



Riassuntone ingegneria mod. B

Ingegneria industriale
Università degli Studi di Padova (UNIPD)
28 pag.

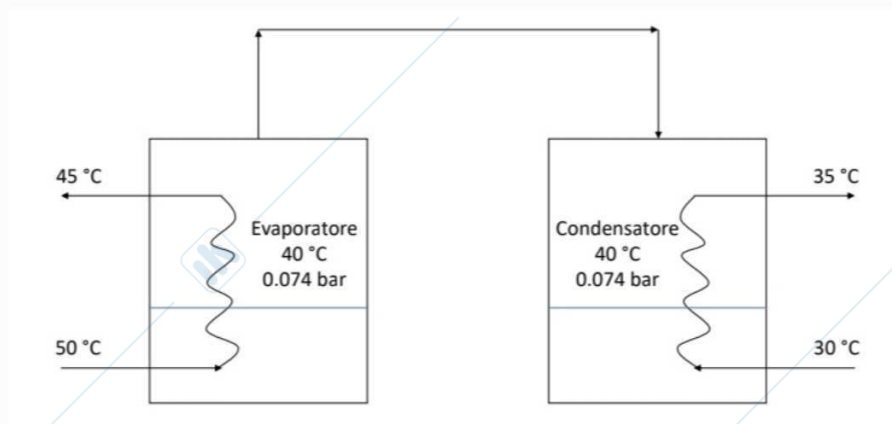
REFRIGERAZIONE E MACCHINE FRIGORIFERE

La refrigerazione nell'industria alimentare ha lo scopo di:

- Raffreddare un prodotto alimentare
- Mantenere una temperatura bassa
- Congelamento
- Cristallizzazione

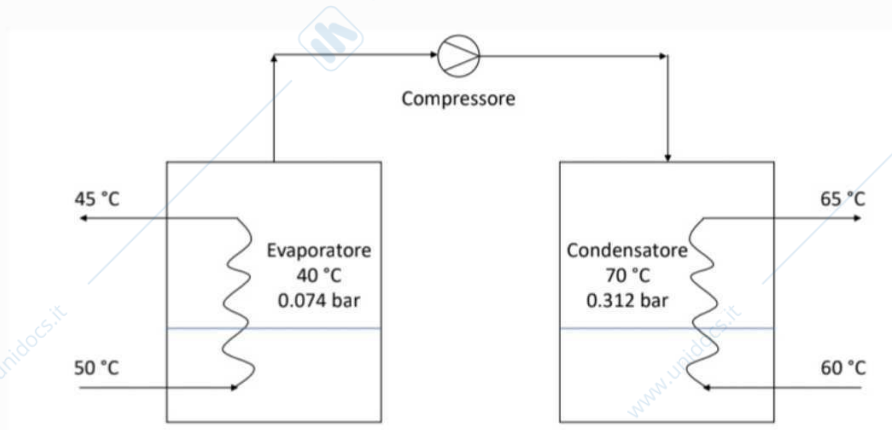
→ Sistema evaporatore + condensatore

Il sistema è costituito da un **evaporatore** che consente di **raffreddare il fluido di servizio ad es. da 70°C a 60°C**, mediante cessione del flusso di calore q al fluido interno evaporante. E' inoltre dotato di un **condensatore** a destra, all'interno del quale quando il vapore condensa **cede esattamente lo stesso flusso di calore al nuovo fluido di servizio, portandolo ad es. da 30°C a 40°C**. **Per questo sistema è necessario che si disponga di un fluido più freddo a destra!!!** Questo perchè se manca la superficie più fredda il vapore di sinistra non può condensare poi a destra.



→ Evaporatore + condensatore + compressore

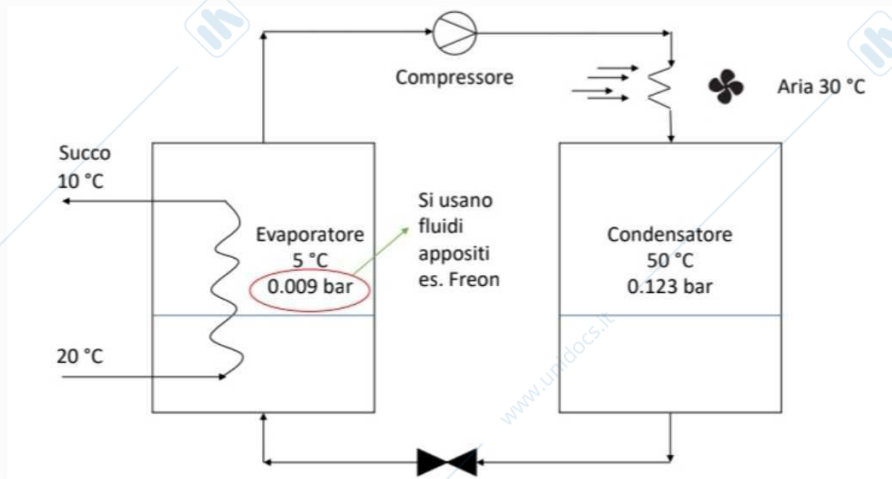
Con l'aggiunta di un compressore al sistema precedente, la maggior pressione acquisita dal vapore lo porta a poter condensare a temperature superiori (70°C) rispetto a quella di evaporazione (40°C). Il sistema evaporatore+condensatore+compressore è in grado di raffreddare un fluido da 50°C a 45°C, facendone riscaldare uno da 60°C a 65°C spendendo energia meccanica.



L'utilizzo di acqua nelle macchine frigorifere ha dei limiti:

- Non si può operare a temperature inferiori di 0°C
- Bisogna sempre operare a pressioni bassissime

Il limite di questi sistemi è che prima o poi l'acqua si esaurisce, in quanto non è in grado di tornare alle condizioni iniziali, quindi non possono essere definite macchine frigorifere perchè non lavorano con continuità.



Da qui la necessità di inserire nella parte inferiore di collegamento del condensatore con l'evaporatore una **valvola di laminazione** che, grazie all'apertura limitata, produce perdite di carico pari alla differenza necessaria a riportare il fluido di servizio alle condizioni iniziali.

FUNZIONAMENTO DELLE MACCHINE FRIGORIFERE

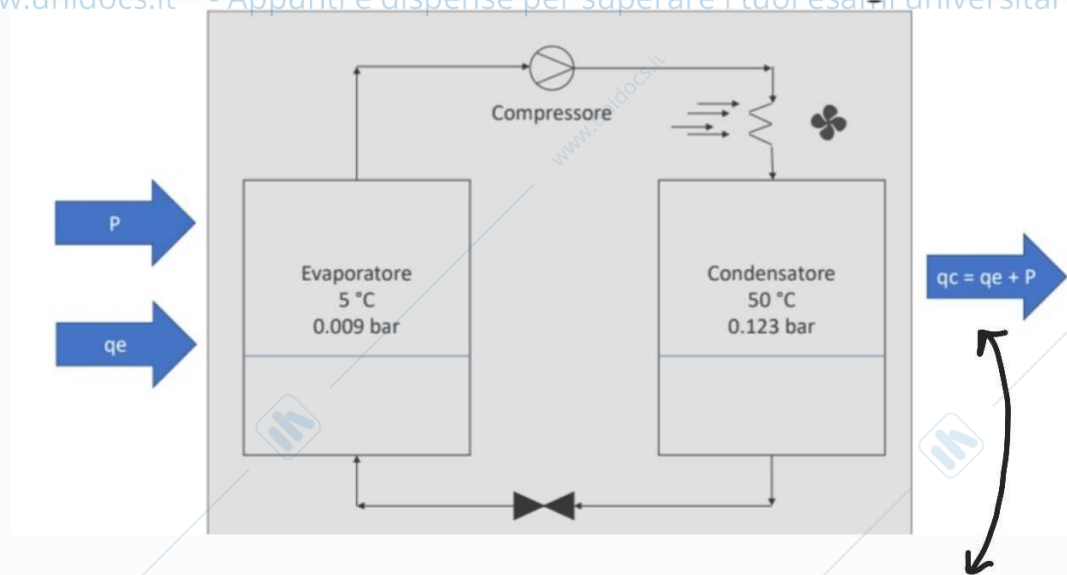
Le macchine frigorifere operano secondo un ciclo costituito da 4 fasi che si ripetono:

1. Trasformazione isoterma di evaporazione
2. Trasformazione adiabatica di compressione
3. Trasformazione isoterma di evaporazione
4. Trasformazione isoentalpica di laminazione (no scambio di calore nè di lavoro)

⇒ **Efficienza frigorifera** = è il rapporto tra la potenza frigorifera, cioè il flusso di calore asportato dal fluido alimentare o dal fluido di servizio nell'evaporatore (q_E) e la potenza meccanica impiegata dal compressore (P).

$$E = \frac{q_E}{P} \quad [W] \quad \rightarrow \quad \left[\frac{\text{Frigoriferia}}{P} \right]$$

$$E = \frac{\frac{Q_E}{L}}{\frac{L}{F}} = \frac{Q_E}{L}$$



Per il primo principio della termodinamica ciò che entra eguaglia quello esce, perciò l'efficienza diventa:

$$\varepsilon = \text{COP} = \frac{Q_E}{Q_C - Q_E}^*$$

CICLO TEORICO DI CARNOT E CICLO PRATICO

Idealizzando il ciclo si possono imporre queste ipotesi:

- Assunzione e cessione di calore come processo isoterma
- Tutte le fasi del ciclo sono reversibili: assenza di attriti e processo lento

CICLO DI CARNOT

In questo caso all'equazione* è possibile sostituire al calore scambiato all'evaporatore la temperatura assoluta T_E , e altrettanto al condensatore con T_C al posto di Q_C .

$$\text{COP}_T = \frac{T_e}{T_c - T_e}$$

Il risultato sarà sempre maggiore di 1 perchè l'energia asportata è di tipo termico, mentre quella spesa al compressore è di tipo meccanico.

