

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 della liofilizzazione atmosferica della buccia di arancia



Relatore:

prof. Davide Fissore

Candidato:

Alessia Fontana

Marzo 2019

INDICE

Capitolo I.....	1
Introduzione	1
1.1 Conservazione degli alimenti	1
1.2 Liofilizzazione atmosferica	4
1.2.1 Differenti processi di liofilizzazione atmosferica.....	5
1.2.2 Accelerazione del processo di liofilizzazione atmosferica.....	6
1.2.3 Tecniche di tipo termico per accelerare la liofilizzazione atmosferica	6
1.2.4 Tecniche di tipo meccanico per accelerare la liofilizzazione atmosferica	8
1.3 Utilizzo di ultrasuoni per accelerare il processo di liofilizzazione atmosferica	9
1.3.1 Sistemi ad ultrasuoni	9
1.3.2 Applicazione di ultrasuoni in mezzo gassoso.....	10
1.4 Utilizzo di impulsi elettrici per accelerare il processo di liofilizzazione atmosferica	11
1.4.1 Sistemi ad impulso elettrico	12
1.5 Scopo della tesi.....	14
Capitolo II	15
Materiali e metodi	15
2.1 Modello matematico.....	15
2.1.1 Modello matematico per il processo di essiccazione ad alta temperatura	15
2.1.2 Modello matematico per il processo di liofilizzazione.....	17
2.1.3 URIF	18
2.1.4 Modello URIF per una lastra piana	19
2.2 Prove sperimentali.....	22
2.2.1 Composizione chimica del prodotto testato	22
2.2.2 Tipologie di liofilizzatori utilizzati.....	23
2.2.3 Prove di liofilizzazione.....	28
2.3 Proprietà nutrizionali.....	30
2.3.1 Estrazione di composti	31
2.3.2 Vitamina C	31
2.3.3 Composti fenolici	33
2.3.4 FRAP	34
2.4 Proprietà funzionali	35
2.4.1 Estrazione della fibra.....	36

2.4.2 Rigonfiamento della fibra (SW)	37
2.4.3 Capacità di assorbimento dei grassi (FAC)	37
2.4.4 Capacità di ritenzione dell'acqua (WRC).....	37
2.5 Analisi del colore.....	38
Capitolo III	40
Risultati	40
3.1 Risultati sperimentali.....	40
3.1.1 Tempo di essiccamento	40
3.1.2 Proprietà nutrizionali	46
3.1.3 Proprietà funzionali	53
3.1.4 Analisi di colore	57
3.2 Parametri cinetici e simulazione di processo per l'essiccatore.....	60
3.2 Parametri cinetici e simulazione di processo per la liofilizzazione	67
Capitolo IV	72
Conclusioni.....	72
Lista dei simboli	75
Bibliografia.....	77
Ringraziamenti	81

CAPITOLO I

INTRODUZIONE

1.1 CONSERVAZIONE DEGLI ALIMENTI

Con la comparsa dell'uomo sulla Terra si palesa come bisogno primario la necessità di cibo e successivamente, con l'avvento di gruppi organizzati di individui, la necessità di conservarlo. Fin dall'antichità si cerca di sviluppare tecniche per la conservazione degli alimenti in modo da avere delle scorte di cibo in periodi dell'anno con una limitata produzione. Inizialmente, le prime tecnologie adottate erano legate alla posizione geografica delle varie comunità: nelle zone costiere veniva utilizzata maggiormente la salatura, nelle zone nordiche il congelamento, nelle zone particolarmente ventose l'essiccamento, etc.

Con l'avvento della tecnologia si sono sviluppate tecniche sempre più sofisticate e all'avanguardia per la conservazione dei cibi. L'obiettivo è sviluppare processi innovativi per l'ottenimento del minor quantitativo di scarti alimentari non riutilizzabili o riciclabili. Nel presente lavoro ci si concentrerà sulle differenti tipologie di essiccamento, con particolare riferimento alla liofilizzazione e sui processi realizzabili con tale tecnica.

Il maggiore problema nella conservazione degli alimenti è la presenza di acqua che consente la proliferazione di microrganismi artefici del degrado delle proprietà nutrizionali. Si approda, pertanto, a cambiamenti indesiderati di natura biologica e chimica negli alimenti. Per valutare la presenza di acqua utilizzabile dai microrganismi all'interno di un alimento si usa il parametro di attività dell'acqua. Tale parametro è espresso come il rapporto tra la pressione di vapore dell'acqua nel prodotto e la pressione di vapore dell'acqua pura a pari temperatura. Si è visto che se l'attività dell'acqua è inferiore ad un valore di soglia pari a 0.6 la proliferazione di specie microbiche è bloccata (Troller & Christian, 1978).

I numerosi metodi esistenti per estrarre l'acqua dal cibo possono essere classificati in due gruppi principali: metodi meccanici (ad esempio pressatura o centrifugazione) e metodi fisico-chimici (ad esempio essiccazione con aria calda, essiccazione a bassa temperatura, uso di radiazioni infrarosse, applicazione di ultrasuoni di potenza, uso di CO₂ supercritica, ...) (Vega-Mercado et al., 2001).

La disidratazione è una delle tecniche maggiormente utilizzate dall'industria alimentare: essa può essere considerata come il processo di eliminazione dell'acqua dal prodotto con qualsiasi tecnica, mentre il termine essiccazione è più specifico poiché contempla la disidratazione con cambiamento di fase dell'acqua (Garcia Perez, 2007).

Esistono diverse tecnologie di essiccamento e le più utilizzate sono: l'essiccamento diretto e l'essiccamento in corrente di gas. L'essiccamento diretto viene effettuato innalzando la temperatura, tanto da consentire il passaggio dalla fase liquida a quella vapore. In genere il riscaldamento è effettuato o per irraggiamento o per contatto diretto con una sorgente ad alta temperatura. L'essiccamento in corrente di gas presenta, invece, il contatto diretto con un fluido (generalmente aria) che viene scaldato e posto in contatto con l'alimento che si desidera essiccare. In questo modo la corrente di gas si carica dell'umidità dell'alimento che si desidera essiccare.

L'essiccamento è una tecnologia che deteriora molto le proprietà organolettiche e nutrizionali dell'alimento: le alte temperature che caratterizzano questo processo permettono di velocizzare la cinetica di essiccamento, ma deteriorano rapidamente le molecole che sono responsabili delle caratteristiche del prodotto finale. Molte sostanze biologiche presenti all'interno degli alimenti sono infatti termosensibili e i lunghi tempi di esposizione ad alte temperature possono danneggiare, in maniera irreversibile, il prodotto ottenuto (Ioannou & Ghoul, 2013). Si sono dunque studiate tecniche per velocizzare l'esposizione alle alte temperature, come gli ultrasuoni.

La liofilizzazione, a differenza dell'essiccamento ad alta temperatura, consiste nel rimuovere l'acqua, dal prodotto precedentemente congelato, per sublimazione e non per evaporazione. Per avere sublimazione è necessario lavorare a basse temperature ed a bassa pressione di vapore, come evidente dal grafico sottostante in cui è evidenziato il punto triplo dell'acqua.

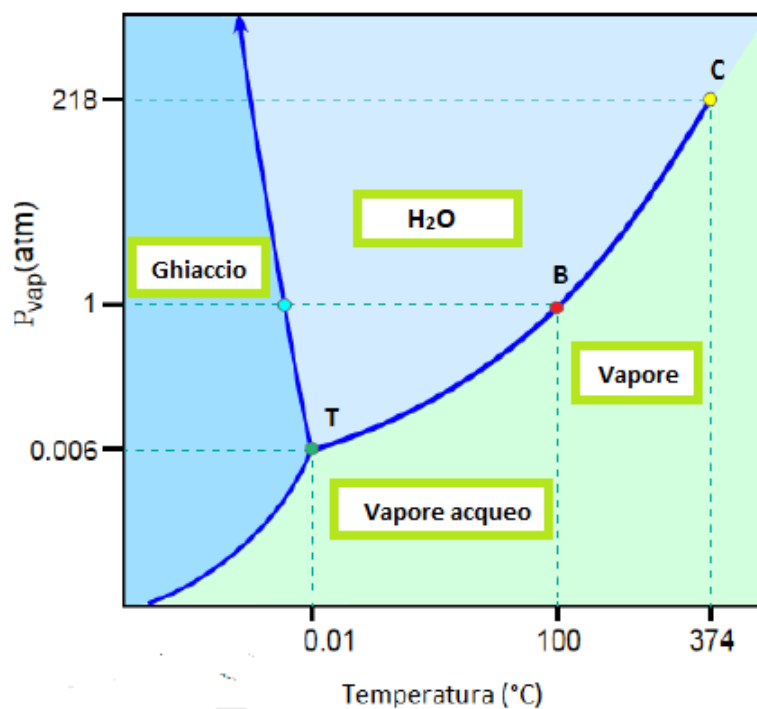


Figura 1.1: Diagramma di fase dell'acqua (Figura tratta da Amato, 2017, e riprodotta con modifiche).

Il processo di liofilizzazione consente di mantenere in misura maggiore le proprietà nutrizionali del prodotto perché non vi è l'utilizzo di temperature elevate, che, come detto in precedenza, deteriorano le proprietà organolettiche dell'alimento.

È evidente che l'essiccazione a bassa temperatura è un'alternativa valida poiché produce una minore degradazione dell'alimento che si paga con tempi di processo più elevati e, dunque, con costi maggiori.

La liofilizzazione viene impiegata soprattutto in ambito farmaceutico, ma anche in ambito alimentare, come ad esempio per la conservazione di piselli, manzo, fagioli, spinaci (Mellor, 1978), fragole (Hammami & Rene, 1997), succhi, caffè, uova e riso (Oetjen & Haseley, 2004), mele, banane, carote e patate (Krokida, 1998).

Il processo di liofilizzazione consta di tre step fondamentali:

- Congelamento;
- Essiccamento primario;
- Essiccamento secondario.

Il congelamento viene effettuato operando con temperature che vanno dai -30°C ai -50°C : l'acqua presente all'interno dell'alimento subisce un cambiamento di fase trasformandosi in ghiaccio. Il congelamento è visto come il susseguirsi di due differenti fenomeni: la nucleazione (che può essere omogenea o eterogenea) e la crescita dei cristalli. È conveniente che questa fase del processo sia rapida (operando con velocità di raffreddamento di $0.5-1^{\circ}\text{C min}^{-1}$) così da avere una velocità di nucleazione superiore a quella di crescita, riducendo il rischio di formare strutture cristalline molto grandi che possono danneggiare la struttura dell'alimento. Per accelerare il processo di congelamento è stato proposto il "congelamento evaporativo" (*evaporative freezing*) (Mellor, 1978). Tale tecnica si basa sulla riduzione graduale della pressione nella fase di congelamento così da consentire l'evaporazione del liquido e, dunque, un raffreddamento e un susseguente congelamento rapido.

Dopo il congelamento vi è l'essiccamento primario, fase nella quale i cristalli di ghiaccio sublimano: in questa fase viene rimosso tutto il ghiaccio presente. Vi è comunque, al termine, dell'acqua residua che si assorbe sulla superficie del prodotto.

L'essiccamento secondario si occupa, infine, di eliminare l'acqua residua sulla superficie (interna) del prodotto.

In generale la liofilizzazione sottovuoto presenta un costo elevato e ciò è dovuto sia a costi fissi che operativi. Infatti, ripercorrendo le operazioni necessarie alla liofilizzazione quali congelamento del prodotto fresco, sublimazione del ghiaccio e condensazione del vapore acqueo è evidente che sono tutte operazioni ad elevato costo energetico, per non parlare del mantenimento del vuoto all'interno della camera di liofilizzazione. Vi sono da considerare anche i costi del capitale da sostenere inizialmente, e il fatto che il processo di liofilizzazione sottovuoto è discontinuo e, dunque, questo a livello industriale rappresenta un costo aggiuntivo molto alto. Fino ad ora tale tecnica è stata utilizzata per prodotti ad alto valore aggiunto poiché essa riesce a conservare e preservare molto bene le proprietà del prodotto. Nel caso in esame in questo lavoro di Tesi, trattandosi di un prodotto di scarto (buccia di arancia) dell'industria alimentare e, dunque, di un prodotto a basso valore aggiunto a cui si cerca di trovare un utilizzo commerciale, ci si è concentrati sulla liofilizzazione atmosferica (*atmospheric freeze-drying*), meno costosa rispetto a quella sottovuoto. Si cerca di mantenere il massimo delle proprietà nutrizionali con il minimo costo per rendere appetibile alle industrie il prodotto ottenuto dalla liofilizzazione.

Uno dei vantaggi della liofilizzazione atmosferica a livello industriale è la possibilità di progettare un processo continuo; inoltre, tale tecnica non richiede l'utilizzo di macchine per la creazione del vuoto, che sono uno dei costi fissi maggiori nella liofilizzazione sottovuoto. Da tenere in considerazione in un'analisi dei costi è anche il fatto che lavorare a pressione atmosferica fa in modo che il calore si trasferisca al prodotto rapidamente, poiché la conducibilità termica del gas (in genere aria) aumenta all'aumentare della pressione. In ultima analisi, grazie agli studi effettuati da Boeh-Ocansey (1983) possiamo affermare che per prodotti con ampia superficie e spessore limitato la liofilizzazione atmosferica (in genere molto più lenta di quella sottovuoto) richiede tempi minori di quella sottovuoto, riducendo ancora una volta i costi di quest'ultima in comparazione alla liofilizzazione tradizionale.

1.2 LIOFILIZZAZIONE ATMOSFERICA

La liofilizzazione atmosferica (AFD) è una tecnica di essiccamento convettivo che si basa sulla sublimazione del ghiaccio fatta avvenire a pressione atmosferica mediante aria fredda e molto secca. Le temperature di processo sono (ovviamente) inferiori al punto di congelamento del prodotto, ma nello stesso tempo le temperature sono più elevate (in genere da -3°C a -10°C) rispetto alla liofilizzazione sottovuoto. L'aria fredda e secca viene utilizzata per la rimozione dell'acqua e il rifornimento di calore.

Storicamente il primo a portare all'attenzione dei più la liofilizzazione atmosferica è stato il Dr. Harold Meryman (1959), che ne è considerato l'inventore. Meryman ha dimostrato sperimentalmente che la forza motrice che fa sublimare l'acqua, e dunque in grado di far avvenire la liofilizzazione, è il gradiente di pressione parziale del vapore d'acqua e non solo dalla pressione assoluta del sistema, rendendo così concettualmente possibile la liofilizzazione a pressione atmosferica.

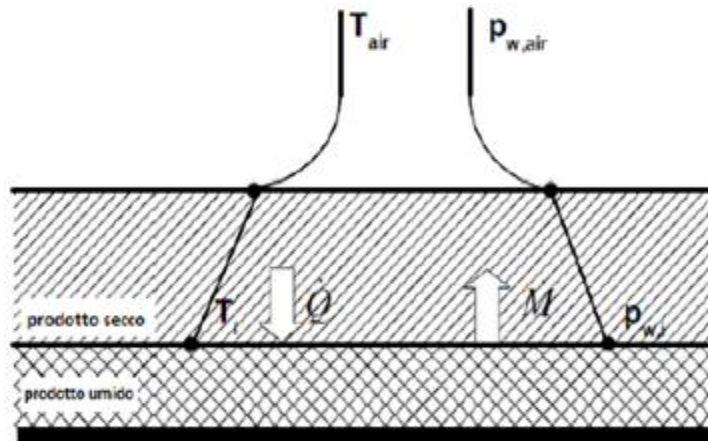


Figura 1.2: profili di temperatura e di concentrazione in un processo AFD per una geometria piana (figura tratta da Amato, 2017, e riprodotta con modifiche).

Un processo di liofilizzazione atmosferica con interfaccia piana è mostrato in figura 1.2: si nota come il calore viene trasferito per mezzo del flusso di aria esterno alla superficie del prodotto. Il processo prevede che si formi all'interno del prodotto un'interfaccia tra la parte congelata e il prodotto secco. Tale interfaccia è un'interfaccia mobile poiché man mano che il calore viene trasferito il ghiaccio sublima, lasciando il posto al prodotto essiccato. Si realizza un trasporto di materia interno al prodotto, che è in genere la fase controllante del processo stesso. Il processo appena descritto incontra una resistenza esterna al trasferimento di calore e materia nello strato di aria che circonda la superficie esterna del prodotto. Questo strato è influenzato in maniera diretta dalla turbolenza dell'aria: è noto, infatti, che lo spessore di tale strato è una funzione del numero di Reynolds (Bird et al., 2002).

1.2.1 Differenti processi di liofilizzazione atmosferica

Nella liofilizzazione atmosferica non è necessario l'uso del vuoto e, dunque, sono sufficienti apparecchiature in grado di effettuare la fase di congelamento ed essiccamento. In generale le apparecchiature utilizzate per la liofilizzazione atmosferica sono note da svariato tempo nell'industria chimica e dagli studi presenti in letteratura emerge che quelle più utilizzate sono le seguenti:

- Essiccatori a letto fluidizzato (*fluid-bed freeze dryers*);
- Essiccatori a tunnel (*tunnel freeze dryers*);
- Essiccatori spray (*spray freeze dryers*).

Gli essiccatori a letto fluidizzato sono tra i più utilizzati nella liofilizzazione atmosferica perché danno elevati valori sia dei coefficienti di scambio di materia che di calore. Per migliorare le prestazioni di questi essiccatori è molto comune includere un sistema a pompa di calore che serve per recuperare energia e abbassare i costi. In genere gli essiccatori a letto fluidizzato sono di tipo convettivo e possono essere apparecchiature continue o discontinue. Sono adatti per grandi quantità di prodotto e, dunque, hanno un largo impiego su scala industriale. In questo tipo di apparecchiature l'aria entra dal fondo per mezzo di un distributore che ha lo scopo di sostenere il solido da essiccare. All'interno della camera di essiccazione il solido è sotto forma particellare e si comporta come un fluido: ecco perché queste apparecchiature si chiamano a letto fluidizzato. Il vantaggio maggiore di questi sistemi è che le particelle fluidizzate hanno la totalità della loro superficie esposta al fluido essiccante e, dunque, risultano sospese all'interno dell'aria secca (fluido con la quale le particelle scambiano calore e materia): ecco esplicitata la ragione per cui in questo tipo di sistemi si ha un valore elevato dei coefficienti di trasferimento di calore e materia. Per utilizzare questo tipo di essiccatori vi è la necessità di granulare il prodotto tramite tradizionali granulatori. Un altro modo per ridurre in polvere il prodotto, garantendo standard elevati, è quello di mescolarlo con CO₂ liquida ad alta pressione a -30/-40°C, e depressurizzare istantaneamente fino al raggiungimento delle condizioni atmosferiche. Mediante questo sistema la polvere congelata può essere facilmente essiccata e il prodotto finale così ottenuto ha una qualità molto alta (Claussen et al., 2007).

Gli essiccatori a tunnel sono essiccatori statici ampiamente utilizzati nell'industria per via della loro semplicità strutturale. Questo sistema è costituito da dei vassoi dove viene posizionato il prodotto attraverso cui fluisce l'aria. L'essiccatore a tunnel può essere continuo o discontinuo e viene in genere utilizzato per prodotti solidi (come vegetali, frutta, pesce ecc.) che non si desidera ridurre in granuli. L'efficienza di essiccamento di questo metodo risulta inferiore rispetto a quello a letto fluidizzato. I tempi di essiccamento risultano più lunghi e la velocità del flusso gassoso rende i coefficienti di trasferimento di calore e materia più bassi: infatti, la turbolenza nel sistema risulta bassa.

L'essiccazione a spray è uno dei sistemi maggiormente utilizzati nell'industria farmaceutica per la produzione di polveri uniformi e ultrafini (in genere polveri solubili) e per l'essiccazione di liquidi. In generale si ha la nebulizzazione del prodotto in una camera contenente aria calda. I sistemi possono essere a ciclo aperto o a ciclo chiuso in base al fluido che si utilizza per essiccare: infatti, se tale fluido è aria, lo si scarica in ambiente utilizzando un sistema a ciclo aperto. Di contro, se il fluido è un gas inerte, si utilizza un ciclo chiuso in modo da riciclare l'inerte, che rappresenta un costo aggiuntivo sui costi di processo. Il vantaggio maggiore di

questa tecnologia è di riuscire ad ottenere delle particelle ultrafini. I metodi utilizzati per fare ciò sono i seguenti: essiccazione a spray all'interno di liquidi (SFL), essiccazione spray all'interno di gas (SFG), essiccazione all'interno di gas sopra un letto fluidizzato (SFG-FB) (Claussen et al., 2007).

1.2.2 Accelerazione del processo di liofilizzazione atmosferica

Il maggiore problema della liofilizzazione atmosferica è quello di avere lunghi tempi di processo e, dunque, costi elevati. Sono presenti numerosi studi in letteratura che cercano di ovviare al problema dei lunghi tempi di processo della liofilizzazione atmosferica, in modo da rendere industrialmente applicabile questa tecnologia. Oltre alle modifiche impiantistiche che si possono operare sui vari liofilizzatori atmosferici per cercare di renderli energeticamente efficienti, si è anche pensato nell'arco del tempo a svariate tecnologie per incrementare il coefficiente di scambio di calore e di materia durante il processo. Le tecnologie più utilizzate sono di due tipologie:

1. Tecniche di tipo termico:
 - microonde;
 - onde radio;
 - infrarossi;
2. Tecniche di tipo meccanico:
 - campo elettrico pulsato;
 - onde soniche ed ultrasoniche ad alta intensità.

1.2.3 Tecniche di tipo termico per accelerare la liofilizzazione atmosferica

Le microonde (MW) sono una tecnologia che, in genere, viene accoppiata alla liofilizzazione atmosferica o sottovuoto per permettere di trasmettere al prodotto essiccato energia termica, così da incrementare lo scambio di calore e dunque la velocità di sublimazione. Il calore prodotto dalle microonde è generato da un'eccitazione molecolare all'interno del prodotto in funzione delle sue proprietà dielettriche. Si tratta di una tecnologia che varia i suoi effetti in funzione del tipo di prodotto da essiccare. Le microonde sono una tecnologia largamente utilizzata principalmente per tre ragioni (Eikevik et al., 2012):

1. La distribuzione del calore è rapida ed uniforme, principalmente nella parte umida del prodotto esposto all'essiccazione;
2. Hanno una profondità di penetrazione relativamente ampia;
3. Si può avere un minor consumo di energia rispetto al processo di essiccazione senza microonde.

Inoltre, Sharma e Prasad (2006) hanno scoperto che l'applicazione delle microonde durante i processi di liofilizzazione consente di ridurre i tempi di asciugatura dell'80%, garantendo dunque anche un abbattimento dei costi di processo. Lo svantaggio principale di questa tecnologia è la difficoltà di controllare la quantità di energia fornita al prodotto, che può causare

un riscaldamento non omogeneo del prodotto e, dunque, una possibile alterazione indesiderata delle caratteristiche del prodotto stesso.

Le onde radio (RF) sono un tipo di onde elettromagnetiche con una banda di frequenza compresa tra 0 e 300 GHz (Figura 1.3). Contrariamente ai metodi di riscaldamento convenzionali, in cui il calore viene trasferito da un mezzo riscaldante a un prodotto, nel riscaldamento con RF si verifica una generazione di calore volumica all'interno del prodotto a causa dell'interazione tra onde radio e molecole del prodotto (Izadifar et al., 2009). I principali vantaggi di questa tecnologia sono che le onde radio hanno una potenza di penetrazione all'interno del prodotto da essiccare molto ampia (Piyasena et al., 2003) e questo consente di formare dei campi elettrici uniformi e, dunque, un riscaldamento omogeneo del prodotto. Il riscaldamento omogeneo dipende però anche dalla forma del prodotto; infatti, con forme molto irregolari tale omogeneità non viene garantita. Il riscaldamento attuato dalle onde radio facilita uno scambio di materia e calore; tale tecnologia, accorpata alle tecniche classiche di essiccazione e alla liofilizzazione sottovuoto, riduce notevolmente i tempi di processo, mantenendo una alta qualità del prodotto essiccato. I principali svantaggi di questa tecnologia sono: (1) elevati costi operativi e delle attrezzature, per una potenza finale equivalente rispetto al sistema di riscaldamento convenzionale o al riscaldamento ohmico; (2) la ridotta densità di potenza comparata con quella generata dalle microonde, il che significa che sono necessari più sistemi di riscaldamento a radiofrequenza rispetto a quelli con microonde per la stessa potenza generata e anche che le frequenze di riscaldamento delle radio onde sono più basse rispetto a quelle delle microonde; (3) la difficoltà nella determinazione delle proprietà dielettriche negli alimenti dopo l'applicazione di radio frequenze (Tewari & Juneja, 2007; Orsat & Raghavan, 2014).

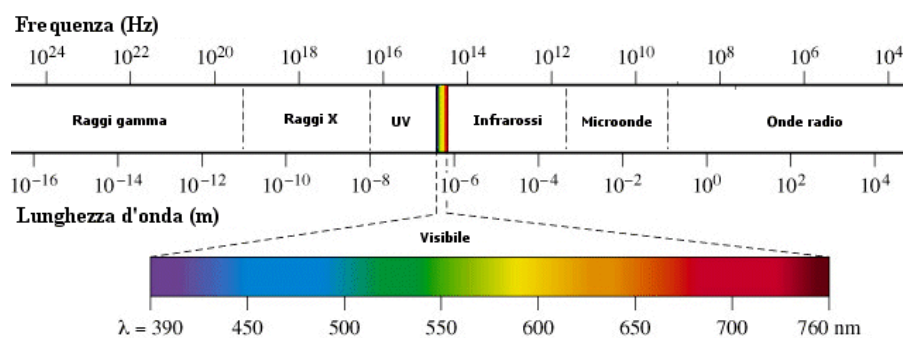


Figura 1.3: Spettro elettromagnetico. Figura tratta da: <http://glossario.oa-cagliari.inaf.it/spettro2.html> (ultimo accesso in data 09/01/2019).

La radiazione infrarossa (IR) ha una lunghezza d'onda compresa tra i 700 nm e 1 mm (Figura 1.3). In generale questo tipo di radiazioni sono emesse da tutti i corpi con una temperatura superiore allo zero assoluto. Gli infrarossi, se assorbiti da una molecola, sono in grado di incrementarne i moti vibrazionali, comportando dunque un aumento di temperatura. In base all'assorbanza del prodotto da essiccare gli infrarossi sono in grado di penetrare a differenti profondità. È possibile accorpare questa tecnologia alla liofilizzazione riducendo i tempi di processo, e preservando la qualità del prodotto, per via dell'introduzione di energia termica.

Le radiazioni infrarosse e le onde radio sono state studiate come fonti di riscaldamento alternative per processi di essiccazione convenzionali (Chou & Chua, 2001) e per la liofilizzazione sottovuoto. Per l'applicazione di tali tecnologie alla liofilizzazione atmosferica sono ancora necessarie ulteriori ricerche.

1.2.4 Tecniche di tipo meccanico per accelerare la liofilizzazione atmosferica

L'utilizzo di un campo elettrico pulsato (PEF) è una tecnica molto studiata negli ultimi decenni per migliorare i processi di essiccamento di prodotti alimentari. Questa tecnica utilizza dei campi elettrici pulsati ad alta intensità per alcuni millisecondi: ciò migliora il trasferimento di materia e, dunque, la diffusione dell'acqua, inducendo dei cambiamenti nelle strutture locali e una rapida rottura della membrana cellulare del prodotto alimentare (Sun, 2005). L'applicazione di un campo elettrico pulsato consente di mantenere basse temperature nel prodotto da essiccare ed è una procedura con tempi di permanenza molto brevi. Lo svantaggio maggiore di questa tecnologia sono gli elevati costi iniziali per la creazione del sistema che genera il campo elettrico pulsato. Negli anni passati questo elevato costo ha reso proibitivo l'utilizzo di questa tecnologia a livello industriale, ma l'obiettivo della ricerca è proprio abbassare i costi per la realizzazione dell'impianto, così da far in modo che questo processo diventi competitivo con le tecniche di tipo termico già presenti sul mercato.

