



- **Presentazione: al 101° Congresso Nazionale SIF**
- **Autore: Enzo Bonacci (Latina, LT)**
- **E-mail: enzo.bonacci@liceograssilatina.org**
- **Luogo: Aula 6 – Edificio Fermi “La Sapienza” di Roma**
- **Data: lunedì 21 settembre 2015**
- **Sezione 6: Fisica Applicata – Atticon8991 VI-C-11**
- **Presidenti: Prof. G.C. Righini – Prof. C. Andreani**

Introduzione al talk

Sunto

- Analizziamo l'influenza della geometria del recipiente nella cristallizzazione del CAM (acido citrico monoidrato), cioè il ruolo svolto dai contenitori nel processo in discontinuo (batch) in virtù dei loro fondi differentemente sagomati.
- Lo spunto è offerto da uno studio sperimentale realizzato nei laboratori del Dipartimento d'Ingegneria Chimica all'Università di Roma “La Sapienza”, sotto la supervisione della Prof.ssa Barbara Mazzarotta, negli anni '90.

**Influenza di
vari fattori sulla
cristallizzazione**

**Geometria del
recipiente**

**Esperimenti con
cristallizzatori di
forma diversa**

**Fondo emisferico
migliore di quello
conico, a sua volta
migliore del piano**

Cos'è il CAM?

- Nel 1784 Karl W. Scheele estrasse l'*acido ossitricarboallilico* dal succo di limone (onde la denominazione *citrico*) e identificò in $C_6H_8O_7$ la formula bruta della nuova sostanza organica acida dai cristalli grandi, trasparenti e romboidali.
- Nel 1838 avvenne la determinazione esatta della formula di struttura da parte del Liebig.
- Nel 1937 il CAM fu identificato quale intermedio chiave nel ciclo degli acidi tricarbossilici di Krebs, la teoria mirante a spiegare la respirazione degli organismi aerobi.
- Questo ossiacido organico tribasico è estraibile da altri frutti dal caratteristico sapore acidulo, quali: arance, uva spina, ciliege, ribes ecc... In sede di commercializzazione si parla di acido *naturale*, per attestarne l'origine e distinguerlo da quello prodotto, in quantità notevolmente superiore, col processo biologico della fermentazione microbica degli idrati di carbonio (saccarosio) mediante l'azione fungina dell'*Aspergillus Niger*.

La cristallizzazione batch del CAM

- Negli anni '90, a “La Sapienza” di Roma fu studiata la cristallizzazione discontinua dell'acido citrico monoidrato in apparecchi dalla diversa geometria, funzionanti per raffreddamento, verificando gli effetti delle variabili operative.
- A tal fine furono eseguite una ventina di prove sperimentali, di cui quindici utili, i cui risultati portarono all'individuazione delle condizioni operative in grado d'assicurare un *buon prodotto*, cioè cristalli di grandi dimensioni e dalla distribuzione granulometrica omogenea (senza dispersioni).
- Tali condizioni si possono riassumere come segue: velocità di agitazione appena superiore al valore minimo per la sospensione del solido dal fondo; cristalli di semina di dimensioni pari al 10% circa di quelle finali desiderate; temperatura di semina prossima a quella di nucleazione spontanea; recipiente dotato di fondo emisferico, piuttosto che a fondo conico o piano.

Modalità di esecuzione dei test

- **MESSA IN POSA DELLE APPARECCHIATURE.**
- **PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE:** soluzione acquosa di acido citrico del volume di 8 litri, satura ad una temperatura di 25°C; in termini ponderali, ogni prova richiede 3.39 kg di acqua e 7.09 kg di acido citrico.
- **SOLUBILIZZAZIONE PER RISCALDAMENTO.**
- **CRISTALLIZZAZIONE PER RAFFREDDAMENTO:** per raggiungere una soprassaturazione tale da ottenere un precipitato consistente e tempi di induzione brevi è meglio operare per raffreddamento, poiché la solubilità dell'acido citrico in acqua aumenta sensibilmente con la temperatura; per avere la precipitazione desiderata, si deve scendere dalla temperatura di 30°C ad una temperatura finale compresa tra 19°C e 20°C (cioè 5–6°C inferiore alla temperatura di saturazione).
- **SEPARAZIONE PER FILTRAZIONE SOTTO VUOTO.**
- **ESSICCAZIONE PER ESPOSIZIONE ALL'ARIA.**
- **CLASSIFICAZIONE DEL PRODOTTO.**
- **ANALISI AL MICROSCOPIO OTTICO.**
- **FOTOGRAFIE DI ALCUNI CAMPIONI.**

Inventario

Apparecchiature principali

- *1 fusto (50 kg) di acido citrico semolato*
- *1 distillatore di acqua*
- *1 intelaiatura di sostegno*
- *1 cristallizzatore a fondo piano*
- *1 cristallizzatore a fondo tondo*
- *1 cristallizzatore a fondo conico*
- *1 criotermostato programmabile*
- *1 agitatore da 0 a 2000 rpm*
- *1 girante ad elica marina tripala*
- *1 imbuto da filtrazione*
- *2 beaker da 1 litro, tarati*
- *1 pompa (& tubo) da vuoto*
- *1 pila di setacci (serie astm)*
- *1 scuotitore di setacci*
- *2 bilance elettroniche di precisione*
- *1 imbuto per solidi*
- *1 microscopio ottico*
- *1 cronometro professionale*
- *2 vassoi anti-igroscopici in ceramica*
- *2 beute da vuoto*
- *2 confezioni di carta da filtro*