Nel ciclo pratico però:

- Vi è attrito nella valvola di laminazione, con riduzione dell'efficienza del 20% (0.8)
- La compressione del vapore è irreversibile, con un fattore riduttivo di circa 0.75
- L'assunzione di calore all'evaporatore non è costante (riduzione di 0.95)
- La cessione di calore al condensatore non è costante (riduzione di 0.9)

Moltiplicando i vari fattori riduttivi si ottiene un fattore riduttivo totale del COP di 0.5. Può essere quindi calcolato il COP ideale, a cui applicare la riduzione:

$$\text{COP}_R \approx 0.5 \text{COP}_T$$

SORGENTI A BASSA ED ALTA TEMPERATURA

Fluido da refrigerare

Fluido ambientale che riceve calore

All'interno dell'evaporatore una parete separa la sorgente a bassa temperatura dal fluido frigorifero. Quest'ultimo acquisisce calore dalla sorgente a bassa temperatura ed evapora.

La sorgente a bassa temperatura può trattarsi di:

- Aria (gas)
- Acqua o altro liquido che non congeli alle temperature d'uso, es. acqua glicolata
- Alimento stesso

In base al tipo di sorgente, l'assetto dell'evaporatore cambia

Se la sorgente è aria, l'evaporatore è chiamato aeroevaporatore. E' costituito da una serie di tubi dotati di alette, che aumentano la superficie di scambio termico, e di alcuni ventilatori che spingono l'aria. Sono comunemente applicati nei magazzini frigoriferi di conservazione degli alimenti.

Se la sorgente è acqua, l'evaporatore è uno scambiatore a piastre o a fascio tubiero. Il fluido di servizio viene raffreddato da una macchina frigorifera ed inviato, tramite tubazione e pompa, verso le utilizzazioni caratterizzate da fluido alimentare da raffreddare. Acquisendo nuovamente calore può tornare alla macchina frigorifera oppure essere inviato ad uno scambiatore di calore.

Se la sorgente è l'alimento, l'evaporatore varia a seconda della matrice alimentare.

Per fluidi incrostanti si utilizza lo scambiatore a superficie raschiata, per liquidi limpidi scambiatori meno costosi come quelli a spirale o a piastre, mentre per alimenti solidi si usa quello a piastre cave.

La sorgente ad alta temperatura può consistere in aria o acqua dall'ambiente esterno. Nel caso dell'aria il condensatore è simile all'aeroevaporatore, nel caso dell'acqua può essere uno scambiatore di calore a fascio tubiero o a piastre.

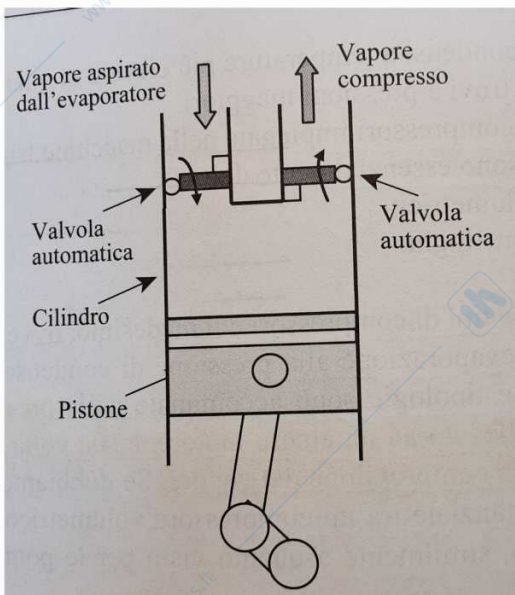
COMPRESSORI

Le tipologie di **compressori** usati nelle macchine frigorifere sono due: **volumetrici e centrifughi**. Entrambe le tipologie sono accomunate da un motore elettrico rotante collegato ad un albero motore, a sua volta connesso al dispositivo che realizza la compressione del vapore. Le differenze, invece, sono:

- ◊ La portata volumetrica nei compressori volumetrici è costante, anche con il variare della pressione
- ◊ La portata volumetrica nei compressori centrifughi varia a seconda della pressione dell'evaporatore o del condensatore.

1] COMPRESSORE VOLUMETRICO A PISTONI

E' costituito da un **corpo cilindrico** all'interno del quale **scorre un pistone in modo alterno**. Quando il pistone si sposta verso il basso si crea una depressione che permette l'entrata di un certo volume di vapore dall'evaporatore, mentre quando si sposta verso l'alto crea una pressione che spinge tale volume di vapore verso il condensatore.



L'assenza di riflusso di vapore è assicurata dalla presenza di apposite **valvole unidirezionali**.

Alcuni limiti di questi compressori sono:

- La formazione di un *volume nocivo* tra la testa del pistone e le valvole, inevitabilmente sprecato.
- Non è possibile parzializzare la potenza, perchè se il sistema rallenta perde di efficacia

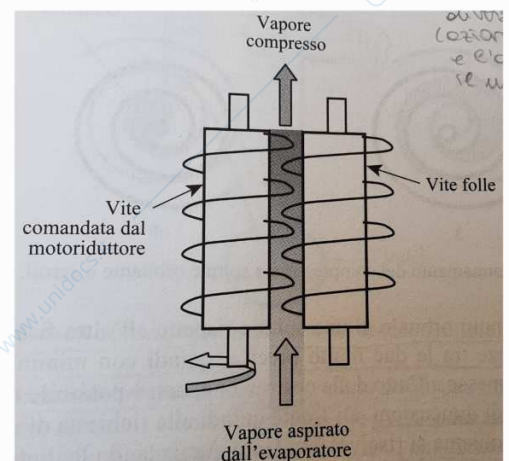
Possono essere ermetici, semiermetici o aperti.

2] COMPRESSORE VOLUMETRICO A VITE

E' costituito solitamente da due **elementi rotanti chiamati viti**, che grazie al loro **profilo coniugato** permettono il passaggio di vapore nello spazio da essi delimitato. Una delle due viti è azionata dal motore mentre l'altra è folle, perchè accompagnata dal movimento della prima. In questo sistema il vapore entra da un'estremità delle viti ed esce, a pressione maggiore, da quella opposta.

Vantaggi:

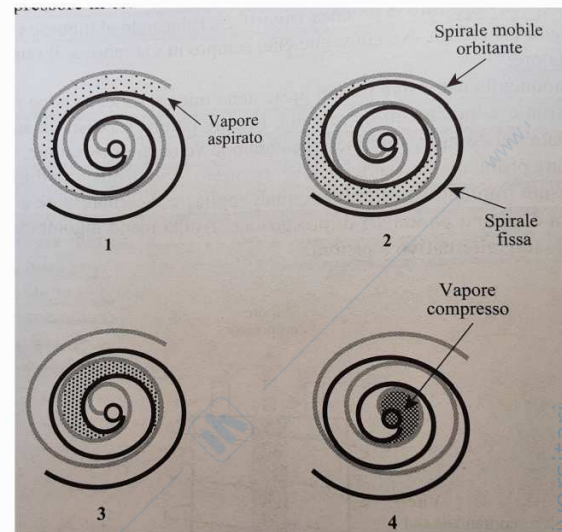
- Volume nocivo nullo
- E' possibile parzializzare la potenza
- E' possibile aumentare la portata del compressore incrementando la velocità di rotazione delle viti, senza incorrere in problemi meccanici o viti di maggiori dimensioni



3] COMPRESSORI A SPIRALE ORBITANTE (SCROLL)

Sono composti da una coppia di elementi spiraliformi che si interfacciano tra loro realizzando la compressione del vapore. Una è fissa, mentre l'altra è azionata da un motore e compie un movimento orbitale senza ruotare su se stessa. Quando le due spirali si distanziano si crea una depressione che permette l'ingresso del fluido, che poi viene compresso progressivamente, man mano che avanza dall'esterno verso l'interno, dal movimento delle due spirali.

Vantaggi: ingombro limitato e rendimento elevato.



COMPRESSORI CENTRIFUGHI

E' costituito da una parte fissa che contiene una girante, su cui sono fissate delle pale radiali. Rispetto alle pompe, operando con materiali gassosi, il regime di rotazione è aumentato di 10 volte.

VALVOLA DI LAMINAZIONE

La valvola di laminazione ha lo scopo di dividere due ambienti con pressioni diverse, ovvero il condensatore dall'evaporatore.

Ha il compito di operare un decremento di pressione del fluido che deve essere riportato all'evaporatore, ma anche di regolare la portata in base alla richiesta della macchina.

I principali tipi di valvole di laminazione sono:

- *A galleggiante*, regolata con l'ausilio di un galleggiante posto all'uscita dell'evaporatore
- *Termostatica*, regolata tramite un sensore di temperatura

CARATTERISTICHE DEI FLUIDI FRIGORIGENI

Vi sono alcuni aspetti da considerare nella scelta del refrigerante più idoneo:

- Non deve essere esplosivo
- Non tossico
- Facilmente liquefabile a basse pressioni
- Alta densità e calore latente
- Non corrosivo
- Non si miscela con il lubrificante del compressore
- Facilmente rilevabile in caso di perdita
- Basso costo
- Non inquinante

✓ **Ammoniaca**= nota con la sigla R717

Vantaggi:

- Bolle a -33°C a pressione atmosferica
- Alta densità e calore latente
- Non si miscela con il lubrificante
- Facile rilevamento delle perdite a causa dell'odore
- Basso costo
- No problema ozono

Svantaggi:

- Corrosiva per il rame
- Esplosiva in certe miscele
- Tossic

E' largamente utilizzata in Italia per grandi impianti con evaporatori allagati e valvole di laminazione a galleggiante. In impianti medio-piccoli si preferiscono i freon a causa delle restrizioni di sicurezza.

✓ **Freon**= idrocarburi in cui gli H sono sostituiti con alogeni. La presenza di atomi di cloro li ha resi molecole piuttosto dannose, soprattutto perchè considerati corresponsabili del buco nell'ozono. Dal 2000 sono stati sviluppati dei freon senza Cl, tra cui: R134, R404A, R407C, R410A.