L'utilizzo degli ultrasuoni nei processi di essiccamento e liofilizzazione è una tecnica molto usata poiché consente di aumentare il trasferimento di calore e materia diminuendo i tempi di processo e i costi. Esistono differenti tipi di ultrasuoni: quelli a bassa frequenza (dai 20 ai 100 kHz) e quelli ad alta frequenza (più di 1 W cm^{-2}). Gli ultrasuoni sono una forma di energia meccanica: la vibrazione acustica prodotta dagli ultrasuoni genera una serie di compressioni ed espansioni nella struttura del prodotto che, in seguito a tali sollecitazioni, si comporta come una spugna ripetutamente strizzata e rilasciata (Galleo-Juárez et al., 2007). Grazie a questo cosiddetto "effetto spugna" si generano nella struttura del campione delle micro-crepe che, a loro volta, inducono la formazione di micro-canali che facilitano il trasporto di umidità dall'interno alla superficie esterna del prodotto (Murhalidhara et al., 1985), facilitando il trasporto di materia. Questa tecnologia può essere applicata anche a prodotti sensibili al calore visto che il processo è di natura meccanica e non termica. Un altro importante effetto scatenato dagli ultrasuoni che può avere un effetto considerevole sul trasferimento di materia e calore è l'*acoustic streaming*. L'*acoustic streaming* è definito come la capacità di convertire parte dell'energia acustica in un gradiente di quantità di moto e generare un moto turbolento capace di ridurre notevolmente lo strato limite di materia ed energia e, di conseguenza, le resistenze al trasporto di proprietà, velocizzando il processo (Lighthill, 1978). Gli svantaggi dell'applicazione di ultrasuoni sono principalmente due:

- oltre una soglia massima di velocità dell'aria pari a 3-4 m/s, non si rileva alcun effetto sul processo di liofilizzazione; ciò si è valutato sperimentalmente;
- con velocità elevate dell'aria si può verificare un fenomeno di indurimento (*hardening*) che consiste nella creazione di uno strato di aria esterno al prodotto che impedisce il passaggio verso l'esterno dell'umidità; tale fenomeno incide negativamente sulla qualità finale del prodotto: secco all'esterno e ricco di acqua all'interno (Carcel et al., 2007).

1.3 UTILIZZO DI ULTRASUONI PER ACCELERARE IL PROCESSO DI LIOFILIZZAZIONE ATMOSFERICA

In natura i primi ad utilizzare gli ultrasuoni furono i delfini; essi per mezzo degli ultrasuoni erano in grado di comunicare tra loro e di tracciare le rotte delle loro migrazioni. Oggi questa tecnologia è stata applicata a livello industriale e in campi come la medicina. Gli ultrasuoni sono delle onde corte (in un intervallo dai centimetri ai nanometri) che vengono applicate alle particelle generando su di loro pressione. Grazie all'applicazione degli ultrasuoni le particelle vibrano creando energia elastica, e questo consente loro il movimento. La propagazione degli ultrasuoni è diversa in base alla natura del mezzo e alle caratteristiche di generazione delle vibrazioni stesse (Villamiel et al., 2017). Il grande vantaggio di questa tecnologia innovativa è l'accelerazione dei fenomeni di trasferimento di calore e materia nei processi di essiccamento e liofilizzazione, ottimizzando le rese e riducendo la richiesta di energia (Càrcel et al., 2011).

I parametri che caratterizzano le onde ultrasoniche sono:

- Potenza ($J s^{-1}$ o W): maggiore è questo parametro e maggiore sarà l'effetto osservato. Questo accade in quanto la potenza è definita come l'energia irradiata dal sistema nel tempo.
- Frequenza (Hz): numero di cicli portati a termine nel tempo.
- Attenuazione: diminuzione dell'intensità sonora al crescere della distanza dalla fonte emittente.
- Impedenza acustica: resistenza che oppone il mezzo alla propagazione dell'onda sonora.

1.3.1 Sistemi ad ultrasuoni

Per comprendere appieno la tecnologia degli ultrasuoni è necessario sapere come vengono generati. Gli elementi fondamentali nella generazione degli ultrasuoni sono: una fonte di energia, un trasduttore (che converte l'energia elettrica o meccanica proveniente dalla fonte in energia sonora) e un sistema atto al trasporto e all'applicazione delle onde ultrasoniche.

Le principali tipologie di trasduttori elettrici sono:

- magnetostrittivo;
- piezoelettrico;
- capacitivo o elettrostatico;
- elettromagnetico.

Il trasduttore magnetostrittivo utilizza l'effetto della magnetostrizione prodotto da materiali ferromagnetici che cambiano dimensione quando vi si applica un campo magnetico. I materiali classici che hanno questo effetto sono il ferro, il nichel, il cobalto e le sue differenti leghe, e alcuni materiali ceramici composti da ferriti cubiche (Mattiat, 1971).

Il trasduttore piezoelettrico si basa sull'effetto piezoelettrico di alcuni materiali, che si esplica nella generazione di una carica elettrica sulle due facce del materiale quando esposto a stress meccanico: in particolare, la carica elettrica generata è proporzionale allo stress meccanico

applicato. Questo effetto è conosciuto come effetto diretto. Esiste anche un effetto indiretto, che si manifesta quando un campo elettrico, di cui si inverte la polarità regolarmente, produce un'espansione o contrazione nel materiale piezoelettrico e, dunque, crea delle vibrazioni meccaniche che generano gli ultrasuoni (ossia delle onde acustiche). In generale, per ottenere degli ultrasuoni bisogna applicare al materiale piezoelettrico una corrente alternata con frequenza maggiore di 20 kHz. La disposizione più comune per i trasduttori piezoelettrici è quella a 'sandwich' che prevede all'interno di due identici cilindri di metallo la presenza di più lamelle di ceramica piezoelettrica con polarità opposta, come mostrato in figura 1.4. La presenza del radiatore è di primaria importanza poiché grazie a questo elemento si trasmette al mezzo di propagazione la vibrazione generata nel trasduttore.

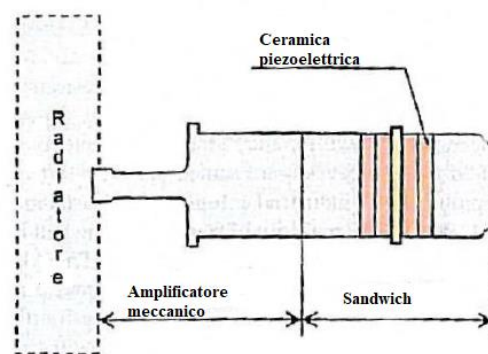


Figura 1.4: struttura di un trasduttore ultrasonico (figura tratta da Colucci, 2016, e riprodotta con modifiche).

I trasduttori capacitivi o elettrostatici sono condensatori piatti in cui uno degli elettrodi è una membrana molto sottile e l'altro è un elettrodo rigido (Villamiel et al., 2017).

I trasduttori elettromagnetici convertono l'oscillazione elettrica, generata dall'interazione di un campo magnetico con corrente elettrica alternata, in vibrazione ultrasonica. In particolare, nei trasduttori elettromagnetici il campo magnetico viene generato da un magnete permanente, mentre la corrente elettrica alternata da una bobina mobile.

1.3.2 Applicazione di ultrasuoni in mezzo gassoso

In generale gli ultrasuoni ad alta intensità sono maggiormente applicati in processi in cui il mezzo è solido o liquido; infatti, in questi mezzi l'applicazione degli ultrasuoni è semplice poiché si propagano grazie ad un effetto meccanico che fa muovere le particelle. Se si utilizza un mezzo gassoso questo presenta invece svariati problemi: una bassa densità, una bassa impedenza acustica e un'alta capacità di assorbimento delle onde acustiche. Per ottenere un'efficiente trasmissione ultrasonica e produrre un alto livello di pressione è necessario raggiungere un buon grado di impedenza tra il trasduttore e il gas, una grande ampiezza di vibrazione e un raggio di applicazione altamente direzionale (Villamiel et al., 2017). Malgrado le svariate difficoltà nell'applicazione degli ultrasuoni ad un mezzo gassoso questa tecnica

rende molto più veloce il processo di liofilizzazione apportando delle migliorie; ciò è dimostrato in questo studio a livello sperimentale.

Viste le svariate difficoltà dell'applicazione di ultrasuoni a mezzi gassosi e, di contro, il significativo contributo di tale tecnologia nei processi di liofilizzazione, Gallego-Juárez et al. (2010) hanno proposto nuovi trasduttori piezoelettrici per applicazioni in mezzi gassosi. I trasduttori proposti sono:

- trasduttore piano, *Stepped-plate radiator* (SPR);
- trasduttore cilindrico, *Cylindrical radiator* (CR).



Figura 1.5: a sinistra vi è un trasduttore a piatto e a destra un trasduttore cilindrico (figura tratta da Amato, 2017, e riprodotta con modifiche)

Anche questi tipi di trasduttori hanno una configurazione a ‘sandwich’; la differenza con un trasduttore classico è l’incremento della superficie, che offre al sistema vibrazionale una migliore impedenza. Un altro vantaggio di queste nuove geometrie è quello di creare campi ultrasonici superiori a 150 dB (Gallego-Juárez et al., 2010).

1.4 UTILIZZO DI IMPULSI ELETTRICI PER ACCELERARE IL PROCESSO DI LIOFILIZZAZIONE ATMOSFERICA

L’utilizzo di campi elettrici pulsati (PEF) consente di ottenere cambiamenti nella membrana cellulare provocandone la rottura in tempi brevissimi (da ms a μ s). Il fenomeno del cambiamento della struttura della membrana cellulare dell’alimento viene chiamato elettroporazione. La creazione di pori accelera il trasferimento di materia e calore durante la liofilizzazione; ciò accade perché i pori facilitano il trasporto di umidità dall’interno alla superficie esterna del prodotto. La valenza di questa tecnica dipende dalla tipologia dell’alimento trattato; in molti alimenti la rottura irreversibile della membrana cellulare può infatti causare una successiva degradazione delle proprietà nutrizionali e, dunque, un abbassamento della qualità del prodotto. Bisogna ricordare però che, rispetto alle tecniche

termiche, l'applicazione di un campo elettrico pulsato garantisce una minore degradazione dell'alimento.

Comprendere le tempistiche di permeabilizzazione di una qualsiasi membrana cellulare è un compito molto arduo; infatti, tale processo non solo avviene in tempi brevissimi, ma provoca dei cambiamenti solo a livello superficiale. Solo lo 0,1% della superficie totale di una membrana è colpito da permeabilizzazione (Sun D. W., 2005).

La permeabilizzazione di una membrana cellulare richiede due passaggi chiave:

1. Il campo elettrico pulsato deve riuscire a formare il poro;
2. Il poro dopo essersi formato deve essere stabilizzato, ossia deve esserci un'interazione intra ed extra cellulare.

Durante il corso degli anni furono sviluppate svariate teorie sulla dinamica e la tempistica del processo di elettroporazione. Sale e Hamilton (1968) furono i primi a parlare degli effetti che un campo elettrico pulsato può provocare su una membrana: ipotizzarono una teoria basata sulla formazione di un potenziale trans membrana. Da allora la ricerca su questo campo non si è mai fermata e, in particolar modo, si cerca di rendere questa tecnologia applicabile industrialmente. Attualmente circa 20 gruppi di ricerca lavorano in quest'area in tutto il mondo, ma ancora non c'è disponibile un sistema commerciale e industriale applicabile (Sun, 2005) poiché i costi sono proibitivi per le industrie.

1.4.1 Sistemi ad impulso elettrico

Visto che l'applicazione di campi elettrici pulsati (PEF) sembra essere un pretrattamento molto promettente per aumentare il trasferimento di materia e calore durante la liofilizzazione è importante comprendere appieno il suo funzionamento. Si tratta di un sistema che implementa brevi impulsi ripetuti ad alta tensione sul materiale cellulare biologico da trattare con conseguente formazione di pori nella membrana cellulare.

Il sistema di generazione degli impulsi elettrici trasforma la potenza elettrica con un basso voltaggio in campi elettrici pulsati ad elevata intensità. È presente un dispositivo di accumulo di energia (condensatore) che è caricato attraverso una resistenza da un alimentatore ad alta tensione (Figura 1.6). I condensatori che accumulano energia possono essere o in serie o in parallelo. All'interno della camera di trattamento vengono posti i campioni su cui si scarica il campo elettrico pulsato, per mezzo di un interruttore ad alta tensione, nel giro di pochi millisecondi. La generazione di campi elettrici pulsati avviene per via di una carica lenta e di una scarica molto veloce dell'energia elettrica. La gamma di tensioni utilizzate per il trattamento degli alimenti va da 10 a 60 kV (Sun, 2005).

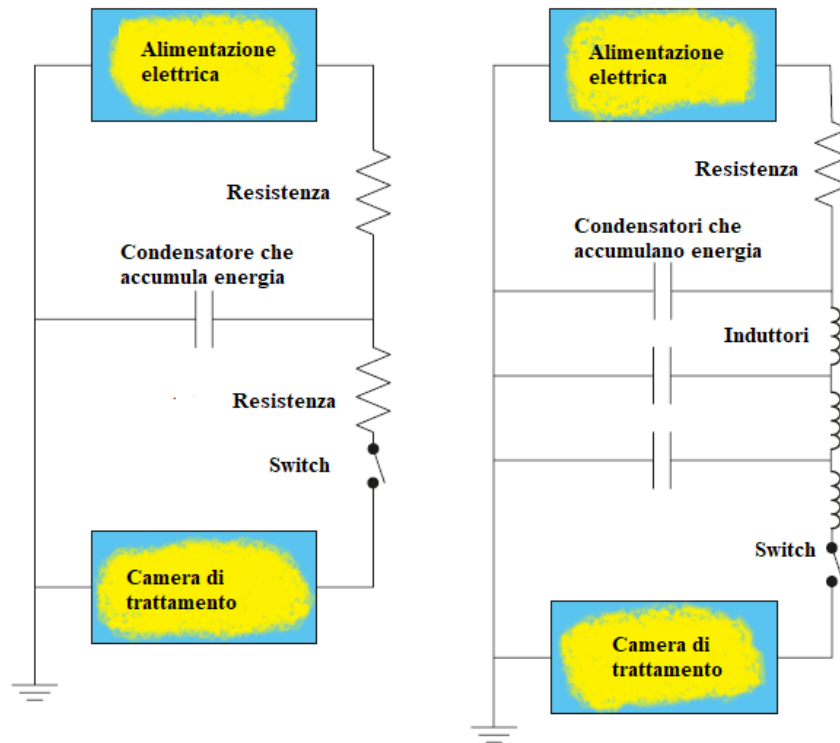


Figura 1.6: A sinistra un PEF con accumulo di energia capacitivo e a destra un PEF con accumulo di energia magnetico (induttivo).

In ultima analisi è possibile affermare che i componenti essenziali per generare un campo elettrico pulsato sono:

- L'alimentatore di energia elettrica, in particolare si tratta di un'alimentazione ad alta tensione e bassa corrente per un circuito capacitivo (Figura 1.6 a sinistra) o un'alimentazione a bassa tensione e alta corrente per un circuito induttivo (Figura 1.6 a destra) (Sun, 2005);
- Un accumulatore di energia (condensatore), che può essere a sua volta o capacitivo o induttivo (magnetico);
- Un interruttore (switch);
- Una camera di trattamento nella quale si modellano e si innescano gli impulsi.

1.5 SCOPO DELLA TESI

La buccia d'arancia è uno dei sottoprodotti principali delle industrie agro-alimentari che producono succo di arancia. Oggigiorno le risorse vanno sempre più esaurendosi, dunque è considerato uno spreco e un'applicazione commerciale non redditizia quella di vedere la buccia d'arancia come un rifiuto. Lo scopo del presente lavoro di Tesi è quello di cercare di rendere un prodotto di scarto, quale la buccia d'arancia, come un prodotto commercialmente di valore, in un'ottica volta ad una economia di tipo circolare. Si è pensato di stabilizzare il prodotto tramite la liofilizzazione o l'essiccamento, e di utilizzare le capacità antiossidanti e le fibre presenti nella buccia d'arancia per soddisfare la richiesta da parte delle industrie farmaceutiche o cosmetiche di tali prodotti. È anche possibile utilizzare la buccia di arancia liofilizzata per prodotti di pasticceria. Per fare questo, nel presente studio, si comparano differenti tipologie di processo e differenti tipi di pretrattamenti così da poter valutare quale di questi conservi le migliori qualità del prodotto con il minor costo possibile. Si cerca in definitiva un modo per poter rendere il processo industrialmente applicabile. In particolar modo si studia:

- L'effetto che hanno gli ultrasuoni di potenza sulla liofilizzazione e sull'essiccazione;
- L'effetto che ha un campo elettrico pulsato sul prodotto da essiccare,
- L'effetto che ha sia un congelamento lento che rapido sul prodotto da essiccare.

Nella sperimentazione si utilizzano tre differenti tipologie di macchinari: un liofilizzatore ad albero, uno a piatto e un essiccatore classico. Si comparano le tempistiche di processo e le proprietà nutrizionali e si sceglie il miglior compromesso tra tutti i parametri analizzati. Si considera inoltre il fatto che industrialmente un liofilizzatore atmosferico a piatto risulta maggiormente applicabile ad un processo industriale poiché idoneo ad un processo di tipo continuo e dunque a livello di costi operativi è preferibile a quello ad albero che richiede un processo discontinuo.

Per ogni campione liofilizzato ed essiccato sono state misurate la quantità di vitamina C, i composti fenolici, la quantità totale di composti antiossidanti per stabilire quale tra i vari processi e pretrattamenti influenzi in maniera minore la capacità antiossidante del prodotto finale. Nei campioni sono state inoltre analizzate la capacità di rigonfiamento, la capacità di assorbimento di grassi e la capacità di assorbimento di acqua per stabilire quale tra i vari processi degradi in modo minore il contenuto di fibra alimentare all'interno del campione da essiccare.

Il capitolo 2 presenta la descrizione della sperimentazione e delle attrezzature utilizzate. Vengono riportate anche le varie metodologie utilizzate per l'estrazione della fibra e delle capacità antiossidanti del prodotto.

Il capitolo 3 presenta i risultati ottenuti dalle prove sperimentali, tra cui la misura delle proprietà nutrizionali, del quantitativo di fibra e dei tempi di processo.

CAPITOLO II

MATERIALI E METODI

2.1 MODELLO MATEMATICO

Il modello matematico del processo in esame è la rappresentazione quantitativa dei fenomeni naturali che si sviluppano all'interno dell'essiccatore. In genere, il modello matematico che serve per descrivere il comportamento in diverse condizioni di processo, è costituito da una o più equazioni.

2.1.1 MODELLO MATEMATICO PER IL PROCESSO DI ESSICCAZIONE AD ALTA TEMPERATURA

Il modello matematico utilizzato per descrivere l'essiccazione ad alta temperatura è di tipo diffusivo. L'acqua si trova allo stato liquido e diffonde all'interno del prodotto. La forza motrice che consente all'acqua di diffondere all'interno del prodotto è data dalla differenza di umidità tra l'interno del campione e la superficie esterna.

Il modello matematico in esame si basa su alcune ipotesi semplificative:

- Solido isotropo e omogeneo;
- Solido simmetrico;
- Contenuto iniziale di umidità costante lungo tutto il prodotto;
- Temperatura costante in tutto il campione in esame;
- Forma del campione costante nel corso del processo.

Ai fini della modellizzazione si è ipotizzato che i campioni esibiscano un comportamento simile a quello di una lastra piana, e, dunque, il flusso di umidità durante l'essiccazione avviene solamente lungo una direzione (come mostrato in Figura 2.1). Questo modello diffusivo si basa sulla seconda legge di Fick ed è descritto dalla seguente equazione monodimensionale:

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

dove W è il contenuto di umidità locale (kg di acqua/kg di materia secca); D_e è la diffusività effettiva (m^2/s), t è il tempo (s); e x è la direzione del trasporto dell'acqua (m). La parte esterna della buccia di arancia costituisce una barriera naturale alla disidratazione e, per questa ragione, potrebbe essere considerata come uno strato impermeabile nella modellizzazione. Si immagina, dunque, che il trasferimento di umidità si realizza dallo strato considerato impermeabile a quello opposto. Quanto descritto si può considerare analogo a quanto avviene se si ha un trasporto di umidità simmetrico all'interno di una lastra (come mostrato in Figura 2.1).

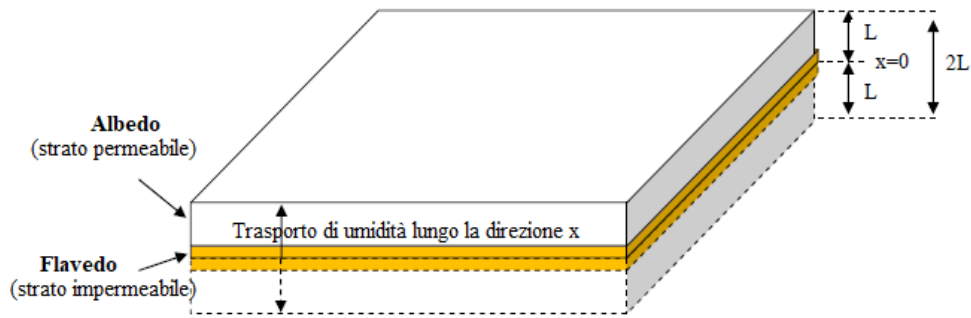


Figura 2.1: Direzione del trasporto di umidità per la modellazione matematica della buccia di arancia nell'essiccazione (Figura tratta da Do Nascimento et al., 2015, e riportata con modifiche).

Per risolvere l'equazione differenziale del modello, come condizione iniziale, si è considerato che il contenuto di umidità dei campioni sia uniforme:

$$W(x, 0) = \text{cost} \quad \text{per } t = 0 \quad (2.2)$$

Come condizioni al contorno, trascurando la resistenza al trasporto esterno di umidità, si hanno:

$$1. \quad \frac{\partial W(0,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{per } t > 0 \quad (2.3)$$

$$2. \quad W(L, t) = W_{eq} \quad \text{per } t > 0 \quad (2.4)$$

Nelle condizioni al contorno L è lo spessore e W_{eq} è il contenuto di umidità del campione all'equilibrio (kg di acqua/kg di materia secca). La seconda condizione al contorno, che assume che il contenuto di umidità della superficie solida raggiunge l'equilibrio all'inizio dell'essiccazione, consente di trascurare la resistenza esterna al trasporto di umidità, grazie a tale condizione il modello viene chiamato *NER (Neglect External Resistance)*. Il contenuto di umidità del campione all'equilibrio è stato calcolato utilizzando un'isoterma ottenuta tabulando l'attività dell'acqua secondo il modello di GAB (Eq. 2.5) (Lahsani et al., 2004). I tre parametri presenti nel modello di GAB (W_m , C_g , K_g) sono stati calcolati utilizzando la funzione Solve di Microsoft Excel, 2010 TM, Microsoft, USA.

$$W_{eq} = \frac{W_m C_g K_g a_w}{(1 - K_g a_w)[1 + (C_g - 1)K_g a_w]} \quad (2.5)$$

$$C_g = 2,374$$

$$K_g = 0,982$$

$$W_m = 8,524 \times 10^{-2} \text{ kg di acqua/kg di materia secca}$$

In questo modello la cinetica risulta controllata dal movimento dell'umidità all'interno del solido. La soluzione analitica, riportata di seguito, predice l'evoluzione del contenuto medio di umidità durante l'essiccazione (Crank, 1975):

$$W = W_{eq} + (W_0 - W_{eq}) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{\left(-\frac{D_e (2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right)} \quad (2.6)$$

Questo modello è stato utilizzato per analizzare i dati sperimentali ottenuti dall'essiccatore ad aria calda, sia in presenza che in assenza di pretrattamenti. Per stimare il parametro di diffusività (D_e) minimizzando lo scarto quadratico medio tra i valori sperimentali e quelli calcolati di umidità nel campione si è utilizzata la funzione Solve di Microsoft Excel, 2010 TM, Microsoft, USA.

Un secondo approccio per analizzare i dati sperimentali ottenuti è quello di considerare una resistenza esterna nel modello (modello ER (*External Resistance*)); per fare ciò si modificano le condizioni al contorno nel seguente modo:

$$1. \quad \frac{\partial W(0,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{per } t > 0 \quad (2.7)$$

$$2. \quad -D_e \rho_{ss} \frac{\partial W(L,t)}{\partial x} = k(a_w(L,t) - \varphi_{aria}) \quad \text{per } t > 0 \quad (2.8)$$

dove ρ_{ss} è la densità del solido essiccato (kg di materia secca/m³), k è il coefficiente di materia (kg di acqua/m²s), a_w è l'attività dell'acqua e φ_{aria} è l'umidità relativa dell'aria secca. Questa condizione al contorno evidenzia che si ha diffusione all'interno del campione fino ad arrivare alla superficie e, una volta giunti sulla superficie, si ha convezione con l'aria secca esterna. In questo caso il modello viene risolto utilizzando un metodo basato sulle differenze finite implementato su Matlab R2018a (The Mathworks, Inc, Natick, USA). Dall'analisi su Matlab si ottengono contemporaneamente il parametro cinetico di diffusività e il coefficiente di trasferimento di materia.

2.1.2 MODELLO MATEMATICO PER IL PROCESSO DI LIOFILIZZAZIONE

Nel processo di liofilizzazione atmosferica il modello diffusivo, precedentemente descritto, risulta inapplicabile poiché è impossibile assumere il solido isotropo ed omogeneo rendendo così la prima ipotesi semplificativa dello stesso non valida. Il campione durante la liofilizzazione risulta, infatti, in parte essiccato ed in parte congelato. Questo avviene perché la rimozione dell'acqua nel campione si ha per mezzo della sublimazione: si passa direttamente da una fase ghiaccio ad una fase vapore.

Nel corso degli anni sono stati sviluppati svariati modelli matematici atti alla descrizione della liofilizzazione atmosferica. Nel 1990 Wolff e Gilbert svilupparono un modello chiamato URIF (*Uniform Retreating Ice Front*), che è lo stesso che viene utilizzato nel presente lavoro di Tesi per analizzare i dati sperimentali ottenuti.

2.1.3 URIF

Nel modello URIF, vista la presenza di un nucleo interno congelato e di uno strato esterno secco del campione durante la liofilizzazione, si ha un'interfaccia che si può considerare mobile. La parte ghiacciata, con il procedere della liofilizzazione, si va sempre più riducendo lasciando il posto a quella secca. Può tuttavia crearsi, tra la parte del campione congelata e quella essiccata, uno strato parzialmente congelato; per tenere conto di questo Warming nel 2015 (Warming et al., 2015) ha introdotto delle modifiche al modello URIF.

Le principali ipotesi effettuate per la derivazione del modello URIF sono:

- Il fronte di ghiaccio, parallelo alla superficie del prodotto, separa il nucleo interno congelato dallo strato secco esterno;
- La sublimazione ha luogo a partire dal fronte di ghiaccio, il quale si ritira in maniera uniforme;
- Si assume che il processo avvenga in condizioni di stato quasi-stazionario, trascurando la prima fase transitoria del processo, per cui l'energia trasferita al prodotto viene utilizzata solo per la sublimazione del ghiaccio;
- Non vi è traccia di umidità residua all'interno del prodotto secco;
- La superficie del prodotto è liscia e non sono presenti modifiche della forma indotte dal susseguirsi di processi di congelamento ed essiccamento, ad esempio non si riscontrano fenomeni di *shrinkage*;
- I gradienti di concentrazione e di temperatura sono monodimensionali.

