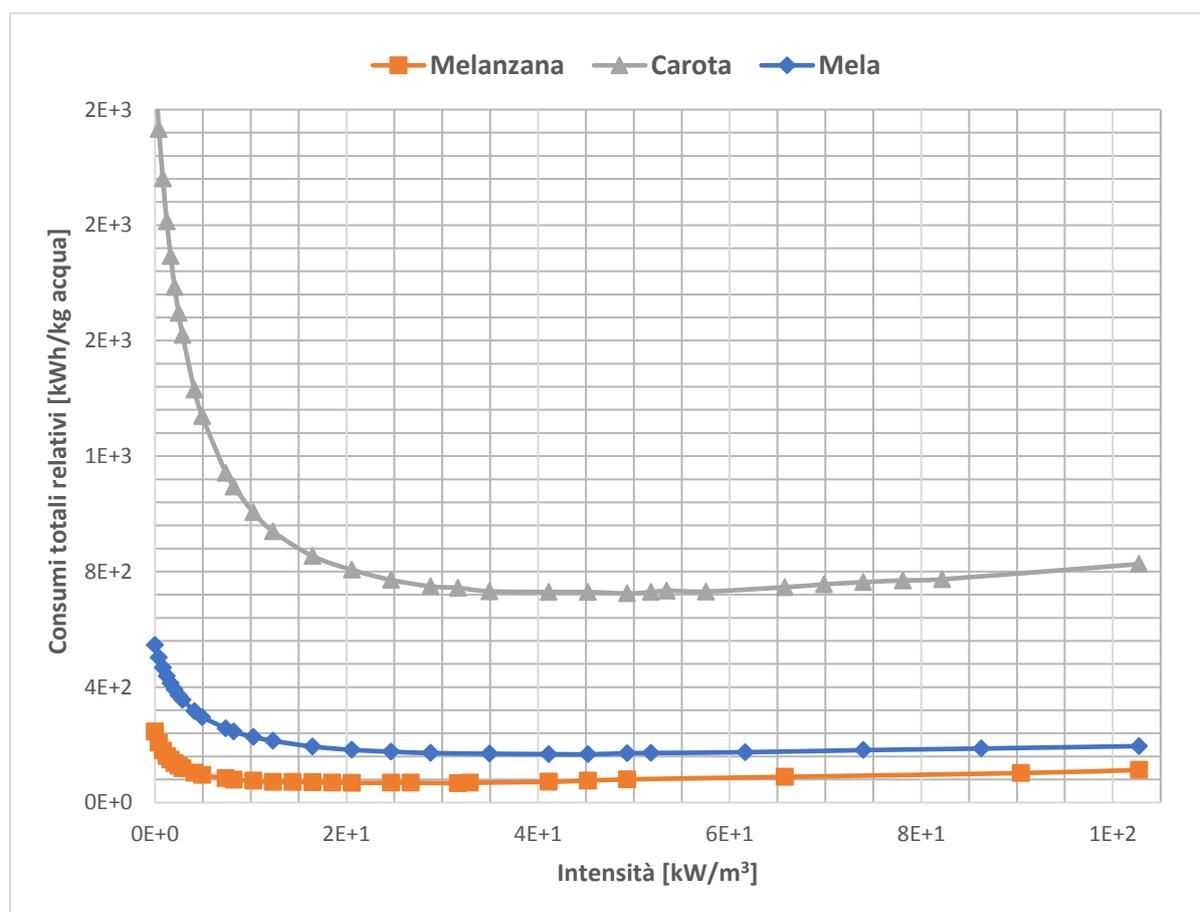


Figura 3.6: Consumi totali per unità di massa di acqua allontanata (kWh/kg) al variare dell'intensità degli ultrasuoni per i tre prodotti analizzati.

Nell'ingegneria chimica spesso è comodo riferire i consumi per unità di *produttività* (kWh/[kg/h]), al fine di ottenere un quadro generale sui costi associati alla produzione di quello specifico prodotto. Si è verificato che esprimere i consumi energetici per unità di massa equivale ad esprimerli in unità di produttività.

Una successiva analisi è stata condotta al fine di comprendere il comportamento dei consumi totali (kWh) delle varie apparecchiature al variare della potenza, e quindi dell'intensità, degli ultrasuoni. Le Figure 3.7, 3.8 e 3.9 illustrano l'andamento dei consumi, per le varie apparecchiature analizzate, riferite ai tre prodotti oggetto di studio.

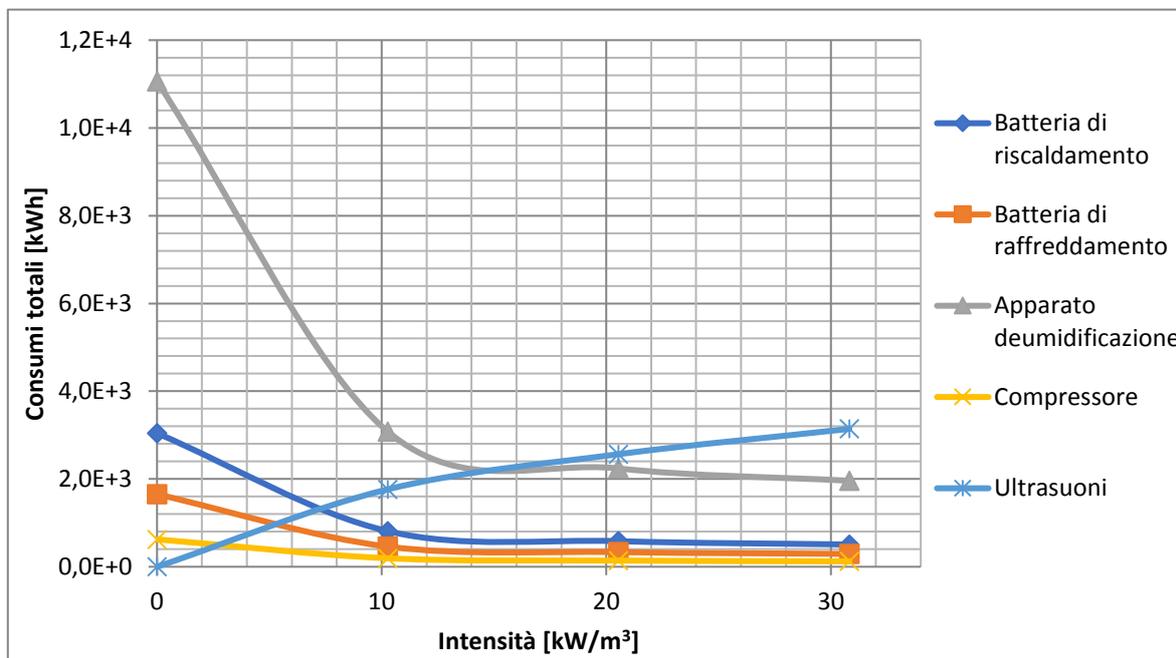


Figura 3.7: Consumi totali per le apparecchiature dell'impianto industriale (kWh) al variare dell'intensità degli ultrasuoni per il prodotto *melanzana*.

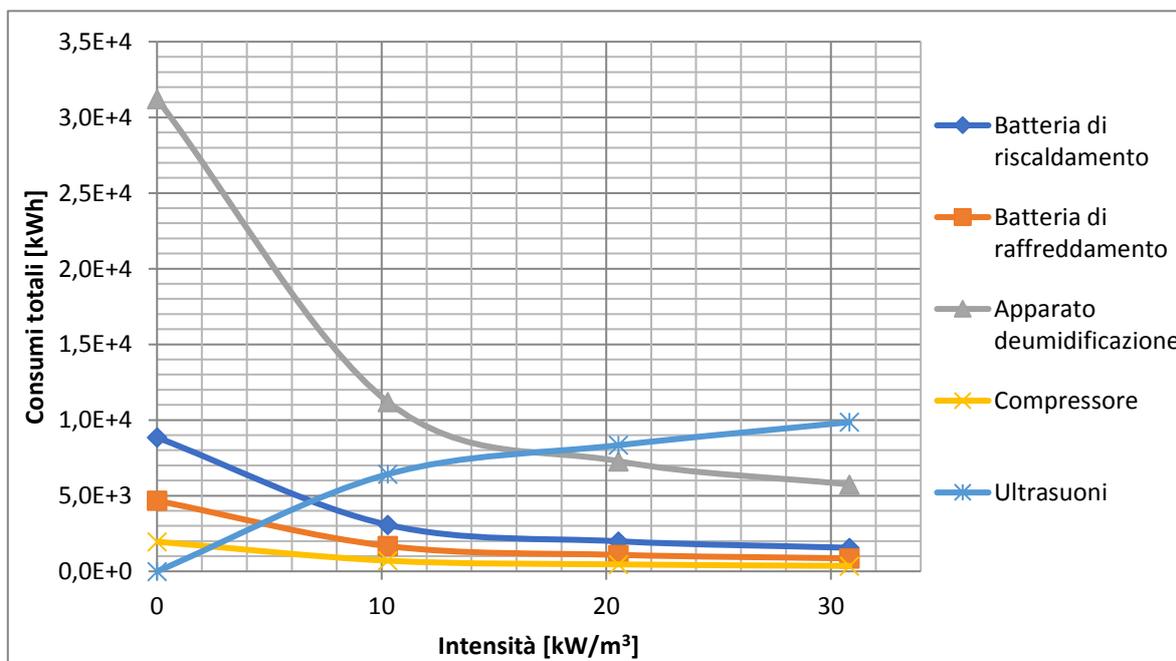


Figura 3.8: Consumi totali per le apparecchiature dell'impianto industriale (kWh) al variare dell'intensità degli ultrasuoni per il prodotto *mela*

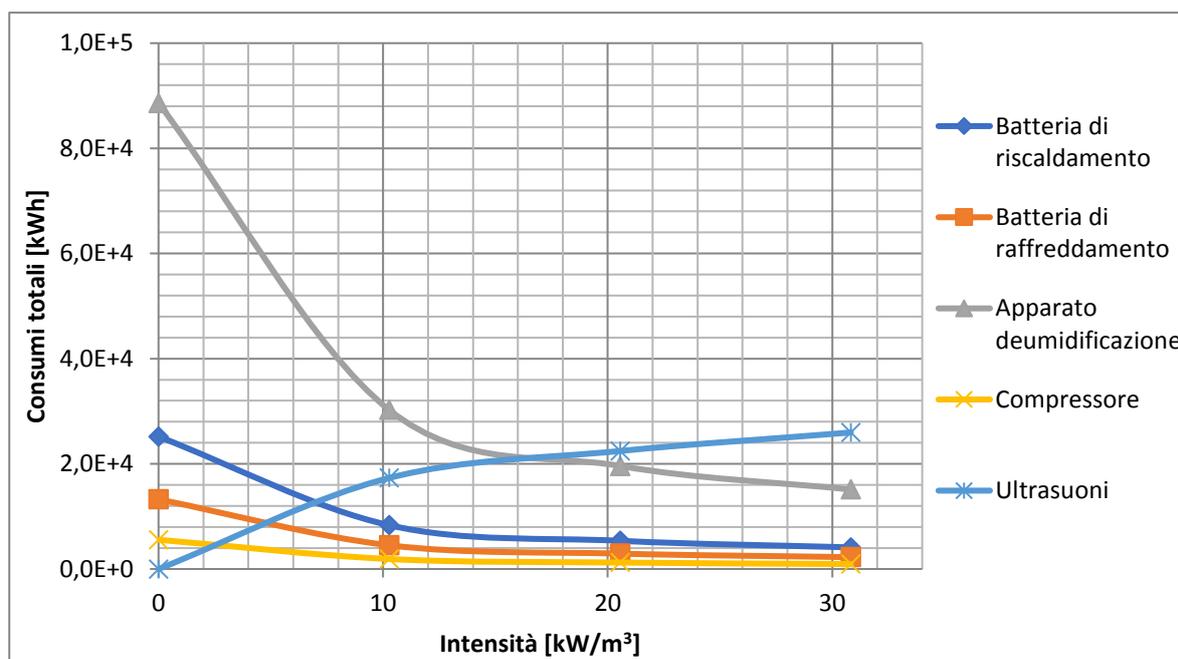


Figura 3.9: Consumi totali per le apparecchiature dell'impianto industriale (kWh) al variare dell'intensità degli ultrasuoni per il prodotto *carota*.

Al variare del tipo di prodotto cambiano i valori delle singole apparecchiature, ma il *trend* resta lo stesso: all'aumentare dell'intensità degli ultrasuoni diminuisce il tempo necessario per ottenere il prodotto liofilizzato e, di conseguenza, diminuiscono i consumi delle singole apparecchiature tranne, ovviamente, per gli ultrasuoni.

Nella Figura 3.10 i consumi delle varie apparecchiature sono illustrati in forma *percentuale* sia in presenza che in assenza di ultrasuoni. Variando il prodotto il risultato non cambia poiché, come precedentemente discusso, i trend restano gli stessi anche cambiando il vegetale analizzato.

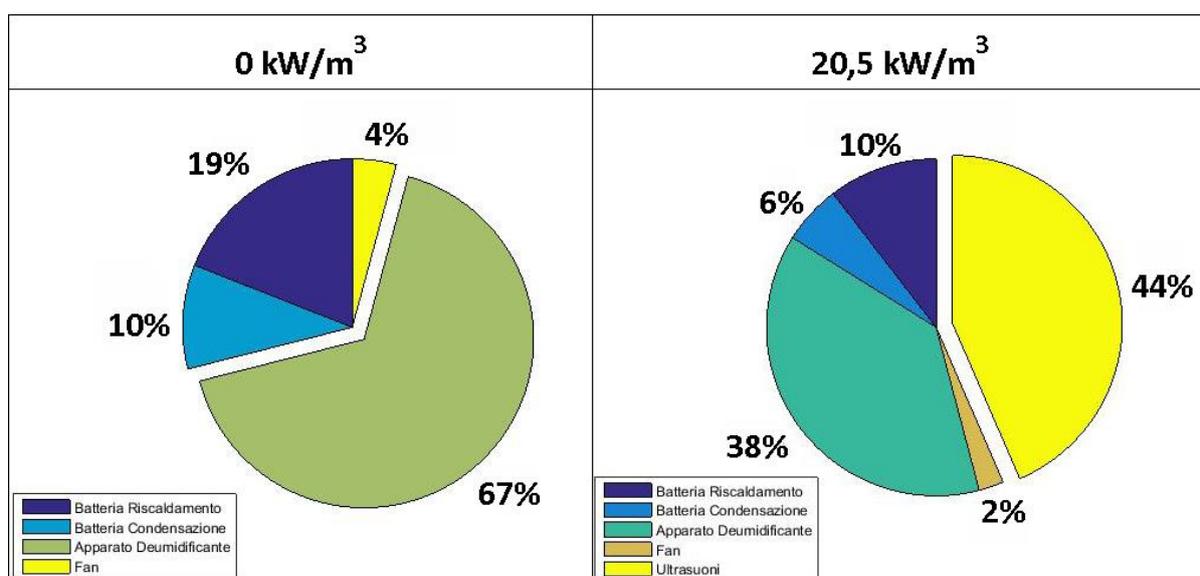


Figura 3.10: Consumi percentuali per le apparecchiature dell'impianto industriale in assenza di ultrasuoni (a sinistra) e in presenza di ultrasuoni (a destra), per i prodotti *mela*, *melanzana* e *carota*.

Il grafico a sinistra della Figura 3.10 mostra la situazione in *assenza di ultrasuoni*. Si può osservare che l'apparecchiatura con il maggior consumo energetico (67 %) è l'apparato di deumidificazione, con un valore maggiore rispetto alla somma dei consumi energetici delle altre apparecchiature. Il compressore (*fan*) è l'apparecchiatura che ha l'impatto energetico minore: questo è giustificato dal fatto che le perdite di carico maggiori si hanno nel deumidificatore, dove è presente un apposito compressore per il recupero della pressione persa all'interno della ruota Munters. L'apparato di deumidificazione è composto da diverse apparecchiature, ampiamente descritte nel secondo capitolo, che giustificano l'alto valore di consumo energetico. Considerando, invece, il sistema in *presenza di ultrasuoni*, con intensità media, è l'apparato di generazione degli ultrasuoni a gravare maggiormente sul consumo energetico totale.

3.3 Valutazione degli impatti ambientali (LCIA)

Al fine di condurre l'analisi degli impatti ambientali sono stati selezionati una serie di indicatori di impatto (*classificazione*). Procedendo con la fase di *caratterizzazione*, si è preso in considerazione un *reference case*: l'impatto ambientale nel produrre 1 kg di *melanzana* liofilizzata sia in presenza (20,5 kW/m³) che in assenza di ultrasuoni. Per questo caso studio, sono illustrati i grafici degli andamenti degli indicatori di impatto per ogni apparecchiatura interna ai confini del sistema.