Inventario

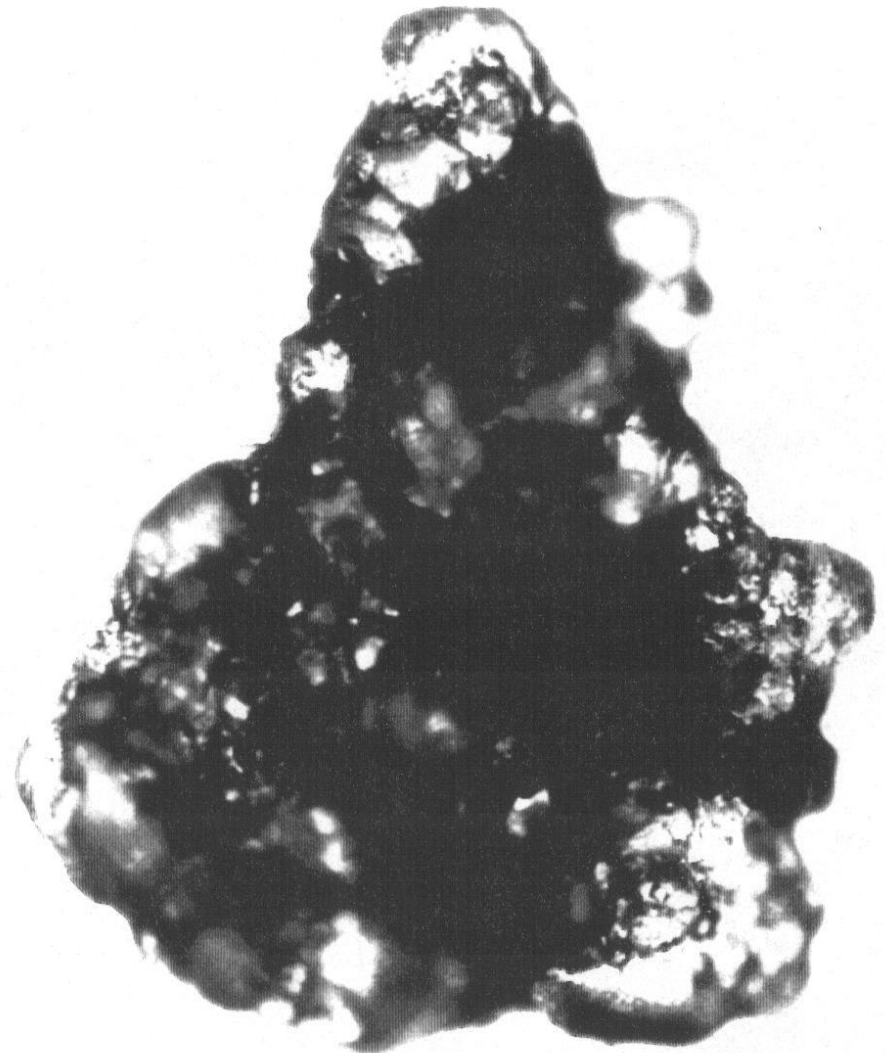
Apparecchiature ausiliarie

- *4 contenitori da 10 litri*
- *2 m² di carta impermeabile*
- *1 tavolino regolabile in metallo*
- *1 base concava di plastica*
- *2 pinze di mohr*
- *1 cilindro in perspex*
- *1 catena di serraggio*
- *1 anello serrabile*
- *1 lampadina posizionabile*
- *3 fascette metalliche*
- *10 beute da 100, 250, 500 e 1000 ml*
- *2 recipienti da 5 litri, in vetro*
- *2 palette raschia-fondo*
- *1 album di fogli lisci A3*
- *1 pennello a pelo morbido*
- *1 compressore di aria*
- *2 misurini tarati*
- *2 cucchiaini dosatori*
- *1 cassetta degli attrezzi*
- *1 maschera anti-polvere*
- *1 confezione di guanti usa e getta*
- *1 litro di olio lubrificante*

Fotografie dei cristalli

Migliore: classe 150-180 μm

Peggiora: classe 1.18-1.4 mm

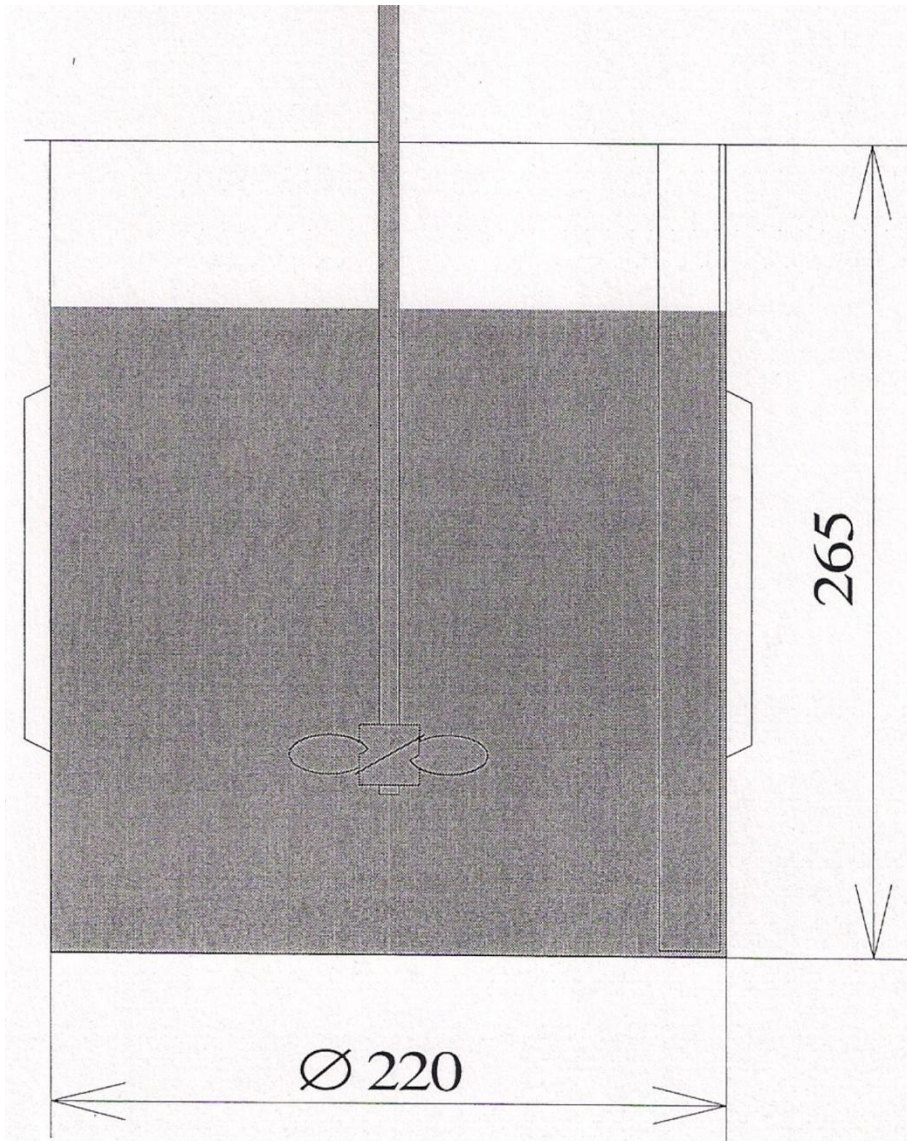


Confronto tra le tre geometrie

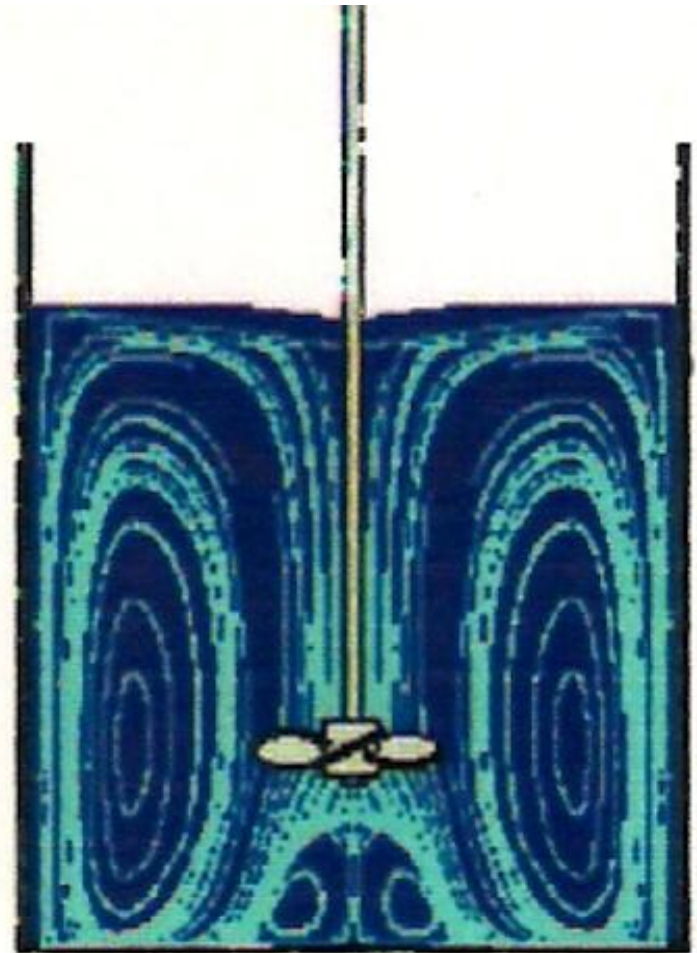
Caratteristiche geometriche dei cristallizzatori:	PIANO	TONDO	CONICO
<i>CAPACITÀ VOLUMETRICA (litri):</i>	10.1	9.9	9.8
<i>ALTEZZA TOTALE DEL RECIPIENTE (millimetri):</i>	265	350	325
<i>ALTEZZA DELLA PARTE CILINDRICA (mm):</i>	265	255	205
<i>ALTEZZA DEL FONDO (mm):</i>	0	95	120
<i>DIAMETRO ESTERNO DEL RECIPIENTE (mm):</i>	230	214	230
<i>DIAMETRO INTERNO DEL RECIPIENTE (mm):</i>	220	204	220
<i>SPESSORE DEL RECIPIENTE (mm):</i>	5	5	5
<i>ALTEZZA DELLA CAMICIA (mm):</i>	120	120	120
<i>SPESSORE DELLA CAMICIA (mm):</i>	5	5	5
<i>LUCE TRA RECIPIENTE E CAMICIA (mm):</i>	15	15	15
<i>DIAMETRO ESTERNO DELLA CAMICIA (mm):</i>	270	254	270
<i>DIAMETRO INTERNO DELLA CAMICIA (mm):</i>	260	244	260
<i>DISTANZA TRA ORLO SUPERIORE E CAMICIA (mm):</i>	80	100	50
<i>DISTANZA TRA CAMICIA E FONDO (mm):</i>	65	35	35
<i>ALTEZZA DEI DIAFRAMMI (mm):</i>	260	250	200
<i>LARGHEZZA DEI DIAFRAMMI (mm):</i>	20	20	20
<i>SPESSORE DEI DIAFRAMMI (mm):</i>	5	5	5
<i>DISTANZA TRA DIAFRAMMI E RECIPIENTE (mm):</i>	2	2	2