Nel seguente modello si ha che il flusso di vapore d'acqua G all'interno del prodotto è definito come:

$$G = - \frac{dm_w}{dt} \quad (2.9)$$

La massa totale del prodotto ($m_{S,TOT}$) è data dalla somma della massa del solido secco (m_{sd}) e dalla massa del solido congelata (m_{sf}):

$$m_{S,TOT} = m_{sd} + m_{sf} \quad (2.10)$$

Si sa inoltre che la frazione di ghiaccio nel prodotto congelato è espressa come:

$$X_w = \frac{m_w}{m_{sf}} \quad (2.11)$$

Si può adesso, esprimendo la massa del solido secco (m_{sd}) e la massa congelata (m_{sf}) in funzione di X_w , scrivere G nel modo seguente:

$$G = \frac{X_w}{1 - X_w} \frac{dm_{sd}}{dt} = W_0 \frac{dm_{sd}}{dt} \quad (2.12)$$

oppure

$$G = \rho_{ss} W_0 \frac{dV_d}{dt} \quad (2.13)$$

dove ρ_{ss} è la densità del solido secco, W_0 è il rapporto tra i kg di acqua e i kg di secco riferiti al prodotto fresco. Questa equazione è il bilancio di massa globale.

Per descrivere il calore scambiato tra il prodotto e l'aria secca circostante si usa la seguente equazione:

$$Q = G \cdot \Delta H_S \quad (2.14)$$

Q è il calore utilizzato per la sublimazione del ghiaccio durante la liofilizzazione.

La soluzione del sistema dipende dalla geometria del campione. Infatti, soltanto dopo aver definito la geometria del campione è possibile risolvere le equazioni di trasferimento locale. La buccia di arancia utilizzata nella sperimentazione può essere assimilata ad una lastra piana e dunque si presenterà in dettaglio questo caso.

2.1.4 MODELLO URIF PER UNA LASTRA PIANA

In questo tipo di geometria si assume che i gradienti siano perfettamente unidimensionali e il fronte di ghiaccio si ritiri in modo uniforme e parallelo alla superficie del prodotto stesso.

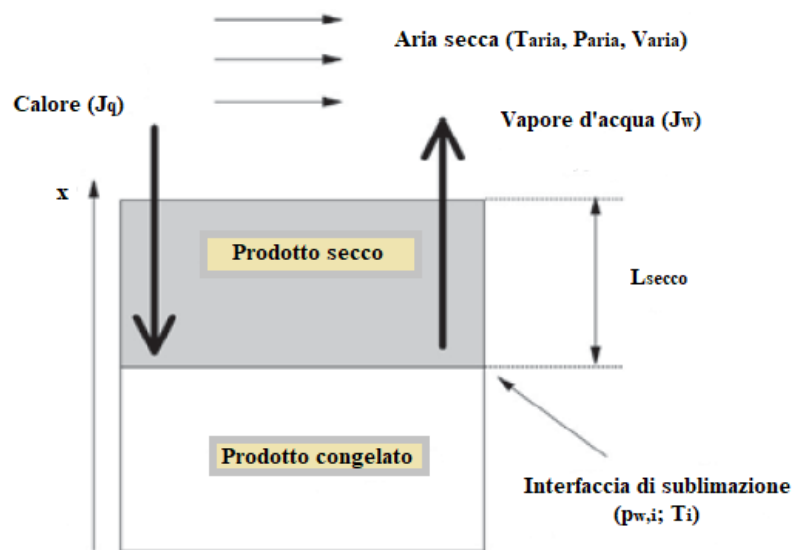


Figura 2.2: Geometria piana nel modello URIF (Figura tratta da Colucci, 2016, riportata con modifiche).

Come mostrato in Figura 2.2 il prodotto è un parallelepipedo nella quale il calore è trasferito dall'aria al fronte di sublimazione: questo consente al ghiaccio di lasciare il posto al prodotto secco.

Per una geometria piana il bilancio locale di massa in condizioni stazionarie all'interno dello strato essiccato è:

$$\frac{d}{dx} J_w(x) = 0 \quad (2.15)$$

dove J_w è il flusso di acqua dato dall'equazione di Fick:

$$J_w = -\frac{M_w D_e}{RT} \frac{dp_w}{dx} \quad (2.16)$$

dove M_w è il peso molecolare dell'acqua, R è la costante dei gas, p_w è la pressione parziale dell'acqua e T è la temperatura all'interno dello strato essiccato.

Le condizioni al contorno per la risoluzione delle equazioni 2.15 e 2.16 sono:

1. $x = L_0 - L_d$ per $p_w = p_{w,i}$
2. $x = L_0$ per $p_w = p^*_{w}$

Il risultato ricercato è dunque:

$$p_w = \frac{(p_{w,i} - p^*_{w})}{L_d} x + p^*_{w} + \frac{(p_{w,i} - p^*_{w})}{L_d} L_0 \quad (2.17)$$

e, quindi,

$$J_w = -\frac{M_w D_e}{RT_i} \frac{dp_w}{dx} = -\frac{M_w D_e}{RT_i} \frac{(p_{w,i} - p^*_{w})}{L_d} \quad (2.18)$$

Il flusso di acqua all'interno del prodotto secco è possibile esprimerlo come:

$$G = S \cdot J_w = \frac{M_w D_e}{RT_i} (p_{w,i} - p^*_{w}) \quad (2.19)$$

Il flusso di acqua dalla superficie esterna alla camera di essiccazione è pari a:

$$G = S \cdot k \frac{M_w}{RT_{air}} (p^*_{w} - p_{wc}) \quad (2.20)$$

Quindi l'equazione di trasferimento completa è pari a:

$$G = \frac{p_{w,i} - p_{wc}}{\frac{1}{S \cdot k \frac{M_w}{RT_{air}}} + \frac{1}{\frac{M_w D_e}{RT} \frac{S}{L_d}}} \quad (2.21)$$

Rimaneggiando l'equazione 2.20 è possibile scrivere l'equazione che serve per calcolare la portata di sublimazione nel seguente modo:

$$G = \frac{M_w}{RT} S \frac{(p_{w,i} - p_{wc})}{\frac{1}{k} + \frac{L_d}{D_e}} \quad (2.22)$$

in modo tale da rendersi conto della presenza di due resistenze in serie:

- Una resistenza esterna pari a: $R_{ext} = \frac{1}{k}$ (2.23)

- Una resistenza interna pari a: $R_{int} = \frac{L_d}{D_e}$ (2.24)

La resistenza interna al trasferimento di materia viene generalmente scritta nel seguente modo:

$$R_p = R_{p0} + \frac{L_d \cdot R \cdot T_i}{D_e \cdot M_w} \quad (2.25)$$

È possibile adesso scrivere l'espressione del trasporto di acqua dal cuore congelato alla camera di essiccazione in forma più compatta:

$$G = \frac{S(p_{w,i} - p_{wc})}{\frac{RT_{air}}{M_w k} + R_p} \quad (2.26)$$

Per quanto riguarda il trasferimento di calore si ottiene:

$$Q = \frac{(T_{air} - T_i)S}{\frac{1}{\beta} + R_q} \quad (2.27)$$

dove la resistenza interna al trasferimento di calore, che è funzione della conduttività (λ) del solido, è:

$$R_q = \frac{L_d}{\lambda} \quad (2.28)$$

Le equazioni vengono risolte principalmente per trovare una relazione tra la quantità residua di umidità e lo spessore dello strato essiccato; per fare ciò si sfrutta il bilancio di massa:

$$G = \rho_{ss} W_0 \frac{dV_d}{dt} \quad (2.29)$$

Considerando che $V_d = S \cdot L_d$ è possibile scrivere l'equazione 2.26 nel seguente modo:

$$\frac{dL_d}{dt} = \frac{1}{\rho_{ss} W_0 S} G \quad (2.30)$$

Sostituendo all'equazione 2.29 l'espressione di G riportata nell'equazione 2.25 si giunge alla prima equazione del modello URIF:

$$\frac{dL_d}{dt} = \frac{1}{\rho_{ss} W_0} \frac{(p_{w,i} - p_{wc})}{\frac{RT_{air}}{M_w k} + R_p} \quad (2.31)$$

La seconda equazione del modello è ottenuta sostituendo all'equazione 2.14 le equazioni 2.26 e 2.27, ottenendo:

$$\frac{(T_{air} - T_i)}{\frac{1}{\beta} + R_p} - \frac{(P_i - P_{i,c}) \cdot \Delta H_s}{\frac{RT_{air}}{M_w k} + R_p} = 0 \quad (2.32)$$

Il sistema di equazioni 2.30 e 2.31 è risolto utilizzando uno script Matlab R2018a (The Mathworks, Inc, Natick, USA).

2.2 PROVE SPERIMENTALI

2.2.1 COMPOSIZIONE CHIMICA DEL PRODOTTO TESTATO

L'arancio, il cui nome scientifico è *Citrus sinensis*, è un albero da frutto appartenente alla famiglia delle Rutacee, il cui frutto è l'arancia. L'arancio ha una storia controversa: esistono, infatti, due filoni di pensiero riguardo alla sua presenza in Europa. Il primo filone di pensiero crede che già dal I secolo l'arancio fosse presente nel territorio Siciliano, grazie agli scambi marittimi con il Sud-est asiatico che avvenivano per via della seta, e lì venisse coltivato. Questa teoria sembra essere supportata da alcuni antichi testi romani che narrano della presenza dell'arancio in Sicilia già dal I secolo. Quest'albero da frutto, però, si diffuse nel resto dell'Europa solo nel XIV secolo, e da ciò nasce l'idea che caratterizza il secondo filone di pensiero: si pensa, infatti, che il frutto sia originario della Cina e del sud-est asiatico e che venne importato dai marinai portoghesi solo nel XIV secolo.

Esistono svariate tipologie di arance, e si classificano in due gruppi principali:

- Arance a polpa bionda: ovale, biondo comune, navelina, washington navel, etc;
- Arance a polpa rossa: moro, tarocco e sanguinello.

Malgrado le svariate tipologie di arance è possibile affermare che il frutto è costituito circa dall'88% di acqua, dal 10% da zuccheri, dall'1% da acidi organici (responsabili del sapore aspro), dall'1% da sostanze azotate e da una componente minore, pari allo 0,3%, di lipidi (Vila C. T., 2015). Le differenti parti dell'arancia contengono differenti componenti, proprietà nutrizionali e composti chimico-fisici, come mostrato in Figura 2.3.

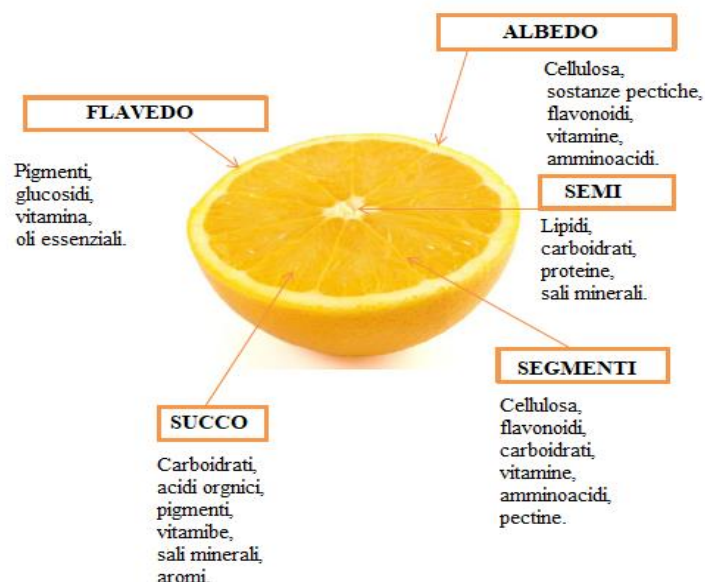


Figura 2.3: Componenti dell'arancia.

La maggiore applicazione delle arance nelle industrie agro-alimentari è la produzione di succo di arancia. Estrahendo il succo dalla frutta (40-50% w/w) si otterrà un residuo costituito da: buccia di arancia (flavedo, 8-10% w/w e albedo, 15-20% w/w), polpa (residuo del succo) e membrane (40% w/w) e semi (0.5-1.5%, w/w) (Vila, 2015).

Attualmente, come detto in precedenza, i residui del processo di produzione del succo d'arancia sono solo parzialmente utilizzati; ecco perché questa sperimentazione si concentra nel riutilizzo di questa frazione per riuscire a farla diventare una materia prima di impiego industriale.

2.2.2 Tipologie di liofilizzatori utilizzati

Le prove di liofilizzazione sono state condotte nel laboratorio del gruppo ASPA, Universitat Politècnica de Valencia. Sono stati utilizzati tre differenti tipologie di liofilizzatori per la sperimentazione.

Il primo liofilizzatore utilizzato è stato in passato descritto in letteratura (Garcia-Perez et al., 2012). La figura 2.4 illustra lo schema impiantistico. Il ventilatore (COT-100, Soler & Palau, Spagna) serve a determinare il flusso di aria, misurato successivamente da un anemometro ($\pm 0.1 \text{ m s}^{-1}$; model 1468, Wilh. Lambrecht GmbH, Germany). Si ha un controllore PID che controlla la velocità dell'aria (con un range di variazione che va da 0.1 a 20 m/s) per mezzo di un inverter digitale (MX2, Omron, Japan). Per avere delle basse temperatura in camera di liofilizzazione si utilizza uno scambiatore di calore (area 13 m^2 , Frimetal, Spagna), funzionante grazie ad un refrigeratore (KAE evo-121, MTA, Italia) che alimenta una soluzione di acqua e glicole a $\pm 22^\circ\text{C}$ dentro lo scambiatore. Lo scambiatore è posizionato all'interno del condotto nella quale circola l'aria. Per il controllo della velocità e della temperatura dell'aria viene utilizzato il sistema FieldPoint (cFP-2220, National Instruments, USA) con moduli di ingresso e uscita analogici e digitali. In tre punti distinti (ingresso della camera di essiccazione, ingresso e uscita dello scambiatore di calore) del condotto dell'aria (KDK, GalltecpMela, Germany) vengono misurate temperatura e umidità relativa.

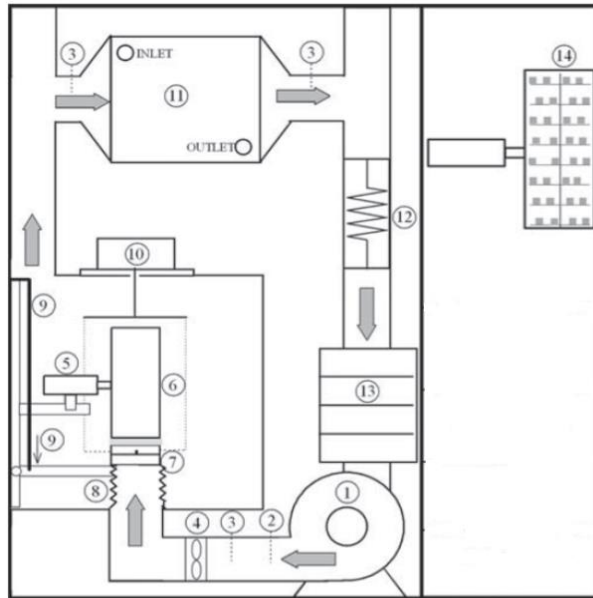


Figura 2.4: Schema del liofilizzatore: 1. ventilatore; 2. Pt-100; 3. sensori di temperatura e umidità relativa; 4. Anemometro; 5. trasduttore ultrasonico; 6. radiatore; 7. base posizionamento campioni; 8. braccio meccanico; 9. attuatore; 10. modulo di pesata; 11. scambiatore di calore; 12. elementi di riscaldamento; 13. camera di deumidificazione; 14. dettaglio cilindro vibrante (figura tratta da Colucci, 2016, e riportata con modifiche).

Per ridurre l'umidità presente all'interno del flusso di aria si fa passare tale flusso attraverso tre vassoi contenenti delle piccole sfere di silice atte a trattenere l'umidità. Le sfere di silice vengono cambiate giornalmente, durante tutti i processi effettuati, al fine di mantenere l'umidità relativa all'interno della camera il più bassa possibile. La rigenerazione della silice avviene all'interno di una stufa a 170°C per circa 12 ore. Dentro la camera di essiccazione è presente un sistema atto alla generazione di ultrasuoni costituito da un radiatore cilindrico (CR, diametro interno 100 mm, altezza 310 mm, spessore 10 mm) azionato da un trasduttore piezoelettrico con frequenza 21.9 kHz, impedenza 369 X e capacità di alimentazione 90 W. Grazie all'amplificatore di potenza (RMX 4050HD, QSC, USA) si riesce a mantenere costante la capacità di alimentazione. Le pareti del radiatore cilindrico emettono energia ultrasonica producendo un livello di pressione sonora di 154.3 dB (Santacatalina et al., 2014). La potenza, l'intensità, la tensione, la fase, la frequenza e l'impedenza vengono misurati grazie ad un controllore dinamico collegato ad un PC tramite l'interfaccia RS-232. Dentro la camera, ad intervalli di tempo regolare (in genere 10 min), vengono pesati i campioni poiché la perdita di peso del campione è direttamente collegata con la perdita di acqua dello stesso. Per sapere quando fermare la prova si calcola la perdita di umidità del campione per mezzo di una stufa fatta funzionare a 60°C sottovuoto per circa 24 ore. Per effettuare la pesatura si utilizza una bilancia industriale (6000±0,01 g; VM6002-W22, Mettler-Toledo, USA) collegata al sistema FieldPiont da un'interfaccia RS-422. La procedura atta alla pesatura consta dei seguenti passaggi: arresto del ventilatore, discesa di un braccio meccanico (LEC 6, SMC, Giappone) verso il basso, in modo da consentire la fuoriuscita dei campioni trattati dal radiatore, e successiva misura del peso.

Lo schema impiantistico del secondo liofilizzatore utilizzato nella sperimentazione è mostrato in figura 2.5. Il liofilizzatore è montato all'interno di una camera di congelazione semi industriale divisa in due zone da una parete metallica: la prima zona è una precamera (Figura

2.5; 12) e la seconda zona è la camera di liofilizzazione vera e propria (Figura 2.5; 10). La funzione della precamera è quella di controllare l'umidità relativa attraverso un sistema di vassoi dove viene posto il materiale essiccante (silice di alluminio; Drying beads, Rhino Research; dimensione 6-8 mm) e di isolare le condizioni operative della camera di liofilizzazione (quali temperatura e velocità dell'aria). Il materiale essiccante, costituito da sfere di silice di alluminio, viene cambiato giornalmente durante tutti i processi effettuati al fine di mantenere l'umidità relativa all'interno della camera il più bassa possibile. La rigenerazione delle sfere di silice di alluminio avviene all'interno di una stufa a 170°C per circa 12 ore. La camera di essiccazione presenta un sistema di evaporazione (Figura 2.5; 4) che consente di ottenere la temperatura di -20°C. Si ha una resistenza elettrica che rende possibile il controllo della temperatura dell'aria (Figura 2.5; 2), un sistema automatico per pesare (Figura 2.5; 6), un trasduttore con una lastra a gradini adatta all'applicazione di ultrasuoni (Pusonics S.A., Figura 2.5; 5), una sonda di umidità e temperatura (Rotronic iroflex, modello HYGROFLX HF520DB1XX1XX) (Figura 2.5; 8 e 9), un ventilatore che genera un flusso di aria (Figura 2.5; 1) e un anemometro per la misurazione e il controllo della velocità dell'aria (Figura 2.5; 7).

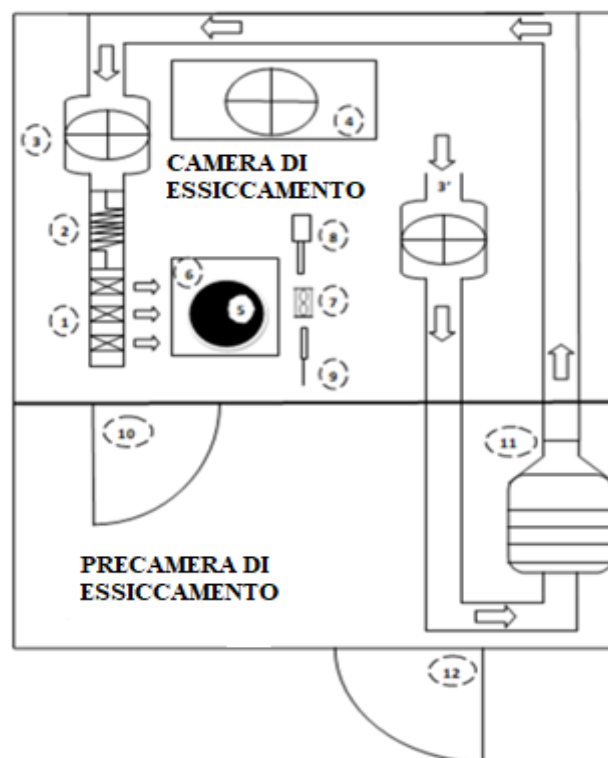


Figura 2.5: Schema del liofilizzatore: 1. ventilatore; 2. resistenza per il controllo di temperatura; 3. ventilatore di ricircolo; 4. sistema di evaporazione della camera; 5. piatto di ultrasuoni; 6. sistema per rilevare il peso e portacampione; 7. anemometro; 8. sonda di umidità; 9. sonda di temperatura; 10. finestra di accesso al portacampione; 11. dissecatore; 12. porta di entrata alla camera. (Figura tratta da D. José Prósper Ortega, 2018, e riportata con modifiche).

Il funzionamento dello schema impiantistico illustrato in Figura 2.5 è il seguente: l'aria proveniente dall'ambiente viene essiccata grazie ad un sistema di vassoi contenenti un materiale essiccante (Figura 2.5; 11); si cerca di mantenere l'umidità relativa dell'aria al di sotto del 5%. Successivamente, l'aria secca viene inserita all'interno della camera attraverso un percorso che

costeggia l'evaporatore (Figura 2.5, 4) e che passa attraverso una resistenza elettrica (Figura 2.5; 2) che permette il controllo della temperatura dell'aria. Per dare la giusta velocità e angolazione al flusso di aria che arriverà sul porta-campione, questa passa attraverso un ventilatore (Figura 2.5; 1). La velocità dell'aria viene misurata grazie ad un anemometro (figura 2.5; 7) e controllata tramite un controllore PID, che definisce quanto far girare la ventola del ventilatore in funzione della velocità misurata e del valore preimpostato dall'utente. L'aria viene ricircolata in modo da mantenere stabili le condizioni di temperatura e umidità. Il sistema di applicazione di ultrasuoni consta di un trasduttore, formato da un piatto a gradini con diametro di 40 cm (Figura 2.5; 5) che lavora con una frequenza di risonanza di 25,8 kHz e ha una potenza massima di 200 W. Il piatto è volto verso il porta-campione e genera un campo acustico piano. La camera di essiccazione presenta un ingresso di aria secca per mantenere una pressione positiva al suo interno. L'aria all'interno della camera è iniettata tramite un dissecatore a membrana (SMC IDG30LA –F02). Durante il processo di essiccazione la griglia porta campione è sospesa per garantire la circolazione dell'aria sulla maggior parte della superficie del campione. La procedura atta alla pesatura consta dei seguenti passaggi: arresto del ventilatore, arresto e posizionamento del sistema di ultrasuoni a destra del porta-campione per mezzo di un sistema pneumatico (con azionamento meccanico SMC), azionamento della bilancia per mezzo di un pistone che innalza anche il porta campione e comunica il dato di peso al computer che controlla il processo. Dopo aver registrato il peso, la bilancia ritorna alla sua posizione iniziale lasciando in sospensione il porta-campione e azionando nuovamente il resto dei dispositivi. Il peso viene misurato ad intervalli di tempo regolari perché la perdita di peso del campione è direttamente collegata con la perdita di acqua dello stesso. Il software utilizzato per l'analisi dei dati e l'ottenimento della cinetica è Labview (Figura 2.6).

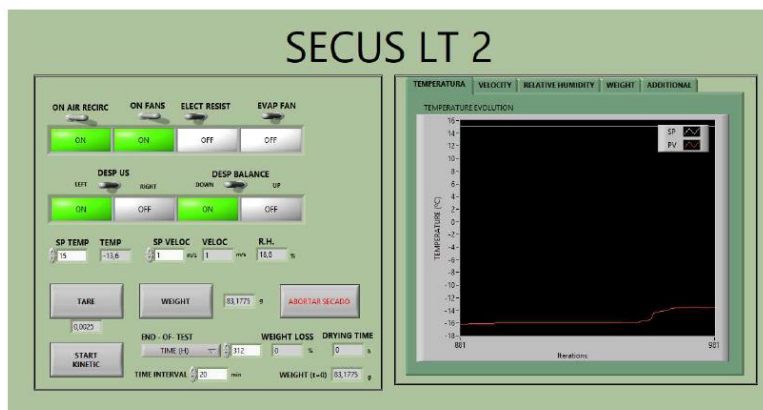


Figura 2.6: Interfaccia grafica del software utilizzato per l'analisi dei dati.

Lo schema impiantistico del terzo liofilizzatore utilizzato nella sperimentazione è mostrato in figura 2.7. La camera di essiccazione è costituita da un cilindro vibrante in alluminio (con diametro interno di 100 mm, altezza di 310 mm e spessore di 10 mm) a cui viene applicato un trasduttore ultrasonico piezoelettrico composito di 21,7 kHz (Figura 2.7, 9). Il dispositivo ad ultrasuoni è in grado di generare un campo ultrasonico ad alta intensità, fino a 154,3 dB.

Lo schema di funzionamento del liofilizzatore mostrato in figura 2.7 è il seguente: l'aria proveniente dall'esterno viene inserita all'interno del sistema grazie ad un ventilatore (Figura 2.7, 1), riscaldata tramite una resistenza elettrica (Figura 2.7, 2) e successivamente misurata da un anemometro (Figura 2.7; 3). Tali componenti sono gestiti con un algoritmo di controllo con logica PID. L'aria, con una velocità prestabilita, passa attraverso una valvola a tre vie (Figura 2.7; 4); viene misurata la sua temperatura prima di arrivare sulla porta campione per mezzo di una termocoppia (Figura 2.7;5). Il flusso di aria arriva, dunque, alla camera di essiccazione (precedentemente descritta). Vi è inoltre una bilancia (Figura 2.7; 12) che pesa i campioni ad intervalli di tempo prestabiliti e regolari poiché la perdita di peso è direttamente correlata alla perdita di umidità del campione.