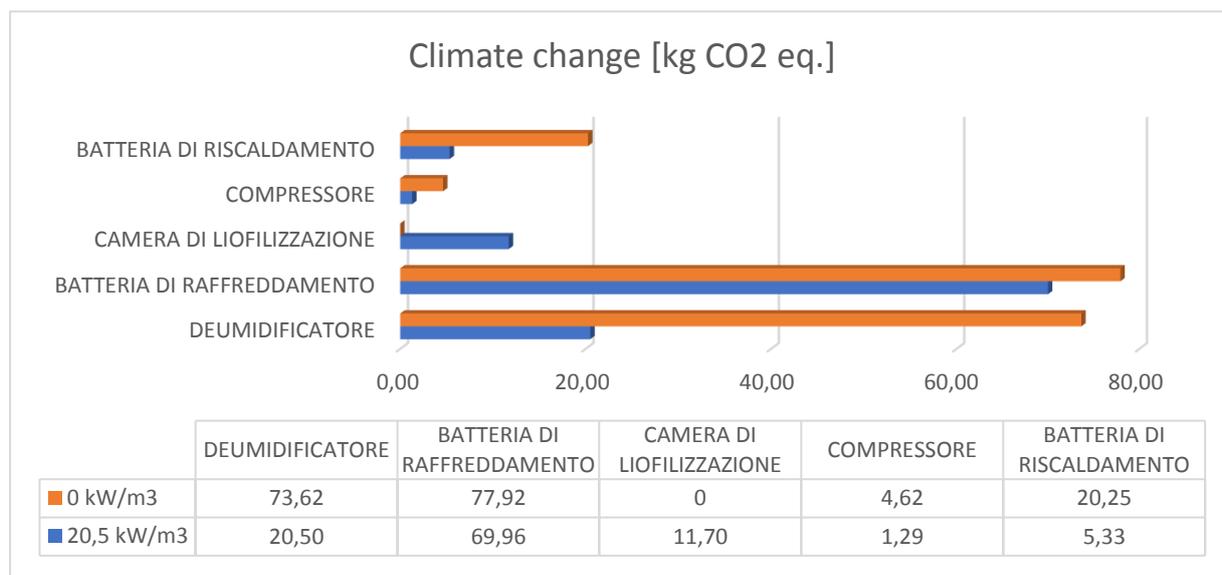


Figura 3.11: *Climate change* del prodotto melanzana, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

L'apparecchiatura che presenta un'emissione maggiore, in termini di *kg di CO₂*, è la batteria di raffreddamento che, pur avendo consumi energetici minori rispetto all'apparato di deumidificazione e alla batteria di riscaldamento, utilizza dei refrigeranti, quali *MEG* e *R-404*, la cui produzione ha un alto impatto ambientale in termini di *climate change*.

Per tutte le apparecchiature, eccetto che per il generatore di ultrasuoni, i quantitativi di *CO₂* equivalente rilasciato diminuiscono anche di quattro volte, come nel caso della batteria di riscaldamento, se ci si trova *in presenza di ultrasuoni*. Le emissioni totali in *assenza di ultrasuoni* sono di **178,62** kg di *CO₂* equivalente, mentre in *presenza di ultrasuoni* sono pari a **108,78** kg di *CO₂*

equivalente. Il processo assistito dagli ultrasuoni consente un risparmio di circa **70 kg** di CO₂, che equivale alle emissioni di un veicolo medio a benzina per 630 km di percorrenza.

Per quanto riguarda il consumo di petrolio, illustrato nella Figura 3.10, il discorso è analogo a quello fatto per la *climate change*. Per dare un riferimento numerico, in media, 1 kg di petrolio consumato corrisponde a 11,6 kWh di energia.

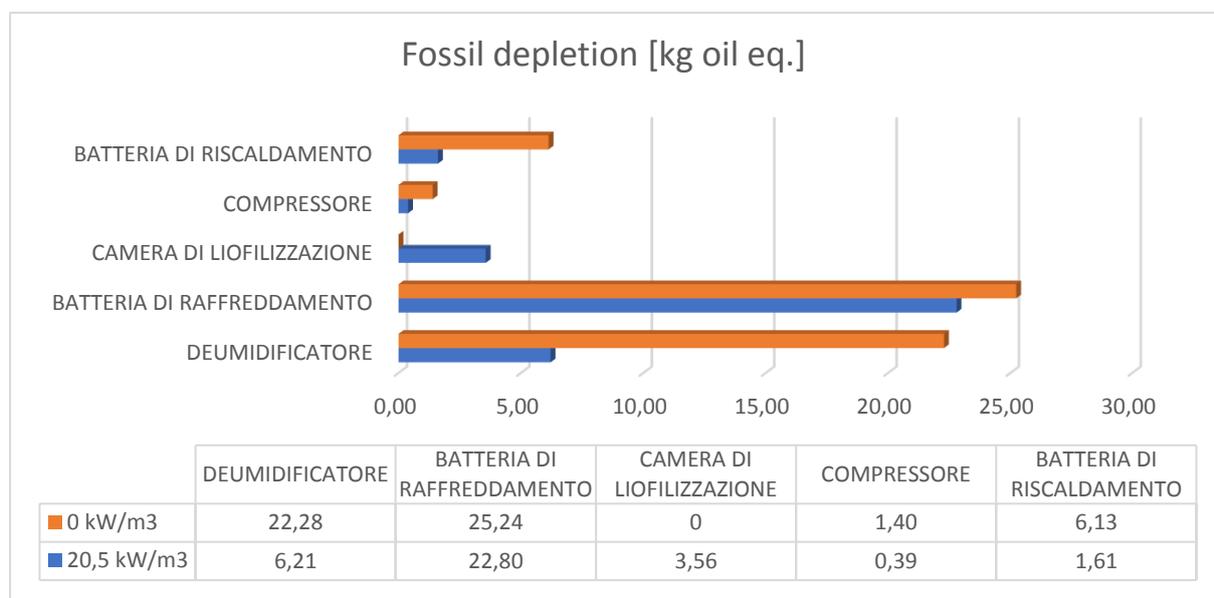


Figura 3.12: Fossil depletion del prodotto melanzana, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Di seguito vengono illustrati gli andamenti degli indici di impatto che presentano comportamento analogo a quelli già commentati che, quindi, non necessitano di ulteriori approfondimenti.

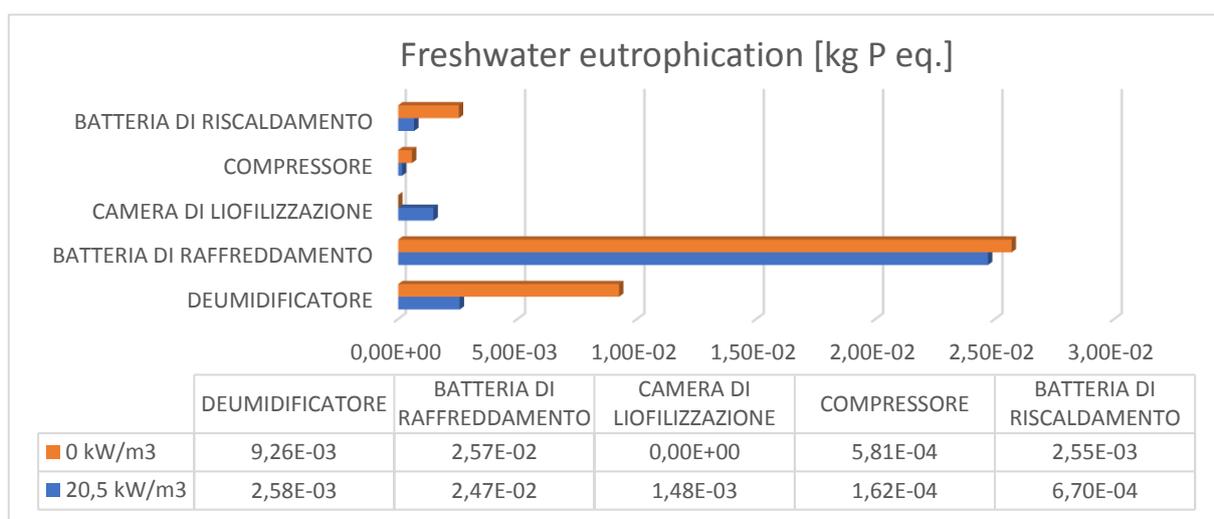


Figura 3.13: Freshwater eutrophication del prodotto melanzana, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

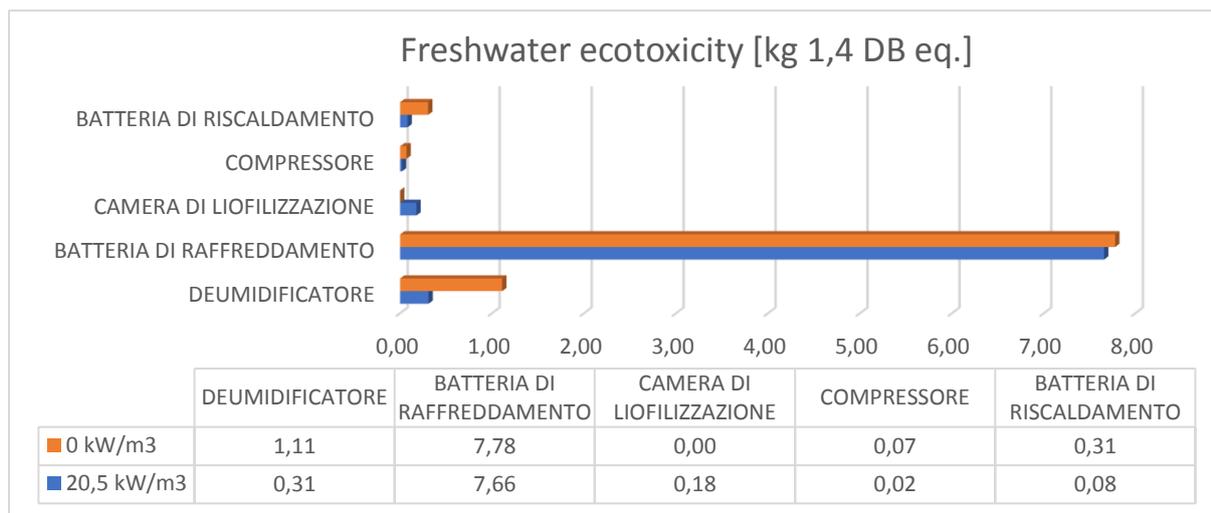


Figura 3.14: Freshwater ecotoxicity del prodotto melanzana, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

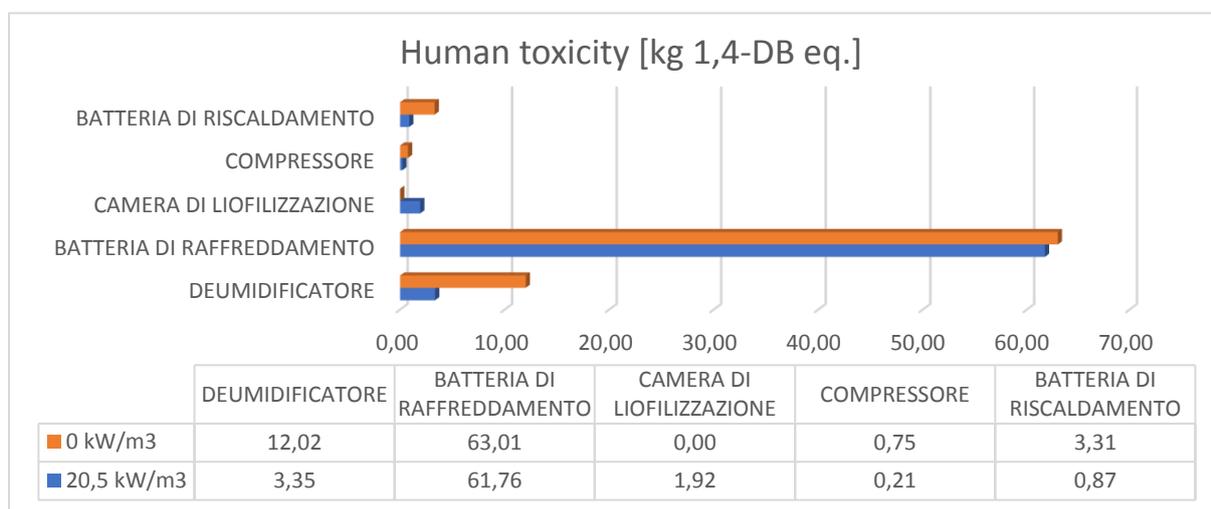


Figura 3.15: Human toxicity del prodotto melanzana, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

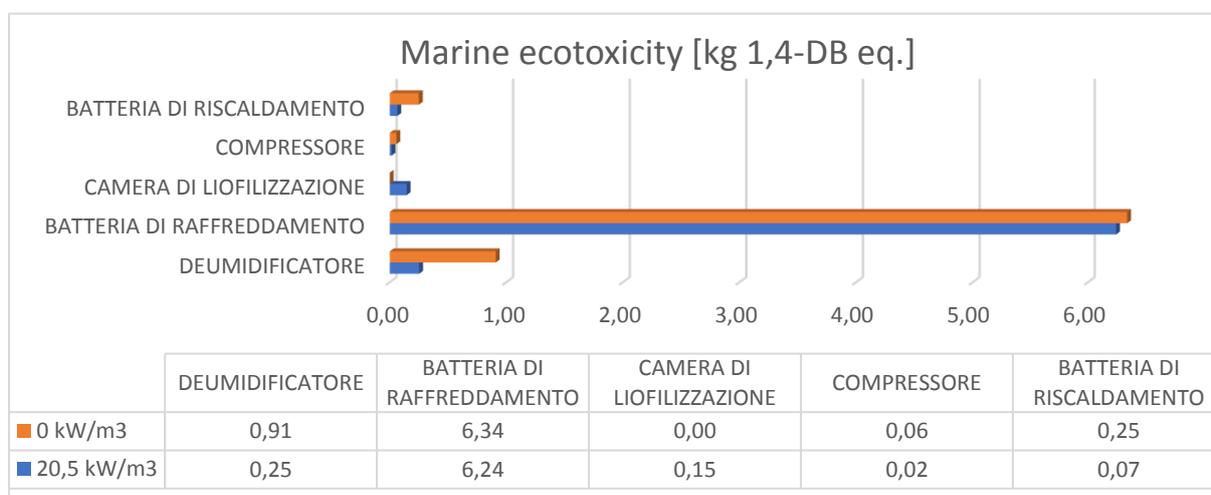


Figura 3.16: Marine ecotoxicity del prodotto melanzana, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

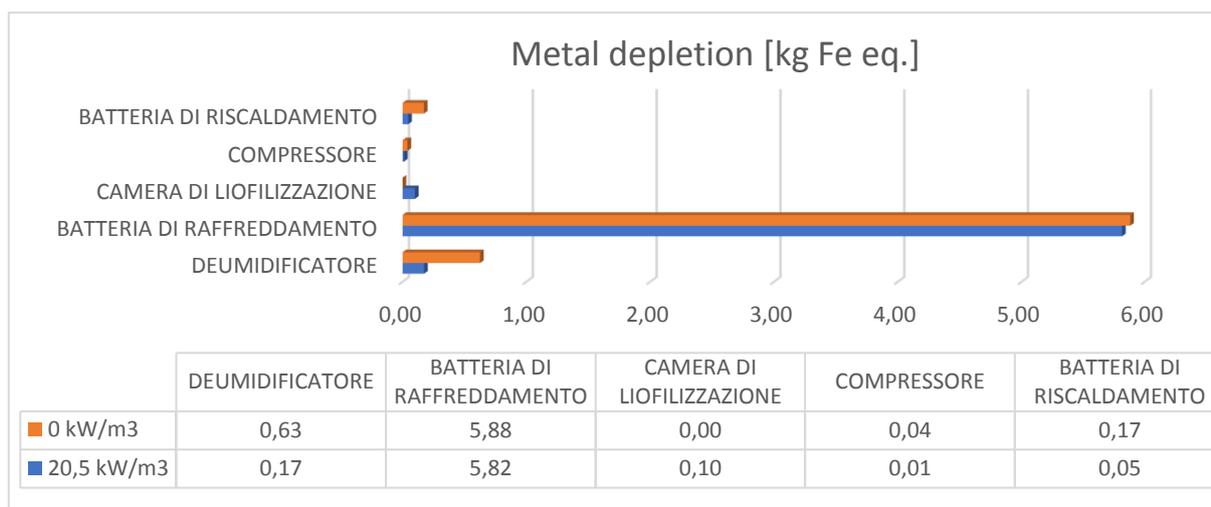


Figura 3.17: Metal depletion del prodotto melanzana, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

