

**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 sperimentale e modellazione della  
liofilizzazione sottovuoto di alimenti**



**Relatore**

prof. Davide Fissore

**Candidato**

Serena Bobba

Settembre 2018



# INDICE

<b>CAPITOLO I</b> .....	1
1. Introduzione .....	1
1.1. Liofilizzazione sottovuoto .....	1
1.2. Effetto su proprietà nutrizionali.....	4
1.3. Modellazione di processi di liofilizzazione .....	5
1.3.1. <i>Modello ad interfaccia diffusa</i> .....	7
1.4. Scopo del lavoro .....	10
<b>CAPITOLO II</b> .....	13
2. Metodologie sperimentali.....	13
2.1. Caso di studio .....	13
2.1.1. <i>Design of experiments</i> .....	14
2.2. Processo di liofilizzazione .....	14
2.3. Determinazione sperimentale delle proprietà nutrizionali.....	16
2.3.1. <i>Estratto</i> .....	17
2.3.2. <i>Vitamina C</i> .....	18
2.3.3. <i>Composti fenolici</i> .....	20
2.3.4. <i>Capacità antiossidante complessiva</i> .....	21
<b>CAPITOLO III</b> .....	25
3. Metodologie di calcolo.....	25
3.1. Equazioni di bilancio e condizioni al contorno .....	25
3.1.1. <i>Assunzioni del modello</i> .....	26
3.1.2. <i>Condizioni iniziali</i> .....	28
3.1.3. <i>Condizioni al contorno</i> .....	28
3.2. Determinazione dei parametri .....	30
3.2.1. <i>Proprietà fisiche e parametri della camera di liofilizzazione</i> .....	30
3.2.2. <i>Calcolo dei fattori di vista</i> .....	31
3.2.3. <i>Temperature delle pareti della camera di liofilizzazione</i> .....	33
3.3. Discretizzazione delle equazioni .....	34

<b>CAPITOLO IV</b> .....	55
4. Risultati e discussione .....	55
4.1. Durata dell'essiccamento primario .....	55
4.2. Temperatura del prodotto .....	58
4.3. Proprietà nutrizionali .....	60
4.3.1. <i>Influenza dei parametri di processo e del tempo di essiccamento</i> .....	60
4.3.2. <i>Effetto del congelamento sulle proprietà nutrizionali</i> .....	63
4.3.3. <i>Confronto tra VFD e AFD</i> .....	65
4.4. Analisi dei risultati ottenuti da simulazioni .....	67
4.4.1. <i>Determinazione dei parametri incogniti</i> .....	68
4.4.2. <i>Interfaccia di sublimazione</i> .....	71
4.4.3. <i>Contributo dell'irraggiamento</i> .....	72
4.4.4. <i>Effetto della dimensione del prodotto</i> .....	75
<b>CAPITOLO V</b> .....	77
5. Conclusioni .....	77
<b>Lista dei simboli</b> .....	81
Lettere greche .....	82
Abbreviazioni .....	83
<b>Bibliografia</b> .....	85
<b>Ringraziamenti</b> .....	89





# CAPITOLO I

## 1. Introduzione

L'alimentazione costituisce un'esigenza fondamentale per gli esseri viventi e l'uomo da sempre cerca di conservare cibi e derrate alimentari per garantirne la qualità e l'approvvigionamento fuori stagione. Infatti, a partire dal momento della raccolta delle materie prime, e poi durante tutta la filiera produttiva, il cibo è soggetto a fenomeni degradativi di tipo chimico e fisico che causano l'alterazione delle qualità estetiche e nutrizionali dell'alimento. In particolare, per garantire la disponibilità di alimenti non stagionali, o per permettere l'esportazione di prodotti tipici in regioni lontane, è necessario limitare al massimo le alterazioni che essi subiscono durante lo stoccaggio ed il periodo di conservazione a lungo termine.

Le reazioni degradative sono strettamente dipendenti dalla quantità di acqua disponibile. Siccome molti alimenti freschi mostrano un contenuto d'acqua tra il 60% ed il 90%, molte tecniche di conservazione si basano sulla disidratazione dell'alimento.

L'essiccamento è un trattamento di rimozione del quantitativo acqueo contenuto nel prodotto, al fine di ridurre l'attività dell'acqua ( $a_w$ ). Questa è definita come il rapporto tra la pressione parziale dell'acqua presente nell'alimento ad una certa temperatura e la pressione parziale dell'acqua pura in condizioni standard, ed è utilizzata come parametro per quantificare l'umidità contenuta nel prodotto che è disponibile per favorire il decorso delle reazioni degradative.

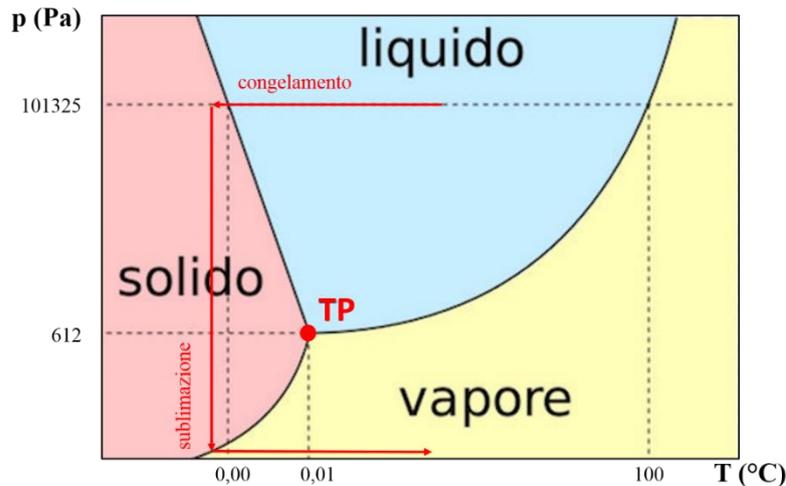
Valori di  $a_w$  minori di 0.6 sono necessari per rallentare il decorso di reazioni biologiche ed enzimatiche, dal momento che molti batteri e funghi prediligono ambienti particolarmente umidi, con  $a_w$  maggiore di 0.9 e 0.7 rispettivamente (Troller & Christian, 1978). Il prodotto disidratato presenta perciò una *shelf-life* maggiore ed è inoltre più leggero, permettendo così di ridurre le spese per il trasporto.

Nel corso degli anni, e con lo sviluppo tecnologico, diversi metodi di essiccamento sono stati sviluppati ed applicati, cercando di preservare le caratteristiche del prodotto fresco. L'obiettivo resta ancora minimizzare la perdita di proprietà nutrizionali e mantenere la qualità del prodotto conservato.

### 1.1. Liofilizzazione sottovuoto

La liofilizzazione (*freeze drying*) è un processo di separazione della fase liquida (acqua) dalla matrice solida, mediante sublimazione del liquido congelato (**Figura 1.1**). In passato questa tecnica risultava particolarmente dispendiosa, e quindi veniva applicata limitatamente a prodotti termolabili ad alto valore aggiunto, come quelli del settore farmaceutico. Oggi invece, con l'intento di preservare le proprietà del prodotto originale, è impiegata anche per trattare prodotti alimentari come mele, banane e carote (Krokida, et al., 1998), uova, succhi di frutta, e caffè (Oetijen & Haseley, 2004), piselli, fagioli e spinaci (Mellor, 1978) e molti altri.

Un ciclo di liofilizzazione è costituito da tre processi: congelamento, essiccamento primario, essiccamento secondario.



**Figura 1.1:** diagramma di fase dell'acqua. Sono indicati il punto triplo (TP) e i fenomeni di congelamento e sublimazione. Figura tratta da [www.chimica-online.it](http://www.chimica-online.it) [accesso: 30/07/2018], riprodotta con modifiche.

### *Congelamento*

Durante il congelamento l'intero prodotto è portato a temperature inferiori a quelle del punto triplo dell'acqua. La maggior parte dell'acqua contenuta nel prodotto solidifica, formando cristalli di ghiaccio. Le condizioni operative a cui avviene il congelamento hanno effetti sul prodotto finale, in quanto determinano la struttura dei cristalli di ghiaccio che si formano, cosa che può avere conseguenze sulle caratteristiche del prodotto finale (Hottot, et al., 2004).

La solidificazione è frutto di due fenomeni consecutivi: la nucleazione del cristallo di ghiaccio e l'accrescimento dello stesso. Se la solidificazione avviene in un tempo prolungato, l'accrescimento è più veloce della nucleazione: si formano cristalli di dimensioni maggiore che, creando una struttura con pori più larghi durante il successivo essiccamento, riducono la resistenza al trasporto di vapore durante la sublimazione, ma possono danneggiare irreversibilmente la struttura cristallina del prodotto solido. Pertanto è raccomandato un congelamento veloce, per ottenere cristalli di ghiaccio piccoli, che impattino meno sulla qualità del prodotto (Holzwarth, et al., 2012), con velocità di raffreddamento di 0.5-1°C/min (Oetijen & Haseley, 2004).

Tuttavia, quando cristalli di dimensioni eccessive rompono le pareti cellulari, si verifica una fuoriuscita di composti nutrizionali, facilitandone l'estrazione in fase di valutazione sperimentale delle proprietà nutrizionali. Il danno recato al prodotto, in questo caso, può risultare in un apparente incremento delle concentrazioni delle molecole che si è interessati a misurare (Shofian, et al., 2011).

### *Essiccamento primario*

Ad una temperatura tale da garantire che tutto il prodotto rimanga congelato avviene l'essiccamento primario: sfruttando la differenza di pressione parziale dell'acqua, nel prodotto e nell'ambiente in cui è contenuto, il ghiaccio sublima, lasciando il solido secco e

poroso. La dimensione delle porosità influisce sulla velocità di reidratazione del prodotto secco, dal momento che pori di diametro maggiore facilitano la ricostituzione del prodotto. La maggior parte dell'acqua (65-70%) è rimossa durante questa fase, che costituisce lo step dalla durata maggiore e perciò richiede più tempo per essere completato.

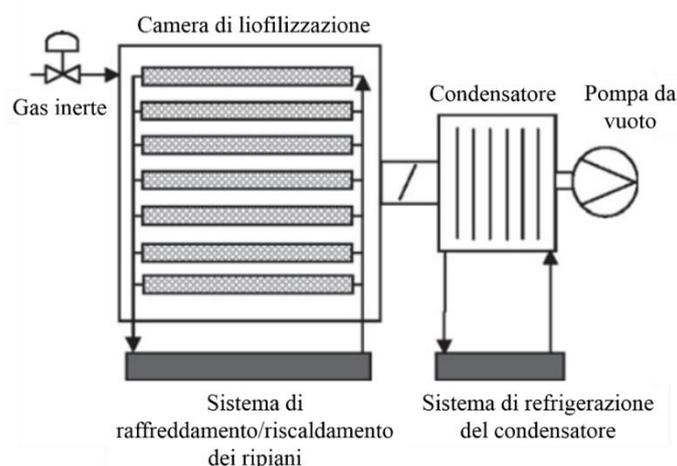
### *Essiccamento secondario*

Solo l'acqua libera può prima congelare e poi sublimare, mentre persiste in fase liquida un quantitativo di acqua legata ai gruppi polari della matrice solida. Questa è desorbita, in genere, alla pressione a cui è avvenuto l'essiccamento primario, e sfruttando, per un tempo breve, un incremento di temperatura.

La forza spingente durante l'essiccamento primario è la differenza di pressione parziale d'acqua tra il fronte di sublimazione e la camera di liofilizzazione. Si può ottenere questa forza spingente diminuendo la pressione della camera (*Vacuum Freeze Drying*, VFD), oppure flussando il prodotto con un una corrente d'aria secca (*Atmospheric Freeze Drying*, AFD) e lavorando a pressione atmosferica.

In particolare, il processo VFD richiede l'impiego di una struttura in grado di lavorare sottovuoto. Per questo è un processo in genere discontinuo, condotto in batch.

Il congelamento è controllato con un ciclo frigorifero, mediante il fluido criogenico che attraversa i ripiani presenti nella camera di liofilizzazione. Il grado di vuoto desiderato è ottenuto mediante una pompa da vuoto che aspira gli incondensabili. Un condensatore precede la pompa (Figura 1.2), in modo tale da separare il vapore d'acqua dal flusso gassoso, così da non sovraccaricare la pompa da vuoto con una portata troppo elevata di gas da espellere. Per rompere il vuoto a fine essiccamento, è prevista l'alimentazione alla camera di un gas inerte (azoto).



**Figura 1.2:** schema di liofilizzatore per VFD. Figura tratta da (*Fissore, Freeze Drying Pharmaceuticals, 2013*), riprodotta con modifiche.

La sublimazione è un fenomeno endotermico, pertanto deve essere continuamente apportato calore per sostenere energeticamente la transizione di fase. Questo è garantito aumentando la temperatura del fluido frigorifero, a valori maggiori rispetto a quelli a cui il prodotto è stato

congelato, ma comunque sufficientemente bassi da mantenere l'acqua dell'alimento allo stato solido.

Conoscere il tempo impiegato per completare l'essiccamento, e come esso è influenzato dai parametri operativi, è necessario per poter ottimizzare la durata e la produttività del processo.

Per determinare il momento di fine essiccamento primario, si utilizza il confronto di due misure di pressione, ottenute rispettivamente con un barometro capacitivo e con una sonda Pirani. La pressione della camera è monitorata per tutto il processo dal barometro capacitivo, che ne misura la pressione assoluta. Il principio di funzionamento della sonda Pirani si basa invece sulla misura della conduttività termica del gas che si trova in camera.

Nel corso dell'essiccamento primario, il gas che lambisce la sonda Pirani è costituito per lo più da vapore d'acqua. Siccome l'acqua ha una conducibilità termica circa 1.6 volte maggiore di quella dell'azoto gassoso, in presenza del quale lo strumento è in genere tarato, la pressione misurata dalla sonda è inizialmente circa 1.6 volte maggiore di quella assoluta. Terminato l'essiccamento primario, la concentrazione di acqua in fase vapore nella camera diminuisce, così anche la pressione misurata dalla sonda Pirani inizia a decrescere e a tendere ai valori misurati dal barometro capacitivo (Patel, et al., 2010).

Questo comportamento è sperimentalmente descritto dalle *curve PP/PB*, che rappresentano l'andamento del rapporto tra pressioni misurate dalla sonda Pirani (*PP*) e quella misurata dal barometro (*PB*). Tali curve sperimentali, a inizio essiccamento, hanno valori prossimi a 1.6 e tendono all'unità al termine della suddetta fase. Esempi di curve *PP/PB* sono riportati nel capitolo 4.1.

Grazie alle basse temperature a cui è condotta, ed all'assenza di atmosfera ossidante, la VFD è considerata il metodo di conservazione meno impattante sulla qualità del prodotto trattato.

## 1.2. Effetto su proprietà nutrizionali

Composti ossidanti, quali i radicali liberi e i perossidi, sono prodotti dagli organismi come risultato del metabolismo cellulare o per effetto dell'inquinamento atmosferico. Essi sono dannosi per le cellule biologiche e possono rovinare proteine, tessuti e materiale genetico, causando disfunzioni e malattie (cancro, arteriosclerosi, ischemia, disturbi polmonari). Pertanto, le cellule cercano di mantenere al loro interno un ambiente riducente, in grado di neutralizzare suddetti composti ossidativi ed evitare l'incombere di stress ossidativo. Questa è la condizione patologica per cui un organismo non riesce a mantenere un equilibrio tra le specie chimiche ossidative prodotte e quelle eliminate. Per contrastare l'insorgenza dello stress ossidativo è utile assumere con l'alimentazione agenti antiossidanti, di cui frutta e verdura sono particolarmente ricchi (Birben, et al., 2012).

Dal momento che spesso frutta e verdura non possono essere consumate fresche, per garantirne la disponibilità in un ampio range temporale esse devono subire trattamenti di conservazione che ne provochino una disidratazione parziale o totale.

Le tecniche di essiccamento più diffuse e più semplici si basano sull'innalzamento della temperatura del prodotto, ricorrendo ad aria calda. Le alte temperature e la presenza di ossigeno, che rende l'aria un fluido ossidante, causano il deterioramento delle proprietà organolettiche e nutritive del prodotto: causano l'alterazione dell'aspetto e del colore del prodotto, oltre a degradare i principi nutritivi antiossidanti.

In generale, la degradazione dell'acido ascorbico e dei composti antiossidanti è influenzata dall'azione di luce, ossigeno, temperatura, pH del prodotto, attività enzimatica ossidativa, e può essere catalizzata da ioni metallici, quali  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (Fennema, 1996).

Inoltre, l'acido ascorbico (vitamina C) si degrada più velocemente in presenza di acqua libera, perché in queste condizioni è favorita la solubilità dell'ossigeno che ossida l'acido prima che questo possa esplicare la sua funzione riducente (Kirk, et al., 1977). Per questo motivo è bene disidratare l'alimento, cercando però di operare a basse temperature. Infatti, l'aumento di temperatura causa una diminuzione del contenuto di vitamina C (Marfil, et al., 2008).

Per alcuni aspetti economici la liofilizzazione atmosferica appare conveniente, dal momento che richiede minori costi di investimento per le apparecchiature atte a resistere alla depressione, e minori spese energetiche per creare e mantenere le basse pressioni per tutta la durata dell'essiccamento. D'altra parte, il processo di AFD pone l'alimento in un ambiente ricco di ossigeno, problematica che non riguarda invece quello di VFD.

In definitiva, la liofilizzazione sottovuoto è il processo di conservazione meno invasivo, grazie alle condizioni operative peculiari:

- L'intero processo avviene a basse temperature, mai superiori a quelle ambiente, anche durante la fase di essiccamento secondario;
- Il prodotto è schermato dall'azione della luce, dato che la camera di liofilizzazione è priva di aperture che ne consentano l'illuminazione;
- L'atmosfera in cui avviene l'essiccamento, essendo sottovuoto, è quasi del tutto priva di ossigeno, limitando così l'azione dell'agente ossidante alla sola fase di congelamento;
- L'acqua che abbandona il prodotto passa direttamente da stato solido a vapore, evitando quindi di solubilizzare composti nutritivi nella fase liquida, che sarebbero persi una volta che essa evapora.

La VFD costituisce così il processo più appropriato per preservare le qualità di prodotti ad alto valore aggiunto quali, non solo i farmaci, ma anche prodotti stagionali scarsamente disponibili, erbe aromatiche, alimenti per neonati, pasti istantanei e razioni alimentari (Ratti, 2001).

### 1.3. Modellazione di processi di liofilizzazione

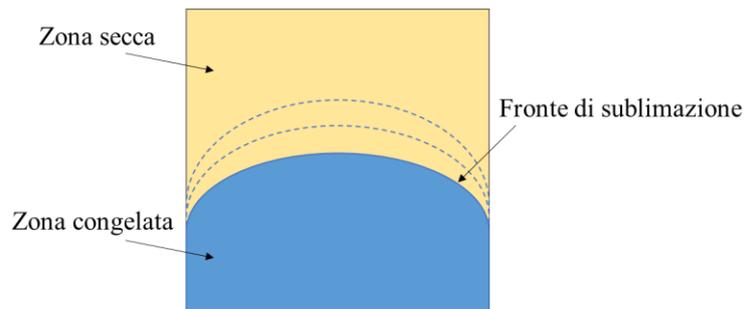
Al fine di predire il comportamento di un sistema complesso, come quello costituito dal prodotto in fase di essiccamento, è necessario ricorrere alla modellazione matematica. Un modello matematico è un insieme di equazioni che, a valle di alcune ipotesi atte a semplificare il fenomeno reale, lo descrivono in modo attendibile. L'accuratezza della previsione dipende dal grado di semplificazioni adottato. Un modello molto preciso richiede la conoscenza di un maggior numero di parametri; pertanto, è opportuno optare per un compromesso tra precisione e numero di parametri da ricavare, per ottenere risultati rappresentativi del fenomeno con un numero esiguo di parametri incogniti.

Per descrivere la sublimazione del ghiaccio in un processo di liofilizzazione sono stati proposti due approcci diversi: il modello *ad interfaccia mobile* (MIM) ed il modello *ad interfaccia diffusa* (MID).

La sublimazione è un fenomeno che ha fisicamente luogo all'interfaccia di sublimazione, ovvero sulla superficie di ghiaccio al confine tra prodotto secco e prodotto ghiacciato. Il modello a interfaccia mobile descrive il sistema fisico (**Figura 1.3**) dividendo il prodotto in due zone separate dall'interfaccia di sublimazione:

- la zona completamente secca, dove la sublimazione è stata completata;
- la zona congelata, dove è ancora presente del ghiaccio residuo.

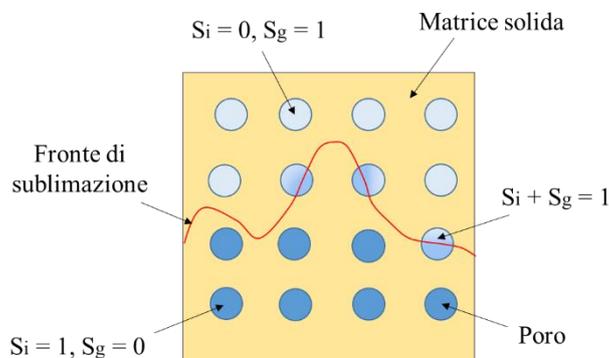
Un esempio di modelli di questo tipo è il modello del *fronte di ghiaccio uniformemente retrattile* (URIF) (Wolff & Gibert, 1990).



**Figura 1.3:** schema del prodotto bifasico (zona secca e zona congelata) descritto dai modelli MIM, con rappresentazione dell'interfaccia mobile che si ritrae al progredire della sublimazione.

Con il procedere dell'essiccamento, il fronte di sublimazione si muove, racchiudendo una zona congelata sempre minore. La velocità di spostamento del fronte dipende dalla portata di vapore che diffonde a partire dall'interfaccia. Ne consegue che la griglia di calcolo usata per la discretizzazione del prodotto debba modificarsi continuamente durante le iterazioni della simulazione, per adattarsi e seguire l'interfaccia di sublimazione (Wang & Shi, 1997). Questa operazione è, dal punto di vista computazionale, molto onerosa, soprattutto se applicata a sistemi tridimensionali.

Il modello a interfaccia diffusa descrive il prodotto come una matrice porosa di materiale solido, al cui interno i pori possono essere occupati da ghiaccio o da una certa frazione di vapore (**Figura 1.4**). In questo modo il MID ha il vantaggio di impiegare una griglia fissa durante tutto il calcolo, dato che il ritirarsi del fronte di sublimazione è descritto implicitamente dalla frazione, variabile nel tempo, di ghiaccio-vapore all'interno dei pori (Nam & Song, 2007).



**Figura 1.4:** schema del prodotto trifasico (solido secco, ghiaccio, vapore) descritto dai MID. All'interno dei pori il ghiaccio può essere del tutto sublimato ( $S_g = 1$  e  $S_i = 0$ ), oppure essere ancora presente in tracce ( $S_i + S_g = 1$ ). Nei pori in cui la sublimazione non è ancora iniziata,  $S_i = 1$ . (La simbologia  $S_i$  e  $S_g$  fa riferimento a quanto presentato nel capitolo 1.3.1).

Le principali differenze tra i due approcci sono (Warning, et al., 2015):

- Il numero di fasi rappresentate in ogni cella della griglia di calcolo: due nei MIM (completamente secco o completamente ghiacciato) e tre nei MID (sono previste celle di griglia parzialmente ghiacciate);
- La posizione in cui si può instaurare il flusso di sublimazione. Nei modelli a interfaccia mobile essa è una sola (l'interfaccia), nei modelli a interfaccia diffusa può essere una qualsiasi cella dove siano non nulli la frazione di ghiaccio e la forza spingente, ovvero la differenza tra la pressione parziale dell'acqua e la tensione di vapore del ghiaccio, come mostrato dall'equazione (1.5).

I modelli a interfaccia diffusa, grazie alla griglia fissa, risultano più stabili dal punto di vista computazionale, grazie anche al fatto che non siano necessarie trasformazioni di coordinate per riadattare la griglia di calcolo. I modelli MID garantiscono inoltre risultati sufficientemente accurati, paragonabili con quelli ottenuti con i MIM, impiegando però un minor tempo computazionale (Nam & Song, 2005).

Dovendo simulare una geometria tridimensionale, e per i vantaggi presentati, è quindi da preferirsi l'utilizzo di un modello a interfaccia diffusa per la simulazione del processo di VFD.

### 1.3.1. Modello ad interfaccia diffusa

Per implementare un modello a interfaccia diffusa occorre scrivere un sistema con le equazioni di bilancio di materia e di calore (Warning, et al., 2015). A seguire sono riportate suddette equazioni, che sono discretizzate, come mostrato nel capitolo 3.2, per l'implementazione.

Si assume che il prodotto sia trifasico, costituito ossia dalla matrice solida, all'interno della quale sono presenti le porosità (di frazione volumica  $\phi$  costante) occupate dal ghiaccio e dal vapore acqueo. Si assume che, nonostante gli effetti dovuti alla disidratazione, la massa ed il volume del solido siano costanti.

Si ipotizza che inizialmente la frazione volumica di vuoto occupata dal ghiaccio ( $S_i$ ) sia massima ed uniforme in tutto il campione; inoltre, la somma delle frazioni volumiche di ghiaccio e di vapore acqueo ( $S_g$ ) sia sempre pari all'unità, seppure i due contributi varino al progredire del processo:

$$S_i + S_g = 1 \quad (1.1)$$

#### Bilancio di materia

L'obiettivo del bilancio di materia è calcolare la variazione della frazione di ghiaccio nel tempo. Per questo, data la densità del ghiaccio ( $\rho_i$ , kg/m<sup>3</sup>), è necessario descrivere la concentrazione di ghiaccio ( $C_i$ , kg/m<sup>3</sup>) nel volume del campione:

$$C_i = \phi \rho_i S_i \quad (1.2)$$

Scegliendo come volume di controllo il campione da liofilizzare, si considera che non vi siano portate di ghiaccio entranti né uscenti, per cui il bilancio di materia relativo al ghiaccio si riduce alla sola generazione, che è rappresentata dal flusso di sublimazione ( $\dot{I}$ , kg m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) riferito al volume di campione. Di fatto la sublimazione descrive un consumo di ghiaccio, la cui concentrazione diminuisce nel tempo e, pertanto, la generazione è un termine negativo:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\dot{I} \quad (1.3)$$

Sostituendo la (1.2) nella (1.3), e derivando, si ottiene l'andamento di  $S_i$  nel tempo:

$$\frac{dS_i}{dt} = -\frac{1}{\phi\rho_i}\dot{I} \quad (1.4)$$

### *Flusso di sublimazione*

Il passaggio di stato da ghiaccio a vapore è di fatto un fenomeno non istantaneo, ovvero non avviene all'equilibrio (Fang & Ward, 1999). Perciò si modella il flusso di sublimazione con una formulazione di non equilibrio:

$$\dot{I} = K(Pv_i - P_c) \frac{M_w \phi S_g}{RT} \quad (1.5)$$

dove  $M_w$  (kg/mol) è il peso molecolare dell'acqua e  $P_c$  (Pa) la pressione in camera, che è da ritenersi equivalente alla pressione parziale dell'acqua. Questa formulazione è più facile da implementare (Halder, et al., 2007) in un modello ad interfaccia diffusa, dato che  $\dot{I}$  risulta funzione della concentrazione di vapore e, quindi, della temperatura.

La definizione di flusso di sublimazione così proposta sottolinea le differenze rispetto al modello ad interfaccia mobile. Nel caso di interfaccia mobile, il fenomeno di sublimazione si verifica infatti solo limitatamente all'interfaccia, mentre con il modello ad interfaccia diffusa può aver luogo in qualsiasi cella del dominio in cui la frazione di vapore  $S_g$  non sia già nulla, purché sia positiva la differenza  $(Pv_i - P_c)$  (Warning, et al., 2015).

La tensione di vapore del ghiaccio nel poro ( $Pv_i$ , Pa) è a sua volta funzione della temperatura, per cui il flusso di sublimazione risulta essenzialmente funzione della temperatura e della frazione di ghiaccio (Murphy & Koop, 2005):

$$Pv_i = \exp\left(9.550426 - \frac{5723.265}{T} + 3.53068 \cdot \log(T) - 0.00728332 \cdot T\right) \quad (1.6)$$

La costante di sublimazione di non equilibrio ( $K$ ,  $s^{-1}$ ) indica la velocità di sublimazione, ovvero quanto sia celere la rimozione del ghiaccio. Essa è l'inverso del tempo necessario affinché il cambiamento di fase abbia luogo: più la sublimazione è veloce, minor tempo è richiesto per rimuovere il ghiaccio, così  $K$  assume valori maggiori (Halder, et al., 2007).

L'allontanamento del vapore dal prodotto è influenzato sia dalla velocità di formazione dello stesso, quindi dalla velocità del passaggio di stato da ghiaccio a vapore, sia dalla diffusione del vapore nella matrice porosa. Dato che il trasporto diffusivo avviene in una scala temporale maggiore rispetto al passaggio di stato (Halder, et al., 2011), il valore di  $K$  deve essere scelto grande a sufficienza in modo da non rendere controllante la sublimazione.

### *Bilancio di energia*

La sublimazione è sostenuta dal calore che il prodotto riceve dall'ambiente esterno. Il calore si trasmette all'interno del campione per conduzione, ma occorre tenere in considerazione il termine di generazione negativa di cui è responsabile la sublimazione stessa. Infatti, il fenomeno è endotermico e richiede un apporto energetico per ogni unità massica di ghiaccio evaporato, identificato dal calore latente di sublimazione ( $\lambda$ , J/kg).

Poiché il fenomeno di sublimazione in analisi è da considerarsi contestualmente al processo di VFD, il prodotto si trova in ambiente stagnante. Perciò non è necessario tenere in considerazione il termine di scambio di calore per convezione.

Con queste considerazioni il bilancio di calore si riduce alla seguente forma:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho_{eff} C p_{eff}} (\nabla(k_{eff} \nabla T) - \lambda i) \quad (1.7)$$

Il vantaggio di utilizzare il modello ad interfaccia diffusa consiste anche nel poter applicare un solo ed unico set di equazioni a tutte le celle del dominio di calcolo, inserendo però delle proprietà fisiche variabili con la composizione effettiva del prodotto.