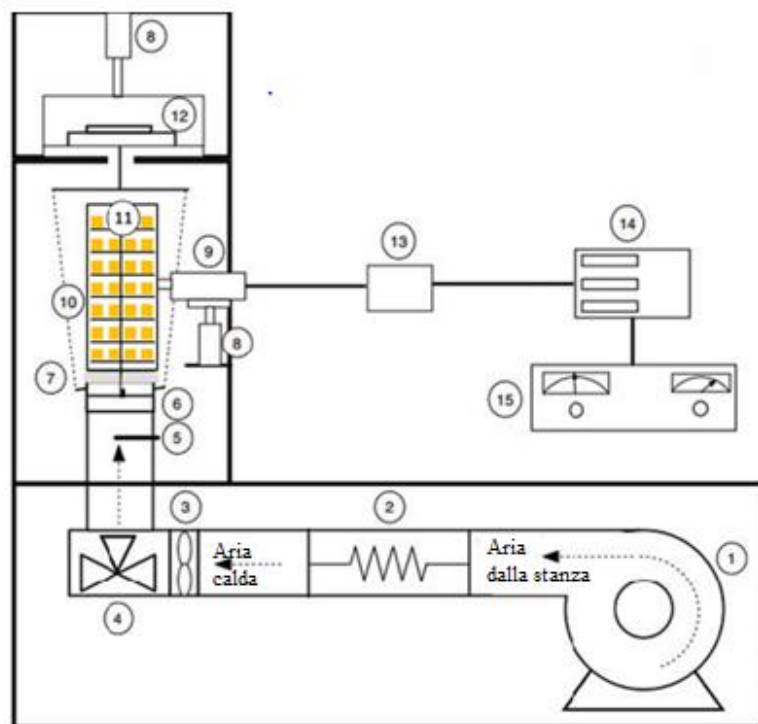


Figura 2.7: Essiccatore ad alta temperatura: 1, ventola; 2, unità di riscaldamento; 3, anemometro; 4, valvola a tre vie; 5, termocoppia; 6, camera di caricamento del campione; 7, materiale di accoppiamento; 8, bracci mobili in movimento; 9, trasduttore ultrasonico; 10, cilindro vibrante; 11, porta campione; 12, bilancia; 13, unità di adattamento di impedenza; 14, wattmetro; 15, generatore ad ultrasuoni ad alta potenza. (Figura tratta da Ortuño et al. 2010, e riportata con modifiche).

2.2.3 Prove di liofilizzazione

Gli esperimenti sono stati condotti con un'arancia acquistata in una catena di supermercati spagnoli a Valencia (Spagna). I frutti sono stati selezionati con una dimensione, un colore e un grado di maturità simili. Dalla buccia di arancia, per ogni prova, sono stati ottenuti, mediante l'utilizzo di coltelli da cucina, dei campioni di forma rettangolare (7x3 cm circa). Successivamente, i campioni sono stati collocati in un porta-campioni e introdotti in un congelatore (Hiber, mod 051S) a -34°C fin quando questi non risultavano completamente congelati (45 min approssimativamente). Per stimare il tempo necessario affinché il prodotto sia completamente congelato si è posta una termocoppia all'interno di un campione di buccia di arancia e si è monitorata la temperatura del prodotto nel tempo. Dopo di che, i campioni sono stati liofilizzati o essiccati in base alla tipologia di prova effettuata.

Nel caso dell'utilizzo del liofilizzatore ad albero o dell'essiccatore i campioni sono stati fissati su un supporto metallico come mostrato in Figura 2.8 a sinistra, successivamente congelati o pretrattati e posti all'interno del liofilizzatore o essiccatore.

Nel caso dell'utilizzo del liofilizzatore a piatto, invece, i campioni sono stati prima congelati e poi posti su un porta-campione a piatto come mostrato in Figura 2.8 a destra.

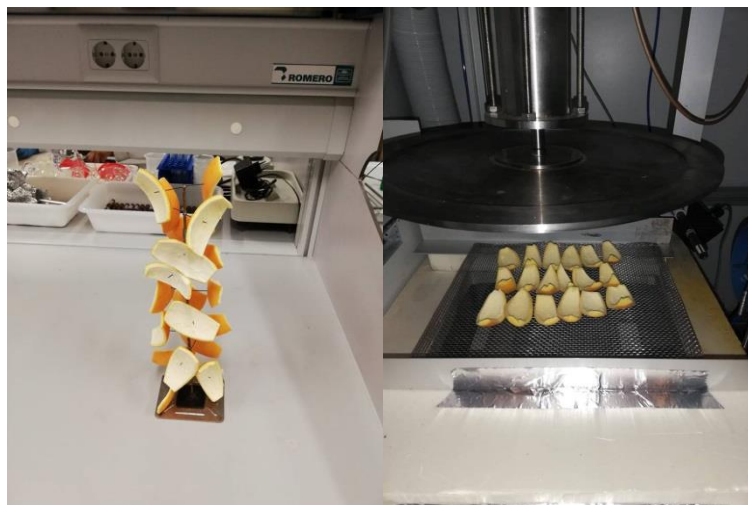


Figura 2.8: immagine a sinistra: campioni fissati su supporto metallico prima della liofilizzazione o dell'essiccazione; immagine a destra: campioni congelati all'interno della camera di essiccazione.

L'essiccazione classica è stata condotta dopo l'applicazione di svariati pretrattamenti. I pretrattamenti utilizzati sono:

- L'applicazione di un campo elettrico pulsato: una prova con 8 pulsii e un'altra con 24 pulsii. Il generatore di pulsii elettrici è un sistema che tramuta il voltaggio iniziale dell'alimentatore (220 V) in una carica molto elevata, pari a 10000 V, grazie a dei condensatori che accumulano energia e la scaricano completamente in tempi molto brevi (25 μs) e con una frequenza pari a 10 Hz. La buccia di arancia si inserisce in un

porta campione colmo di acqua (Figura 2.9, 1) e lo si pone all'interno della camera (Figura 2.9,2) nella quale vengono scaricati rispettivamente 8 e 24 impulsi da 10000 V, in base al pretrattamento che si desidera effettuare.

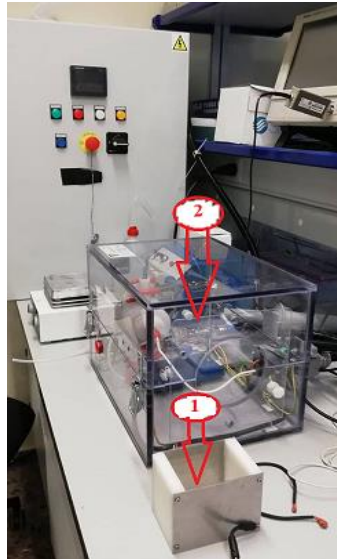


Figura 2.9: 1: porta-campione; 2: camera di trattamento dove si scaricano gli impulsi elettrici.

- Il congelamento del campione effettuato in un tempo prolungato (24 ore) ma con temperature relativamente basse (-4°C). Si pensa che la formazione di ghiaccio faciliti la rottura della membrana cellulare e questo aiuti la comunicazione tra la parte intra ed extra cellulare della membrana, così da facilitare il trasferimento di materia.
- Il congelamento del campione tramite un congelatore (Hiber, mod 051S) a -34°C effettuato in un tempo breve, circa 45 minuti. In questo caso, rispetto ai campioni nella quale il ghiaccio si forma in tempi lunghi e a temperature più elevate, viene garantita una velocità di nucleazione superiore a quella di crescita del cristallo, così da ottenere una rottura della membrana meno estesa e ciò, sicuramente, consente di conservare meglio le proprietà nutrizionali. Si pensa, però, che un congelamento rapido faccia avvenire il trasferimento di materia in tempi un po' più lunghi in comparazione al congelamento lento. Tramite un confronto sperimentale si valuta quale dei due processi consenta di mantenere un maggior quantitativo di proprietà nutrizionali in minor tempo.

Per cadauno pretrattamento si sono svolte prove di essiccazione senza e con l'applicazione di una potenza ultrasonica pari a 50W; in tutte le prove si è mantenuta fissa la temperatura (50°C) e la velocità dell'aria (1 m/s).

Le prove di liofilizzazione con il liofilizzatore ad albero sono state svolte senza e con l'applicazione di una potenza ultrasonica pari a 50W, e mantenendo fissa la temperatura (-10°C) e la velocità dell'aria (2 m/s).

Le prove di liofilizzazione con il liofilizzatore a piatto sono state svolte senza e con l'applicazione di una potenza ultrasonica pari a 200 W, e mantenendo fissa la temperatura (-18°C) e la velocità dell'aria (2 m/s).

Ogni condizione operativa per cadauno apparecchio è stata testata almeno tre volte, al fine di garantire una validità statistica ai risultati. Tutti i processi sopracitati terminano quando i campioni hanno perso circa il 60% del loro peso iniziale. Il campione, una volta essiccato, è posto in un contenitore in plastica in condizioni di vuoto, e successivamente conservato in frigorifero a 4°C, non più di un giorno, fin quando non è sottoposto ad analisi chimica.

2.3 PROPRIETÀ NUTRIZIONALI

L'uomo, per soddisfare il suo fabbisogno nutrizionale, necessita di innumerevoli composti chimici provenienti da frutta, piante e altri vegetali. Per quanto riguarda l'arancia essa contiene svariate proprietà nutrizionali e, in particolare, la frazione solubile in acqua contiene: glucosio, fruttosio, saccarosio e una piccola quantità di xilosio, mentre la parte insolubile è costituita da pectina, emicellulosa e cellulosa (50-70% della frazione insolubile) (Braddock, 1999). Dopo aver essiccato la buccia di arancia i principali componenti sono i carboidrati solubili e insolubili. Ad eccezione dell'acido ascorbico, la buccia di arancia contiene più composti bioattivi del succo: composti fenolici, flavonoidi (esperidina, narirutina, naringinba e eriocitrina) (Fernandez-Lopez et al., 2004), limonoidi e fibre (Bocco et al., 1998). I composti citati presentano importanti vantaggi per la salute umana che sono attribuiti soprattutto all'attività antiossidante che previene lo stress ossidativo.

Lo stress ossidativo è una patologia per la quale un organismo vivente non riesce a trovare il giusto equilibrio tra la produzione e l'eliminazione di specie chimiche ossidanti. Se questo tipo di patologia è presente in un essere vivente è possibile che si formino radicali liberi e perossidi che possono causare disfunzioni di vario genere. Per contrastare questa tipologia di patologia i componenti presenti nella buccia di arancia che aiutano maggiormente gli esseri viventi sono la vitamina C e i composti fenolici.

La vitamina C o acido L-ascorbico non è presente nel nostro organismo perché esso non è in grado di sintetizzarlo, dunque, è di assoluta importanza assumerlo regolarmente. Oltre ad avere proprietà antiossidanti le funzioni positive di questa vitamina sono: facilitare l'assorbimento di ferro, stimolare le difese immunitarie, aiutare la produzione di collagene (la vitamina funge da suo cofattore), intervenire nella sintesi di ormoni e neurotrasmettitori e proteggere la pelle dai raggi ultravioletti.

I composti fenolici derivano dagli idrocarburi aromatici; basta sostituire ad un idrocarburo uno o più atomi di idrogeno con un ossidrilico per generare un composto fenolico. Ad esempio, se si sostituisce nel benzene un idrogeno con un ossidrilico si ottiene il fenolo, capostipite di questa classe di composti.

I flavonoidi, contenuti nella buccia d'arancia, presentano un'attività antimicrobica, antivirale, antiallergica, antiulcerosa, antiinfiammatoria, agenti che prevengono il cancro e agenti ipocolesterolemici (Tripoli et al., 2007; Bocco et al., 1998).

I limonoidi, contenuti nella buccia di arancia, sono noti per la loro attività antitumorale, antibatterica, antivirale e per una certa capacità insetto-repellente.

In questo lavoro di Tesi per la misura della quantità di vitamina C, di composti fenolici e del potere antiossidante del prodotto esaminato è stata adottata l'analisi colorimetrica. La colorimetria, utilizzata per analisi quantitative, consiste nella misura dell'assorbimento di radiazioni visibili; ciò consente la determinazione della concentrazione di un certo composto. In generale, più si ha una variazione di colore e maggiore è la presenza del composto all'interno del campione da analizzare. Spesso viene utilizzato un reagente che marca il cambiamento di colore in presenza della sostanza da rilevare. Infine, grazie ad uno spettrofotometro, dalla misura dell'assorbanza si può risalire al valore di concentrazione ricercato.

2.3.1 Estrazione di composti

Per procedere all'analisi delle proprietà nutrizionali del campione, terminato il processo di liofilizzazione o quello di essiccazione, si effettua un'estrazione dei componenti dalla matrice solida mediante un solvente. In questa sperimentazione per estrarre i composti dalla matrice solida si utilizza l'etanolo. L'etanolo è un componente meno aggressivo e meno tossico rispetto al metanolo, che poteva essere altrettanto utilizzato per questo tipo di analisi. L'estrazione è stata effettuata a temperatura ambiente per evitare che i composti analizzati cambino le loro proprietà perché sensibili al calore.

Si inizia la procedura con la rottura dei campioni secchi mediante l'utilizzo di un minipimer da cucina, successivamente si effettuano i seguenti passaggi:

1. Si pone 1 g di campione secco in 10 mL di etanolo al 96% e si lascia riposare in un frigo a 4°C;
2. Si aggiungono altri 10 mL di etanolo per un totale di 20 mL di etanolo e si tritura tutto grazie all'ausilio di un ultra turrax (1 minuto circa, 13.500 rpm), si pone a riposo in un frigo a 4°C per 24 h;
3. L'omogeneizzato si centrifuga a 4000 rpm per 10 min a 4°C;
4. Si filtra per mezzo di un filtro a vuoto con un imbuto Buncher (carta da filtro) e Kitasato;
5. Il campione si conserva in frigo a 4°C prima del suo utilizzo.

Il matraccio in cui è conservato il campione viene ricoperto di alluminio per proteggere la soluzione dalla luce; inoltre, il campione non viene mai conservato in frigo per più di 24 ore prima dell'analisi per evitare alterazioni delle proprietà nutrizionali all'interno dell'estratto.

2.3.2 Vitamina C

Grazie al reagente Folin-Ciocalteu si riesce a determinare il contenuto di vitamina C, o acido L-ascorbico, all'interno del campione. Il metodo applicato in laboratorio si basa sulla procedura proposta da Jagota e Dani (Jagota & Dani, 1982).

Reagenti:

- Reagente Foulin-Cicolteau diluito in acqua distillata (1:10 v/v);
- Acido tricloroacetico al 7,5% in volume.

Procedimento:

1. In un tubo si mescolano 0,5 mL di campione estratto (tramite estrazione etanolica precedentemente descritta) con 0,5 mL di soluzione di acido tricloroacetico al 7,5%, si agita vigorosamente, si lascia a riposo in un frigo a 4°C per 5 minuti e si filtra.
2. In una cuvetta per lo spettrofotometro da 4,5 mL si mescolano 0,2 mL di campione estratto ottenuto al punto 1 con 2 mL di acqua distillata e 0,2 mL di soluzione del reattivo di Foulin Cicolteau.
3. Si ripongono le cuvette al buio a temperatura ambiente per 10 minuti.
4. Si legge il valore di assorbanza a 760 nm.

Il reagente Foulin-Cicolteau è una miscela di fosfomolibdato ($H_3PMo_{12}O_{40}$) e fosfotungstato ($H_3PW_{12}O_{40}$) avente un colore giallo paglierino. In questo tipo di analisi il molibdeno è in grado di ridursi da Mo (IV) a Mo (V). Il colore della miscela cambia poiché il Mo (V) reagisce con l'estratto ossidando i composti al suo interno. La soluzione diviene di un colore verde scuro, e tale colore ha un'assorbanza massima a 760 nm. L'acido tricloroacetico (acido carbossilico) è utilizzato per far precipitare le proteine.

La quantificazione della vitamina C si realizza tramite una curva di calibrazione di acido ascorbico (AA) in etanolo (solvente utilizzato per la preparazione dell'estratto). La curva di calibrazione è stata preparata con concentrazioni che vanno da 1 a 15 mg_{AA}/L a partire da una soluzione madre. Il grafico utilizzato per ricavare il valore dell'acido ascorbico (Figura 2.10), e dunque della vitamina C, a partire dal valore di assorbanza rilevato dallo spettrofotometro, è riportato in seguito con l'equazione della retta, ottenuta dall'interpolazione dei dati. Il risultato viene espresso come equivalente di acido ascorbico e dunque misurato in milligrammi di acido ascorbico per 100 mL di estratto.

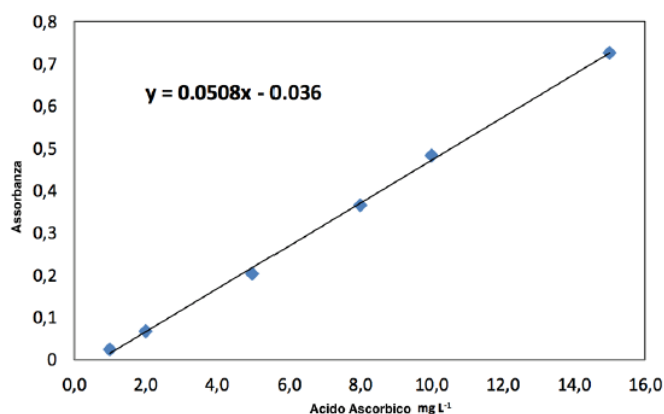


Figura 2.10: Retta di taratura per misurare il quantitativo di vitamina C.

2.3.3 Composti fenolici

I composti fenolici si determinano con la procedura descritta da Gao et al (2000). I composti presenti all'interno della buccia di arancia si riducono con l'interazione con i composti fenolici originando ossidi di tungsteno e molibdeno di colore azzurro che si possono misurare per mezzo di uno spettrofotometro ad una assorbanza massima di 765 nm.

Reattivi:

- Reattivo di Foulin Cicolteau;
- Carbonato di sodio al 20% (p/v).

Procedura:

1. In una cuvetta da 4,5 mL adatta allo spettrofotometro si mescolano 100 μ L di campione estratto (tramite estrazione etanolica precedentemente descritta) con 0,2 mL di reattivo di Foulin Cicolteau e 2 mL di acqua distillata. Questa miscela si lascia a riposo per tre minuti a temperatura ambiente.
2. Dopo l'incubazione si aggiunge alla cuvetta 1 mL di carbonato di sodio al 20%. Successivamente si lascia a riposo per un'ora a temperatura ambiente e in assenza di luce.
3. Infine, si legge l'assorbanza dell'estratto allo spettrofotometro.

La quantificazione dei composti fenolici si realizza rispetto ad una curva di calibrazione stimata per mezzo di acido gallico. Il risultato viene espresso come equivalente di acido gallico (EAG) e dunque si misurano i milligrammi di acido gallico per 100 mL di estratto. Il grafico utilizzato per ricavare il valore dell'acido gallico (Figura 2.11), e dunque dei composti fenolici, a partire dal valore di assorbanza rilevato dallo spettrofotometro è riportato in seguito, con l'equazione della retta.

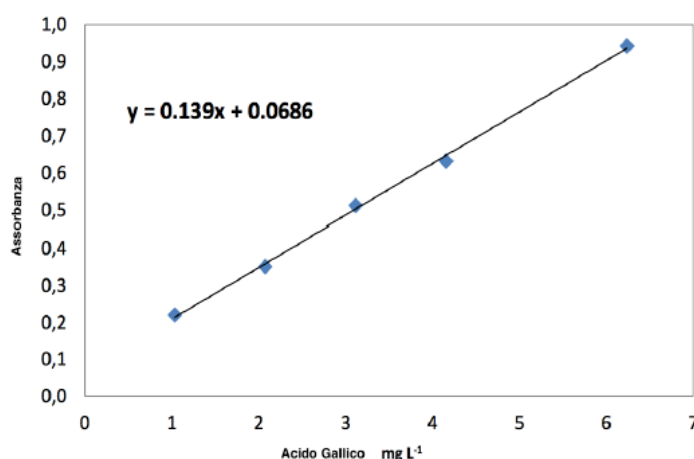


Figura 2.11: retta di taratura per misurare il quantitativo di composti fenolici.

2.3.4 FRAP

La metodologia per la determinazione del FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) è stata messa a punto da Benzie e Strain (1996) e si basa sulla capacità degli antiossidanti di ridurre a pH di 3,6 il complesso TPTZ (2,4,6-tri (2-piridil) -s-triazina) a Fe (II). Si sviluppa un intenso colore azzurro con una assorbanza massima pari a 595 nm. Un'unità FRAP è definita come il numero di moli di Fe (III) ridotte a Fe (II) da una mole di antiossidante testato. Il potenziale di riduzione dell'atomo di ferro è di 0,7 V, pertanto un composto antiossidante che ha un potenziale redox inferiore a quello del ferro non è misurato, come ad esempio alcuni tioli (Liang & Kitts, 2014).

Reattivi:

- Cloruro di ferro idrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LabChem 99%);
- Acido acetico glaciale (CH_3COOH , Panreac química S.A.);
- Acetato di Sodio (CH_3COONa , Panreac química S.A., 99%);
- TPTZ (Sigma-Aldrich, 99%);
- HCl (Sigma-Aldrich, 37/38%);
- Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylcroman-2-carboxylic acid).

Procedura per la preparazione dei reattivi:

- Un tampone di acetato sodico anidro 0.3 M a pH 3.6 viene preparato mescolando 0.155 g di acetato sodico con 0.8 mL di acido acetico glaciale e 50 mL di acqua distillata. È molto importante che il valore del pH non scenda al di sotto di 3.6 perché altrimenti il FRAP potrebbe precipitare.
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 mM viene preparato dissolvendo 0.27165g di cloruro di ferro in 50 mL di acqua distillata.
- TPTZ (2,4,6-tri (2-piridil) -s-triazina) 10 mM in 40 mM di HCl. Per ottenere TPTZ si prepara inizialmente acido cloridrico 40 mM inserendo 332,9 μL di HCl al 37% in 100 mL di acqua distillata. Infine, si dissolvono 0,0624g di TPTZ in 20mL di acido cloridrico preparato precedentemente. Questo composto è fotosensibile dunque deve essere conservato in frigo e lontano dalla luce.
- Trolox: con questo reattivo si prepara una curva patrono con punti che vanno da 50 a 750 μM

Preparazione del reattivo FRAP:

Si prepara tale reattivo mescolando nel seguente ordine:

- 2,5 mL di tampone
- 2,5 mL di soluzione di TPTZ
- 2,5 mL di soluzione di FeCl_3

La miscela si pone in un bagno a 37°C per 30 min.

Procedura:

1. Si preparano 3 cuvette per campione più una cuvetta di bianco (stessa procedura utilizzata per preparare le altre cuvette però invece di utilizzare il campione si utilizza il reagente utilizzato per l'estrazione del campione, in questo caso etanolo).
2. Si prepara la curva patrone di Trolox.
3. Nelle cuvette dello spettrofotometro da 2,5 mL si mescolano nel seguente ordine:
 - 30 μ L di acqua distillata,
 - 30 μ L di campione estratto (tramite estrazione etanolica precedentemente descritta),
 - 900 μ L di FRAP.
4. Si agitano tutte le cuvette in un bagno di ultrasuoni per pochi secondi.
5. Si pongono le cuvette in un bagno a 37 °C per 30 min.
6. Si legge l'assorbanza allo spettrofotometro.

L'attività antiossidante è espressa come TROLOX equivalenti, ovvero mmoli di Trolox aventi attività antiossidanti in un 1 mg di estratto. Il grafico utilizzato per ricavare il valore dei Trolox (Figura 2.12), e dunque dell'attività antiossidante totale, a partire dal valore di assorbanza rilevato dallo spettrofotometro è riportato in seguito, con l'equazione della retta.

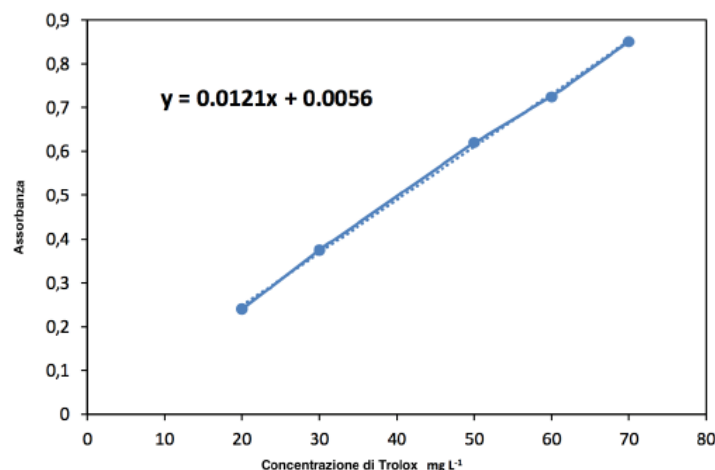


Figura 2.12: retta di taratura per misurare la capacità antiossidante totale.

2.4 PROPRIETÀ FUNZIONALI

La fibra, contenuta nella buccia d'arancia e in moltissimi altri vegetali, è un fattore di importanza rilevante per la salute umana. L'agenzia europea di sicurezza alimentare (EFSA) considera necessaria un'ingestione giornaliera di circa 25 grammi di fibra per lo svolgimento delle normali funzioni dell'intestino crasso negli adulti (EFSA, 2010). I maggiori benefici dati da una regolare assunzione di fibra alimentare sono:

- La salute gastrointestinale: se il contenuto di fibra ingerito è elevato l'intestino crasso si contrae più facilmente e ciò fa in modo che si abbia una defecazione più rapida che contrasta la stitichezza.

- La prevenzione del cancro coloretale: si pensa che la facilitazione nella defecazione e dunque la riduzione del tempo di permanenza delle feci nell'intestino crasso fungano da prevenzione a tale malattia.
- La riduzione delle malattie cardiache: si pensa che questo beneficio sia dato principalmente dal fatto che la fibra riduca i livelli di colesterolo nel sangue, assorba l'acido biliare e ritardi l'assorbimento di grassi e carboidrati (Vila, 2015).

È possibile affermare che la fibra proveniente da agrumi, in questo caso dalla buccia di arancia, è di qualità superiore rispetto a quella proveniente dai cereali: ciò è dovuto al suo miglior rapporto tra fibra alimentare solubile e insolubile e, anche, grazie alla sua maggiore capacità di trattenere acqua e olio (Larrauri, 1999; McCready, 1977). Per valutare quanto detto, nel presente lavoro di Tesi si sono svolte analisi per valutare la capacità di: rigonfiamento della fibra, assorbimento dei grassi e ritenzione di acqua.

2.4.1 Estrazione della fibra

La procedura per l'estrazione della fibra dal campione utilizzata in laboratorio è la determinazione del residuo insolubile in alcool (AIR) descritta da Fermentia et al. (1998), con modifiche. Si inizia la procedura con la rottura dei campioni mediante l'utilizzo di un minipimer da cucina, successivamente si effettuano i seguenti passaggi:

1. Si pongono 1.5 g di campione secco in 15 ml di etanolo all'85%.
2. Si tritura il campione con un ultraturrax per un minuto per omogeneizzare.
3. Si travasa la pasta in una beuta e la si ricopre con 100 mL di etanolo all'85%. Si omogeneizza tramite un ultraturrax. Si fa bollire per 5 minuti (in modo da inattivare gli enzimi). Si prosegue con una seguente omogeneizzazione tramite ultraturrax per 2-3 min. Si fa bollire per 1 minuto e si filtra con un filtro di vetro.
4. Si travasa la pasta in una beuta e la si ricopre con 100 mL di etanolo all'85%. Segue una omogeneizzazione con un ultraturrax. Si lascia bollire il tutto per 1 min e si filtra con un filtro di vetro.
5. Si travasa la pasta in una beuta e la si ricopre con 100 mL di etanolo assoluto. Si omogeneizza tramite un ultraturrax. Si lascia bollire per 1 min e si filtra con un filtro di vetro.
6. Si lava la pasta con acetone 2 o 3 volte con un volume paritario a quello dell'imbuto Buchner.
7. Si lascia seccare la pasta in una campana di vetro per 24 h. Infine si pesa per calcolare il rendimento.

Il contenuto di fibra all'interno del campione è stato espresso in riferimento alla massa iniziale di buccia di arancia essiccata. La tecnica del residuo insolubile in alcool (AIR) è utilizzata anche per la quantificazione della fibra.

2.4.2 Rigonfiamento della fibra (SW)

La capacità di rigonfiamento della fibra alimentare (SW) è una proprietà funzionale misurata, nel presente lavoro di Tesi, seguendo la procedura descritta da Fermentia et al. (1997).

Procedimento:

1. Si pesano 200 mg di fibra all'interno di una provetta graduata da 10 mL.
2. Si riempie la provetta con acqua distillata.
3. Si lascia a riposo il tutto per 24 h a temperatura ambiente in modo da conseguire l'equilibrio della sospensione. Successivamente si pesa.

Infine, si stima il volume di fibra rigonfiata, utilizzando un tubo graduato con un volume noto, misurando il rigonfiamento della fibra in eccesso di solvente, esprimendo la misura in ml/g di fibra.

2.4.3 Capacità di assorbimento dei grassi (FAC)

La capacità di assorbimento dei grassi (FAC) da parte della fibra alimentare è una proprietà funzionale misurata, nel presente lavoro di Tesi, seguendo la procedura descritta da Fermentia et al. (1997).

Procedimento:

1. Si pesano 200 mg di fibra in un vaso da precipitato di 100 mL.
2. Si aggiungono 10 mL di olio vegetale.
3. Si pesano la fibra e l'olio in un tubo adatto alla centrifuga.
4. Si lascia riposare il tutto per 24 h a temperatura ambiente.
5. Si centrifuga la miscela a 6000 rpm per 15 min.
6. La miscela si fa decantare in modo da separare le due fasi utilizzando molta attenzione.
7. Si pesa il tutto in un vetro da orologio. Viene posizionata la parte solida nel suddetto vetro di orologio e successivamente si procede con la pesatura.

Infine, si determina la quantità di olio trattenuta dalla fibra, esprimendola in g di olio/ g di fibra.

2.4.4 Capacità di ritenzione dell'acqua (WRC)

La capacità di ritenzione dell'acqua (WRC) da parte della fibra alimentare è una proprietà funzionale misurata, nel presente lavoro di Tesi, seguendo la procedura descritta da Fermentia et al. (1997).

Procedimento:

1. Si pesano 200 mg di fibra in un vaso da precipitato da 100 mL.
2. Si sommano alla precedente pesatura 10 mL di acqua distillata.
3. Si pesa la fibra e l'acqua in un tubo adatto alla centrifuga.
4. Il tutto si lascia a riposo per 24 h a temperatura ambiente.
5. La soluzione ottenuta viene centrifugata a 6000 rpm per 15 min.
6. Dopo la centrifugazione si lascia decantare la soluzione separando le due fasi con molta attenzione. Se lasciando decantare, molta fibra rimane in sospensione, è necessario centrifugare una seconda volta a 7000 rpm per 10 min in modo da separare bene le due fasi.
7. Si esegue la pesatura in un vetro da orologio. La parte solida ottenuta si posiziona nel suddetto vetro di orologio e si procede alla pesatura.

Infine, si determina la quantità di acqua trattenuta nella fibra alimentare, esprimendo il risultato in g di acqua/ g di fibra.

2.5 Analisi del colore

Il colore del campione di buccia di arancia essiccato è misurato mediante uno Spettrocolorimetro (Konica Minolta CM-2600d) (Figura 2.13). Quando si inizia ad utilizzare lo strumento è necessario effettuare alcune calibrazioni: la prima è la calibrazione zero, che serve a valutare il corretto funzionamento dello strumento, successivamente è possibile effettuare la calibrazione del bianco, necessaria per effettuare le misure. Le calibrazioni vanno effettuate alla stessa temperatura alla quale verranno effettuate le misure, altrimenti le misurazioni effettuate potrebbero risultare non corrette. Infine, si configura un colore di riferimento, così da poter valutare la variazione di colore nel campione essiccato.



Figura 2.13: Spettrocolorimetro (Konica Minolta CM-2600d).

I risultati, espressi dallo strumento di misura sono visualizzati sul monitor dello Spettrocolorimetro utilizzando le coordinate $CIE\text{Lab}^*$, dove L^* rappresenta la luminosità (0=nero; 100=bianco), a^* rappresenta il rosso (con $a^* > 0$) o il verde (con $a^* < 0$) e b^* il blu (con $b^* > 0$) o il giallo (con $b^* < 0$). I cambiamenti di luminosità di ogni parametro di colore sono calcolati per mezzo della seguente formula:

$$\Delta L = L - L_0$$

La differenza cromatica (ΔE) è stata determinata utilizzando la seguente formula:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

Il pedice '0' in entrambe le equazioni si riferisce al prodotto essiccato, così da poter effettuare la comparazione con il prodotto fresco, per ogni campione di buccia di arancia.

CAPITOLO III

RISULTATI

3.1 Risultati sperimentali

3.1.1 Tempo di essiccamento

Nel seguente lavoro di Tesi la sperimentazione è stata effettuata utilizzando tre differenti macchinari con diverse condizioni operative:

- Liofilizzatore ad albero: si mantiene fisso il valore di temperatura a -10°C , di velocità dell'aria a 2 m s^{-1} e si varia la potenza ultrasonica (rispettivamente 0 e 50 W).
- Liofilizzatore a piatto: si mantiene fisso il valore di temperatura a -18°C , di velocità dell'aria a 2 m s^{-1} e si varia la potenza ultrasonica (rispettivamente 0 e 200W).
- Essiccatore ad aria calda: si mantiene fisso il valore di temperatura a 50°C , di velocità dell'aria a 1 m s^{-1} . Si eseguono le prove senza pretrattamento e con tre differenti tipologie di pretrattamenti (già descritti in precedenza); per cadauno trattamento si varia la potenza ultrasonica (rispettivamente 0 e 50 W).

Tutti gli esperimenti sono interrotti quando il campione essiccato raggiunge un contenuto di umidità pari a $0,40 \pm 0,01\text{ kg di acqua / kg di sostanza secca}$. È noto che all'aumentare della temperatura aumenta la velocità di essiccamento. Infatti, è provato sperimentalmente che, i tempi maggiori per ottenere il campione essiccato sono dati dal liofilizzatore a piatto che ha una temperatura di -18°C mentre quelli minori sono ottenuti per mezzo dell'essiccatore ad aria calda che lavora a 50°C (i valori numerici dei tempi, espressi in ore, di cadauna prova effettuata sono posti in Tabella 3.1). L'effetto della velocità dell'aria, se mantenuta al di sotto di un certo valore limite ($3\text{-}4\text{ m s}^{-1}$), è trascurabile, sia in presenza che in assenza di ultrasuoni e pretrattamenti; ciò si può affermare per cadauno macchinario.

La Tabella 3.1, riportante i tempi di essiccamento ottenuti dalla sperimentazione, mette in luce che i tempi minori sono stati raggiunti utilizzando l'essiccatore ad aria calda e il pretrattamento di 8 campi elettrici pulsati. Per assicurarci della veridicità dei dati ottenuti dalle prove sperimentali queste vengono ripetute più volte: si nota che a cadauna ripetizione appartengono tempi di essiccamento differenti, questo è sicuramente dovuto all'eterogeneità del campione trattato e alla differenza di massa tra i vari test. La massa oscilla sui 130 g per le prove condotte mediante l'utilizzo dei due liofilizzatori e sugli 80 g per le prove condotte con l'essiccatore ad aria calda. Visto che i tempi ottenuti sono differenti per cadauna prova si è misurata la deviazione standard (mostrata in Tabella 3.1). Per ogni condizione operativa sono state effettuate almeno tre prove sperimentali, tranne che con il liofilizzatore a piatto per via di un guasto al macchinario durante la sperimentazione. In tale caso sono state effettuate solamente due ripetizioni con ultrasuoni a 200 W e una senza.

Tabella 3.1: Tempo di essiccamento sperimentale e deviazione standard relativa per ogni tipologia di macchinario utilizzato.

Tipologia essiccatore	Pretrattamento	Potenza US, W	Identificativo prova	Tempo, h	σ^*
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	1	94,13	13,98%
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	2	121,09	
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	3	113,99	
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	1	43,09	6,19%
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	2	41,27	
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	3	52,78	
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	0	1	134,28	/
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	200	1	58,09	7,77%
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	200	2	69,08	
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	1	4,17	0,19%
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	2	4,50	
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	3	4,17	
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	1	3	0,21%
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	2	3,42	
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	3	3,16	
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	1	4,42	0,24%
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	2	4,50	
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	3	4,00	
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	4	4,51	
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	1	2,75	0,29%
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	2	2,50	
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	3	2,16	

Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	1	6,00	0,44%
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	2	5,84	
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	3	6,17	
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	4	5,17	
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	1	4,17	0,08%
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	2	4,00	
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	3	4,01	
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	4	4,02	
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	1	5,33	1,44%
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	2	2,50	
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	3	4,41	
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	1	3,50	0,44%
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	2	2,83	
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	3	2,67	
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	1	5,17	0,25%
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	2	5,00	
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	3	4,67	
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	1	3,33	0,17%
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	2	3,17	
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	3	3,50	

Il contenuto iniziale di umidità della buccia di arancia è di $2,68 \pm 0,09$ kg di acqua/ kg di peso del campione. Le condizioni di essiccazione e l'applicazione dei vari pretrattamenti hanno influenzato i tempi di essiccazione (come mostrato in Tabella 3.1).

In Figura 3.1 vengono comparati i campioni essiccati per mezzo dell'essiccatore ad aria calda senza l'applicazione di pretrattamento con quelli con congelazione rapida e lenta in presenza e

in assenza di ultrasuoni. Gli esperimenti senza alcun pretrattamento e senza l'applicazione di ultrasuoni hanno mostrato tempi di processo minori rispetto ai campioni alla quale si è applicato il pretrattamento di congelazione rapida e lenta. In particolare, i tempi di essiccazione senza pretrattamento sono del 3% minori rispetto ai tempi di essiccazione con il congelamento lento e il 40% minori rispetto a quelli con congelamento rapido.

Con l'applicazione degli ultrasuoni si è notata una diminuzione dei tempi di essiccazione per tutti i campioni analizzati in Figura 3.1, in particolare rispetto alle prove con la presenza degli ultrasuoni si ha un 21% in meno dei tempi di essiccazione per il campione senza pretrattamento, il 45% di tempo in meno per il campione con congelazione lenta e il 52% in meno per il campione con congelamento rapido. Questo avviene, sicuramente, per via dell'effetto "spugna", dovuto alle successive compressioni ed espansione che si verificano nei campioni di buccia di arancia dopo l'applicazione di ultrasuoni.

Il congelamento, come pretrattamento nella buccia di arancia, non è una buona opzione per aumentare la velocità di asciugatura per via dell'effetto della congelazione stessa che ritarda, ovviamente, l'essiccazione e che lo si è proposto soltanto per vedere se grazie a tale pretrattamento le proprietà nutrizionali venivano meglio conservate, problema che si analizzerà in seguito nel presente lavoro di Tesi.

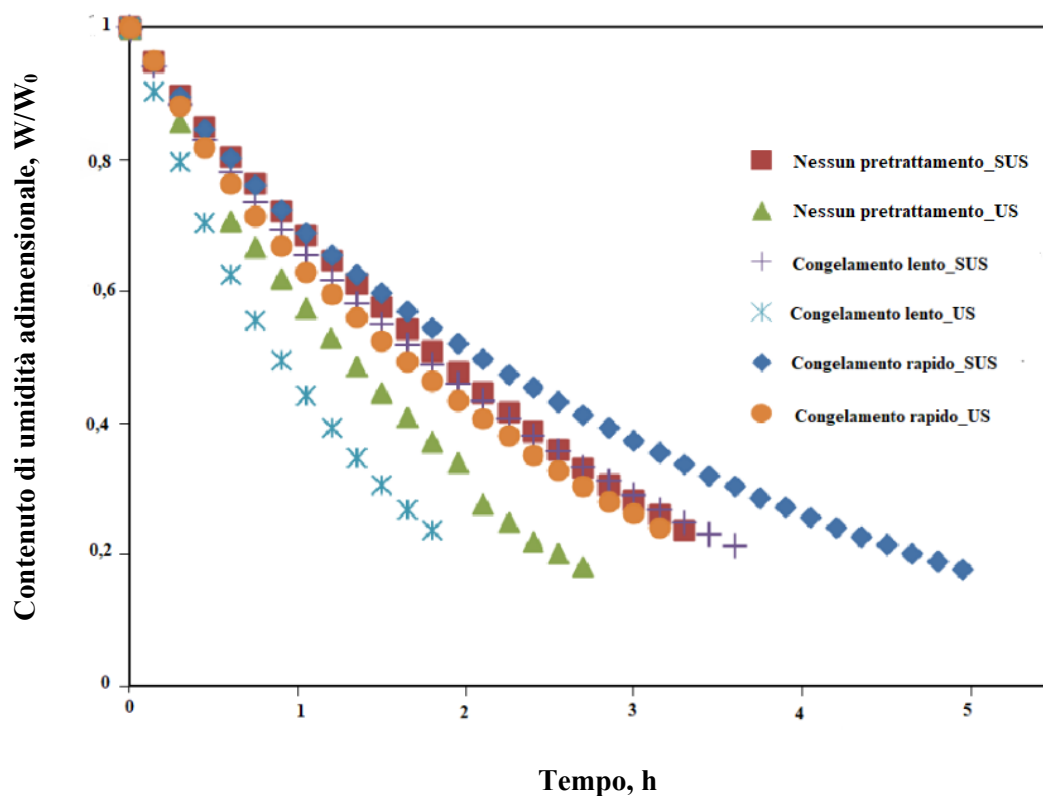


Figura 3.1: Andamento nel tempo del contenuto di umidità nei campioni, con e senza la presenza di congelamento lento e rapido, in presenza di ultrasuoni (US) e senza ultrasuoni (SUS).

In Figura 3.2 vengono comparate le curve di essiccamento dei campioni essiccati per mezzo dell'essiccatore ad aria calda senza l'applicazione di pretrattamento con quelli con l'applicazione di campi elettrici pulsati, in presenza e in assenza di ultrasuoni. Si può notare che i tempi di essiccamento con l'applicazione di 24 campi elettrici pulsati sono maggiori rispetto a quelli con 8 campi elettrici pulsati. Questo, sembra discordare con la teoria che afferma che la forza elettrocompressiva applicata sulla membrana, per via di un campo elettrico pulsato ad alta intensità, genera una rottura dielettrica locale della membrana inducendo la formazione di pori, che si comportano come canali conduttivi (Schoenbach et al., 1997), cosa che facilita il trasporto di materia e dunque abbassa i tempi di essiccamento. Infatti, più è elevato il potenziale elettrico o la quantità di pulsati applicati e maggiore sarà la deformazione viscoelastica della membrana che mette in comunicazione la parte intra ed extra cellulare.

Bisogna, però, considerare che un drastico incremento di permeabilità ristabilisce l'equilibrio tra la differenza di potenziale elettrochimico ed elettrico del plasma cellulare e del mezzo extracellulare creatosi in precedenza per via dell'applicazione del campo elettrico pulsato ad alta intensità, approdando dunque ad un equilibrio di Donnan (Glaser et al. 1998).

L'equilibrio di Donnan è noto come un equilibrio passivo a cui arriva un gradiente di specie ioniche separate da una membrana. Tale equilibrio non consente la diffusione tra l'esterno e l'interno della membrana cellulare. Dunque, se si palesa l'equilibrio di Donnan, le specie seppur cariche, non hanno l'opportunità di attraversare la membrana e dunque si arresta il trasporto di materia.

Si pensa, dunque, che l'equilibrio di Donnan sia la causa dei minori tempi di essiccazione del campione di buccia di arancia ottenuti con l'applicazione di 8 campi elettrici pulsati ad alta intensità rispetto a quelli ottenuti con l'applicazione di 24 campi elettrici pulsati ad alta intensità.

Si nota, inoltre, che rispetto alle prove senza la presenza di ultrasuoni si ha un 35% in meno dei tempi di essiccazione per il campione senza pretrattamento, il 45% di tempo in meno per il campione con l'applicazione di 8 campi elettrici pulsati e il 29% in meno per il campione con l'applicazione di 24 campi elettrici pulsati.

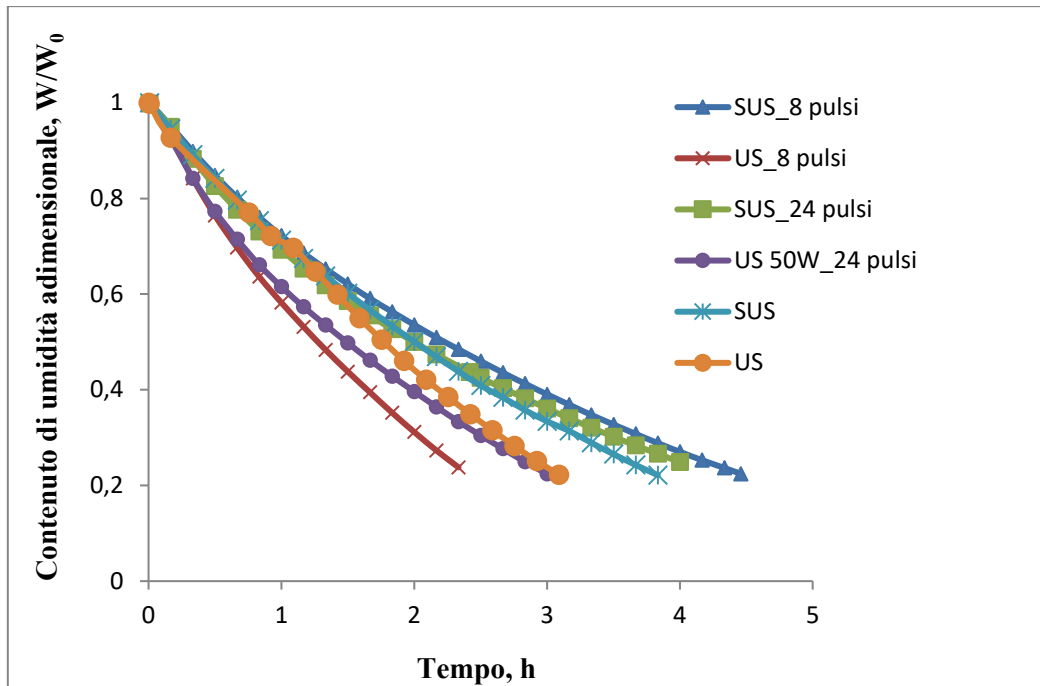


Figura 3.2: Andamento nel tempo del contenuto di umidità nei campioni, con l'applicazione di differenti quantità di campi elettrici pulsati.

In Figura 3.3 vengono comparati i campioni senza e con l'applicazione di ultrasuoni durante il processo di liofilizzazione a bassa temperatura con l'utilizzo di due differenti tipologie di liofilizzatori.

Nel liofilizzatore ad albero grazie all'applicazione di ultrasuoni si nota un 58% di tempo di asciugatura in meno.

Nel liofilizzatore a piatto la riduzione del tempo di asciugatura grazie all'applicazione di ultrasuoni è pari al 53%.

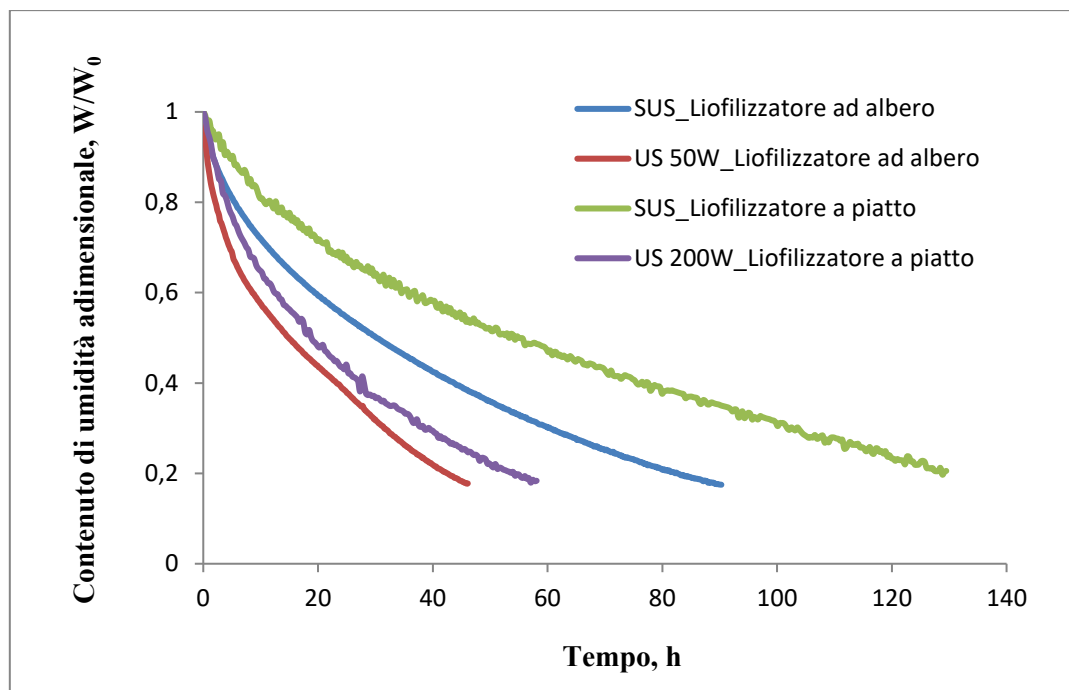


Figura 3.3: Andamento nel tempo del contenuto di umidità nei campioni, con (US) e senza (SUS) l'applicazione di ultrasuoni nelle due differenti tipologie di liofilizzatore.

L'uso di ultrasuoni per tutti i macchinari utilizzati e per tutte le differenti tipologie di pretrattamento adoperate risulta quindi sempre una buona alternativa per ridurre il tempo di processo nell'essiccamento della buccia di arancia.

3.1.2 PROPRIETÀ NUTRIZIONALI

Per capire come nelle prove di liofilizzazione la potenza ultrasonica incida sulle proprietà nutrizionali del prodotto, e come nelle prove con l'essiccatore ad alta temperatura i vari pretrattamenti combinati con la potenza ultrasonica incidano sulle proprietà nutrizionali del prodotto, è stato necessario calcolare la quantità di acido L-ascorbico, composti fenolici e la capacità antiossidante del prodotto fresco e del prodotto finale liofilizzato o essiccato. Si è calcolata, dunque, la percentuale di degradazione, che risulta essere la differenza tra il quantitativo di proprietà nel prodotto fresco, considerate come le massime possibili, e il quantitativo nel prodotto essiccato.

I valori di vitamina C, composti fenolici e capacità antiossidante ottenuti per il prodotto fresco sono riportati di seguito:

- Vitamina C: $25,4 \pm 0,9 \text{ mg}_{AA} 100\text{g}_{sd}^{-1}$;
- Composti fenolici: $30,4 \pm 1,2 \text{ mg}_{AG} 100\text{g}_{sd}^{-1}$;
- FRAP: $739,9 \pm 11 \text{ mg}_{Trolox} 100\text{g}_{sd}^{-1}$

In Tabella 3.2 sono riportati, per ogni prova effettuata, rispettivamente i valori ottenuti di vitamina C, di capacità antiossidante totale e di fenoli; mentre in Tabella 3.3 è riportata la percentuale di degradazione di cadauna proprietà per ogni prova effettuata.

Tabella 3.2: Quantità di: vitamina C, espressa in milligrammi di acido ascorbico per 100 g di prodotto secco, composti fenolici, espressa in milligrammi di acido gallico per 100 g di prodotto secco, potere antiossidante totale, espressa in milligrammi di Trolox per 100 g di prodotto secco.

Tipologia essiccatore	Pretrattamento	Potenza US, W	Identificativo prova	Vitamina C	FRAP	Fenoli
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	1	17,88	331,92	13,67
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	2	14,275	376,49	16,22
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	3	16,519	365,644	17,05
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	1	8,51	292,503	13,22
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	2	9,48	306,54	15,07
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	3	9,61	318,36	13,96
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	0	1	21,64	300,33	19,31
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	200	1	18,62	294,89	18,24
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	200	2	19,71	274,51	16,65
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	1	13,22	332,19	7,32
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	2	12,25	327,463	8,70
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	3	12,52	336,96	9,17
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	1	13,48	287,53	11,288
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	2	12,01	235,95	10,98
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	3	11,81	220,57	10,65
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	1	21,79	233,25	14,50
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	2	21,43	210,37	12,276
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	3	23,04	228,18	12,99
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	1	13,37	288,39	12,80

Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	2	15,35	240,712	13,02
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	3	18,13	277,37	15,304
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	1	15,67	210,27	10,26
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	2	19,30	280,72	11,18
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	3	18,42	260,97	10,98
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	1	18,55	280,68	13,59
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	2	14,82	242,22	12,36
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	3	10,88	276,86	16,53
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	4	11,55	218,98	10,60
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	1	13,13	332,82	14,99
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	2	11,807	349,95	12,985
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	3	16,87	319,62	11,92
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	1	12,87	305,25	15,04
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	2	13,94	285,59	13,32
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	3	14,56	225,81	9,13
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	1	1,27	171,8	11,01
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	2	1,26	231,96	13,82
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	3	0,89	248,33	12,05
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	1	0,67	180,15	9,62

Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	2	1,37	196,03	13,16
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	3	1,243	187,88	10,76

Si nota che in tutte le prove effettuate si ha una degradazione di proprietà rispetto al prodotto fresco e che, generalmente, la degradazione dipende dai seguenti parametri: tempo di processo e temperatura. Questi due parametri influiscono sulle proprietà nutrizionali nel seguente modo: un tempo maggiore di essiccamento corrisponde ad una maggiore esposizione all'ossigeno presente nell'aria, che ha la possibilità di reagire con i composti che denotano le proprietà nutrizionali degradando così il prodotto; le alte temperature inoltre aumentano la velocità di reazione, facendo avvenire le reazioni di degradazione più rapidamente, ma, parallelamente a questo effetto, abbiamo che le alte temperature possono dare luogo a reazioni di Maillard che spesso danno un valore aggiunto al prodotto, come lo svilupparsi al suo interno di melanoidi.

Tabella 3.3: Percentuali di degradazione delle proprietà nutrizionali analizzate rispetto al prodotto fresco, rispettivamente per la vitamina C, la capacità antiossidante totale e i composti fenolici.

Tipologia essiccatore	Pretrattamento	Potenza US, W	Identificativo prova	Vitamina C, %	FRAP, %	Fenoli, %
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	1	29,61	55,14	55,09
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	2	43,79	49,12	46,71
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	3	34,96	50,58	43,99
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	1	66,49	60,47	56,57
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	2	62,68	58,57	50,49
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	3	62,16	56,97	54,14
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	0	1	14,80	59,41	36,56
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	200	1	26,69	60,14	40,08
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	200	2	22,40	62,89	45,30
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	1	47,95	55,10	75,95
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	2	51,77	55,74	71,42
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	3	50,71	54,46	69,87

Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	1	46,93	61,14	62,92
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	2	52,72	68,11	63,93
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	3	53,50	70,19	65,01
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	1	14,21	68,47	52,36
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	2	15,63	71,57	59,67
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	3	9,29	69,16	57,32
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	1	47,36	61,02	57,95
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	2	39,57	67,47	57,22
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	3	28,62	62,51	49,72
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	1	38,31	71,58	66,29
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	2	24,02	62,06	63,27
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	3	27,48	64,73	63,93
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	1	26,97	62,06	55,35
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	2	41,65	67,26	59,39
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	3	57,16	62,58	45,69
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	4	54,52	70,40	65,18
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	1	48,31	55,02	50,75
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	2	53,51	52,70	57,34
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	3	33,58	56,80	60,84
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	1	49,33	58,74	50,59
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	2	45,12	61,40	56,24

Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	3	42,68	69,48	70,00
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	1	95,00	76,78	63,83
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	2	95,04	68,65	54,59
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	3	96,49	66,44	60,41
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	1	97,36	75,65	68,39
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	2	94,61	73,51	56,77
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	3	95,11	74,61	64,65

In Figura 3.4 e in Figura 3.5 è semplice notare che con l'aumentare della potenza ultrasonica aumentano le percentuali di degradazione di tutte le proprietà nutrizionali in tutte le prove effettuate; questo avviene poiché gli ultrasuoni introducendo uno stress meccanico nel prodotto possono causare delle interruzioni nella struttura cellulare ed innalzare la temperatura interna del prodotto, cosa che incentiva la degradazione delle molecole di interesse.

Si nota, inoltre, in Figura 3.4, che comparando i processi di liofilizzazione ad albero e a piatto si ha una degradazione molto minore nel liofilizzatore a piatto. Questo ci porta a pensare che malgrado i tempi di processo più elevati nel liofilizzatore a piatto, la temperatura, nettamente inferiore (-18°C per il liofilizzatore a piatto e -10°C per quello ad albero) rispetto a quello ad albero garantisce una minore degradazione delle proprietà nutrizionali e, dunque, si può affermare che la temperatura è il parametro più rilevante nella conservazione di tali proprietà. Le basse temperature, infatti, così come le alte, bloccano l'attività enzimatica, riducendo la degradazione delle proprietà nutrizionali.

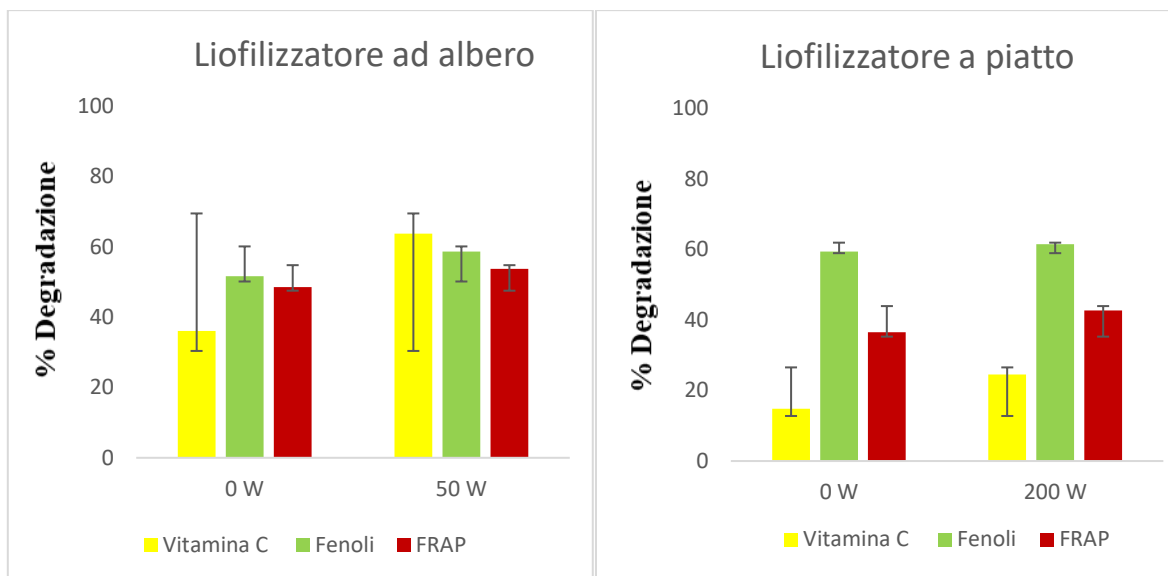


Figura 3.4: Percentuali di degradazione delle proprietà nutrizionali in presenza e in assenza di ultrasuoni, per il liofilizzatore ad albero e per quello a piatto.

Per quanto riguarda i differenti pretrattamenti adoperati sul campione prima di effettuare l'essiccazione ad alta temperatura, si nota, in Figura 3.5, che le degradazioni minori delle proprietà nutrizionali le si ottengono con il congelamento lento a monte del processo. Le basse temperature a monte del processo nei pretrattamenti di congelazione lenta e rapida rallentano le reazioni degradative garantendo migliori proprietà nutrizionali, di contro, i tempi di processo risultano nettamente più elevati, come detto precedentemente.

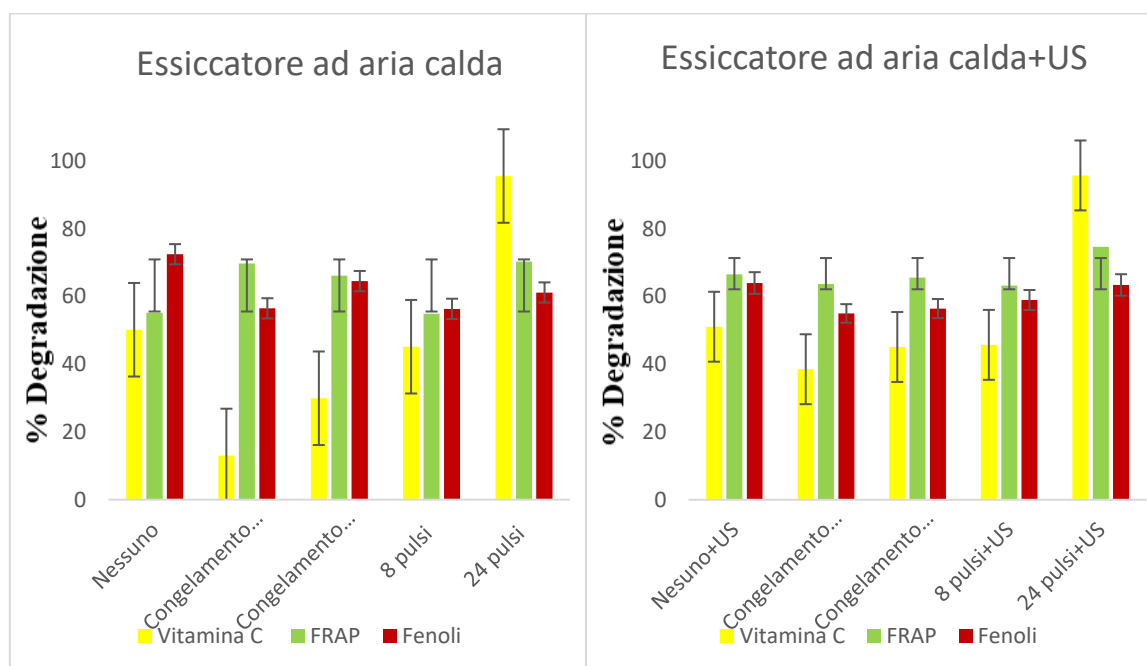


Figura 3.5: Percentuali di degradazione delle proprietà nutrizionali nei vari pretrattamenti, in presenza (figura a destra) e in assenza (figura a sinistra) di ultrasuoni.

3.1.3 PROPRIETÀ FUNZIONALI

Per poter valutare le possibili modificazioni strutturali che influenzano i campioni di buccia di arancia in seguito ai processi di liofilizzazione e di essiccamento, in presenza e in assenza di ultrasuoni e pretrattamenti, vengono stimate le proprietà funzionali. Tali proprietà sono individuate come la capacità di rigonfiamento della fibra (SW), la capacità di assorbimento dei grassi (FAC) e la capacità ritenzione dell'acqua (WRC). Per valutare tali proprietà è prima necessario estrarre e quantificare la fibra tramite il residuo insolubile in alcool (AIR). I dati ottenuti per tutte le prove effettuate sono riportati in Tabella 3.4.

Tabella 3.4: Residuo insolubile in alcool (AIR), espresso in g di materia essicata/g di campione, capacità di rigonfiamento della fibra (SW), espressa in mL di solvente/g di materia essicata, capacità di assorbimento dei grassi (FAC), espressa in g di olio/g di materia essicata, capacità di ritenzione dell'acqua (WRC), espressa in g di acqua/g di materia essicata, per tutte le prove effettuate nei differenti macchinari in presenza e in assenza di ultrasuoni e pretrattamenti.

Tipologia essiccatore	Pretrattamento	Potenza US, W	Identificativo prova	AIR	SW	FAC	WRC
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	1	0,46	5,54	8,55	22,26
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	2	0,50	9,39	6,44	14,88
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	0	3	0,51	16,60	6,52	18,18
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	1	0,46	16,44	8,31	15,57
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	2	0,45	18,09	7,87	16,15
Liofilizzatore ad albero	Nessuno	50	3	0,52	15,12	7,72	15,45
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	0	1	0,68	13,72	9,62	22,58
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	200	1	0,63	14,7	8,55	16,45
Liofilizzatore a piatto	Nessuno	200	2	0,65	15,03	9,68	16,79
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	1	0,51	17,15	9,94	20,55
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	2	0,55	20,05	8,80	18,93
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	0	3	0,47	13,62	6,73	18,23
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	1	0,52	18,13	9,29	16,76
Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	2	0,58	16,21	9,26	21,58

Essiccatore ad aria calda	Nessuno	50	3	0,52	17,71	9,77	19,22
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	1	0,49	12,61	7,84	13,91
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	2	0,46	11,50	5,97	13,71
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	0	3	0,48	17,39	5,54	12,83
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	1	0,49	14,16	7,55	14,95
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	2	0,47	17,69	6,86	15,74
Essiccatore ad aria calda	Congelamento lento	50	3	0,49	15,02	5,96	12,68
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	1	0,48	17,56	6,69	14,62
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	2	0,46	17,52	5,62	15,41
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	0	3	0,52	17,71	5,63	14,55
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	1	0,48	22,97	8,78	17,70
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	2	0,46	19,84	7,17	17,56
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	3	0,48	22,97	8,78	17,70
Essiccatore ad aria calda	Congelamento rapido	50	4	0,41	20,94	8,19	20,32
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	1	0,48	19,83	8,96	19,24
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	2	0,53	18,39	8,35	19,67
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	0	3	0,47	16,45	6,73	18,23
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	1	0,44	23,49	8,80	21,01
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	2	0,47	19,58	9,06	18,45
Essiccatore ad aria calda	8 campi elettrici pulsati	50	3	0,45	21,36	11,02	19,38
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	1	0,52	21,49	8,91	15,21

Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	2	0,47	24,07	9,43	14,69
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	0	3	0,46	20,63	7,42	19,63
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	1	0,52	17,65	10,06	15,76
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	2	0,51	18,61	10,04	16,06
Essiccatore ad aria calda	24 campi elettrici pulsati	50	3	0,49	20,69	10,46	15,56

L'applicazione di ultrasuoni di potenza, in tutti i macchinari utilizzati, accelera notevolmente il processo; bisogna, dunque, valutare quanto grande sia l'influenza di questa tecnologia sulle proprietà della fibra e dunque sulla sua qualità del prodotto finale.

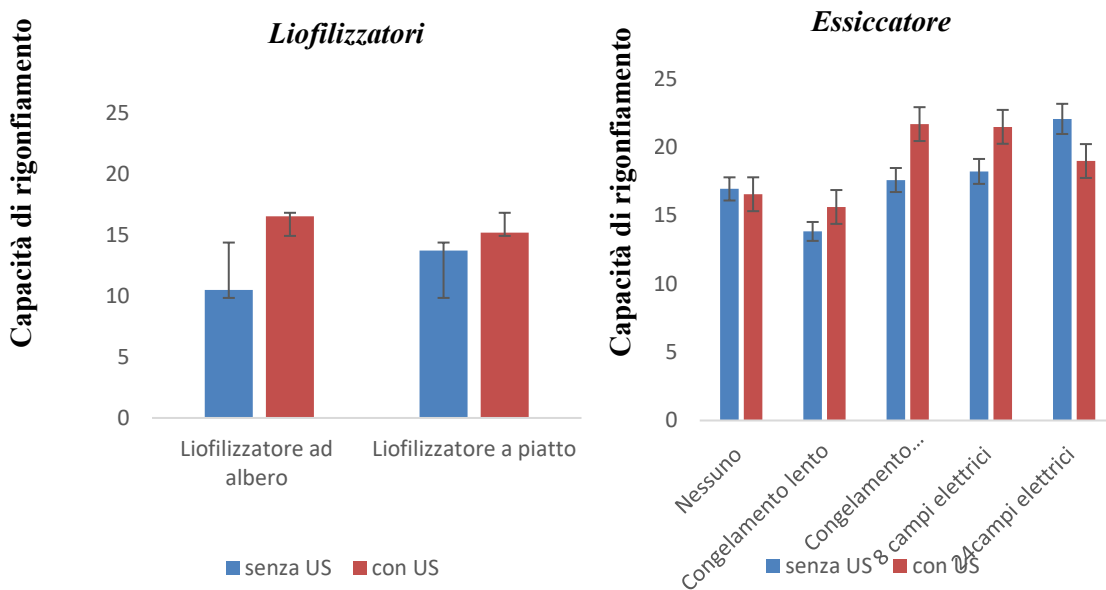


Figura 3.6: Confronto tra la capacità di rigonfiamento (SW) in presenza di ultrasuoni (US), e in assenza, per tutte le prove effettuate.

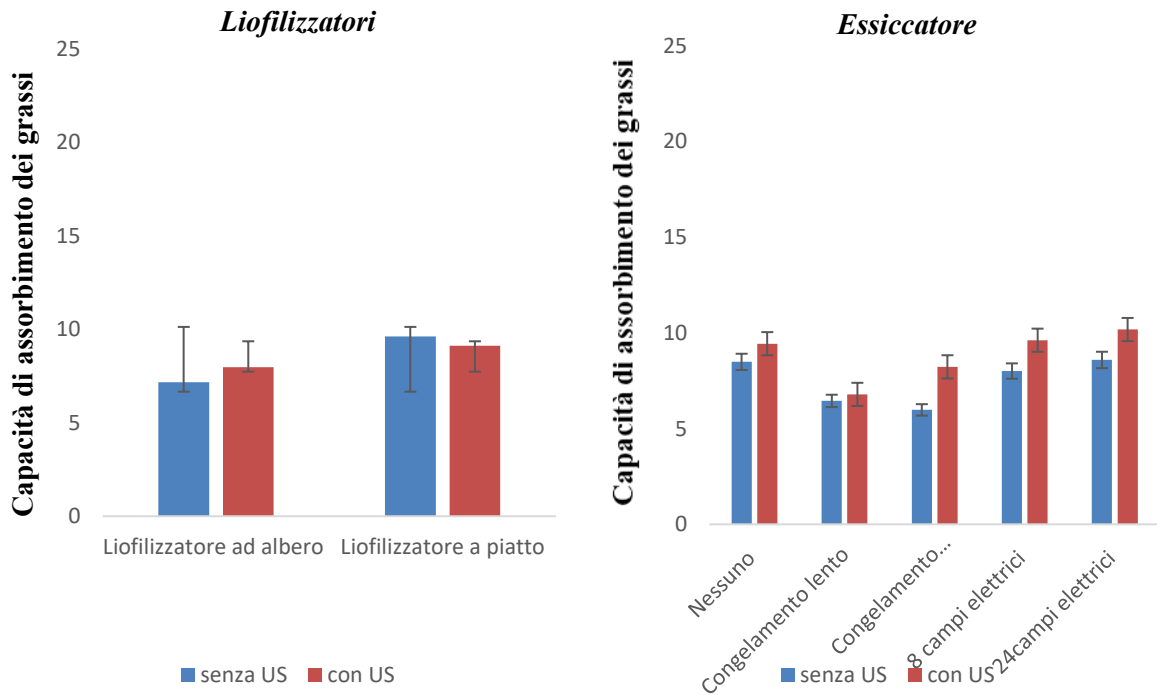


Figura 3.7: Confronto tra la capacità di assorbimento dei grassi (FAC) in presenza di ultrasuoni (US), e in assenza, per tutte le prove effettuate.

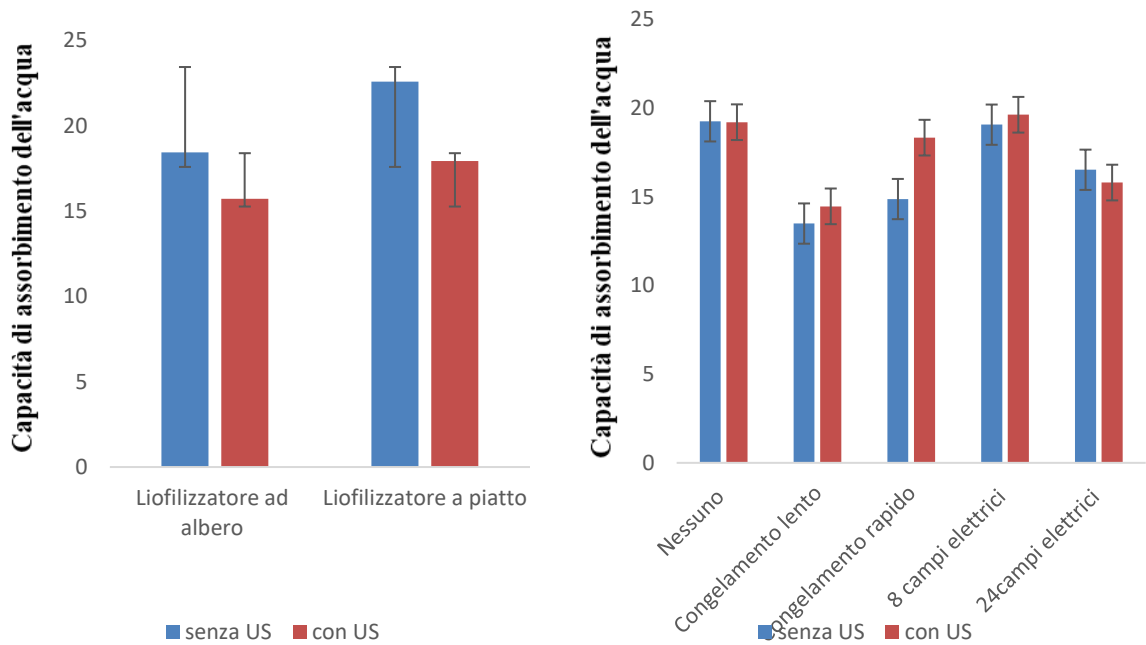


Figura 3.8: Confronto tra la capacità di assorbimento dell'acqua (WRC) in presenza di ultrasuoni (US), e in assenza, per tutte le prove effettuate.

Dalle Figure 3.6, 3.7 e 3.8 è possibile notare che i valori di capacità di rigonfiamento (SW), capacità di assorbimento dei grassi (FAC) e capacità di ritenzione dell'acqua (WRC), in presenza ed in assenza di ultrasuoni si discostano di pochissimo tra loro e, addirittura, in alcuni casi aumentano in presenza di ultrasuoni. Si è attribuito questo andamento allo stress meccanico introdotto dagli ultrasuoni nella buccia d'arancia: infatti, la parete cellulare, rompendosi, è possibile che riesca ad assorbire maggiori quantitativi di soluzione.

È dunque evidente che la presenza di ultrasuoni non influisce in modo notevole sulla qualità della fibra, ma influisce nettamente sulla cinetica di processo che viene notevolmente incrementata.

3.1.4 ANALISI DI COLORE

Il colore è un parametro che denota la qualità di una frutta o verdura disidratata. Indubbiamente, è possibile che il colore influenzi le proprietà organolettiche dei campioni essiccati di buccia di arancia e questo potrebbe limitare le sue potenziali applicazioni (Fermentia et al., 2003). Spesso il colore denota se l'alimento ha subito reazioni enzimatiche o no, come ad esempio la reazione di Maillard.

In generale, in questo studio si vuole determinare la variazione di colore che apportano gli ultrasuoni nel processo di liofilizzazione, sia nel macchinario ad albero che a piatto, e l'influenza dei pretrattamenti con e senza ultrasuoni sull'essiccazione ad alta temperatura.

In Tabella 3.5 sono riportati i parametri CIELab* per il liofilizzatore ad albero con l'utilizzo di ultrasuoni. Come riferimento si sono utilizzati i campioni liofilizzati nello stesso macchinario in assenza di ultrasuoni.

Tabella 3.5: parametri CIELab* della buccia di arancia nel liofilizzatore ad albero.

Parte della buccia	Pretrattamento	Potenza US, W	Identificativo prova	<i>L</i>	<i>a</i> *	<i>b</i> *	ΔL	ΔE
Flavedo	Nessuno	50	1	54,8	21,5	22,1	-6,1	10,8
Flavedo	Nessuno	50	2	56,1	21,9	21,5	-4,8	10,5
Flavedo	Nessuno	50	3	54,3	21,1	20,2	-6,6	12,7
Albedo	Nessuno	50	1	88,8	0,5	20,3	-0,1	2,7
Albedo	Nessuno	50	2	88,5	0,6	20,4	-0,4	2,8
Albedo	Nessuno	50	3	88,1	0,7	20,2	-0,8	2,7

In Tabella 3.6 sono riportati i parametri CIELab* per il liofilizzatore a piatto con l'utilizzo di ultrasuoni. Come riferimento si sono utilizzati i campioni liofilizzati nello stesso macchinario in assenza di ultrasuoni.

Tabella 3.6: parametri CIELab* della buccia di arancia nel liofilizzatore a piatto.

Parte della buccia	Pretrattamento	Potenza US, W	Identificativo prova	<i>L</i>	<i>a</i> *	<i>b</i> *	ΔL	ΔE
Flavedo	Nessuno	200	1	59,1	22,7	32,6	-1,8	3,5
Flavedo	Nessuno	200	2	58,1	21,4	29,1	-2,8	4,5
Albedo	Nessuno	200	1	88,4	0,6	20,3	-0,5	2,73
Albedo	Nessuno	200	2	88,3	0,4	20,7	-0,6	3,1

In Tabella 3.7 sono riportati i parametri CIELab* per l'essiccatore ad alta temperatura con l'utilizzo dei vari pretrattamenti con e senza la presenza di ultrasuoni durante il processo. Come riferimento si sono utilizzati i campioni essiccati nello stesso macchinario in assenza di pretrattamenti e ultrasuoni.

Tabella 3.7: parametri CIELab* della buccia di arancia nell'essiccatore ad alta temperatura.

Parte della buccia	Pretrattamento	Potenza US, W	Prova	<i>L</i>	<i>a</i> *	<i>b</i> *	ΔL	ΔE
Flavedo	Nessuno	50	1	61,5	26,0	31,0	-1,2	4,0
Flavedo	Nessuno	50	2	61,6	26,2	31,1	-1,1	3,9
Flavedo	Nessuno	50	3	60,3	25,6	29,8	-2,4	5,6
Flavedo	Congelamento lento	0	1	45,9	11,2	8,7	-16,8	34,6
Flavedo	Congelamento lento	0	2	46,7	13,6	9,8	-16,0	32,3
Flavedo	Congelamento lento	0	3	49,4	15,6	10,3	-13,3	29,9
Flavedo	Congelamento lento	50	1	44,8	12,5	8,5	-17,9	34,7
Flavedo	Congelamento lento	50	2	43,8	10,1	6,7	-18,9	37,6
Flavedo	Congelamento lento	50	3	44,8	10,3	7,2	-17,9	36,6
Flavedo	Congelamento rapido	0	1	49,3	18,4	11,3	-13,4	28,2
Flavedo	Congelamento rapido	0	2	47,8	16,2	10,6	-14,9	30,2
Flavedo	Congelamento rapido	0	3	46,7	15,6	9,8	-16,0	31,6
Flavedo	Congelamento rapido	50	1	44,8	11,3	9,3	-17,9	34,6
Flavedo	Congelamento rapido	50	2	45,4	13,6	10,7	-17,3	32,3
Flavedo	Congelamento rapido	50	3	44,8	12,5	11,5	-17,9	32,5

Flavedo	8 campi elettrici pulsati	0	1	61,1	27,8	34,0	-1,6	2,3
Flavedo	8 campi elettrici pulsati	0	2	62,4	27,1	33,5	-0,3	1,5
Flavedo	8 campi elettrici pulsati	0	3	62,3	26,9	33,3	-0,4	1,6
Flavedo	8 campi elettrici pulsati	50	1	61,4	27,8	33,2	-1,3	2,5
Flavedo	8 campi elettrici pulsati	50	2	61,1	27,4	33,5	-1,6	2,3
Flavedo	8 campi elettrici pulsati	50	3	60,8	26,7	32,5	-1,9	3,0
Flavedo	24 campi elettrici pulsati	0	1	60,7	25,9	28,8	-2	6,3
Flavedo	24 campi elettrici pulsati	0	2	59,8	27,5	28,6	-2,9	6,9
Flavedo	24 campi elettrici pulsati	0	3	60,1	26,4	28,7	-2,6	6,6
Flavedo	24 campi elettrici pulsati	50	1	59,9	24,3	28,4	-2,8	7,3
Flavedo	24 campi elettrici pulsati	50	2	60,5	26,9	29,2	-2,2	6,0
Flavedo	24 campi elettrici pulsati	50	3	61,4	25,9	30,9	-1,3	5,1
Albedo	Nessuno	50	1	88,8	-0,5	24,5	-1,2	4,7
Albedo	Nessuno	50	2	88,8	-0,5	23,3	-1,2	3,5
Albedo	Nessuno	50	3	88,7	-0,5	22,9	-1,3	3,2
Albedo	Congelamento lento	0	1	80,7	4,6	20,6	-9,3	10,6
Albedo	Congelamento lento	0	2	79,4	4,8	23,1	-10,6	12,2
Albedo	Congelamento lento	0	3	78,8	5,5	21,1	-11,2	12,7
Albedo	Congelamento lento	50	1	82,7	2,2	19,4	-7,3	7,8
Albedo	Congelamento lento	50	2	81,3	2,5	20,9	-8,7	9,2
Albedo	Congelamento lento	50	3	82,0	2,6	21,2	-8,0	8,6
Albedo	Congelamento rapido	0	1	83,4	2,5	20,2	-6,6	7,2
Albedo	Congelamento rapido	0	2	82,7	2,6	20,6	-7,3	7,9
Albedo	Congelamento rapido	0	3	81,4	2,4	20,8	-8,6	9,0

Albedo	Congelamento rapido	50	1	82,0	2,6	21,2	-8,0	8,6
Albedo	Congelamento rapido	50	2	83,1	2,1	20,0	-6,9	7,3
Albedo	Congelamento rapido	50	3	81,7	2,5	20,9	-8,3	8,8
Albedo	8 campi elettrici pulsati	0	1	89,9	0,2	19,9	-0,1	0,6
Albedo	8 campi elettrici pulsati	0	2	89,6	0,5	20,2	-0,4	1,0
Albedo	8 campi elettrici pulsati	0	3	89,9	0,2	21,0	-0,1	1,2
Albedo	8 campi elettrici pulsati	50	1	88,7	0,8	21,3	-1,3	2,2
Albedo	8 campi elettrici pulsati	50	2	87,2	0,9	21,9	-2,8	3,6
Albedo	8 campi elettrici pulsati	50	3	88,6	0,8	22,2	-1,4	2,9
Albedo	24 campi elettrici pulsati	0	1	88,4	1,6	25,6	-1,6	6,2
Albedo	24 campi elettrici pulsati	0	2	87,3	1,9	26,4	-2,7	7,3
Albedo	24 campi elettrici pulsati	0	3	88,9	1,8	27,9	-1,1	8,3
Albedo	24 campi elettrici pulsati	50	1	88,1	1,1	23,9	-1,9	4,6
Albedo	24 campi elettrici pulsati	50	2	87,3	1,3	24,2	-2,7	5,3
Albedo	24 campi elettrici pulsati	50	3	88,6	1,0	23,4	-1,4	3,9

Il maggior imbrunimento della scorza di arancia si rileva nell'essiccatore ad alta temperatura: indubbiamente, ciò è dato dall'influenza della temperatura sulle molecole che influiscono sul colore del prodotto, come il β -carotene.

3.2 Parametri cinetici e simulazione di processo per l'essiccatore

Nell'essiccamento effettuato ad alta temperatura si sono utilizzati due differenti modelli per descrivere il processo:

- Il modello NER, discusso nel capitolo 2.1.1, nel quale si utilizza la funzione Solve di Microsoft Excel (2010 TM, Microsoft, USA) per estrapolare il valore del coefficiente di diffusività e il tempo di essiccamento calcolato per le diverse condizioni testate (Tabella 3.8);

- Il modello ER, discusso nel capitolo 2.1.1, nel quale si utilizza uno script Matlab per ottenere il valore del coefficiente di diffusività e del coefficiente di materia che meglio descrivono il processo nei campioni esaminati (Tabella 3.9).

Tabella 3.8: coefficiente di diffusività ottimale, deviazione standard percentuale, e tempo di essiccamento calcolato utilizzando il coefficiente di diffusività medio per i vari pretrattamenti testati in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Pretrattamento	Ultrasuoni	Identificativo prova	Tempo (h)	D_e ($\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)	$\sigma^*_{D_e}$ (%)
Nessuno	0	1	4,83	7,01	0,20%
Nessuno	0	2	4,50	7,01	
Nessuno	0	3	4,83	6,66	
Nessuno	50	1	3,00	9,64	0,84%
Nessuno	50	2	3,09	11,31	
Nessuno	50	3	3,00	10,58	
Congelamento lento	0	1	4,83	6,52	1,48%
Congelamento lento	0	2	4,83	4,76	
Congelamento lento	0	3	4,84	7,71	
Congelamento lento	50	1	3,08	6,78	0,21%
Congelamento lento	50	2	3,50	6,38	
Congelamento lento	50	3	3,17	6,55	
Congelamento rapido	0	1	6,83	3,86	0,63%
Congelamento rapido	0	2	5,83	4,05	
Congelamento rapido	0	3	6,17	5,03	
Congelamento rapido	50	1	4,17	6,79	0,70%
Congelamento rapido	50	2	4,00	8,06	
Congelamento rapido	50	3	4,59	6,91	
8 campi elettrici pulsati	0	1	5,17	6,55	

8 campi elettrici pulsati	0	2	5,22	6,86	0,72%
8 campi elettrici pulsati	0	3	4,41	5,48	
8 campi elettrici pulsati	50	1	3,50	9,59	1,63%
8 campi elettrici pulsati	50	2	3,00	12,61	
8 campi elettrici pulsati	50	3	2,84	12,18	
24 campi elettrici pulsati	0	1	5,17	4,88	1,79%
24 campi elettrici pulsati	0	2	5,22	7,57	
24 campi elettrici pulsati	0	3	4,67	8,27	
24 campi elettrici pulsati	50	1	3,33	9,69	3,15%
24 campi elettrici pulsati	50	2	3,17	10,56	
24 campi elettrici pulsati	50	3	3,50	15,54	

I coefficienti di diffusività, per tutte le tipologie di pretrattamenti, aumentano con l'applicazione degli ultrasuoni. Infatti, come noto dalla letteratura, l'effetto meccanico introdotto dagli ultrasuoni velocizza il trasporto di umidità e dunque innalza il parametro di diffusività.

Tabella 3.9: coefficiente di diffusività, coefficiente di trasferimento di materia per i vari pretrattamenti testati in presenza e in assenza di ultrasuoni.

Pretrattamento	Ultrasuoni	Identificativo prova	D_e ($\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)	σ^*_{De} (%)	k ($\times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$)	σ^*_k (%)
Nessuno	0	1	13,2	1,51%	0,69	0,13%
Nessuno	0	2	10,4		0,89	
Nessuno	0	3	12,8		0,65	
Nessuno	50	1	15,9	1,18%	1,26	0,35%
Nessuno	50	2	18,2		0,87	
Nessuno	50	3	16,6		1,57	

Congelamento lento	0	1	9,65	2,36%	0,78	0,09%
Congelamento lento	0	2	6,40		0,76	
Congelamento lento	0	3	11,0		0,92	
Congelamento lento	50	1	9,24	0,24%	0,63	0,17%
Congelamento lento	50	2	8,94		0,93	
Congelamento lento	50	3	9,40		0,92	
Congelamento rapido	0	1	5,06	1,06%	0,71	0,01%
Congelamento rapido	0	2	5,34		0,73	
Congelamento rapido	0	3	7,03		0,72	
Congelamento rapido	50	1	10,3	1,18%	0,84	0,06%
Congelamento rapido	50	2	11,8		0,95	
Congelamento rapido	50	3	9,45		0,92	
8 campi elettrici pulsati	0	1	16,4	4,76%	0,80	0,16%
8 campi elettrici pulsati	0	2	9,30		1,11	
8 campi elettrici pulsati	0	3	7,35		1,01	
8 campi elettrici pulsati	50	1	13,1	4,93%	1,52	0,14%
8 campi elettrici pulsati	50	2	22,4		1,24	
8 campi elettrici pulsati	50	3	20,6		1,38	
24 campi elettrici pulsati	0	1	7,91	1,65%	0,78	0,18%
24 campi elettrici pulsati	0	2	9,80		1,08	
24 campi elettrici pulsati	0	3	11,2		1,09	
24 campi elettrici pulsati	50	1	13,3	4,41%	1,42	0,18%
24 campi elettrici pulsati	50	2	14,6		1,51	
24 campi elettrici pulsati	50	3	21,5		1,76	

Anche il coefficiente di trasferimento di materia, così come quello di diffusività, per tutte le tipologie di pretrattamenti, aumenta con l'applicazione degli ultrasuoni. La motivazione di tale incremento è da ricercare sempre nell'effetto meccanico che apportano gli ultrasuoni sulla buccia di arancia.

Per valutare quale dei due modelli utilizzati descriva meglio il comportamento di ogni campione esaminato in presenza e in assenza dei vari pretrattamenti e della potenza ultrasonica si riportano di seguito alcuni risultati delle simulazioni di processo per i due modelli descritti.

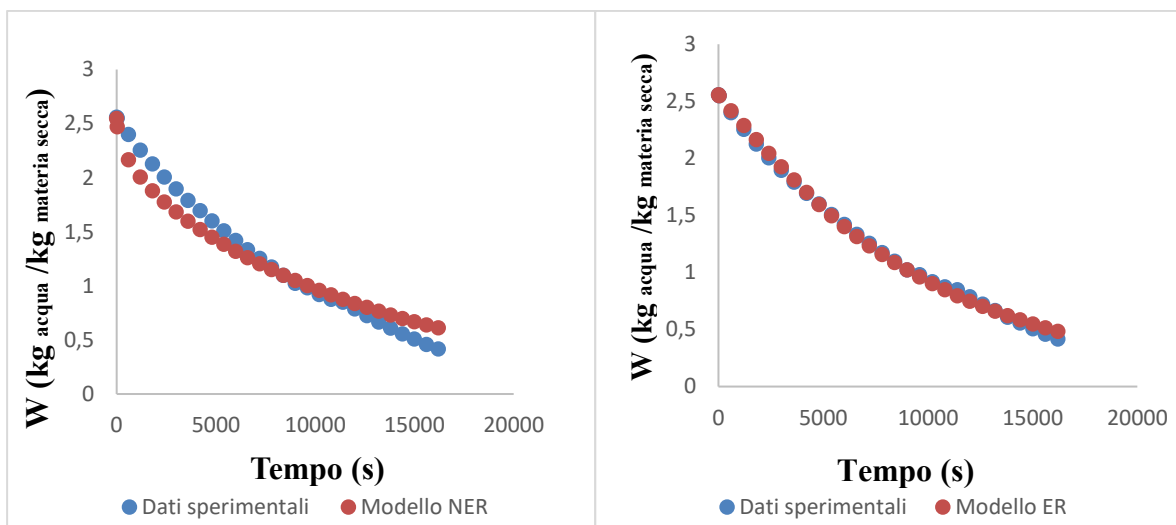


Figura 3.9: Andamento nel tempo, misurato e calcolato, della umidità residua nel prodotto per una prova senza pretrattamento e senza ultrasuoni: modello NER vs modello ER.

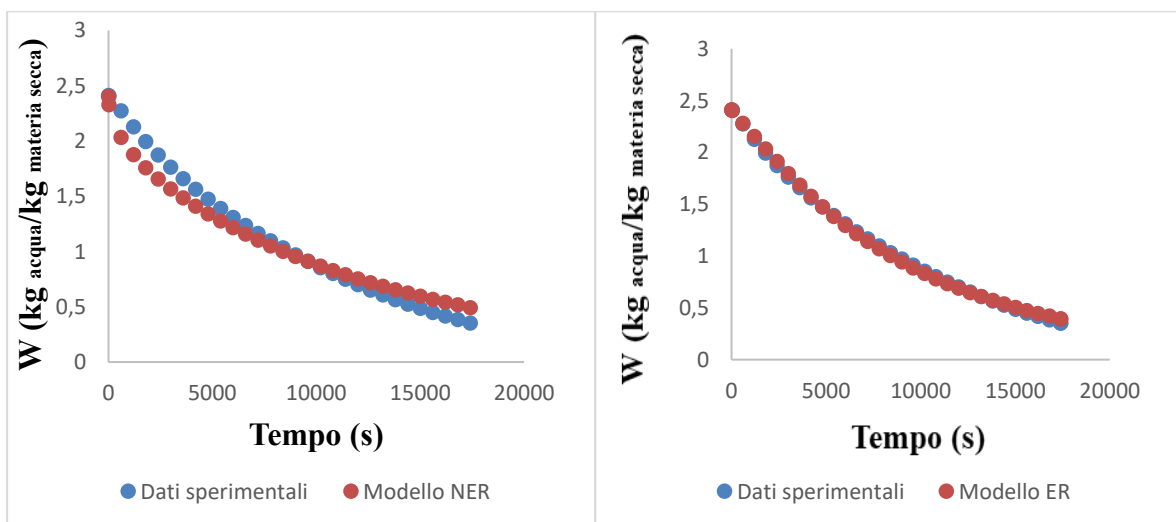


Figura 3.10: Andamento nel tempo, misurato e calcolato, della umidità residua nel prodotto per una prova con congelamento lento come pretrattamento e senza l'applicazione di ultrasuoni: modello NER vs modello ER.

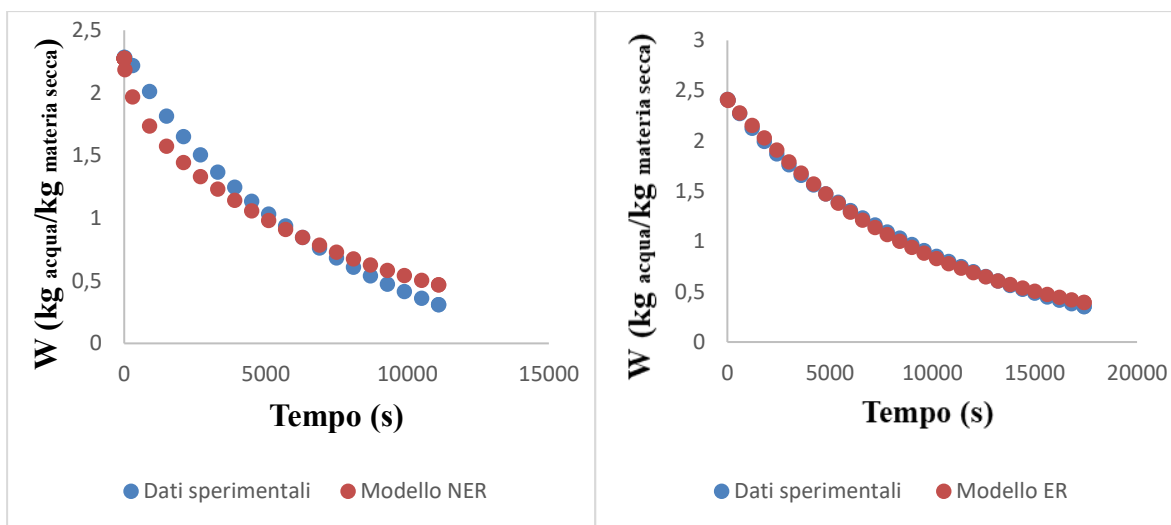


Figura 3.11: Andamento nel tempo, misurato e calcolato, della umidità residua nel prodotto per una prova con congelamento lento come pretrattamento e in presenza di ultrasuoni a 50 W: modello NER vs modello ER.

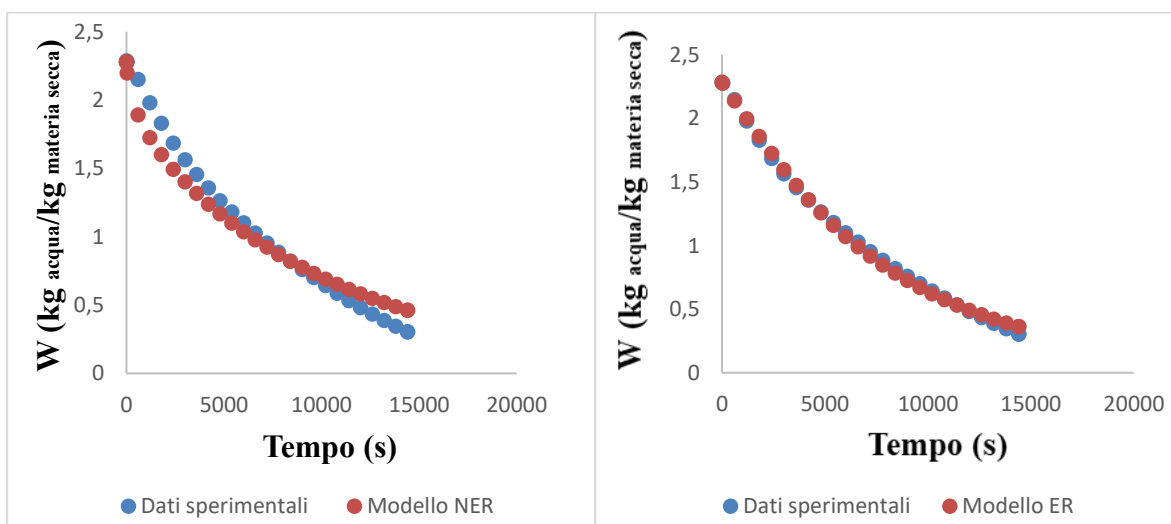


Figura 3.12: Cinetica simulata e sperimentale per una prova con congelamento rapido come pretrattamento e in presenza di ultrasuoni a 50 W: modello NER vs modello ER.

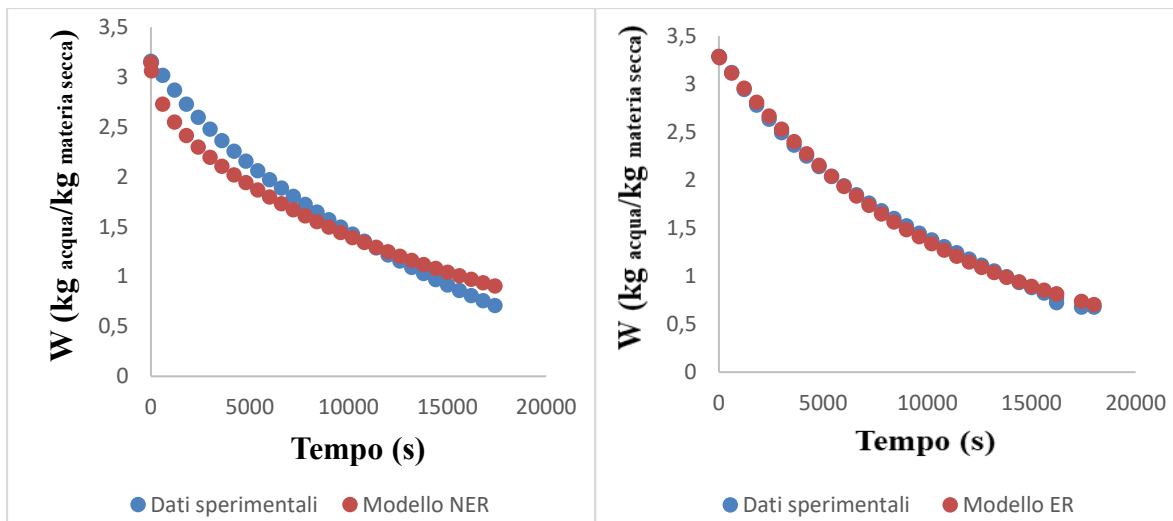


Figura 3.13: Cinetica simulata e sperimentale per una prova con l'applicazione di 8 campi elettrici pulsati come pretrattamento e senza l'applicazione di ultrasuoni: modello NER vs modello ER.

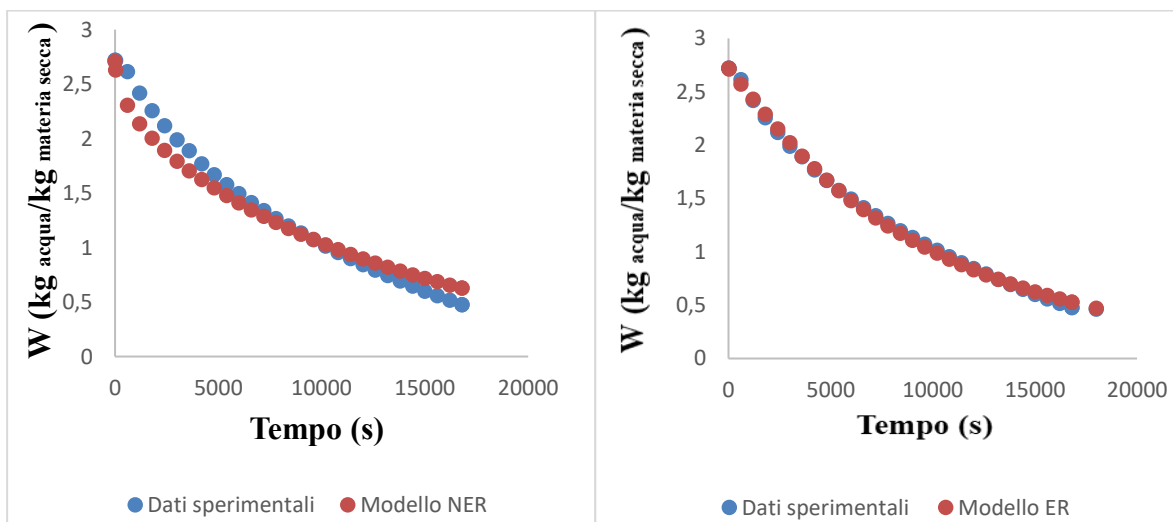


Figura 3.14: Cinetica simulata e sperimentale per una prova con l'applicazione di 24 campi elettrici pulsati come pretrattamento e senza l'applicazione di ultrasuoni: modello NER vs modello ER.

Come mostrato nelle simulazioni di processo il modello matematico ER (*External Resistance*) approssima in modo migliore i dati sperimentali rispetto al modello NER (*Neglect External Resistance*), questo ci fa capire che il trasporto di umidità all'interno del campione non è

controllato soltanto da una resistenza interna ma è influenzato da una resistenza esterna al trasporto di materia.

La Tabella 3.10 riporta i valori medi del coefficiente di diffusività e del coefficiente di scambio di materia per i vari esperimenti. È possibile notare che i valori del coefficiente di diffusività e di quello di materia sono influenzati dalla natura del pretrattamento utilizzato nella sperimentazione; questo perché la diffusività dell'acqua all'interno del prodotto è correlabile alla struttura del prodotto stesso, che cambia in base al tipo di pretrattamento.

Tabella 3.10: Valori medi dei coefficienti di diffusività ottenuti con il modello matematico NER e con il modello ER e del coefficiente di scambio di materia con inerenti deviazioni standard.

Pretrattamento	Ultrasuoni	D_e^* ($\times 10^{-10}$ m ² /s) modello NER	$\sigma_{D_e}^*$ NER	D_e^* ($\times 10^{-10}$ m ² /s) modello ER	$\sigma_{D_e}^*$ ER	k^* ($\times 10^{-3}$ m ² /s)	σ_k^*
Nessuno	0	6,89	0,20	12,13	1,51	0,74	0,13
Nessuno	50	10,51	0,84	16,90	1,18	1,23	0,35
Congelamento lento	0	6,33	1,48	9,02	2,36	0,82	0,09
Congelamento lento	50	6,57	0,21	9,19	0,24	0,83	0,17
Congelamento rapido	0	4,31	0,63	5,81	1,06	0,72	0,01
Congelamento rapido	50	7,25	0,70	10,52	1,18	0,90	0,06
8 campi elettrici pulsati	0	6,29	0,72	11,02	4,76	0,97	0,16
8 campi elettrici pulsati	50	11,46	1,63	18,7	4,93	1,38	0,14
24 campi elettrici pulsati	0	6,91	1,79	9,64	1,65	0,98	0,18
24 campi elettrici pulsati	50	11,93	3,15	16,47	4,41	1,56	0,18

3.2 Parametri cinetici e simulazione di processo per la liofilizzazione

Per descrivere il processo di liofilizzazione si è utilizzato il modello matematico URIF, descritto nel capitolo 2.1.3. Per mezzo di uno script Matlab è stato possibile ottenere il valore del coefficiente di diffusività e il tempo di liofilizzazione calcolato per le condizioni testate (Tabella 3.10). Dai dati ottenuti per i campioni di buccia di arancia è evidente che i coefficienti di diffusività aumentano se si applica la potenza ultrasonica, coerentemente con i dati riportati in letteratura per altri prodotti (Colucci, 2016).

Tabella 3.11: Coefficienti di diffusività e tempi di liofilizzazione simulati.

Tipologia essiccatore	Potenza US, W	Identificativo prova	Tempo di liofilizzazione sperimentale, h	Tempo di liofilizzazione calcolato, h	D_e , ($\times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
Liofilizzatore ad albero	0	1	94,13	116,23	1,7
Liofilizzatore ad albero	0	2	121,09	121,26	1,8
Liofilizzatore ad albero	0	3	113,99	119,71	1,8
Liofilizzatore ad albero	50	1	43,09	45,12	2,8
Liofilizzatore ad albero	50	2	41,27	44,33	2,9
Liofilizzatore ad albero	50	3	52,78	51,99	3,1
Liofilizzatore a piatto	0	1	134,28	133,59	1,6
Liofilizzatore a piatto	200	1	58,09	56,09	3,9
Liofilizzatore a piatto	200	2	69,08	68,21	4,1

Si è inoltre stimato, per mezzo dello stesso script Matlab, il valore del coefficiente di materia k (Tabella 3.11) ottenuto da un valore di primo tentativo che dipende sia dal numero di Reynolds che dalla potenza acustica (Ia). Colucci (2016) ha ricavato la seguente equazione, utilizzata nel presente lavoro di Tesi, per definire il coefficiente di scambio di materia:

$$k = 1,1 \cdot 0,00018 \cdot Re^{0,71} + 0,0192 \cdot Ia^{0,7} \quad (3.1)$$

Nella presente equazione, è evidente come la potenza acustica influenzi il trasferimento di materia. Per i campioni analizzati si nota che al crescere della potenza acustica si ha un aumento del coefficiente di trasporto di materia, come mostrato in Tabella 3.11.

Tabella 3.12: Coefficienti di materia e tempi di liofilizzazione simulati.

Tipologia essiccatore	Potenza US, W	Identificativo prova	Tempo di liofilizzazione sperimentale, h	Tempo di liofilizzazione calcolato, h	k (m s^{-1})
Liofilizzatore ad albero	0	1	94,13	116,23	0,091
Liofilizzatore ad albero	0	2	121,09	121,26	0,089

Liofilizzatore ad albero	0	3	113,99	119,71	0,088
Liofilizzatore ad albero	50	1	43,09	45,12	0,201
Liofilizzatore ad albero	50	2	41,27	44,33	0,190
Liofilizzatore ad albero	50	3	52,78	68,4	0,158
Liofilizzatore a piatto	0	1	134,28	133,59	0,090
Liofilizzatore a piatto	200	1	58,09	56,09	0,234
Liofilizzatore a piatto	200	2	69,08	68,21	0,213

Per valutare l'affidabilità del modello matematico si confrontano i tempi di liofilizzazione sperimentali con quelli simulati dal modello URIF (Figura 3.15); da questo confronto è possibile notare come il modello URIF descrive bene il processo di liofilizzazione atmosferica.

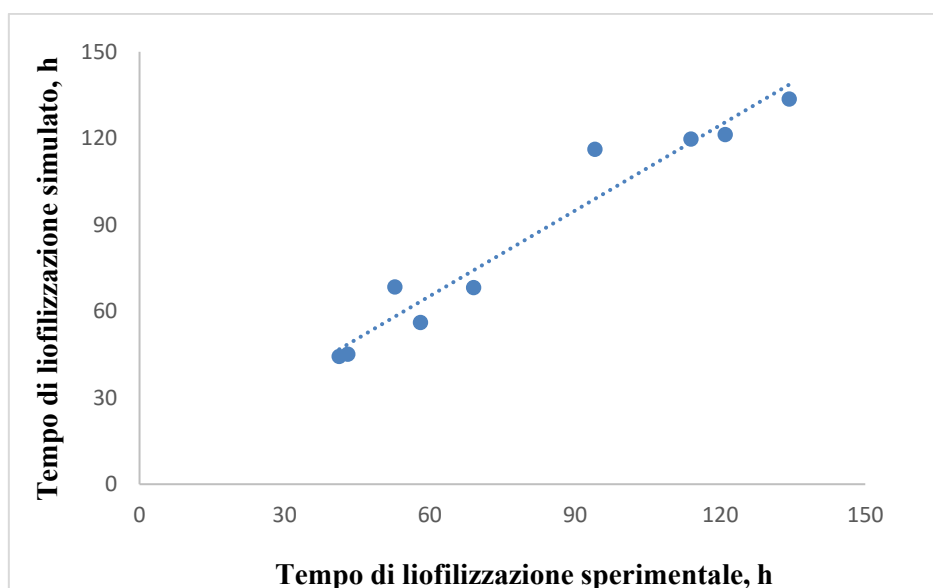


Figura 3.15: Confronto tra il tempo di liofilizzazione simulato e sperimentale

Di seguito vengono riportate le simulazioni di processo con e senza ultrasuoni per il liofilizzatore ad albero e per quello a piatto, rispettivamente.

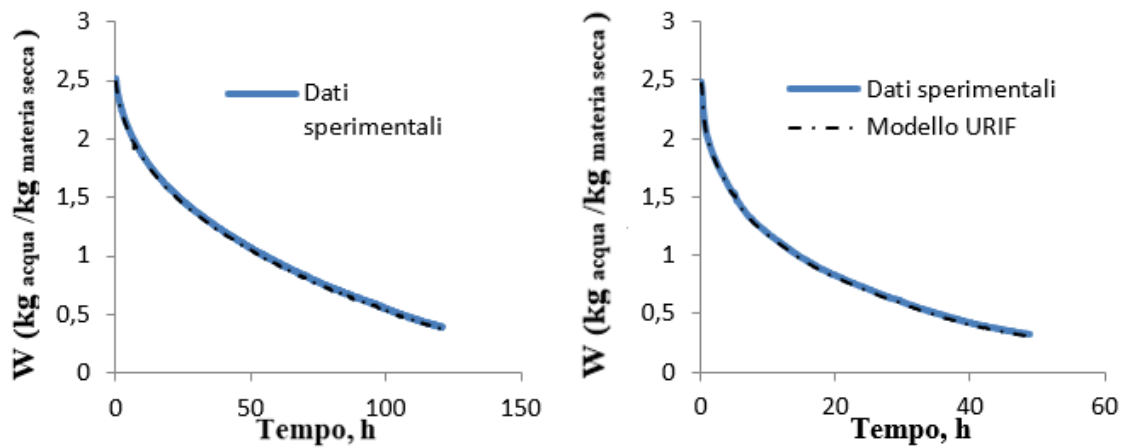


Figura 3.16: Cinetica simulata e sperimentale per il liofilizzatore ad albero in assenza (figura a sinistra) e in presenza (figura a destra) di ultrasuoni a 50 W.

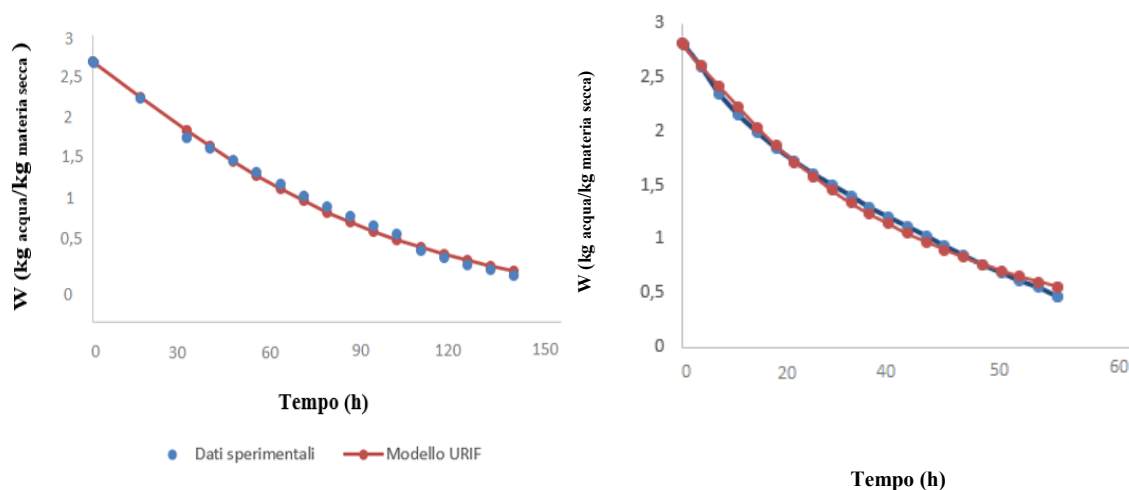


Figura 3.17: Cinetica simulata e sperimentale per il liofilizzatore a piatto in assenza (figura a sinistra) e in presenza (figura a destra) di ultrasuoni a 200 W.

Infine, dalla Tabella 3.13, che riporta i valori medi dei coefficienti di diffusività e dei coefficienti di materia, si evince che i due parametri sono maggiori per il liofilizzatore ad albero rispetto a quello a piatto nel caso in cui non vengano applicati gli ultrasuoni. Il motivo di questo risultato va ricercato nelle differenti condizioni operative dei due macchinari: infatti nel liofilizzatore a piatto la temperatura di essiccazione è di -18°C e dunque i tempi di processo risultano maggiori, mentre, nel liofilizzatore ad albero la temperatura è di -10°C . In presenza di ultrasuoni, di contro, utilizzando una potenza ultrasonica pari a 200 W nel liofilizzatore a piatto il coefficiente di diffusività e di materia risulta maggiore rispetto a quello ad albero, nella quale si utilizza una potenza ultrasonica pari a 50 W.

Tabella 3.13: Valori medi dei coefficienti di diffusività e dei coefficienti di materia con inerenti deviazioni standard.

Tipologia essiccatore	Potenza US, W	D_e^* ($\times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	σ_{De}^*	k^* (m s^{-1})	σ_k^*
Liofilizzatore ad albero	0	1,767	0,058	0,089	0,001
Liofilizzatore ad albero	50	2,933	0,152	0,183	0,022
Liofilizzatore a piatto	0	1,601	/	0,090	/
Liofilizzatore a piatto	200	4,00	0,141	0,224	0,015

CAPITOLO IV

Conclusioni

L'essiccazione rappresenta un modo efficace ed efficiente per riuscire a stabilizzare un prodotto di scarto come la buccia d'arancia (*Citrus sinensis*), così da far accrescere il suo valore commerciale. Va, però, considerato che le condizioni di essiccamento influenzano notevolmente la qualità del prodotto finale e, di conseguenza, i suoi possibili campi di utilizzo. Si cerca, infatti, di utilizzare la buccia di arancia essiccata, che se stabilizzata nel modo corretto può contenere elevati quantitativi di proprietà antiossidanti e fibra, come materia prima per le industrie farmaceutiche, cosmetiche e di pasticceria. Per tale ragione, l'obiettivo del presente lavoro di Tesi è quello di stabilizzare il prodotto nel minor tempo possibile e con le migliori proprietà nutrizionali e funzionali ottenibili da questo, in modo da offrire alle industrie agro-alimentari la possibilità di riutilizzare e di ottenere profitti da un prodotto che oggi viene visto come uno scarto. Si cerca, dunque, di approdare ad un'economia circolare.

Si sono analizzati in questo studio l'effetto degli ultrasuoni di potenza applicati nel processo di liofilizzazione tramite l'ausilio di due differenti macchinari (liofilizzatore ad albero e a piatto) e l'effetto di svariati pretrattamenti nell'essiccazione classica, accompagnati dalla presenza o assenza di ultrasuoni durante il processo. Si è scoperto che, grazie all'utilizzo di pretrattamenti nell'essiccazione classica, il prodotto ottenuto può essere qualitativamente comparabile con quello ottenuto dalla liofilizzazione. Chiaramente, il prodotto ottenuto dalla liofilizzazione risulta qualitativamente migliore, ma, i bassi tempi di processo dell'essiccazione classica e la differenza qualitativa non sostanziale tra le due metodologie ci rendono in grado di affermare che, grazie all'ausilio dei pretrattamenti, l'essiccazione classica è certamente l'opzione più applicabile nell'industria agro-alimentare per il prodotto analizzato.

Sulla base delle prove realizzate è stato possibile verificare che il processo è più veloce se assistito da potenza ultrasonica: questo vale per tutte le tipologie di macchinari e per tutte le tipologie di pretrattamento utilizzate.

Per ogni campione liofilizzato o essiccato è stata misurata la quantità di vitamina C, dei composti fenolici e la quantità totale dei composti antiossidanti, in modo da valutare come l'applicazione di ultrasuoni e di pretrattamenti influenzi la capacità antiossidante della buccia di arancia. Per quanto riguarda il liofilizzatore ad albero si nota che la presenza di ultrasuoni a 50 W degrada maggiormente le proprietà antiossidanti e la quantità di vitamina C del campione liofilizzato, mentre, il contenuto di fenoli risulta quasi invariato. Per il liofilizzatore a piatto si nota che la presenza di ultrasuoni a 200 W degrada tutte e tre le proprietà nutrizionali, ma che il livello di degradazione risulta inferiore rispetto al liofilizzatore ad albero malgrado la potenza ultrasonica applicata sia maggiore. Questo risultato dipende, indubbiamente, dalle diverse condizioni operative dei due processi e dalle differenti caratteristiche impiantistiche dei due macchinari. È possibile, dunque, affermare che per ottenere una minore degradazione del composto in termini di proprietà nutrizionali il parametro più rilevante è la temperatura: infatti, nel liofilizzatore a piatto la temperatura risulta nettamente inferiore rispetto che in quello ad albero. Le basse temperature, infatti, così come le alte, bloccano l'attività enzimatica, riducendo la degradazione delle proprietà nutrizionali.

Per quanto riguarda l'essiccatore classico ad alta temperatura, tra tutti i pretrattamenti utilizzati quello che ci consente di ottenere una degradazione minore è il congelamento lento a monte del processo. Le basse temperature a monte del processo nel pretrattamento di congelazione rallentano le reazioni degradative garantendo migliori proprietà nutrizionali; di contro, i tempi di processo risultano nettamente più elevati.

Per ogni campione liofilizzato o essiccato è stata misurata la quantità di fibra in esso contenuta tramite il procedimento del residuo insolubile in alcool e, per valutare le proprietà funzionali della suddetta fibra, si è misurata la capacità di rigonfiamento (SW), la capacità di assorbimento di acqua (WRC) e la capacità di assorbimento di grassi (FAC) della fibra stessa. Dai risultati ottenuti è possibile affermare che i differenti pretrattamenti e l'applicazione di ultrasuoni di potenza non influiscono notevolmente sulla qualità della fibra, e dunque, per un'applicazione industriale, è preferibile utilizzare l'essiccatore ad alta temperatura che consente di ottenere una velocità più elevata del processo e, dunque, costi di processo minori.

Per ogni campione liofilizzato o essiccato è stata effettuata un'analisi colorimetrica perché è noto che il colore di un alimento è indice delle sue qualità organolettiche; infatti, spesso il colore denota se l'alimento ha subito reazioni enzimatiche o meno. In particolare, si è studiato come le differenti tecniche di essiccazione, la presenza o meno di ultrasuoni e i vari pretrattamenti influenzino il colore dell'alimento. Dalle varie prove si nota come con l'applicazione di ultrasuoni si ha un imbrunimento maggiore della buccia di arancia per ogni macchinario e pretrattamento testato. Ciò è dato dallo stress meccanico introdotto dagli ultrasuoni nella buccia d'arancia che innalza la temperatura interna del campione; con l'aumento della temperatura vengono intaccate le molecole che danno, generalmente, il colore al prodotto. Per tale ragione i tassi maggiori di imbrunimento si riscontrano nell'essiccatore ad alta temperatura e in presenza di ultrasuoni.

Per determinare i parametri cinetici quali diffusività dell'acqua D_w e il coefficiente di trasferimento di materia k dal prodotto al mezzo essiccante nei due liofilizzatori (ad albero e a piatto) il processo è stato simulato mediante l'utilizzo del modello matematico URIF adattato per una geometria piana, mentre per l'essiccatore ad alta temperatura si sono utilizzati i modelli NER (*Neglect External Resistance*), ed ER (*External Resistance*). Per quanto riguarda i liofilizzatori, il modello URIF descrive in maniera corretta il comportamento dei campioni esaminati, in presenza e in assenza di ultrasuoni, come mostrato dal confronto tra i tempi di essiccamento sperimentali e simulati. Per l'essiccatore ad alta temperatura vengono testate le due differenti tipologie di modello matematico e dai confronti mostrati è evidente che il modello ER approssima in modo migliore i dati sperimentali rispetto al modello NER. Si può dunque affermare con certezza che il trasporto di umidità dal campione all'ambiente esterno è controllato anche da una resistenza esterna al trasporto di materia.

Per tutti i modelli matematici utilizzati si nota, coerentemente con la letteratura, che applicando gli ultrasuoni i coefficienti di diffusività e di materia aumentano, ovvero che questo rende più veloce il processo.

LISTA DEI SIMBOLI

$c_{p,air}$	Calore specifico dell'aria, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
D_0	Fattore pre-esponenziale, legge di Arrhenius per la diffusività dell'acqua, m^2s^{-1}
D_e	Diffusività effettiva dell'acqua nel prodotto secco, m^2s^{-1}
D_e^*	Diffusività effettiva media dell'acqua nel prodotto secco, m^2s^{-1}
E_d	Energia di attivazione per la diffusività dell'acqua, $kJ\ kmol^{-1}$
G	Flusso di vapore acqueo, $kg\ s^{-1}$
ΔH_s	Entalpia di sublimazione, $kJ\ kg^{-1}$
I_a	Potenza acustica volumica, $W\ m^{-1}$
J_w	Flusso d'acqua, $kg\ s^{-1}m^{-2}$
k	Coefficiente di trasferimento di materia, $m\ s^{-1}$
k^*	Coefficiente di trasferimento di materia medio, $m\ s^{-1}$
L_0	Dimensione caratteristica del campione (metà lato della lastra piana), m
L_d	Dimensione caratteristica del campione secco (metà lato della lastra piana), m
M_w	Peso molecolare dell'acqua, $kg\ kmol^{-1}$
m_{sd}	Quantità di prodotto secco, kg
m_{sf}	Quantità di prodotto congelato, kg
m_{sTOT}	Quantità di solido totale, kg
m_w	Quantità di acqua nel prodotto congelato, kg
N	Numero prove sperimentali
P	Pressione acustica, Pa
p_{air}	Pressione parziale dell'aria, Pa
p_w	Pressione parziale di vapore, Pa
p_w^*	Pressione parziale di vapore alla superficie esterna, Pa
$p_{w,air}$	Pressione parziale di vapore in aria, Pa
$p_{w,c}$	Pressione parziale di vapore nella camera di essiccazione, Pa
$p_{w,i}$	Pressione parziale di vapore all'interfaccia di sublimazione, Pa
Q	Flusso di calore, W
q_{air}	Flusso di calore nell'aria, W
R	Costante dei gas perfetti, $J\ mol^{-1}K^{-1}$
R_{ext}	Resistenza esterna al trasporto di materia/calore, $m\ s^{-1}$
R_{int}	Resistenza interna al trasporto di materia/calore, $m\ s^{-1}$
Re	Numero di Reynolds
S	Superficie del prodotto, m^2
T	Temperatura, K
T_{air}	Temperatura dell'aria, K
T_i	Temperatura dell'interfaccia di sublimazione, K
T_s	Temperatura alla superficie esterna, K
t	Tempo, h
t_i	Tempo all'istante i -esimo, h
V_d	Volume del prodotto secco, m^3
V_f	Volume del prodotto congelato, m^3
W_{eq}	Contenuto di umidità del campione all'equilibrio, $kg_w^{-1}\ kg_{dm}^{-1}$

W_0	Contenuto iniziale di acqua nel prodotto, $\text{kg}_w^{-1} \text{kg}_{dm}^{-1}$
X_w	Frazione di ghiaccio nel prodotto congelato
x	Coordinata assiale, m
Z	Impedenza acustica, Pa s m^{-1}

Lettere greche

β	Coefficiente di trasferimento di calore, $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
λ	Conducibilità termica del solido secco, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ρ_{air}	Densità dell'aria, kg m^{-3}
ρ_{ss}	Densità del prodotto secco, kg m^{-3}
φ_{aria}	Umidità relativa dell'aria secca

BIBLIOGRAFIA

Amato M. 2017. Studio sperimentale della liofilizzazione atmosferica di prodotti alimentari con ultrasuoni. Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino.

Benzie, I. F. F. & Strain, J. J. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, **239**, 70-76.

Bird, B.R., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N. 2002. *Transport Phenomena*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Bocco, A., M.-E. Cuvelier, H. Richard, & Berset, C. 1998. Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**, 2123-2129.

Boeh-Ocansey, O. 1983. A study of the freeze drying of some liquid foods in vacuo and at atmospheric pressure. *Drying Technology*, **2**, 389-405.

Braddock, R. J. 1999. *Handbook of Citrus By-Products and Processing Technology*. New York: Wiley.

Cárcel, J.A., García-Pérez, J.V., Riera, E., & Mulet, A. 2007. Influence of high intensity ultrasound on drying kinetics of persimmon. *Drying Technology*, **25**, 185-193.

Cárcel, J.A., García-Pérez, J.V., Riera, E., & Mulet, A. 2011. Improvement of convective drying of carrot by applying power ultrasound influence of mass load density. *Drying Technology*, **29**, 174-182.

Chou, S. K. & Chua, K. J. 2001. New hybrid drying technologies for heat sensitive food stuff. *Trends in Food Science & Technology*, **12**, 359-369.

Claussen, I. C., Ustad, T. S., Strommen I. & Walde, P. M. 2007. Atmospheric freeze drying. A review. *Drying Technology*, **25**, 957-967.

Colucci D. 2016. Ultrasound assisted atmospheric freeze drying of food. Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino.

Crank, J., 1975. *The Mathematics of Diffusion*. London: Oxford University Press.

EFSA. 2010. Panel on Dietetic Products Nutrition, and Allergies (NDA). Scientific Opinion.

Eikevik T. M., Alves-Filho O. & Bantle M. 2012. Microwave-assisted atmospheric freeze drying of green peas: a case study. *Drying Technology*, **30**, 1592-1599.

Femenia, A., Lefebvre, A. C., Thebaudin, J.Y., Robertson, J. A., & Bourgeois, C.-M. 1997. Physical and sensory properties of model food supplemented with cauliflower fibre. *Journal of Food Science*, **62**, 635-639.

Femenia, A., Robertson, J. A., Waldron, K. W., & Selvendran, R. R. 1998. Cauliflower (*Brassica oleracea* L), globe artichoke (*Cynara scolymus*) and chicory witloof (*Chicorium*

intybus) processing by-products as sources of dietary fibre. *Journal of Science and Food Agriculture*, **77**, 511-518.

Femenia, A., Garcí'a-Pascual, P. G., Simal, S., & Rossellò C. 2003. Effects of heat and dehydration on bioactive polysaccharide acemannan and cell wall polymers from *Aloe barbadensis* Miller. *Carbohydrate Polymers*, **51**, 397–405.

Fernandez-Lopez, J., J. M. Fernandez-Gines, L. Aleson-Carbonell, E. Sendra, E. Sayas-Barbera, and J. A. Perez-Alvarez. 2004. Application of functional citrus by-products to meat products. *Trends Food Science and Technology*, **15**, 176-185.

Gallego-Juarez, J. A., Riera, E., De la Fuente, S., Rodriguez-Corral, G., Acosta, V. M., Blanco, A. 2007. Application of high-power ultrasound for dehydration of vegetables: processe and technology. *Drying Technology*, **25**, 1893-1901.

Gallego-Juarez, J. A., Rodriguez-Corral, G., Acosta, V. M. & Riera, E. 2010. Power ultrasonic trasducers with extensive radiators for industrial processing. *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**, 953-964.

Gao, X., Bjork, L., Trajkovski, V., Uggla, M., 2000. Evaluation of antioxidant activities of rosehip ethanol extracts in different test systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **80**, 2021-2027.

Garcia-Perez, J.V. 2007. Contribución al estudio de la aplicación de ultrasonidos de potencia en el secado convectivo de alimentos. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València.

García-Perez, J.V., Ortuño, C., Puig, A., Carcel, J.A., Perez-Munuera, I. 2012. Enhancement of water transport and microstructural changes induced by highintensity ultrasound application on orange peel drying. *Food and Bioprocess Technology*, **5**, 2256-2265.

Glaser R.W., Leikin S.L., Chernomordik L.V., Pastushenko V.F., Sokirko A.I. 1998. Reversible electrical breakdown of lipid bilayers: Formation and evolution of pores. *Biochimica Biophysica Acta*, **940**, 275–287.

Hammami, C. & Rene, F. 1997. Determination of freeze-drying process variables for strawberries. *Journal of Food Engineering*, **32**, 133-154.

Ioannou, I. & Ghoul, M. 2013. Prevention of enzymatic browning in fruit and vegetables. *European Scientific Journal*, **9**, 310-341.

Izadifar M., Baik O., Mittal G. 2009. Radio frequency-assisted extraction of podophyllotoxin: Prototyping of packed bed extraction reactors and experimental observations. *Chemical Engineering and Processing*, **48**, 1439–1446.

Jagota S. K. & Dani, H. M. 1982. A new calorimetric technique for the estimation of vitamin C using Folin phenol reagent. *Analytical Biochemistry*, **127**, 178-182.

Larrauri, J. A. 1999. New approaches in the preparation of high dietary fibre powders from fruit by-products. *Trends in Food Science and Technology*, **10**, 3-8.

Lahsasni, S., Kouhila, M., Mahrouz, M., & Jaouhari, J. T. 2004. Drying kinetics of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). *Journal of Food Engineering*, **61**, 173.

- Liang, N. & Kitts, D. D. 2014. Antioxidant properties of coffee components: Assessment of methods that define mechanism of action. *Molecules*, **19**, 19180-19208.
- Lighthill, S. J., 1978. Acoustic streaming. *Journal of Sound and Vibration*, **61**, 391-418.
- Krokida, M. K., Karathanos, V. T. & Maroulis, Z. B. 1998. Effect of freeze-drying conditions on shrinkage and porosity of dehydrated agricultural products. *Journal of Food Engineering*, **35**, 369-380.
- Mattiati, O.E. 1971. *Ultrasonic Transducer Materials*. New York: Plenum Press.
- McCready, R. M. 1977. Carbohydrates: Composition, distribution, significance. In *Citrus Science and Technology*. Pages 74–109. Vol. I. P. E. S. a. M. K. V. S. Nagy, ed. AVI Publishing, Inc, Westport, CT.
- Mellor, J. D. 1978. *Fundamentals of Freeze-Drying*. London: Academic Press.
- Meryman, H. T. 1959. Sublimation: Freeze drying without vacuum. *Science*, **130**, 628-629.
- Murhalidara, H. S., Ensminger, D. & Putman, A. 1985. Acoustic dewatering and drying (low and high frequency): State of the art review. *Drying Technology*, **3**, 529-566.
- do Nascimento E.M.G.C., Mulet A., Ramírez Ascheri J.L., Piler de Carvalho C.W., Cárcel J. A. 2015. Effect of high-intensity ultrasound on drying kinetics and antioxidant properties of passion fruit. *Journal of Food Engineering*, **170**, 108-118.
- Oetjen, G. W. & Haseley, P. 2004. *Freeze-Drying*. Weinheim: Wiley-VHC.
- Orsat V., Raghavan G.S.V. 2014. *Radio-Frequency Processing. Emerging Technology for Food Processing (Second Edition)*. London: Academic Press.
- Ortuño, C., Perez-Munuera, I., Puig, A., Riera, E., & García-Pérez, J. V. 2010. Influence of power ultrasound application on mass transport and microstructure of orange peel during hot air drying. *Physics Procedia*, **3**, 153–159.
- Piyasena, P., Awuah, G.B., Defelice, C., and Ramaswamy, H.S. 2003. Dielectric properties of starch solutions in the RF range (10 to 30 MHz). *Journal of Food Process Engineering*, **26**, 93-119.
- Prósper Ortega, D. J. 2018. Puesta a punto de secadero a baja temperatura asistido por ultrasonidos con transductor de plato escalonado. Influencia de la potencia aplicada en la cinética de secado de manzana. Tesis de Grado, Universitat Politècnica de València.
- Sadeghi, M., Kesbi, O.M., & Mireei, S.A. 2013. Mass transfer characteristics during convective, microwave and combined microwave-convective drying of lemon slices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **93**, 471-478.
- Sale, A.J., Hamilton, W.A. 1968. Effects of high electric fields on microorganisms. III. Lysis of erythrocytes and protoplasts. *Biochimica Biophysica Acta*, **163**, 37–43.

- Schoenbach K.H., Peterkin F.E., Alden R.W.I., Beebe S.J. 1997. The effect of pulsed electric on biological cells: experiments and applications. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **25**, 284–292.
- Sharma, G. P. & Prasad, S. 2006. Optimization of process parameters for microwave drying of garlic gloves. *Journal of Food Engineering*, **75**, 1017-1037.
- Sun D.W. 2005. *Emerging Technologies for Food Processing*. Amsterdam: Elsevier Science.
- Tewari G., Juneja V.K. 2007. *Microwaves and Radio- Frequency Heating an Advantage in Thermal and Non-Thermal Food Preservation*. London: Blackwell Publishing.
- Tropoli, E., M. L. Guardia, S. Giammanco, D. D. Majo, and M. Giammanco. 2007. Citrus flavonoids: Molecular structure, biological activity and nutritional properties: A review. *Food Chemistry*, **104**, 466-479.
- Troller, J. A. & Christian, J. H. B. 1978. *Water Activity and Food*. London: Academic Press.
- Vega-Mercado, H., Góngora-Nieto, M.M., & Barbosa-Cánovas, G.V. 2001. Advances in dehydration of foods. *Journal of Food Engineering*, **49**, 271-289.
- Vila C. T. 2015. *Desarrollo de técnicas combinadas de secado con aire caliente y microondas en la producción de fibra alimentaria a partir de subproductus cítricos*. Tesi di laurea magistrale: Universitat Politècnica de València.
- Villamiel M., García-Pérez J.V., Montilla A., Càrcel J.A., Benedito J. 2017. *Ultrasound in Food Processing*. New York: Wiley Blackwell.
- Warning, A. D., Arquiza, J. M. R. & Datta, A. K., 2015. A multiphase porous medium transport model with distributed sublimation front to simulate vacuum freeze drying. *Food and Bioproducts Processing*, **94**, 637-648.
- Wolff, E. & Gibert, H. 1990. Atmospheric freeze drying, Part 2: Modelling drying kinetics using adsorption isotherms. *Drying Technology*, **8**, 405-428.

RINGRAZIAMENTI

Giunta al termine di questo percorso di studi vorrei ringraziare tutte le persone che hanno reso possibile la realizzazione di questo sogno, standomi affianco nei momenti più critici.

Vorrei ringraziare innanzitutto il prof. *Davide Fissore* per la sua disponibilità, puntualità e attenzione; ma soprattutto per aver chiarito tutti i miei dubbi e per avermi dato sempre la sensazione, malgrado lo svolgimento del presente lavoro di Tesi all'estero, di non essere lasciata a me stessa ma piuttosto di essere seguita e ascoltata, soprattutto nei primi momenti di sconforto.

Ringrazio il prof. *Juan Carcel Carrion* e tutto il gruppo ASPA dell'Universitat Politecnica de Valencia per la calorosa accoglienza riservatami e per avermi fatta sentire parte integrante del gruppo; un grazie va soprattutto alla loro allegria e voglia di fare.

Ringrazio mia madre, *Daniela*, per essermi stata accanto, sempre, e aver vissuto con me, come se fossero i suoi, ogni esame, ogni ansia, ogni momento di incertezza; grazie di aver creduto in me, senza di te non ce l'avrei fatta. Questo traguardo lo dedico a te.

Ringrazio mio padre, *Gianni*, che, malgrado le differenze di opinioni, ha sempre creduto in me e mi ha dimostrato tutto l'affetto di cui era capace.

Ringrazio mia sorella, *Gaia*, che malgrado la differenza di età e la distanza si è mostrata una bambina dolce e sensibile, spesso anche comprensiva e capace di un grande affetto nei miei confronti.

Un ringraziamento speciale va a *Fabio* per riuscire ogni giorno, con amore e devozione, a starmi accanto, per aver messo i miei bisogni sempre davanti ai suoi, senza farmelo pesare, per sopportare ogni mio sbalzo d'umore. Grazie soprattutto per avermi reso, con il tuo costante amore, una persona migliore.

Un grazie va a tutti i miei amici, e in particolare quelli che hanno reso Torino la mia casa in questi anni universitari.

Grazie alla migliore compagna di avventure che potessi incontrare, *Nene*, con te ho condiviso gioie e dolori, viaggi, scorribande ma anche momenti ricchi di emozioni, ci siamo sempre state l'una per l'altra fin dal primo momento e questo è uno dei regali migliori che mi ha fatto questo percorso universitario. Un grazie va anche alla tua stupenda famiglia che mi ha sempre accolta come una figlia.

Grazie ad *Ario* che mi ha accompagnata in questa avventura Valenciana e che senza il quale mi sarei sentita profondamente sola.

Grazie a *Vittoria* per esserci da quando non ricordo di avere memoria, per le chiacchierate al telefono e per non aver consentito alla distanza di allontanarci.

Grazie a *Simona* che dal secondo anno di triennale non ha mai smesso di starmi accanto, buttandosi a capofitto nella nostra relazione che oggi è una splendida amicizia.

Grazie ad *Albi, Andre e Damona* senza di voi i miei ultimi due anni a Torino non sarebbero stati gli stessi.

Grazie a tutti i miei compagni di corso e in particolare a *Luisa* e ai suoi stupendi animali, *Otello e Puppi*, senza la quale non so se avrei avuto la forza di preparare gli ultimi esami.

Infine, ringrazio tutte le persone che non ho avuto modo di citare ma che hanno fatto parte di questa avventura, standomi accanto anche solo con un sorriso al momento giusto.