Vantaggi:

- densità e calore latente elevati
- Bollono a -29.8°C a pressione atmosferica
- Non infiammabili
- Poco tossici

Svantaggi:

- Inodori
- Miscibili con lubrificante
- Costo elevato

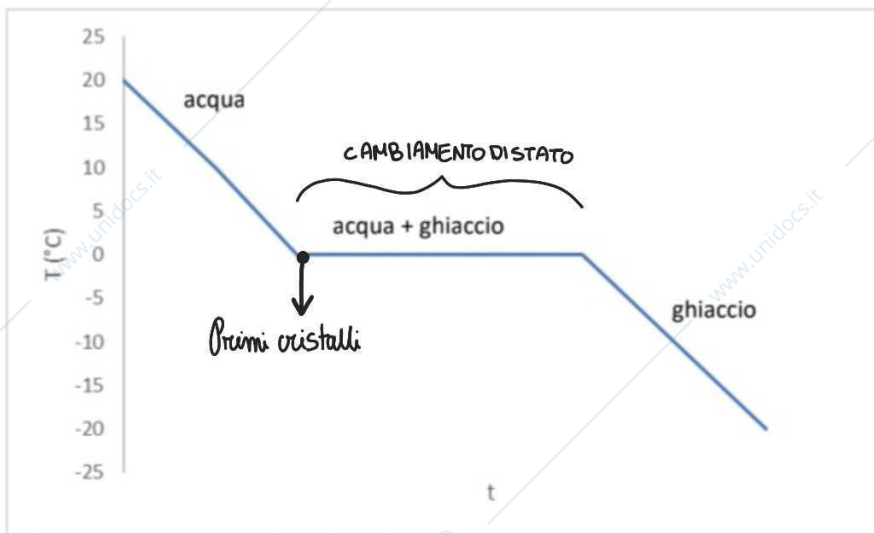
CONGELAMENTO

Il congelamento è un'operazione unitaria che ha lo scopo di solidificare l'acqua contenuta in un alimento al fine di ridurre le reazioni di degradazione.

Il fenomeno di congelamento si svolge in 2 fasi:

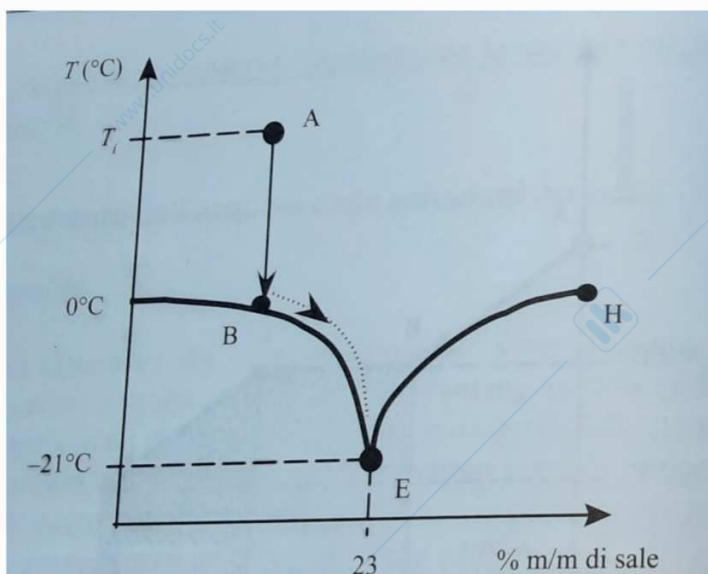
1. **Nucleazione**, si formano i cristalli di ghiaccio, inizialmente molto piccoli
2. **Accrescimento**, dove i cristalli formati aumentano di dimensioni fino alla totale solidificazione dell'acqua

→ Congelamento dell'acqua pura



→ Congelamento di soluzioni acquose con punto eutettico

Le soluzioni acquose di maggior interesse alimentare sono quelle in cui allo stato liquido il soluto si scioglie nel solvente originando un sistema monofasico, mentre allo stato solido soluto e solvente creano due fasi distinguibili.



La soluzione acqua-sale del grafico presenta una concentrazione iniziale di sale del 5%, e si trova ad una temperatura T_i superiore a quella di congelamento (A). La soluzione subisce un raffreddamento fino al punto B. La concentrazione rimane invariata, mentre la temperatura è leggermente inferiore di 0°C . E' in questo istante che si osservano i primi cristalli di ghiaccio. **Soltanto il solvente ha iniziato la solidificazione!!!** A questo punto la parte incongelata subisce sempre di più una concentrazione, quindi diminuisce il suo punto di congelamento.

Una volta raggiunto il punto E, chiamato **EUTETTICO**, l'ulteriore sottrazione di calore serve a solidificare il soluto. Si otterrà un composto solido di cristalli di acqua intervallati da cristalli di sale.

Al punto eutettico esiste un sistema bifasico: da quel punto in poi vi è solo ghiaccio.

❖ Soluzioni acquose con concentrazione inferiore a quella eutettica

La frazione di acqua non congelata è sempre presente fintanto che la temperatura eutettica non viene raggiunta. E' possibile calcolare la frazione di acqua liquida ad una certa temperatura grazie alla seguente relazione:

$$\ln x_a = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_c} \right)$$

↳ \ln della frazione liquida
 ↳ L : calore latente molare (6003 J/mol)
 ↳ R : costante universale dei gas (8.314 J/mol·K)
 ↳ T_0 : Temperatura raggiunta dalla soluzione
 ↳ T_c : Temperatura inizio congelamento (273 K)

che per definizione è anche:

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_s}$$

n_a = moli acqua
 n_s = moli soluto

Sapendo che il numero di moli è il rapporto tra la massa e la sua massa molecolare si ottiene:

$$x_a = \frac{\frac{y_a}{M_a}}{\frac{y_a}{M_a} + \frac{y_s}{M_s}}$$

y_a = frazione in massa acqua (non congelata)
 y_s = frazione in massa soluto
 M_a = PM acqua = 18
 M_s = PM soluto

CALCOLO DEL TEMPO DI CONGELAMENTO

1] Modello di Plank

In sintesi, secondo Plank la temperatura rimane costante durante tutto il tempo di congelamento.

$$t_c = \frac{\rho_c l y_{ac}}{T_{ic} - T_{\infty}} \left(\frac{Pa}{2\alpha} + \frac{Ra^2}{8\lambda_c} \right)$$

↳ ρ_c : DENSITÀ AL CONGELAMENTO
 ↳ l : CALORE LATENTE
 ↳ y_{ac} : FRAZIONE ACQUA LIQUIDA
 ↳ T_{ic} : T° FLUIDO REFRIGERANTE
 ↳ T_{∞} : T° FLUIDO REFRIGERANTE
 ↳ Pa : COEFFICIENTI DI FORMA
 ↳ α : SPESORE
 ↳ λ_c : CONDUCEBILITÀ TERMICA

2] Modello di Nagaoka

L'inserimento di alcuni termini correttivi permette di superare alcune assunzioni di partenza limitanti fatte da Plank:

$$t_c = \frac{\rho_{fc} \Delta H}{T_{ic} - T_{\infty}} \left(\frac{Pa}{2\alpha} + \frac{Ra^2}{8\lambda_{fc}} \right) [1 + 0.008(T_i - T_{ic})]$$

$$\Delta H = c^+(T_i - T_{ic}) + c^-(T_{ic} - T_{fc}) + l y_{ac}$$

Dove:

c^+ = calore specifico acqua liquida
 c^- = calore specifico acqua con presenza di ghiaccio

IMPIANTI PER IL CONGELAMENTO

⇒ CONGELATORE DISCONTINUO AD ARIA

Il mezzo refrigerante è aria che lambisce il prodotto alimentare fino a causarne la solidificazione.

Sono costituiti da una **cella frigorifera coibentata** all'interno della quale vengono inseriti i prodotti da congelare, che possono essere appesi per massimizzare la superficie esposta oppure adagiati su appositi mezzi di sostegno.

L'abbassamento della temperatura è possibile grazie all'installazione di **aeroevaporatori**, che sono **anche responsabili dei moti convettivi** del fluido refrigerante.



Per evitare l'ottenimento di prodotti che presentano aree non congelate, questi congelatori vengono **dotati di profili in grado di distribuire l'aria in modo omogeneo** in tutto il volume della cella.

Svantaggi: elevata manodopera e tempi lunghi

Vantaggi: Semplicità costruttiva e di funzionamento

⇒ CONGELATORE CONTINUO AD ARIA

E' costituito da un tunnel coibentato nel quale avanza un nastro trasportatore portante i prodotti alimentari da congelare. L'aria fredda viene prodotta da **aeroevaporatori** e va a lambire direttamente la superficie del prodotto.

Vantaggi: flessibilità, cioè può essere modulata la velocità del nastro e possono essere congelati alimenti di vario tipo



⇒ CONGELATORE CONTINUO A LETTO FLUIDO

E' costituito da un **tunnel coibentato** alla cui base è presente una **superficie forata**, che può essere un nastro trasportatore o una lamiera fissa. Alle due estremità del tunnel sono collocati i dispositivi di carico e scarico. Un **apparecchio posto sotto la superficie forata produce aria fredda** e la spinge contro i prodotti da congelare.

E' adatto a prodotti con **pezzature modeste** come legumi o frutti di bosco, in quanto la corrente di aria proveniente dal basso, investendoli, e provoca la sospensione. Questo fenomeno è chiamato **fluidizzazione**, e richiede un'accurata precisione nella regolazione del flusso di aria.



TERMODINAMICA DELL'ARIA UMIDA

Legge di Dalton = se in un recipiente è presente una miscela di gas ideali, la pressione totale della miscela è la somma delle pressioni parziali dei singoli gas componenti la miscela.

$$PV = nRT$$

Se nello stesso recipiente viene rimossa l'aria ed inserita l'acqua, si noterà che all'equilibrio la quantità d'acqua presente sul fondo è minore rispetto alla massa, segno che una parte è evaporata occupando lo spazio sovrastrante libero. Se ripetiamo l'esperimento con temperature diverse, otteniamo valori diversi del vapor saturo.

$$P_{tot} = P_p \text{ aria} + P_p \text{ vapore}$$

E' detto vapore saturo perchè in equilibrio con il liquido sottostante!

Se nel recipiente non c'è acqua sufficiente per raggiungere la pressione del vapor saturo l'acqua evapora tutta!

A 20°C, con una miscela di gas in un recipiente, si può avere una pressione parziale del vapor d'acqua compresa tra 0 (aria secca) e 0.023 (aria saturo). **L'aria sarà UMIDA.**

Viene introdotta una nuova grandezza: **l'umidità relativa**

$$\varphi = \frac{P_v}{P_{vs}}$$

Pressione parziale
Tensione di vapore (0.023 a 20°C)

TRASPORTO DI MATERIA ED EVAPORAZIONE DELL'ACQUA IN ARIA

Condizione indispensabile affinché vi sia trasporto di materia è l'esistenza di una differente concentrazione della stessa tra gli estremi dello spazio. E' la differenza di concentrazione del vapore nell'aria che attiva un flusso di materia, cioè una portata di massa (vapore).