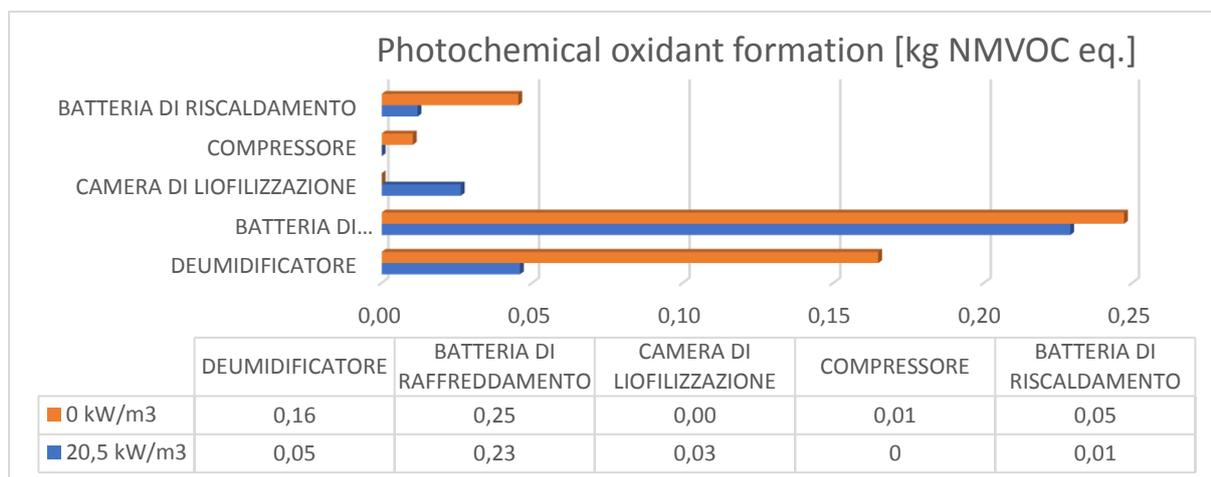


Figura 3.18: Photochemical oxidant formation del prodotto melanzana, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Diversamente da quanto precedentemente discusso, nel caso di *water* ed *ozone depletion* i consumi energetici legati al funzionamento del deumidificatore, in alcune condizioni, prevalgono sull'influenza della produzione dei solventi necessari al funzionamento della batteria di raffreddamento.

In particolare, in *assenza di ultrasuoni* prevalgono i consumi energetici della batteria di raffreddamento, mentre in *presenza di ultrasuoni* prevalgono gli impatti associati alla produzione dei solventi. Di conseguenza, se il sistema non viene accelerato dagli ultrasuoni, l'apparecchiatura *critica* sarà la batteria di raffreddamento mentre in condizioni assistite dagli ultrasuoni diventa *critico* l'apparato di deumidificazione.

Nelle Figure 3.19 e 3.20 sono illustrati gli indicatori per la riduzione dello strato dell'ozono e per il consumo d'acqua per ogni apparecchiatura interna ai confini del sistema.

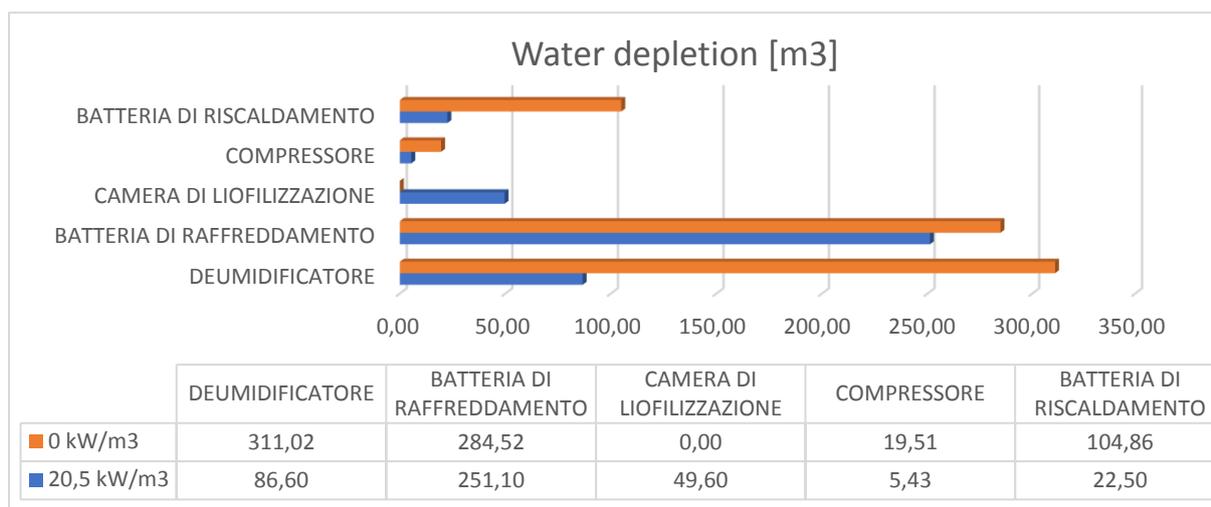


Figura 3.19: *Water depletion* del prodotto melanzana, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

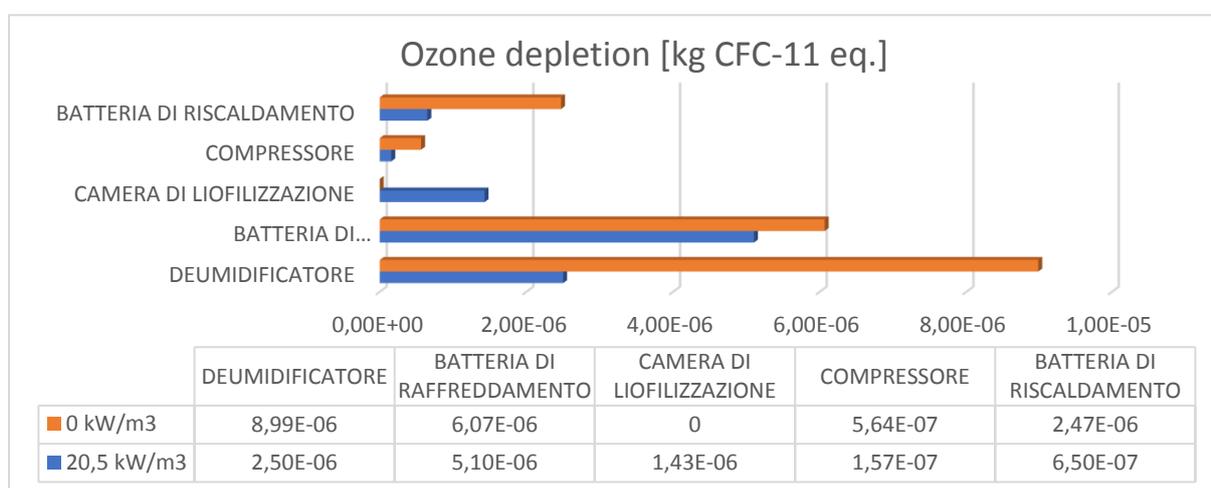


Figura 3.20: *Ozone depletion* del prodotto melanzana, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Gli indici di impatto più *significativi* nell'ingegneria chimica sono il *climate change* e il *fossil depletion* e per tale motivo lo studio da qui in avanti si focalizzerà sull'analisi di questi due indici.

Si procede con l'analisi del quantitativo di CO₂ emesso e di petrolio consumato per la produzione di 1 kg di *mela* liofilizzata a pressione atmosferica in presenza (20,5 kW/m³) e in assenza di ultrasuoni.

Nelle Figure 3.21 e 3.22 sono illustrati gli andamenti degli indicatori di impatto per ogni apparecchiatura interna ai confini del sistema analizzato.

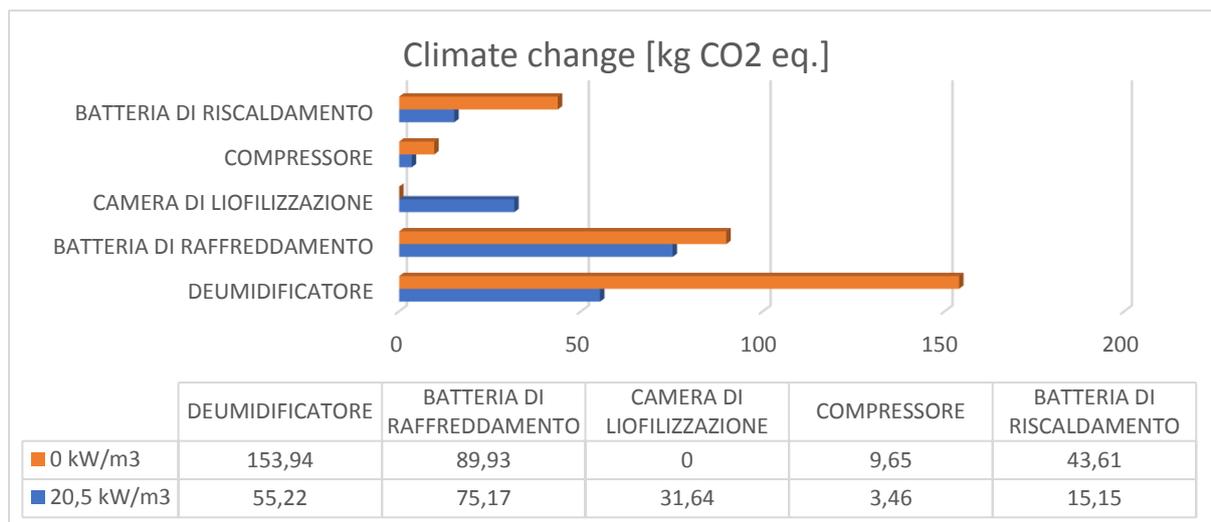


Figura 3.21: *Climate change* del prodotto mela, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Per produrre 1 kg di mele liofilizzate è necessaria una quantità di energia maggiore rispetto al caso della melanzana. Questa differenza, come ampiamente discusso, è attribuibile alla differenza di rigidità e di porosità del materiale che ostacola il flusso sublimativo, allungando i tempi necessari ad ottenere un'adeguata quantità di umidità residua nel prodotto.

In pratica, a differenza della melanzana, per il *climate change* lo strumento critico in assenza di ultrasuoni è il deumidificatore. Invece, se il processo di liofilizzazione viene accelerato dagli ultrasuoni, i consumi energetici calano e la produzione dei solventi necessari al funzionamento della batteria di raffreddamento impattano maggiormente sulle emissioni di CO₂. In generale, mediante l'applicazione degli ultrasuoni le emissioni si riducono del **40%**. In particolare, vengono emessi **116 kg** di CO₂ in meno, che equivalgono alle emissioni di un veicolo medio a benzina per 1050 km di percorrenza.

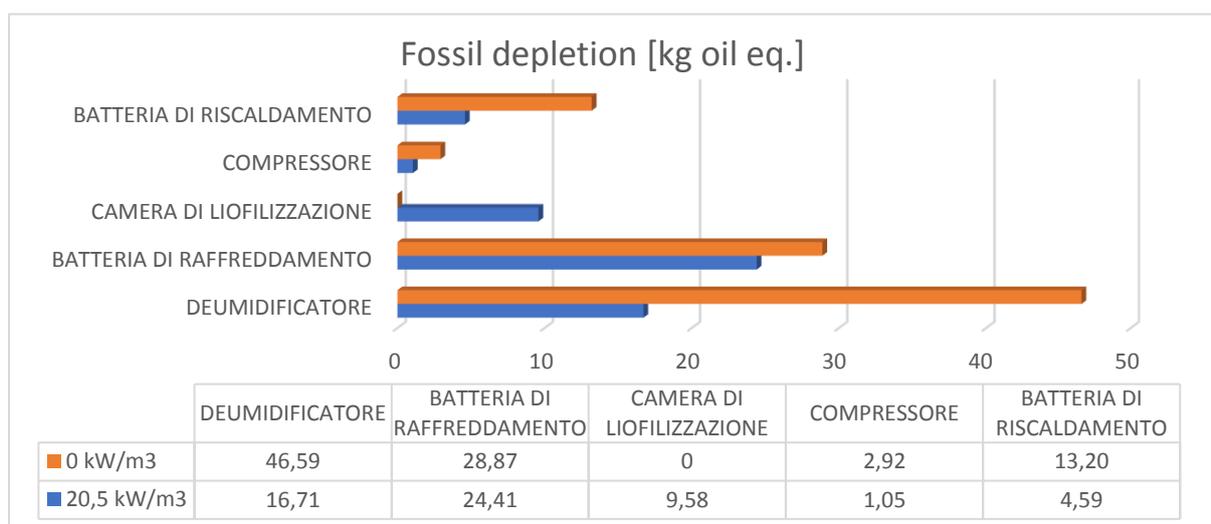


Figura 3.22: *Fossil depletion* del prodotto mela, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Per quanto riguarda il consumo di petrolio, il discorso è analogo a quello fatto in precedenza per il *climate change*. L'applicazione degli ultrasuoni consente di risparmiare **35 kg** di greggio, con una riduzione percentuale del **38%**.

Come ultima analisi, si procede con lo studio degli impatti ambientali associati alla produzione di 1 kg di *carota* liofilizzata a pressione atmosferica in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Nelle Figure 3.23 e 3.24 sono illustrati gli andamenti degli indici di impatto per ogni apparecchiatura interna ai confini del sistema considerato.

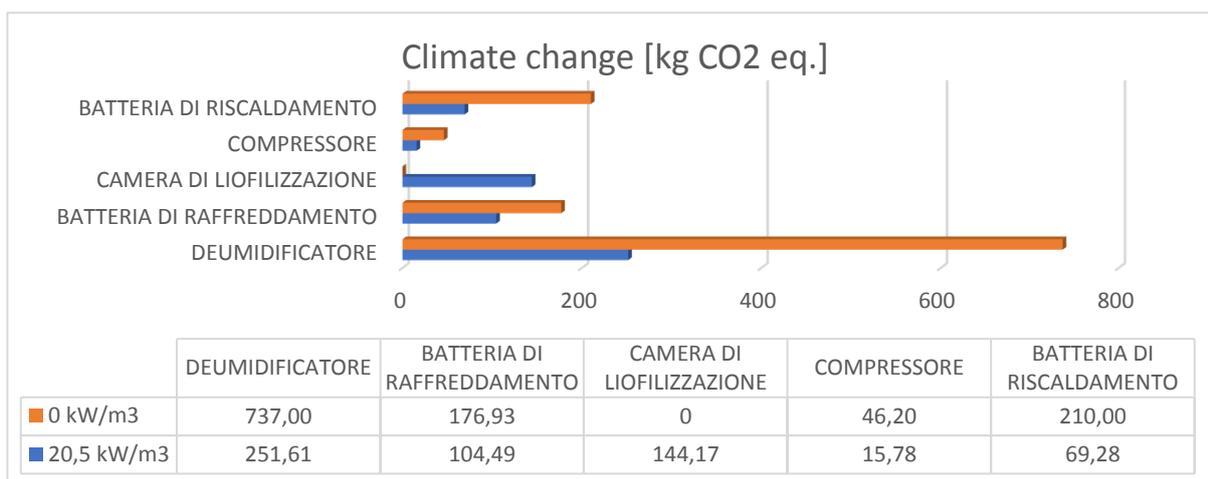


Figura 3.23: *Climate change* del prodotto carota, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Il consumo energetico associato alla produzione di 1 kg di carote liofilizzate è circa **7 volte superiore** a quello necessario per produrre lo stesso quantitativo di melanzane. In generale, essendo i consumi energetici molto elevati, l'effetto inquinante associato alla produzione dei solventi diventa secondario. Infatti, in condizioni di assenza di ultrasuoni anche la batteria di riscaldamento è più critica del deumidificatore sotto il punto di vista delle emissioni di CO₂. Globalmente, l'applicazione degli ultrasuoni riduce del **50%** le emissioni di CO₂ equivalente, che corrisponde a circa **585 kg CO₂** in meno rilasciati in atmosfera: emissioni medie di un veicolo a benzina per 5265 km di percorrenza.