Il cristallizzatore a fondo piano

Il fondo da evitare

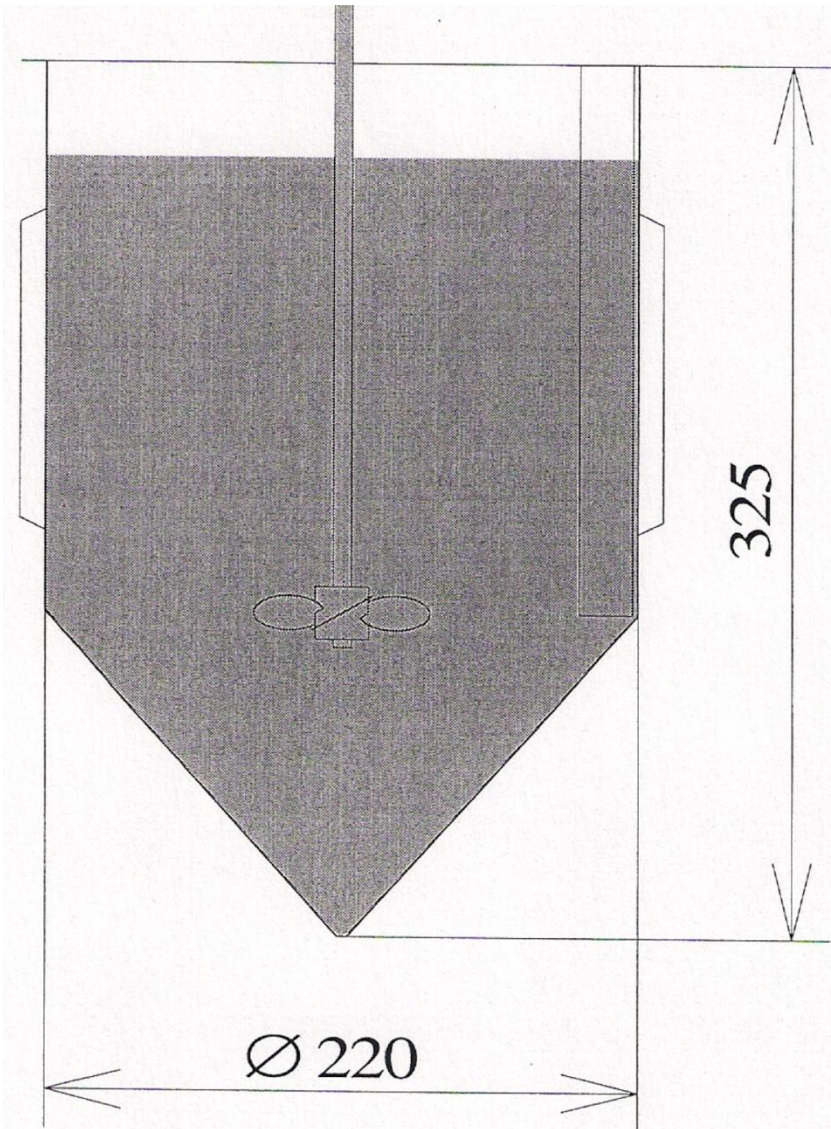


Un flusso inefficace



Il cristallizzatore a fondo conico

Un fondo possibile

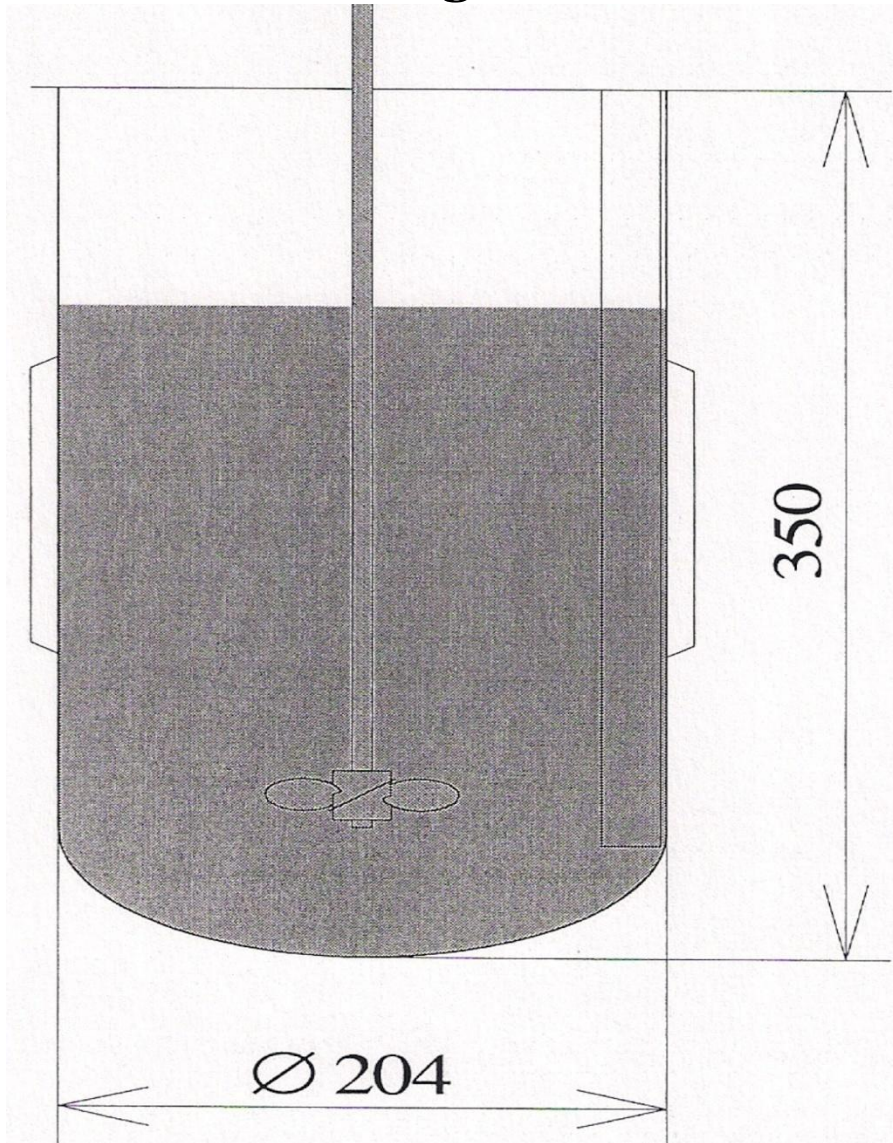