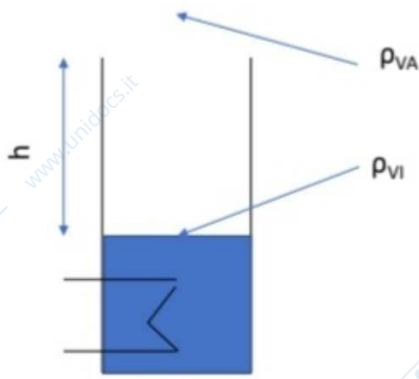
- Possiamo avere il **trasporto di vapore all'interno di un materiale con molecole macroscopicamente fene**, e si parla di **diffusione**
- Possiamo avere il **trasporto di vapore in seno ad un altro materiale caratterizzato da un movimento** (aria che fluisce), e si parla di **convezione-materia**.

Diffusione di materia - Prima legge di Fick

La prima legge di Fick descrive come il moto di un materiale sia dipendente dalla sua concentrazione in due punti dello spazio

$$G = D_{ab} A \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

PORTATA MASSICA [kg/s] → G
 DIFFUSIVITÀ DI A IN B → D_{ab}
 DIFFERENZA DI CONCENTRAZIONE → Δc
 DISTANZA TRA I DUE PUNTI → Δx



Supponiamo di avere un tubo chiuso con un fondello, in cui viene immesso un certo volume di acqua a 20°C. Si desidera calcolare la portata evaporata:

$$G_{ev} = D_{va} A \frac{c_1 - c_2}{h} = D_{va} A \frac{\rho_{VI} - \rho_{VA}}{h}$$

Coefficiente di diffusione del vapore nell'aria

p del vapore all'interfaccia aria-acqua

Differenza di concentrazione che può anche essere vista come differenza di densità.

Evaporazione convettiva

Nel caso della convezione-materia il fenomeno si complica, perchè il trasporto di materia è fortemente influenzato anche dal moto macroscopico dell'aria

$$G_{ev} = k_c A (\rho_{VI} - \rho_{VA})$$

Coefficiente di convezione materia

Il fenomeno è causato dalla maggior pressione parziale del vapore nell'aria all'interfaccia, pari alla tensione di vapore, rispetto alla pressione parziale del vapore contenuto nell'aria non satura.

Temperatura di bulbo umido

Inizialmente aria ed acqua hanno la stessa temperatura, ma con l'evaporazione la temperatura atmosferica risulterà maggiore. Il flusso di calore che l'evaporazione richiede è ricavabile dalla portata per il calore latente di evaporazione dell'acqua

$$q = \alpha A (T_A - T_W)$$

Calore da aria a acqua

$$q = G_{ev} r = k_c A (\rho_{VI} - \rho_{VA}) r$$

Calore da acqua a aria

Ad un certo punto i flussi di calore si equivalgono e l'acqua smette di raffreddarsi: la temperatura a cui avviene è la temperatura di bulbo umido

$$\alpha A (T_A - T_{ABU}) = k_c A (\rho_{VS} - \rho_{VA}) r$$

La temperatura di bulbo umido dipende dalla temperatura dell'aria e dalla sua umidità, anche se può essere inferiore.

Umidità specifica= rapporto tra la massa di vapore acqueo e la massa di aria secca presenti in una data massa di aria umida

$$x = \frac{m_v}{m_a}$$

$$x = 0.622 \frac{P_v}{P_t - P_v}$$

Se la P_v non cambia, non cambia nemmeno x .
Se cambio la temperatura (senza cambiamenti di fase) la x rimane costante, mentre varia l'umidità relativa.

Se continuo ad abbassare la temperatura, ad una certa umidità specifica, l'umidità relativa continua ad aumentare. La temperatura a cui raggio l'umidità relativa del 100% cambia a seconda dell'umidità relativa di partenza. Al di sotto di questa temperatura il vapore condensa (temperatura di rugiada)

IMPIANTI DI ESSICCAZIONE

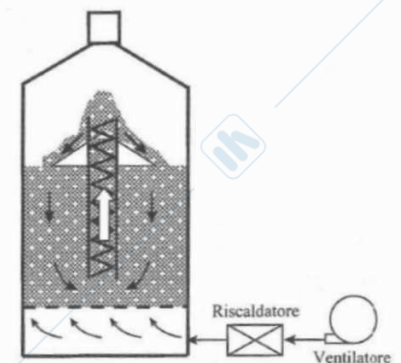
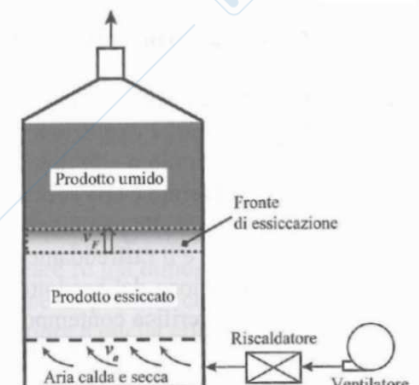
La quasi totalità degli impianti in tecnologia alimentare si basano sull'invio di aria controcorrente o in equicorrente, per cui normalmente è previsto un ricircolo di quella esausta.

1] ESSICCATOI DISCONTINUI A SILO

Sono costituiti da un **serbatoio cilindrico** dotato al suo interno di un supporto forato chiamato **falso fondo**. Su questo vengono adagiati i prodotti che si desidera essiccare, che vengono investiti da un flusso di aria calda dal basso, proveniente da uno **scambiatore di calore e spinto grazie ad un ventilatore**.

In questo percorso l'aria investe il prodotto alimentare che cede umidità, determinando un fronte di essiccazione che procede via via dal supporto forato verso l'alto.

Un limite di efficienza legato a questo tipo di essiccatoi è da ricondurre all'essiccazione non omogenea dei prodotti: è frequente che il prodotto alimentare che si trova in prossimità del falso fondo raggiunga prima il valore di umidità residua prestabilito, mentre quello che giace negli strati superiori risulta ancora umido. Per ovviare al problema è possibile introdurre una **coclea verticale** all'interno del serbatoio, in grado di movimentare il prodotto durante l'essiccazione.



Altri svantaggi sono legati ai lunghi tempi di attesa dovuti allo scarico e carico dei prodotti, essendo macchinari discontinui.

2] ESSICCATOI AD ARMADIO CON RIPIANI

Sono costituiti da una **struttura in acciaio contenente dei ripiani** su cui vengono posizionati dei vassoi che portano i prodotti da essiccare. L'aria calda essiccante viene immessa dal basso, ed esce dalla sommità.

Vantaggi di questi impianti sono l'**enorme versatilità**, in quanto possono essere adattati a diversi spazi, e all'**essiccazione omogenea** che i prodotti subiscono, grazie alla presenza dei ripiani.

Uno svantaggio legato all'essiccatoio ad armadio è da ricondurre ai tempi morti di carico e scarico e ad un'ingente manodopera necessaria. Esistono tuttavia degli essiccatoi con ripiani a tunnel, che facilitano il carico e lo scarico dei prodotti.



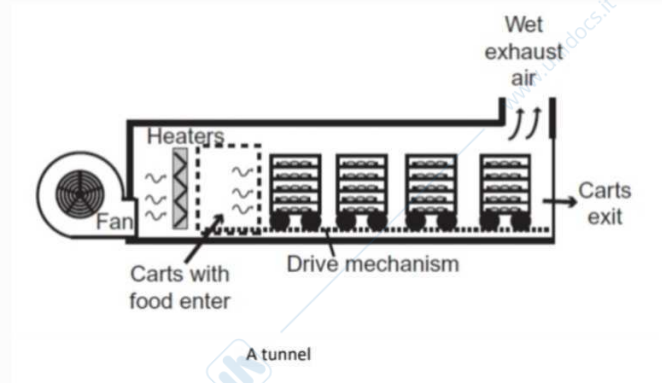
Discontinuo

3] ESSICCATOI A TUNNEL

Sono costituiti da un **tunnel**, ovvero una camera di essiccazione entro cui fluisce l'aria essiccante, e di una serie di **carrelli supportanti il prodotto alimentare**.

Ogni carrello è formato da vari ripiani sui quali sono posizionati dei vassoi contenenti i prodotti da essiccare: i carrelli vengono introdotti da un'estremità del tunnel e vengono fatti uscire dall'estremità opposta, dopo l'essiccazione del prodotto, secondo un ciclo continuo. La circolazione dell'aria essiccante può essere impostata in equicorrente, controcorrente o in direzione ortogonale allo scorrimento dei carrelli.

Il vantaggio principale di questo impianto è che è **semi-continuo**: i carrelli devono comunque essere caricati e scaricati, ma non vi è la necessità di fermare l'impianto.