Perciò è necessario introdurre la densità ( $\rho_{eff}$ , kg/m<sup>3</sup>), il calore specifico ( $C p_{eff}$ , J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e la conducibilità termica ( $k_{eff}$ , J s<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) effettive, calcolate come medie pesate delle proprietà specifiche della materia solida, ghiacciata e vapore. Come tali, anche le proprietà effettive diventano funzione della frazione di ghiaccio:

$$\rho_{eff} = \rho_s(1 - \phi) + \rho_i \phi S_i + \rho_g \phi(1 - S_i) \quad (1.8)$$

$$C p_{eff} = C p_s(1 - \phi) + C p_i \phi S_i + C p_g \phi(1 - S_i) \quad (1.9)$$

$$k_{eff} = k_s(1 - \phi) + k_i \phi S_i \quad (1.10)$$

dove si sono introdotte:

- Densità, calore specifico e conducibilità termica del solido ( $\rho_s$ ,  $C p_s$ ,  $k_s$ ), riferite ad un volume compatto
- La frazione volumica di solido ( $1 - \phi$ )
- Densità, calore specifico e conducibilità termica del ghiaccio ( $\rho_i$ ,  $C p_i$ ,  $k_i$ ), riferite ad un volume di puro ghiaccio
- La frazione volumica di gas ( $S_g$ ), che è stata riscritta sostituendo la (1.1)
- Densità, calore specifico del vapore ( $\rho_g$ ,  $C p_g$ ) riferite ad un volume di puro vapore. Ne è stata trascurata la conducibilità termica in quanto il contributo sarebbe minimo, non tale da giustificare una complicazione computazionale. Infatti, il gas, a pressioni così basse, tende a comportarsi come un isolante, con conducibilità termica pressoché nulla.

### *Trasporto di materia*

Si vuole determinare il flusso di vapore all'interno dei pori che si allontana dal campione. I meccanismi con cui questo trasporto ha luogo sono diversi a seconda delle variabili operative adottate e del sistema considerato, identificate col numero di Knudsen:

$$Kn = \frac{\lambda_{MFP}}{L} \quad (1.11)$$

La lunghezza caratteristica del sistema è  $L$  e  $\lambda_{MFP}$  rappresenta il cammino libero medio. Questo indica la distanza media che le molecole percorrono tra due urti successivi:

$$\lambda_{MFP} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi P_c d_p^2} \quad (1.12)$$

dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann e  $d_p$  è il diametro molecolare, in questo caso dell'acqua, pari a  $3 \cdot 10^{-10}$  m (Holt, et al., 2006).

Scegliendo, a titolo d'esempio, una temperatura del prodotto ( $T$ ) pari a 273 K e una pressione in camera ( $P_c$ ) di 10 Pa, si ottiene  $\lambda_{MFP}$  di 942  $\mu\text{m}$ . Assumendo come lunghezza caratteristica del sistema la dimensione del lato del prodotto pari, ad esempio, a 10 mm, si ottiene  $Kn$  circa pari a 0.1, valore per cui si può considerare ancora valida l'ipotesi del continuo, ovvero il flusso di vapore nei pori è un continuo (Warning, et al., 2015).

Il bilancio del vapore che attraversa la matrice porosa descrive l'accumulo di vapore ed il suo flusso diffusivo che attraversa la cella. La generazione di vapore, dovuta al contributo del flusso di sublimazione, è tenuta in considerazione come termine positivo. Esprimendo, in modo analogo alla (1.2), la concentrazione di vapore ( $C_g$ ,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ) nel volume di prodotto come  $C_g = \rho_g \phi S_g$ , il bilancio di vapore diventa:

$$\frac{d(\rho_g \phi S_g)}{dt} = \nabla(D_{eff} \nabla \rho_g) + i \quad (1.13)$$

Ricordando che la frazione volumica di vuoto è costante, ed assumendo tale anche la diffusività effettiva ( $D_{eff}$ ,  $\text{m}^2/\text{s}$ ), si ricava:

$$\frac{d\rho_g}{dt} = \frac{1}{\phi S_g} \left( -\rho_g \phi \frac{dS_g}{dt} + D_{eff} \nabla^2 \rho_g + i \right) \quad (1.14)$$

Applicando la (1.1) e, successivamente, la (1.4), si può esprimere la variazione temporale della frazione ghiacciata in funzione del flusso sublimativo:

$$\frac{dS_g}{dt} = \frac{1}{\phi \rho_i} i \quad (1.15)$$

Sostituendo la (1.15) nella (1.14), con le opportune semplificazioni, si ottiene infine l'equazione di trasporto del vapore in funzione della sola variabile  $S_i$ :

$$\frac{d\rho_g}{dt} = \frac{1}{\phi(1 - S_i)} \left( -\frac{\rho_g}{\rho_i} i + D_{eff} \nabla^2 \rho_g + i \right) \quad (1.16)$$

## 1.4. Scopo del lavoro

Con questo progetto di Tesi si vuole studiare il processo di liofilizzazione sottovuoto di alimenti, considerando principalmente due aspetti: uno modellistico e l'altro sperimentale.

In virtù dell'elevato quantitativo di acqua contenuto, della scarsa durezza della matrice solida (Ozuna, et al., 2014) e dell'elevato valore nutrizionale, è stata selezionata la melanzana come prodotto su cui condurre lo studio.

Sono stati condotti alcuni test, liofilizzando sottovuoto delle melanzane, in condizioni di pressione e temperatura differenti. In laboratorio se ne sono valutate alcune proprietà nutrizionali, quali i quantitativi di vitamina C, polifenoli e antiossidanti. In particolare, supponendo che la VFD danneggi meno di altre tecniche di conservazione la qualità del prodotto trattato, è interessante:

- Valutare la percentuale di degradazione dei composti succitati;
- Stimare l'effetto del congelamento sulla degradazione di tali proprietà, valutando quanto questa fase del processo sia impattante sulla qualità del prodotto finale;

- Paragonare i risultati ottenuti con quelli di uno studio analogo, effettuato sul medesimo prodotto trattato con liofilizzazione atmosferica accelerata da ultrasuoni (Colucci, et al., 2018), per osservare le differenze ed i vantaggi delle due tecniche.

Sperimentalmente si sono ottenuti i profili di temperatura del prodotto durante il processo di liofilizzazione e si è valutata la durata dell'essiccamento primario. Si vuole quindi implementare in MATLAB un modello tridimensionale a interfaccia diffusa per stimare i parametri ritenuti più significativi durante l'essiccamento primario:

- La temperatura massima che il prodotto presenta, dal momento che questa potrebbe influenzare maggiormente le proprietà nutrizionali dello stesso;
- Il tempo necessario per completare la sublimazione, essendo questo utile per identificare il momento in cui il processo è arrivato a completamento.

A tal fine, è necessario ricavare i parametri cinetici che regolano il processo, quali il coefficiente globale di scambio di calore e la diffusività effettiva del vapore nel prodotto secco. Questi sono ottenibili mediante *fitting* dei dati sperimentali con quelli simulati.

Nel Capitolo II sono descritte le procedure di laboratorio e le tecniche analitiche sperimentali.

Segue, nel Capitolo III, lo sviluppo del modello tridimensionale, a partire dal sistema di equazioni presentato nel capitolo 1.3.

Nel Capitolo IV sono presentati e discussi gli esiti delle analisi di laboratorio circa le proprietà nutrizionali e i risultati ottenuti con le simulazioni.



## CAPITOLO II

### 2. Metodologie sperimentali

Lo studio sperimentale presentato in questo lavoro di Tesi si basa su test di laboratorio, effettuati nei locali e con le attrezzature del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino. Il prodotto analizzato è la melanzana, scelto, come illustrato in precedenza nel capitolo 1.4, in virtù del contenuto di principi nutrizionali e delle caratteristiche fisiche.

#### 2.1. Caso di studio

La pianta della melanzana appartiene alla famiglie delle *Solanacee* e la sua coltivazione è originaria dell'Asia, probabilmente dell'India. Sia in Asia che nelle regioni mediterranee la melanzana si classifica tra gli ortaggi più coltivati.

La specie *Solanum melongena* L. costituisce la variante più comunemente coltivata, adatta alle zone subtropicali e ai climi temperati: la temperatura ottimale per la coltivazione è compresa tra i 21 e i 29°C, mentre la crescita risulta rallentata da temperature inferiori a 16°C (Chen & Li, 1997).

L'ortaggio ha un contenuto calorico molto basso, dato che presenta un contenuto d'acqua pari circa al 93% del suo peso. Inoltre, vanta un elevato valore nutrizionale, essendo ricca di vitamine, minerali e composti bioattivi. Questi ultimi sono principalmente associati all'elevato contenuto di composti fenolici, presenti per lo più in forma di acidi fenolici, sia nella buccia che nella polpa dell'ortaggio, dove è particolarmente abbondante l'acido clorogenico, uno dei composti fenolici di cui la melanzana è ricca (Taher, et al., 2017).

Si vuole studiare la liofilizzazione della melanzana proprio in virtù dell'elevato contenuto d'acqua e della sua struttura altamente porosa. Inoltre, date le proprietà nutrizionali che la caratterizzano, è interessante valutare quanto queste siano influenzate dal trattamento di VFD.

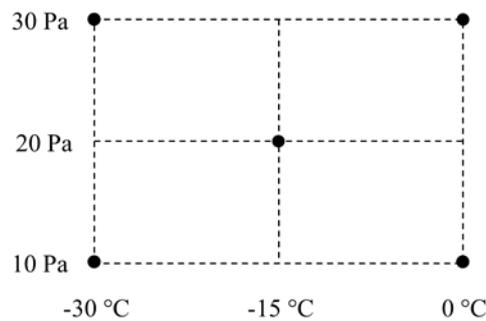
In particolare, con l'intento di poter confrontare i risultati ottenuti con quelli di un precedente studio in cui il prodotto è stato essiccato con il processo di AFD, si utilizza anche in questo caso la varietà *Black beauty* (Colucci, 2016). Da tener presente che, essendo un prodotto biologico, le sue proprietà sono affette da una notevole variabilità, in base alla zona di origine e al periodo di produzione. Ogni paragone ha valore indicativo, da considerare relativamente alle qualità della specifica coltivazione, tenendo presente anche la variabilità biologica che differenzia i singoli ortaggi.

Le melanzane studiate in questo progetto provengono dalle coltivazioni della società agricola F.Ili Salusso di Trofarello (Torino). Sono state acquistate fresche in un mercato locale di Torino, e trattate in giornata.

### 2.1.1. Design of experiments

Si vuole osservare quale sia l'effetto delle principali variabili che regolano il processo di sublimazione: pressione in camera di liofilizzazione e temperatura del ripiano riscaldante durante la fase di essiccamento. Queste sono le condizioni a cui il prodotto è sottoposto per il maggior tempo ed hanno un effetto diretto sulla durata del processo.

Si è deciso di condurre dei processi di liofilizzazione sottovuoto in 5 condizioni differenti (**Figura 2.1**) per capire l'effetto dei parametri operativi sulla durata della sublimazione e sulle proprietà nutrizionali.



**Figura 2.1:** rappresentazione grafica del *design of experiments* utilizzato in questo studio.

## 2.2. Processo di liofilizzazione

Per garantire uniformità tra le diverse prove sperimentali, il prodotto è stato sempre sottoposto al medesimo pre-trattamento.

Le melanzane sono prima di tutto sbucciate e tagliate in cubi da 8.8 mm utilizzando utensili da cucina.

A causa dell'elevato contenuto di acido clorogenico, la melanzana sbucciata ed esposta all'aria è particolarmente propensa all'imbrunimento e all'ossidazione enzimatica, più di quanto lo siano le altre solanacee. Per prevenire la perdita di composti antiossidanti per cause non strettamente dovute al processo di liofilizzazione, si trattano i cubi di melanzana con un agente antiossidante. In particolare, i campioni di melanzana sono posti per 5 minuti a bagno in una soluzione acquosa di metabisolfito di sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , Probus S.A., 97% purity), concentrata al 2% b.w. (Akyildiz, et al., 2004).

I cubi sono prelevati dal bagno e posti su carta adsorbente, per asciugare l'eccesso di soluzione che altrimenti andrebbe a gravare sulla quantità di umidità totale da rimuovere dalla camera di liofilizzazione durante l'essiccamento.

Sessanta cubi sono disposti in 4 file da 15 cubi ciascuno, direttamente a contatto con il ripiano di acciaio inox della camera di liofilizzazione, facendo attenzione che essi non siano a contatto tra loro (**Figura 2.2**).

Si inseriscono delle termocoppie all'interno di alcuni cubi, cercando di posizionarle in prossimità del fondo del prodotto. La temperatura è registrata ogni 10 minuti per tutta la durata del processo.

A causa della brusca perdita di massa durante l'essiccamento, i cubi di melanzana diventano leggeri a tal punto che una minima forza esercitata dal cavo metallico della termocoppia può essere sufficiente a sollevare il campione, separandolo dal ripiano. Se questo accade, le temperature registrate non sono più rappresentative dei profili termici che caratterizzano gli altri cubi rimasti in contatto con il ripiano, ed il profilo termico ottenuto non può essere correlato alla dinamica effettiva che sta avendo luogo nei campioni di melanzana. Per scongiurare il sollevamento dei cubi monitorati è bene fissare adeguatamente, con del nastro adesivo, i cavi delle termocoppie al ripiano riscaldante.



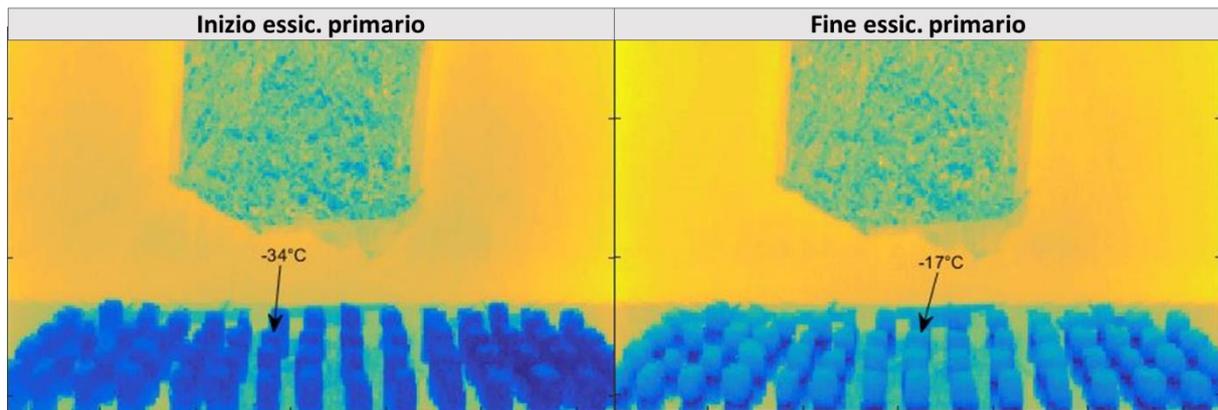
**Figura 2.2:** disposizione dei cubi di melanzane sul ripiano della camera di liofilizzazione. Sono visibili le termocoppie all'interno di alcuni campioni e la termocamera opportunamente posizionata per impedirne lo spostamento a causa delle vibrazioni del macchinario quando in funzione.

All'interno della camera di liofilizzazione è installata una termocamera che monitora la temperatura superficiale dei campioni durante tutto il processo, registrando immagini ad intervalli di 5 minuti (**Figura 2.3**). Una termocoppia deve essere utilizzata per registrare la temperatura di riferimento, funzionale per la termocamera, ed è collocata a lato dei campioni di melanzana. La configurazione prima descritta è pensata per consentire alla termocamera una inquadratura adeguata del prodotto.

Prima dell'avviamento di ogni batch occorre flussare la termocamera con azoto per almeno 5 minuti. Questo pretrattamento è assolutamente necessario al fine di:

- Rimuovere tracce di umidità atmosferica che, depositatesi, ghiaccerebbero durante la fase di congelamento, con il rischio di causare danni alla termocamera stessa;
- Evitare che tracce di umidità residua, rimaste adsorbite sulla plastica di cui la scocca interna della termocamera è costituita, si desorbano lentamente durante l'essiccamento primario, influenzando la composizione dell'atmosfera in camera, che a sua volta va ad influenzare il segnale ottenuto con la sonda Pirani.

La radiazione solare, che raggiunge direttamente lo sportello di carico della camera di liofilizzazione, può interferire con la quantità di calore trasmesso al prodotto. Per limitare questo effetto, si stende un telo opaco ed isolante sullo sportello di carico. Inoltre, in questo modo, essendo lo sportello di vetro trasparente, si vuole evitare che la luce solare raggiunga il prodotto, favorendo la degradazione dei composti antiossidanti.



**Figura 2.3:** visuale della termocamera sulla camera interna, durante l'essiccamento primario a 30Pa e -30°C. Dopo 40 minuti di essiccamento (a sinistra) si rileva la temperatura superficiale del prodotto pari a -34°C. A fine processo (a destra) la temperatura superficiale è di -17 °C.

Osservando l'andamento delle misurazioni di pressione in camera ottenute con la sonda Pirani e con quella capacitiva si determina il momento di fine essiccamento primario (come spiegato nel capitolo 1.1), a cui seguono due ore di essiccamento secondario a 20°C, mantenendo la pressione costante al valore adottato durante il primario.

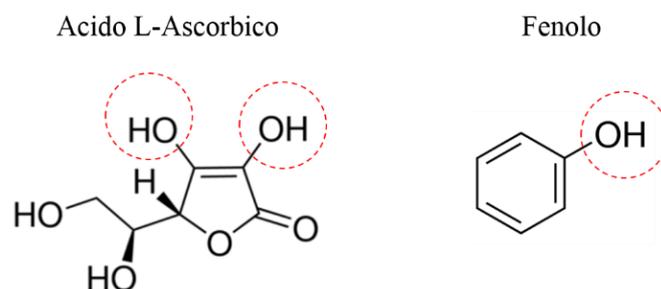
Terminato l'essiccamento secondario, i campioni sono prelevati e subito trattati per ottenere l'estratto, su cui si eseguono le analisi di laboratorio, come illustrato nel capitolo seguente, per valutare la percentuale di degradazione delle proprietà nutrizionali. Proprio a tal fine, occorre trattare i cubetti di melanzana quanto prima, per evitare che l'umidità atmosferica sia adsorbita dal prodotto completamente disidratato, andando a interferire sull'esito delle analisi successive.

### 2.3. Determinazione sperimentale delle proprietà nutrizionali

Le proprietà antiossidanti di un alimento sono principalmente correlate alla presenza di alcune famiglie di composti: vitamine, fenoli, carotenoidi (Thaipong, et al., 2006).

Le vitamine agiscono come coenzimi e cofattori di proteine. In particolare, la vitamina C (*Acido L-ascorbico*) ha un forte potere antiossidante grazie ai due gruppi ossidrilici collegati dal doppio legame (**Figura 2.4**) che, in presenza di specie ossidanti, si ossidano al posto delle cellule biologiche, formando un radicale stabilizzato da un anello di risonanza (Foyer & Noctor, 2011).

I fenoli sono una famiglia di centinaia di composti derivanti dal fenolo. Il principio di funzionamento è analogo a quello della vitamina C, anche se la loro assimilazione da parte del metabolismo è inferiore (Lotito & Frei, 2006). Essi devono la loro capacità antiossidante all'abilità del gruppo ossidrilico (**Figura 2.4**) di cedere l'atomo di idrogeno alle specie ossidanti e di delocalizzare l'elettrone sull'anello aromatico, stabilizzandosi.



**Figura 2.4:** formula di struttura dell'acido L-ascorbico e del fenolo, con indicati i gruppi ossidrilici e gli anelli di risonanza responsabili dell'azione antiossidante.

Il metodo usato per misurare il quantitativo di antiossidanti si basa sulla colorimetria. Le analisi colorimetriche sfruttano la peculiarità di alcune specie di cambiare colore quando reagiscono con dei composti appositamente aggiunti alla soluzione. Maggiore la variazione di colore, maggiore la quantità di principio antiossidante presente nel campione: in questo modo si può risalire alla concentrazione del componente, sfruttando misure di assorbanza della luce ed una opportuna curva di taratura.

Siccome interessa valutare la percentuale di degradazione delle proprietà nutrizionali in seguito al processo di VFD, occorre eseguire anche delle misurazioni di tali proprietà nel prodotto "fresco", ovvero non sottoposto a liofilizzazione. Questo è pretrattato allo stesso modo del prodotto da liofilizzare (pelato, tagliato in cubetti e messo a bagno nel metabisolfito di sodio), in modo da fungere coerentemente da termine di paragone.

### 2.3.1. Estratto

I composti antiossidanti devono prima di tutto essere estratti dalla matrice solida della melanzana liofilizzata, al fine di ottenere una soluzione liquida adatta alle analisi di assorbanza.

Un solvente molto efficace per l'estrazione è l'acetone (Georgé, et al., 2005), ma siccome corrode la plastica, renderebbe obbligatorio l'utilizzo di cuvette di quarzo. Disponendo di poche cuvette di questo tipo, effettuare le analisi richiederebbe un tempo eccessivo.

Il metanolo è un solvente altrettanto efficace (Porter, 2012) ma, data la sua tossicità, si preferisce in definitiva utilizzare l'etanolo (Gao, et al., 2000), dato che la differenza nella qualità della performance non giustificerebbe le complicazioni legate all'uso del metanolo.

Per le analisi si utilizzano 1 g di prodotto secco o 16 g di prodotto fresco, in modo da usare in ogni caso un totale di 27/28 cubi. Per ogni batch si preparano due estratti, per attenuare gli effetti della variabilità biologica del prodotto, e ottenere risultati statisticamente più significativi.

I cubetti sono schiacciati in un mortaio, con l'aggiunta di 20 mL di etanolo (96% b.v). Il composto ottenuto è trasferito in un flacone graduato e triturato con l'ausilio di un Turrax, per ottenere una fase omogenea. Quest'ultima fase deve durare non più di un paio di minuti, onde evitare il surriscaldamento del prodotto, essendo i composti antiossidanti termolabili.

Si aggiungono altri 10 mL di etanolo al prodotto omogenizzato e si avvolge il flacone graduato in fogli di alluminio per preservarlo dall'azione della luce. Questo è quindi sottoposto ad agitazione meccanica per 20 minuti, con l'ausilio di un agitatore magnetico.

Dopodiché si procede con una filtrazione sottovuoto del campione, lavando il flacone e il residuo sul filtro con altri 10 mL di etanolo. Si raccoglie l'estratto in un matraccio da 50 mL, portando a volume il contenuto con un'ultima aggiunta di etanolo (**Figura 2.5**).



**Figura 2.5:** matraccio da 50ml contenente l'estratto della melanzana fresca. Il colore tipicamente verde appare più acceso quando l'estratto deriva dal prodotto secco.

Il matraccio è avvolto in un foglio di alluminio e conservato in frigorifero a 4°C, per proteggerlo dall'azione della luce e della temperatura. Si eseguono quindi le analisi entro 24 ore da quando l'estratto è ottenuto, per minimizzare la degradazione delle proprietà dovute alla conservazione dell'estratto.

### 2.3.2. *Vitamina C*

Il metodo applicato per quantificare il contenuto di Vitamina C è tratto da Jagota e Dani (Jagota & Dani, 1982) e utilizza come reagente:

- Reattivo di Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich, 2 M) diluito 1:10 b.v. in acqua distillata (1 parte di reattivo + 9 parti di acqua);
- Acido tricloroacetico al 7.5% b.v

#### *Principio di funzionamento*

Il Folin-Ciocalteu è una miscela di fosfomolibdato ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) e fosfotungstato ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) in soluzione acquosa. Il molibdeno in soluzione acquosa può ridursi da  $Mo^{6+}$  a  $Mo^{5+}$ . Il  $Mo^{5+}$  ha capacità ossidanti e, pertanto, reagisce con i composti antiossidanti presenti nell'estratto, formando un complesso che causa la colorazione verde scuro della soluzione, caratterizzata da un picco di assorbanza alla lunghezza d'onda di 720 nm.

In ambiente acido, data la presenza dell'acido tricloroacetico, il Folin-Ciocalteu non è molto attivo e solo un forte riducente, come l'acido ascorbico, riesce a reagire. In questo modo, con pH circa 3.5, si garantisce che il composto misurato sia esclusivamente la vitamina C, in quanto i fenoli non sono abbastanza riducenti da reagire.

Inoltre, l'acido tricloroacetico ( $CCl_3COOH$ ) è un acido carbossilico funzionale per far precipitare le proteine sospese in soluzione.

### Procedura

Non occorre diluire l'estratto e lo si può utilizzare così come ottenuto, sia quando si tratta del prodotto fresco che quando il prodotto è stato essiccato.

Preparazione del campione:

- Aggiungere 1 mL di estratto e 1 mL di acido tricloroacetico in un tubo di vetro;
- Agitare vigorosamente il tubo per favorire la miscelazione;
- Lasciar riposare in frigorifero a 4°C per 10 minuti, poiché la bassa temperatura favorisce la precipitazione delle proteine;
- Filtrare il campione con una siringa sulla cui punta è apposto un filtro.

Preparazione delle cuvette:

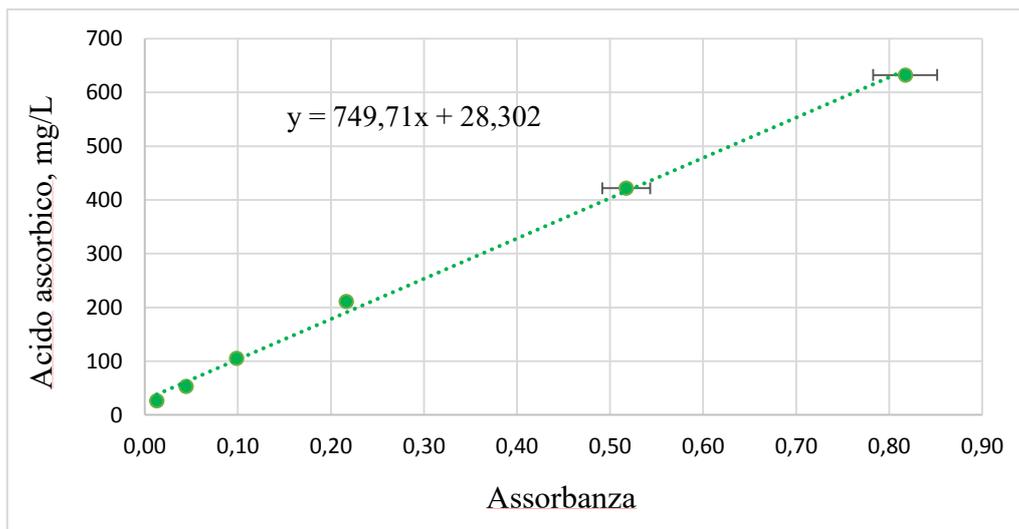
- Predisporre tre cuvette in plastica da 4.5 mL per ogni estratto preparato;
- Aggiungere in ogni cuvette 0.2 mL del campione preparato, 0.2 mL di Folin Ciocalteu diluito, 2 mL di acqua distillata;
- Attendere per 10 minuti, lasciando le cuvette al buio e a temperatura ambiente, affinché le reazioni siano completate.

Per la lettura dell'assorbanza allo spettrofotometro è necessario predisporre altre due cuvette che sono usate per la taratura dello strumento e come riferimento "bianco" durante la misurazione:

- Predisporre altre due cuvette in plastica da 4.5 mL;
- Aggiungere in ogni cuvette 0.2 mL di etanolo puro, 0.2 mL di Folin Ciocalteu diluito, 2 mL di acqua distillata.

### Retta di taratura

La retta di taratura si ottiene misurando l'assorbanza di soluzioni acquose preparate con diluzioni successive di acido ascorbico, in un range di concentrazioni tra 25-600 mg/L. Il risultato ottenuto è riportato in **Figura 2.6**.



**Figura 2.6:** grafico di taratura per l'acido ascorbico. La retta di taratura è ottenuta mediante interpolazione dei dati misurati a 720 nm e la sua equazione è riportata nel grafico.

La concentrazione, ricavata dalla lettura di assorbanza a 720 nm, corrisponde alla quantità effettiva di acido ascorbico contenuto nel campione. L'acido ascorbico ha una struttura e proprietà peculiari per cui è possibile quantificarlo singolarmente.

### 2.3.3. *Composti fenolici*

I fenoli hanno strutture simili ma proprietà antiossidanti diverse. Quantificarli uno per uno sarebbe complicato ed inutile, dal momento che interessa valutare l'azione antiossidante totale. Si procede quindi a valutare la quantità di composti fenolici totali (*Total Phenolic Compounds*, TPC).

Il metodo adottato per quantificare il TPC è tratto da letteratura (Gao, et al., 2000), con modifiche. Si utilizza come reagente:

- Reattivo di Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich, 2 M);
- Soluzione acquosa di carbonato di sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) al 20% b.v.

#### *Principio di funzionamento*

Il Folin-Ciocalteu è un ossidante non specifico in grado di reagire indistintamente con tutti i composti fenolici, purché abbiano capacità riducenti.

Quando il molibdeno contenuto nel Folin-Ciocalteu si riduce a  $\text{Mo}^{5+}$ , in ambiente basico con pH pari a circa 10, questo forma un complesso in soluzione che le conferisce una colorazione blu, con un picco di assorbanza a 765 nm. Il carbonato di sodio è un sale alcalino, pertanto è funzionale per rendere la soluzione basica.

In particolare, si preferisce il carbonato di sodio ad altri sali alcalini, come il carbonato di potassio, poiché quest'ultimo formerebbe sali con i composti stessi.

La non specificità del reattivo di Folin, in effetti, rende possibile la reazione del suddetto con qualsiasi composto, non necessariamente appartenente alla famiglia dei fenoli, in grado di ridurlo (proteine, tioli, vitamine) (Everette, et al., 2010). Tuttavia, i fenoli costituiscono la classe di antiossidanti maggiormente presente, per cui la differenza misurata a causa di reazioni con altri composti non è particolarmente significativa in proporzione.

#### *Procedura*

Al fine di poter ottenere una colorazione a cui corrispondano valori di assorbanza affidabili (nel range 0-1), l'estratto deve essere diluito con etanolo (96% b.v):

- Per il prodotto fresco è necessaria una diluizione 1:9 (1 parte di estratto + 8 parti di etanolo).
- Se si tratta il prodotto secco, è sufficiente una diluizione 1:4 (1 parte di estratto + 3 parti di etanolo), dato che il contenuto di fenoli in grado di reagire con il Folin-Ciocalteu, responsabili dell'intensità della colorazione blu, è diminuita durante il processo di disidratazione.

Preparazione delle cuvette:

- Predisporre 3 cuvette di plastica da 4.5 mL per ogni estratto preparato;
- Aggiungere in ogni cuvette 0.1 mL di estratto diluito, 0.2 mL di Folin-Ciocalteu, 2 mL di acqua distillata;
- Lasciar riposare per 3 minuti al buio a temperatura ambiente;

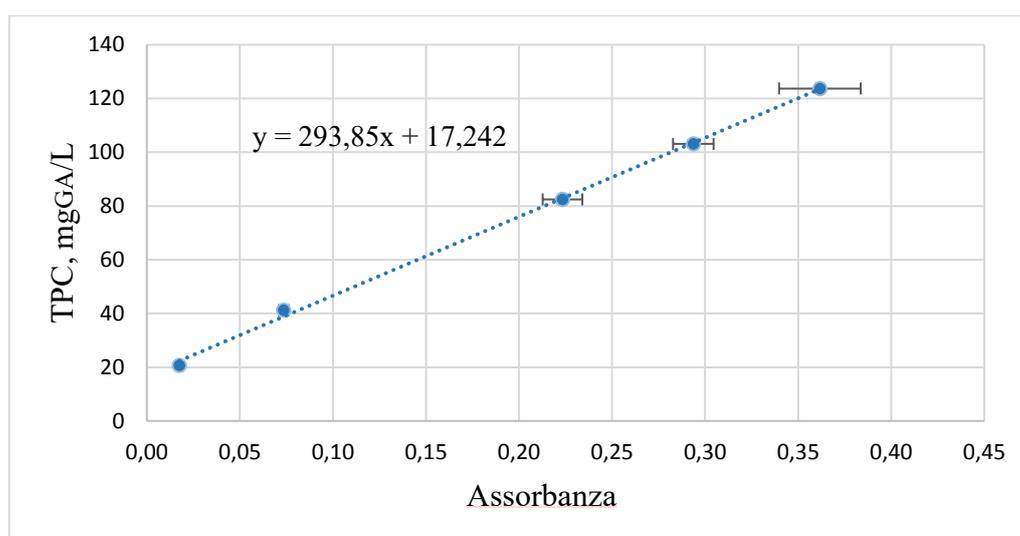
- Aggiungere 1 mL di soluzione di carbonato di sodio;
- Aspettare un'ora, facendo riposare le soluzioni al buio e a temperatura ambiente.

Per leggere l'assorbanza allo spettrofotometro sono necessarie altre due cuvette, usate per la taratura dello strumento e come riferimento "bianco" durante la misurazione. Analogamente a quanto illustrato nel caso della vitamina C, suddette cuvette sono preparate come quelle contenenti il campione da valutare, con la differenza che si aggiunge 0.1 mL di etanolo anziché di estratto diluito.

### Retta di taratura

Il TPC, seguendo il metodo GAE (*Gallic Acid Equivalent*), è quantificato per mezzo del paragone con un quantitativo di acido gallico che dimostri proprietà antiossidanti equivalenti a quelle dei composti fenolici contenuti nel campione. L'acido gallico è un composto antiossidante impiegato per le sue proprietà nell'industria farmaceutica e quindi adatto per tracciare una retta di taratura. Pertanto, il TPC è quantificato in mg di acido gallico equivalenti ( $\text{mg}_{\text{GA}}$ ) e non in valore assoluto.

La retta di taratura (**Figura 2.7**) si ottiene mediante interpolazione delle assorbanze (lette a 765 nm) relative a diluizioni successive di soluzioni di acido gallico in etanolo, con concentrazioni nel range 20-120 mg/L.



**Figura 2.7:** retta di taratura per quantificare il TPC in termini di  $\text{mg}_{\text{GA}}/\text{L}$ . Si riporta nel grafico l'equazione che descrive la retta interpolante le misure di assorbanza, lette a 765 nm.

### 2.3.4. Capacità antiossidante complessiva

Per valutare la capacità antiossidante complessiva si applica il metodo FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*), che misura la capacità di un composto di ridurre i radicali per mezzo del trasferimento di un elettrone.

La quantificazione della vitamina C e dei fenoli non è sufficiente per valutare il potere antiossidante complessivo del prodotto, siccome esistono altri composti con questa peculiarità, quali, ad esempio, i carotenoidi. Per tenere conto anche di questi composti, e per convalidare i risultati precedenti, si esegue la misura della capacità antiossidante complessiva. Infatti, il

valore ottenuto da questa analisi deve essere maggiore dei due prima descritti, dal momento che vitamina C e fenoli sono solo una parte degli antiossidanti totali.

Il metodo qui presentato è tratto da Benzie e Strain (Benzie & Strain, 1996). Si utilizzano come reagenti:

- Cloruro di ferro idrato ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%);
- Acido acetico glaciale ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ );
- Acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 99%);
- TPTZ (2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine);
- Acido cloridrico ( $\text{HCl}$ , 37%).

### *Principio di funzionamento*

In ambiente acido (pH 3.6) il complesso ferrico  $\text{Fe}^{3+}$ -TPTZ si riduce al complesso ferroso  $\text{Fe}^{2+}$ -TPTZ, conferendo alla soluzione un colore blu, la cui assorbanza mostra un picco alla lunghezza d'onda di 593 nm. Essenzialmente, il FRAP valuta la capacità dei composti antiossidanti di ridurre il complesso ferrico.

Da notare che i composti antiossidanti che riducono i radicali con il meccanismo di trasferimento di un atomo di idrogeno non vengono rilevati con la tecnica del FRAP. Inoltre, l'atomo di ferro ha un potenziale di riduzione paria a 0.7: tutti i composti antiossidanti con un potenziale di riduzione inferiore non riescono a ridurre il complesso ferrico e, analogamente, non sono rilevabili con la tecnica FRAP (Liang & Kitts, 2014).

Da considerare anche che i campioni sono pretrattati con agenti antiossidanti, di cui il prodotto secco porta tracce. Per i suddetti motivi, è impossibile una valutazione del quantitativo assoluto di antiossidanti, ed i valori ottenuti con le misure del FRAP devono essere impiegati solo in termini relativi di confronto rispetto al prodotto fresco.

### *Procedura*

Primo step è preparare il FRAP, che è dato dalla miscelazione di 3 soluzioni differenti:

I. Soluzione buffer di acetato 0.3 M (pH 3.6);

Sciogliere 0.155 g di acetato di sodio in 0.8 mL di acido acetico, con l'aggiunta di 10 mL di acqua distillata (essendo una soluzione tampone, il quantitativo di acqua aggiunta non influisce sul valore finale di pH). Un valore di pH sbagliato causa la formazione di precipitati che intorbidiscono la soluzione ed ostacolano una corretta lettura della assorbanza.

II. Soluzione di cloruro di ferro, 20 mmol/L;

Sciogliere 0.272 g di cloruro di ferro idrato in 50 mL di acqua distillata.

III. Soluzione di TPTZ;

Diluire con acqua l'acido cloridrico al 37% per ottenere una soluzione 40 mM. Successivamente sciogliere 0.064 g di TPTZ in 20 mL di  $\text{HCl}$  40 mM.

Queste tre soluzioni possono essere conservate, singolarmente e non miscelate, in frigorifero a 4°C, protette da fogli di alluminio, per un periodo massimo di un giorno.

Il FRAP è ottenuto dalla miscela di parti volumiche uguali delle tre precedenti soluzioni. Appena si miscelano le suddette, il FRAP ottenuto deve essere usato.

Per poter ottenere delle colorazioni con assorbanze leggibili, occorre diluire l'estratto:

- L'estratto da prodotto fresco è diluito 1:20 in etanolo;
- L'estratto da prodotto secco si diluisce con etanolo 1:7.

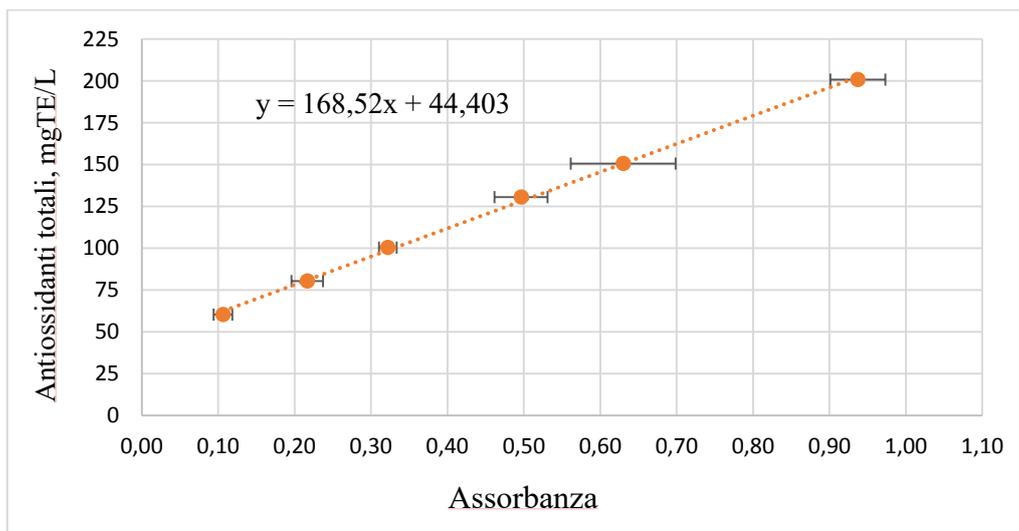
Preparazione delle cuvette:

- Predisporre 3 cuvette di plastica da 1.5 mL per ogni estratto preparato;
- Aggiungere in ogni cuvette 30  $\mu$ L di campione diluito, 30  $\mu$ L di acqua distillata, 900  $\mu$ L di soluzione FRAP;
- Mettere le cuvette nel bagno termico per 30 minuti in attesa di leggere l'assorbanza.

### Retta di taratura

La retta di taratura è tracciata mediante interpolazione delle assorbanze di soluzioni ottenute con diluizioni successive di Trolox in etanolo, con un intervallo di valori di concentrazione tra 50-200 mg/L (**Figura 2.8**).

Il Trolox (acido 6-idrossi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-carbossilico) è un composto analogo alla vitamina E, solubile in acqua. Analogamente al GAE per il TPC, la capacità antiossidante totale è valutata in mg di Trolox equivalenti (TE) sfruttando la TEAC (*Trolox Equivalent Antioxidant Capacity*).



**Figura 2.8:** retta di taratura per la valutazione dei composti antiossidanti totali, espressi come concentrazione in mg di Trolox equivalenti (mgTE/L). L'equazione che descrive la retta, che interpola le misure lette a 597 nm, è riportata nel grafico.

Dall'osservazione dello spettro di assorbimento della luce da parte dei campioni preparati con la tecnica del FRAP, si rileva che il picco di assorbanza si ottiene ad una lunghezza d'onda di 597 nm, leggermente differente da quella attesa pari, come anticipato, a 593 nm (Benzie & Strain, 1996). Le misure di assorbanza, sia per la curva di taratura che per la valutazione dei campioni, sono quindi lette in corrispondenza di suddetta lunghezza d'onda.



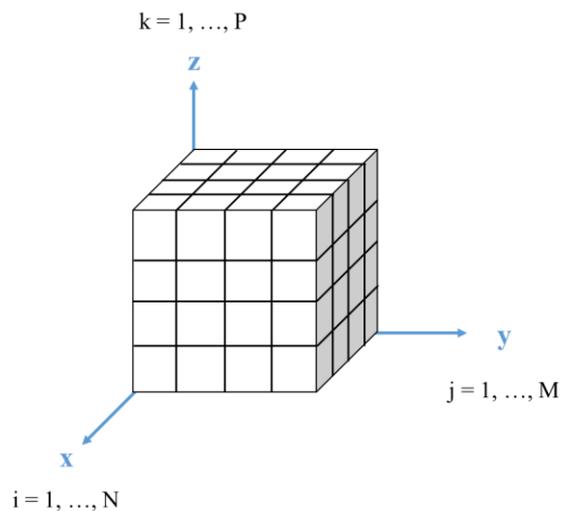
# CAPITOLO III

## 3. Metodologie di calcolo

La fisica del fenomeno di sublimazione è stata descritta dalle equazioni presentate nel capitolo 1.3.1 che descrivono il trasporto di calore e di vapore all'interno del prodotto (Warning, et al., 2015). Queste costituiscono un sistema di equazioni differenziali non lineari alle derivate parziali e per la loro risoluzione occorre ricorrere a metodi di calcolo numerico, e stabilire le condizioni al contorno e iniziali necessarie per poi procedere alla loro risoluzione.

Per ottenere una soluzione delle equazioni di bilancio si ricorre quindi al metodo numerico dei *volumi finiti* (Song, et al., 2002): tale metodo si basa sulla discretizzazione in celle del dominio di calcolo e, per ogni cella, le equazioni di bilancio vengono scritte assumendo trascurabili i gradienti di proprietà al loro interno.

Considerando la forma del prodotto in esame, il dominio di calcolo tridimensionale è stato discretizzato mediante una griglia di celle cubiche, organizzate come nel sistema di riferimento rappresentato in **Figura 3.1**.



**Figura 3.1:** sistema di riferimento considerato e nomenclatura adottata nella risoluzione numerica delle equazioni di bilancio.

### 3.1. Equazioni di bilancio e condizioni al contorno

Il fulcro del modello è il sistema formato dalle equazioni di bilancio (1.7) ed (1.16), di seguito riproposte. Esse e le equazioni che descrivono le proprietà coinvolte sono discretizzate per l'implementazione numerica.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho_{eff} C p_{eff}} (k_{eff} \nabla^2 T - \lambda \dot{I}) \\ \frac{d\rho_g}{dt} = \frac{1}{\phi(1 - S_i)} \left( -\frac{\rho_g}{\rho_i} \dot{I} + D_{eff} \nabla^2 \rho_g + \dot{I} \right) \end{array} \right. \quad (3.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho_{eff} C p_{eff}} (k_{eff} \nabla^2 T - \lambda \dot{I}) \\ \frac{d\rho_g}{dt} = \frac{1}{\phi(1 - S_i)} \left( -\frac{\rho_g}{\rho_i} \dot{I} + D_{eff} \nabla^2 \rho_g + \dot{I} \right) \end{array} \right. \quad (3.2)$$

Il flusso sublimativo  $\dot{I}$  è qui riscritto usando come forza spingente la differenza di densità del vapore all'equilibrio con la fase ghiacciata ( $\rho_{g,i}$ ) e la densità del vapore  $\rho_g$  (Halder, et al., 2007). Si adotta comunque una formulazione di non equilibrio, come anticipato nel capitolo 1.3.1, ma si preferisce descriverlo in funzione della densità del vapore, a differenza di quanto presentato nella (1.5), che impiega le pressioni e quindi la densità solo implicitamente, per ottenere una dipendenza più diretta del flusso sublimativo dalla  $\rho_g$ :

$$\dot{I} = K(\rho_{g,i} - \rho_g) \quad (3.3)$$

La bassa temperatura e la bassa pressione sono condizioni che rendono possibile calcolare la densità  $\rho_{g,i}$  con la legge ideale dei gas:

$$\rho_{g,i} = \frac{P v_i M_w}{R T} \quad (3.4)$$

dove  $P v_i$  è calcolata con l'equazione (1.6) alla temperatura  $T$  ed  $R$  è la costante dei gas perfetti ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

### 3.1.1. Assunzioni del modello

Il modello descrive una geometria del sistema tridimensionale cubica, di lato 8.8 mm, stessa dimensione dei cubetti trattati in laboratorio.

Tutta l'acqua contenuta è inizialmente presente in forma di ghiaccio, che sublima durante il processo: non è presente acqua allo stato liquido.

La sublimazione del ghiaccio è descritta con un'equazione di non equilibrio.

La pressione della camera, che agisce sulla superficie esterna del cubo, così come la temperatura sulla superficie del ripiano, a contatto con la faccia inferiore del cubo, sono costanti.

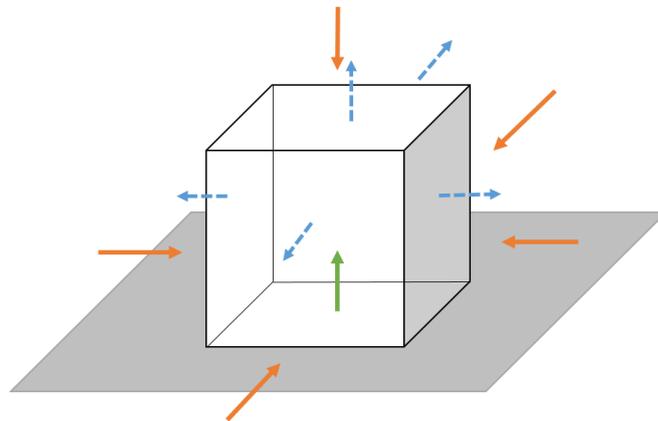
I fenomeni di deformazione volumica (*shrinkage*), come si è visto nei campioni liofilizzati in laboratorio, sono trascurabili. Pertanto, il volume del cubo è assunto costante.

Lo scambio termico del cubo con l'ambiente avviene (**Figura 3.2**) attraverso le superfici superiore e laterali per irraggiamento, ad opera delle pareti della camera che presentano una temperatura maggiore rispetto a quella del prodotto. Attraverso la superficie inferiore (di area  $A$ ,  $m^2$ ), appoggiata sul ripiano, lo scambio termico risulta somma di diversi contributi, per cui lo si indica come scambio termico "globale": oltre allo scambio termico per contatto, esso è dovuto anche alla conduzione e all'irraggiamento nelle porosità che si interfacciano con il ripiano. Tutti questi fenomeni sono tenuti in considerazione per mezzo di un coefficiente globale di scambio termico ( $K_v$ ,  $W \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ).

L'altro fenomeno di trasporto in gioco è la diffusione del vapore (**Figura 3.2**), dal bulk del prodotto verso la superficie esterna, attraverso le superfici laterali e superiore del cubo. Si considera la superficie inferiore del prodotto impermeabile al vapore, dal momento che il trasporto attraverso essa è fortemente ostacolato dal contatto con la superficie.

Il trasporto di vapore all'interno del solido è proporzionale alla diffusività effettiva  $D_{eff}$  ( $m^2 \text{ s}^{-1}$ ). La diffusione all'interno dell'alimento costituisce un fenomeno più complesso

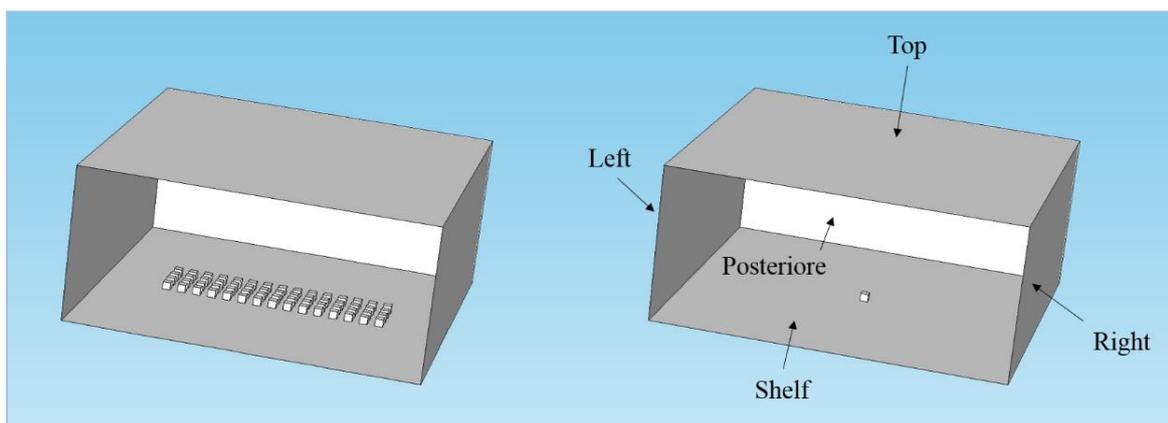
rispetto alla diffusione binaria in fase gassosa, per cui è opportuno usare un parametro, la  $D_{eff}$  appunto, che tenga conto della porosità della matrice, della non uniformità di struttura e composizione del prodotto in esame.



**Figura 3.2:** schema dei flussi di proprietà, attraverso le facce del cubo ( $A$ ), considerati nel modello del processo: calore ricevuto dal prodotto per irraggiamento (in arancione) e per contatto, più altri contributi (in verde); flusso diffusivo di vapore (in blu).

Si considera che il cubo sia appoggiato al centro del ripiano, e che i cubi si trovino l'uno dall'altro ad una distanza pari alla lunghezza del lato stesso. Il fatto che sia circondato da altri cubetti è trascurato (**Figura 3.3**) e si assume che non interagiscano tra loro. Questo implica che:

- L'irraggiamento tra le superfici laterali di due cubi vicini non influenza la temperatura degli stessi.
- Cubi vicini si schermano reciprocamente dall'irraggiamento che dalle pareti laterali della camera è diretto verso le pareti laterali del prodotto. Ciò non impedisce però alla superficie del ripiano di irraggiare le superfici laterali del prodotto.



**Figura 3.3:** ricostruzione della geometria usata nei batch in laboratorio (a sinistra) e della geometria modellata in seguito alle ipotesi assunte (a destra). Si mostra la terminologia utilizzata nella modellazione per nominare le pareti della camera (la faccia indicata come "Frontale" non è visibile nella raffigurazione). Le facce del cubo simulato sono nominate in modo analogo.

Per risolvere il sistema occorre integrare le equazioni nel tempo e nello spazio, definendo perciò le condizioni iniziali e le condizioni al contorno, che tengano conto dei fenomeni di trasporto presi in considerazione.

### 3.1.2. Condizioni iniziali

Si assume che al tempo iniziale ( $t = 0$ ) la temperatura sia uniforme nel prodotto e pari a quella raggiunta al termine della fase di congelamento ( $T_0$ ).

La densità del gas è calcolata con la legge dei gas ideali, analogamente alla (2.2), usando la pressione in camera a cui l'essiccamento primario è condotto e la temperatura  $T_0$ :

$$\rho_{g,0} = \frac{P_C M_w}{R T_0} \quad (3.5)$$

dove si utilizza il peso molecolare dell'acqua in quanto si considera che in camera di liofilizzazione, durante l'essiccamento a bassa pressione, l'unico gas presente sia il vapore sublimato.

Occorre definire anche la frazione iniziale di acqua ghiacciata. Per questioni numeriche  $S_{i,0}$  non può essere unitario. Ciò infatti implicherebbe una  $S_{g,0} = 0$ , cosa che causerebbe instabilità numerica, come si può vedere nella (1.14). Si deve essere scegliere pertanto una  $S_{i,0}$  nel range 0.25-0.99 (Warning, et al., 2015). Nel caso di specie si è considerato  $S_{i,0}$  pari a 0.98.

### 3.1.3. Condizioni al contorno

Specificate le condizioni iniziali a cui si trova il prodotto, bisogna descrivere come le caratteristiche dell'ambiente esterno agiscono sul prodotto stesso, al fine di prevedere l'evoluzione del prodotto. Occorre quindi definire le condizioni al contorno, utili per l'integrazione delle equazioni di bilancio presentate.

Per entrambe le proprietà descritte si descrivono i flussi di calore e di materia che interagiscono con la superficie del prodotto andando a definire delle condizioni al contorno di tipo *Dirichlet*.

#### *Flusso di calore alle pareti*

Dal momento che le facce laterali e quella superiore sono riscaldate con meccanismi diversi rispetto la faccia inferiore, occorre descrivere due differenti condizioni al contorno.

#### I. Scambio termico globale

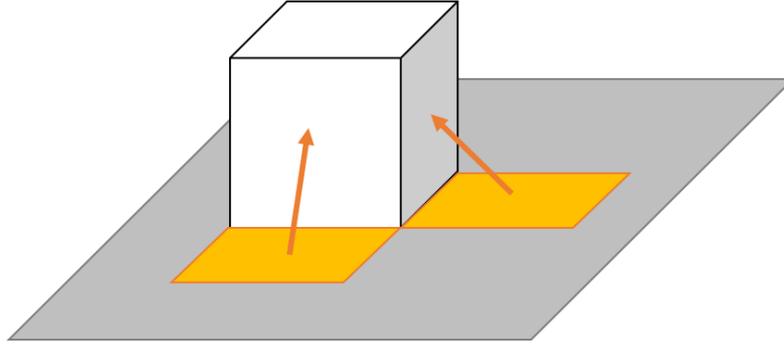
Per quanto riguarda la faccia inferiore, questa riceve dal ripiano una portata di calore  $\dot{Q}_B$  (W) proporzionale al coefficiente globale  $K_v$ , la cui forza spingente è la differenza tra la temperatura del prodotto nelle celle a contatto col ripiano e la temperatura sulla superficie del ripiano stesso ( $T_S$ , K):

$$\dot{Q}_B = K_v A(T_S - T) \quad (3.6)$$

#### II. Scambio termico per irraggiamento

Prima di valutare il flusso di calore irraggiato dalle pareti della camera si presentano quali siano le interazioni più significative tra le superfici irraggianti che sono state considerate:

- Le pareti laterali del cubo sono irraggiate dal ripiano, di cui si considera una superficie estesa tanto quanto la faccia del cubo (**Figura 3.4**);
- La superficie superiore del cubo è irraggiata dalle pareti laterali e superiore della camera.



**Figura 3.4:** raffigurazione della frazione di superficie di ripiano ( $A_S$ ) considerata significativa per l'irraggiamento alle pareti laterali. Sono riportate, a titolo d'esempio, le geometrie relative alla faccia destra e alla faccia frontale.

Ne derivano le portate di calore (W) entranti attraverso la faccia laterale sinistra (*left*,  $\dot{Q}_L$ ), destra (*right*,  $\dot{Q}_R$ ), frontale ( $\dot{Q}_F$ ) e posteriore ( $\dot{Q}_P$ ) del cubo sono le seguenti:

$$\dot{Q}_L = \sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T^4) \quad (3.7)$$

$$\dot{Q}_R = \sigma \varepsilon F_{S,R} A_S (T_S^4 - T^4) \quad (3.8)$$

$$\dot{Q}_F = \sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T^4) \quad (3.9)$$

$$\dot{Q}_P = \sigma \varepsilon F_{S,P} A_S (T_S^4 - T^4) \quad (3.10)$$

dove si sono indicati:

- La costante di Stefan-Boltzmann  $\sigma$  ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$ ) e l'emissività  $\varepsilon$  della superficie radiante (pareti della camera in acciaio inox);
- I fattori di vista per la radiazione che dal ripiano (*shelf*) raggiunge la parete sinistra, destra, frontale e posteriore rispettivamente ( $F_{S,L}$ ,  $F_{S,R}$ ,  $F_{S,F}$ ,  $F_{S,P}$ );
- L'area di ripiano radiante ( $A_S$ ,  $\text{m}^2$ );
- La temperatura  $T$  sulla superficie del prodotto (K).

La portata di calore entrante attraverso la superficie superiore del prodotto (*top*,  $\dot{Q}_T$ ) si calcola come somma dei contributi dei singoli irraggiamenti provenienti dalle pareti laterali e da quella superiore:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_T = & \sigma \varepsilon F_{L,T} A_L (T_L^4 - T^4) + \sigma \varepsilon F_{R,T} A_R (T_R^4 - T^4) + \sigma \varepsilon F_{F,T} A_F (T_F^4 - T^4) + \\ & + \sigma \varepsilon F_{P,T} A_P (T_P^4 - T^4) + \sigma \varepsilon F_{T,T} A_T (T_T^4 - T^4) \end{aligned} \quad (3.11)$$

dove si sono indicati:

- I fattori di vista  $F_{L,T}$ ,  $F_{R,T}$ ,  $F_{F,T}$ ,  $F_{P,T}$ ,  $F_{T,T}$  rispettivamente per l'irraggiamento dalla parete sinistra, destra, frontale, posteriore e superiore della camera, verso la faccia superiore del cubo;
- Le aree delle superfici radianti  $A_L$ ,  $A_R$ ,  $A_F$ ,  $A_P$ ,  $A_T$  rispettivamente per indicare la parete sinistra, destra, frontale, posteriore e superiore della camera;
- Le temperature delle medesime pareti,  $T_L$ ,  $T_R$ ,  $T_F$ ,  $T_P$ ,  $T_T$ .

### *Diffusività alle pareti*

Il flusso di vapore attraversa il prodotto, andando dalla parte centrale verso le superfici dello stesso. Dalla superficie il vapore diffonde nella camera di liofilizzazione: dal momento che

cambia il mezzo in cui il vapore diffonde, anche i parametri che ne regolano il trasporto diffusivo cambiano.

Tuttavia, si è optato per l'adottare un approccio concettualmente analogo a quello delle *gosth cell*: esse sono celle di bordo, in questo caso interne al prodotto solido, che si affacciano sull'ambiente esterno (Mittal & Iaccarino, 2005) e che possono essere caratterizzate assegnando alle proprietà necessarie specifici i valori.

Considerando un guscio di questa tipologia, che comprenda le facce laterali e quella superiore del cubo, si può descrivere il flusso diffusivo di vapore che abbandona la superficie del prodotto, assumendo che anche alla superficie, ovvero nelle *gosth cells*, la diffusività sia pari alla diffusività effettiva che caratterizza il *bulk* del prodotto.

Si può quindi formulare la portata diffusiva di vapore che abbandona la superficie del prodotto ( $\dot{m}_D$ , kg s<sup>-1</sup>), ad esempio lungo la direzione dell'asse  $x$ , in modo che funga da condizione al contorno per le 5 facce del cubo succitate, come:

$$\dot{m}_D = -D_{eff}A \frac{(\rho_{ext} - \rho_g)}{\Delta x} \quad (3.12)$$

dove  $A$  è la faccia di cubo interessata dal fenomeno diffusivo e  $\Delta x$  il lato della cella discretizzata, come riportato in **Figura 3.5**. Infine,  $\rho_{ext}$  rappresenta la densità del vapore nel bulk della camera, calcolata con la legge dei gas ideali, alla temperatura del ripiano, come:

$$\rho_{ext} = \frac{P_C M_W}{R T_S} \quad (3.13)$$

## 3.2. Determinazione dei parametri

Nel modello compaiono dei parametri che devono essere determinati. Oltre alle proprietà fisiche del prodotto, occorre calcolare il valore dei fattori di vista, dei coefficienti  $K_v$  e  $D_{eff}$  e valutare la temperatura delle pareti della camera.

### 3.2.1. Proprietà fisiche e parametri della camera di liofilizzazione

Si riportano, nella seguente Tabella, i valori delle proprietà e dei parametri considerati nella risoluzione delle equazioni di bilancio.

**Tabella 3.1:** valori delle proprietà fisiche che caratterizzano le fasi del prodotto.

Proprietà del ghiaccio		Proprietà del prodotto secco		Proprietà del vapore	
$\lambda$	2.839·10 <sup>6</sup> J/kg	$k_s$	0.14 J s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$Cp_g$	1856 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$k_i$	3 J s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\rho_s$	571 kg/m <sup>3</sup>		
$\rho_i$	917 kg m <sup>-3</sup>	$Cp_s$	1505 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>		
$Cp_i$	2067 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>				

La frazione volumica di vuoto è stata calcolata con i dati di laboratorio, applicando la procedura adottata da Sereno et al. (Sereno, et al., 2007):

- I. Prima di posizionare i cubi di melanzana nella camera di liofilizzazione essi sono stati pesati e, noto il volume, è stato possibile calcolare la massa media del cubetto fresco ( $m_f$ ), pari a 0.58 g/cubo. Alla fine del processo di liofilizzazione gli stessi sono stati nuovamente pesati, calcolando il peso medio del cubetto secco ( $m_s$ ), pari a 0.04 g/cubo;
- II. Data la densità dell'acqua ( $\rho_w$ ) pari a 997 kg/m<sup>3</sup> e la perdita di peso subita dal cubo, si ricava il volume ( $\Delta V$ ) corrispondente all'acqua evaporata:

$$\Delta V = \frac{m_f - m_s}{\rho_w} \quad (3.14)$$

- III. Noto il volume geometrico iniziale ( $V_T$ ), si calcola il volume corrispondente al prodotto secco ( $V_S$ ) sottraendovi  $\Delta V$ ;
- IV. Con la (3.15) si calcola infine la porosità, che risulta pari a 0.795.

$$\phi = \frac{V_T - V_S}{V_T} \quad (3.15)$$

Le caratteristiche della camera di liofilizzazione considerate sono le seguenti:

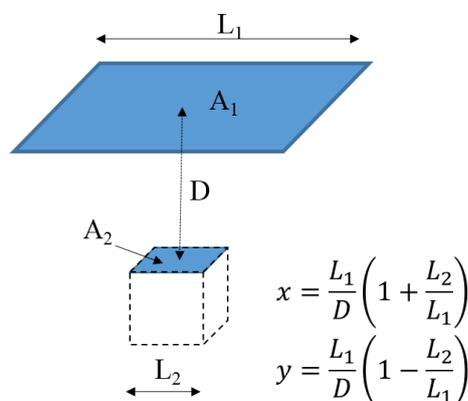
- Larghezza del ripiano 0.45 m<sup>2</sup>
- Profondità del ripiano 0.45 m<sup>2</sup>
- Altezza tra i ripiani 0.20 m<sup>2</sup>
- Emissività dell'acciaio inox ( $\varepsilon$ ) 0.40 -

### 3.2.2. Calcolo dei fattori di vista

Come anticipato nel capitolo 3.1.3 si sono considerati solo i contributi relativi all'irraggiamento del ripiano sulle pareti laterali del cubo e delle pareti laterali e superiore sulla faccia superiore del cubo. Altri contributi non sono stati considerati in quanto i fattori di vista sarebbero ordini di grandezza inferiori e, quindi, il loro contributo allo scambio termico del tutto trascurabile.

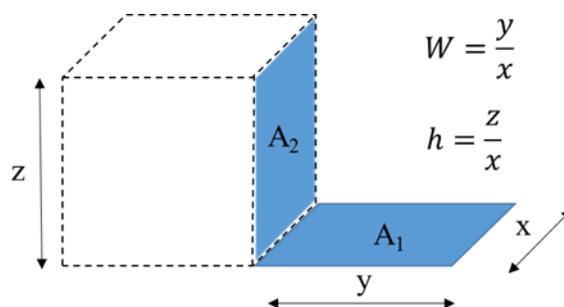
I fattori di vista sono quindi stati calcolati considerando tre configurazioni geometriche differenti:

- I. Piani quadrati paralleli di dimensioni diverse (Rosenow, et al., 1998), per il calcolo di  $F_{T,T}$ , il fattore di vista relativo alla faccia superiore del cubo e la parete superiore della camera, ovvero la superficie inferiore del ripiano superiore (**Figura 3.5**).



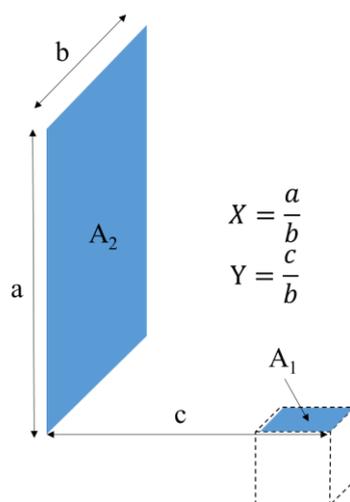
**Figura 3.5:** geometria considerata per il calcolo del fattore di vista: piani quadrati paralleli di dimensioni diverse.

- II. Piani perpendicolari rettangolari con un lato in comune (Incropera, et al., 2007), come approssimazione della geometria del sistema per il calcolo  $F_{S,L}$ ,  $F_{S,R}$ ,  $F_{S,F}$  e  $F_{S,P}$ , i fattori di vista tra le facce laterali del cubo ed il ripiano (**Figura 3.6**).



**Figura 3.6:** geometria considerata per il calcolo del fattore di vista: piani rettangolari perpendicolari, con un lato in comune.

- III. Piani perpendicolari senza lati in comune (Howell, et al., 2010), per  $F_{L,T}$ ,  $F_{R,T}$ ,  $F_{F,T}$  e  $F_{B,T}$ . Questa geometria è un'approssimazione per tenere in considerazione il fattore di vista tra la faccia superiore del cubo e le pareti laterali della camera (**Figura 3.7**). La superficie  $A_2$  rappresenta solo metà della superficie radiante che sarebbe la parete effettiva della camera. Per questo motivo, nel calcolo del calore irraggiato è opportuno applicare un fattore moltiplicativo per raddoppiare l'effetto che tiene in considerazione il fattore di vista calcolato. Essendo un fattore moltiplicativo, può essere applicato direttamente al fattore di vista, senza modificare il risultato.



**Figura 3.7:** geometria considerata per il calcolo del fattore di vista: piani rettangolari perpendicolari, senza lati in comune.

Facendo riferimento alla nomenclatura riportata in **Figura 3.5**, le equazioni considerate sono le seguenti:

$$A = \ln \frac{\left[ \left( \frac{L_1}{D} \right)^2 \left( 1 + \left( \frac{L_2}{L_1} \right)^2 \right) + 2 \right]^2}{(y^2 + 2)(x^2 + 2)} \quad (3.16)$$

$$B = \sqrt{y^2 + 4} \left[ y \tan^{-1} \frac{y}{\sqrt{y^2 + 4}} - x \tan^{-1} \frac{x}{\sqrt{y^2 + 4}} \right] \quad (3.17)$$

$$C = \sqrt{x^2 + 4} \left[ x \tan^{-1} \frac{x}{\sqrt{x^2 + 4}} - y \tan^{-1} \frac{y}{\sqrt{x^2 + 4}} \right] \quad (3.18)$$

$$F_{A2,A1} = \frac{1}{\pi \left( \frac{L_1}{D} \right)^2} (A + B + C) \quad (3.19)$$

Riferendosi alla nomenclatura riportata in **Figura 3.6**, si riportano le equazioni usate nel calcolo dei fattori di vista:

$$a = \frac{(1 + W^2)(1 + h^2)}{1 + W^2 + h^2} \quad (3.20)$$

$$b = \left[ \frac{W^2(1 + W^2 + h^2)}{(1 + W^2)(W^2 + h^2)} \right] \quad (3.21)$$

$$c = \left[ \frac{h^2(1 + W^2 + h^2)}{(1 + h^2)(W^2 + h^2)} \right] \quad (3.22)$$

$$F_{A1,A2} = \frac{1}{\pi W} \left( W \tan^{-1} \frac{1}{W} + h \tan^{-1} \frac{1}{h} - (h^2 + W^2)^{0.5} \tan^{-1} \frac{1}{(h^2 + W^2)^{0.5}} + 0.25 \ln(a b^{W^2} c^{H^2}) \right) \quad (3.23)$$

Con riferimento alla nomenclatura di **Figura 3.7**, i fattori di vista sono calcolati con la seguente equazione:

$$F_{A2,A1} = \frac{1}{2\pi} \left( \tan^{-1} \frac{1}{Y} - \frac{Y}{\sqrt{X^2 + Y^2}} \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{X^2 + Y^2}} \right) \quad (3.24)$$

Le equazioni (3.19) e (3.24) sono però atte a valutare il fattore di vista dal cubo verso la camera. Si deve allora sfruttare la proprietà dei fattori di vista, per cui vale l'equazione (3.25), per ricavare il fattore di vista dalla camera verso il cubo:

$$F_{1,2}A_1 = F_{2,1}A_2 \quad (3.25)$$

Tenendo in considerazione le dimensioni della camera e del campione considerati e di quanto spiegato al punto III. circa la necessità di un fattore moltiplicativo, si riportano in **Tabella 3.2** i valori dei fattori di vista calcolati:

**Tabella 3.2:** valori calcolati dei fattori di vista, utilizzati nel modello.

$F_{T,T}$	0.00023
$F_{S,L} = F_{S,R} = F_{S,F} = F_{S,P}$	0.20004
$F_{L,T} = F_{R,T} = F_{F,T} = F_{B,T}$	0.00017

### 3.2.3. Temperature delle pareti della camera di liofilizzazione

Delle termocoppie sono state posizionate con del nastro adesivo conduttivo sulle pareti della camera di liofilizzazione e sulla parte interna della porta della camera. In questo modo è stato possibile misurare la temperatura raggiunta dalle superfici radianti.

Si riportano, nella Tabella seguente, i risultati ottenuti dalla mappatura della camera alle condizioni di pressione pari a 30 Pa e temperatura del ripiano riscaldante pari a  $-30^{\circ}\text{C}$ , poi implementati come parametri nel modello del processo. Inoltre, sono indicate anche le temperature alle pareti misurate nel batch condotto alle condizioni di  $-15^{\circ}\text{C}$  e 20 Pa, che sono usate per validare il modello nel Capitolo IV.

**Tabella 3.3:** valori di temperatura delle pareti della camera di liofilizzazione, misurati alle condizioni operative di 30 Pa e  $-30^{\circ}\text{C}$  (a sinistra) e di 20 Pa e  $-15^{\circ}\text{C}$  (a destra).

	$-30^{\circ}\text{C}$ e 30 Pa	$-15^{\circ}\text{C}$ e 20 Pa
$T_S, ^{\circ}\text{C}$	-25	-10
$T_L, ^{\circ}\text{C}$	11	8.5
$T_R, ^{\circ}\text{C}$	13	11
$T_F, ^{\circ}\text{C}$	3	3
$T_P, ^{\circ}\text{C}$	8.5	8
$T_T, ^{\circ}\text{C}$	-17	-1.5

### 3.2.4. Determinazione dei coefficienti di scambio di energia e di materia

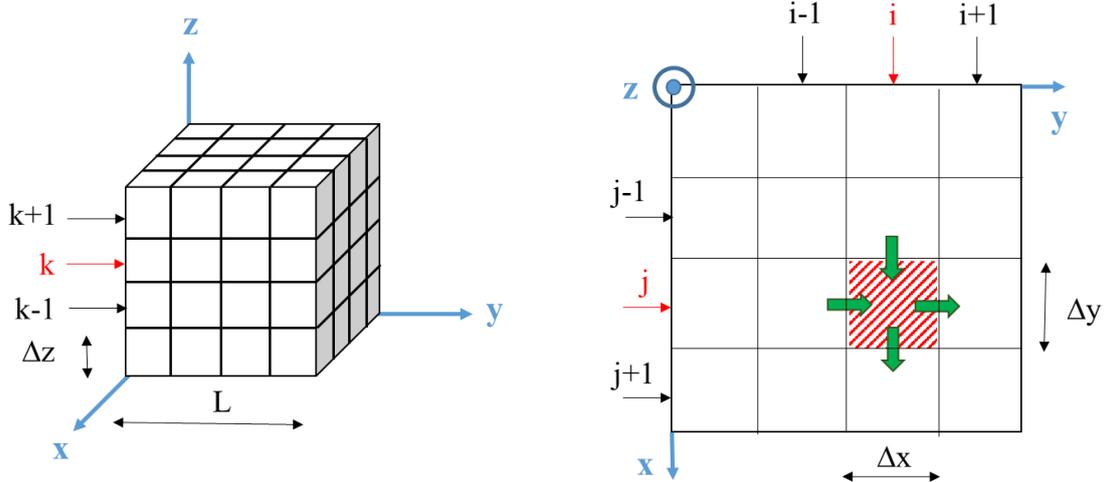
Fissati tutti gli altri parametri del modello, gli unici da determinare sono  $K_v$  e  $D_{eff}$ . Questi devono essere scelti in modo che il modello vada correttamente a calcolare la durata dell'essiccamento primario e la temperatura massima raggiunta dal prodotto, caratteristica che si presenta sulla superficie del prodotto.

Dopo aver stimato dei valori di primo tentativo, come dettagliato nel capitolo 4.3.4, si possono stimare  $K_v$  e  $D_{eff}$  dal confronto dei dati sperimentali (tempo necessario per disidratare completamente il prodotto e i profili di temperatura superficiale e relativa al fondo del prodotto) con i risultati calcolati dalla simulazione.

La bontà del *fitting* che questi valori permettono, soprattutto per quanto riguarda la temperatura superficiale e la durata dell'essiccamento, è anch'essa presentata più dettagliatamente nel capitolo 4.3.4.

## 3.3. Discretizzazione delle equazioni

Per ogni cella  $ijk$  della griglia di calcolo si riportano le equazioni (3.1) e (3.2) discretizzate ricorrendo alla nomenclatura riportata in **Figura 3.8**. Occorre distinguere la formulazione per una generica cella contenuta nel *bulk* del campione e quelle per le celle di bordo, modificate per contenere le condizioni al contorno.



**Figura 3.8:** rappresentazione della nomenclatura adottata nella discretizzazione riferita alla generica cella  $ijk$ . In verde i versi convenzionali a cui si fa riferimento per scrivere il trasporto di proprietà.

### Generica cella

Cella centrale  $ijk$  ( $i = 2:N - 1$ ,  $j = 2:M - 1$ ,  $k = 2:P - 1$ ):

$$dT(i, j, k) = \frac{k_{eff}(i, j, k)}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{T(i-1, j, k) - 2T(i, j, k) + T(i+1, j, k)}{\Delta x^2} + \frac{T(i, j-1, k) - 2T(i, j, k) + T(i, j+1, k)}{\Delta y^2} + \frac{T(i, j, k-1) - 2T(i, j, k) + T(i, j, k+1)}{\Delta z^2} - \frac{I(i, j, k)\lambda}{k_{eff}(i, j, k)} \right] \quad (3.26)$$

$$d\rho_g(i, j, k) = \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ -\frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff}(\rho_g(i-1, j, k) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i+1, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff}(\rho_g(i, j-1, k) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i, j+1, k))}{\Delta y^2} + \frac{D_{eff}(\rho_g(i, j, k-1) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i, j, k+1))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right] \quad (3.27)$$

### Celle centrali delle facce

Faccia sinistra ( $i = 2:N - 1$ ,  $j = 1$ ,  $k = 2:P - 1$ ):

$$dT(i, j, k) = \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i-1, j, k) - 2T(i, j, k) + T(i+1, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} + \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j+1, k) - T(i, j, k))}{\Delta y^2} + \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j, k-1) - 2T(i, j, k) + T(i, j, k+1))}{\Delta z^2} - I(i, j, k)\lambda \right] \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} \right. \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i-1,j,k) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i+1,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j+1,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k-1) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i,j,k+1))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right]
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Faccia destra ( $i = 2:N-1$ ,  $j = M$ ,  $k = 2:P-1$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i,j,k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i,j,k) \cdot C_p(i,j,k)} \left[ \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i-1,j,k) - 2T(i,j,k) + T(i+1,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,R} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta y} - \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k) - T(i,j-1,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k-1) - 2T(i,j,k) + T(i,j,k+1))}{\Delta z^2} - I(i,j,k)\lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.30}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} \right. \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i-1,j,k) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i+1,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i,j-1,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k-1) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i,j,k+1))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right]
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Faccia frontale ( $i = N$ ,  $j = 2:M-1$ ,  $k = 2:P-1$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i,j,k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i,j,k) \cdot C_p(i,j,k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta x} \right. \\
& - \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k) - T(i-1,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j-1,k) - 2T(i,j,k) + T(i,j+1,k))}{\Delta y^2} \\
& + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k-1) - 2T(i,j,k) + T(i,j,k+1))}{\Delta z^2} \\
& \left. - I(i,j,k)\lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.32}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} & \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i-1,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j-1,k) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i,j+1,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k-1) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i,j,k+1))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right]
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Faccia posteriore ( $i = 1, j = 2:M - 1, k = 2:P - 1$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i,j,k) = \frac{1}{\rho_{eff}(i,j,k) \cdot C_p(i,j,k)} & \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,P} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta x} \right. \\
& + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i+1,j,k) - T(i,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j-1,k) - 2T(i,j,k) + T(i,j+1,k))}{\Delta y^2} \\
& + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k-1) - 2T(i,j,k) + T(i,j,k+1))}{\Delta z^2} \\
& \left. - I(i,j,k)\lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.34}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} & \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i+1,j,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j-1,k) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i,j+1,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k-1) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i,j,k+1))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right]
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Faccia inferiore ( $i = 2:N - 1, j = 2:M - 1, k = 1$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i, j, k) &= \\
&= \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i - 1, j, k) - 2T(i, j, k) + T(i + 1, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
&+ \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j - 1, k) - 2T(i, j, k) + T(i, j + 1, k))}{\Delta y^2} + \frac{K_v(T_S - T(i, j, k))}{\Delta z} \\
&\left. + \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j, k + 1) - T(i, j, k))}{\Delta z^2} - I(i, j, k)\lambda \right] \quad (3.36)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i, j, k) &= \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ -\frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} \right. \\
&+ \frac{D_{eff}(\rho_g(i - 1, j, k) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i + 1, j, k))}{\Delta x^2} \\
&+ \frac{D_{eff}(\rho_g(i, j - 1, k) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i, j + 1, k))}{\Delta y^2} \\
&\left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i, j, k + 1) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right] \quad (3.37)
\end{aligned}$$

Faccia superiore ( $i = 2:N - 1, j = 2:M - 1, k = P$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i, j, k) &= \\
&= \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i - 1, j, k) - 2T(i, j, k) + T(i + 1, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
&+ \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j - 1, k) - 2T(i, j, k) + T(i, j + 1, k))}{\Delta y^2} \\
&+ \left( \frac{\sigma\varepsilon \left( F_{L,T} A_L (T_L^4 - T^4) + F_{R,T} A_R (T_R^4 - T^4) + F_{F,T} A_F (T_F^4 - T^4) \right)}{\Delta z} \right. \\
&+ \left. \frac{\sigma\varepsilon \left( F_{P,T} A_P (T_P^4 - T^4) + F_{T,T} A_T (T_T^4 - T^4) \right)}{\Delta z} \right) \\
&\left. - \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j, k) - T(i, j, k - 1))}{\Delta z^2} - I(i, j, k)\lambda \right] \quad (3.38)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} \left[ \frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} \right. \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i-1,j,k) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i+1,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j-1,k) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i,j+1,k))}{\Delta y^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta z^2} - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i,j,k-1))}{\Delta z^2} \\
& \left. + I(i,j,k) \right] \tag{3.39}
\end{aligned}$$

*Celle centrali degli spigoli*

Spigolo inferiore sinistro ( $i = 2:N - 1, j = 1, k = 1$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i,j,k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i,j,k) \cdot C_p(i,j,k)} \left[ \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i-1,j,k) - 2T(i,j,k) + T(i+1,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta y} + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j+1,k) - T(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{K_v(T_S - T(i,j,k))}{\Delta z} + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k+1) - T(i,j,k))}{\Delta z^2} - I(i,j,k)\lambda \right] \tag{3.40}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} \left[ \frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} \right. \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i-1,j,k) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i+1,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j+1,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k+1) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right] \tag{3.41}
\end{aligned}$$

Spigolo inferiore destro ( $i = 2:N - 1, j = M, k = 1$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i, j, k) &= \\
&= \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i-1, j, k) - 2T(i, j, k) + T(i+1, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
&+ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,R} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} - \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j, k) - T(i, j-1, k))}{\Delta y^2} \\
&\left. + \frac{K_v(T_S - T(i, j, k))}{\Delta z} + \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j, k+1) - T(i, j, k))}{\Delta z^2} - I(i, j, k)\lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.42}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i, j, k) &= \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ -\frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} \right. \\
&+ \frac{D_{eff}(\rho_g(i-1, j, k) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i+1, j, k))}{\Delta x^2} \\
&+ \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta y^2} - \frac{D_{eff}(\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i, j-1, k))}{\Delta y^2} \\
&\left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i, j, k+1) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right]
\end{aligned} \tag{3.43}$$

Spigolo inferiore frontale ( $i = N, j = 2:M - 1, k = 1$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i, j, k) &= \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
&- \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j, k) - T(i-1, j, k))}{\Delta x^2} \\
&+ \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j-1, k) - 2T(i, j, k) + T(i, j+1, k))}{\Delta y^2} \\
&\left. + \frac{K_v(T_S - T(i, j, k))}{\Delta z} + \frac{k_{eff}(i, j, k)(T(i, j, k+1) - T(i, j, k))}{\Delta z^2} \right. \\
&\left. - I(i, j, k)\lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.44}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i, j, k) &= \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ -\frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
&- \frac{D_{eff}(\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i-1, j, k))}{\Delta x^2} \\
&+ \frac{D_{eff}(\rho_g(i, j-1, k) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i, j+1, k))}{\Delta y^2} \\
&\left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i, j, k+1) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right]
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Spigolo inferiore posteriore ( $i = 1, j = 2: M - 1, k = 1$ ):

$$\begin{aligned}
 dT(i, j, k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,P} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i+1, j, k) - T(i, j, k))}{\Delta x^2} \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j-1, k) - 2T(i, j, k) + T(i, j+1, k))}{\Delta y^2} \\
 & + \frac{K_v (T_S - T(i, j, k))}{\Delta z} + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k+1) - T(i, j, k))}{\Delta z^2} \\
 & \left. - I(i, j, k) \lambda \right] \tag{3.46}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d\rho_g(i, j, k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ -\frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
 & + \frac{D_{eff} (\rho_g(i+1, j, k) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \\
 & + \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j-1, k) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i, j+1, k))}{\Delta y^2} \\
 & \left. + \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k+1) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right] \tag{3.47}
 \end{aligned}$$

Spigolo superiore sinistro ( $i = 2: N - 1, j = 1, k = P$ ):

$$\begin{aligned}
 dT(i, j, k) = & \\
 = & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i-1, j, k) - 2T(i, j, k) + T(i+1, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
 & + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j+1, k) - T(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
 & + \left( \frac{\sigma \varepsilon (F_{L,T} A_L (T_L^4 - T^4) + F_{R,T} A_R (T_R^4 - T^4) + F_{F,T} A_F (T_F^4 - T^4))}{\Delta z} \right. \\
 & \left. + \frac{\sigma \varepsilon (F_{P,T} A_P (T_P^4 - T^4) + F_{T,T} A_T (T_T^4 - T^4))}{\Delta z} \right) \\
 & \left. - \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j, k-1))}{\Delta z^2} - I(i, j, k) \lambda \right] \tag{3.48}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} \right. \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i-1,j,k) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i+1,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j+1,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta z^2} - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i,j,k-1))}{\Delta z^2} \\
& \left. + I(i,j,k) \right] \tag{3.49}
\end{aligned}$$

Spigolo superiore destro ( $i = 2: N - 1$ ,  $j = M$ ,  $k = P$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i,j,k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i,j,k) \cdot C_p(i,j,k)} \left[ \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i-1,j,k) - 2T(i,j,k) + T(i+1,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,R} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta y} - \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k) - T(i,j-1,k))}{\Delta y^2} \\
& + \left( \frac{\sigma \varepsilon (F_{L,T} A_L (T_L^4 - T^4) + F_{R,T} A_R (T_R^4 - T^4) + F_{F,T} A_F (T_F^4 - T^4))}{\Delta z} \right. \\
& \left. + \frac{\sigma \varepsilon (F_{P,T} A_P (T_P^4 - T^4) + F_{T,T} A_T (T_T^4 - T^4))}{\Delta z} \right) \\
& \left. - \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k) - T(i,j,k-1))}{\Delta z^2} - I(i,j,k)\lambda \right] \tag{3.50}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} \right. \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i-1,j,k) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i+1,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i,j-1,k))}{\Delta y^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta z^2} - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i,j,k-1))}{\Delta z^2} \\
& \left. + I(i,j,k) \right] \tag{3.51}
\end{aligned}$$

Spigolo superiore frontale ( $i = N, j = 2: M - 1, k = P$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i, j, k) = & \\
= & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
- & \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i - 1, j, k))}{\Delta x^2} \\
+ & \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j - 1, k) - 2T(i, j, k) + T(i, j + 1, k))}{\Delta y^2} \\
+ & \left( \frac{\sigma \varepsilon (F_{L,T} A_L (T_L^4 - T^4) + F_{R,T} A_R (T_R^4 - T^4) + F_{F,T} A_F (T_F^4 - T^4))}{\Delta z} \right. \\
+ & \left. \frac{\sigma \varepsilon (F_{P,T} A_P (T_P^4 - T^4) + F_{T,T} A_T (T_T^4 - T^4))}{\Delta z} \right) \\
- & \left. \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j, k - 1))}{\Delta z^2} - I(i, j, k) \lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.52}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i, j, k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ -\frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
- & \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i - 1, j, k))}{\Delta x^2} \\
+ & \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j - 1, k) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i, j + 1, k))}{\Delta y^2} \\
+ & \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta z^2} - \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i, j, k - 1))}{\Delta z^2} \\
+ & \left. I(i, j, k) \right]
\end{aligned} \tag{3.53}$$

Spigolo superiore posteriore ( $i = 1, j = 2:M - 1, k = P$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i, j, k) = & \\
= & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,P} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
+ & \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i + 1, j, k) - T(i, j, k))}{\Delta x^2} \\
+ & \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j - 1, k) - 2T(i, j, k) + T(i, j + 1, k))}{\Delta y^2} \\
+ & \left( \frac{\sigma \varepsilon (F_{L,T} A_L (T_L^4 - T^4) + F_{R,T} A_R (T_R^4 - T^4) + F_{F,T} A_F (T_F^4 - T^4))}{\Delta z} \right. \\
+ & \left. \frac{\sigma \varepsilon (F_{P,T} A_P (T_P^4 - T^4) + F_{T,T} A_T (T_T^4 - T^4))}{\Delta z} \right) \\
- & \left. \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j, k - 1))}{\Delta z^2} - I(i, j, k) \lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.54}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i, j, k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ - \frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
+ & \frac{D_{eff} (\rho_g(i + 1, j, k) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \\
+ & \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j - 1, k) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i, j + 1, k))}{\Delta y^2} \\
+ & \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta z^2} - \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i, j, k - 1))}{\Delta z^2} \\
+ & \left. I(i, j, k) \right]
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Spigolo verticale sinistro posteriore ( $i = 1, j = 1, k = 2:P - 1$ ):

$$\begin{aligned}
 dT(i, j, k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,P} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i + 1, j, k) - T(i, j, k))}{\Delta x^2} \\
 & + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j + 1, k) - T(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k - 1) - 2T(i, j, k) + T(i, j, k + 1))}{\Delta z^2} \\
 & \left. - I(i, j, k) \lambda \right]
 \end{aligned} \tag{3.56}$$

$$\begin{aligned}
 d\rho_g(i, j, k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ - \frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
 & + \frac{D_{eff} (\rho_g(i + 1, j, k) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
 & + \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j + 1, k) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
 & \left. + \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k - 1) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i, j, k + 1))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right]
 \end{aligned} \tag{3.57}$$

Spigolo verticale sinistro frontale ( $i = N, j = 1, k = 2:P - 1$ ):

$$\begin{aligned}
 dT(i, j, k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
 & - \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i - 1, j, k))}{\Delta x^2} \\
 & + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j + 1, k) - T(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k - 1) - 2T(i, j, k) + T(i, j, k + 1))}{\Delta z^2} \\
 & \left. - I(i, j, k) \lambda \right]
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} & \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i-1,j,k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j+1,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k-1) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i,j,k+1))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right]
\end{aligned} \tag{3.59}$$

Spigolo verticale destro posteriore ( $i = 1, j = M, k = 2:P - 1$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i,j,k) = \frac{1}{\rho_{eff}(i,j,k) \cdot C_p(i,j,k)} & \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta x} \right. \\
& + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i+1,j,k) - T(i,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta y} \\
& - \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k) - T(i,j-1,k))}{\Delta y^2} \\
& + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k-1) - 2T(i,j,k) + T(i,j,k+1))}{\Delta z^2} \\
& \left. - I(i,j,k)\lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.60}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} & \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i+1,j,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i,j-1,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k-1) - 2\rho_g(i,j,k) + \rho_g(i,j,k+1))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right]
\end{aligned} \tag{3.61}$$

Spigolo verticale destro frontale ( $i = N, j = M, k = 2:P - 1$ ):

$$\begin{aligned}
 dT(i, j, k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
 & - \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i - 1, j, k))}{\Delta x^2} \\
 & + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} \\
 & - \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j - 1, k))}{\Delta y^2} \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k - 1) - 2T(i, j, k) + T(i, j, k + 1))}{\Delta z^2} \\
 & \left. - I(i, j, k) \lambda \right]
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

$$\begin{aligned}
 d\rho_g(i, j, k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ - \frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
 & - \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i - 1, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
 & - \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i, j - 1, k))}{\Delta y^2} \\
 & \left. + \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k - 1) - 2\rho_g(i, j, k) + \rho_g(i, j, k + 1))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right]
 \end{aligned} \tag{3.63}$$

*Celle di vertice*

Vertice inferiore sinistro posteriore ( $i = 1, j = 1, k = 1$ ):

$$\begin{aligned}
 dT(i, j, k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,P} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i + 1, j, k) - T(i, j, k))}{\Delta x^2} \\
 & + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j + 1, k) - T(i, j, k))}{\Delta y^2} + \frac{K_v (T_S - T(i, j, k))}{\Delta z} \\
 & \left. - \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k + 1) - T(i, j, k))}{\Delta z^2} - I(i, j, k) \lambda \right]
 \end{aligned} \tag{3.64}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} & \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i+1,j,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j+1,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k+1) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right]
\end{aligned} \tag{3.65}$$

Vertice inferiore sinistro anteriore ( $i = N, j = 1, k = 1$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i,j,k) = \frac{1}{\rho_{eff}(i,j,k) \cdot C_p(i,j,k)} & \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta x} \right. \\
& - \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k) - T(i-1,j,k))}{\Delta x^2} \\
& + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta y} \\
& + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j+1,k) - T(i,j,k))}{\Delta y^2} + \frac{K_v(T_S - T(i,j,k))}{\Delta z} \\
& \left. + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k+1) - T(i,j,k))}{\Delta z^2} - I(i,j,k)\lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.66}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} & \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i-1,j,k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j+1,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k+1) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right]
\end{aligned} \tag{3.67}$$

Vertice inferiore destro posteriore ( $i = 1, j = M, k = 1$ ):

$$\begin{aligned}
 dT(i, j, k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
 & + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i+1, j, k) - T(i, j, k))}{\Delta x^2} \\
 & + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} \\
 & - \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j-1, k))}{\Delta y^2} + \frac{K_v (T_S - T(i, j, k))}{\Delta z} \\
 & \left. + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k+1) - T(i, j, k))}{\Delta z^2} - I(i, j, k) \lambda \right] \quad (3.68)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d\rho_g(i, j, k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ -\frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
 & + \frac{D_{eff} (\rho_g(i+1, j, k) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
 & - \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i, j-1, k))}{\Delta y^2} \\
 & \left. + \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k+1) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right] \quad (3.69)
 \end{aligned}$$

Vertice inferiore destro anteriore ( $i = N, j = M, k = 1$ ):

$$\begin{aligned}
 dT(i, j, k) = & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
 & - \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i-1, j, k))}{\Delta x^2} \\
 & + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} \\
 & - \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j-1, k))}{\Delta y^2} + \frac{K_v (T_S - T(i, j, k))}{\Delta z} \\
 & \left. + \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k+1) - T(i, j, k))}{\Delta z^2} - I(i, j, k) \lambda \right] \quad (3.70)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} & \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i-1,j,k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i,j-1,k))}{\Delta y^2} \\
& \left. + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k+1) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right]
\end{aligned} \tag{3.71}$$

Vertice superiore sinistro posteriore ( $i = 1, j = 1, k = P$ ):

$$\begin{aligned}
& dT(i,j,k) \\
& = \frac{1}{\rho_{eff}(i,j,k) \cdot C_p(i,j,k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,P} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta x} \right. \\
& + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i+1,j,k) - T(i,j,k))}{\Delta x^2} + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i,j,k)^4)}{\Delta y} \\
& + \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j+1,k) - T(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& + \left( \frac{\sigma \varepsilon (F_{L,T} A_L (T_L^4 - T^4) + F_{R,T} A_R (T_R^4 - T^4) + F_{F,T} A_F (T_F^4 - T^4))}{\Delta z} \right. \\
& \left. + \frac{\sigma \varepsilon (F_{P,T} A_P (T_P^4 - T^4) + F_{T,T} A_T (T_T^4 - T^4))}{\Delta z} \right) \\
& \left. - \frac{k_{eff}(i,j,k)(T(i,j,k) - T(i,j,k-1))}{\Delta z^2} - I(i,j,k)\lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.72}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i,j,k) = \frac{1}{\phi(1 - S_i(i,j,k))} & \left[ -\frac{\rho_g(i,j,k) I(i,j,k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} \right. \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i+1,j,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} \\
& + \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j+1,k) - \rho_g(i,j,k))}{\Delta y^2} + \frac{D_{eff}(\rho_{ext} - \rho_g(i,j,k))}{\Delta z^2} \\
& \left. - \frac{D_{eff}(\rho_g(i,j,k) - \rho_g(i,j,k-1))}{\Delta z^2} + I(i,j,k) \right]
\end{aligned} \tag{3.73}$$

Vertice superiore sinistro anteriore ( $i = N, j = 1, k = P$ ):

$$\begin{aligned}
& dT(i, j, k) \\
&= \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
&- \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i - 1, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} \\
&+ \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j + 1, k) - T(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
&+ \left( \frac{\sigma \varepsilon (F_{L,T} A_L (T_L^4 - T^4) + F_{R,T} A_R (T_R^4 - T^4) + F_{F,T} A_F (T_F^4 - T^4))}{\Delta z} \right. \\
&+ \left. \frac{\sigma \varepsilon (F_{P,T} A_P (T_P^4 - T^4) + F_{T,T} A_T (T_T^4 - T^4))}{\Delta z} \right) \\
&- \left. \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j, k - 1))}{\Delta z^2} - I(i, j, k) \lambda \right] \tag{3.74}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i, j, k) &= \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ -\frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
&- \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i - 1, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
&+ \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j + 1, k) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta y^2} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta z^2} \\
&- \left. \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i, j, k - 1))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right] \tag{3.75}
\end{aligned}$$

Vertice superiore destro posteriore ( $i = 1, j = M, k = P$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i, j, k) = & \\
= & \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
+ & \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i+1, j, k) - T(i, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} \\
- & \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j-1, k))}{\Delta y^2} \\
+ & \left( \frac{\sigma \varepsilon (F_{L,T} A_L (T_L^4 - T^4) + F_{R,T} A_R (T_R^4 - T^4) + F_{F,T} A_F (T_F^4 - T^4))}{\Delta z} \right. \\
+ & \left. \frac{\sigma \varepsilon (F_{P,T} A_P (T_P^4 - T^4) + F_{T,T} A_T (T_T^4 - T^4))}{\Delta z} \right) \\
- & \left. \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j, k-1))}{\Delta z^2} - I(i, j, k) \lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.76}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i, j, k) = & \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ -\frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
+ & \frac{D_{eff} (\rho_g(i+1, j, k) - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
- & \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i, j-1, k))}{\Delta y^2} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta z^2} \\
- & \left. \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i, j, k-1))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right]
\end{aligned} \tag{3.77}$$

Vertice superiore destro anteriore ( $i = N, j = M, k = P$ ):

$$\begin{aligned}
dT(i, j, k) &= \\
&= \frac{1}{\rho_{eff}(i, j, k) \cdot C_p(i, j, k)} \left[ \frac{\sigma \varepsilon F_{S,F} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta x} \right. \\
&- \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i-1, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{\sigma \varepsilon F_{S,L} A_S (T_S^4 - T(i, j, k)^4)}{\Delta y} \\
&- \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j-1, k))}{\Delta y^2} \\
&+ \left( \frac{\sigma \varepsilon (F_{L,T} A_L (T_L^4 - T^4) + F_{R,T} A_R (T_R^4 - T^4) + F_{F,T} A_F (T_F^4 - T^4))}{\Delta z} \right. \\
&+ \left. \frac{\sigma \varepsilon (F_{P,T} A_P (T_P^4 - T^4) + F_{T,T} A_T (T_T^4 - T^4))}{\Delta z} \right) \\
&- \left. \frac{k_{eff}(i, j, k) (T(i, j, k) - T(i, j, k-1))}{\Delta z^2} - I(i, j, k) \lambda \right]
\end{aligned} \tag{3.78}$$

$$\begin{aligned}
d\rho_g(i, j, k) &= \frac{1}{\phi(1 - S_i(i, j, k))} \left[ - \frac{\rho_g(i, j, k) I(i, j, k)}{\rho_i} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta x^2} \right. \\
&- \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i-1, j, k))}{\Delta x^2} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta y^2} \\
&- \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i, j-1, k))}{\Delta y^2} + \frac{D_{eff} (\rho_{ext} - \rho_g(i, j, k))}{\Delta z^2} \\
&- \left. \frac{D_{eff} (\rho_g(i, j, k) - \rho_g(i, j, k-1))}{\Delta z^2} + I(i, j, k) \right]
\end{aligned} \tag{3.79}$$



## CAPITOLO IV

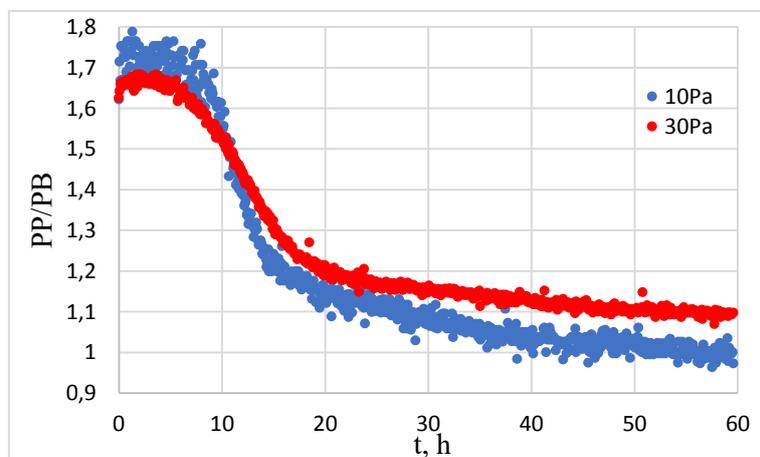
### 4. Risultati e discussione

I dati raccolti in laboratorio di maggior interesse sono qui riassunti e analizzati per valutare l'effetto delle condizioni operative sulla qualità del prodotto e per confrontarli con le percentuali di degradazione dei principi nutrizionali causati dalla liofilizzazione atmosferica. Inoltre, si utilizzano gli stessi per convalidare il modello proposto.

#### 4.1. Durata dell'essiccamento primario

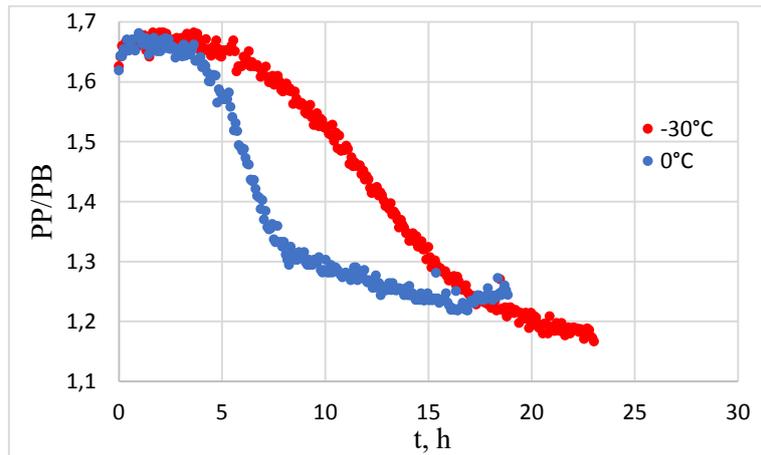
Un primo aspetto da considerare è come le variabili operative influenzino la durata del processo, ovvero il tempo necessario per completare l'essiccamento primario. Le variabili considerate potenzialmente influenti sono la pressione in camera e la temperatura del ripiano durante l'essiccamento primario, dato che questa è la fase di maggior durata, quindi più influente. Dal rapporto tra le misure di pressione ottenute con la sonda Pirani e quelle invece di pressione capacitiva ( $PP/PB$ ) si valuta il tempo impiegato per completare la sublimazione del ghiaccio dal prodotto, sfruttando i principi di funzionamento dei misuratori di pressione, come illustrato nel capitolo 1.1.

Confrontando le curve  $PP/PB$  delle prove condotte alla medesima temperatura, ma a pressioni differenti, si deduce che la pressione in camera non influisce in modo sensibile sulla durata del processo (prove condotte a  $-30^{\circ}\text{C}$  in **Figura 4.1**). Per stabilire qualitativamente il momento in cui la sublimazione è completata, si confrontano i punti di flesso delle due curve. Di fatto, la prova condotta a pressione maggiore (30 Pa) mostra una durata leggermente maggiore, ma lo scarto temporale rispetto a quella a pressione minore risulta pari a circa un'ora, quindi non significativamente rilevante. In definitiva, la pressione non influisce sulla durata del processo.



**Figura 4.1:** confronto tra gli andamenti delle curve  $PP/PB$  di batch condotti alla stessa temperatura ( $-30^{\circ}\text{C}$ ), ma pressioni diverse (10 Pa e 30 Pa).

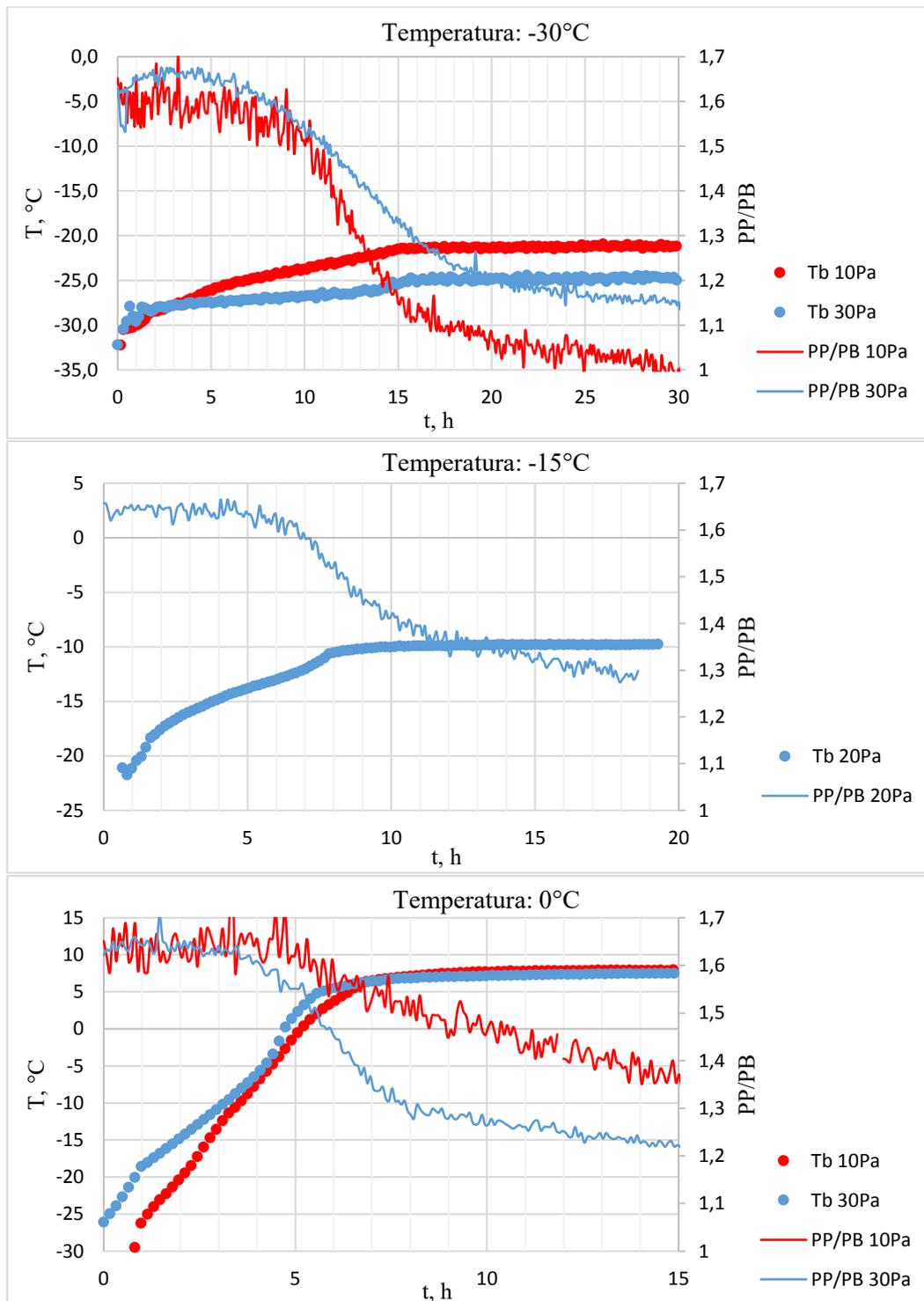
Al contrario, l'influenza della temperatura è evidente e, come prevedibile, all'aumentare della temperatura diminuisce il tempo necessario per essiccare il prodotto. In **Figura 4.2** si confrontano, a titolo d'esempio, l'andamento delle curve PP/PB per i batch condotti alla stessa pressione (30 Pa) e a temperature diverse. Come illustrato precedentemente, si ritiene qualitativamente che il processo sia completato in corrispondenza dei punti di flesso delle curve. Evidente è come la prova condotta temperatura maggiore (0°C) sia più veloce, durando circa 7 ore di meno che, nello specifico, comporta quasi il dimezzamento della durata rispetto a quella impiegata dal prodotto trattato a -30°C.



**Figura 4.2:** confronto tra le curve PP/PB di batch condotti alla stessa pressione (30 Pa) ma temperature diverse (-30°C e 0°C).

Per determinare la durata della fase di essiccazione si può considerare, oltre all'andamento della curva PP/PB anche quello del profilo di temperatura sul fondo del prodotto ( $T_b$ ). Il decrescere della curva PP/PB contemporaneamente al raggiungimento di una temperatura costante nel prodotto sono identificativi del fatto che il passaggio di stato del ghiaccio a vapore non stia più avendo luogo.

Come illustrato nel capitolo 4.4.3, nella faccia a contatto con il ripiano la sublimazione è completata quando ormai le facce superficiali sono già disidratate completamente. Per questo motivo, al fine di valutare quanto tempo occorre per seccare completamente il prodotto, è funzionale analizzare la temperatura sul fondo del prodotto. In **Figura 4.3** sono mostrati i dati come spiegato, raggruppati per batch condotti alla stessa temperatura.



**Figura 4.3:** confronto tra le curve PP/PB e i profili di temperatura sul fondo del prodotto, posti a confronto per determinare il tempo di essiccazione. Sono riportate le due prove a -30°C e le altre due a 0°C negli stessi grafici, per favorire il confronto tra batch a pressioni diverse.

Dall'osservazione di tali grafici si deducono i tempi del processo, riportati quindi in **Tabella 4.1**. I dati riportati mostrano ancora lo stesso andamento prima presentato: all'aumentare della temperatura si riduce il tempo di essiccazione, con scarsa influenza del parametro pressione.

**Tabella 4.1:** durata dei tempi necessari per completare la fase di essiccamento primario.

Condizioni operative		Tempo di essiccamento, h
-30°C	10 Pa	15
-30°C	30 Pa	16
-15°C	20 Pa	7
0°C	10 Pa	6.5
0°C	30 Pa	5.5

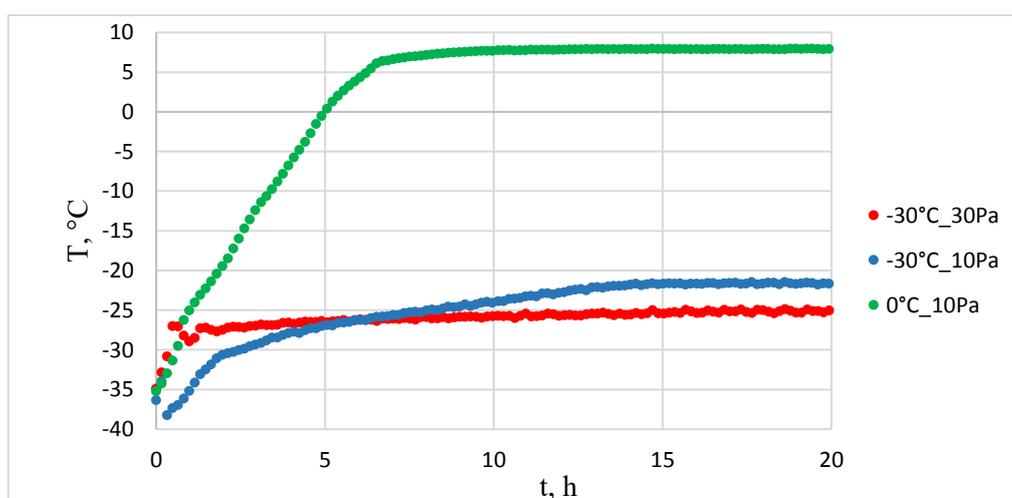
## 4.2. Temperatura del prodotto

Monitorando le temperature del prodotto si evince che queste dipendano in misura differente dalle variabili operative. In particolare, sono riportati i profili di temperatura relativi alla faccia inferiore del prodotto (*bottom*,  $T_b$ ) e a quella superficiale.

La temperatura della faccia inferiore del campione, misurata per mezzo di termocoppie, è determinata principalmente dalla temperatura a cui si trova il ripiano, mentre è minimo l'effetto della pressione. In **Figura 4.4** sono confrontati i profili di  $T_b$  registrati in batch condotti a diverse pressioni e temperature del fluido riscaldante.

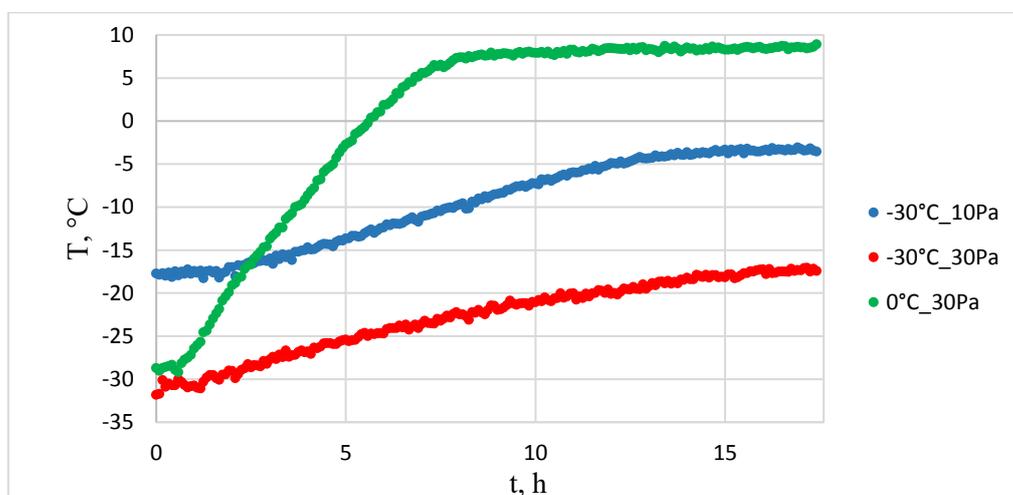
Nello specifico, la temperatura della camera del batch condotto a -30°C e 30 Pa è stata mappata, per cui si conoscono i valori di temperatura delle pareti. Come riportato al capitolo 3.3.3. la temperatura raggiunta dalla superficie del ripiano ( $T_S$ ) è pari a -25°C, pari al valore raggiunto da  $T_b$  nelle stesse condizioni. Si può quindi ragionevolmente ritenere che il fondo del prodotto si trovi alla stesa temperatura della superficie del ripiano.

Gli andamenti delle prove sperimentali condotte a pari pressione e a temperature diverse (curve verde e blu) sono differenti e, come prevedibile, il prodotto del batch a temperatura maggiore (0°C) raggiunge valori di  $T_b$  (7°C) nettamente maggiori rispetto a quelli della prova a temperatura minore.



**Figura 4.4:** confronto di temperature del fondo del prodotto, in batch condotti a condizioni di temperatura e pressioni diverse.

Allo stesso modo, in **Figura 4.5** si analizza come le variabili del processo influenzino la temperatura superficiale del prodotto. Oltre all'effetto della temperatura (curva rossa e verde), in questo caso pare più influente il contributo della differente pressione (curve blu e rossa).



**Figura 4.5:** confronto delle temperature superficiali raggiunte sul prodotto, in batch condotti in condizioni di temperatura e pressioni diverse.

Si riassumono in **Tabella 4.2** le temperature superficiali e del fondo del campione raggiunte allo stazionario nelle differenti prove di laboratorio, condotte in condizioni di pressione e temperatura diverse.

**Tabella 4.2:** riepilogo delle temperature del prodotto alla superficie e a contatto col ripiano, in funzione delle variabili operative.

Condizioni operative		$T_b$ , °C	$T_{superf}$ , °C
-30°C	10 Pa	-21	-3.5
-30°C	30 Pa	-25	-16.5
-15°C	20 Pa	-10	-4
0°C	10 Pa	8	8.5
0°C	30 Pa	8	8.5

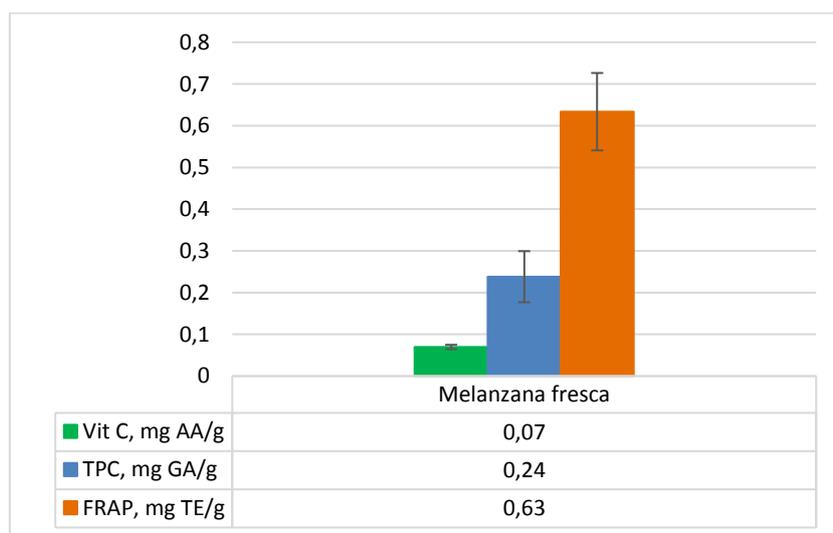
Da notare che le temperature maggiori registrate sono quelle superficiali. Questo è dovuto al fatto che l'irraggiamento contribuisce a fornire calore alle superfici del prodotto, facendone aumentare la temperatura rispetto a quanto accade all'interfaccia con il ripiano.

Pertanto, la temperatura sulla superficie del prodotto si dimostra essere la maggiore a cui il prodotto è sottoposto, e dunque anche la più dannosa per la degradazione delle proprietà nutrizionali. Risulterebbe utile monitorare e regolare i parametri operativi (specialmente la temperatura del ripiano, che si è rivelata più influente) per mantenere basse le temperature superficiali del prodotto.

### 4.3. Proprietà nutrizionali

Come spiegato nel Capitolo 2.3 non è opportuno valutare quantitativamente le proprietà nutrizionali con valori assoluti, ma si può valutare la percentuale di degradazione delle stesse, relativamente ai valori del prodotto fresco.

I valori medi di Vitamina C (AA), composti fenolici (TPC) e di antiossidanti totali (FRAP) misurati sperimentalmente nella melanzana fresca sono riportati in **Figura 4.6**.



**Figura 4.6:** valori medi dei principi nutritivi misurati nella melanzana fresca, secondo le procedure e le unità di misura descritte nel capitolo 2.3, riferite alla massa del prodotto fresco (*wet basis*).

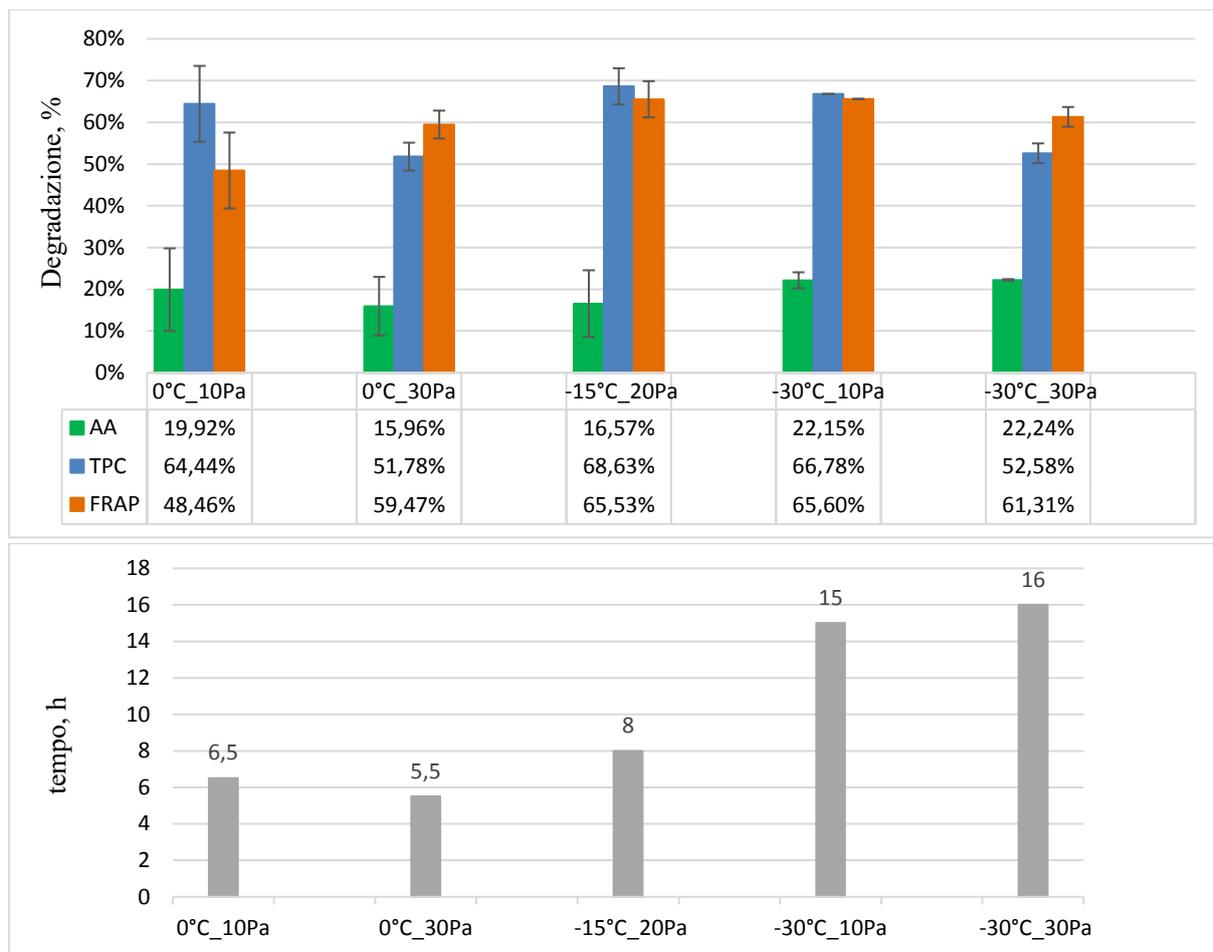
In letteratura sono presentati valori delle medesime proprietà, riferite anch'esse al prodotto fresco su base umida:

- Per l'acido ascorbico si riporta un valore di 0.054 mgAA/g (Hanson, et al., 2006);
- I valori relativi ai composti fenolici variano tra 0.124 mgGA/g (Niño-Medina, et al., 2017) e 0.377 mgGA/g (Whitaker & Stommel, 2003);
- Per la quantità di antiossidanti totali si trova un valore di 0.521 mgTE/g (Kaur, et al., 2014), ma che può anche essere maggiore, fino a 1.137 mgTE/g (Okmen, et al., 2009).

Data l'elevata variabilità del prodotto biologico studiato e la dipendenza delle proprietà misurate dalla stagionalità, come accennato nel Capitolo II, si possono ritenere ragionevoli i valori misurati, in quanto comparabili con quelli in letteratura.

#### 4.3.1. Influenza dei parametri di processo e del tempo di essiccamento

Si riportano in **Figura 4.7** le percentuali di degradazione calcolate per le diverse prove condotte, relativamente ai valori riscontrati nel prodotto fresco. Si riporta in corrispondenza anche il tempo di essiccamento, secondo le durate riportate in **Tabella 4.1**.



**Figura 4.7:** percentuali di degradazione delle proprietà nutrizionali (in alto) misurate nei prodotti trattati in diverse condizioni di processo. Tempo impiegato per completare l'essiccamento primario, in corrispondenza dei batch di cui si mostrano le percentuali di degradazione (in basso).

Appare subito evidente che la degradazione dell'acido ascorbico sia circa un terzo se comparata a quella dei TPC e degli antiossidanti. Infatti, l'atmosfera priva di ossigeno durante la fase di essiccamento limita i fenomeni ossidativi che danneggiano la vitamina C.

Ad ogni modo, i campioni analizzati sono stati congelati in presenza di aria, quindi esposti ad un'atmosfera ossidante per 5 ore. I risultati qui osservati sono perciò somma della degradazione subita durante la fase di congelamento e poi di essiccamento. Si approfondisce questo aspetto nel capitolo 4.3.2.

Da tenere presente che nei processi di concentrazione, quali il congelamento e l'essiccamento, il pH tende a diminuire. Anche l'ambiente acido potrebbe quindi essere in parte responsabile della degradazione di vitamine e composti antiossidanti (Fennema, 1996).

Inoltre, infiltrazioni di aria dall'esterno durante tutta la fase di essiccamento, apportano un ridotto quantitativo di ossigeno, che rende possibili fenomeni ossidativi seppur fortemente rallentati. Potrebbero anche persistere fenomeni degradativi dovuti ad attività enzimatiche (Valadez-Carmona, et al., 2017), seppur fortemente rallentate dalla quasi totale (ma non completa) assenza di ossigeno durante l'essiccamento, eventualmente catalizzate dalla presenza di ioni metallici, come accennato al capitolo 1.2.

Infine, siccome la fase di congelamento è stata condotta nelle stesse condizioni e per lo stesso tempo in tutte le prove, la differenza nelle percentuali di degradazione misurate è da attribuirsi a fenomeni di degradazione che hanno luogo durante l'essiccamento.

#### *Effetto del tempo di essiccamento*

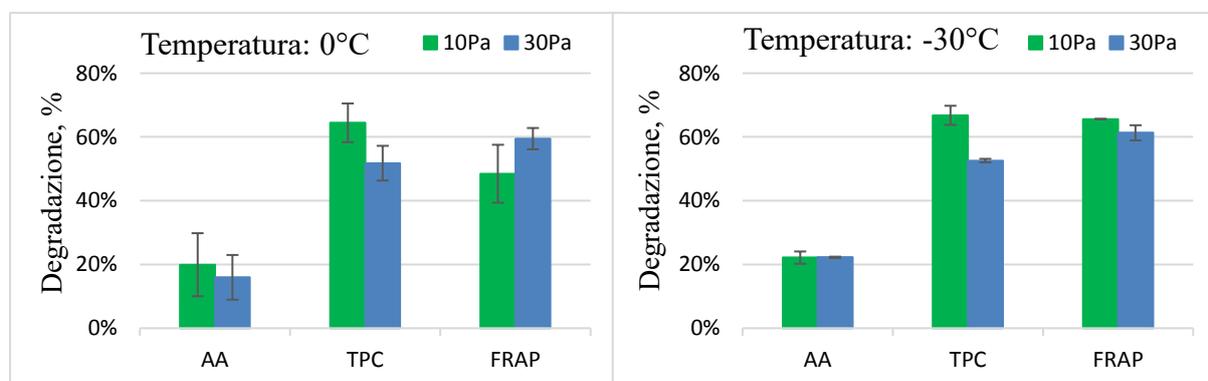
Dai dati raccolti appare che la durata dell'essiccamento, ovvero il tempo trascorso in quelle determinate condizioni, non sia particolarmente influente. Tuttavia, tutti i composti analizzati mostrano una degradazione leggermente minore a 0°C rispetto a quelle misurate a -30°C.

La durata del processo potrebbe rivelarsi un fattore influente. In particolare, in alcuni studi, la degradazione della vitamina C è risultata maggiore in processi che hanno richiesto un tempo di scongelamento maggiore (Holzwarth, et al., 2012), suggerendo quindi che la durata del processo possa di fatto essere responsabile in una certa misura della degradazione dei composti nutritivi.

Ad ogni modo, sarebbe opportuno verificare se gli effetti di una cinetica di processo lenta, quindi un tempo di essiccamento maggiore, possano avere un ruolo più significativo sulla degradazione dei composti nutritivi.

#### *Effetto della pressione*

Se si confrontano le percentuali di degradazione di batch effettuati alla stessa temperatura e pressioni diverse (**Figura 4.8**) si osserva l'effetto della pressione sulle proprietà. In particolare, la vitamina C e gli antiossidanti non risentono di effetti significativi dovuti alla variazione di pressione, al contrario dei composti fenolici che paiono gli unici effettivamente influenzati.



**Figura 4.8:** confronto della degradazione dei principi nutritivi per evidenziare gli effetti della differente pressione.

Infatti, si osserva che i TPC subiscono una degradazione maggiore a pressioni minori. Questo potrebbe essere attribuito alla volatilità dei composti in questione, che permetterebbe loro di abbandonare il prodotto con maggior facilità in condizioni di minor pressione.

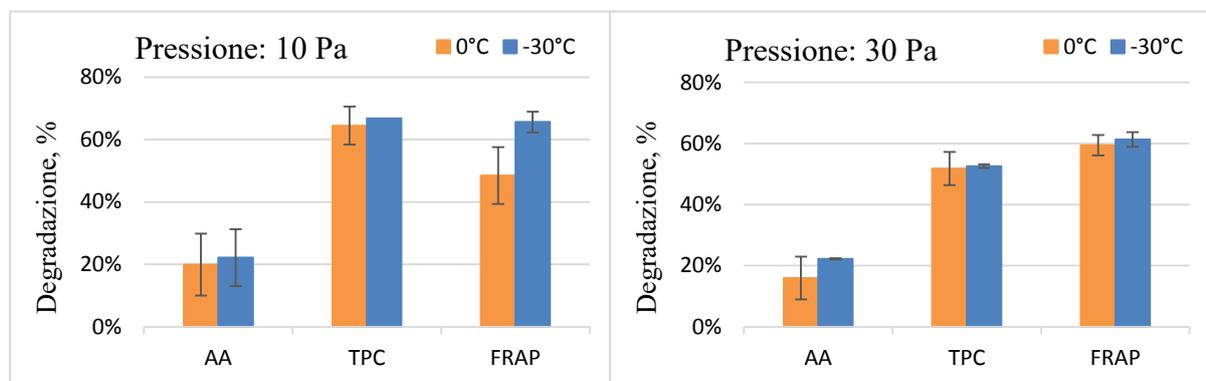
Dato che prodotti in batch a pressioni diverse sono soggetti a temperature diverse (**Tabella 4.2**) si può valutare anche l'eventuale ruolo giocato dalle temperature nella degradazione. Le temperature superficiali e del fondo del prodotto sono minori nelle prove condotte a -30°C e 30 Pa rispetto a quelle condotte a 10 Pa. Tuttavia, esse sono coincidenti in entrambi i batch

condotti a 0°C. Di conseguenza la causa della differente degradazione dei TPC non è principalmente da imputarsi all'azione della temperatura.

#### *Effetto della temperatura*

La diminuzione della temperatura del ripiano e, conseguentemente, del prodotto, contrariamente a quanto atteso, appare un fattore non utile per preservare la qualità del prodotto, dal momento che tutte le proprietà valutate appaiono degradarsi nella stessa misura a -30°C così come a 0°C (**Figura 4.9**).

Più evidente la differenza di degradazione dei FRAP nei batch a 10 Pa, dove la diminuzione della temperatura ha un effetto negativo sui composti antiossidanti. Date le condizioni operative a cui si verifica tale degradazione, essa non può essere imputata alle elevate temperature e si potrebbe trovare una spiegazione nei possibili fenomeni accennati in precedenza, in relazione alla maggior durata del processo.



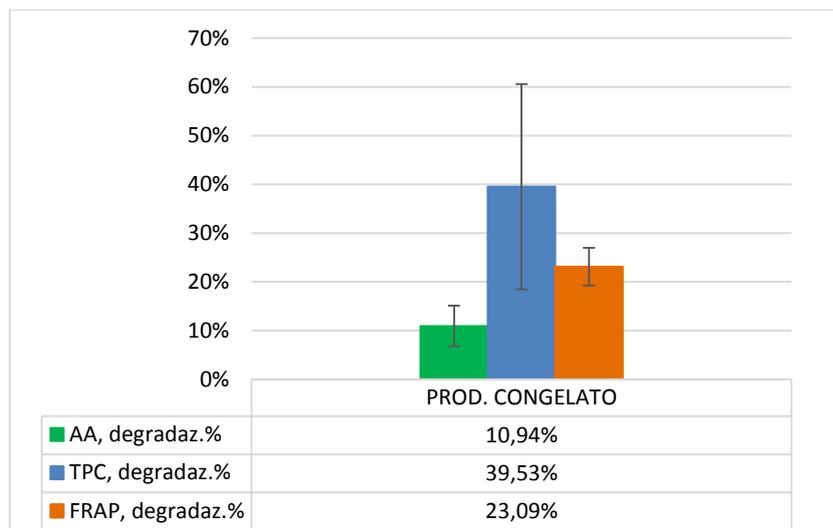
**Figura 4.9:** confronto della degradazione dei principi nutritivi per evidenziare gli effetti della differente temperatura.

Quanto osservato suggerisce che un'eccessiva diminuzione della temperatura (al di sotto di 0°C) sia non conveniente, né dal punto di vista produttivo, in quanto sono necessari tempi di essiccamento nettamente maggiori, né per gli effetti sulle proprietà nutrizionali, che non paiono trarne benefici. Condurre l'essiccamento primario a 0°C permette infatti percentuali di degradazione equivalenti a quelle misurate a -30°C e minori tempi di essiccamento, permettendo così anche un aumento della produttività del processo.

#### **4.3.2. Effetto del congelamento sulle proprietà nutrizionali**

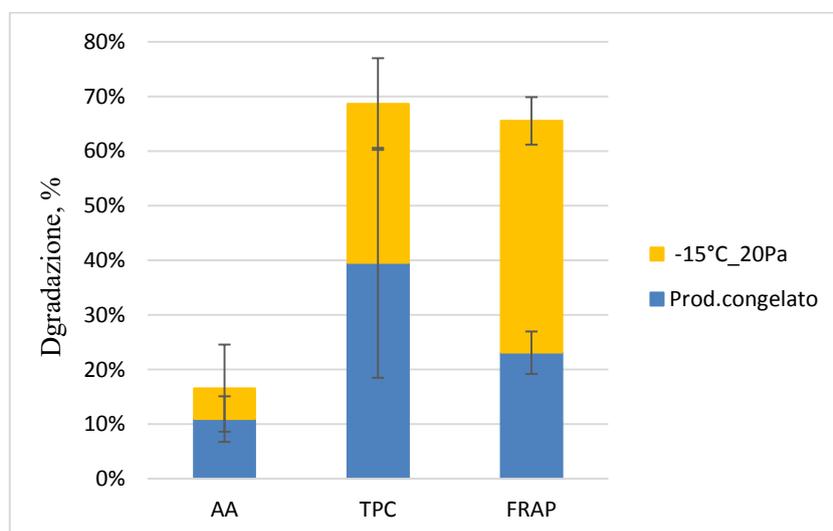
Per poter comprendere quale sia l'effettiva responsabilità di pressione e temperatura, che agiscono di fatto durante la fase di essiccamento, occorre isolare le percentuali di degradazione dovute al congelamento.

A questo fine si è condotta una serie di misurazioni sul prodotto congelato per 5 ore a -40°C, stesse condizioni a cui si è condotto il congelamento dei prodotti degli altri batch. I risultati ottenuti sono riassunti in **Figura 4.10**, in forma di degradazione percentuale rispetto al prodotto fresco. Si sono seguite le procedure descritte nel Capitolo II per effettuare le analisi di laboratorio, agendo sul prodotto congelato, appena estratto dalla camera di liofilizzazione.



**Figura 4.10:** degradazione percentuale rispetto al prodotto fresco dei composti nutritivi, causata dalla sola fase di congelamento.

In **Figura 4.11** si riporta la degradazione totale misurata nella prova a  $-15^{\circ}\text{C}$  e 20 Pa, come somma del contributo causato dal congelamento e di quello dell'essiccamento primario. Dal confronto si vede che la percentuale di degradazione dovuta al congelamento costituisce circa la metà di quella che affligge la vitamina C e i composti fenolici, mentre per gli antiossidanti totali l'effetto del congelamento ha conseguenze ancora più evidenti. Quindi, dai risultati ottenuti, appare non trascurabile il danno causato durante la fase di congelamento.



**Figura 4.11:** degradazione dei principi nutritivi nel prodotto processato a  $-15^{\circ}\text{C}$  e 20Pa. Si sono distinti gli effetti del congelamento e del solo essiccamento.

Durante questa fase il prodotto è esposto ad un'atmosfera ossidante e soprattutto, a causa della formazione di cristalli di ghiaccio, si può danneggiare la struttura del prodotto, causando un riversamento dei composti nutritivi all'esterno delle cellule del prodotto. In queste condizioni, essi possono essere ossidati ancora più facilmente, oppure diffondere dal prodotto a causa della loro volatilità. Come accennato nel capitolo 4.3, il congelamento costituisce anch'esso un processo di concentrazione, che comporta diminuzione del pH, ulteriore possibile causa della

degradazione dei composti valutati. Inoltre, il prodotto è stato posto a diretto contatto con il ripiano di acciaio inox, quindi non è da escludere che ioni metallici abbiano accelerato eventuali cinetiche di degradazione enzimatica.

In particolare, per la vitamina C può essere particolarmente dannosa l'elevata attività dell'acqua nei primi momenti di congelamento, quando ancora si trova nel prodotto acqua libera allo stato liquido. Essa favorisce la solubilità dell'ossigeno nella matrice dell'alimento e, quindi, la mobilità dei composti, promuovendo le reazioni chimiche degradative (Kirk, et al., 1977).

Infine, si può ritenere che i momenti iniziali del congelamento, finché l'acqua è presente in forma liquida, siano il principale responsabile della degradazione registrata durante suddetta fase. Da valutare l'effettivo ruolo dell'atmosfera ossidante nelle ore successive di congelamento, quando tutta l'acqua del prodotto è ormai ghiaccio, e la mobilità degli elementi coinvolti nelle reazioni degradative è fortemente ostacolata.

#### **4.3.3. Confronto tra VFD e AFD**

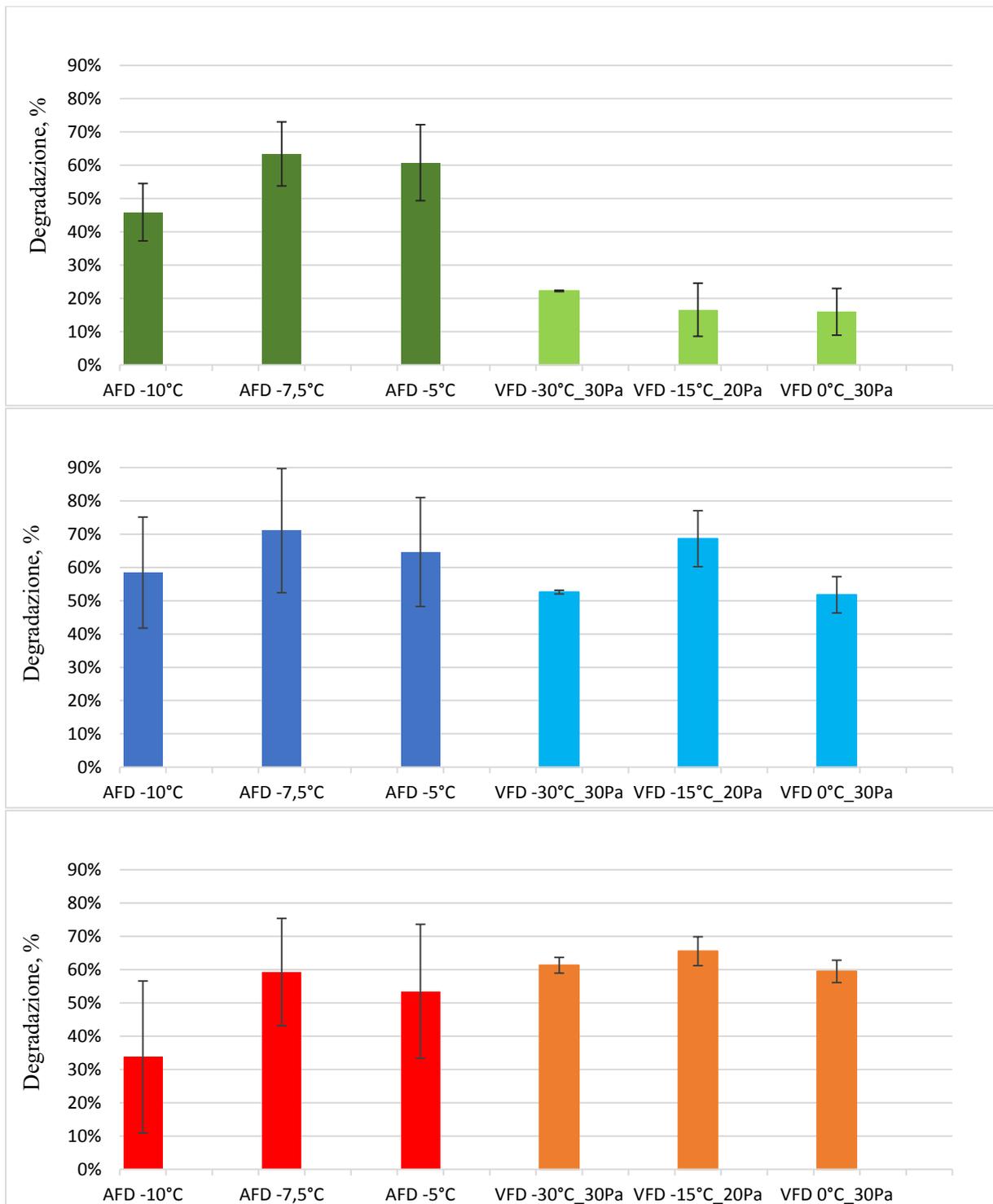
Si vuole confrontare l'effetto della liofilizzazione sottovuoto con quello della liofilizzazione atmosferica, sia per quanto riguarda la degradazione delle proprietà nutrizionali, sia per quanto concerne il tempo impiegato per completare il processo. In particolare, si paragonano i risultati ottenuti nel presente studio con quelli presentati in un precedente lavoro di Tesi (Colucci, 2016).

La liofilizzazione atmosferica impiegata come termine di paragone è stata condotta con un flusso d'aria secca, a bassa temperatura, ma tale da fornire l'energia necessaria affinché avvenga la sublimazione del ghiaccio nel prodotto. Per accelerare il processo, e ridurre i tempi operativi, il prodotto può essere investito da ultrasuoni (US), la cui frequenza può essere variata. Il prodotto trattato con AFD, utilizzato per il confronto, è costituito da campioni di melanzana (*Solanum Melongena L.*), varietà *Black beauty*, trattati con un flusso d'aria a 2 m/s. Il prodotto in questione presenta forma cubica (dimensione del lato 8.8 mm), pretrattato con metabisolfito di sodio, condizioni rispettate nelle lavorazioni dei campioni del presente studio, come anticipato nel Capitolo II, per consentire un paragone adeguato con i risultati ottenuti.

#### *Proprietà nutrizionali*

Per il confronto delle proprietà nutrizionali, si sceglie di impiegare i risultati ottenuti via AFD in assenza di ultrasuoni (per evitare di considerare gli effetti causati dall'interferenza di quest'ultimi), in presenza del flusso d'aria secca alle temperature di -10°C, -7.5°C e -5°C. Questi risultati sono confrontati (**Figura 4.12**) con i valori ottenuti nelle prove di VFD a -30°C, -15°C e 0°C. Le prove scelte per il confronto hanno durate diverse, ma comparabili, e si vuole osservare come varia la degradazione al variare della temperatura a cui l'essiccamento è condotto.

In primis, risulta che la vitamina C si degradi molto meno con il processo di VFD in quanto le percentuali di degradazione sono, a qualsiasi temperatura, minori della metà della degradazione causata dal processo di AFD. Questo risultato è dovuto al maggior contatto del prodotto con una atmosfera ossidante, tipica condizione operativa della liofilizzazione atmosferica, dove il prodotto deve essere flussato con aria per tutta la durata del processo di essiccamento.



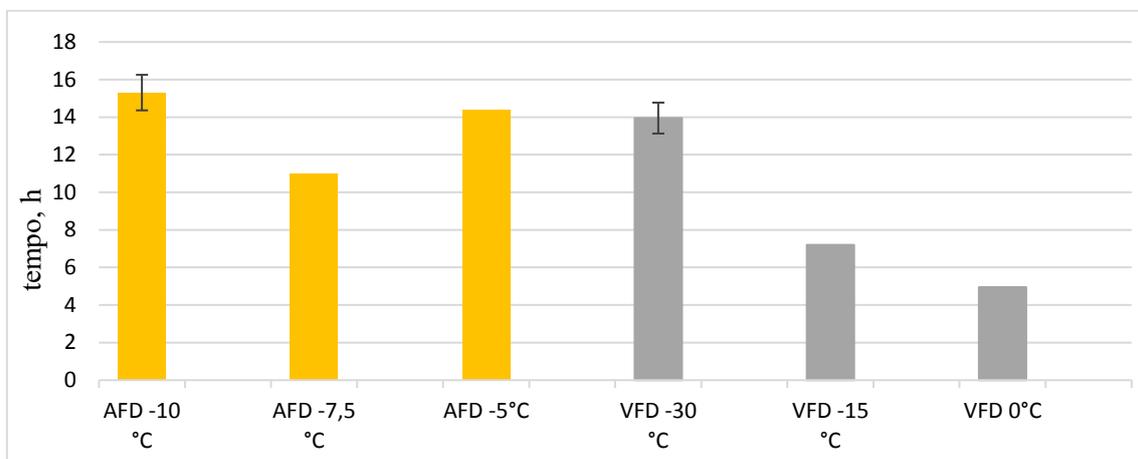
**Figura 4.12:** confronto tra le percentuali di degradazione relative alla vitamina C (in alto), ai composti fenolici (al centro) e agli antiossidanti totali (in basso), ottenute con AFD (2 m/s\_US 0 W) e con VFD, al variare della temperatura di essiccazione.

I composti fenolici, invece, mostrano percentuali di degradazione simili, afflitte da elevata variabilità in entrambi i casi, per cui non emerge una particolare convenienza nell'impiegare l'uno o l'altro metodo di liofilizzazione.

Infine, gli antiossidanti totali, paiono essere più sensibili alle condizioni operative del processo di VFD, date le percentuali di degradazione leggermente maggiori. Questo risultato può essere correlato alla volatilità dei composti, che tendono maggiormente a diffondere nelle condizioni di bassa pressione tipiche della VFD. Tuttavia, la differenza tra i risultati comparati è minima, e i dati relativi al processo di AFD sono caratterizzati da un grado di incertezza molto basso, per cui potrebbe non sussistere alcuna differenza significativa tra i due metodi in termini di degradazione degli antiossidanti totali.

#### *Tempo di essiccamento*

Si presenta un paragone tra i tempi necessari a completare l'essiccamento in condizioni di AFD a temperature diverse, tenendo in considerazione il caso in cui nel processo di AFD si applicano gli ultrasuoni. In generale, si osserva che i tempi richiesti dal processo di VFD sono minori di quelli della AFD.



**Figura 4.13:** confronto tra i tempi di essiccamento richiesti nel processo di AFD, quando non sono applicati ultrasuoni (2 m/s\_0W) e quelli necessari per il processo di VFD, al variare della temperatura di essiccamento.

Soprattutto il processo di VFD a 0°C si caratterizza per un tempo che è minore della metà rispetto a qualsiasi altro relativo al processo di AFD in assenza di ultrasuoni. Oltre a richiedere un minor tempo, per il batch VFD a 0°C si sono misurate minori degradazioni dei composti nutritivi, rendendo quindi la temperatura operativa di 0°C conveniente per entrambi gli aspetti, cinetico e qualitativo.

#### **4.4. Analisi dei risultati ottenuti da simulazioni**

Si implementa il modello presentato nel Capitolo III per completare la ricerca dei parametri incogniti e, in seguito, analizzare la dinamica del processo ed il contributo dei diversi meccanismi di scambio di calore, considerando anche come la dimensione del prodotto modifica la resa del processo.

#### 4.4.1. Determinazione dei parametri incogniti

La determinazione dei parametri incogniti e la convalida modello presentato nel Capitolo III si è basata sul *fitting* dei profili di temperatura e del tempo di essiccamento monitorati in laboratorio, relativamente al batch condotto, secondo il *design of experiments*, a  $-30^{\circ}\text{C}$  e 30 Pa (nel seguito indicata come *Prova A*). In particolare, i parametri di interesse, e i rispettivi valori ricercati, sono:

- Temperatura della faccia inferiore del cubo ( $T_b$ ), pari a  $-25^{\circ}\text{C}$ ;
- Temperatura superficiale pari a  $-17^{\circ}\text{C}$ , dato che questa, come anticipato nel capitolo 4.2, è la massima a cui il prodotto sia sottoposto;
- Tempo necessario per completare la sublimazione ( $t_{end}$ ) di circa 16 ore, importante per valutare la produttività del processo di liofilizzazione.

La funzionalità del modello è stata poi testata cercando il *fitting* dei medesimi parametri per la prova di laboratorio condotta a  $-15^{\circ}\text{C}$  e 20 Pa (indicata come *Prova B*). In questo caso i valori ricercati sono rispettivamente pari a  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-4^{\circ}\text{C}$  e 7 h.

Dal momento che le due prove sono state condotte in condizioni operative diverse, è ragionevole ricavare, mediante il *fitting*, dei coefficienti di scambio di calore e di materia differenti per i due casi, dato che tali parametri sono funzione delle variabili di processo (pressione e temperatura).

#### Stima dei valori di primo tentativo dei parametri $K_v$ e $D_{eff}$

Analiticamente, note le proprietà fisiche dei materiali ed i parametri calcolati, presentati nel capitolo 3.3, si può stimare un valore di primo tentativo di  $K_v$ :

- Noto il calore latente di sublimazione del ghiaccio, la massa di ghiaccio iniziale da sublimare ( $m_0$ ) ed il tempo impiegato per completare tale passaggio di stato ( $t_{end}$ ), si può calcolare la portata di calore totale necessaria a sostenere la sublimazione completa:

$$\dot{Q}_{sub} = \frac{m_0 \lambda}{t_{end}} \quad (4.1)$$

- Noti i fattori di vista e le temperature in gioco, si può calcolare il contributo del calore fornito mediante irraggiamento ( $\dot{Q}_{irr}$ , W), sommando i contributi descritti nel capitolo 3.1.3. In seguito si trova la portata di calore ( $\dot{Q}_{Kv}$ , W) che deve essere fornita mediante il coefficiente globale di scambio:

$$\dot{Q}_{irr} = \dot{Q}_L + \dot{Q}_R + \dot{Q}_F + \dot{Q}_P + \dot{Q}_T \quad (4.2)$$

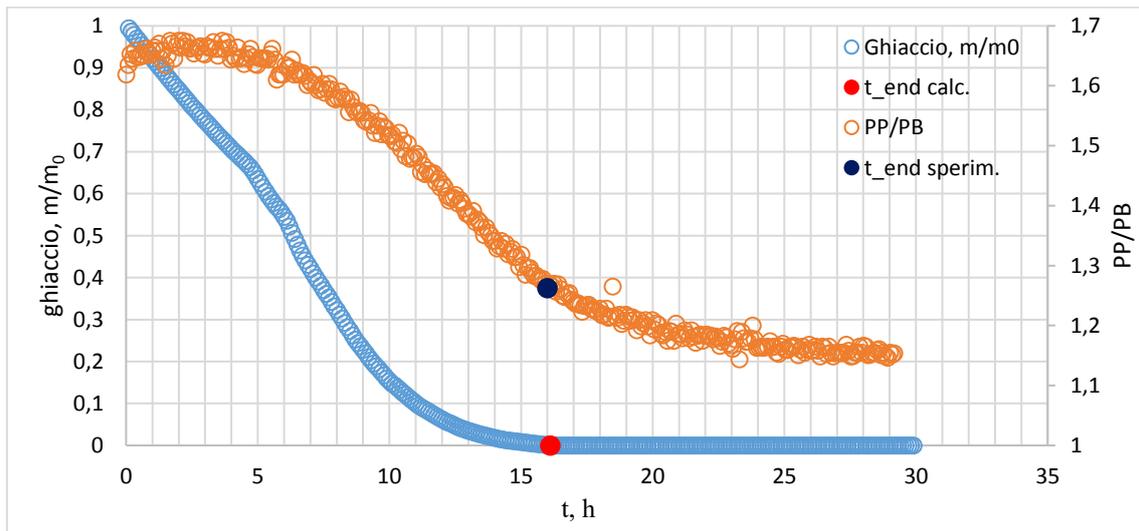
$$\dot{Q}_{Kv} = \dot{Q}_{sub} - \dot{Q}_{irr} \quad (4.3)$$

- Applicando la (3.6) alla faccia inferiore del cubo, appoggiata sul ripiano, si possono ricavare i  $K_v$ , pari a circa  $23 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  per la *Prova A*, e a  $19 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  per la *Prova B*.

Per quanto riguarda la diffusività effettiva del vapore, un valore di primo tentativo è stato ricavato da letteratura (Fissore & Pisano, 2015), ottenendo un valore dell'ordine di  $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ .

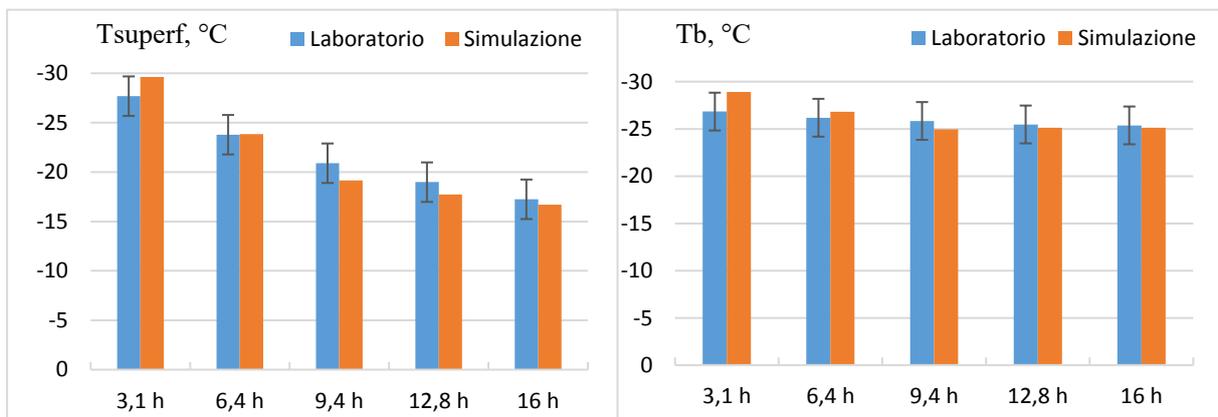
### Determinazione dei parametri per la Prova A

Per la *Prova A*, i parametri ottimizzati, ovvero  $K_v$  e  $D_{eff}$  hanno valori pari a  $35 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  e  $0.0004 \text{ m}^2/\text{s}$  rispettivamente. Con tali valori si è ottenuto il profilo decrescente della frazione di ghiaccio residuo ( $m/m_0$ ) in funzione del tempo (**Figura 4.14**) che mostra come il tempo di fine sublimazione calcolato sia paragonabile con quello deducibile dall'andamento della curva PP/PB, rispettivamente pari a 15.9 h e circa 16 h.



**Figura 4.14:** confronto tra le durate di essiccamento, rispettivamente simulata con il modello (15.9 h) e ricavata dalla curva sperimentale PP/PB della *Prova A* (circa 16 h).

In **Figura 4.15** si riporta un confronto tra le temperature misurate in laboratorio e quelle previste dal modello, campionando i profili di temperatura a intervalli regolari, pari circa il 20% della durata del processo. Il *fitting* appare meno accurato nella prima parte del processo, mentre l'accordo tra i valori calcolati e quelli misurati sperimentalmente migliora significativamente nella seconda parte del processo.

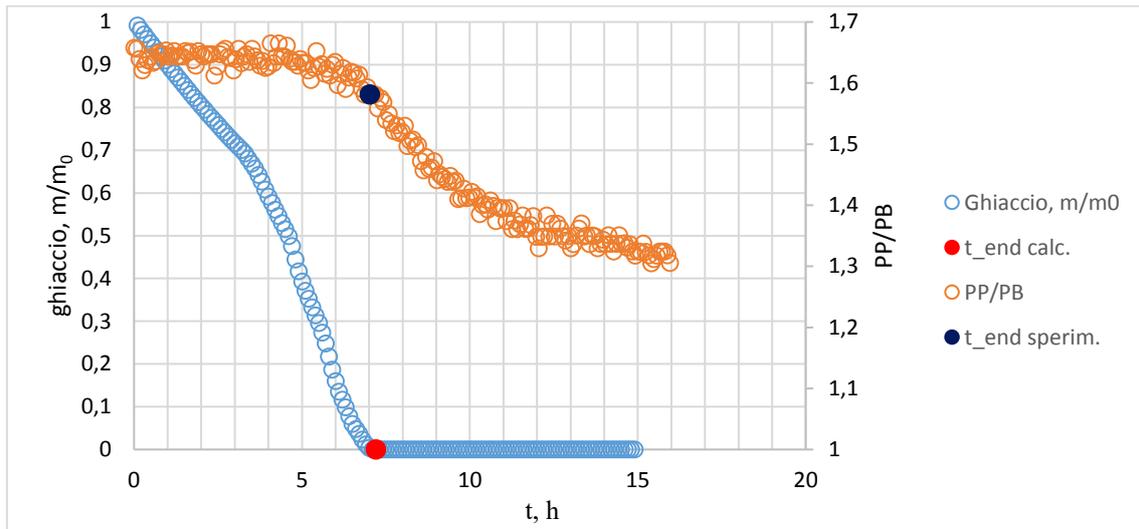


**Figura 4.15:** confronto dei profili di temperatura della faccia inferiore del cubo ( $T_b$ ) e della temperatura superficiale ( $T_{superf}$ ) misurati sperimentalmente nella *Prova A* e ottenuti con la simulazione.

### Determinazione dei parametri per la Prova B

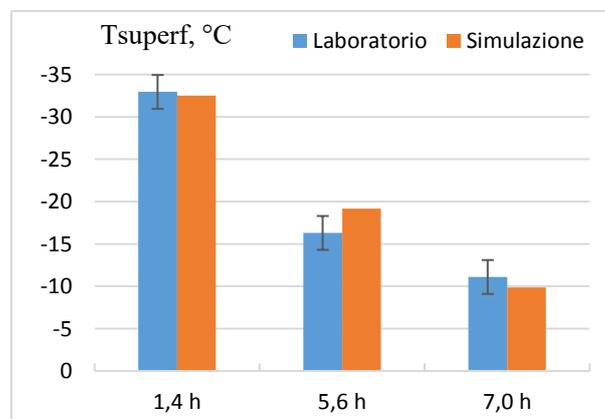
Come nel caso precedente, si ottimizzano  $K_v$  e  $D_{eff}$  in modo tale da ottenere un buon *fitting* dei dati sperimentali raccolti con la *Prova B*. I valori stimati sono rispettivamente pari a  $8 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  e a  $0.0005 \text{ m}^2/\text{s}$ .

Analogamente a quanto esposto per la *Prova A*, paragonando gli andamenti delle curve PP/PB e di riduzione della frazione di ghiaccio residua (**Figura 4.16**), si confronta la durata sperimentale del processo con quella simulata, rispettivamente pari a circa 7 h e 7.2 h.



**Figura 4.16:** confronto tra le durate di essiccamento, rispettivamente simulata con il modello (7.2 h) e ricavata dalla curva sperimentale PP/PB della *Prova B* (circa 7 h).

Nella seguente Figura si riporta il *fitting* del profilo della temperatura superficiale ottenuto con la simulazione della *Prova B*, come prova dell'adeguatezza dei parametri stimati. Ci si concentra in particolare sulla temperatura della superficie perché, come sottolineato in precedenza, questa può raggiungere i valori maggiori, quindi potenzialmente dannosi per i composti termolabili.



**Figura 4.17:** confronto tra i profili di temperatura superficiale ( $T_{superf}$ ), misurati sperimentalmente nella *Prova B* e ottenuti con la simulazione.

Da notare che il valore di  $K_v$  è minore di quello stimato per la prova a 30 Pa. Questo può essere ragionevolmente attribuito alla minor pressione (20 Pa) a cui la *Prova B* è condotta, in quanto maggiore è la rarefazione del gas alle basse pressioni, peggiore è lo scambio termico.

Occorre precisare che, valutando un processo a pressione minore, è necessario modificare la conducibilità termica del ghiaccio. Infatti, diminuendo il valore di  $k_i$  a  $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , si ottiene un *fitting* migliore dei dati sperimentali.

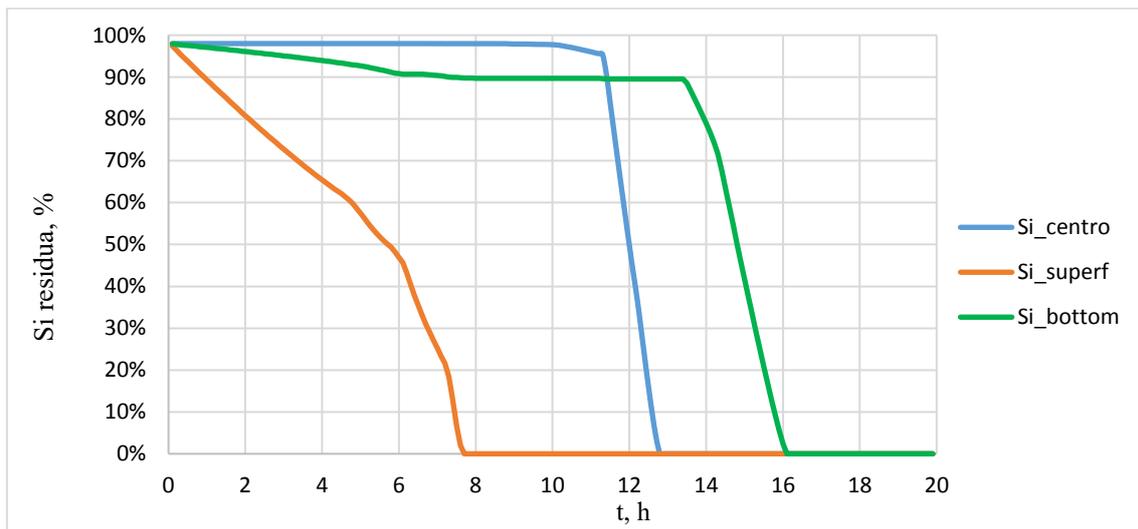
Il valore della diffusività effettiva stimato appare lievemente maggiore rispetto a quello stimato per la *Prova A*. Questa tendenza, anche se l'aumento in questione non è particolarmente significativo, è in accordo con la relazione (4.4), da cui si evince che la diffusività è direttamente proporzionale alla temperatura ed inversamente alla pressione (Warning, Arquiza, & Datta, 2015). Per cui la contemporanea diminuzione di pressione ed aumento di temperatura comportano un aumento del parametro.

$$D_{eff} = \phi^{1.33} S_g^{3.33} \frac{2.13}{P} \left( \frac{T}{273.15} \right)^{1.8} \quad (4.4)$$

#### 4.4.2. Interfaccia di sublimazione

Il modello permette di monitorare in diverse zone del campione la frazione residua di ghiaccio ( $S_i$ ). In questo modo, analizzando l'andamento di  $S_i$  nel tempo, si può stimare come si sposti il fronte di sublimazione all'interno del prodotto.

L'andamento della frazione residua permette delle considerazioni sulla durata dell'essiccamento nelle singole parti del campione e sul tempo necessario affinché la sublimazione abbia inizio. Si riporta in **Figura 4.18** tale andamento per la *Prova A*, dato che sarà usata come termine di paragone nel capitolo 4.4.3.



**Figura 4.18:** andamento nel tempo della frazione residua di ghiaccio ( $S_i$ ), ottenuto dalla simulazione della *Prova A*, in alcune parti del campione: la faccia inferiore (bottom), il centro e la superficie superiore.

### *Durata del fenomeno di sublimazione*

La prima zona dove la frazione di ghiaccio si annulla, dopo 7.7 h di essiccamento, è la superficie esterna, fenomeno giustificato dal fatto che in superficie la temperatura è maggiore a causa dell'irraggiamento. A seguire, la sublimazione è completata, dopo 12.8 h, nella parte centrale del prodotto.

Infine, la faccia inferiore è l'ultima a disidratarsi, appunto in corrispondenza delle 16.1 h che sono state indicate come tempo totale necessario al processo. Questo è sinonimo del fatto che la diffusione del vapore sul fondo del prodotto sia ostacolata dal contatto diretto con il ripiano, quindi che localmente il vapore abbandoni il prodotto con più difficoltà.

### *Inizio sublimazione*

Dalla **Figura 4.18** si nota che la sublimazione ha inizio immediatamente sulla superficie superiore e sulla faccia inferiore, grazie al calore rispettivamente fornito mediante irraggiamento e ricevuto dal ripiano.

Al contrario, il fenomeno sublimativo va ad interessare le altre parti di prodotto con un certo ritardo: la parte centrale, infatti, impiega circa 8 h prima di essere soggetta a sublimazione, sinonimo del fatto che il calore necessario per sostenere il passaggio di stato impieghi un tempo maggiore per essere trasmesso fino al cuore del prodotto.

Tuttavia, la decrescita di  $S_i$  appare caratterizzata da cinetiche diverse. Sebbene tale decrescita inizi contemporaneamente in entrambe le superfici, essa appare più veloce su quella superiore. Addirittura, la decrescita relativa alla faccia inferiore è lenta al punto che persino la parte centrale, pur essendo stata interessata da sublimazione in ritardo, completa l'essiccamento prima della superficie inferiore.

Queste osservazioni confermano quanto già sostenuto in merito alla diffusione del vapore, ostacolata all'interfaccia con il ripiano di appoggio, a causa del contatto con lo stesso. Inoltre, può suggerire che le diverse velocità di sublimazione siano sostenute da diverse temperature, progressivamente maggiori dalla faccia inferiore verso quella superiore. Questo conferma la presenza di un gradiente di temperatura che era già ragionevole supporre dall'osservazione di temperature superficiali maggiori rispetto a quelle del fondo del prodotto.

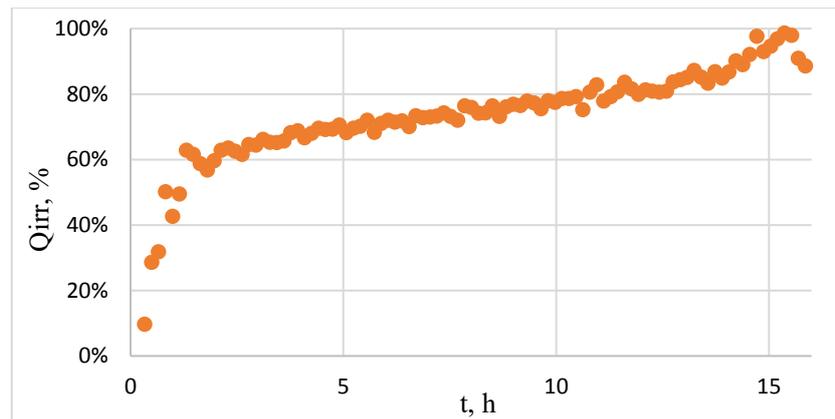
Riassumendo, si può immaginare un fronte di sublimazione che inizi a ritrarsi dalla superficie superiore e, più lentamente, da quella inferiore. Esso procede scendendo dalla faccia superiore, andando ad interessare la parte centrale del prodotto. Nel mentre, la sublimazione sulla superficie superiore è completa, ed il fronte si sposta dal centro verso il fondo, dove, per ultimo, si annulla la frazione residua di ghiaccio.

### **4.4.3. Contributo dell'irraggiamento**

Il calore fornito al prodotto, come anticipato nel Capitolo III, è somma del contributo dell'irraggiamento e dei fenomeni tenuti in considerazione dal coefficiente globale di scambio. Questi hanno però rilevanza diversa in base alla percentuale di calore che apportano. Di seguito si prende in analisi il batch indicato come *Prova A*, condotto a  $-30^{\circ}\text{C}$  e 30 Pa.

Calcolando con la (4.1) la portata di calore necessaria per completare la sublimazione in un cubo, si ottiene che questo debba essere pari a 0.022 W.

Dato il  $K_v$  ricavato dal *fitting* ed i profili sperimentali di temperatura sul fondo del prodotto, si può calcolare, per ogni intervallo di tempo, il contributo energetico apportato per la sublimazione per mezzo dello scambio di calore globale. Infatti, dal momento che la temperatura del prodotto varia nel tempo, anche i due meccanismi agiscono in misura variabile durante il processo. Sottraendo poi  $\dot{Q}_{Kv}$  dalla portata di calore totale succitata, si ottiene il valore di  $\dot{Q}_{irr}$  variabile nel tempo (**Figura 4.19**).

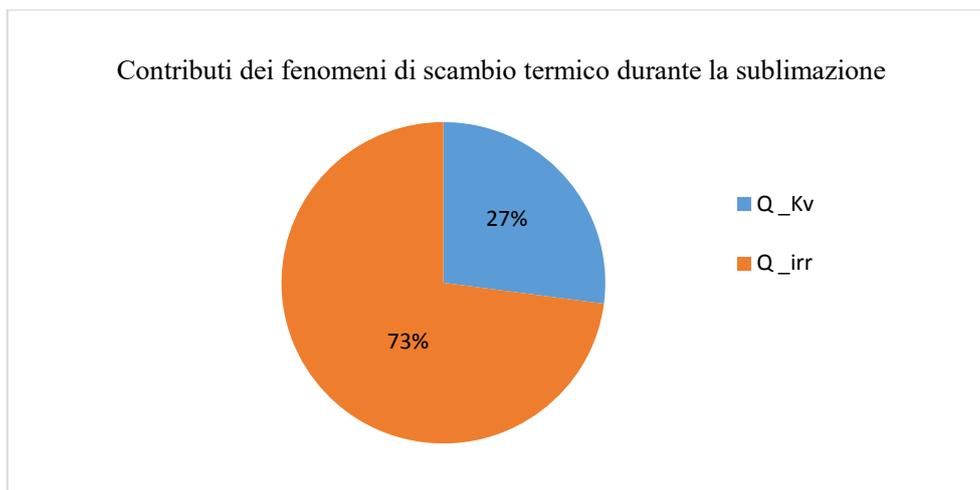


**Figura 4.19:** andamento della percentuale della portata di calore fornita al prodotto della *Prova A* tramite irraggiamento, rispetto alla portata di calore totale, necessaria per completare la sublimazione in 16 h, durata sperimentale della fase di essiccamento.

Inizialmente, quando il prodotto è completamente congelato, la differenza di temperatura tra il ripiano ed il campione è massima, per cui anche il contributo di  $\dot{Q}_{Kv}$  è massimo. Ne consegue che, durante le prime ore di essiccamento, il contributo dell'irraggiamento appare nettamente minore. Al contrario, man mano che la sublimazione procede e la temperatura del prodotto aumenta, il contributo di  $\dot{Q}_{Kv}$  diminuisce, a tal punto che la percentuale relativa a  $\dot{Q}_{irr}$  diventa preponderante. Si possono calcolare dei valori percentuali medi, che siano rappresentativi del batch in analisi (**Figura 4.20**).

Il meccanismo di scambio termico per irraggiamento appare quindi ricoprire un ruolo preponderante nel processo di sublimazione fornendo al campione di melanzana circa il 73% dell'energia necessaria per completare la sublimazione del ghiaccio che contiene.

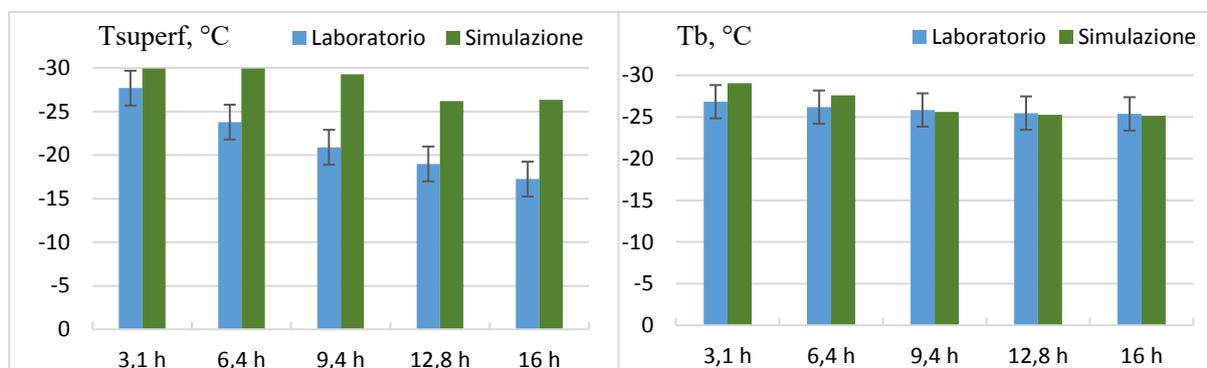
Si può quindi studiare come variano i risultati del processo simulato qualora si applicassero delle semplificazioni, trascurando l'effetto dell'irraggiamento. Si è quindi simulato l'essiccamento, nelle condizioni della *Prova A*, annullando il contributo dell'irraggiamento, per vedere l'effetto sulla cinetica e sulle temperature del prodotto.



**Figura 4.20:** contributi medi di irraggiamento e scambio di calore globale, in forma di percentuale rispetto alla portata di calore totale da apportare per completare la sublimazione in un cubo.

#### *Modellazione del processo in assenza di irraggiamento*

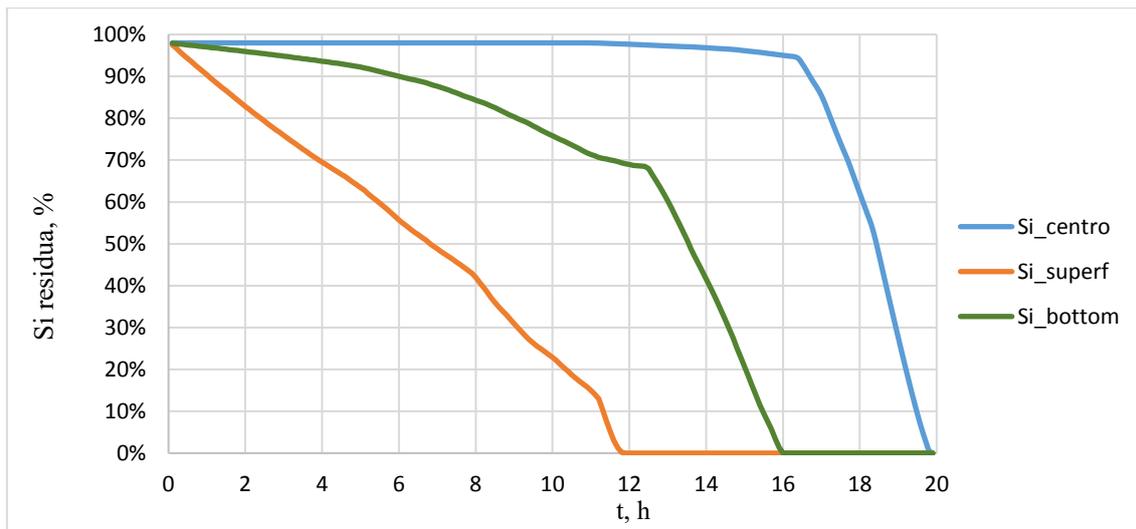
In primis, in mancanza di irraggiamento, si nota che la superficie del prodotto rimane a temperature nettamente minori, dal momento che, in questo caso, non riceve calore in modo diretto (**Figura 4.21**). Invece, la temperatura sul fondo del prodotto, direttamente influenzata dallo scambio termico globale ed ricevendo il calore di irraggiamento solo per conduzione, è ancora calcolata accuratamente.



**Figura 4.21:** confronto dei profili di temperatura superficiale e sul fondo del prodotto, ottenuti con la simulazione in cui si considera nullo l'irraggiamento.

Il diverso meccanismo di scambio termico e la velocità di sublimazione più lenta hanno necessariamente degli effetti sull'andamento del fronte di sublimazione. Esso è descritto in **Figura 4.22** dal decrescere di  $S_i$ , analogamente a quanto presentato nel capitolo 4.3.5.

Come nel caso in cui si considera l'irraggiamento, la sublimazione inizia a verificarsi sulle facce superiore ed inferiore, mentre il centro del prodotto inizia a essiccarsi con un ritardo di quasi 11 h, maggiore di quello calcolato precedentemente. Tuttavia, non ricevendo calore per irraggiamento, che dalla superficie diffonde verso il centro del prodotto, l'ultima zona in cui la frazione di ghiaccio si annulla, in questo caso, è proprio il cuore del prodotto.



**Figura 4.22:** andamento nel tempo di  $S_i$  in alcune parti del campione, ottenuto dalla simulazione della *Prova A*, in cui si trascura il contributo dell'irraggiamento.

Riassumendo lo spostamento del fronte di sublimazione, esso inizia a ritirarsi dalla superficie superiore ed inferiore del prodotto, dirigendosi verso il centro. Il fronte si abbassa dalla faccia superiore più velocemente ma, ad ogni modo, per ultimo raggiunge il centro, quando entrambe le facce sono già disidratate.

Infine, dal momento che manca un apporto di calore, il ghiaccio impiega più tempo per sublimare. Infatti, la durata del processo simulata in assenza di irraggiamento è pari a circa 20 h, che corrisponde circa al 25% in più del tempo effettivamente necessario (16 h).

In definitiva, non è possibile trascurare gli effetti dell'irraggiamento, dal momento che i risultati calcolati sarebbero non accurati. Si conclude, infatti, che tale semplificazione:

- Sottostima la temperatura del prodotto in alcune zone, con eventuali conseguenze a danno dei composti nutritivi, qualora il prodotto sia esposto a temperature più elevate di quelle previste;
- Prevede una durata della fase di essiccamento più elevata del necessario, a danno della produttività del processo;
- Descrive una diversa dinamica del fronte di sublimazione.

#### 4.4.4. Effetto della dimensione del prodotto

Mantenendo gli stessi valori di  $D_{eff}$  e  $K_v$  con cui il modello è stato convalidato per la *Prova A* ( $35 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  e  $0.0004 \text{ m}^2/\text{s}$ ), si simula l'essiccamento di un campione di dimensioni maggiori. L'obiettivo è valutare se l'aumento di prodotto processabile in un batch, grazie al fatto di aver impiegato cubi più grandi, sia una scelta conveniente in termini di produttività.

Raddoppiando la dimensione del cubo, la durata del processo simulata è pari a 59.8 h, pari 3.7 volte maggiore del tempo richiesto dai cubi di dimensione minore.

In **Tabella 4.3** sono riassunti e messi a confronto i dati relativi alla quantità di prodotto processabili nel caso in cui le melanzane siano state tagliate in cubi di dimensioni maggiori o

minori. In entrambi i casi si considerano i cubi disposti, uno di fianco all'altro sul ripiano, secondo la stessa geometria presentata al capitolo 3.1.1.

Per quanto riguarda la velocità di sublimazione, valutata come massa di ghiaccio sublimata in un intervallo di tempo, occorre sottolineare che, impiegando i cubi di dimensione maggiore, risulta anch'essa maggiore, se si considera il singolo cubo. Infatti, raddoppiando il lato, il contenuto di ghiaccio del singolo cubo diventa 8 volte maggiore e la relativa velocità di sublimazione ( $0.059 \text{ g}_{\text{ice}}/\text{h}$ ) è circa il doppio di quella relativa al singolo cubo di dimensione minore ( $0.028 \text{ g}_{\text{ice}}/\text{h}$ ).

Tuttavia, considerando la disposizione geometrica dei cubi sul ripiano, utilizzando quelli di dimensione maggiore, si ottiene un quantitativo di ghiaccio totale presente in camera ( $591 \text{ g}_{\text{ice}}$ ) doppio rispetto a quello che si trova utilizzando i campioni più piccoli. Pertanto, la velocità di sublimazione relativa all'intero batch, nel caso si impieghino i cubi di lato raddoppiato, diminuisce ad un valore ( $10 \text{ g}_{\text{ice}}/\text{h}$ ) nettamente minore rispetto alla velocità di sublimazione relativa al batch contenente i cubi piccoli ( $17.3 \text{ g}_{\text{ice}}/\text{h}$ ).

**Tabella 4.5:** dati per il calcolo ed il confronto delle produttività simulata del processo, utilizzando il prodotto tagliato in cubi di dimensioni diverse.

	<b>Cubo piccolo</b>	<b>Cubo grande</b>
Lato, mm	8.8	17.6
Cubi tot in un batch	625	169
Massa tot in un batch, kg	0.36	0.78
Durata, h	16.1	59.8
Produttività, $\text{g}_{\text{prodotto fresco}}/\text{h}$	22.5	13.0
Ghiaccio iniziale, g/cubo	0.44	3.53
Ghiaccio iniziale, g/batch	276	591
Velocità di sublimazione del cubo, $\text{g}_{\text{ice}}/\text{h}$	0.028	0.059
Velocità di sublimazione del batch, $\text{g}_{\text{ice}}/\text{h}$	17.3	10.0

Una considerazione analoga è opportuna per valutare la produttività del processo. Essa, calcolata come massa di prodotto trattato nell'unità di tempo, è maggiore nel caso in cui si consideri il singolo cubo grosso, grazie al volume che aumenta di 8 volte, ma considerando la disposizione geometrica, la produttività del batch organizzato con i cubi di dimensione maggiore ( $13 \text{ g}_{\text{prodotto fresco}}/\text{h}$ ), è circa la metà di quella ottenuta impiegando i cubi di dimensione minore ( $22.5 \text{ g}_{\text{prodotto fresco}}/\text{h}$ ).