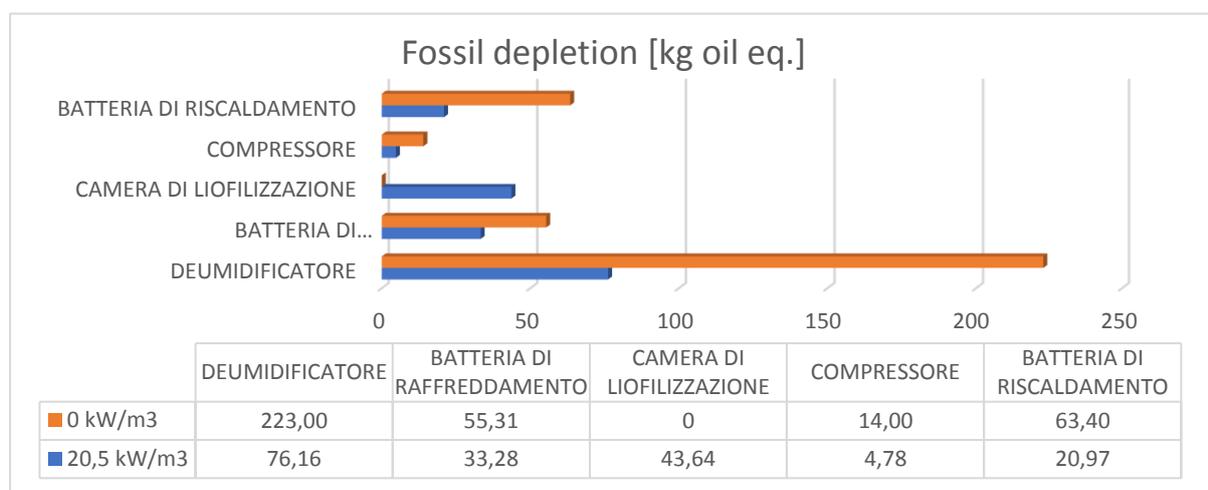


Figura 3.24: *Fossil depletion* del prodotto carota, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Per il consumo di petrolio le considerazioni sono analoghe a quelle appena esposte nel caso del cambiamento climatico. L'applicazione degli ultrasuoni consente un risparmio di circa **177 kg** di greggio, che equivale ad una riduzione percentuale del **49%**.

Nelle Figure 3.25, 3.26, 3.27 e 3.28 vengono confrontati, per i diversi prodotti, gli andamenti degli indicatori maggiormente significativi.

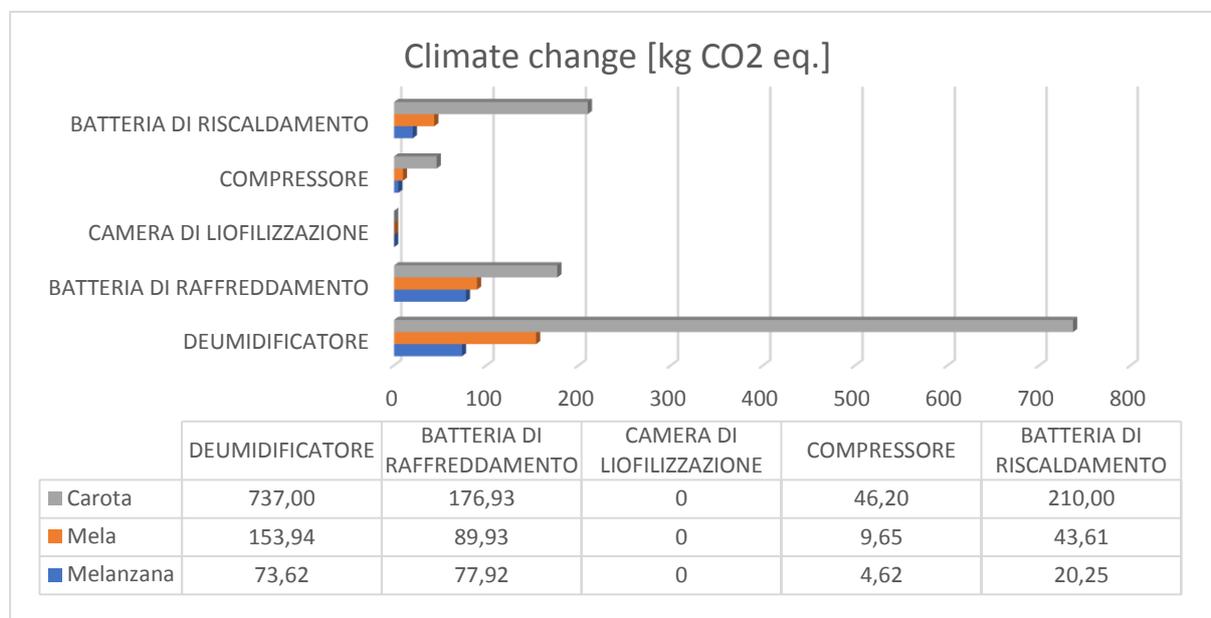


Figura 3.25: Climate change dei tre prodotti, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in assenza di ultrasuoni.

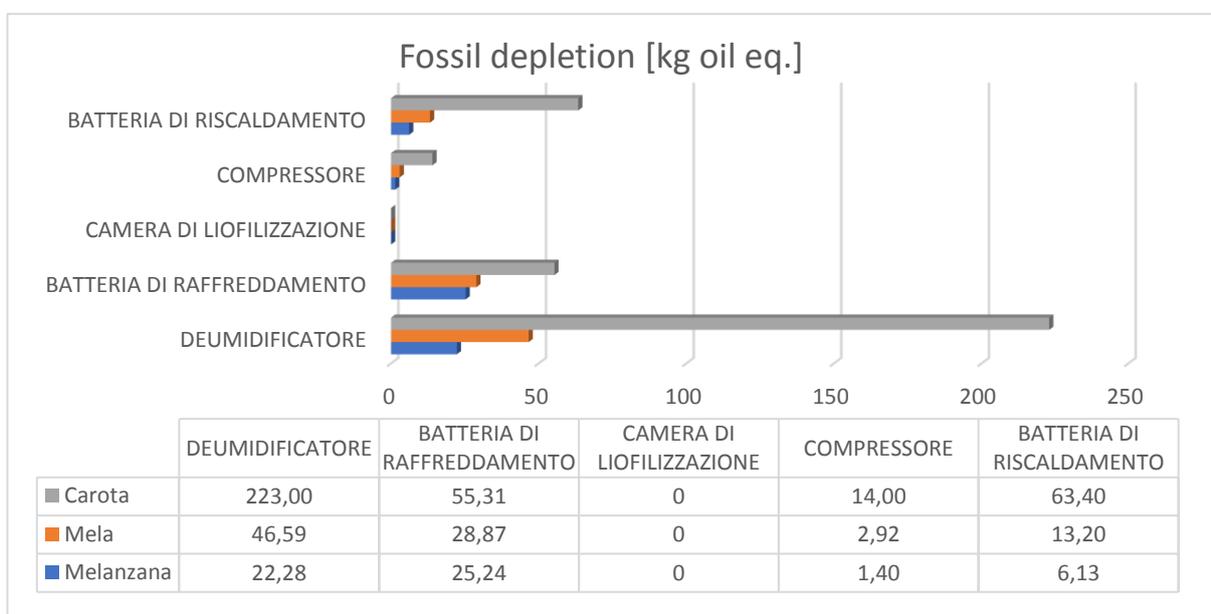


Figura 3.26: Fossil depletion dei tre prodotti, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in assenza di ultrasuoni.

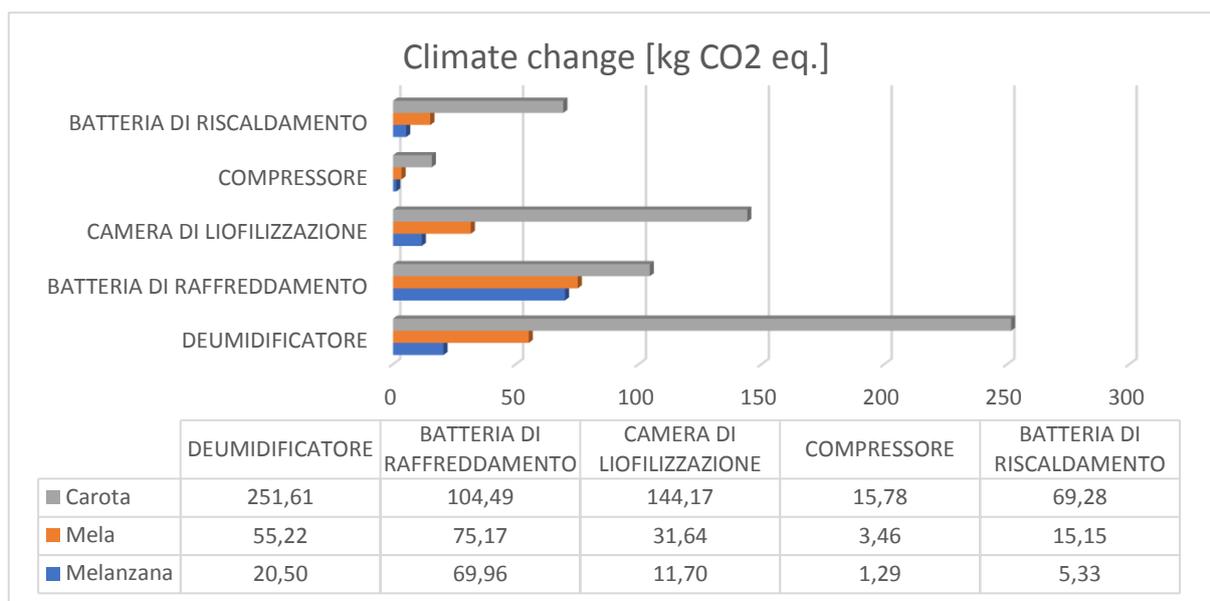


Figura 3.27: Climate change dei tre prodotti, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza di ultrasuoni.

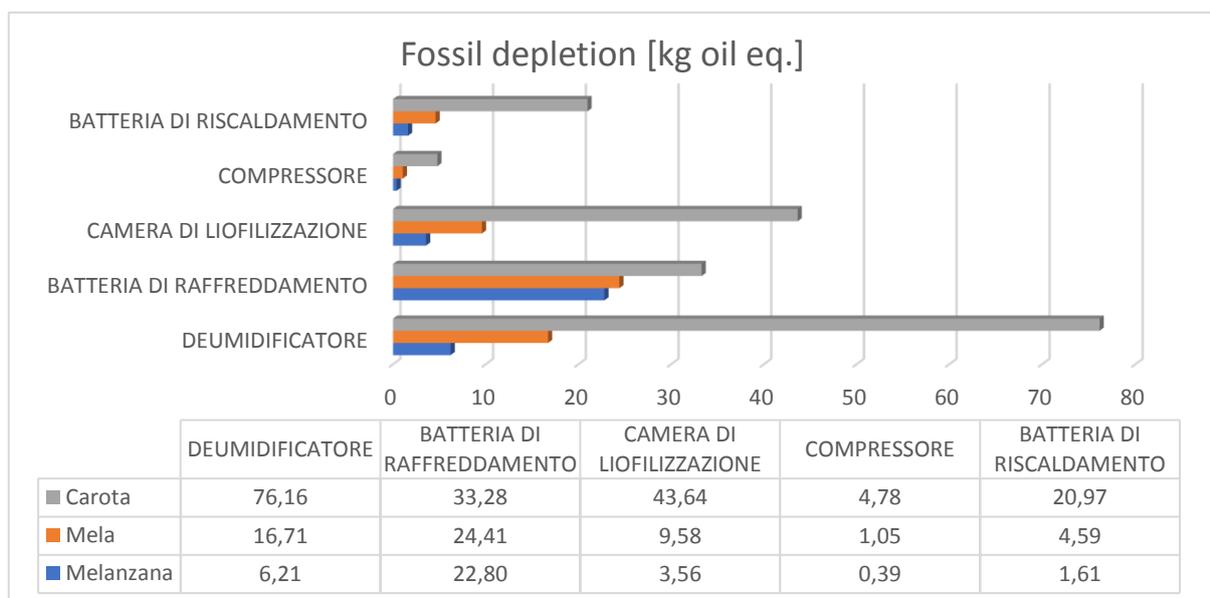


Figura 3.28: Fossil depletion dei tre prodotti, per ogni apparecchiatura dell'impianto, in presenza di ultrasuoni.

Complessivamente, è possibile affermare che la carota non è un prodotto adatto ad essere sottoposto a liofilizzazione atmosferica poiché anche se il processo di accelerazione riduce drasticamente i consumi, questi restano in ogni caso eccessivamente elevati. In pratica, il costo associato alla produzione di 1 kg di carote liofilizzate non è in linea con il reale valore del prodotto sul mercato. Inoltre, le emissioni associate alla produzione di questo prodotto liofilizzato in presenza di ultrasuoni sono comparabili a quelle di 10 auto che percorrono la tratta Torino-Roma.

I prodotti che meglio si prestano ad essere trattati con questa tecnologia sono senza dubbio le melanzane e le mele, e tutti i prodotti aventi morfologia simile a questi.

Nella Tabella 3.6 sono stati riportati i valori totali per ogni indicatore di impatto, in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Tabella 3.6: Valore totale degli indici di impatto classificati, in presenza e in assenza di ultrasuoni, per i tre prodotti analizzati.

	Melanzana			Mela			Carota		
	0	20,5	Riduzione	0	20,5	Riduzione	0	20,5	Riduzione
	[kW/m ³]	[kW/m ³]	[%]	[kW/m ³]	[kW/m ³]	[%]	[kW/m ³]	[kW/m ³]	[%]
Climate change [kg CO ₂ eq.]	176,41	108,78	38,34%	297,13	180,65	39,20%	1170,13	585,34	49,98%
Fossil depletion [kg oil eq.]	55,05	34,57	37,21%	91,59	56,33	38,49%	355,71	178,82	49,73%
Freshwater eutrophication [kg P eq.]	0,04	0,03	22,27%	0,05	0,04	27,49%	0,16	0,09	45,10%
Freshwater ecotoxicity [kg 1,4 DB eq.]	9,26	8,24	11,02%	11,08	9,33	15,84%	24,23	15,43	36,32%
Marine ecotoxicity [kg 1,4-DB eq.]	7,56	6,72	11,03%	9,05	7,61	15,90%	19,84	12,61	36,43%
Human toxicity [kg 1,4-DB eq.]	79,09	68,11	13,88%	98,79	79,78	19,24%	240,97	145,84	39,48%
Photochemical oxidant formation [kg NMVOC eq.]	0,47	0,32	31,91%	0,74	0,48	35,34%	2,69	1,38	48,62%
Metal depletion [kg Fe eq.]	6,72	6,15	8,54%	7,75	6,76	12,78%	15,16	10,19	32,75%
Water depletion [m ³]	719,91	415,23	42,32%	1224,92	732,84	40,17%	4928,19	2428,19	50,73%
Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]	1,81 E-05	9,84 E-06	45,61%	3,52 E-05	1,86 E-05	47,18%	1,39 E-04	6,80 E-05	51,24%

Dalla Tabella 3.6 si deduce che all'aumentare della rigidità del prodotto aumenta la riduzione percentuale delle emissioni causata dall'impiego dell'apparato di generazione degli ultrasuoni. Si può inoltre dedurre che il risparmio energetico imputabile all'utilizzo della tecnologia di accelerazione ha un'influenza diversa per ogni indicatore di impatto. In particolare, risulta essere poco efficace nei confronti del *metal depletion* e degli indicatori di *eco-tossicità*. Nel caso della carota, non solo la riduzione degli indicatori di impatto è maggiore, ma anche più omogenea rispetto agli altri due prodotti.



Capitolo IV

Conclusioni

In questo lavoro di Tesi si è investigato il processo di liofilizzazione atmosferica in presenza di ultrasuoni. In particolare, mediante modellazione matematica e *fitting* di dati sperimentali, sono stati analizzati i consumi energetici, con l'ausilio di un simulatore di processo, e gli impatti ambientali, utilizzando la metodologia LCA, per tre diversi prodotti sottoposti a tale processo, sia in presenza che in assenza di ultrasuoni.

Studi e sperimentazioni già condotti hanno dimostrato quanto sia efficace l'accelerazione del processo di liofilizzazione atmosferica utilizzando gli ultrasuoni. Infatti, lo svantaggio principale nell'utilizzo della liofilizzazione a pressione atmosferica è legato ai lunghi tempi necessari a condurre l'operazione. La necessità di effettuare questo tipo di studio nasce proprio dall'esigenza di verificare l'elemento più rilevante nel *trade off* tra consumi energetici e produttività.