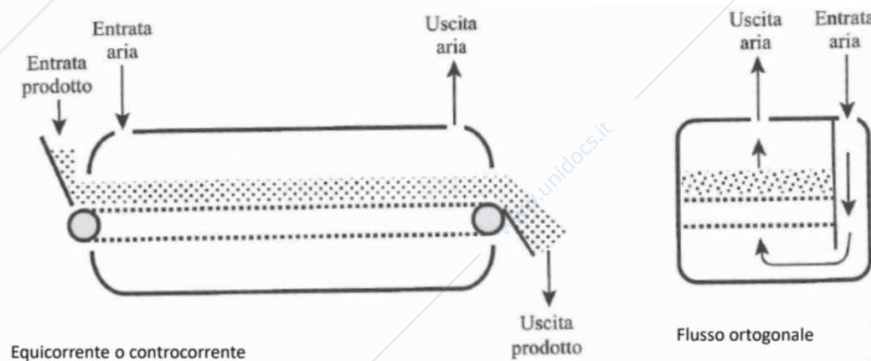


4] ESSICCATOI CONTINUI A NASTRO

Sono caratterizzati da un **nastro mobile** su cui vengono posizionati i prodotti alimentari da essiccare. Il nastro **compie un tragitto all'interno di un tunnel** dove viene **fatta circolare l'aria calda essiccante**. In base al metodo di insufflazione dell'aria sono possibili **due soluzioni**:

1. L'aria calda viene fatta entrare dal basso, attraversa il prodotto alimentare grazie alla superficie forata del nastro, e fuoriesce dalla sommità
2. L'aria entra da un lato ed esce dall'altro, quindi lambisce solo la parte superiore del prodotto perchè il nastro non è forato. In questo caso viene abbinato un **sistema di riscaldamento a vapore del nastro** che permette l'evaporazione dell'acqua anche nella parte di prodotto non a contatto con l'aria

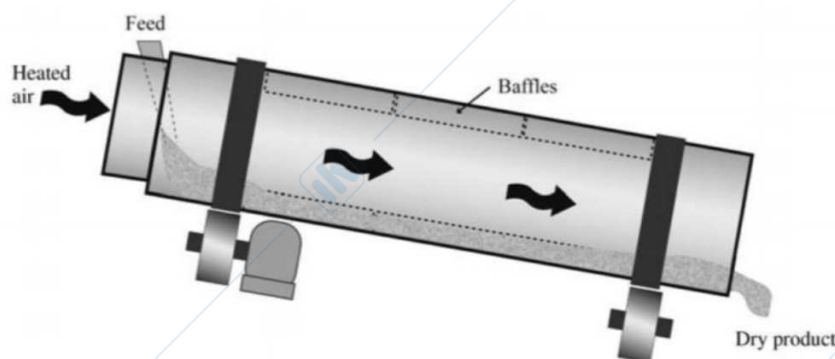
Vantaggi: scarso ingombro perchè possono essere costruiti impianti con nastri sovrapposti



5] ESSICCATOI A TAMBURO ROTANTE

Si prestano particolarmente all'essiccazione di **prodotti granulari o in pezzi**.

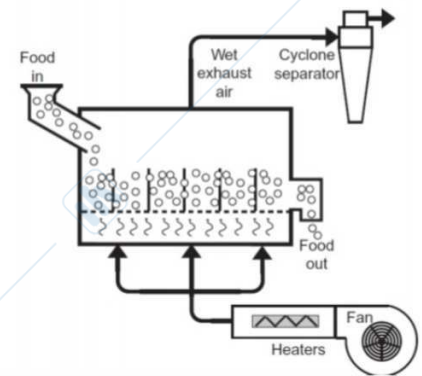
Sono costituiti da una **struttura cilindrica cava posta in rotazione ed appositamente inclinata**. Il prodotto alimentare viene inserito dall'estremità superiore ed esce, essiccato, da quella inferiore in quanto viene investito da un flusso di aria calda che può essere in equicorrente o in controcorrente. Al fine di aumentare l'efficienza del processo la superficie interna del cilindro viene dotata di alette che, nel moto rotatorio, portano ad un rimescolamento del prodotto. Inoltre, per aumentare ulteriormente lo scambio termico tra il prodotto e l'aria secca, è possibile riscaldare il cilindro stesso.



6] ESSICCATOI A LETTO FLUIDO

Sono costituiti da un serbatoio contenente un ripiano forato fisso su cui vengono adagiati i prodotti alimentari da essiccare, generalmente di pezzatura media (es. legumi) oppure a pezzi. L'aria secca viene introdotta dal fondo, attraversa il prodotto alimentare, ed esce dalla sommità.

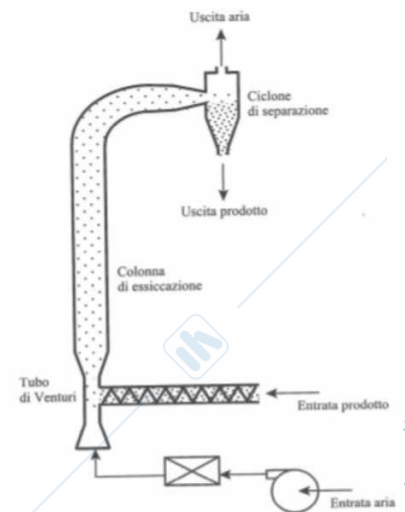
La principale caratteristica di questi impianti è la velocità dell'aria essiccante, che viene modulata in modo da indurre il fenomeno della **fluidizzazione**, ovvero la spinta dei prodotti verso l'alto che tenderanno a "galleggiare". Questo fenomeno si realizza quando il peso del prodotto alimentare eguaglia la perdita di carico che l'aria subisce quando investe il prodotto stesso.



7] ESSICCATOI PNEUMATICI

E' costituito da una tubazione posta verticalmente od orizzontalmente e da un ciclone separatore. L'aria essiccante entra dal basso a grande velocità ed investe il prodotto alimentare, che viene trasportato dall'aria stessa verso il ciclo di separazione: qui l'aria umida uscirà dall'alto mentre il prodotto essiccato dal basso.

L'impianto è adatto all'essiccazione di prodotti granulari, ma in realtà viene utilizzato per un processo di rifinitura su prodotti già essiccati in altri impianti.

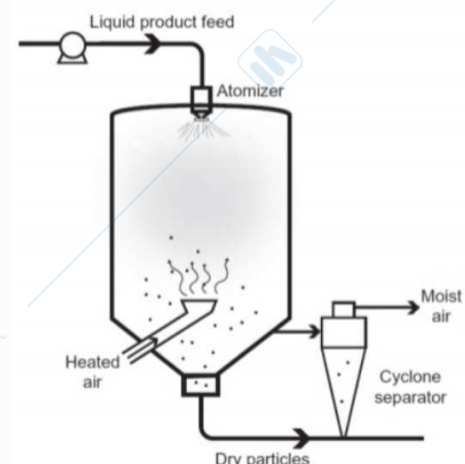


8] SPRAY DRYERS

Gli spray dryers permettono di essiccare un prodotto liquido o semi-liquido previa la sua nebulizzazione in gocce di piccole dimensioni.

Sono costituiti da tre elementi fondamentali: l'atomizzatore, la camera di essiccazione e il ciclone separatore.

L'atomizzatore, posto sulla sommità della camera di essiccazione, riceve il prodotto liquido da una pompa che distribuirà all'interno della camera di essiccazione sotto forma di gocce di piccole dimensioni. Le gocce, all'interno della camera di essiccazione, vengono lambite da una corrente di aria calda e secca che ne provoca l'evaporazione di buona parte dell'acqua, causando una solidificazione e quindi precipitazione sul fondo, da cui il prodotto viene raccolto. Alcune gocce, però, non si privano totalmente dell'acqua ed escono con l'aria umida, finendo all'interno del ciclone separatore che le recupera. Le particelle solide, quindi, vengono raccolte dal fondo del ciclone.



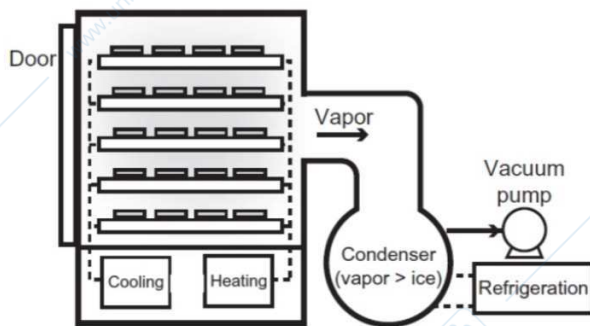
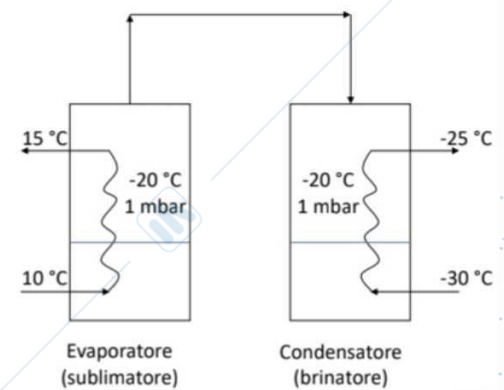
LIOFILIZZAZIONE

La sublimazione è il passaggio di stato dell'acqua da solida a gassosa. Questo fenomeno può essere realizzato in un sistema sublimatore-brinatore, all'interno del quale il ghiaccio sublima nell'evaporatore, per poi passare allo stato solido nel brinatore. I passaggi di stato sono ghiaccio-vapore, vapore-ghiaccio.

Nell'impianto il calore latente di sublimazione viene ceduto dal fluido riscaldante al ghiaccio, che sublima all'interno dell'evaporatore (sublimatore). Il vapore creatosi brinerà nel condensatore (brinatore), cedendo calore al fluido raffreddante.

Il principio della sublimazione viene sfruttato per allontanare l'acqua in un alimento, durante il processo di crioesiccazione.

L'impianto di liofilizzazione è costituito da 3 elementi:



1. Una camera dotata di piastre su cui viene poggiato il prodotto da liofilizzare. Possono essere alternativamente riscaldate e raffreddate grazie alla presenza di una macchina frigorifera e di un riscaldatore
2. Un brinatore in cui i vapori che si elevano dall'alimento si trasformano in ghiaccio
3. Una pompa a vuoto in grado di realizzare le adeguate condizioni di pressione

FASI DELLA CRIOESSICCAZIONE

- 1) Fase di congelamento: l'acqua all'interno dell'alimento viene fatta congelare grazie alle piastre raffreddanti. E' fondamentale operare un congelamento rapido del prodotto, per ottenere cristalli piccoli ed omogenei in tutto il volume.
- 2) Fase di essiccazione primaria: quando le piastre dell'impianto vengono collegate all'unità di riscaldamento ha inizio l'evaporazione dei cristalli di ghiaccio. Il calore viene fornito sia per conduzione delle piastre sia per irraggiamento, ovvero calore sprigionato dalla piastra sovrastante. Nel brinatore il vapore liberato dall'alimento passa allo stato solido. La pompa del vuoto ha una duplice funzione: quella di creare una pressione adeguata al passaggio di stato, e quella di allontanare eventuali vapori incondensabili.
- 3) Fase di essiccazione secondaria: Non tutta l'acqua congela, motivo per cui, dopo la sublimazione, il calore viene assorbito dalla frazione di acqua liquida, che raggiunge la temperatura di ebollizione ed evapora. Si svolge così l'essiccazione secondaria

CRISTALLIZZAZIONE

La cristallizzazione è un'operazione unitaria che permette di ottenere dei cristalli a partire da una soluzione liquida, chiamata acqua madre.