In definitiva, dalla stima risulta non conveniente utilizzare cubi di dimensione maggiore, dato che questi richiedono una durata della fase di essiccamento eccessivamente lunga per i risultati ottenibili in termini di produttività con la geometria del sistema considerato nel presente studio.

# CAPITOLO V

## 5. Conclusioni

Questo lavoro di Tesi è stato finalizzato ad analizzare la liofilizzazione sottovuoto (VFD) di prodotti alimentari, considerando, come caso di studio, la melanzana (*Solanum Melongena L.*), alimento con un'elevata porosità, pari a 0.795 b.v., e quindi elevato contenuto di acqua. Esso si caratterizza anche per l'elevato contenuto di composti antiossidanti, tra cui vitamina C e polifenoli, che rende interessante valutare gli effetti causati dal processo di VFD sugli stessi, e compararli con quelli di cui è invece responsabile la liofilizzazione atmosferica (AFD).

Alcune prove di laboratorio sono state effettuate variando le condizioni operative per valutare l'effetto di temperatura e pressione durante la fase di essiccamento sulla cinetica del processo e sulla degradazione dei composti nutritivi succitati.

- In prima analisi, è risultato che la durata dell'essiccamento sia pressoché non influenzata dalla pressione, mentre all'aumentare della temperatura essa diminuisce sensibilmente.
- Monitorando la temperatura del prodotto si è verificata la presenza di un gradiente di temperatura all'interno del prodotto, massima sulla superficie dello stesso, determinata sia dalla temperatura a cui si trova il ripiano su cui il prodotto è appoggiato, sia dall'irraggiamento e, quindi, dalla temperatura a cui si trovano le pareti del liofilizzatore. Siccome i composti antiossidanti sono danneggiati maggiormente se soggetti alle alte temperature, quella superficiale del prodotto deve essere controllata.
- Le temperature a cui è stata condotta la liofilizzazione nel presente studio sono state sempre adeguatamente basse, tali da non degradare i principi nutritivi. Temperature molto basse (-30°C) non hanno mostrato particolari benefici nella preservazione dei principi nutritivi. Possono agire fenomeni come l'abbassamento del pH o l'ossidazione enzimatica, anche se rallentati dal quantitativo minimo di ossigeno, ma non del tutto assente a causa dell'infiltrazione d'aria dall'ambiente esterno, durante tutta la durata dell'essiccamento sottovuoto.
- La pressione risulta più influente sulla degradazione dei composti fenolici, che aumenta al diminuire della pressione, fenomeno che può essere relazionato all'elevata volatilità di tali composti, agevolata dalle basse pressioni che favoriscono l'allontanamento dal prodotto.

Accanto all'effetto dell'essiccamento, si è valutata anche la degradazione di cui, invece, la fase di congelamento è responsabile. Essa infatti non è condotta sottovuoto, ma in presenza di ossigeno e durante le prime fasi, quando l'acqua è ancora presente allo stato liquido, la solubilità dell'ossigeno nel prodotto e la mobilità dei composti sono favorite.

- Rispetto alla degradazione totale misurata, si è valutato che, per l'acido ascorbico e i polifenoli, circa il 50% della degradazione è dovuta al congelamento, mentre per gli antiossidanti totali esso ha un effetto ancora leggermente minore.

Le degradazioni percentuali ottenute con il processo di VFD sono quindi state comparate con quelle causate dal processo di AFD, condotta con un flusso d'aria secca, a temperature differenti, in assenza di ultrasuoni, tecnologia utilizzata per accelerare la AFD.

- Evidente il vantaggio dell'applicazione della VFD per quanto riguarda gli effetti sulla vitamina C. Infatti, a qualsiasi temperatura considerata la degradazione di quest'ultima in condizioni VFD risulta minore della metà di quella causata dal processo di AFD, grazie al fatto di aver evitato il flussaggio del prodotto per tempi prolungati con atmosfere ossidanti.
- Per i composti fenolici e gli antiossidanti totali non sono state riscontrate differenze significative.
- Per quanto riguarda la cinetica del processo, il processo di VFD richiede, in generale, in qualsiasi condizione a cui è stata sperimentata, tempi minori rispetto al processo di AFD. Quest'ultima può essere accelerata dall'applicazioni di ultrasuoni, risultando però in una complicazione tecnologica aggiuntiva.

Per simulare il fenomeno sublimativo che caratterizza la fase di essiccamento sono stati proposti due approcci. Il primo, *ad interfaccia mobile*, richiede un continuo arrangemento della griglia di calcolo alla posizione dell'interfaccia di sublimazione, quindi un notevole costo computazionale. L'altro, *ad interfaccia diffusa*, descrive ogni cella in termini di frazione di ghiaccio, vapore e matrice solida, la cui variazione nel tempo descrive implicitamente la posizione dell'interfaccia. Questo approccio è stato adottato, seppur meno preciso, perché consente una più semplice discretizzazione del dominio tridimensionale di calcolo.

I fenomeni di scambio di calore considerati nel modello coinvolgono l'irraggiamento sulle superfici del prodotto e lo scambio di calore globale attraverso la faccia inferiore del prodotto, appoggiata al ripiano, proporzionale al coefficiente globale di scambio ( $K_v$ ). Dopo aver mappato le temperature delle pareti della camera e calcolato i fattori di vista secondo la geometria del sistema, si sono determinati i coefficienti di scambio di materia ( $D_{eff}$ ) e di calore ( $K_v$ ) mediante *fitting* dei profili sperimentali di temperatura con quelli simulati implementando il modello con il software MATLAB. Si sono ricavate due coppie di valori:

- Nel batch condotto a  $-30^\circ\text{C}$  e 30 Pa, pari a  $0.0004 \text{ m}^2/\text{s}$  e  $35 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ;
- Nel batch condotto a  $-15^\circ\text{C}$  e 20 Pa, pari a  $0.0005 \text{ m}^2/\text{s}$  e  $8 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ .

Calcolando in diverse zone del campione la decrescita nel tempo della frazione residua di ghiaccio, si è stimata la dinamica del fronte di sublimazione.

- L'interfaccia di sublimazione descritta dal presente modello, inizia a ritrarsi dalla superficie superiore del prodotto, lì dove anche le temperature sono maggiori e quindi il passaggio di stato del ghiaccio è energeticamente favorito. Questa è anche la prima zona a disidratarsi;
- Successivamente, l'essiccamento si completa nel cuore del prodotto, sebbene la sublimazione in quella parte del prodotto inizi in ritardo rispetto alle facce superiore ed inferiore;

- Infine, il fronte di sublimazione comprende la sola faccia inferiore del prodotto. Sebbene su essa la frazione di ghiaccio residua inizi a diminuire immediatamente, la velocità di sublimazione è ridotta, per cui la superficie inferiore è anche l'ultima parte a completare il processo.

Dato il valore di  $K_v$  stimato ed il profilo termico del fondo del prodotto, si è calcolato il contributo della portata di calore scambiato attraverso il ripiano. Data la portata di calore totale necessaria per portare a termine la sublimazione in un cubetto di melanzana, si è ricavata la portata di calore ( $\dot{Q}_{irr}$ ) scambiata per irraggiamento.

- Nel tempo, man mano che la temperatura del prodotto aumenta, la frazione relativa a  $\dot{Q}_{irr}$  aumenta in modo significativo, a discapito del contributo dato dallo scambio di calore globale. Nel batch condotto a  $-30^\circ\text{C}$  e 30 Pa,  $\dot{Q}_{irr}$  corrisponde a un valore percentuale medio sulla durata dell'essiccamento pari a circa il 73%;
- Ne consegue che l'effetto dell'irraggiamento non possa essere trascurato nella modellazione. Le simulazioni condotte considerando nullo l'irraggiamento hanno restituito un tempo necessario a completare la sublimazione maggiore circa del 25%, temperature delle superfici nettamente minori ed un diverso andamento del fronte di sublimazione.

Infine, si è modellato un batch con prodotto cubico di lato doppio rispetto a quello usato in laboratorio, quindi di massa 8 volte maggiore. Tuttavia, il batch caricato con i cubi più grossi, secondo la disposizione geometrica considerata nella modellazione, permetterebbe soltanto di raddoppiare la massa di prodotto trattata per ogni prova.

- Si è simulato un tempo necessario a completare il processo di 3.7 volte maggiore. Sia la velocità di sublimazione che la produttività sono maggiori rispetto a quelle del cubo piccolo, se riferite al singolo cubo di lato maggiore;
- La velocità di sublimazione e la produttività effettive, riferite all'intero batch, risultano quasi dimezzate, dato che l'aumento del tempo necessario non è proporzionale all'aumento di massa che può essere trattata con un batch. Usare cubi di grandi dimensioni non conviene dal punto di vista processistico.

Alcuni aspetti meriterebbero un approfondimento, come valutare quale sia l'effettivo impatto del tempo di essiccamento sulle proprietà nutrizionali del prodotto. Siccome la fase di essiccamento talvolta è stata di durata maggiore rispetto all'effettivo tempo necessario a completare la sublimazione, sarebbe opportuno valutare se questo tempo extra passato in camera di liofilizzazione causi degradazione.

A tal fine, non reperendo sufficienti dati in letteratura, sarebbe utile indagare i possibili meccanismi di degradazione dei composti antiossidanti in condizioni di bassa pressione e bassa temperatura.

Interessante sarebbe inoltre valutare gli effetti di un congelamento effettuato sottovuoto. In modo analogo, per cercare di ridurre la degradazione causata dalla fase di congelamento, essendosi rivelata significativa, si potrebbe incrementare la velocità di congelamento, eventualmente adottando una diversa tecnologia di congelamento.



## Lista dei simboli

$A$	Faccia laterale del cubo, $m^2$
$A_F$	Parete frontale della camera, $m^2$
$A_L$	Parete sinistra della camera, $m^2$
$A_P$	Parete posteriore della camera, $m^2$
$A_R$	Parete destra della camera, $m^2$
$A_S$	Area radiante sulla superficie di ripiano, $m^2$
$A_T$	Parete superiore della camera, $m^2$
$a_w$	Attività dell'acqua, -
$C_i$	Concentrazione di ghiaccio, $kg/m^3$
$C_g$	Concentrazione di vapore, $kg/m^3$
$Cp_{eff}$	Calore specifico effettivo, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$Cp_g$	Calore specifico del vapore acqueo, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$Cp_i$	Calore specifico del ghiaccio, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$Cp_s$	Calore specifico del solido, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$D_{eff}$	Diffusività effettiva del vapore acqueo nel mezzo poroso, $m^2/s$
$d_p$	Diametro molecolare, $m$
$F_{F,T}$	Fattore di vista parete frontale della camera-faccia superiore del prodotto, -
$F_{L,T}$	Fattore di vista parete sinistra della camera-faccia superiore, -
$F_{P,T}$	Fattore di vista parete posteriore della camera-faccia superiore del prodotto, -
$F_{R,T}$	Fattore di vista parete destra della camera-faccia superiore, -
$F_{S,F}$	Fattore di vista ripiano-faccia frontale, -
$F_{S,L}$	Fattore di vista ripiano- faccia sinistra, -
$F_{S,P}$	Fattore di vista ripiano- faccia posteriore, -
$F_{S,R}$	Fattore di vista dal ripiano- faccia destra, -
$F_{T,T}$	Fattore di vista parete superiore della camera-faccia superiore del prodotto, -
$\dot{I}$	Flusso di sublimazione, $kg\ m^{-3}\ s^{-1}$
$K$	Costante di sublimazione di non equilibrio, $s^{-1}$
$k_B$	Costante di Boltzmann, $J/K$
$k_{eff}$	Conducibilità termica effettiva, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
$k_i$	Conducibilità termica del ghiaccio, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
$Kn$	Numero di Knudsen, -
$k_s$	Conducibilità termica del solido, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
$K_v$	Coefficiente globale di scambio termico, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
$L$	Lunghezza caratteristica del sistema (lato del campione), $m$
$m_f$	Massa di un campione fresco, $kg$
$m_0$	Massa di ghiaccio iniziale in un cubo, $kg$
$m_s$	Massa di un campione secco, $kg$
$M_w$	Peso molecolare dell'acqua, $kg/mol$
$P_c$	Pressione in camera di liofilizzazione, $Pa$
$Pv_i$	Tensione di vapore del ghiaccio, $Pa$
$\dot{Q}_B$	Portata di calore scambiata attraverso il fondo del prodotto, $W$
$\dot{m}_D$	Portata diffusiva di vapore, $kg\ s^{-1}$
$\dot{Q}_F$	Portata di calore scambiata attraverso la faccia frontale prodotto, $W$
$\dot{Q}_{irr}$	Portata di calore di sublimazione fornita mediante irraggiamento, $W$
$\dot{Q}_{Kv}$	Portata di calore di sublimazione fornita mediante scambio di calore globale, $W$

$\dot{Q}_L$	Portata di calore scambiata attraverso la faccia sinistra del prodotto, W
$\dot{Q}_P$	Portata di calore scambiata con la faccia posteriore del prodotto, W
$\dot{Q}_R$	Portata di calore scambiata attraverso la faccia destra del prodotto, W
$\dot{Q}_{sub}$	Portata di calore di sublimazione completa in un cubo, W
$\dot{Q}_T$	Portata di calore scambiata attraverso la faccia superiore del prodotto, W
$R$	Costante dei gas ideali, J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$S_g$	Frazione volumica di vapore acqueo, -
$S_{g,0}$	Frazione volumica di vapore acqueo iniziale, -
$S_i$	Frazione volumica di ghiaccio, -
$S_{i,0}$	Frazione volumica iniziale di ghiaccio, -
$T$	Temperatura, K
$T_b$	Temperatura della faccia inferiore del prodotto, K
$t_{end}$	Durata della fase di essiccamento primario, h
$T_F$	Temperatura della parete frontale della camera, K
$T_L$	Temperatura della parete sinistra della camera, K
$T_P$	Temperatura della parete posteriore della camera, K
$T_R$	Temperatura della parete destra della camera, K
$T_S$	Temperatura sulla superficie del ripiano, K
$T_T$	Temperatura della parete superiore della camera, K
$T_0$	Temperatura iniziale del prodotto, K
$V_s$	Volume del prodotto secco, m <sup>3</sup>
$V_T$	Volume geometrico del campione, m <sup>3</sup>

## Lettere greche

$\varepsilon$	Emissività, -
$\lambda$	Calore latente di sublimazione del ghiaccio, J/kg
$\lambda_{MFP}$	Cammino libero medio, m
$\phi$	Frazione volumica di vuoto (porosità), -
$\rho_{eff}$	Densità effettiva, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{ext}$	Densità del vapore nel bulk della camera, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_g$	Densità del vapore acqueo, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{g,i}$	Densità del vapore all'equilibrio con la fase ghiacciata, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{g,0}$	Densità iniziale iniziale del gas, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_i$	Densità del ghiaccio, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_s$	Densità del solido, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_w$	Densità dell'acqua, kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Costante di Stefan-Boltzmann, W m <sup>-2</sup> K <sup>-4</sup>

## **Abbreviazioni**

AA	Acido ascorbico (vitamina C)
AFD	Atmospheric Freeze Drying
FRAP	Ferric Reducing Antioxidant Power
GAE	Gallic Acid Equivalent
MID	Modello ad interfaccia diffusa
MIM	Modello ad interfaccia mobile
TEAC	Trolox Equivalent Antioxidant Capacity
TPC	Total Phenolic Compounds
URIF	Fronte di ghiaccio uniformemente retrattile
US	Ultrasuoni
VFD	Vacuum Freeze Drying



## Bibliografia

- Akyildiz, A., Aksay, S., Benli, H., Kiroğlu, F., & Fenercioğlu, H. (2004). Determination of changes in some characteristics of persimmon during dehydration at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 65(1), 95-99.
- Benzie, I., & Strain, J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of 'antioxidant power': The FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239(1), 70-76.
- Birben, E., Murat, U., Md, S., Sackesen, C., Erzurum, S., & Kalayci, O. (2012). Oxidative Stress and Antioxidant Defense. *WAO Journal*, 5(January), 9-19.
- Bird, R., Stewart, W., & Lightfoot, E. (2002). *Transport Phenomena* (1st ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Chen, N., & Li, H. (1997). Cultivation and seed production of eggplant. *Asian Vegetable Research and Development Cente*, 1-12.
- Colucci, D. (2016). Ultrasound assisted atmospheric freeze drying of food. In *Tesi di laurea magistrale*. Politecnico di Torino.
- Colucci, D., Fissore, D., Rossello, C., & Carcel, J. (2018, September). On the effect of ultrasound-assisted atmospheric freeze-drying on the antioxidant properties of eggplant. *Food Research International*, 106, 580-588.
- Everette, J., Bryant, Q., Green, A., Abbey, Y., Wangila, G., & Walker, R. (2010). Thorough study of reactivity of various compound classes toward the folin-Ciocalteu reagent. *ournal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(14), 8139-8144.
- Fang, G., & Ward, C. (1999). Temperature measured close to the interface of an evaporating liquid. *Physical Review E*, 59(1), 417-428.
- Fennema, O. (1996). *Food Chemistry* (3rd ed.). New York: Marcel Dekker.
- Fissore, D. (2013). Freeze Drying Pharmaceuticals. In *Encyclopedia of Pharmaceutical Science and Technology* (p. 1723-1737). New York: Taylor & Francis.
- Fissore, D., & Pisano, R. (2015). Computer-Aided Framework for the Design of Freeze-Drying Cycles: Optimization of the Operating Conditions of the Primary Drying Stage. *Processes*, 3(2), 406-421.
- Fissore, D., Pisano, R., & Barresi, A. (2015). Using Mathematical Modeling and Prior Knowledge for QbD in Freeze-Drying Processes. In *Quality by Design for Biopharmaceutical Drug Product Development* (p. 565-593). New York: Springer.
- Foyer, C., & Noctor, G. (2011). Ascorbate and Glutathione: The Heart of the Redox Hub. *Plant Physiology*, 155(1), 2-18.

- Gao, X., Ohlander, M., Jeppsson, N., Björk, L., & Trajkovski, V. (2000). Changes in antioxidant effects and their relationship to phytonutrients in fruits of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) during maturation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5), 1485-1490.
- Georgé, S., Brat, P., Alter, P., & Amiot, M. (2005). Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(5), 1370-1373.
- Halder, A., Dhall, A., & Datta, A. (2007). An improved, easily implementable, porous media based model for deep-fat frying. Part I: Model development and input parameters. *Food and Bioprocesses Processing*, 85(3C), 209-219.
- Halder, A., Dhall, A., & Datta, A. (2011). Modeling Transport in Porous Media With Phase Change : Applications to Food Processing. *Journal of Heat Transfer*, 133(3).
- Hanson, P., Yang, R., Tsou, S., Ledesma, D., Engle, L., & Lee, T. (2006). Diversity in eggplant (*Solanum melongena*) for superoxide scavenging activity, total phenolics, and ascorbic acid. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(6-7), 594-600.
- Holt, J., Park, H., Wang, Y., Stadermann, M., Artyukhin, A., Grigoropoulos, C., Noy, A., Bakajin, O. (2006). Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, 312, pp. 1034-1038.
- Holzwarth, M., Korhummel, S., & Carle, R. (2012). Evaluation of the effects of different freezing and thawing methods on color, polyphenol and ascorbic acid retention in strawberries. *Food Research International*, 48(1), 241-248.
- Hottot, A., Vessot, S., & Andrieu, J. (2004). A direct characterization method of the ice morphology. Relationship between mean crystals size and primary drying times of freeze-drying processes. *Drying Technology*, 22(8), 2009-2021.
- Howell, J., Siegel, R., & Menguc, M. (2010). *Thermal Radiation Heat Transfer* (5th ed.). New York: Taylor&Francis Group.
- Incropera, F., DeWitt, D., Bergman, T., & Lavine, A. (2006). *Fundamentals of Heat Transfer* (6th ed.). New York: John Wiley and Sons.
- Jagota, S., & Dani, H. (1982). A new colorimetric technique for the estimation of vitamin C using Folin phenol reagent. *Analytical Biochemistry*, 127(1), 178-182.
- Kaur, C., Nagal, S., Nishad, J., & Kumar, R. (2014). Evaluating eggplant (*Solanum melongena* L) genotypes for bioactive properties: A chemometric approach. *Food Research International*, 60, 205-211.
- Kirk, J., Dennison, D., Kokoczka, P., & Heldman, D. (1977). Degradation of Ascorbic Acid in a Dehydrated Food System. *Journal of Food Science*, 1274-1279.
- Krokida, M., Karathanos, V., & Maroulis, Z. (1998). Effect of freeze-drying conditions on shrinkage and porosity of dehydrated agricultural products. *Journal of Food Engineering*, 35(4), 369-380.

- Liang, N., & Kitts, D. (2014). Antioxidant property of coffee components: Assessment of methods that define mechanism of action. *Molecules*, *19*(11), 19180-19208.
- Lotito, S., & Frei, B. (2006). Consumption of flavonoid-rich foods and increased plasma antioxidant capacity in humans: Cause, consequence, or epiphenomenon? *Free Radical Biology and Medicine*, *41*(12), 1727-1746.
- Marfil, P., Santos, E., & Telis, V. (2008). Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions. *LWT - Food Science and Technology*, *41*(9), 1642-1647.
- Mellor, J.D. (1978). *Fundamentals of freeze-drying*. London: Academic Press.
- Mittal, R., & Iaccarino, G. (2005). Immersed Boundary Methods. *Annual Review of Fluid Mechanics*, *37*(1), 239-261.
- Murphy, D., & Koop, T. (2005). Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *131*(608), 1539-1565.
- Nam, J., & Song, C. (2005). An efficient calculation of multidimensional freeze-drying problems using fixed grid method. *Drying Technology*, *23*(12), 2491-2511.
- Nam, J., & Song, C. (2007). Numerical simulation of conjugate heat and mass transfer during multi-dimensional freeze drying of slab-shaped food products. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, *50*(23-24), 4891-4900.
- Niño-Medina, G., Urías-Orona, V., Muy-Rangel, M., & Heredia, J. (2017). Structure and content of phenolics in eggplant (*Solanum melongena*) - a review. *South African Journal of Botany*, *111*, 161-169.
- Oetjen, G., & Haseley, P. (2004). *Freeze-drying* (2nd ed.). Weinheim : Wiley-VCH.
- Okmen, B., Sigva, H., Mutlu, S., Doganlar, S., Yemenicioglu, A., & Frary, A. (2009). Total antioxidant activity and total phenolic contents in different turkish eggplant (*Solanum Melongena* L.) cultivars. *International Journal of Food Properties*, *12*(3), 616-624.
- Ozuna, C., Santacatalina, J., Mulet, A., & García-Pérez, J. (2014). Textural properties of vegetables: a key parameter on ultrasonic assisted convective drying. *Ultrasonics Sonochemistry*, *21*, 1235-1243.
- Patel, S., Doen, T., & Pikal, M. (2010). Determination of End Point of Primary Drying in Freeze-Drying Process Control. *AAPS PharmSciTech*, *11*(1), 73-84.
- Porter, Y. (2012). Antioxidant properties of green broccoli and purple-sprouting broccoli under different cooking conditions. *Bioscience Horizons*, *5*(August), 1-11.
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: A review. *Journal of Food Engineering*, *49*(4), 311-319.

- Rosenow, W., Hartnett, Y., & Young, Y. (1998). *Handbook of Heat Transfer* (3rd ed.). New York: McGraw-Hill Handbooks.
- Sereno, A., Silva, M., & Mayor, L. (2007). Determination of particle density and porosity in foods and porous materials with high moisture content. *International Journal of Food Properties*, 10(3), 455-469.
- Shofian, N., Hamid, A., Osman, A., Saari, A., Anwar, F., Dek, M., & Hairuddin, M. (2011). Effect of freeze-drying on the antioxidant compounds and antioxidant activity of selected tropical fruits. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(7), 4678-4692.
- Song, C., Nam, J., Kim, C., & Ro, S. (2002). A finite volume analysis of vacuum freeze drying processes of skim milk solution in trays and vials. *Drying Technology*, 20(2), 283-305.
- Taher, D., Solberg, S., Prohens, J., Chou, Y., Rakha, M., & Wu, T. (2017, August). World Vegetable Center Eggplant Collection: Origin, Composition, Seed Dissemination and Utilization in Breeding. *Frontiers in Plant Science*, pp. 1-12.
- Thaipong, K., Boonprakob, U., Crosby, K., Cisneros-Zevallos, L., & Hawkins Byrne, D. (2006). Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(6-7), 669-675.
- Troller, J., & Christian, J. (1978). *Water activity and food*. London: Academic Press.
- Valadez-Carmona, L., Plazola-Jacinto, C., Hernández-Ortega, M., Hernández-Navarro, M., Villarreal, F., Necoechea-Mondragón, H., Ortiz-Moreno, A., . Ceballos-Reyes, G. (2017). Effects of microwaves, hot air and freeze-drying on the phenolic compounds, antioxidant capacity, enzyme activity and microstructure of cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 41(April), 378-386.
- Wang, Z., & Shi, M. (1997). Effects of heating methods on vacuum freeze drying. *Drying Technology*, 15(5), 1475-1498.
- Warning, A., Arquiza, J., & Datta, A. (2015). A multiphase porous medium transport model with distributed sublimation front to simulate vacuum freeze drying. *Food and Bioprocess Processing*, 94, 637-648.
- Whitaker, B., & Stommel, J. (2003). Distribution of hydroxycinnamic acid conjugates in fruit of commercial eggplant (*Solanum melongena* l.) cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(11), 3448-3454.
- Wolff, E., & Gibert, H. (1990). Atmospheric freeze-drying part 2: modelling drying. *Drying Technology*, 8(2), 405-428.

## Ringraziamenti

A questo punto, alla fine di questo lavoro di Tesi, si sta concludendo un lungo periodo di studi e vorrei quindi ringraziare chi mi ha supportato e con me ha condiviso questi anni, rendendomi, in qualche modo, una persona migliore.

In primis, ringrazio il prof. Davide Fissore, non solo per avermi dato l'opportunità di poter lavorare con lui, ma anche per i consigli, le spiegazioni, la costante disponibilità e l'immensa passione che mette nel suo lavoro. Vorrei anche ringraziare chi con me ha vissuto i momenti salienti di questa Tesi: Elisa e Benedetta per aver reso il *magazzino* un posto migliore, Domenico per l'immane aiuto e Maitê per i suoi insegnamenti e per aver condiviso con me, con tutta la sua solarità, ogni singolo cubetto di melanzana.

Un enorme ringraziamento è necessario per gli amici del *Poli*, che sono i compagni delle prime file, *gli irriducibili*, perché avete reso divertenti anche le ore di lezione più lunghe. Soprattutto a Flavia ed Ana, le mie ancore di salvezza, per il sostegno indispensabile, sessione dopo sessione, per i lunghissimi messaggi audio e, va detto, per aver avuto pazienza con me nei momenti di stress. Grazie per le risate di prima mattina, le confidenze ed i consigli.

I need to switch the language, just for a moment, as I want to thank some special people I met while I was studying in Glasgow. First, I give thanks to my flatmates, my Erasmus-family, to have turned James Blyth flat into our home. Specially, thanks to Inès and Catherine to have shared with me not only some of the most remarkable days ever, but also the common ones, with the unchanged enthusiasm. Then, I am grateful, absolutely, to my *ChemEng* mates: Adrian, for having worked together at any times, under any conditions, and Konstantina, for her constant attempt to improve my "questionable English skills" and for her willingness to make friends. I consider myself very lucky to have met them all. They have made my experience in Scotland awesome.

Vorrei ringraziare gli amici di sempre, quelli che, anche se non li vedi per settimane o mesi, sai che ci sono. Quindi grazie ad Arianna, che non si tira mai indietro, per condividere con me la sua inesauribile *voglia di fare* e a Rachele, perché mi capisce sempre, perché ci siamo trovate quando eravamo bambine e non ci siamo mai perse.

Grazie alle mie amiche più fidate, Alice e Francesca, per tutto il tempo passato insieme, per trovare sempre un'ora libera per vederci nonostante i mille impegni e per la loro complicità incondizionata. Menzione speciale per Franci, perché in tutti questi anni mi ha sempre instancabilmente sopportato, ascoltato e cercato di aiutare; grazie per aver vissuto insieme tutti gli alti e i bassi, ma anche grazie per esserti sempre fidata di me. Sono orgogliosa della lunghissima lista di momenti epici che abbiamo creato e che diventerà sempre più lunga.

Ringrazio Ilaria, la mia *cug*, per essere cresciute insieme una a fianco all'altra, fin da quando ancora non sapevamo parlare ma già ci capivamo. Grazie per tutte le volte che mi hai incoraggiato, per tutte le volte che fantastichiamo su qualche progetto futuro e per condividere tutte quelle "B", che sappiamo, per noi, significano tanto.

Grazie di cuore ai miei nonni, per l'amore che mi dimostrano con i piccoli gesti e le mille attenzioni nei miei riguardi. Grazie per essere da sempre presenze costanti nella vita di tutti i giorni. Un ringraziamento speciale per nonna Teresa che provvede, con tutta la sua maestria, ai miei outfit più eleganti.

Infine, sono infinitamente grata a mamma Paola e papà Alberto, i miei genitori, i miei punti di riferimento. Grazie per i consigli e l'enorme pazienza, per essermi sempre stati accanto, per le ore di tempo e di sonno che hanno sacrificato, per un motivo o per l'altro. Grazie per avermi spronata nei momenti difficili, per aver creduto nelle mie capacità quando neanch'io ci credevo. Grazie per avermi sempre sostenuta, negli studi ma anche e soprattutto nella vita. Li ammiro per le persone che sono e spero "da grande" di essere capace di quello che sono capaci loro.