Inizialmente si è sviluppato un modello che prevedesse i consumi dell'apparato di generazione degli ultrasuoni. A tal proposito è stata effettuata una sperimentazione sul liofilizzatore da laboratorio presente nel laboratorio del gruppo ASPA dell'Universitat Politècnica de Valencia. La sperimentazione è stata condotta in diverse condizioni operative, al fine di aumentare il range di validità del modello. Nella costruzione del modello sono state investigate le variabili più significative; in particolare, si è investigato l'effetto della velocità dell'aria (1, 2 e 4 m/s), della temperatura dell'aria (-10, 0, 10 e 20 °C) e della potenza emessa dagli ultrasuoni (20, 30, 40, 50 e 60 W).

In seguito, è stato sviluppato un modello dell'impianto da laboratorio al fine di poter determinare i parametri fondamentali del processo: efficienza del compressore e della resistenza per il controllo della temperatura. Mediante analisi di dati sperimentali raccolti in un precedente studio (*Muniz, 2016*) è stato convalidato il modello proposto e sono stati determinati i parametri di impianto. I parametri cinetici utilizzati nel modello sono stati ricavati da lavori precedenti (*Colucci, 2016 e Amato, 2017*).

Successivamente, è stato sviluppato un modello che simulasse al meglio il comportamento di un impianto industriale. Le variabili di processo che sono state studiate sono: l'intensità degli ultrasuoni, in particolare l'andamento dei consumi in assenza e in presenza degli ultrasuoni, e il prodotto sottoposto alla liofilizzazione atmosferica. Al fine di uniformare i risultati ottenuti, i consumi energetici sono stati riferiti nell'unità di massa di prodotto liofilizzato o nell'unità di massa di acqua allontanata. Infatti, i tre prodotti sottoposti ad analisi hanno diverso contenuto d'acqua. In particolare, la *melanzana (Solanum melongena L.)* ha il 93% in peso di acqua mentre la *carota (Daucus carota)* e la *mela (Malus domestica cv.)* hanno un quantitativo d'acqua pari all'86%. Le condizioni operative dell'aria non sono state oggetto di questo studio: per tale motivo sono state fissate a 2 m/s e -10°C rispettivamente.

Il modello adoperato per calcolare il flusso sublimativo è l'*uniformly retreating ice front model* (URIF) adattato alla geometria piana, che è quello più comunemente utilizzato per i processi di sublimazione.

Ottenuti i valori dei consumi delle varie apparecchiature, e valutato l'impatto dell'apparato di generazione degli ultrasuoni sui consumi totali, è stato effettuato uno studio degli impatti ambientali derivanti dall'utilizzo della liofilizzazione atmosferica, con l'obiettivo di confrontare i diversi prodotti e processi. Tale studio è stato condotto con la metodologia *Life Cycle Assessment (LCA)*, con riferimento al criterio della *ReCiPe* (v. 1.08). Il software utilizzato per ottenere i valori dei vari indicatori di impatto è GaBi 6. Tale software permette di creare dei *piani di lavoro* nei quali viene riprodotto il sistema analizzato sotto forma di blocchi singoli. Per ogni blocco, vengono specificati i flussi di materia e di energia.

L'intero studio ha portato i seguenti risultati:

- I consumi energetici dell'apparato ultrasonico sono *linearmente* dipendenti dalla potenza emessa dal generatore. Il dispendio energetico più significativo è associato all'accensione dell'apparecchiatura. La temperatura dell'aria risulta essere l'unica variabile a provocare una sensibile variazione dei consumi energetici, mentre la velocità è risultata essere ininfluenza. I consumi energetici variano con una legge di potenza al variare della temperatura dell'aria.
- Per calcolare le perdite di carico al di fuori dalle apparecchiature è possibile utilizzare relazioni valide per i fluidi ideali, poiché tali perdite risultano essere molto basse rispetto al totale, quindi una correzione del modello non porterebbe migliorie significative, ma solo un aumento del calcolo computazionale.
- Aumentando l'intensità degli ultrasuoni diminuiscono i consumi energetici totali perché si riducono i tempi operativi: i consumi raggiungono un minimo, variabile in base al prodotto, dopodiché aumentano, ma non significativamente. Variando i prodotti, variano i consumi totali, ma il trend resta lo stesso. In particolare, all'aumentare della rigidità del prodotto aumentano i consumi totali. Tra i prodotti analizzati solo la mela e la melanzana risultano idonei ad essere sottoposti alla liofilizzazione atmosferica in presenza di ultrasuoni.
- Nel calcolo degli indicatori di impatto più rappresentativi per l'ingegneria chimica (*climate change* e *fossil depletion*) se i consumi energetici totali non sono particolarmente elevati, come nel caso della melanzana, l'apparecchiatura critica risulta essere la batteria di raffreddamento: la produzione di MEG e R-404 produce una quantità di inquinanti notevole. Aumentando i consumi totali del processo, come nel caso della mela e, in particolar modo, della carota, l'effetto inquinante associato alla produzione dei solventi diventa secondario e l'apparecchiatura critica diventa quella che produce il consumo energetico maggiore: il deumidificatore. All'aumentare della rigidità del prodotto, aumenta la riduzione percentuale delle emissioni per ogni indicatore di impatto. La riduzione è causata dall'impiego degli ultrasuoni che, riducendo i tempi operativi, riduce i consumi totali e va a migliorare l'eco-profilo del sistema. La produzione di carote liofilizzate ha un impatto ambientale in media 5 volte superiore a quello per la liofilizzazione delle mele. Per tale motivo, è sconsigliato l'utilizzo di questa tecnologia su prodotti aventi una rigidità e una porosità simile a quella della carota.

Lista dei simboli

a	Rapporto tra la distanza trasversale tra i tubi e il diametro estero dei tubi
A	Area di scambio, m^2
A_{air}	Area di passaggio dell'aria nella batteria di raffreddamento/riscaldamento, m^2
A_{fin}	Area laterale delle alette privata della sezione trasversale dei tubi, m^2
A_{min}	Area minima della batteria di raffreddamento/riscaldamento, m^2
$b_{batteria}$	Lunghezza della batteria di raffreddamento/riscaldamento, m
C_c	Coefficiente lato freddo metodo ε - NTU
C_h	Coefficiente lato caldo metodo ε - NTU
$C_{p,et}$	Calore specifico glicole etilenico, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$C_{p,water,avg}$	Calore specifico medio dell'acqua, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$C_{p,wetair}$	Calore specifico aria umida, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
D	Diametro interno del tubo, m
$D_{e,Heubscher}$	Diametro equivalente di Huebscher, m
$D_{product}$	Diametro delle fette del prodotto, m
D_w	Diffusività dell'acqua nel prodotto secco, $m^2\ s^{-1}$
d_{ext}	Diametro esterno del tubo (lato refrigerante), m
d_p	Diametro particellare, m
Eu	Numero di Eulero
$e_{imbocco}$	Coefficiente dissipativo di imbocco
e_{sbocco}	Coefficiente dissipativo di sbocco
$e_{turbolenza}$	Coefficiente dissipativo causato dalla turbolenza locale
F_{bp}	Fattore di bypass
f	Coefficiente di attrito
f_{exp}	Coefficiente di attrito della batteria
f_{Tsal}	Coefficiente di attrito di Tsal
G	Portata di vapore acqueo, $kg\ s^{-1}$
$G_{air,max}$	Portata massima di aria nella batteria di raffreddamento, $m^3\ s^{-1}$
H	Altezza della camera di liofilizzazione, m
$H_{batteria}$	Altezza della batteria, m
H_{mesh}	Altezza del letto impaccato, m
ΔH_s	Entalpia di sublimazione, $kJ\ kg^{-1}$
ΔH_v	Calore latente di vaporizzazione, $J\ kg^{-1}$
$I_{ultrasuoni}$	Intensità degli ultrasuoni, $kW\ m^{-3}$
J_w	Flusso d'acqua, $kg\ s^{-1}\ m^{-2}$
L	Lunghezza del vassoio, m
L_0	Dimensione caratteristica del campione (lunghezza del lato del cubo), m
$L_{batteria}$	Profondità batteria di raffreddamento/riscaldamento, m
L_d	Spessore dello strato secco, m
M_w	Peso molecolare dell'acqua, $kg\ kmol^{-1}$
m_{air}	Portata massica dell'aria, $kg\ s^{-1}$
$m_{air,ads}$	Portata di aria nel deumidificatore, $kg\ s^{-1}$
$m_{p,dry}$	Quantità di solido secco, kg
$m_{p,frozen}$	Quantità di solido congelato, kg

$m_{p,tot}$	Quantità di solido totale, kg
m_w	Quantità di acqua nel prodotto congelato, kg
$m_{w,air,condensa}$	Quantità di ghiaccio sulla resistenza, kg
$m_{w,air,TOT}$	Portata totale di acqua nell'aria, kg s ⁻¹
m_{et}	Portata massica di glicole etilentico, kg s ⁻¹
N_p	Numero di colonne
NTU	Coefficiente numerico metodo ε - NTU
n_{curve}	Numero di curve della batteria di raffreddamento/riscaldamento
n_{rows}	Numero di ranghi della batteria di raffreddamento/riscaldamento
n_{tubi}	Numero di tubi della batteria di raffreddamento/riscaldamento
n_{tubi}	Numero di vassoi
P	Pressione, Pa
$\Delta P_{batteria,cold}$	Perdite di carico nella batteria di raffreddamento, Pa
$\Delta P_{batteria,fin}$	Perdite di carico nella batteria lato alette, Pa
$\Delta P_{batteria,hot}$	Perdite di carico nella batteria di riscaldamento, Pa
$\Delta P_{batteria,loc}$	Perdite di carico localizzate nella batteria, Pa
$\Delta P_{batteria,TOT}$	Perdite di carico totali nella batteria di raffreddamento/riscaldamento, Pa
$\Delta P_{batteria,tube}$	Perdite di carico nella batteria lato tubi, Pa
$\Delta P_{chamber,dis,TOT}$	Perdite di carico nella camera di liofilizzazione totali distribuite, Pa
$\Delta P_{chamber,loc,TOT}$	Perdite di carico nella camera di liofilizzazione totali localizzate, Pa
$\Delta P_{chamber,TOT}$	Perdite di carico nella camera di liofilizzazione totali, Pa
ΔP_{deum}	Perdite di carico nel deumidificatore, Pa
$\Delta P_{filter,F7}$	Perdite di carico nel filtro F7, Pa
$\Delta P_{filter,G4}$	Perdite di carico nel filtro G4, Pa
$\Delta P_{filter,TOT}$	Perdite di carico totali nei filtri, Pa
$\Delta P_{linea,dist}$	Perdite di carico distribuite nella linea, Pa
$\Delta P_{linea,loc}$	Perdite di carico localizzate nella linea, Pa
$\Delta P_{linea,TOT}$	Perdite di carico totali nella linea, Pa
ΔP_{TOT}	Perdite di carico totali, Pa
P_{fan}	Consumi del compressore, kWh h ⁻¹
$P_{resistenza}$	Consumi della resistenza, kWh h ⁻¹
P_{sat}	Pressione di saturazione dell'acqua, Pa
$P_{ultrasuoni}$	Consumi degli ultrasuoni, kWh h ⁻¹
p_w	Pressione parziale del vapore, Pa
p_w^*	Pressione parziale del vapore sulla superficie esterna, Pa
$p_{w,c}$	Pressione parziale del vapore nella camera di liofilizzazione, Pa
$p_{w,i}$	Pressione parziale del vapore all'interfaccia di sublimazione, Pa
Q	Portata di calore, W
$Q_{air,deum}$	Portata di calore generato dalla deumidificazione, W
Q_{NTU}	Portata di calore del metodo ε - NTU , W
$Q_{resistenza}$	Calore da asportare dalla resistenza, J
R	Costante dei gas perfetti, J mol ⁻¹ K ⁻¹
r_{aree}	Rapporto tra le aree nella camera di liofilizzazione
Re	Numero di Reynolds
Re_{D0}	Numero di Reynolds riferito al diametro esterno dei tubi (lato refrigerante)
R_{ext}	Resistenza esterna al trasferimento di massa, m s ⁻¹
R_{int}	Resistenza interna al trasferimento di massa, m s ⁻¹
R_p	Resistenza al trasferimento di materia nello strato secco, m s ⁻¹
R_{p0}	Resistenza al trasferimento di materia iniziale, m s ⁻¹
R_q	Resistenza al trasferimento di calore nello strato secco, W m ⁻² K ⁻¹
S	Superficie del prodotto, m ²

$S_{vassoio}$	Spessore vassoio, m
T	Temperatura, K
$\Delta T_{air,ads}$	Differenza di temperatura dell'aria per l'adsorbimento nel deumidificatore, K
$\Delta T_{air,deum}$	Differenza di temperatura dell'aria a causa nel deumidificatore, K
$\Delta T_{m,l}$	Differenza di temperatura media logaritmica, K
T_{air}	Temperatura dell'aria, K
$T_{air,1}$	Temperatura dell'aria in ingresso alla camera di liofilizzazione, K
$T_{air,2}$	Temperatura dell'aria in uscita dalla camera di liofilizzazione, K
$T_{air,IN}$	Temperatura dell'aria in ingresso allo scambiatore, K
$T_{air,OUT}$	Temperatura dell'aria in uscita dallo scambiatore, K
T_B	Temperatura media della batteria di raffreddamento, K
$T_{et,IN}$	Temperatura del glicole etilenico in ingresso allo scambiatore, K
$T_{et,OUT}$	Temperatura del glicole etilenico in uscita dallo scambiatore, K
T_i	Temperatura all'interfaccia di sublimazione, K
$t_{operativa}$	Tempo operativo della resistenza, h
$T_{rugiada}$	Temperatura di rugiada, K
t	Tempo, h
ΔU	Differenza di umidità specifica dell'aria nel deumidificatore, $kg_{acqua} kg_{aria\ secca}^{-1}$
U	Umidità specifica dell'aria aggiornata, $kg_{acqua} kg_{aria,secca}^{-1}$
U_0	Umidità specifica dell'aria, $kg_{acqua} kg_{aria\ secca}^{-1}$
$U_{globale}$	Coefficiente di scambio globale, $W m^{-2} K^{-1}$
U_{rel}	Umidità relativa
V_{air}	Portata volumetrica dell'aria, $m^3 s^{-1}$
V_{camera}	Volume della camera di liofilizzazione, m^3
$V_{prodotto,tot}$	Volume totale di prodotto fresco, m^3
v_{air}	Velocità dell'aria, $m s^{-1}$
$v_{air,avg}$	Velocità media dell'aria, $m s^{-1}$
v_{fan}	Velocità dell'aria in uscita dal compressore, $m s^{-1}$
X_w	Frazione di acqua nel prodotto congelato
W_0	Contenuto iniziale di acqua nel prodotto, $kg_{acqua} kg_{prodotto,secco}^{-1}$
x	Coordinata assiale, m
x_t	Distanza trasversale tra i tubi della batteria, m

Lettere greche

α	Coefficiente di trasferimento di materia, $m s^{-1}$
β	Coefficiente di trasferimento di calore, $W m^{-2} K^{-1}$
ε_{vuoto}	Grado di vuoto
ϵ	Rugosità del tubo, m
η_{fan}	Efficienza del compressore
η_{pump}	Efficienza della pompa
$\eta_{resistenza}$	Efficienza della resistenza
λ	Conducibilità termica del solido, $W m^{-1} K^{-1}$
μ_{air}	Viscosità dell'aria Pa s
$\rho_{air,avg}$	Densità media dell'aria, $kg m^{-3}$
$\rho_{air,IN}$	Densità dell'aria in ingresso, $kg m^{-3}$
$\rho_{air,OUT}$	Densità dell'aria in uscita, $kg m^{-3}$
ρ_{dry}	Densità del prodotto secco, $kg m^{-3}$
σ	Rapporto tra l'area minima e l'area di passaggio dell'aria



Bibliografia

- Aermec, 2018. *L'aria umida e l'uso del diagramma psicrometrico*.
http://web.taed.unifi.it/fisica_tecnica/Cellai/uso_del_diagramma_psicrometrico.pdf
(Ultima consultazione: 5/03/2018)
- Awad, T.S., Moharram, H.A., Shaltout, O.E., Asker, D., Youssef, M.M., 2012. Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: a review. *Food Research International* **48**, 410–427.
- Baioli, F., 2013. *Life Cycle Assessment comparativa di processi di estrazione di polioidrossialcanoati da colture batteriche*. Tesi di laurea Magistrale, Università di Bologna.
- Bantle, M., Eikevik, T.M., 2011. Parametric study of high intensity ultrasound in the atmospheric freeze drying of peas. *Drying Technology* **29**, 1230–1239.
- Benedito, J., Simal, S., Clemente, G., Mulet, A., 2006. Manchego cheese texture evaluation by ultrasonics and surface probes. *International Dairy Journal* **16**, 431-438.
- Bird, R. B., Stewart Warren, Edwin N. Lightfoot, 1979, *Fenomeni di trasporto*, Ambrosiana, Milano, Italia.
- Camarena, F., Martinez-Mora, J.A., 2006. Potential of ultrasound to evaluate turgidity and hydration of the orange peel. *Journal of Food Engineering* **75**, 503-507.
- Camfil, 2018. *The energy and filter fact handbook*.
https://www.camfil.us/FileArchive/_10_Camfil_Message_CamTab/Air%20Quality/Energy%20and%20Air%20Filter%20Fact%20Handbook.pdf
(Ultima consultazione: 5/03/2018)
- Cappellaro, F., Scalbi S., Masoni P, 2008. The Italian Network on LCA. *International Journal on Life Cycle Assessment* **13**, 523- 526.
- Cappellaro F. Scalbi S., 2011. La Rete Italiana LCA: prospettive e sviluppi del Life Cycle Assessment in Italia. *Dossier ENEA*.
<http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/edizioni-enea/La%20rete%20italiana%20LCA>.
(Ultima consultazione: 5/03/2018)
- Carcel, J. A., Garcia-Pérez, J. V., Riena, E., Rosselló, C. Mulet, A., 2014, Drying assisted by power ultrasound, in: *Modern Drying Technology volume 5: Process intensification*. (Tsotsas E. and Mujumdar A.S. editors) Chapter **8**, 237-273. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Chemat, F., Huma, Z., Khan, M.K., 2011. Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry* **18**, 813-835.

- Chen, H., Wang, Y., Zhao, Q., Yuxin, L., 2014. Experimental Investigation of Heat Transfer and Pressure Drop Characteristics of H-type Finned Tube Banks. *Energies* **7**, 7094-7104.
- Claussen, I. C., Ustad, T. S., Strommen I. Walde, P. M., 2007a. *Atmospheric freeze drying - A review, Drying Technology* **25**, 957-967.
- Claussen, I. C., Andresen, T., Eikevik, T. M. Strommen, I., 2007b. Atmospheric freeze drying- Modelling and simulation of a tunnel dryer. *Drying Technology* **25**, 1959-1965.
- Colucci, D., 2016. *Ultrasound assisted atmospheric freeze drying of food*. Tesi di laurea Magistrale, Politecnico di Torino.
- Corona, E., Garcia-Perez, J.V., Santacatalina, J.V., Ventanas, S., Benedito, J., 2014. Ultrasonic characterization of pork fat crystalization during cold storage. *Journal of Food Science* **79**, 828-838.
- Corona, E., Garcia-Perez, J.V., Alvarez-Arenas, T.E.G, Watson, N., Povey, M.J., Benedito, J., 2013. Advances in the ultrasound characterization of dry-cured meat products. *Journal of Food Engineering* **119**, 464-470.
- Di Matteo P., Donsì G. Ferrari G., 2002. The role of heat and mass transfer phenomena in atmospheric freeze-drying of foods in a fluidized bed. *Journal of Food Engineering* **59**, 267-275.
- Doninelli, M. Doninelli, M., 1993. *Tabelle e diagrammi perdite di carico aria*, Quaderni Caleffi.
- European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, 2011. Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context - based on existing environmental impact assessment models and factors. ILCD handbook International Reference Life Cycle Data System. Ispra (VA), Italy.
- Fernandes, F.A.N., Linhares Jr., F.E., Rodrigues, S., 2009, Effect of osmosis and ultrasound on pineapple cell tissue structure during dehydration. *Journal of Food Engineering* **90**, 186-190.
- Fissore, D., Coletto M., Barresi A. A., 2013. Atmospheric food freeze-drying: challenges and opportunities. *New Food* **16**, 11-14.
- Fissore, G., 2017. Appunti del corso: *Processi e tecnologie dell'industria alimentare*.
- Floros, J.D., Lian, H.H., 1994. Acoustically assisted diffusion through membranes. *Food Technology* **48**, 79-84.
- Foust, A. S., Wenzel, L. A., Clump, C. W., Maus, L., Andersen, L. B., 1967. *I principi delle operazioni unitarie*, Ambrosiana, Milano, Italia.
- Fraunhofer, 2018. *Annuale report 2015 – focus on people*.
<https://www.fraunhofer.de/content/dam/zv/en/Publications/Annual-Report/2015/Annual-Report-2015.pdf>. (Ultima consultazione: 5/03/2018)
- Gallego-Juarez, J. A., 1998. Some applications of air-borne power ultrasound to food processing, in: *Ultrasound in Food Processing*, Chapter **7**, 127- 143, (Povey, M.J.W., Mason, T.J. editors), London: Chapman & Hall.

- Gallego-Juarez, J. A., Riera, E., De la Fuente, S., Rodriguez-Corral, G., Acosta, V. M., Blanco, A., 2007. Application of high-power ultrasound for dehydration of vegetables: process and technology. *Drying Technology* **25**, 1893-1901.
- Gallego-Juarez, J. A., Rodriguez-Corral, G., Acosta, V. M., Riera, E., 2010. Power ultrasonic trasducers with extensive radiators for industrial processing. *Ultrasonics Sonochemistry* **17**, 953-964.
- Garcia-Pérez, J. V., Carcel, J. A., De la Fuente, S. & Riera, E., 2007. Ultrasonic drying of foodstuff in a fluidized bed: Parametric study. *Ultrasonics*, **44**, 539 – 543.
- Garcia-Pérez, J. V., Carcel, J. A., Mulet, A., Riera, E. Gallego-Juarez, J., 2015. Power ultrasonics: Application of high-intensity ultrasounds In: *Ultrasonic Drying for Food Preservation*. (Gallego-Juarez, J. A., Graff, K.F. editor), Chapter **29**, 875-910, Cambridge: Elsevier.
- Garcia-Perez, J.V., Cárcel, J.A., Riera, E., Rosselló, C., Mulet, A., 2012. Intensification of low temperature drying by using ultrasound. *Drying Technology* **30**, 1199-1208.
- Garcia-Perez, J.V., Ozuna, C., Ortuño, C., Cárcel, J.A., Mulet, A., 2011. Modeling ultrasonically assisted convective drying of eggplant. *Drying Technology* **29**, 1499-1509.
- Garcia-Perez, J.V., Roselló, C., Cárcel, J.A., De la Fuente, S., Mulet, A., 2006. Effect of air temperature on convective drying assisted by high power ultrasound. *Deffect and Diffusion Forum* **258**, 563-574.
- Goedkoop, M. and R. Spriensma, 1999. The Eco-indicator 99. *A damage oriented method for life cycle impact assessment*. Methodology report and annex. Pré Consultants, Amersfoort, The Netherlands. <http://www.pre.nl/eco-indicator99/> (Ultima consultazione: 5/03/2018)
- Gottardo, G., 2012. *Dimensionamento e Controllo di un Amplificatore ad Ultrasuoni per Dispositivi Piezoelettrici*. Tesi di Laurea Magistrale, Università degli studi di Padova.
- Guinée, J.B., Gorrèe, M., Heijungs, R., Huppers, G., Kleijn, R., de Koning, A., van Oers, L., Wegener, A., Suh, S., Udo de Haes, H.A., de Bruijn, H., van Duin, R., Huijbregts, M.A.J., 2002. *LCA in Perspective* In: Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland.
- ISO (UNI EN) 14040, 2006. *Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework*, International Organization for Standardization, Geneve, Switzerland.
- ISO (UNI EN) 14044, 2006. *Environmental Management - Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines*, International Organization for Standardization, Geneve, Switzerland.
- Kern, D.Q., 1950. *Process Heat Transfer*, McGraw-Hill, New York, USA.
- Klinglmair, M., Sala, S., Brandão, M., 2014. Assessing resource depletion in LCA: a review of methods and methodological. *International Journal Life Cycle Assessment* **19**, 580-592.
- Krinke, S., Boßdor-Zimmer, B., Goldmann, D., 2005. Volkswagen AG. *Life Cycle Assessment of End-of-Life Vehicle Treatment*.

- Li, S., Stawczyk, I., Zbcinski, I., 2007. CFD model of apple atmospheric freeze drying at low temperature. *Drying Technology* **25**, 1331-1339.
- Liang, N., Kitts, D. D., 2014. Antioxidant properties of coffee components: Assessment of methods that define mechanism of action. *Molecules* **19**, 19180-19208.
- Lighthill, S. J., 1978. Acoustic streaming, *Journal of Sound and Vibration*, **61**, 391-418.
- McDonough W., Braungart M., 2002, *Cradle to cradle: remaking the way we make things*, North Point Press, New York, USA.
- Meryman, H. T., 1959. Sublimation: Freeze drying without vacuum. *Science* **130**, 628-629.
- Mulet, A., Cárcel, J.A., Garcia-Perez, J.V., Riera, E., 2011. Ultrasound-assisted hot air drying of foods. *Ultrasound technologies for Food and Bioprocessing* **19**, 511-534.
- Muñiz, R. D., 2016. *Caracterización del consumo energético de un secadero piloto a baja temperatura con aplicación de ultrasonidos de potencia*. Tesi di laurea Magistrale, Universidad Politecnica de Valencia.
- Palma, D., 2004. *Deumidificazione per adsorbimento - Valutazione delle prestazioni di impianti di climatizzazione ibridi con ruota essiccante*. Tesi di Dottorato, Università degli studi di Napoli Federico II.
- Puaide, 2018. <https://italian.alibaba.com/product-detail/efficient-dehumidifier-silica-gel-desiccant-wheel-type-for-food-processing-factory-use>. (Ultima consultazione: 5/03/2018)
- Perry, R. H., Green, D.W., 2007. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, eight edition, McGraw-Hill, New York, USA.
- Rossi, N., 2009, *Manuale del Termotecnico - fondamenti, riscaldamento, condizionamento, refrigerazione e risorse energetiche*, Hoepli, Milano, Italia.
- Ruimte en milieu, ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, 2009. *ReCiPe 2008 - A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level (first edition) - Report I: Characterisation*. https://www.leidenuniv.nl/cml/ssp/publications/recipe_characterisation.pdf (Ultima consultazione: 5/03/2018)
- Sabarez, H., Gallego-Juarez, J., Riera, E., 2012. Ultrasound-assisted convective drying of apple slices. *Drying Technology* **30**, 989-997.
- Sandrucci, L., *Ottimizzazione di un impianto di raffreddamento per una vettura formula sae*. Tesi di laurea Magistrale, Università degli studi di Padova.
- Santacatalina, J. V., Fissore, D. A., Cárcel J. A., Mulet, A., García-Pérez, J. V., 2015. Model-based investigation into atmospheric freeze drying assisted by power ultrasound. *Journal of Food Engineering* **151**, 7-15.
- Sonesson, U., Berlin, J., Ziegler, F., 2010, *Environmental assessment and management in the food industry*, Woodhead Publishing, Philadelphia, USA.

- Taylor, C., 2004. *Measurement of finned-tube heat exchanger performance*. Tesi di laurea Magistrale, Georgia Institute of Technology.
- Tecno-ventil, 2018. *Filtri a tasche (FTS)*.
<http://www.tecnoventil.it/wp-content/uploads/2013/07/FTS-Filtri-a-tasche.pdf>
(Ultima consultazione: 5/03/2018)
- Tefrile, 2018. <http://www.tefrile.es/servicios/aplicaci%C3%B3n-en-productos-horticult%C3%ADcolas>
(Ultima consultazione: 5/03/2018)
- Troller, J. A. & Christian, J. H. B., 1978. *Water Activity and Food*. London: Academic Press.
- UNEP, 1996. Part I in: *Life cycle assessment: what it is and how to do it*, Chap. 2, 52-55.
[ISBN 92-807-1546-1].
- Vefim, 2018. *Sistemi di filtrazione – comparazione delle efficienze e loro classificazione*.
<https://www.vefim.it/it/vefim-point/utility/comparazione-efficienze>
(Ultima consultazione: 5/03/2018)
- Warning, A., Verboven, P., Nicolai, B., Datta, A.K., 2014. Computation of mass transport properties of apple and rice from X-ray microtomography in images. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **24**, 14-27.
- Wolff, E. & Gibert, H., 1990a. Atmospheric freeze-drying, Part 1: Design, experimental investigation and energy saving advantages. *Drying Technology* **8**, 385-404.
- Wolff, E. & Gibert, H., 1990b. Atmospheric freeze-drying Part 2: Modelling drying kinetics using adsorption isotherms. *Drying Technology* **8**, 405-428.

Appendici

Appendice 1 – Liofilizzatore da laboratorio

In questa appendice sono riportate le relazioni utilizzate per il calcolo delle proprietà riguardanti il *liofilizzatore da laboratorio*. Molte di queste relazioni sono state utilizzate anche per il calcolo delle proprietà nel *liofilizzatore industriale*.

1.1

Per calcolare la temperatura dell'aria in uscita dallo scambiatore, si è utilizzato il seguente bilancio di energia:

$$U_{globale} \cdot A \cdot \Delta T_{m,l} = m_{air} \cdot C_{p,wetair} \cdot \Delta T_{air} \quad (1.1-a)$$

dove il $\Delta T_{m,l}$ è pari a:

$$\Delta T_{m,l} = \frac{(T_{air,IN} - T_{et,IN}) - (T_{air,OUT} - T_{et,OUT})}{\log \left[\frac{(T_{air,IN} - T_{et,IN})}{(T_{air,OUT} - T_{et,OUT})} \right]} \quad (1.1-b)$$

$U_{globale}$ rappresenta il coefficiente di scambio globale, ed è stato assunto pari a 50 W/m² K (Kern, 1950), e A è l'area di scambio. L'area di scambio è un valore noto da catalogo dello scambiatore. Di seguito è illustrato lo schema di un generico scambiatore a flusso misto.

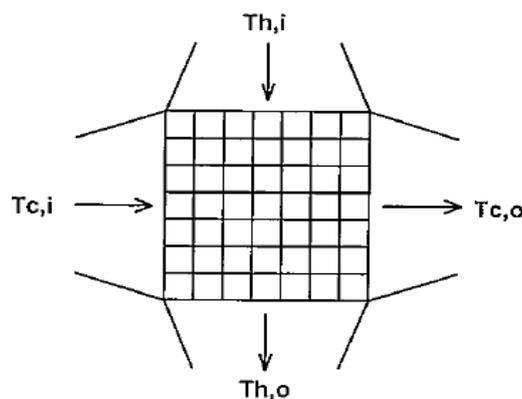


Figura 1.1.1: Esempio di flusso misto di uno scambiatore di calore alettato (figura tratta da Bird, 1979, con modifiche).

In particolare, $U_{globale}$ è in realtà il prodotto tra il coefficiente di scambio U e un coefficiente di correzione F che tiene conto del fatto che il flusso non è né equi-corrente, né contro-corrente.

Infatti, essendo lo scambiatore alettato a *flusso misto*, risulterebbe più opportuno l'utilizzo del metodo ϵ -NTU, che però è utilizzato principalmente quando sono incognite le temperature in uscita dallo scambiatore. Essendo nota la $T_{et,OUT}$, la scelta di utilizzare l'approccio precedente risulta essere appropriata, come evidenziato anche in vari manuali di progettazione (Rossi, 2009).

1.2

Il processo di deumidificazione è esotermico. Di conseguenza viene rilasciata una quantità di calore che causa un incremento della temperatura. Inoltre, a questo effetto, si aggiunge quello legato alla deumidificazione dell'aria che contribuisce all'innalzamento della stessa.

Il *primo contributo* legato al fenomeno di *adsorbimento* è stato così calcolato (Aermec, 2018):

$$\Delta T_{air,ads} = \frac{G \cdot \Delta H_s}{m_{air,ads} \cdot C_{p,wetair}} \quad (1.2-a)$$

dove ΔH_s è calore di sublimazione dell'acqua, assimilabile al calore di adsorbimento, mentre $m_{air,ads}$ è la portata massica dell'aria nella camera di deumidificazione.

Il *secondo contributo*, legato al fenomeno di *diminuzione del contenuto di vapore* è stato calcolato supponendo che la quantità di calore generata dal fenomeno sia esattamente pari alla quota di calore latente necessaria ad allontanare la dose di vapore prelevata durante la fase di liofilizzazione. Questa trasformazione è rappresentata da una linea verticale sul digramma psicometrico. La quota di calore latente che è stata presa in considerazione è assimilabile al calore di vaporizzazione ΔH_v (Aermec, 2018).

$$Q_{air,deum} = m_{air,ads} \cdot \Delta H_v \cdot \Delta U \quad (1.2-b)$$

dove ΔU rappresenta la differenza tra l'umidità specifica dell'aria in ingresso al deumidificatore e quella in ingresso alla camera di liofilizzazione.

Si è quindi calcolato l'incremento di temperatura nel modo seguente (Aermec, 2018):

$$\Delta T_{air,deum} = \frac{Q_{air,deum}}{m_{air,ads} \cdot C_{p,wetair}} \quad (1.2-c)$$

L'incremento di temperatura totale che avviene nel deumidificatore è dato dalla somma di (1.2-a) e (1.2-c):

$$\Delta T_{air,tot,d} = \Delta T_{air,deum} + \Delta T_{air,ads} \quad (1.2-d)$$

1.3

Il calcolo delle perdite di carico con il *metodo di Eulero* prevede il calcolo di due contributi: il primo è legato alle perdite di carico tra i tubi dello scambiatore e il secondo alle perdite di carico tra le alette

dello scambiatore. In particolare, per quanto riguarda il secondo contributo, si calcola un coefficiente di attrito che verrà utilizzato nella relazione per le perdite di carico distribuite.

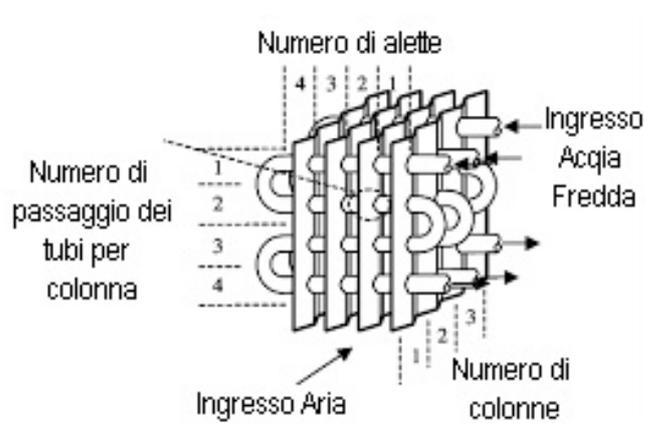


Figura 1.3.1: Geometria tipica di una batteria di raffreddamento (figura tratta da Taylor, 2004, con modifiche).

Note le dimensioni dello scambiatore, si è determinato il numero di ranghi (N_{rows}) della batteria utilizzando la seguente formula:

$$N_{rows} = Ceil\left(\frac{L_{batteria} + x_t}{d_{ext}}\right) \quad (1.3-a)$$

dove $L_{batteria}$ rappresenta la profondità della batteria, d_{ext} è il diametro esterno dei tubi dove passa il fluido refrigerante, mentre x_t è la distanza trasversale tra i tubi.

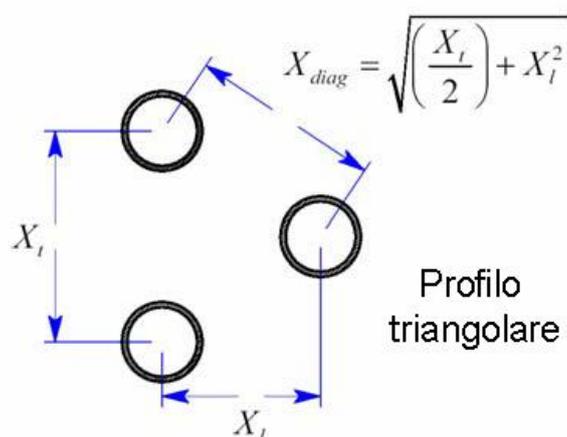


Figura 1.3.2: Profilo triangolare in uno scambiatore alettato (figura tratta da Taylor, 2004, con modifiche).

In particolare, nella batteria utilizzata il profilo è triangolare *equilatero*. Di conseguenza tutte le distanze presenti nella Figura 1.3.2 sono equivalenti.

Nota la geometria dello scambiatore, è possibile calcolare la sezione di passaggio *minima* frontale della batteria utilizzando la seguente espressione:

$$A_{min} = H_{batteria} \cdot b_{batteria} - Floor\left(\frac{b_{batteria}}{x_t}\right) \cdot d_{ext} \cdot b_{batteria} \quad (1.3-b)$$

dove $H_{batteria}$ è l'altezza della batteria mentre $b_{batteria}$ è la lunghezza. In pratica, la sezione minima è la sezione frontale privata degli ingombri dovuti ai tubi. Successivamente si è calcolato il parametro σ , pari al rapporto tra l'area minima di passaggio dello scambiatore e l'area di passaggio dell'aria:

$$\sigma = \frac{A_{min}}{A_{air}} \quad (1.3-c)$$

Si è quindi calcolato il numero di Reynolds riferito al diametro esterno dei tubi dove passa il refrigerante (Taylor, 2004):

$$Re_{D0} = \frac{d_{ext} \cdot v_{air} \cdot \frac{A_{air}}{A_{min}}}{\mu_{air}} \quad (1.3-d)$$

Nella relazione compaiono i valori di viscosità e velocità dell'aria, rispettivamente μ_{air} e v_{air} , più un coefficiente che è l'inverso di σ .

In particolare, il prodotto al numeratore dell'espressione (1.3-d), a meno del diametro esterno, rappresenta la portata di aria massima.

$$G_{air,max} = v_{air} \cdot \frac{A_{air}}{A_{min}} \quad (1.3-e)$$

Al fine di calcolare il numero di Eulero, come illustrato dalla tabella 1.3.1 è necessario determinare il coefficiente a . Tale coefficiente è il rapporto tra la distanza tra i tubi e il diametro esterno degli stessi:

$$a = \frac{x_t}{d_{ext}} \quad (1.3-f)$$

Tabella 1.3.1: Coefficienti per il calcolo del numero di Eulero per profili triangolari equilateri (tabella tratta da Taylor,2004, con modifiche).

Coefficienti del polinomio di Eulero

a	Reynolds Number	q_{est}	r_{est}	s_{est}	t_{est}	u_{est}
1.25	$3 < Re_{D0} < 10^3$	0.795	0.247×10^3	0.335×10^3	-0.155×10^4	0.241×10^4
	$10^3 < Re_{D0} < 2 \times 10^6$	0.245	0.339×10^4	-0.984×10^7	0.132×10^{11}	-0.599×10^{13}
1.5	$3 < Re_{D0} < 10^3$	0.683	0.111×10^3	-0.973×10^2	0.426×10^3	-0.574×10^3
	$10^3 < Re_{D0} < 2 \times 10^6$	0.203	0.248×10^4	-0.758×10^7	0.104×10^{11}	-0.482×10^{13}
2.0	$7 < Re_{D0} < 10^2$	0.713	0.448×10^2	-0.126×10^3	-0.582×10^3	0.000
	$10^2 < Re_{D0} < 10^4$	0.343	0.303×10^3	-0.717×10^5	0.880×10^7	-0.380×10^9
	$10^4 < Re_{D0} < 2 \times 10^6$	0.162	0.181×10^4	-0.792×10^8	-0.165×10^{13}	0.872×10^{16}
2.5	$10^2 < Re_{D0} < 5 \times 10^3$	0.330	0.989×10^2	-0.148×10^5	0.192×10^7	0.862×10^9
	$5 \times 10^3 < Re_{D0} < 2 \times 10^6$	0.119	0.848×10^4	-0.507×10^8	0.251×10^{12}	-0.463×10^{15}

Noti i coefficienti dalla Tabella 1.3.1 si è determinato il polinomio di Eulero mediante la seguente relazione (Taylor, 2004).

$$Eu = q_{cst} + \frac{r_{cst}}{Re_{D0}} + \frac{s_{cst}}{Re_{D0}^2} + \frac{t_{cst}}{Re_{D0}^3} + \frac{u_{cst}}{Re_{D0}^4} \quad (1.3-g)$$

Le perdite di carico lato tubi, ovvero il primo contributo previsto dal *metodo di Eulero*, sono state calcolate mediante l'utilizzo della seguente relazione (Taylor, 2004):

$$\Delta P_{batteria,tube} = \frac{Eu \cdot N_{rows} \cdot G_{air,max}^2}{2 \cdot \rho_{air,avg}} \quad (1.3-h)$$

Al fine di determinare le perdite di carico lato alette, ovvero il secondo contributo previsto dal *metodo di Eulero*, si è calcolato il seguente coefficiente di attrito (Chen, 2014):

$$f_{exp} = \frac{A_{air} \cdot \rho_{air,IN}}{A_{fin} \cdot \rho_{air,avg}} \left[\frac{2 \cdot \Delta P_{batteria,tube}}{G_{air,max}^2 \cdot \rho_{air,IN}} - (1 + \sigma^2) \left(\frac{\rho_{air,IN}}{\rho_{air,OUT}} - 1 \right) \right] \quad (1.3-i)$$

dove il parametro A_{fin} rappresenta l'area laterale delle alette private della sezione trasversale dei tubi. Inoltre, dalla relazione (1.3-i), è possibile notare che il coefficiente d'attrito lato alette dipende anche dalla caduta di pressione lato tubi.

Noto il coefficiente di attrito, si sono calcolate le perdite di carico mediante la seguente relazione (Bird, 1979):

$$\Delta P_{batteria,fin} = \rho_{air,avg} \cdot f_{exp} \cdot \frac{L_{batteria}}{D_{e,Heubscher}} \frac{v_{air}^2}{2} \quad (1.3-l)$$

dove $D_{e,Heubscher}$ rappresenta il diametro equivalente secondo *Huebscher* che per definizione si calcola come illustrato di seguito (Doninelli e Doninelli, 1993):

$$D_{e,Heubscher} = \left[1,3 \cdot \frac{(H_{batteria} \cdot b_{batteria})^{0,625}}{(H_{batteria} \cdot b_{batteria})^{0,250}} \right] \quad (1.3-m)$$

Per completezza, sono state considerate anche le perdite di carico localizzate dovute agli effetti di imbocco/sbocco nella batteria di raffreddamento. Tali perdite di carico sono state calcolate con il metodo dei coefficienti dissipativi (Bird, 1979):

$$\Delta P_{batteria,loc} = \rho_{air,avg} \cdot \frac{v_{air}^2}{2} \cdot (e_{imbocco} + e_{sbocco}) \quad (1.3-n)$$

Le perdite di carico totali nella batteria di raffreddamento sono pari alla somma dei tre contributi precedentemente determinati.

$$\Delta P_{batteria,TOT} = \Delta P_{batteria,loc} + \Delta P_{batteria,fin} + \Delta P_{batteria,tube} \quad (1.3-o)$$

1.4

La relazione di *Ergun* per il calcolo le perdite di carico in un letto impaccato è la seguente:

$$\Delta P_{deum} = H_{mesh} \cdot \left[150 \frac{\mu_{air} \cdot v_{air}}{\varepsilon_{vuoto}^2 \cdot d_p^2} \cdot (1 - \varepsilon_{vuoto})^2 + 1,75 \cdot (1 - \varepsilon_{vuoto}) \frac{\rho_{air,avg} \cdot v_{air}^2}{\varepsilon_{vuoto}^2 \cdot d_p} \right] \quad (1.4-a)$$

dove ε_{vuoto} è il grado di vuoto del letto, d_p è il diametro medio particellare del letto e H_{mesh} è l'altezza del letto impaccato. Sulla base delle ricerche effettuate, il grado di vuoto del letto è stato assunto pari al 40%.

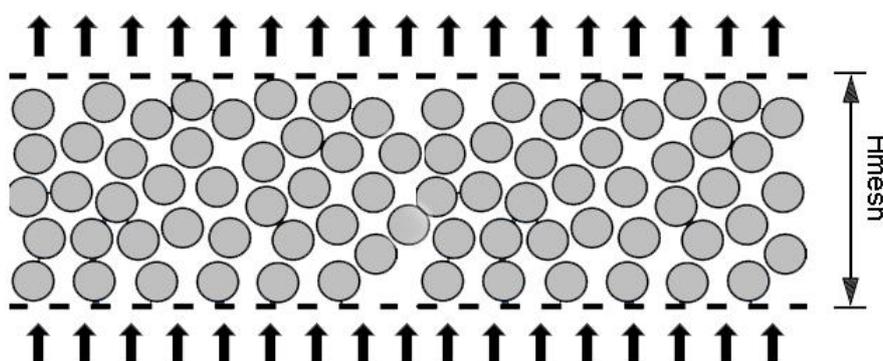


Figura 1.4.1: Geometria di un deumidificatore a letto impaccato.

La viscosità dell'aria è stata calcolata mediante la seguente relazione (*Perry, 2007*):

$$\mu_{air} = \frac{C1 \cdot T_{air}^{c2}}{1 + \frac{C3}{T_{air}}} \quad (1.4-b)$$

con C1, C2 e C3 costanti lette da tabella.

Alle perdite di pressione nel letto impaccato sono state aggiunte anche le perdite di carico localizzate dovute a fenomeni di imbocco/sbocco nel deumidificatore. La relazione utilizzata è analoga alla (1.3-n).

1.5

Le perdite di carico lungo la linea sono state ottenute come somma delle perdite localizzate e distribuite.

Per il calcolo delle perdite *localizzate* ($\Delta P_{linea,loc}$) è stata utilizzata la relazione (1.3-n). In particolare, come presentato nella descrizione dell'apparecchiatura nel primo capitolo, la quantità di aria che viene parzializzata, mediante una valvola, tra la camera di liofilizzazione e la camera esterna, dipende dalla velocità con cui si vuole lavorare nella camera interna.

Mediante misure sperimentali si è ottenuta una relazione che lega la velocità nella camera interna con la velocità uscente dalla soffiante:

$$v_{fan} = -0,0508 \cdot v_{air}^2 + 0,6326 \cdot v_{air} + 2,9383 \quad (1.5-a)$$

Nota la velocità nella camera interna è nota anche la velocità in uscita dalla soffiante: al fine di calcolare le perdite localizzate per gli affetti di imbocco e sbocco evidenziati in blu nella Figura 2.6, si è utilizzata una velocità pari alla differenza tra la v_{fan} e la v_{air} .

Per il calcolo delle perdite *distribuite* ($\Delta P_{linea,dist}$) è stata utilizzata una relazione analoga alla (1.3-l). In particolare, per stabilire la natura del flusso, si è calcolato il numero di Reynolds (*Bird, 1979*):

$$Re = \frac{D \cdot v_{air,avg} \cdot \rho_{air,avg}}{\mu_{air,avg}} \quad (1.5-b)$$

dove D rappresenta il diametro del tubo e della camera interna.

Mediante l'utilizzo di un'opportuna funzione logica, se il flusso è laminare ($Re \leq 2000$), il coefficiente di attrito è calcolato come (*Bird, 1979*):

$$f = \frac{Re}{64} \quad (1.5-c)$$

In caso di flusso turbolento, invece, si è utilizzata la relazione di *Altshul* modificata da *Tsal*, che tiene conto anche del campo di transizione sul diagramma di *Moody* (*Doninelli e Doninelli, 1993*).

$$f_{Tsal} = 0,11 \cdot \left[\frac{\epsilon}{D} + \frac{68}{Re} \right]^{0.25} \quad (1.5-d)$$

dove ϵ è la ugosità del tubo che, nel caso del liofilizzatore da laboratorio, è in acciaio commerciale.

In particolare, per ricavare f da f_{Tsal} si è utilizzata la seguente relazione (*Doninelli e Doninelli, 1993*):

$$\begin{cases} f = f_{Tsal} & f_{Tsal} \geq 0,018 \\ f = 0,85 \cdot f_{Tsal} + 0,0028 & f_{Tsal} < 0,018 \end{cases} \quad (1.5-e)$$

Le perdite di carico totali sono state calcolate nel seguente modo:

$$\Delta P_{linea,TOT} = \Delta P_{linea,dist} + \Delta P_{linea,loc} \quad (1.5-f)$$

Appendice 2 – Liofilizzatore industriale

In questa appendice sono riportate le relazioni utilizzate per il calcolo delle proprietà riguardanti esclusivamente il liofilizzatore industriale.

2.1

Il metodo ε -NTU è basato sul calcolo di due coefficienti: C_c e C_h . Tali coefficienti si riferiscono al lato caldo e lato freddo e vengono calcolati nel seguente modo (Sandrucci, 2014):

$$C_c = m_{et} \cdot C_{p,et} \quad (2.1-a)$$

$$C_h = m_w \cdot C_{p,wetair} \quad (2.1-b)$$

dove $m_{w,et}$ è la portata massica di acqua glicolata e $C_{c,et}$ rappresenta il suo calore specifico
Si calcola successivamente il numero NTU e dei coefficienti funzione di tale numero:

$$NTU = \frac{U_{globale} \cdot A}{C_{min}} \quad (2.1-c)$$

$$cn = NTU^{0,22} \quad (2.1-d)$$

$$cr = \frac{C_{min}}{C_{max}} \quad (2.1-e)$$

Si sceglie nella Tabella 2.1.1. la relazione adatta, in funzione della geometria dello scambiatore, al fine di determinare il coefficiente ε (Sandrucci, 2014).

Tabella 2.1.1: Coefficiente ε per diverse tipologie di scambiatore (tabella tratta da Sandrucci, 2014, con modifiche).

Flow Arrangement	Relation
Concentric tube	
Parallel flow	$\varepsilon = \frac{1 - \exp[-NTU(1 + C_r)]}{1 + C_r}$
Counterflow	$\varepsilon = \frac{1 - \exp[-NTU(1 - C_r)]}{1 - C_r \exp[-NTU(1 - C_r)]} \quad (C_r < 1)$
	$\varepsilon = \frac{NTU}{1 + NTU} \quad (C_r = 1)$
Shell and tube	
One shell pass (2, 4, ... tube passes)	$\varepsilon_1 = 2 \left\{ 1 + C_r + (1 + C_r^2)^{1/2} \right. \\ \left. \times \frac{1 + \exp[-NTU(1 + C_r^2)^{1/2}]}{1 - \exp[-NTU(1 + C_r^2)^{1/2}]} \right\}^{-1}$
n Shell passes (2n, 4n, ... tube passes)	$\varepsilon = \left[\left(\frac{1 - \varepsilon_1 C_r}{1 - \varepsilon_1} \right)^n - 1 \right] \left[\left(\frac{1 - \varepsilon_1 C_r}{1 - \varepsilon_1} \right)^n - C_r \right]^{-1}$
Cross flow (single pass)	
Both fluids unmixed	$\varepsilon = 1 - \exp \left[\left(\frac{1}{C_r} \right) (NTU)^{0,22} \{ \exp[-C_r(NTU)^{0,78}] - 1 \} \right]$
C_{max} (mixed), C_{min} (unmixed)	$\varepsilon = \left(\frac{1}{C_r} \right) (1 - \exp \{ -C_r [1 - \exp(-NTU)] \})$
C_{min} (mixed), C_{max} (unmixed)	$\varepsilon = 1 - \exp(-C_r^{-1} [1 - \exp[-C_r(NTU)]])$
All exchangers ($C_r = 0$)	$\varepsilon = 1 - \exp(-NTU)$

Noto ε , è stata calcolata la quantità di calore Q_{NTU} :

$$Q_{NTU} = \varepsilon \cdot C_{min} \cdot (T_{air,IN} - T_{et,IN}) \quad (2.1-f)$$

Infine, è possibile calcolare le temperature in uscita dalla batteria:

$$T_{et,out} = T_{et,IN} + \frac{Q_{NTU}}{C_c} \quad (2.1-g)$$

$$T_{air,out} = T_{air,IN} - \frac{Q_{NTU}}{C_h} \quad (2.1-h)$$

2.2

È stata utilizzata la relazione di *Magnus-Tetens* al fine di stabilire la temperatura di rugiada dell'aria (*Foust et al., 1967*):

$$T_{rugiada} = 237,7 \cdot \frac{17,27 \cdot \frac{T_{air,IN}}{T_{air,IN} + 237,7} + \log(U_{rel})}{17,27 - 17,27 \cdot \frac{T_{air,IN}}{T_{air,IN} + 237,7} + \log(U_{rel})} \quad (2.2-a)$$

nella relazione (2.2-a) compare l'umidità relativa U_{rel} , ch'è stata calcolata utilizzando le seguenti relazioni (*Foust et al., 1967*):

$$P_{sat} = e^{(22,376 \cdot \frac{T_{air}}{T_{air} + 271,68} + 6,4146)} \quad (2.2-b)$$

$$U_{rel} = 237,7 \cdot \frac{P \cdot U}{P_{sat}(U_{rel} + 0,62198)} \quad (2.2-c)$$

dove P è la pressione dell'aria e P_{sat} è pressione di saturazione.

Nota la $T_{rugiada}$ è possibile fare un confronto con la temperatura media della superficie della batteria (T_B) e stabilire, mediante l'utilizzo il fattore di bypass, la quantità di acqua che condensa (*Aermec, 2018*):

$$T_B = \frac{T_{et,OUT} - T_{et,IN}}{2} \quad (2.2-e)$$

$$m_{w,air,TOT} = m_{air} \cdot U \quad (2.2-f)$$

dove $m_{w,air,TOT}$ è la portata massica di acqua presente nell'ara.

$$m_{w,air,condensa} = m_{w,air,TOT} \cdot (1 - F_{bp}) \quad (2.2-g)$$

Nota la quantità di acqua che condensa, è possibile calcolare la nuova umidità specifica facendo il rapporto tra i kg acqua restante e i kg di aria secca:

$$U = \frac{m_{w,air,TOT} - m_{w,air,codensa}}{m_{air} - m_{w,air,TOT}} \quad (2.2-h)$$

2.3

Le perdite di carico nella camera di liofilizzazione sono somma di vari effetti. Il primo effetto è legato al cambiamento di area trasversale a causa degli ingombri presenti, come ad esempio i ripiani e le componenti meccaniche. Riferendoci alla Figura 2.9:

1. Effetto di *imbocco* passando dall'area A_1 all'area A_2 ($\Delta P_{chamber,imbocco}$);
2. Effetto di *sbocco* passando dall'area A_2 all'area A_1 ($\Delta P_{chamber,sbocco}$);

Tali perdite sono state calcolate mediante la formula (1.3-n). Il calcolo del coefficiente dissipativo e , che è funzione del rapporto tra le aree r_{aree} , è illustrato nel seguito (Fissore, 2018).

Nel caso dell'effetto di *imbocco*:

$$r_{aree} = \frac{A_2}{A_1} \quad (2.3-a)$$

$$e_{imbocco} = -0,3214 \cdot r_{aree}^2 - 0,1029 \cdot r_{aree} + 0,3443 \quad (2.3-b)$$

Nel caso dell'effetto di *sbocco*:

$$e_{sbocco} = 0,0673 \cdot r_{aree}^{-3,307} \quad (2.3-c)$$

Le relazioni (2.3-b) e (2.3-c) sono state ottenute mediante interpolazione polinomiale e con legge di potenza dei dati presenti nelle seguenti Tabelle 2.3.1 e 2.3.2 (Fissore, 2018).

Tabella 2.3.1: Coefficiente dissipativo per diversi valori di rapporto tra le aree nell'effetto di imbocco (figura tratta da Fissore, 2018, con modifiche).

r_{aree}	0	0.2	0.4	0.6	0.8
$e_{imbocco}$	0.34	0.32	0.25	0.16	0.06

Tabella 2.3.2: Coefficiente dissipativo per diversi valori di rapporto tra le aree nell'effetto di sbocco (figura tratta da Fissore, 2018, con modifiche).

$1/r_{aree}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
e_{sbocco}	81	16	5	2.25	1	0.45	0.18	0.06

Sono state considerate delle perdite di carico associate all'effetto di turbolenza provocato dalla discontinuità del prodotto presente sul ripiano. Essendo, però, la distanza tra le fette del prodotto

molto piccola poiché le stesse sono praticamente adiacenti, l'effetto d'ingombro è attenuato dai profili di velocità dell'aria che non ristabiliscono la configurazione originaria (Fissore, 2018). Per completezza, sono state calcolate le perdite associate a questo fenomeno ($\Delta P_{chamber,turbolenza}$). Si è calcolato un coefficiente $C_{vassoio}$ che dipende dalla geometria del ripiano:

$$C_{vassoio} = \frac{S_{vassoio}}{H} \cdot n_{vassoi} \quad (2.3-d)$$

dove $S_{vassoio}$ rappresenta lo spessore del ripiano e n_{vassoi} è il numero di ripiani necessari per ospitare la quantità di prodotto. Il coefficiente dissipativo è calcolato nel modo seguente:

$$e_{turbolenza} = 4,033 \cdot C_{vassoio}^2 - 0,345 \cdot C_{vassoio} + 0,0642 \quad (2.3-e)$$

Le perdite di carico si calcolano come prodotto della relazione (1.3-n) per il numero totale di ripiani:

$$\Delta P_{chamber,turbolenza} = \left(\rho_{air,avg} \cdot \frac{v_{air}^2}{2} \cdot e_{turbolenza} \right) \cdot n_{vassoi} \quad (2.3-f)$$

La relazione (2.3-e) è stata ottenuta mediante interpolazione polinomiale dei dati presenti nella seguente Tabella 2.3.3.

Tabella 2.3.3: Coefficiente dissipativo per diversi valori del fattore geometrico del vassoio nell'effetto causato dalla turbolenza (figura tratta da Fissore, 2018, con modifiche).

$C_{vassoio}$	0.1	0.25	0.5
$e_{turbolenza}$	0.07	0.23	0.9

Infine, sono state calcolate le perdite di carico localizzate e distribuite associate ai seguenti fenomeni:

- Effetto di *imbocco* passando dall'area A_1 all'area A_0 ($\Delta P_{chamber,A1A0}$);
- Effetto di *sbocco* passando dall'area A_0 all'area A_1 ($\Delta P_{chamber,A0A1}$);
- Perdite distribuite legate alla rugosità dell'acciaio della camera e dei ripiani ($\Delta P_{chamber,dist}$);

I primi due si calcolano mediante l'utilizzo della equazione (1.3-n), mentre l'ultimo viene calcolato utilizzando la equazione (1.3-l), seguendo la procedura illustrata nella sottosezione 1.5 per il calcolo del *friction factor*.

Riassumendo, le perdite di carico totali nella camera di liofilizzazione sono date dalle equazioni seguenti:

$$\Delta P_{chamber,loc,TOT} = \Delta P_{chamber,turbolenza} + \Delta P_{chamber,imbocco} + \Delta P_{chamber,sbocco} + \Delta P_{chamber,A1A0} + \Delta P_{chamber,A0A1} \quad (2.3-g)$$

$$\Delta P_{chamber,TOT} = \Delta P_{chamber,dist} + \Delta P_{chamber,loc,TOT} \quad (2.3-h)$$

Appendice 3 – *Life cycle assessment (LCA)*

In questa appendice sono riportati alcuni dettagli dello studio di LCA effettuato sui due processi analizzati. A differenza delle altre appendici, qui non vengono menzionati i modelli utilizzati poiché sono stati ampiamente discussi nel capitolo due, bensì, al fine di un più completo studio del ciclo di vita, vengono riportati i risultati ottenuti nella fase di *normalizzazione e ponderazione*.

3.1

Con riferimento agli schemi presenti nel capitolo 2 sottoparagrafo 2.3.4 riguardanti l'analisi dell'inventario (LCI) nel caso di *liofilizzazione atmosferica di melanzane in presenza di ultrasuoni*, vengono riportati di seguito i valori dei flussi in ingresso e in uscita per ogni blocco (*dati primari*).

Tabella 3.1.1: Inventario della camera di liofilizzazione.

Camera di Liofilizzazione		
INPUT		
Nome della corrente	Unità di misura	Valore
AIR (IN)	kg/kg prodotto secco	5,22E+03
ENERGY	kWh/kg prodotto secco	17,6
OUTPUT		
Nome della corrente	Unità di misura	Valore
AIR (OUT)	kg/kg prodotto secco	5,22E+03
WATER (PRODUCT)	m3/kg prodotto secco	9,43E-03

Tabella 3.1.3: Inventario della batteria di raffreddamento.

Batteria di raffreddamento		
INPUT		
Nome della corrente	Unità di misura	Valore
AIR (IN)	kg/kg prodotto secco	5,22E+03
WATER (IN)	m3/kg prodotto secco	9,43E-03
MEG	kg/kg prodotto secco	8,2
R-404	kg/kg prodotto secco	8,28
ENERGY	kWh/kg prodotto secco	4,59
OUTPUT		
Nome della corrente	Unità di misura	Valore
AIR (OUT)	kg/kg prodotto secco	5,22E+03
WATER (OUT)	m3/kg prodotto secco	9,36E-03

Tabella 3.1.4: Inventario del deumidificatore.

Deumidificatore		
INPUT		
<i>Nome della corrente</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Valore</i>
AIR (IN)	kg/kg prodotto secco	5,22E+03
WATER (IN)	m3/kg prodotto secco	9,36E-03
REGENERATION AIR	kg/kg prodotto secco	1,06E+03
ENERGY	kWh/kg prodotto secco	30,8
OUTPUT		
<i>Nome della corrente</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Valore</i>
AIR (OUT)	kg/kg prodotto secco	5,22E+03
WATER (OUT)	m3/kg prodotto secco	9,36E-03
EXHAUST AIR	kg/kg prodotto secco	1,06E+03

Tabella 3.1.5: Inventario del compressore.

Compressore		
INPUT		
<i>Nome della corrente</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Valore</i>
AIR (IN)	kg/kg prodotto secco	5,22E+03
ENERGY	kWh/kg prodotto secco	1,93
OUTPUT		
<i>Nome della corrente</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Valore</i>
AIR (OUT)	kg/kg prodotto secco	5,22E+03

Tabella 3.1.6: Inventario della batteria di riscaldamento.

Batteria di riscaldamento		
INPUT		
<i>Nome della corrente</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Valore</i>
AIR (IN)	kg/kg prodotto secco	5,22E+03
RIVER WATER (IN)	kg/kg prodotto secco	1,93E+04
ENERGY	kWh/kg prodotto secco	8,01
OUTPUT		
<i>Nome della corrente</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Valore</i>
AIR (OUT)	kg/kg prodotto secco	5,22E+03
RIVER WATER (OUT)	kg/kg prodotto secco	1,93E+04

Ringraziamenti

Giunto al termine di questo percorso universitario vorrei ringraziare tutti coloro che hanno reso possibile la realizzazione di questo giorno.

Desidero ringraziare innanzitutto i miei genitori per avermi consentito di intraprendere e portare al termine gli studi universitari. Per il vostro sostegno, per i preziosi consigli e soprattutto per aver creduto in me, sempre. Questo traguardo lo dedico a voi.

Un ringraziamento di cuore va a Sara per così tanti motivi che sarebbe difficile elencarli tutti. Questo traguardo è anche merito tuo, per avermi sempre aiutato, supportato e a tratti sopportato. Hai portato gioia ma soprattutto serenità nella mia vita. Sei la mia forza.

Un enorme ringraziamento va alla mia famiglia. Alle mie zie, Mena e Marcella, siete state molto più di semplici famigliari: amiche fidate sulla quale fare sempre affidamento, questo è un ringraziamento che va oltre questo enorme traguardo. Ai miei nonni, che sono stati come dei genitori, ci vorrebbe una pagina intera dedicata solo a voi. E a tutti gli altri, che in un modo o nell'altro mi avete sempre fatto sentire una persona speciale.

Ringrazio Te che mi ha sempre aiutato, in ogni momento, in ogni occasione. Parte del mio successo è senza dubbio merito tuo, chiunque tu sia, e ovunque tu risieda.

Ringrazio il professore Davide Fissore, per l'enorme disponibilità, l'attenzione e la grande professionalità dimostratami.

Ringrazio i miei amici, Greta, Gianni, Dario, Aldo, Valeria, Cristina e Pasquale. Con voi ho trascorso probabilmente i momenti più belli di questa intensa esperienza, che resteranno senza dubbio tra i momenti più belli della mia vita.

Ringrazio i miei "amici di sempre", la mia seconda famiglia, Gino e Simona. Siete e sarete sempre parte della mia vita perché con voi ho tutto condiviso e vissuto intensamente. Nonostante le nostre vite abbiano preso strade differenti, so di poter sempre contare su di voi.

Un ringraziamento dovuto va ad Ugo e Alessandro, amici di adolescenza, di esperienze passate, di infinite gioie e soprattutto di grandi sconfitte. Sconfitte che mi hanno aiutato ad essere ciò che sono. Vi porto sempre con me.

Gli amici di avventura Valenciana, Erica, Peppino, Arianna, Cecilia, Simona, Claudia, Antonietta e Timothy. Con voi ho vissuto l'esperienza più intensa e divertente della mia vita. Non dimenticherò mai i bellissimi momenti passati insieme.

Ed infine ringrazio ancora tutti gli amici che mi sono stati vicino nel corso degli anni.