Nell'industria alimentare questo processo viene realizzato al fine di separare i cristalli formati dalla fase liquida, attraverso due azioni:

- Abbassamento della temperatura della soluzione
- Evaporazione di una parte di solvente

Formule

1. Concentrazione percentuale massa su massa riferita al solvente

$$C_w = \frac{m_s}{m_w} 100$$

(Handwritten annotations: m_s → MASSA SOLUTO, m_w → MASSA SOLVENTE, C_w → CONCENTRAZIONE SOLVENTE)

Questa relazione indica quante parti in massa di soluto sono presenti in 100 parti in massa di solvente

2. Concentrazione massa su massa riferita alla soluzione

$$C_{sw} = \frac{m_s}{(m_s + m_w)} 100$$

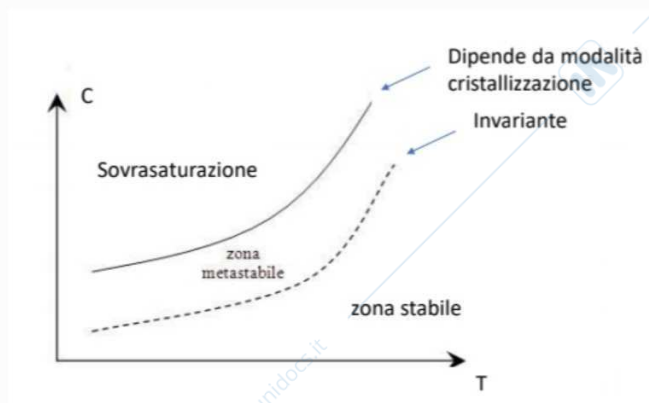
(Handwritten annotations: m_s → MASSA SOLUTI, $(m_s + m_w)$ → MASSA TOTALE (soluti + solventi), C_{sw} → IN °BRIX, CONCENTRAZIONE DI SOLUTO NELLA SOLUZIONE)

SOLUBILITA'

La solubilità è la capacità di una sostanza di disciogliersi in un'altra.

Se aggiungo zucchero in un recipiente contenente acqua, i primi cristalli inizieranno a sciogliersi nel solvente ma, da un certo momento in poi, i cristalli addizionati si depositeranno sul fondo. Ciò avviene quando la soluzione, raggiunta una concentrazione limite, si può dire satura.

Nella maggioranza delle soluzioni la concentrazione limite varia con la temperatura:



Seguendo questo concetto, la cristallizzazione può essere indotta con il raffreddamento della soluzione. Tuttavia, è necessario che la soluzione sia sovrasatura, non solamente satura.

Grado di sovrasaturazione:

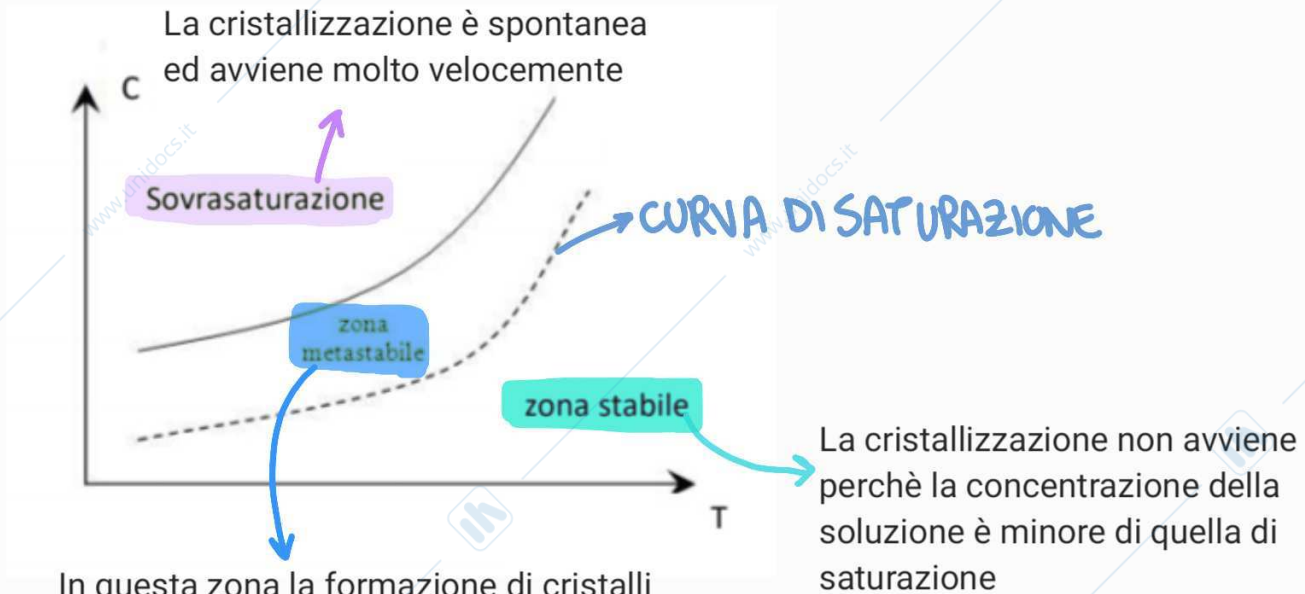
$$\Delta C = C_w - C^*$$

→ SOLUBILITÀ
→ CONCENTRAZIONE GENERICA

Con questa relazione si ottiene un grado di sovrasaturazione positivo per tutti i punti che stanno al di sopra della curva di saturazione, negativo per tutti i punti che si trovano sotto ed infine nullo per quelli che giacciono sulla curva stessa.

Rapporto di sovrasaturazione:

$$R = \frac{C_w}{C^*}$$



In questa zona la formazione di cristalli avviene a velocità molto lenta. Per discostarsi dalle condizioni di equilibrio è sufficiente agitare la soluzione oppure aggiungere pochi cristalli di soluto.

FASI DELLA CRISTALLIZZAZIONE

1) NUCLEAZIONE: inizia la formazione di germi cristallini.

↳ **Nucleazione primaria:** si avvia in assenza di cristalli che ne facilitano l'inizio. Si distinguono due tipi di nucleazione primaria

Eterogenea

La soluzione contiene particelle solide in sospensione che, anche se molto piccole, contribuiscono all'innesco della nucleazione. Queste soluzioni sono molto frequenti nell'industria alimentare.



Omogenea

Ha luogo in una soluzione molto limpida

↳ **Nucleazione secondaria:** si verifica quando nella **soluzione sovrasatura vengono addizionati cristalli** della stessa natura del soluto per innescare il fenomeno. Il grado di sovraturazione è più modesto rispetto a quella primaria. E' più utilizzata nell'industria alimentare perchè più rapida.

Dal raggiungimento del punto di sovraturazione al momento della formazione dei cristalli trascorre un certo periodo di tempo, chiamato **tempo di induzione**.

Possiamo ridurre il tempo di nucleazione, e quindi incrementare la velocità di nucleazione:

- Incrementando il grado di sovraturazione e la velocità di raffreddamento
- Agitando la soluzione
- Aggiungendo cristalli
- In presenza di impurità

2) ACCRESCIMENTO DEI CRISTALLI

↳ **Fase diffusiva:** l'aumento in dimensioni dei cristalli porta ad un avvicinamento del **soluto verso essi**. Il soluto lascia pian piano la soluzione per divenire parte del cristallo stesso. Ne consegue la riduzione della concentrazione di soluto in prossimità del cristallo. Scatta quindi il **fenomeno diffusivo**, dovuto alla differenza di concentrazione del soluto tra lo strato limite ed il resto della soluzione: il soluto tende a muoversi dalla parte più concentrata a quella meno concentrata

$$\text{Velocità accrescimento} \rightarrow \frac{dm}{dt} = -D A \frac{dc}{dx}$$

Gradiente concentrazione
 Distanza (strato limite)
 Superficie
 Diffusività

↳ **Fase di deposizione:** in questa fase avviene l'**accrescimento vero e proprio** perchè il soluto, attirato verso i cristalli, va a formare una serie di stratificazioni che portano ad un aumento in dimensioni.

$$\frac{dm}{dt} = K_g A (C_w - C^*)$$

Coefficiente globale accrescimento

IMPIANTI DI CRISTALLIZZAZIONE

Gli impianti di cristallizzazione si dividono in due tipologie: a raffreddamento e ad evaporazione.

CRISTALLIZZATORI A RAFFREDDAMENTO

►► Discontinui senza agitazione

Il sistema prevede il raffreddamento di una soluzione calda ed abbastanza concentrata fino al raggiungimento del grado di sovrasaturazione. In seguito alla formazione dei cristalli questi vengono recuperati per separazione dell'acqua madre tramite drenaggio.

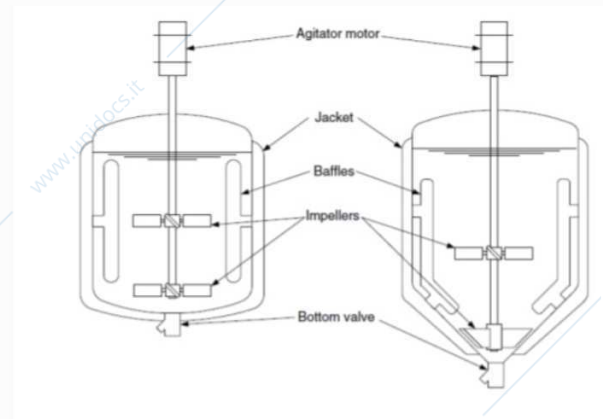
Svantaggi:

- Processo lento e necessita di manodopera
- Cristalli grandi ed eterogenei
- Drenaggio per la separazione dell'acqua madre non sufficiente



►► Discontinui con agitazione

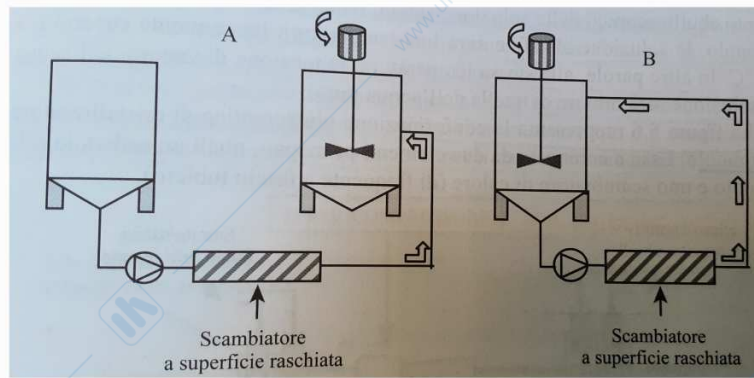
L'impianto è costituito da due serbatoi: il primo contiene un sistema di raffreddamento a serpentino, entro cui viene fatta scorrere l'acqua, mentre il secondo permette un raffreddamento dell'acqua tramite invio di quest'ultima ad una camicia esterna. Entrambi presentano un agitatore interno, che favorisce l'accelerazione della cristallizzazione e la formazione di cristalli più piccoli ed uniformi.