Un flusso accettabile

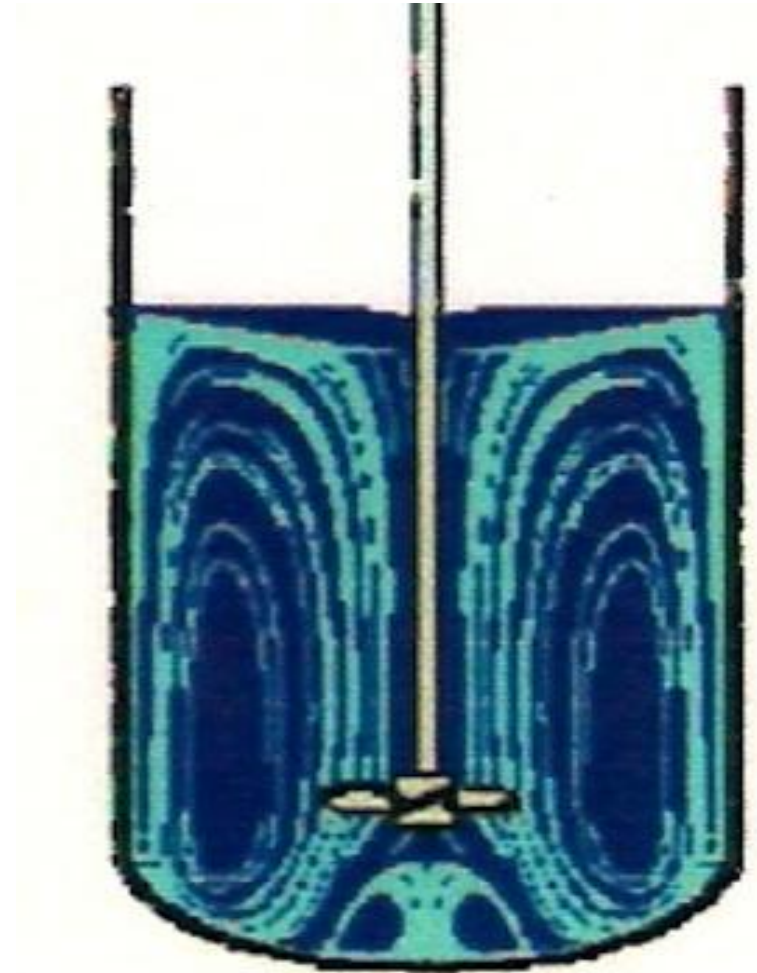


Il cristallizzatore a fondo tondo

Il fondo migliore



Il flusso ottimale



I due fondi più convenienti

Il fondo migliore (tondo)



Il secondo fondo (conico)



I due recipienti più efficaci

Recipiente a fondo tondo



Recipiente a fondo conico



Un coperchio (con baffles) per due

Recipiente a fondo tondo

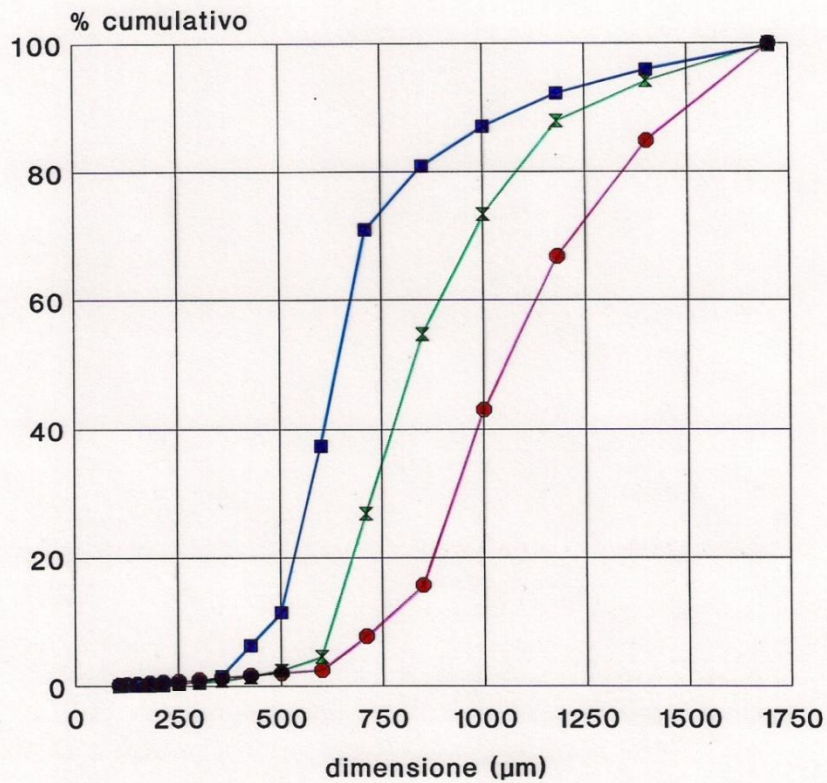
Recipiente a fondo conico



Confronto tra i test

Confronto tra i tre recipienti

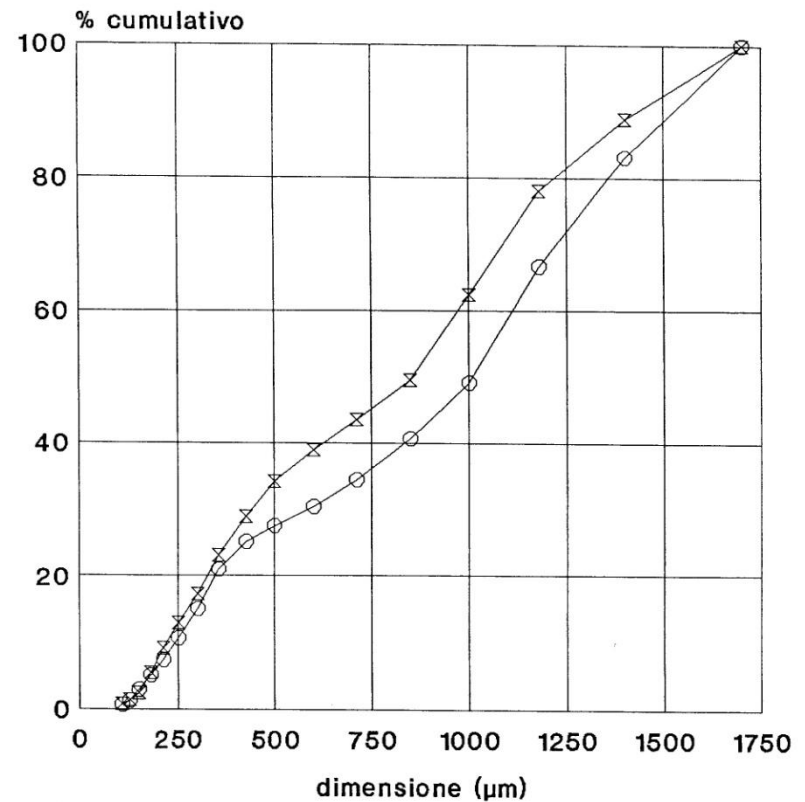
VARIAZIONE DEL TIPO DI GEOMETRIA
sem.leggera, $T_s=22^\circ\text{C}$, bassa agitazione



● PROVA 8 (F.tondo) ▲ PROVA 12 (F.conico)
■ PROVA 14 (F.piano)

I due recipienti migliori

VARIAZIONE DEL TIPO DI GEOMETRIA
sem.pesante, $T_s=22^\circ\text{C}$, bassa agitazione



⊗ PROVA 9 (F.conico) ○ PROVA 13 (F.tondo)

Le evidenze sperimentali

- La geometria del recipiente ha una marcata influenza nei due casi estremi del *fondo piano* (in negativo, con la curva ingobbata all'indietro) e del *fondo tondo* (in positivo, con un diagramma spanciato in avanti).
- Entrambi esercitano un'influenza decisa (riscontrabile nei grafici) su tutte le prove, interferendo parzialmente con gli altri parametri.
- Il recipiente a *fondo conico*, in posizione intermedia, è anche quello che lascia un'impronta minore sulle prove, le quali sono più facilmente influenzabili dagli altri fattori.
- Per inciso, la scelta di legare tendenzialmente la semina pesante al fondo conico (e quella leggera al recipiente bombato) si giustifica nell'ottica del disaccoppiamento dei fattori ad influenza maggiore, con diagrammi comparati molto sgranati, ove ogni curva risulta identificabile.

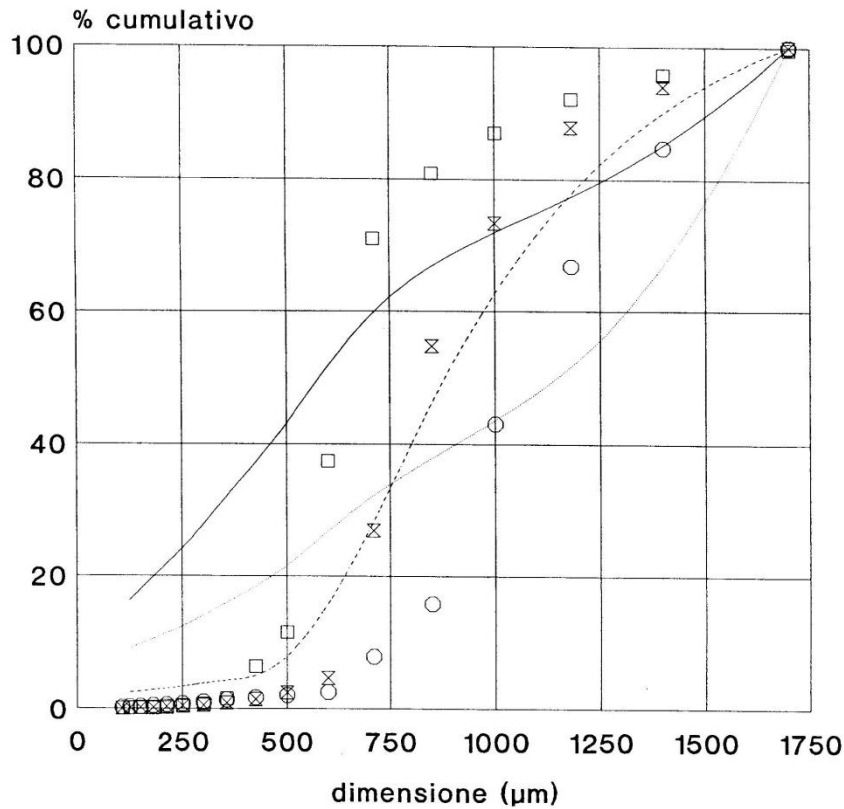
Il programma di simulazione in QBasic

- Il programma in QuickBASIC del 1997-98 riadattò, al sistema in esame, una simulazione matematica sviluppata per la cristallizzazione discontinua del solfato di potassio.
- Furono variate le *routine* relative all'agglomerazione ed alla nucleazione secondaria per collisione; infatti, l'analisi al microscopio di varie frazioni del CAM prodotto mise in evidenza la considerevole spinta agglomerativa.
- Le previsioni del nuovo modello matematico furono in discreto accordo con i dati sperimentali e fu possibile simulare gli effetti dei vari parametri operativi, nonché l'influenza della geometria e del profilo di raffreddamento.
- I risultati ottenuti aggiunsero informazioni utili sia riguardo al comportamento del CAM durante la cristallizzazione (mettendone in luce la forte tendenza all'agglomerazione) sia sulla cristallizzazione per raffreddamento e, in particolare, sull'effetto della geometria del recipiente.

Confronto tra simulazioni e dati reali

Confronto tra i tre recipienti

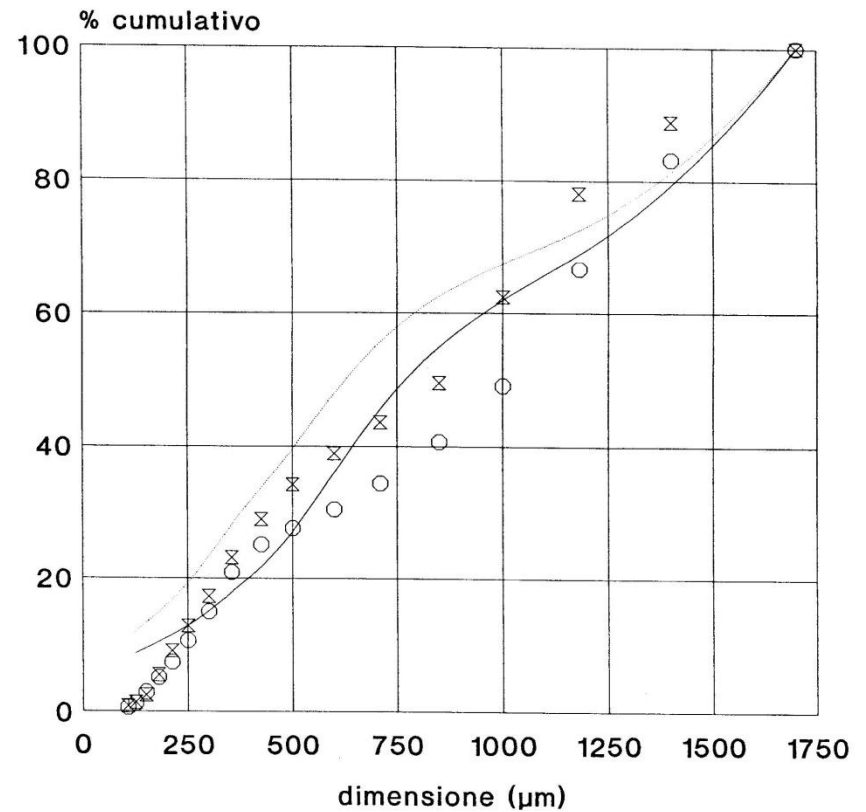
VARIAZIONE DEL TIPO DI GEOMETRIA
sem.leggera, $T_s=22^{\circ}\text{C}$, bassa agitazione



○ PROVA 8 × PROVA 12 □ PROVA 14
- - - F.tondo - - - F.conico — F.piano

I due recipienti migliori

VARIAZIONE DEL TIPO DI GEOMETRIA
sem.pesante, $T_s=22^{\circ}\text{C}$, bassa agitazione



× PROVA 9 ○ PROVA 13
- - - F.conico — F.bombato

Conclusioni: influenza della geometria

- Tutt'altro che equipollenti nell'ospitare il processo, i tre recipienti svolgono un ruolo attivo nel condizionare l'andamento della cristallizzazione.
- La graduatoria di efficienza vede il recipiente a *fondo tondo* al primo posto, come qualità del prodotto cristallino raccolto, seguito da quello a *fondo conico* e, per ultimo, quello a *fondo piano*.
- Abbiamo trovato una conferma alla regola generale, già nota nella pratica industriale, di non utilizzare il fondo piano.
- L'obiezione che il risultato migliore per il recipiente a fondo tondo non sia dovuto alla geometria bensì al differente profilo termico indotto dalla camicia di raffreddamento è respinta dalla verifica sull'efficienza dello scambio termico che è maggiore per il recipiente a fondo conico, seguito da quello tondo e per ultimo il piano.

Conclusioni: interpretazione dell'effetto

- L'effetto geometrico è legato a complesse considerazioni fluidodinamiche riassumibili, in linea del tutto generale, così: mentre il *fondo piano* spezza le linee di flusso che la girante tende ad imprimere all'interno del recipiente, le due geometrie non lineari tendono ad assecondarle.
- Il *fondo* migliore risulta il *tondo* perché le linee di flusso sono costantemente tangenti alla sua superficie interna, mentre il *fondo conico* conserva una connotazione di linearità che lo rende spigoloso (secante) verso le direttrici del moto della soluzione e della sospensione.
- Corroborano queste considerazioni i tre grafici di simulazione *Visimix*, programma degli anni '90, ove sono evidenziate le linee di flusso dei vortici che s'instaurano a regime all'interno delle tre diverse geometrie.

Bibliografia

- **Bravi M., Mazzarotta B.**, “Primary nucleation of citric acid monohydrate: influence of selected impurities,” *Chem. Eng. Journal* 70(3), 1998, pp. 197-202.
- **Bravi M., Mazzarotta B.**, “Size dependency of citric acid monohydrate growth kinetics,” *Chem. Eng. Journal* 70(3), 1998, pp. 203-207.
- **Bonacci E.**, “Experimental survey on the batch crystallization of CAM,” Bologna, 96° Congresso SIF (2010), Atticon5594 Va-C-2.
- **Bonacci E.**, “Studio sperimentale sulla cristallizzazione in discontinuo dell'acido citrico monoidrato,” *Proceedings IYC2011 – Atti dell'Anno Internazionale della Chimica* (2011).
- **Bonacci E.**, “Studio sperimentale sulla cristallizzazione dell'acido citrico,” collana *Diritto di Stampa* n. 40, Aracne Editrice, Roma, 2013, codice ISBN 9788854857674.

Bibliografia

- **Bonacci E.**, “A Pioneering Experimental Study on the Batch Crystallization of the Citric Acid Monohydrate,” *Journal of Chem. and Chem. Eng.* Vol.8 No.6(79) (2014), pp. 611-620.
- **Bonacci E.**, “The Geometry Effect in a Pioneering Experimental Study on the Batch Crystallization of the CAM,” *Journal of Chem. and Chem. Eng.* Vol.8 No.7(79) (2014), pp. 727-735.
- **Bonacci E.**, “QB program simulating the batch crystallization of the CAM,” Dataset ResearchGate (2015), DOI: 10.13140/RG.2.1.3082.7683.
- **Bonacci E.**, “Summary of the findings about the batch crystallization of the CAM,” Dataset ResearchGate (2015), DOI: 10.13140/RG.2.1.2646.6409.
- **Bonacci E.**, “Photo gallery of CAM crystals from aqueous solutions,” Dataset ResearchGate (2015), DOI: 10.13140/RG.2.1.2673.2647.



**101°
CONGRESSO
DELLA
SOCIETÀ ITALIANA DI FISICA**

**Grazie per la vostra
cortese attenzione!**