►► Cristallizzatori a superficie raschiata

Sono costituiti da uno scambiatore di calore a superficie raschiata, caratterizzato da due tubi concentrici e di un albero motore dotato di palette. Nel tubo centrale scorre il fluido da cristallizzare, immesso grazie ad una pompa, mentre tra quello esterno e quello interno scorre il fluido refrigerante. Il liquido da cristallizzare subisce simultaneamente il raffreddamento e l'agitazione tramite le palette, azioni che favoriscono il raggiungimento del punto di sovrasaturazione.

Gli impianti possono essere costruiti secondo due configurazioni: "a passaggio", se lo scambiatore è posto tra due serbatoi oppure "a rimontaggio" se vi è un unico serbatoio.



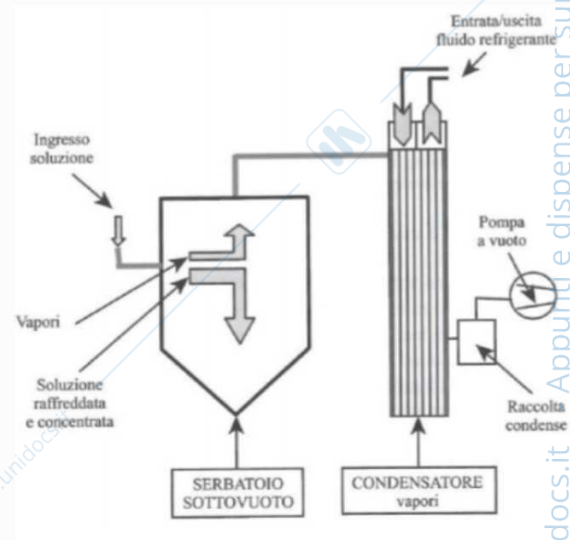
► Cristallizzatori sottovuoto

I cristallizzatori sottovuoto sono costituiti da due elementi: un serbatoio sottovuoto ed uno scambiatore di calore. Il prodotto entra nel serbatoio sottovuoto tramite una valvola di laminazione che produce il calo di pressione, evaporando. Il vapore viene raccolto dal condensatore, ed all'interno di quest'ultimo cede il calore latente acquisito nel serbatoio al fluido refrigerante, tornando così allo stato liquido. Una pompa del vuoto collegata allo scambiatore raccoglie ed allontana eventuali gas incondensabili originatisi dalla soluzione.

Il processo di evaporazione e raffreddamento avvengono quasi simultaneamente, e ciò porta alla formazione di cristalli piccoli ed omogenei.

E' possibile, infine, rendere questo impianto continuo grazie all'aggiunta di due strutture:

- Decantatore, ovvero un secondo serbatoio dove i cristalli si sviluppano e poi precipitano. L'acqua madre viene allontanata da una pompa
- Centrifuga, separa ulteriormente i cristalli dall'acqua madre, che viene reinviata al decantatore



► Cristallizzatori Oslo

Sono costituiti da uno scambiatore di calore, generalmente a fascio tubiero, all'interno del quale il vapore proveniente da un generatore condensa, cedendo calore latente al fluido alimentare che evapora. Il fluido alimentare, così, passa all'interno di una bolla di separazione sottovuoto dove avviene la concentrazione. La soluzione concentrata, infine, viene inviata al cristallizzatore vero e proprio che presenta sul fondo uno strato di cristalli pre-esistente, che funge da catalizzatore per la formazione di nuovi germi. I cristalli di dimensioni maggiori tenderanno ad accumularsi sul fondo, mentre quelli più piccoli rimarranno in sospensione e verranno rimessi in circolo tramite una pompa. L'acqua madre in eccesso viene allontanata.

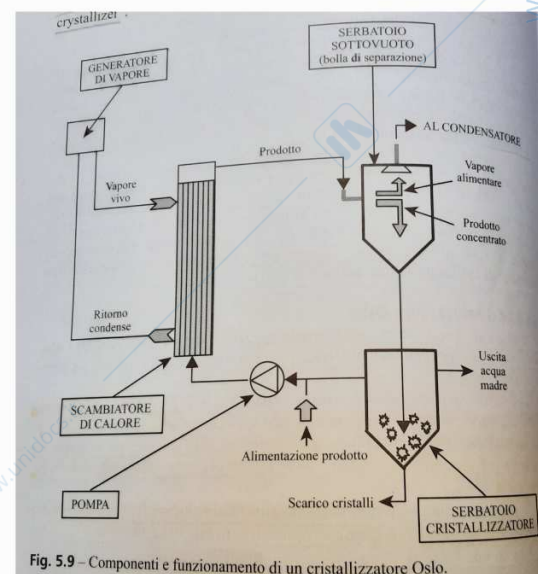


Fig. 5.9 - Componenti e funzionamento di un cristallizzatore Oslo.

ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO CON SOLVENTE

Dall'operazione di estrazione di un liquido da un solido tramite solvente si otterranno due frazioni:

- una miscela composta da soluti e solvente, da cui i soluti verranno estratti successivamente
- solido esausto, imbibito di una frazione di solvente

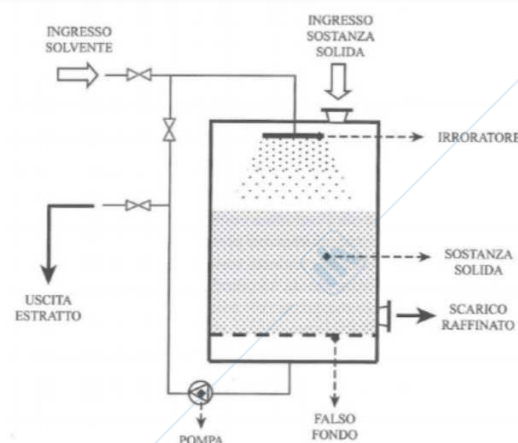
◆ ESTRATTORI DISCONTINUI A PERCOLAZIONE SINGOLO STADIO

Il funzionamento di un estrattore discontinuo a percolazione singolo stadio può essere riassunto in due fasi critiche: l'istante iniziale e l'istante finale.

Si inizia con l'introduzione del prodotto alimentare da separare ed il solvente all'interno di un serbatoio.

Nell'istante iniziale la fase solida F è costituita da una frazione di solidi insolubili I , ed una frazione di solidi solubili nel solvente Z .

Nell'istante finale, quindi al termine del processo sia la fase solida che quella liquida saranno mutate. La frazione liquida non è più costituita solamente da solvente, ma anche dalla frazione di soluti Z , mentre quella solida è stata privata della stessa componente Z , e coincide con I . Tuttavia, nella sostanza solida I rimane una piccola parte di acqua intrappolata, identificata come imbibente (W).



Gli estrattori a percolazione singolo stadio sono costituiti da un serbatoio entro il quale vengono introdotti la fase solida, per cui si vuole operare l'estrazione, ed il solvente dall'alto. L'estratto, quindi la fase liquida, viene recuperato dal fondo grazie ad una superficie forata che sostiene la fase solida e lascia percolare quella liquida, mentre il raffinato viene recuperato lateralmente. Il solvente viene immesso nel serbatoio tramite un irroratore che lo distribuisce al di sopra dell'alimento da sottoporre ad estrazione.

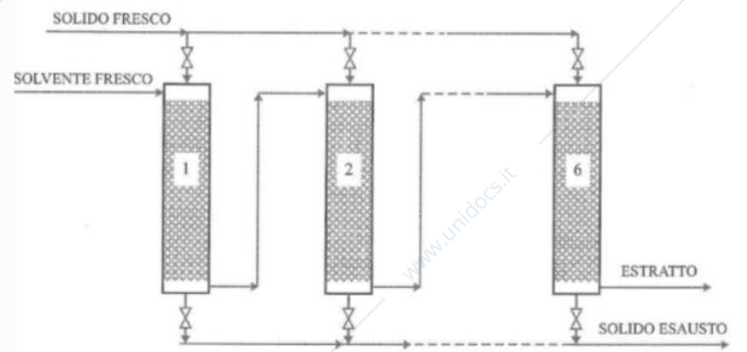
Talvolta l'estrattore può essere collegato ad altre apparecchiature che hanno la funzione di concentrare l'estratto. Sono macchine molto simili nel funzionamento dell'evaporatore-condensatore, in quanto portano ad evaporazione il solvente, che verrà fatto tornare poi allo stato liquido per essere utilizzato in successive estrazioni.

Talvolta il serbatoio può essere dotato di una camicia entro cui viene fatto scorrere un fluido di servizio che regola la temperatura del processo.

◆ ESTRATTORI DISCONTINUI A ESAURIMENTO A MULTIPLO STADIO

Gli estrattori in esame sono chiamati "a esaurimento" in quanto, grazie ad un sistema di riciclo, è possibile estrarre parte dell'imbibente rimasto intrappolato nella frazione solida insolubile I. Questo avviene utilizzando stadi multipli, ossia numerosi recipienti per l'estrazione disposti in serie.

Nel primo recipiente avviene ciò che è stato descritto per il primo stadio. Il raffinato R_1 uscente dal primo stadio viene immesso nel secondo, e l'azione si ripete tante volte quanti sono i recipienti di estrazione costituenti l'impianto. Per quanto riguarda il solvente, questo viene alimentato fresco in ciascun stadio, non subisce un ricircolo. Al termine dell'intero processo si otterrà un estratto finale, che è dato dalla somma degli estratti di ogni singolo stadio.



L'impianto in questione è formato da un numero variabile di serbatoi posti in serie, collegati tra loro da una serie di tubazioni e valvole. Nel primo serbatoio il solvente fresco viene alimentato dalla parte superiore, mentre l'estratto esce dalla parte inferiore per essere rimontato sul serbatoio successivo: ad alimentare i serbatoi successivi al primo non vi è solvente puro ma quello derivante dal serbatoio che precede.

Lo stadio n.1, dopo essere stato scaricato del solido esausto ed essere riempito con quello fresco, tramite le valvole presenti, viene posto in coda all'ultimo serbatoio. Questo metodo rende il processo semi-continuo.

Man mano che l'estrazione avanza si verificano i seguenti fenomeni:

- La sostanza solida si esaurisce in un tempo sempre maggiore
- L'estratto ha una concentrazione sempre maggiore

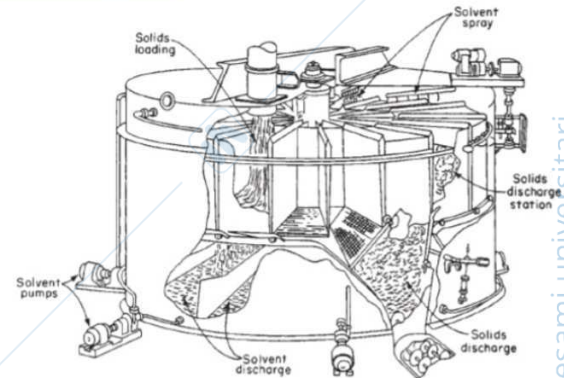
◆ PERCOLATORI ROTANTI

Sono costituiti da una struttura cilindrica divisa in settori circolari, ciascuno dei quali è simile ad un estrattore a singolo stadio.

L'estrattore è formato da un cilindro superiore rotante che supporta la sostanza solida grazie ad una superficie forata, che viene irrorata da una doccia di liquido.

La parte inferiore raccoglie la fase liquida che percola dal fondo forato.

Grazie al movimento del cilindro superiore, il percolatore funziona come un estrattore a stadi multipli: il solvente entra sul pannello più esausto, viene recuperato nella zona inferiore e rimontato sul pannello dello spicchio precedente.

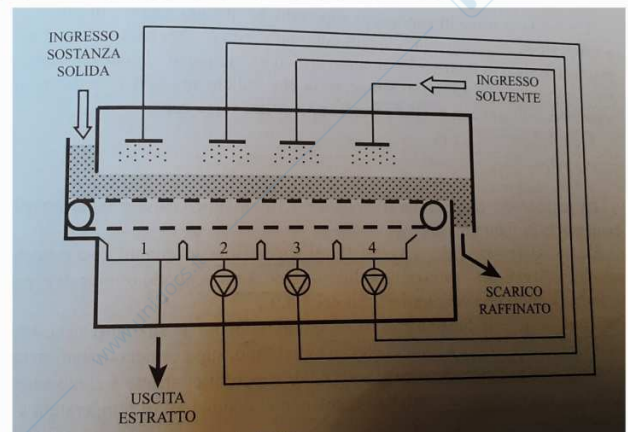


Nonostante il carico e lo scarico dei solidi avvenga in modo meccanizzato è un impianto discontinuo.

◆ PERCOLATORI A TAPPETO FORATO

In questo impianto il prodotto alimentare viene posizionato su un nastro trasportatore forato che avanza lungo un tunnel. All'interno del tunnel, sulla parte superiore, sono posizionati degli irroratori che distribuiscono il solvente sopra la materia solida, che viene attraversata: il solvente verrà poi recuperato da delle vasche poste al di sotto del nastro. Il tunnel è diviso in settori, ognuno corrispondente ad un irroratore e la relativa vasca.

Questo impianto lavora in regime stazionario poichè è continuo: il solvente fresco alimentato nell'ultimo settore viene recuperato dalla vasca sottostante e, tramite una pompa, inviato all'irroratore precedente. La sostanza solida, invece, avanza in direzione opposta. E' un impianto molto versatile!



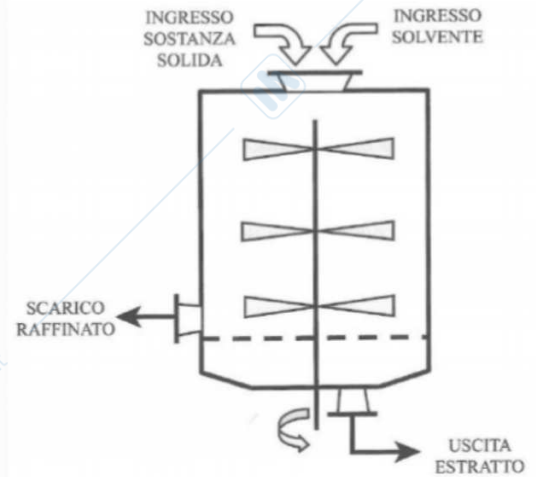
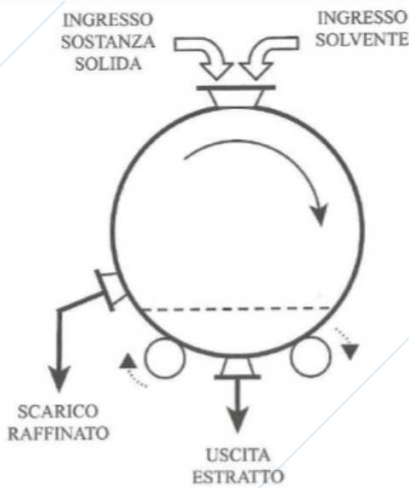
❖ ESTRATTORI DISCONTINUI A IMMERSIONE

Questi impianti sono costituiti da un serbatoio cilindrico posto verticalmente, nel quale la sostanza solida ed il solvente sono introdotti dalla sommità. L'inizio vero e proprio del processo di estrazione si verifica in corrispondenza dell'attivazione del meccanismo di agitazione, che porta ad un aumento della resa di estrazione.

L'estratto viene scaricato dalla superficie forata posta inferiormente all'interno del serbatoio, che può anche essere rimossa per scaricare successivamente il raffinato.

Questo impianto presenta degli svantaggi:

- L'agitazione comporta il rilascio di particelle solide, che devono essere successivamente filtrate
- Essendo discontinuo è necessaria manodopera spesso specializzata, con il compito di modulare il meccanismo di agitazione secondo i parametri prestabiliti di resa.



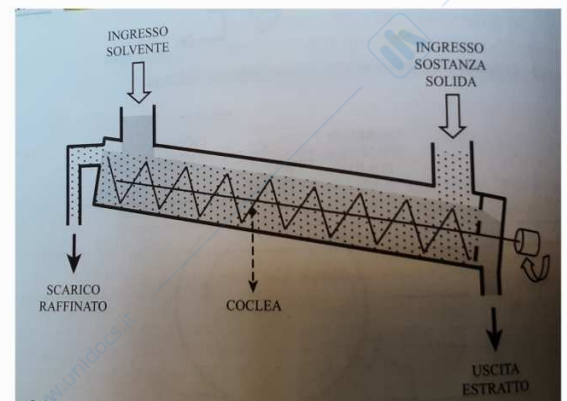
Queste problematiche possono essere attenuate utilizzando un altro impianto: l'estrattore a immersione discontinuo rotante. E' dotato di un serbatoio cilindrico posto orizzontalmente, e la rotazione è indotta dal movimento del cilindro stesso. In questo modo la sostanza solida viene rimescolata in modo più delicato e si otterrà un liquido più limpido.

❖ ESTRATTORI A IMMERSIONE CONTINUI A COCLEA

Sono costituiti da un cilindro disposto secondo una certa inclinazione e da una coclea posta al suo interno.

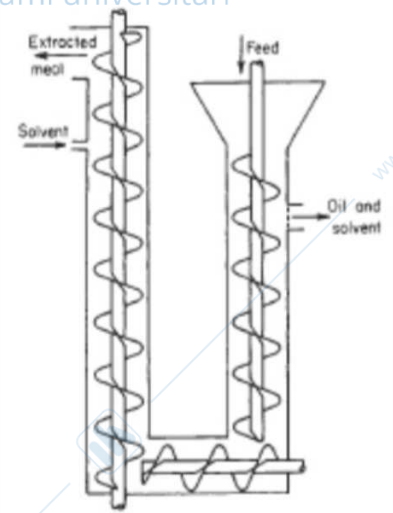
La sostanza solida viene inserita dalla parte inferiore e spinta verso l'alto dal movimento della coclea, mentre il solvente viene alimentato dalla parte superiore, e discende la struttura grazie alla forza di gravità. Il raffinato quindi verrà estratto dalla parte superiore, mentre l'estratto da quella inferiore.

Si tratta di un impianto molto versatile, in quanto a seconda delle caratteristiche di estrazione desiderate è possibile regolare diversamente la velocità della coclea.



❖ ESTRATTORE HILDEBRANDT

È formato da un cilindro orizzontale contenente una coclea delimitato da due cilindri verticali, anch'essi dotati di coclee. Particolarmente utilizzato per l'estrazione dell'olio di semi. Il solvente viene inserito dal lato sinistro ed è spinto verso destra dalla differenza di altezza, mentre la sostanza solida si muove in controcorrente grazie alle coclee. In genere il solvente utilizzato è esano, che viene successivamente allontanato per evaporazione e recuperato.



FLUIDI SUPERCRITICI

I fluidi supercritici sono fluidi che si trovano ad un valore di temperatura e pressione superiore al punto critico, individuato appunto da una T ed una P .

Costituiscono possibili solventi per l'estrazione solido-liquido! Vengono sfruttati i cambiamenti di stato di queste sostanze.

Un fluido particolarmente utilizzato è l'anidride carbonica: presenta come punto critico $T=31^{\circ}\text{C}$ e $P=74\text{ bar}$. In condizioni supercritiche la CO_2 presenta la viscosità ed i coefficienti di diffusione di un liquido, ma la densità di un gas. A pressione atmosferica il solvente torna allo stato gassoso ed evapora completamente, così da essere separata con facilità dall'estratto. Inoltre, residui di CO_2 nell'alimento sono innocui.

www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari