

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Studio del processo di essiccamento di kiwi



Relatore

prof. Davide Fissore

Candidato

Gaspare Bellomo

Marzo 2020

1. Introduzione	1
1.1 Essiccazione	2
1.1.1 Altri processi di disidratazione.....	3
1.1.2 Effetti dei differenti parametri sull'essiccazione e sul prodotto	4
1.2 Ultrasuoni	5
1.2.1 Effetti degli US sul processo di essiccamento	6
1.2.2 Effetti degli US sugli alimenti.....	7
1.2.3 Trasduttori a ultrasuoni	7
1.3 Parametri nutrizionali di interesse.....	8
1.3.1 Polifenoli	9
1.3.2 Vitamina C	9
1.3.3 Proprietà antiossidanti	9
1.3.4 Fibre alimentari	10
1.4 Scopo del lavoro.....	10
2. Materiali e metodologie	13
2.1 Caratteristiche essiccatore	13
2.2 Condizioni operative	14
2.3 Contenuto di zuccheri.....	15
2.4 Contenuto di acqua.....	16
2.5 Estrazione della frazione solubile in alcol.....	16
2.5.1 Determinazione della capacità antiossidante (AC)	17
2.5.2 Contenuto di acido ascorbico (AAC)	18
2.5.3 Composti fenolici totali (TPC).....	20
2.6 Analisi sulla fibra	20
2.6.1 Capacità di rigonfiamento (SW)	21
2.6.2 Capacità di ritenzione dei grassi (FRC)	21
2.6.3 Capacità di ritenzione dell'acqua (WRC)	22
2.7 Colore	22
2.8 Analisi statistiche	23
2.9 Modelli matematici per la determinazione della diffusività.....	24
2.9.1 Modello semplificato.....	25
2.9.2 Modello completo	26
3. Risultati e discussione	27
3.1 Contenuto di zuccheri.....	27
3.2 Contenuto d'acqua.....	28
3.3 Cinetiche sperimentali.....	28
3.4 Calcolo dei parametri cinetici	31

3.5 Colore	34
3.6 Parametri nutrizionali	36
3.6.1 Capacità antiossidante (AC).....	37
3.6.2 Contenuto totale di fenoli (TPC).....	38
3.6.3 Contenuto di acido ascorbico (AAC)	41
3.7 Fibra	43
3.7.1 Rigonfiamento	43
3.7.2 Capacità di ritenzione dei grassi.....	44
3.7.3 Capacità di ritenzione dell'acqua	45
4. Conclusioni.....	47
Lista dei simboli	51
Bibliografia.....	53
Ringraziamenti	59

1. Introduzione

È sempre più comune avere sulle nostre tavole alimenti “esotici”, provenienti da zone della Terra a noi remote, coltivati in condizioni climatiche notevolmente differenti dal clima mediterraneo. Tra questi cibi vi sono i kiwi, sebbene alcune varietà al giorno d’oggi siano largamente coltivate anche in Italia. Per capire la quantità consumata, basti pensare che solamente dal Cile, nel 2012, siano stati esportati in Europa 102376 tonnellate di kiwi del tipo Hayward (figura 1.1), il più consumato in tutto il mondo (Cruzat, 2014). Si potrebbe pensare che il crescente consumo di questo frutto sia dovuto soltanto ad una moda che porta il mondo occidentale ad interessarsi sempre più alla cultura e ai cibi esotici. In realtà è stato dimostrato che il kiwi, così come tutti i frutti tropicali, ha notevoli effetti benefici sulla salute grazie alle sostanze in essi contenute (Hong et al., 2018). Per quanto riguarda i kiwi, oggetto di studio del lavoro ivi presentato, uno studio condotto da Latocha et al. (2010) su sei differenti specie ha evidenziato un contenuto di vitamina C notevolmente alto soprattutto nella specie *Actinidia kolomikta* (1088,3 mg ogni 100 g di campione), che lo rende tra i frutti con il più alto contenuto di questa vitamina. La stessa specie presenta i valori di fenoli più elevati (634,1 mg ogni 100 g di campione) tra le altre tipologie di kiwi. La specie più comune, l’Hayward, ha un contenuto di 116,6 mg/100 g per quanto riguarda la vitamina C e 76,5 mg/100 g di fenoli. Sono inoltre presenti clorofille e carotenoidi. Tutte le sostanze sopra menzionate hanno una forte capacità antiossidante, caratteristica che rende questi alimenti particolarmente benefici per la salute umana. Inoltre è risaputo e confermato che i kiwi sono ricchi di fibre (Chan et al., 2007).

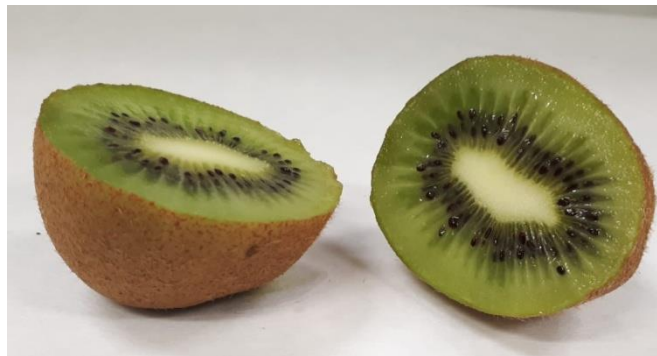


Figura 1.1: kiwi della specie *Actinidia deliciosa*, comunemente chiamata Hayward

Si sta anche cercando di rendere questi alimenti salutarissimi più facilmente e velocemente consumabili per venire incontro ad una società sempre più frenetica, dove magari non si ha neanche il tempo o la voglia di sbucciare un frutto. È in quest’ottica che prende sempre più piede il consumo di frutta essiccata, nella forma di *healthy snack* (Cieurzyńska et al., 2019). Tali snacks hanno dei vantaggi e degli svantaggi: da un lato possono essere consumati ovunque, sono poco ingombranti, difficilmente putrescibili e dunque permettono di ridurre gli sprechi di cibo e consentono di avere certi alimenti al di fuori della stagione di coltivazione, dal punto di vista industriale le piccole dimensioni favoriscono lo stoccaggio; ma dall’altra parte, avendo subito una lavorazione industriale, come verrà analizzato nel dettaglio in seguito, parte delle sostanze nutritive del frutto fresco vengono perse e inoltre il processo di essiccazione, come tutti i processi industriali, è inquinante. Per questo motivo un fine nobile

dell'essiccazione sarebbe quello di rivalorizzare i sottoprodotti, ovvero quei frutti non conformi agli standard industriali (perché magari posseggono un colore diverso o sono esternamente danneggiati), ma che risulterebbero ancora commestibili in seguito a particolari trattamenti termici.

1.1 Essiccazione

I processi di essiccazione hanno come fine l'allontanamento dell'acqua da un alimento, così da renderlo più difficilmente attaccabile da microrganismi, aumentandone la *shelf life*. Inoltre, si ottengono dei benefici dal punto di vista industriale dato che si diminuiscono le dimensioni del prodotto, facilitando il trasporto e riducendo gli spazi per lo stoccaggio. Ovviamente, tali processi presentano una serie di problematiche che rendono ancora limitata la loro applicazione.

In un classico processo di essiccazione si sfrutta aria calda per rimuovere l'acqua dal prodotto. L'aria non può essere ricircolata perché dopo il contatto con l'alimento (o dopo un certo numero di cicli) si saturerebbe e non sarebbe più in grado di allontanare il vapore in uscita dal prodotto. L'aria prelevata dall'esterno può anche essere satura o quasi, ma in seguito al suo riscaldamento prima del contatto con l'alimento si allontana dalle condizioni di saturazione potendo così essere utilizzata per il processo, come è mostrato nella linea rossa in figura 1.2.

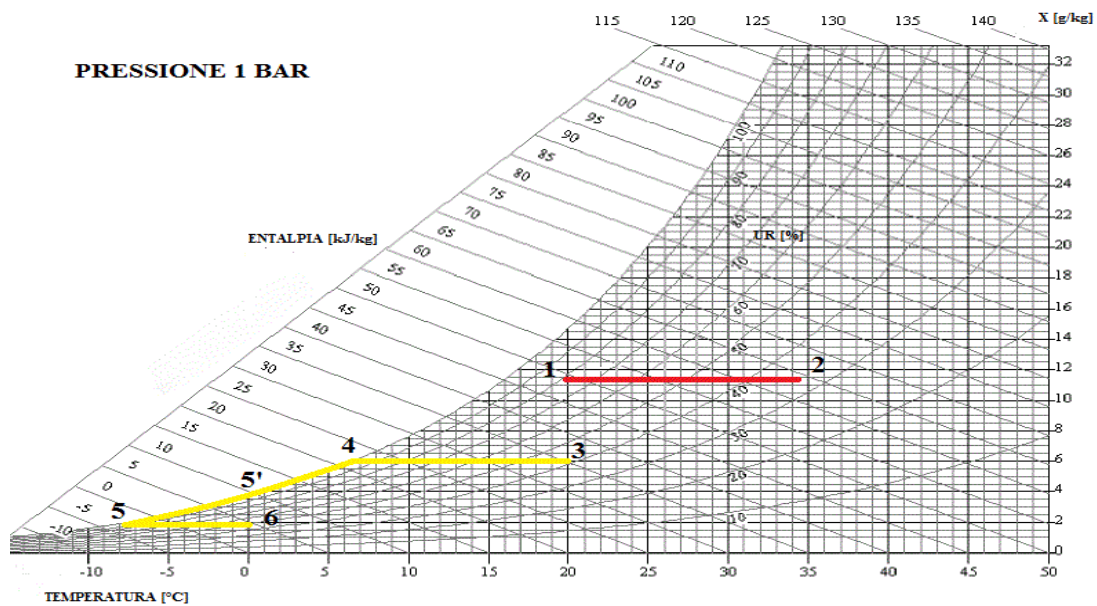


Figura 1.2: diagramma psicrometrico con evidenziazione di due processi per la riduzione di RH (immagine presa da <http://pcfarina.eng.unipr.it/dispensearch01/pergetti139183/pergetti139183.htm> e modificata)

Attraverso dei bilanci di calore possiamo comprendere quanto dobbiamo allontanare l'aria dalle condizioni di saturazione così da capire quanta acqua siamo in grado di asportare. L'uso dei processi di essiccazione, in particolare a più elevate temperature, conduce ad una perdita, talvolta anche significativa, delle caratteristiche nutrizionali del prodotto e a una serie di reazioni che ne alterano le caratteristiche organolettiche. Per questo sarebbe preferibile utilizzare temperature minori, ma a questo punto subentrerebbe un ulteriore inconveniente: i

tempi di processo sono tanto maggiori quanto minore è la temperatura e in certi casi potrebbero essere richiesti anche diversi giorni, se non settimane. Per tali ragioni l'applicazione di questi processi al fine di conservare gli alimenti non è ancora largamente diffusa.

Dunque, si è alla ricerca di nuove tecnologie in grado di ridurre i tempi, permettendo di utilizzare in maniera più efficiente temperature più basse, cercando di ridurre il più possibile la perdita di sostanze nutritive, in particolar modo di antiossidanti.

Inoltre, nell'ottica della rivalorizzazione di sottoprodotti dell'industria alimentare, si cerca qualche metodologia che allo stesso tempo permetta di uccidere microrganismi, in modo tale da poter reimmettere nel mercato questi scarti senza che causino danni alle persone.

1.1.1 Altri processi di disidratazione

La liofilizzazione è un processo che prevede il pre-congelamento del prodotto e in seguito la sublimazione del ghiaccio. Per ottenere questo obiettivo è stato sempre necessario porre la camera di essiccazione sottovuoto, così si evita la liquefazione del ghiaccio. Questo processo permette di ottenere un prodotto con elevate qualità nutrizionali e di colore, con pochissime perdite di sostanze. Il problema risiede negli elevati costi, poiché è un'operazione che richiede tempi molto elevati e bisogna mantenere il vuoto per tutto l'arco del processo. Però negli ultimi tempi si è posta sempre più attenzione al processo di liofilizzazione a pressione atmosferica: è ottenibile solo se la pressione parziale dell'acqua nella camera di essiccamento è sufficientemente bassa. Nella liofilizzazione, l'aria utilizzata per l'essiccamento è fredda, in condizioni molto vicine alla saturazione e dunque in certi casi la rimozione dell'acqua dal prodotto diventa molto difficoltosa. In queste situazioni è quasi sempre necessario pretrattare l'aria in ingresso per eliminare parte dell'umidità in essa contenuta. A questo scopo si può raffreddare l'aria, come mostrato dalla linea gialla della figura 1.2, in modo tale da allontanare parte dell'acqua portando l'aria alle condizioni di saturazione e successivamente spingendo ancor di più il raffreddamento. A questo punto è necessario scaldare alle temperature di esercizio. Infatti, se raffreddassimo fino al punto 5' (0 °C) otterremmo aria fredda, ma completamente satura, dunque è necessario raffreddare ulteriormente e poi scaldare. Però si tratta di un processo abbastanza inefficiente poiché non permette di raggiungere valori di umidità relativa bassi a meno di elevate spese energetiche. L'altra opzione è quella di utilizzare dei sistemi particolari che sfruttano materiali adsorbenti per catturare l'umidità. Un sistema di questa tipologia è stato utilizzato in ambito di laboratorio da Colucci et al. (2016). L'adsorbente però deve essere periodicamente cambiato o rigenerato poiché si satura di acqua. Possono essere utilizzati anche dei sistemi particolari, come il gruppo Munters (Rush et al., 1971). Questo è costituito da un cilindro rotante contenente un adsorbente: $\frac{3}{4}$ del cilindro sono interessati dal passaggio dell'aria per eliminare l'umidità, il restante $\frac{1}{4}$ è attraversato da un getto di aria calda necessaria per la rigenerazione dell'adsorbente.

Al fine di spingere ancora di più la rimozione di acqua, accelerare il processo di essiccamento e ridurre le temperature di esercizio si può sfruttare la bassa pressione, così da aumentare la forza spingente al trasporto dell'acqua, facilitandone l'allontanamento. L'applicazione del vuoto consente inoltre di ottenere un prodotto migliore poiché non vi è contatto diretto con l'aria di essiccamento e i tempi sono ridotti. Ovviamente la generazione del vuoto ha dei costi non indifferenti e il suo utilizzo deve essere valutato in base a considerazione di tipo economico, in base al livello di essiccazione che si vuole raggiungere e ai tempi di processo. Inoltre, la scelta di usare questa tecnologia dipende dai volumi del prodotto e della camera di essiccamento che è quindi necessaria.

L'essiccazione spray è la tecnica più utilizzata insieme all'uso di elevate temperature e alla liofilizzazione. Si utilizza per prodotti con un elevato contenuto di liquido, per i quali i classici essiccamenti richiederebbero troppo tempo. Il processo consiste nel nebulizzare il prodotto e colpirlo con aria calda: l'essiccazione è praticamente istantanea, si riduce notevolmente il contatto con l'aria calda e dunque si possono utilizzare più alte temperature, salvaguardando allo stesso tempo le proprietà nutrizionali. Anche in questo caso però ci sono degli inconvenienti, poiché le variabili del processo devono essere attentamente calcolate per ottenere una perfetta essiccazione senza avere un contatto eccessivamente lungo con l'aria calda. Inoltre, presenta difficoltà per il trattamento di liquidi viscosi e in certi casi sono necessari trattamenti successivi delle polveri ottenute (Ahmad Quasem, 2015).

Un'altra tecnologia che negli ultimi anni sta subendo rapidi sviluppi è l'uso delle microonde e delle radiazioni infrarosse in concomitanza all'uso di aria calda o fredda. Il principale inconveniente risiede nell'aumento di temperatura che queste onde causano nel prodotto. Però questo problema è compensato dalla riduzione dei tempi di essiccamento, certe volte anche 1 o 2 volte minori rispetto ai classici processi. Inoltre, per limitare l'aumento di temperatura si è studiato l'utilizzo delle microonde in concomitanza con le basse pressioni (Dak et al., 2014; Ahmad Quasem, 2015).

Infine, l'ultima tecnologia analizzata è l'applicazione di ultrasuoni ad alta intensità insieme ad aria calda o fredda. L'oggetto dello studio del lavoro ivi presentato è proprio l'uso di queste onde durante l'essiccamento ad alte temperature. Una trattazione dettagliata verrà fatta successivamente.

1.1.2 Effetti dei differenti parametri sull'essiccazione e sul prodotto

Gawrysiak-Witulska et al. (2020), studiando i semi di senape bianca, ha dimostrato che l'aumento di temperatura provoca una diminuzione dei tempi di processo. È stato dimostrato inoltre che l'uso di un flusso d'aria a velocità elevata riduce i tempi di essiccazione indipendentemente dalla temperatura applicata, provocando una più rapida riduzione del contenuto d'acqua soprattutto nella fase iniziale del processo, poiché l'acqua presente sulla superficie del prodotto è asportata dall'aria attraverso fenomeni di tipo convettivo, i quali sono tanto maggiori quanto più elevata è la velocità (do Nascimento et al., 2019). Nella fase finale prevale invece un effetto diffusivo, dato che l'acqua deve diffondere dall'interno verso l'esterno del prodotto.

Come accennato precedentemente l'essiccazione si accompagna in genere ad una perdita di sostanze nutritive nel prodotto. Il lavoro di Xu et al. (2019) tratta l'influenza dei diversi tipi di processo sulla concentrazione finale delle sostanze. In genere a basse temperature, quindi usando ad esempio una liofilizzazione, la perdita è molto limitata. L'applicazione di microonde invece porta a perdite minori rispetto al processo ad alte temperature, probabilmente grazie alla riduzione dei tempi di processo, nonostante tali onde provochino un aumento di temperatura. Lo studio condotto da Kanar et al. (2019) ha evidenziato una perdita di vitamina C maggiore ad alte temperature. La vitamina C, come tutti gli antiossidanti, reagisce facilmente con l'ossigeno dell'aria, e le alte temperature favoriscono ancor di più tali reazioni. Il lavoro di Badmus et al. (2019) ha mostrato una diminuzione del contenuto totale di fenoli con l'aumento della temperatura e con l'applicazione di microonde, a causa dell'effetto riscaldante che provocano. Invece in alcuni studi è stato evidenziato un differente andamento della perdita del contenuto totale di fenoli al variare della temperatura: come dimostrato da Moreno et al. (2017), un aumento della temperatura ha provocato una minor

riduzione di questo parametro. Tale comportamento è dovuto alla formazione di nuovi composti fenolici a causa delle alte temperature, i quali compensano le molecole degradate.

Altri studi, come quello di Martins et al. (2018), hanno mostrato invece un andamento diverso delle proprietà nutrizionali in base alle diverse temperature di processo. Si è notato un andamento apparentemente più casuale, ma in realtà questo comportamento è determinato dal fatto che i processi a temperature basse sono più lenti e il maggior tempo di essiccazione può provocare una maggiore perdita di sostanze. Dunque, si potrebbe presentare una compensazione tra la temperatura utilizzata e il tempo del processo.

L'essiccamento ha effetti anche sul colore del prodotto. Il colore è un parametro importante per l'impatto visivo del prodotto, fattore che influenza e non poco il suo acquisto da parte del consumatore. Gli esperimenti condotti sull'essiccazione di kiwi da Izli et al. (2017) hanno evidenziato una diminuzione del parametro L^* (luminosità) e un aumento del parametro a^* (rosso-verde) all'aumentare della temperatura di essiccamento, indice di un maggior imbrunimento non-enzimatico, che conferisce al prodotto essiccato una minore luminosità e un colore meno verde. Il parametro b^* (giallo-blu) diminuisce in genere all'aumentare della temperatura, i campioni risultano più gialli. La valutazione definitiva sull'entità della variazione di colore è stata fatta in base al ΔE (differenza totale di colore), funzione dei tre parametri precedentemente descritti. Questo aumenta all'aumentare della temperatura.

1.2 Ultrasuoni

Per gli scopi sopra esposti di rendere più efficiente il processo di essiccazione e di uccidere i microrganismi si sta studiando l'effetto che gli ultrasuoni (US) hanno su di esso.

Le onde sono delle perturbazioni di tipo oscillatorio e vibratorio che si propagano nello spazio trasportando energia e non materia. Si suddividono in elettromagnetiche e meccaniche. Le prime possono propagarsi anche nel vuoto essendo generate da variazioni di un campo elettrico e uno magnetico perpendicolari tra di loro e a loro volta perpendicolari alla direzione di propagazione. Le seconde si propagano solamente attraverso la materia, tramite meccanismi di compressione ed espansione che coinvolgono le molecole del mezzo attraversato. Ovviamente, in quest'ultimo caso lo stato fisico del mezzo di propagazione influenza in maniera significativa il moto dell'onda: in un mezzo gassoso le particelle sono lontane tra di loro e dunque l'onda si muove con più difficoltà rispetto a quando attraversa un solido. Questo perché la velocità di propagazione dipende dalla differenza di impedenza tra il mezzo che le onde devono attraversare e il sistema generatore, la quale impedenza a sua volta dipende dalla densità. Dunque, la propagazione in aria è fortemente inefficiente, mentre i mezzi migliori sono i metalli.

Le onde inoltre sono classificabili in longitudinali, in cui la vibrazione avviene nella stessa direzione della propagazione, e trasversali, quando la vibrazione è perpendicolare alla propagazione. Gli US sono delle onde meccaniche longitudinali in cui la propagazione avviene tramite l'alternanza di zone di compressione ed espansione. In particolare, si tratta di onde sonore in genere non udibili dall'essere umano: la soglia di udibilità è tra i 20 e i 20000 Hz, ma gli US hanno frequenze superiori, solo gli individui più sensibili e alcuni animali sono in grado di sentire tali suoni (Cárcel et al., 2017).

Un'altra importante distinzione applicabile agli US in base alla loro intensità e frequenza è quella tra onde ad alta e a bassa intensità. Le prime, dette anche onde di potenza, sono caratterizzate da intensità elevate e basse frequenze, le seconde, dette anche onde di segnale, hanno invece basse intensità e alte frequenze. In questo studio sono utilizzate onde di potenza.

Queste hanno un effetto distruttivo sulla struttura cellulare o molecolare dei materiali che colpiscono e possono favorire certe reazioni chimiche. In applicazioni recenti sono utilizzate per il controllo dei processi di cristallizzazione, inattivazione di enzimi, filtrazione. Le onde di segnale, avendo bassa intensità, non alterano in alcun modo la struttura dei materiali che attraversano, sono applicate con scopi analitici, ovvero per ottenere informazioni riguardanti alcune proprietà fisico-chimiche degli alimenti come la loro composizione, struttura, stato fisico (McClements, 1995; Nowacka et al., 2015).

1.2.1 Effetti degli US sul processo di essiccamento

Differenti studi condotti su differenti alimenti, come ad esempio le mele (Moreno et al., 2017), hanno dimostrato che gli US sono in grado di ridurre notevolmente i tempi di lavoro a parità di temperature utilizzate. Tali onde agiscono senza causare un aumento di temperatura (o almeno non in maniera rilevante) (Musielak et al., 2016) ma incrementano il mass transfer, il quale si manifesta attraverso meccanismi differenti: uno di tipo diffusivo, il quale si sviluppa all'interno del prodotto, e l'altro convettivo, che interviene all'interfaccia prodotto-aria. Il primo meccanismo è favorito dagli US poiché la propagazione delle onde causa delle zone di compressione ed espansione, le quali spingono l'acqua dall'interno dei pori del prodotto verso l'interfaccia. Inoltre, la diminuzione e aumento di pressione può causare la cavitazione del liquido, con la formazione di getti di vapore diretti verso l'esterno o con la rottura parziale della struttura interna del prodotto a causa dell'implosione delle bolle di vapore più grandi, con la creazione di percorsi preferenziali per la fuoriuscita dell'acqua (de São José et al., 2014). In realtà si manifesta un altro meccanismo di cavitazione, con effetti meno distruttivi, rappresentato dalla formazione di piccole bolle che vengono trascinate dalle onde (Cárcel et al., 2011). Per quanto riguarda il trasporto convettivo, esso si realizza all'interfaccia solido-aria, dove gli US, grazie al cosiddetto *vento sonoro*, generano una micro-agitazione che favorisce lo scambio di materia (Mulet et al., 2003). Si deve però sottolineare che la maggior turbolenza è data dal moto dell'aria, ed è dunque, come dimostrato da Blasco et al. (2006), la velocità di questa ad avere un ruolo predominante nel trasporto convettivo. Un aumento della velocità causa un incremento dell'acqua asportata, andamento che però mantiene questo trend fino a valori di 3-4 m/s, oltre cui la crescente turbolenza dell'aria non influenza più il mass transfer. Dunque, si può concludere che gli US hanno un ruolo significativo sull'incremento del trasporto diffusivo, considerando in pratica trascurabile quello ottenuto sul trasporto convettivo.

Un problema dell'uso degli US risiede nella difficile propagazione di questi nel mezzo gassoso e attraverso l'interfaccia di due mezzi (gassoso e solido) con un'impedenza molto differente. Questo è dovuto alla riduzione della potenza radiata che raggiunge l'alimento dopo il passaggio degli US attraverso il mezzo gassoso. Per ovviare a questo problema si è pensato di usare un sistema a contatto-diretto tra il radiatore e il prodotto, in modo da massimizzare la potenza radiante in quest'ultimo. I risultati sono stati ottimi dal punto di vista dei tempi di essiccamento, ma il problema principale di questo trattamento risiede nell'aumento di temperatura del prodotto, cosa che, come detto all'inizio della trattazione, vogliamo evitare.

Un problema che ancora oggi sussiste è la creazione di dispositivi in grado di generare US ad elevata energia. Infatti, dato che non si è in grado di risolvere i problemi legati alla propagazione nel mezzo gassoso (a meno che non venga sostituito con un mezzo liquido o con un contatto diretto), l'alternativa è quella di generare la maggiore energia possibile. Ma sfortunatamente i dispositivi disponibili oggi possono essere solo di piccole dimensioni per evitare perturbazioni tra le vibrazioni assiali e radiali e inoltre l'incremento dell'energia non è lineare per elevati voltaggi, e tale comportamento richiede ancora degli studi approfonditi,

nonostante Okita K. (2018) abbia condotto un lavoro nel tentativo di determinare una correlazione non lineare tra il fenomeno di cavitazione e la generazione di US.

1.2.2 Effetti degli US sugli alimenti

Come precedentemente affermato, l'uso di US durante i processi di essiccazione ha evidenziato notevoli riduzioni dei tempi di processo in particolare per basse temperature. Infatti, uno studio effettuato sulla liofilizzazione di funghi (Carrión et al., 2018) ha evidenziato una riduzione di decine di ore dei tempi di essiccazione. Lo stesso studio ha permesso inoltre di constatare che un aumento dell'intensità degli US provoca una maggiore diminuzione dei tempi a parità di temperature. Lo stesso risultato si ottiene anche con i classici essiccamenti a più alte temperature, come dimostrato da do Nascimento et al. (2015), Corrêa et al. (2017), Cárceles et al. (2018), rispettivamente negli studi su frutto della passione, ananas e peperoncino. In generale, in questi esperimenti sono state utilizzate temperature da 30-40 °C fino a 70 °C, e in tutti i casi si è evidenziato che la riduzione del tempo di processo con l'applicazione di US è tanto maggiore quanto minore è la temperatura, questo perché a elevate temperature è proprio quest'ultima ad avere il ruolo più significativo sulla cinetica di essiccazione.

L'altro aspetto fondamentale da tenere in considerazione è l'effetto che l'applicazione degli US ha sulle caratteristiche nutritive dell'alimento, parametro valutato analizzando alcune importanti sostanze presenti in essi. Ad esempio, nello studio di Colucci et al. (2018) sulla liofilizzazione di melanzane si sono valutati il contenuto di acido ascorbico (AAC), ovvero la vitamina C, composti fenolici totali (TPC) e la capacità antiossidante (AC). In questo studio sono stati valutati questi tre parametri in diverse condizioni: al variare della velocità dell'aria, al variare della temperatura e al variare dell'intensità degli US. Un aumento della velocità dell'aria e della temperatura hanno determinato una maggior perdita di sostanze nutritive, stesso comportamento evidenziato a parità di temperatura negli esperimenti in cui sono stati applicati gli US. Da sottolineare però che un'intensità maggiore degli US non ha provocato una maggiore perdita di capacità antiossidante, questo dovuto probabilmente alla diminuzione dei tempi di processo, quindi una diminuzione del contatto tra gli US (e la loro influenza negativa sulle capacità antiossidanti) e l'alimento. In altri casi si è trovato che l'uso di US ha addirittura un effetto benefico sugli alimenti, in particolare sul TPC, con un aumento della concentrazione di sostanze analizzate rispetto alla classica essiccazione (Liu et al., 2019).

1.2.3 Trasduttori a ultrasuoni

I trasduttori sono gli elementi che permettono di generare US. Sono costituiti da materiali piezoelettrici, in genere materiali ceramici. La particolarità di questi materiali risiede nella loro capacità di generare un campo elettrico in seguito ad una deformazione, questo perché applicando uno stress meccanico su di essi provochiamo separazione delle cariche positive e negative, dunque una polarizzazione indotta che a sua volta genera un campo elettrico. Di solito vi è una dipendenza lineare tra la variazione di forma e l'intensità del campo elettrico (Mercadelli, 2010). Per la produzione di US sfruttiamo l'effetto esattamente opposto, ovvero sottoponendo tali elementi a variazioni di tensione elettrica ne modifichiamo la forma e tale deformazione produce US, essi si comportano da trasduttori. La creazione dei primi trasduttori risale all'inizio del XX secolo. Il principale problema risiede nel fatto che gli attuali dispositivi non sono poi così diversi dai loro antenati. Inoltre, essendo gli US delle onde meccaniche, hanno bisogno di un mezzo fisico per essere trasmessi, e nella maggior parte dei casi si tratta di un mezzo gassoso, il quale, possedendo poche molecole, non

favorisce la trasmissione delle onde. Si è cercato però di migliorarne le caratteristiche, in particolar modo per il loro utilizzo in questi ultimi mezzi. Si è collegato al piezoelettrico un amplificatore meccanico, in modo tale da intensificare il segnale prodotto dalla deformazione, e un radiatore, per diffondere nel miglior modo possibile l'onda attraverso l'aria.

Per i processi di essiccazione sono due i sistemi più performanti e maggiormente utilizzati:

- Stepped-plate rotondi o rettangolari (figura 1.3)
- Radiatori cilindrici (figura 1.4)

I primi sono caratterizzati da un'elevata superficie ed inoltre tale superficie è costituita da una serie di gradini o scanalature che permette di ridurre lo sfasamento che si ha nelle onde a causa della flessione della superficie durante il processo e di adattarli a differenti applicazioni (Gallego-Juárez et al., 2010). Si ottiene una maggiore possibilità di direzionare e focalizzare le onde in una determinata zona. I più utilizzati hanno una forma circolare, anche se si è studiato che i piatti rettangolari presentano una serie di vantaggi: in ambito industriale tale forma permette una maggiore facilità di collocazione del sistema, consentono una più uniforme distribuzione delle radiazioni lungo tutta l'area, fattore che inoltre riduce gli stress localizzati sull'apparecchio. Però sono poco utilizzati perché il loro principale problema è la non-linearità del fenomeno per alti voltaggi (Garcia-Pérez et al., 2015).

Se gli ultrasuoni devono essere applicati in volumi specifici come condotti, tubature e camere di essiccazione è preferibile utilizzare dei radiatori cilindrici. Il sistema utilizzato per il lavoro ivi presentato è proprio di questa tipologia, perché in questo specifico caso si utilizzano le pareti della camera cilindrica come elemento radiante. In tale maniera l'aria fluisce direttamente all'interno della camera di essiccazione, sulla quale sono applicati gli ultrasuoni e dentro la quale vengono posizionati i campioni.

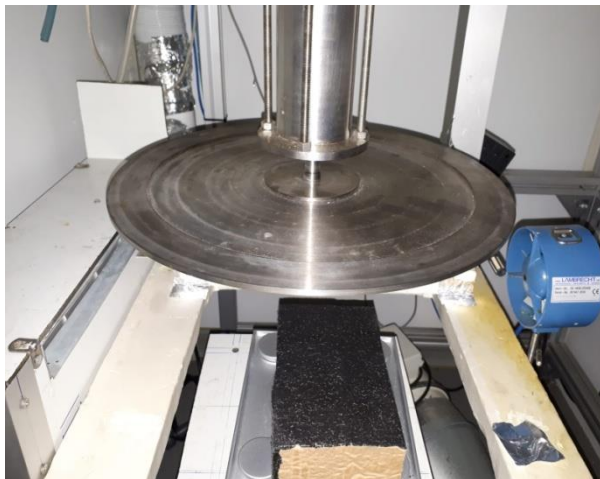


Figura 1.3: trasduttore stepped-plate

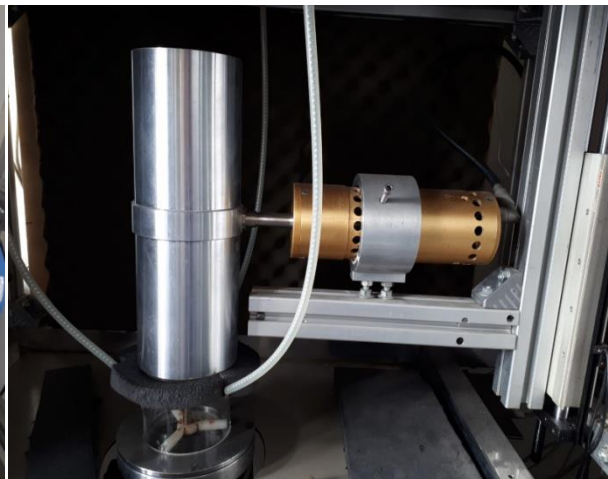


Figura 1.4: trasduttore con radiatore cilindrico

1.3 Parametri nutrizionali di interesse

Nello studio effettuato sono state osservate differenti molecole, o gruppi di sostanze importanti dal punto di vista nutrizionale, le quali garantiscono un effetto benefico sul corpo umano, riducendo il rischio di contrarre una serie di malattie spesso anche pericolose e mortali. Ciò sottolinea come la scelta dei cibi che assumiamo ogni giorno è di fondamentale importanza per la nostra salute. Dunque, nel lavoro presentato sono state analizzate queste

sostanze al fine di valutare l'effetto degli US e dell'essiccamento in generale sul potere nutrizionale dei kiwi.

1.3.1 Polifenoli

I polifenoli sono una particolare famiglia di molecole (flavonoidi, tannini, antociani, ecc.) caratterizzati, come dice il nome stesso, dalla presenza di due o più gruppi fenolici. Sono abbastanza presenti in natura e in una buona parte degli alimenti che giornalmente finiscono sulle nostre tavole. Hanno un effetto antiossidante. Al di là delle discussioni ancora tutt'oggi aperte sulla capacità di digestione e assorbimento dei polifenoli da parte del corpo umano, caratteristiche dipendenti essenzialmente dalla struttura delle molecole stesse e dalla struttura cellulare, come afferma lo studio condotto da Nagar et al. (2020), tali composti potrebbero portare notevoli benefici. Ad esempio, uno studio condotto su dei topi, (Li et al., 2019) ai quali è stato indotto, attraverso una dieta ricca di grassi, l'obesità e il diabete, ha dimostrato che queste sostanze possono ridurre il livello di glucosio e incrementano le funzioni pancreatiche. Lo studio condotto da Orabueze et al. (2018) ha addirittura evidenziato il potenziale ruolo antimalaria degli antiossidanti.

1.3.2 Vitamina C

La vitamina C o acido ascorbico è un'altra molecola dalle spiccate proprietà antiossidanti presente in pratica in tutta la frutta e la verdura. E' noto come la carenza di questo composto nella dieta provochi lo scorbuto, come afferma anche Smith et al. (2018), malattia dovuta alla carenza di collagene, la cui produzione dipende proprio dall'acido ascorbico. Lo studio condotto da Kianian et al. (2020) ha dimostrato inoltre che il suo utilizzo, insieme al calcitriolo, permette il rimodellamento delle vie respiratorie per la cura dell'asma.

1.3.3 Proprietà antiossidanti

Le molecole sopra descritte sono degli antiossidanti. L'ossigeno è essenziale per la vita degli esseri aerobici, ma sotto certe forme risulta essere pericoloso poiché porta al deterioramento di cellule lipidiche, proteiche e inibisce le normali funzioni del DNA. Questi effetti causano una serie di scompensi negli organismi: ad esempio provocano un precoce invecchiamento. Queste molecole pericolose sono i radicali liberi, anche se in realtà la loro presenza in piccole concentrazioni è necessaria e benefica perché svolgono, ad esempio, un ruolo fondamentale nella comunicazione cellulare e nella risposta delle cellule a danni o ad attacchi batterici. Alcune di queste molecole sono il radicale superossido ($O_2^{\cdot-}$), il radicale idrossilico ($\cdot OH$) e a sua volta il perossido di idrogeno (H_2O_2) poiché da questo si produce il primo, radicale perossidico ($\cdot HOO$) e il radicale dell'ossido nitrico ($\cdot NO$). Tali sostanze, in elevate quantità, creano scompensi, quindi la loro concentrazione deve essere regolata. In quest'ottica intervengono proprio gli antiossidanti, i quali sono in grado di eliminare radicali attraverso meccanismi di tipo enzimatico o non enzimatico (parliamo di vitamina C, vitamina E, flavonoidi, ecc.). Questi ultimi possono fungere da cofattori in reazioni enzimatiche o possono reagire direttamente con i radicali (Valko et al., 2006).

1.3.4 Fibre alimentari

Le fibre sono una classe di composti contenuta in vegetali, cereali e frutta. Appartengono a questa categoria la cellulosa, l'emicellulosa, le pectine, la lignina e le gomme. Queste sostanze non sono digeribili nello stomaco e nell'intestino tenue, ma sono parzialmente digerite nel colon. Una parte viene assorbita dal corpo, ma la maggior parte viene espulsa con le feci (Briggs et al, 1998). È noto che le fibre hanno un ruolo determinante nel corretto funzionamento dell'intestino dato che causano un aumento della flora intestinale (Liu et al., 2020) e, grazie alla loro capacità di assorbire acqua, facilitano l'espulsione delle feci. I benefici delle fibre vanno ben oltre: è stato studiato come influenzino gli scompensi cardiovascolari, i problemi al fegato, il cancro e il diabete, riducendo il rischio di incorrere in queste malattie (Riccardi et al., 2019; Xia et al., 2020; Barrett et al., 2019).

1.4 Scopo del lavoro

Lo scopo del lavoro di Tesi è stato quello di verificare l'influenza delle onde meccaniche sulla cinetica di essiccamento, a varie temperature, confrontandola col caso nel quale gli US non erano utilizzati. Per poter valutare tale influenza è stato necessario scegliere dei campioni da processare il più possibile simili, misurando il contenuto di zuccheri del frutto fresco e il contenuto iniziale di acqua nei campioni. Sono state inoltre condotte delle analisi con l'obiettivo di individuare una serie di sostanze e le loro concentrazioni all'interno del frutto fresco ed essiccato, in modo tale da poter confrontare i risultati ottenuti prima e dopo il processo e valutare così come e quanto l'essiccamento con US influisce sulle proprietà nutritive dell'alimento. I parametri analizzati sono stati: il contenuto di acido ascorbico (AAC), i composti fenolici totali (TPC), la capacità antiossidante (AC), i quali tutti insieme costituiscono le proprietà antiossidanti, e poi sono state analizzate alcune proprietà delle fibre, quali la capacità di rigonfiamento (SW), la capacità di ritenzione dei grassi (FRC) e la capacità di ritenzione dell'acqua (WRC). Inoltre, è stata analizzata anche la differenza di colore tra i campioni attraverso i parametri L^* , a^* , b^* e ΔE .

Lo studio effettuato non si vuole limitare ad una semplice analisi sull'effetto che gli US hanno sul processo di essiccamento, poiché, come si è visto, le tecnologie capaci di produrre tali onde non sono ancora in grado di rendere le operazioni economicamente sostenibili per applicazioni industriali. In realtà, il fine ultimo del progetto del *Departamento de Tecnología de Alimentos* della *Universitat Politècnica de València* è molto più ambizioso e nobile: è quello di analizzare l'uso di US nei processi di essiccazione e per l'abbattimento della carica microbica degli alimenti (Paniagua-Martínez et al., 2018), al fine di dare una nuova vita ai sottoprodotti della catena industriale, ovvero quelle materie prime che per svariati motivi non rispecchiano gli standard fissati dall'azienda e che normalmente vengono scartati. Si tratta, ad esempio, di bucce di frutti o anche più semplicemente di vegetali esternamente danneggiati, che per questioni legislative non possono essere messi sul mercato, ma sono ancora commestibili. Dunque, nel dipartimento, parallelamente al lavoro descritto, vengono svolti altri studi riguardanti l'efficacia degli US nei pretrattamenti e per la rimozione dei microrganismi dall'alimento. In questo modo saremmo in grado di ridurre enormemente gli sprechi di cibo.

Nello specifico, lo studio ivi presentato non tratta problematiche di tipo microbiologico ma ha avuto lo scopo di analizzare i kiwi messi in commercio, perfettamente integri, quindi non dei sottoprodotti, e di osservare l'effetto che gli US hanno sui processi di essiccazione, al fine di creare uno standard che potrà essere utilizzato per il più ampio progetto del dipartimento e, in seguito, si spera, per applicazioni su larga scala di tipo industriale.

Inoltre, quando un giorno si riuscirà a creare dei trasduttori di grandi dimensioni, capaci di generare un'elevata potenza a basso costo, l'essiccazione assistita dall'uso di US potrebbe affermarsi come una valida alternativa ai classici metodi di essiccazione (o liofilizzazione) oggi esistenti, visti i notevoli benefici ottenibili in particolar modo per quanto riguarda la riduzione dei tempi di processo.

Il seguente elaborato è stato suddiviso in capitoli, ognuno dei quali tratta di specifici argomenti:

- Il capitolo 2 descrive le metodologie empiriche e teoriche utilizzate per la determinazione e la rielaborazione dei dati sperimentali.
- I capitoli 3 e 4 descrivono, con l'ausilio di tabelle e grafici, i risultati ottenuti, cercando dei riscontri nella letteratura che possano confermare l'attendibilità dei dati, facendo il punto sugli obiettivi ottenuti con il lavoro svolto e proponendo alcuni possibili sviluppi futuri.

2. Materiali e metodologie

2.1 Caratteristiche essiccatore

L'essiccatore utilizzato è descritto dettagliatamente da Corrêa et al. (2017) (figura 2.1). È costituito da una ventola che porta l'aria all'interno del sistema. L'aria viene quindi riscaldata da una resistenza elettrica, un anemometro ne misura la velocità e una valvola a 3-vie permette di mandare l'aria dentro la camera di essiccazione. La valvola è a 3-vie poiché in alcune fasi del processo l'aria non deve arrivare nella camera (durante la rilevazione del peso o il carico e scarico dei campioni). Quest'ultima è costituita da un elemento cilindrico vibrante di alluminio (diametro interno 100 mm, altezza 310 mm, spessore 10 mm). La velocità dell'aria e la temperatura, una volta impostate, sono mantenute costanti da un sistema di controllo con logica PID. Sulla sommità della camera di essiccazione è presente una bilancia che permette di pesare periodicamente i campioni. Il cilindro vibrante è a contatto con un trasduttore piezoelettrico a sandwich. Entrambi costituiscono un vibratore ultrasonico.

Il trasduttore è costituito da un disco di materiale piezoelettrico ceramico tra due dischi identici di metallo. L'accoppiamento tra il piezoelettrico e il metallo, così come un aumento della resistenza a trazione, si ottiene pre-sollecitando meccanicamente il gruppo nella direzione assiale mediante un bullone (Riera et al., 2011). Il cilindro vibrante è invece il radiatore, ovvero l'elemento meccanico che permette di amplificare il segnale ultrasonico. In questo modo non vi è bisogno di avere altri elementi amplificatori e sono le pareti stesse della camera di essiccazione a svolgere questa funzione (Garcia-Pérez et al., 2015).

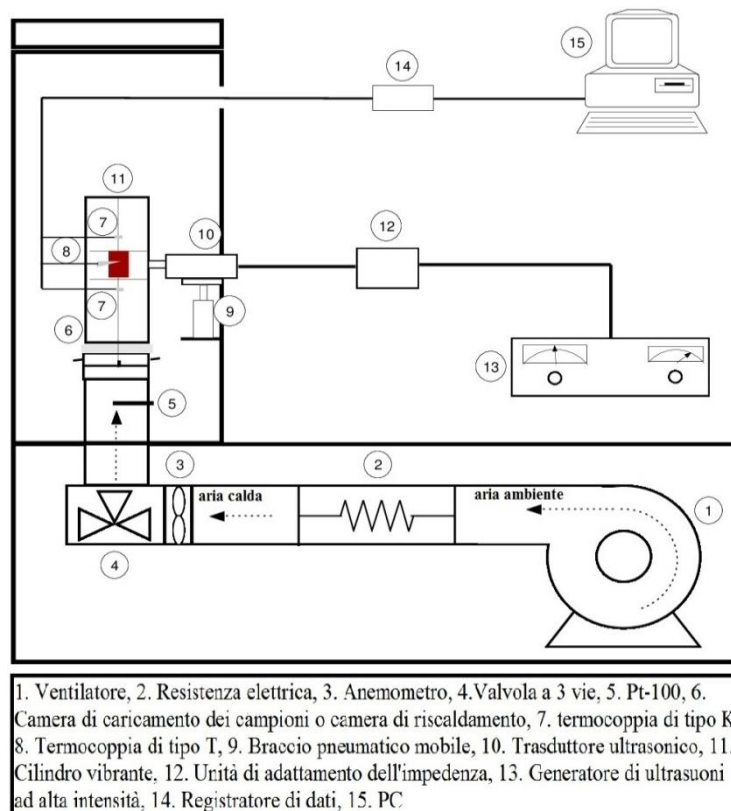


Figura 2.1: essiccatore utilizzato per tutti gli esperimenti condotti

2.2 Condizioni operative

I kiwi utilizzati per il lavoro, appartenenti alla specie *Actinidia deliciosa*, comunemente chiamata Hayward, sono stati acquistati in un mercato locale a Valencia.

L'essiccazione dei campioni è stata condotta a quattro diverse temperature, 40, 50, 60, 70 °C, con e senza l'uso di US. Dato che le condizioni ambientali (caldo, freddo, umidità, ecc.) influenzano il processo di essiccamento, si è cercato di svolgere gli esperimenti in maniera casuale, in modo tale da non concentrare le prove della stessa tipologia in un ristretto arco di tempo, come mostrato in tabella 2.1.

Tabella 2.1: riepilogo delle prove effettuate con la data in cui è stato realizzato l'esperimento

Temperatura (°C)	Numero prova	NO US	US
40	1	31/10/2019	30/10/2019
	2	29/11/2019	20/11/2019
	3	19/12/2019	18/12/2019
50	1	22/10/2019	19/11/2019
	2	23/10/2019	5/12/2019
	3	17/12/2019	19/12/2019
60	1	6/11/2019	22/10/2019
	2	20/11/2019	4/12/2019
	3	20/12/2019	20/12/2019
70	1	4/11/2019	21/10/2019
	2	28/11/2019	6/11/2019
	3	13/1/2020	17/12/2019

Per tutti gli esperimenti è stata utilizzata una velocità dell'aria di 1 m/s e i processi sono stati interrotti nel momento in cui non si è evidenziata più una variazione apprezzabile del peso dei campioni. Il peso è stato rilevato ogni 5 minuti da un sistema automatizzato. Per ogni esperimento sono stati utilizzati 3 kiwi: questi sono stati sbucciati e sono state prelevate 3 fette dello spessore di 6 mm, grazie all'uso di una mandolina, dalla parte centrale di ogni frutto, per un totale di 9 fette. Quest'ultime sono state messe in un supporto, come mostrato in figura 2.2a, il quale è stato inserito all'interno dell'essiccatore. Per i processi con l'applicazione degli US, sono state utilizzate onde con un'intensità di 50 W. I parametri descritti sono riassunti in tabella 2.2.

Tabella 2.2: condizioni operative e caratteristiche comuni a tutti i processi

Velocità dell'aria	1 m/s
Numero di kiwi	3
Numero di fette	9 (3 per kiwi)
Spessore delle fette	6 mm
Intervallo di tempo tra due rilevazioni di peso successive	5 min
Intensità US	50 W

Una volta essiccati (figura 2.2b) i campioni sono stati opportunamente conservati in dei contenitori di vetro insieme a del materiale adsorbente, isolati il più possibile dall'aria esterna grazie a una pellicola in PVC e protetti dalla luce, la quale avrebbe provocato variazioni del colore, per mezzo di un foglio di alluminio.

Ogni processo è stato condotto 3 volte, in modo tale da avere un numero sufficiente di dati, per poter confrontare le cinetiche, e di campioni, da poter analizzare per evidenziare le differenze tra le sostanze in essi contenute. Le analisi sono state effettuate ovviamente anche su un congruo numero di kiwi freschi in modo tale da valutare la ritenzione delle sostanze di interesse nei campioni.

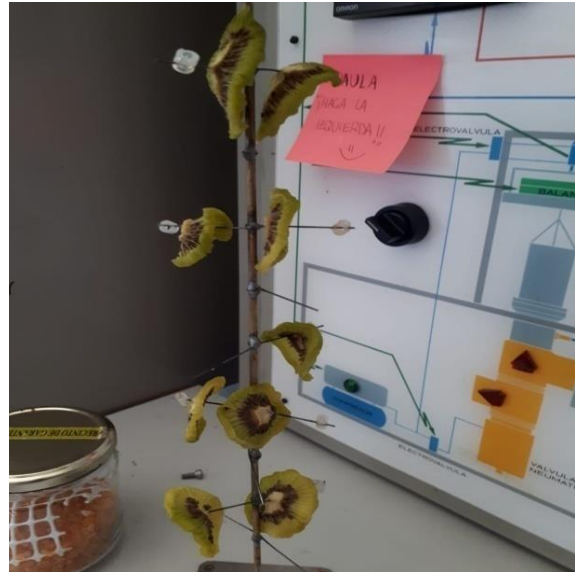
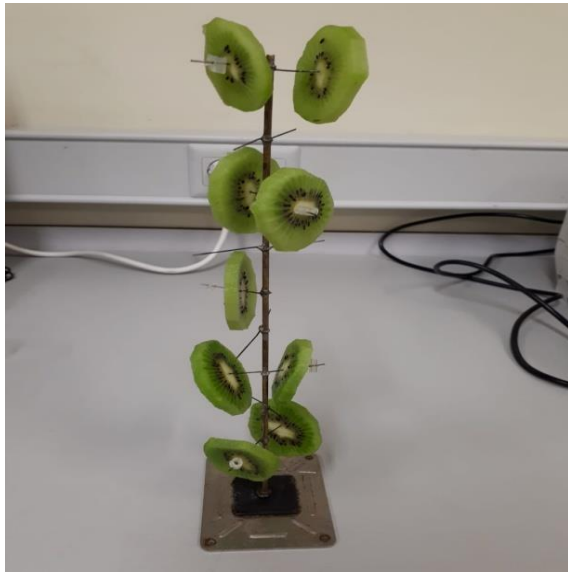


Figura 2.2: a sinistra (a) kiwi freschi nel supporto pronti per l'essiccamento; a destra (b) kiwi essiccati subito dopo l'esperimento

2.3 Contenuto di zuccheri

Il contenuto di zuccheri è stato misurato per comprendere il grado di maturazione dei kiwi e si è dunque cercato di scegliere dei frutti con valori di °Brix non eccessivamente diversi. Per la misura del tenore zuccherino è stato utilizzato un rifrattometro analogico (Kern Sohn ORA 32ba) (figura 2.3), uno strumento che permette di ottenere una misura molto rapida e attendibile. In realtà il °Brix misura il contenuto di materia solida, però nel caso specifico non è stata necessaria la determinazione esatta del contenuto di zuccheri poiché le misure effettuate sono servite solo per un confronto approssimativo tra i diversi campioni.



Figura 2.3: rifrattometro utilizzato per il calcolo del contenuto di zuccheri

2.4 Contenuto di acqua

Per ogni kiwi utilizzato è stato determinato il contenuto di acqua, in modo tale da poter calcolare la massa secca, la quale è stata necessaria per il calcolo delle concentrazioni delle sostanze. L'umidità è stata determinata tagliando delle fette molto sottili da ogni frutto, le quali sono state messe in dei contenitori metallici: ogni campione aveva il peso di 3 g, 3 campioni per ogni kiwi. I contenitori sono stati inseriti in un forno ad una temperatura di 60 °C e sottovuoto, ad una pressione all'incirca di 0,2 bar, così da accelerare l'evaporazione dell'acqua. I campioni sono stati lasciati in forno per almeno 24 ore, poi sono stati pesati e messi nuovamente nel macchinario. Questa operazione è stata ripetuta fino a quando non si è più evidenziata una variazione di peso tra due pesate successive. L'equazione 2.1 mostra come è stata calcolata la concentrazione di umidità.

$$frazione_{acqua} = \frac{peso_{iniziale} - peso_{finale}}{peso_{iniziale}} ; \quad (2.1)$$

Si è preferito utilizzare una temperatura non maggiore di 60 °C perché altrimenti si sarebbero incentivate eccessivamente le reazioni di Maillard, le quali avrebbero portato alla formazione di uno strato superficiale caramellizzato che avrebbe ostacolato l'evaporazione dell'acqua.

2.5 Estrazione della frazione solubile in alcol

La preparazione dell'estratto è stata necessaria per trattenere all'interno dei campioni solo le molecole di nostro interesse. Queste sono solubili in alcol e nel caso specifico è stato usato etanolo per l'estrazione. Tale estratto è poi stato analizzato con l'uso di diverse metodologie, così da determinare le proprietà antiossidanti. Come detto precedentemente, le analisi, e quindi anche gli estratti, sono state effettuate sia per i kiwi freschi sia per quelli essiccati e, anche in questo caso, ogni esperimento è stato ripetuto 3 volte.

Reagenti:

- Etanolo puro al 96 %

Procedimento:

1. Triturare i campioni secchi con un mixer
2. Pesare 1 g di campione tritato in un tubo Falcon e aggiungere 10 ml di etanolo
3. Refrigerare a 4 °C per 2 min
4. Aggiungere altri 10 ml di etanolo
5. Triturare con ultra-turrax: 1 min, 13500 rpm
6. Far riposare in frigo a 4 °C per 24 h
7. Trasferire i campioni in delle provette e mettere in centrifuga: 4000 rpm, 10 min, 4 °C (bilanciando i pesi nel macchinario)
8. Filtrare i campioni utilizzando un imbuto e filtri in microfibra di vetro
9. Una volta filtrato, aggiungere etanolo per pulire il filtro e per assicurarsi di estrarre tutto, fino a raggiungere i 20 ml
10. Conservare l'estratto in frigo a 4 °C fino all'utilizzo

(Heredia et al., 2009).

Il tubo Falcon è infine avvolto in un foglio di alluminio per proteggerlo dalla luce. Onde evitare variazioni delle proprietà nutrizionali l'estratto è sempre stato analizzato il prima possibile, entro 3-4 ore al massimo.

Per quanto riguarda la preparazione dell'estratto dei campioni freschi la procedura è la medesima eccetto che per i primi due passaggi:

1. Schiacciare i campioni in un mortaio con un pestello
2. Pesare 5 g di campione triturato in un tubo Falcon e aggiungere 10 ml di etanolo al 96%

La scelta di aumentare la quantità di kiwi fresco è dovuta alle analisi descritte in seguito, nelle quali l'assorbanza registrata con l'utilizzo di 1 g di campione è risultata essere troppo bassa per ottenere valori della concentrazione corretti.

2.5.1 Determinazione della capacità antiossidante (AC)

Per la determinazione dell'attività antiossidante si è scelto di utilizzare il metodo FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power assay). Tale metodo, messo a punto da Benzie et al. (2006), si basa sul cambio di colore assunto dal complesso Fe^{3+} -TPTZ quando viene ridotto a Fe^{2+} -TPTZ, il quale a bassi valori di pH assume una colorazione blu con un picco di assorbanza a 593 nm. Gli agenti riducenti sono proprio gli antiossidanti e l'intensità del colore è tanto maggiore quanto maggiori sono le reazioni che avvengono e quindi la quantità di Fe^{2+} che compare.

Reagenti:

- Acetato sodico anidro, CH_3COONa , $\geq 99\%$ (Panreac química S.A.)
- Acido acetico glaciale, CH_3COOH , 99,5% (Panreac química S.A.)
- TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-s-triazina), $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- HCl, 37 % (Sigma-Aldrich)
- Cloruro ferrico esaidrato, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$ (LabChem)

Preparazione tampone sodico anidro 0,3 M a pH 3,6:

1. Pesare 0,155 g di acetato sodico anidro
2. Aggiungere 0,8 mL di acido acetico glaciale
3. Aggiungere acqua distillata fino a raggiungere 50 mL

Preparazione della soluzione di TPTZ 10 mM in una soluzione di HCl 40 mM:

1. Prendere 332,9 μL di HCl e aggiungere acqua fino a raggiungere 100 mL
2. Pesare 0,0624 g di TPTZ
3. Aggiungere la soluzione di HCl al TPTZ fino a raggiungere 20 mL

Preparazione della soluzione di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 mM:

1. Pesare 0,27165 g di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2. Aggiungere acqua fino a raggiungere 50 mL

Tutti i reagenti sono stati preparati in delle beute e sono stati conservati in frigo fino all'utilizzo, opportunamente protetti dalla luce grazie ad un foglio di alluminio. Due dettagli sono di fondamentale importanza: prima di tutto il pH del tampone non deve essere minore di 3,6, altrimenti il FRAP precipiterebbe; poi il colore della soluzione di TPTZ deve essere il più possibile trasparente (alcune volte potrebbe risultare blu a causa di errori nella preparazione o contaminazioni). Il tampone e il TPTZ devono essere preparati giornalmente, il FeCl_3 può essere conservato in frigo qualche giorno.

Preparazione FRAP:

1. Prelevare la stessa quantità di tampone, della soluzione di TPTZ e FeCl_3 e mettere in un tubo Falcon
2. Proteggere dalla luce con l'ausilio di un foglio di alluminio

3. Incubare in un bagno a 37 °C per 30 min

Dopo il bagno il FRAP deve assumere un colore caramello, un colore bluastro è indice che il composto non è utilizzabile.

Per la preparazione del campione da analizzare allo spettrofotometro mischiare in una cuvetta da 2,5 mL:

1. 30 µL di acqua distillata
2. 30 µL di estratto (per il bianco utilizzare etanolo)
3. 900 µL di FRAP
4. Incubare in un bagno a 37 °C per 30 min le cuvette

(Pulido et al., 2000).

Infine, analizzare allo spettrofotometro ad una lunghezza d'onda di 595 nm.

L'assorbanza avrebbe dovuto essere inferiore a 1, ma vista l'elevata concentrazione degli antiossidanti, nei campioni secchi non sono stati usati 30 µL di estratto ma:

- 15 µL di etanolo
- 15 µL di estratto

ottenendo così una diluizione di 2. Per i campioni freschi la concentrazione è risultata più elevata vista la maggiore quantità di kiwi analizzata, quindi si è usata una diluizione di 4. Ogni analisi è stata condotta 3 volte.

Per la determinazione delle concentrazioni a partire dalle assorbanze si è dovuto ovviamente costruire una curva di taratura, mostrata in figura 2.4, determinata valutando l'assorbanza a diverse concentrazioni note di Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid), un analogo della vitamina E solubile in acqua. I risultati sono stati espressi come mg di Trolox/g di materia secca.

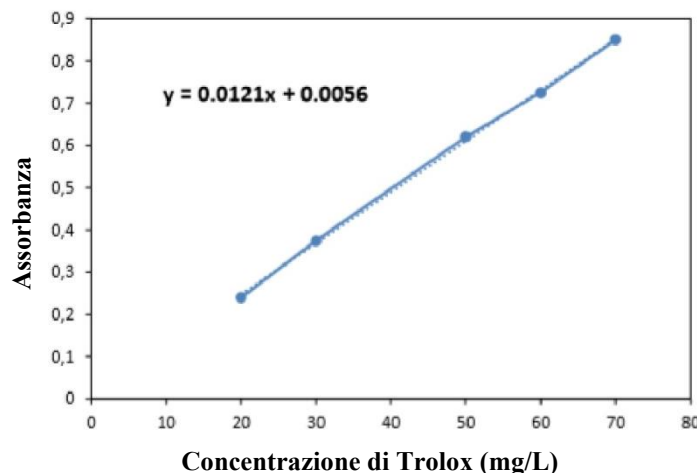


Figura 2.4: curva di taratura per il calcolo della capacità antiossidante dei campioni

2.5.2 Contenuto di acido ascorbico (AAC)

La vitamina C o acido ascorbico è un altro composto con spiccate proprietà antiossidanti. Per la sua determinazione è stata utilizzata la metodologia messa a punto da Jagota et al. (1982), la quale sfrutta l'interazione tra l'acido ascorbico e il reattivo di Folin-Ciocalteu: quest'ultimo a pH acido è molto stabile e poco reattivo, e può essere ridotto solo da agenti riducenti molto forti, proprio come la vitamina C. Inoltre, grazie alla stabilità del Folin, questo metodo

subisce pochissime interferenze da parte di altre sostanze. Però esso interagisce con le proteine, quindi occorre eliminarle in modo tale che non interferiscano con la misura. A questo scopo si utilizza l'acido tricloroacetico, che permette la loro precipitazione.

Reagenti:

- Reattivo di Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich)
- Acido tricloroacetico, CCl_3COOH , 10% (Panreac química S.A.)

Preparazione del Folin-Ciocalteu 1:10:

- Prelevare 10 mL di reattivo e aggiungere acqua distillata fino ad arrivare a 100 mL

Preparazione della soluzione di acido tricloroacetico al 7,5 %:

- Prelevare 37,5 mL di acido e aggiungere acqua fino a 50 mL

Procedimento per la preparazione dell'estratto privo di proteine e della cuvetta da analizzare allo spettrofotometro (cuvetta da 4,5 mL):

1. Mettere all'interno di una provetta Eppendorf 0,5 mL della soluzione di acido tricloroacetico e 0,5 mL di estratto (etanolo nel caso del bianco)
2. Agitare energeticamente le provette e in seguito metterle in frigo a 4 °C per 5 min
3. Mettere il campione su un piatto di alluminio, prelevarlo con una siringa e filtrare con un filtro idrofobico per siringa così da rimuovere le proteine
4. Aggiungere nella cuvetta 0,2 mL dell'estratto privo di proteine
5. Aggiungere 2 mL di acqua distillata
6. Aggiungere 0,2 mL della soluzione del reattivo di Folin
7. Incubare a temperatura ambiente per 10 min
8. Leggere i campioni allo spettrofotometro ad una lunghezza d'onda di 760 nm

Anche in questo caso le analisi sui singoli estratti sono state ripetute 3 volte.

La curva di taratura (figura 2.5) utilizzata per la determinazione della concentrazione di vitamina è stata costruita a partire da soluzioni a concentrazioni note di acido ascorbico. I risultati sono stati espressi come mg di acido ascorbico/g di materia secca.

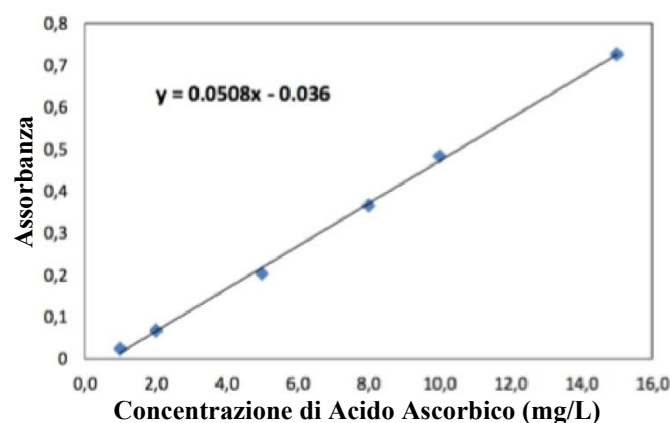


Figura 2.5: curva de taratura per il calcolo di vitamina C dei campioni

2.5.3 Composti fenolici totali (TPC)

Come già affermato, anche i composti fenolici sono degli antiossidanti. Per la determinazione del quantitativo di TPC è stato utilizzato il metodo usato da Gao et al. (2000) con qualche modifica, come descritto da Ahmad-Qasem et al. (2013).

Reagenti:

- Reattivo di Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich)
- Carbonato di sodio, Na_2CO_3 , >99% (LabChem)

Preparazione della soluzione di carbonato di sodio al 20 %:

- Pesare 20 g di carbonato e aggiungere acqua distillata fino a 100 mL

Il quantitativo di carbonato è elevato e presentava una certa difficoltà nello sciogliersi. Quindi, per facilitare il processo, si è messa la soluzione in agitazione per alcuni minuti.

Procedimento per la preparazione della cuvetta da analizzare allo spettrofotometro (cuvetta da 4,5 mL):

1. Aggiungere nella cuvetta 100 μL di estratto (o etanolo nel caso del bianco)
2. Aggiungere 200 μL di reattivo di Folin (senza nessuna diluizione)
3. Aggiungere 2 mL di acqua distillata
4. Incubare a temperatura ambiente per 3 min
5. Aggiungere 1 mL della soluzione di carbonato di sodio
6. Incubare a temperatura ambiente per un'ora proteggendo dalla luce
7. Leggere i campioni allo spettrofotometro ad una lunghezza d'onda di 765 nm

Ogni analisi è stata eseguita 3 volte.

In questo caso la curva di taratura è stata costruita a partire da soluzioni a concentrazione nota di acido gallico (figura 2.6) e ogni misura è stata espressa come mg di acido gallico/ g di materia secca.

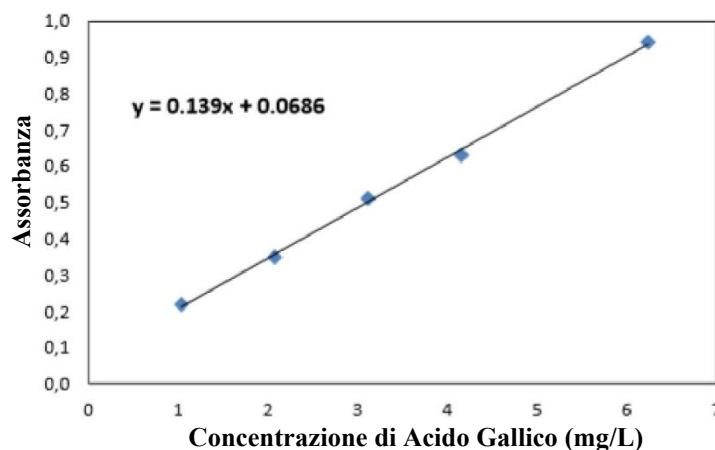


Figura 2.6: curva de taratura para o cálculo do conteúdo total de fenóis nos amostras

2.6 Análise na fibra

As fibras podem ser de dois tipos: solúveis ou insolúveis em solventes polares (Gabiatti Jr. et al., 2020). Entre as primeiras temos a emicelulose, pectina e gomas, entre as segundas a lignina,

cellulosa e amido. Però molte di queste sostanze possono avere caratteristiche diverse in base alla pianta dalla quale provengono (Williams et al., 2019). Entrambe le frazioni hanno delle caratteristiche peculiari, come la capacità di trattenere acqua e grassi o il gonfiarsi in seguito all'assorbimento di acqua. Sono proprio queste caratteristiche che rendono le fibre utili al corpo umano soprattutto a livello intestinale. L'analisi delle proprietà della frazione insolubile è complessa, poiché occorre prima estrarla. Inoltre, la quantità della frazione insolubile è molto bassa, dunque questo fattore, in aggiunta alla difficoltà nell'estrazione, possono portare a notevoli errori nelle misure. Si è quindi preferito analizzare gli effetti che le proprietà delle fibre hanno sul campione essiccato, senza distinguerle in solubili e insolubili. Per questo scopo non è stata necessaria la preparazione di nessun estratto, si è utilizzato direttamente il campione essiccato finemente triturato. Le proprietà analizzate sono le seguenti:

- Capacità di rigonfiamento
- Capacità di ritenzione dei grassi
- Capacità di ritenzione dell'acqua

Inoltre, queste prove non sono state eseguite sui kiwi freschi, ma si è preferito effettuare soltanto un confronto tra i campioni essiccati, perché l'acqua contenuta nel frutto fresco avrebbe reso difficoltosa e imprecisa la misura.

2.6.1 Capacità di rigonfiamento (SW)

Come già affermato, la capacità di rigonfiamento è un fattore importante poiché la frazione non digeribile delle fibre, una volta giunta nell'intestino, assorbe acqua gonfiandosi e aumentando il volume delle feci.

Procedura:

1. Triturare finemente il campione essiccato con un mixer
2. Pesare 0,2 g di campione in una provetta tarata in volume e osservare il volume occupato
3. Aggiungere acqua fino a raggiungere 10 mL
4. Lasciar riposare per 24 h su una superficie piana e a temperatura ambiente (cercare di muovere il meno possibile la provetta)
5. Osservare il volume finale occupato dalla fibra

Sottraendo il volume iniziale a quello finale otteniamo la capacità di rigonfiamento misurata in mL/g di fibra.

2.6.2 Capacità di ritenzione dei grassi (FRC)

La capacità di ritenzione dei grassi è un altro fattore importante, infatti le fibre permettono di ridurre i livelli di grasso nel corpo. Una maggiore ritenzione dei grassi è associata ad una dimensione più piccola delle particelle (a parità della quantità di fibra), quindi questo parametro può risultare utile per il calcolo della densità di un liquido (Huang et al., 2019).

Procedura:

1. Triturare finemente il campione essiccato con un mixer
2. Pesare 0,2 g di campione in un tubo da centrifuga e aggiungere 10 mL di olio
3. Lasciar riposare per 24 h a temperatura ambiente
4. Centrifugare per 15 min a 4 °C e 6000 rpm
5. Decantare separando accuratamente la fase liquida (olio) da quella solida (fibra)

6. Pesare la fibra

Separare l'olio in eccesso dalla fibra può essere difficoltoso, quindi questa operazione è stata condotta con molta attenzione e con l'aiuto di una pipetta.

Infine, si sottrae il peso iniziale al peso finale e il risultato è espresso come g di olio/g di fibra.

2.6.3 Capacità di ritenzione dell'acqua (WRC)

La capacità di ritenzione dell'acqua è associata prevalentemente alla presenza di fibre solubili. Dagli studi condotti da Richardson et al. (2018) si è evidenziato che le fibre dei kiwi hanno una notevole capacità di ritenzione dell'acqua. Questa proprietà è particolarmente importante perché, oltre ad avere un ruolo fondamentale nella qualità delle feci, permette una più facile fermentazione delle fibre nell'intestino, portando ad un aumento della flora intestinale.

Procedura:

1. Triturare finemente il campione essiccato con un mixer
2. Pesare 0,2 g di campione in un tubo da centrifuga e aggiungere 10 mL di acqua
3. Lasciar riposare per 24 h a temperatura ambiente
4. Centrifugare per 15 min a 4 °C e 6000 rpm
5. Decantare separando accuratamente la fase liquida (acqua) da quella solida (fibra)
6. Pesare la fibra

La separazione delle due fasi in questo caso è ancora più complessa di quella descritta nel paragrafo precedente, quindi si deve procedere con notevole accuratezza per evitare di portar via della fibra e, se necessario, occorre centrifugare un'altra volta.

Infine, si sottrae il peso iniziale al peso finale e il risultato è espresso come g di acqua/g di fibra. Le analisi sulle fibre sopra descritte sono state utilizzate nello studio di Garau et al. (2007).

2.7 Colore

Il colore è una caratteristica molto importante per il consumatore, l'impatto visivo del prodotto è fondamentale per determinarne o meno l'acquisto.

L'analisi sul colore è stata condotta sia sui campioni freschi che essiccati in modo tale da valutare non solo l'effetto che ogni condizione di processo ha su questo parametro, ma per osservare anche la "perdita" di colore del kiwi. Questa analisi è stata effettuata con l'ausilio di uno spettrocolorimetro (Konica Minlota CM-2600d). La differenza del contenuto d'acqua tra i campioni essiccati e freschi ha reso necessario l'utilizzo di due strategie di analisi differenti: nel primo caso è stato sufficiente porre su una capsula Petri un sottile strato di campione (figura 2.7a), nel secondo caso è stato necessario riempire tutta la capsula di kiwi (figura 2.7b), poiché l'elevato contenuto di acqua avrebbe reso troppo trasparente il campione, compromettendo l'accuratezza della misura.

Lo spettrocolorimetro fornisce le informazioni sul colore attraverso tre parametri:

- L* indica la luminosità: valori vicini a 100 indicano un colore bianco, valori prossimi a 0 nero
- a*: valori positivi indicano un colore rosso, negativi verde
- b*: valori positivi giallo, negativi blu

Per il confronto tra i vari campioni è stato utilizzato un unico parametro che riassume i tre numeri sopra descritti, ovvero *la differenza totale di colore* ΔE (equazione 2.2):

$$\Delta E = \sqrt{(a_e^* - a_f^*)^2 + (b_e^* - b_f^*)^2 + (L_e^* - L_f^*)^2}; \quad (2.2)$$

dove il pedice *e* indica il campione essiccato, *f* il campione fresco.

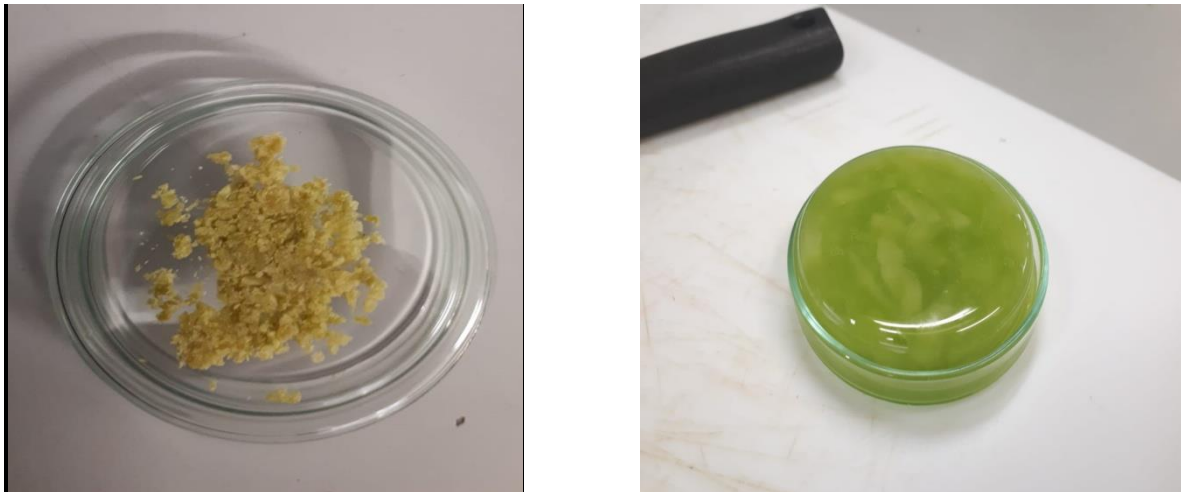


Figura 2.7 a, b: a sinistra (a) capsule Petri con un sottile strato di campione secco tritato; a destra (b) capsule Petri riempite completamente di kiwi fresco

2.8 Analisi statistiche

Al fine di valutare le effettive differenze tra gli esperimenti a diversa temperatura e con l'applicazione o meno di US, si è scelto di effettuare un'analisi statistica dei dati raccolti (FRAP, TPC, vitamina C, colore, diffusività teoriche, proprietà delle fibre). Nello specifico è stata effettuata un'analisi della varianza one-way (ANOVA) utilizzando il software Statgraphics Plus 5.1 (Statistical Graphics Corporation, Warrenton, USA). La teoria che sta alla base di questa analisi prevede di suddividere la varianza in una componente interna ai gruppi (tra i singoli elementi del gruppo), detta *within*, e una esterna (tra i diversi gruppi), detta *between*. Le differenze interne influenzano quelle esterne, poiché se gli elementi di un singolo gruppo hanno elevata varianza (sono molto diversi tra di loro) è molto probabile che la varianza tra i gruppi sia bassa, poiché è elevata la probabilità che i diversi gruppi abbiano elementi simili. Il programma calcola un valore, detto *p-value*, che indica se tra i diversi gruppi vi siano delle differenze statisticamente significative. Un $p > 0,05$ indica che non vi sono delle differenze significative tra tutti i gruppi; se $p < 0,05$ allora le differenze tra alcuni o tutti i gruppi analizzati sono significative. Il problema è che il programma non dà indicazioni su quali gruppi presentano queste differenze. Per ottenere queste informazioni occorrerebbe effettuare delle ulteriori analisi di *multiple comparison tests*, che permettono di analizzare i gruppi a coppie, fornendo dettagli sulle differenze tra i singoli gruppi. Quest'ultima analisi non è stata effettuata, ma ci si è limitati ad analizzare i dati con una semplice analisi di varianza one-way. Questa assegna ad ogni gruppo di dati raccolti da un esperimento una o più lettere dell'alfabeto. Se due gruppi sono contrassegnati dalla stessa lettera vuol dire che i dati che contengono non presentano differenze. Un certo gruppo può essere contrassegnato da due o più lettere, sintomo che i dati in esso contenuti sono simili a quelli di due gruppi differenti.

2.9 Modelli matematici per la determinazione della diffusività

Si è cercato di determinare una serie di parametri teorici che fossero in grado di approssimare nella miglior maniera possibile i dati e le curve sperimentali rappresentanti l'allontanamento dell'acqua dal campione, in modo tale da poter costruire uno standard da poter utilizzare in futuro, evitando di ripetere nuovamente tutte le prove sperimentali effettuate. Come verrà descritto in seguito i modelli utilizzabili in questo caso sono due, con delle condizioni al contorno differenti, ma l'equazione di partenza è la stessa per entrambi. La prima assunzione da fare riguarda la geometria: la fetta di kiwi può essere considerata come una lastra piana (figura 2.8), con una dimensione molto più piccola delle altre. In queste condizioni si può considerare che la diffusione dell'acqua all'interno del campione avviene solo in una direzione, quella più piccola. Inoltre, essendo la lastra simmetrica, lo studio può essere effettuato solo su una metà, dato che dall'altra parte la trattazione sarà la medesima. I parametri da determinare sono il coefficiente di diffusione D e il coefficiente di trasferimento di massa k . Il primo serve a descrivere il moto dell'acqua all'interno della lastra, dal centro verso la superficie. Il secondo serve a descrivere invece il trasferimento di acqua dalla superficie all'ambiente esterno.

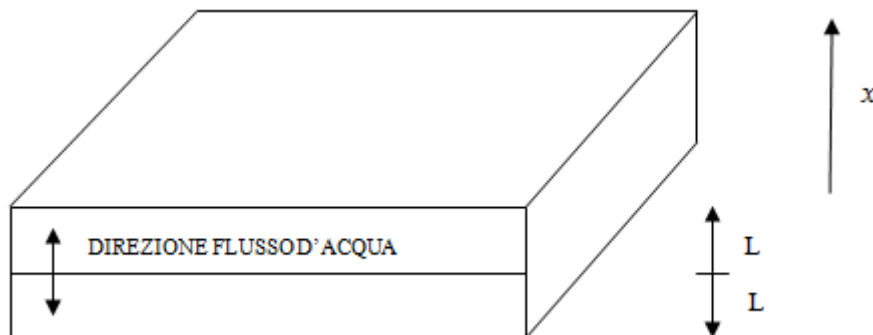


Figura 2.8: lastra piana rappresentante il campione. L'asse x è verticale e positivo verso l'alto con origine nel centro dello spessore del campione di spessore $2L$. L'acqua si muove dal centro del campione verso l'esterno, sia verso l'alto che verso il basso.

Per ricavare l'equazione che descrive il fenomeno combiniamo la prima legge di Fick con il bilancio microscopico lungo uno spessore infinitesimo di lastra, ottenendo l'equazione 2.3:

$$\frac{\delta W(x,t)}{\delta t} = D \frac{\delta^2 W(x,t)}{\delta^2 x}; \quad (2.3)$$

dove x è la variabile spaziale, t quella temporale, W è il contenuto d'acqua nel campione.

Per risolvere l'equazione abbiamo bisogno di 2 condizioni al contorno (sulla variabile spaziale) e 1 condizione iniziale (sulla variabile temporale).

La condizione iniziale è la stessa in tutti i casi ed è descritta dall'equazione 2.4:

$$t = 0 \rightarrow W(x, t = 0) = W_0; \quad (2.4)$$

quindi a tempo nullo, in qualunque posizione della lastra, il contenuto d'acqua è lo stesso e pari al valore iniziale posseduto dal frutto fresco.

Anche la prima condizione sulla coordinata spaziale è la medesima in tutti i casi (equazione 2.5):

$$x = 0 \rightarrow \frac{\delta W(0,t)}{\delta x} = 0 ; \quad (2.5)$$

ovvero, al centro della lastra la derivata dell'umidità rispetto alla x è nulla. Questo perché il flusso d'acqua va dal centro verso l'esterno, dunque al centro della lastra si ha un massimo di concentrazione. A questo punto, per quanto riguarda la seconda condizione sulla coordinata spaziale, è necessario suddividere la trattazione in due parti.

2.9.1 Modello semplificato

Nel modello semplificato si fa l'assunzione che la diffusione interna al campione sia molto più lenta rispetto allo scambio di materia con l'ambiente esterno. In questo caso la cinetica del processo è descritta esclusivamente dal coefficiente di diffusione D , considerando trascurabile il contributo fornito dal coefficiente di trasferimento di massa. Dunque, visto che l'acqua evapora istantaneamente non appena arriva in superficie, la concentrazione di acqua sullo strato esterno è sempre pari al valore di equilibrio, come descritto dall'equazione 2.6.

$$\frac{\delta W(L,t)}{\delta t} = W_{eq} . \quad (2.6)$$

La soluzione dell'equazione differenziale 2.3 con le condizioni al contorno rappresentate dalle equazioni 2.4, 2.5, 2.6 è descritta da Crank (1975) modificata, poiché l'equazione appena citata descrive il contenuto d'acqua punto per punto ma a noi interessa l'umidità totale, dunque si è integrata tale equazione su tutto il volume, ottenendo l'equazione 2.7.

$$W = W_{eq} + (W_0 - W_{eq}) \left[2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2 L^2} e^{-D \lambda_n^2 t} \right] ; \quad (2.7)$$

dove λ sono gli *eigenvalues* dell'equazione differenziale, ovvero le soluzioni del polinomio caratteristico associato ad essa, W_0 è il contenuto d'acqua iniziale del campione, W_{eq} è il contenuto d'acqua all'equilibrio, L è metà dello spessore del campione, D è il coefficiente di diffusività e t è il tempo. L'unico parametro che si deve ancora determinare è W_{eq} , il quale può essere trovato attraverso due metodi differenti:

- Il primo metodo è sperimentale. Consiste nel condurre l'essiccamento nelle condizioni da analizzare per diversi giorni, fino a quando non si rileva più un cambiamento di peso. La differenza con il calcolo di W_0 è che l'essiccamento in forno sottovuoto permette l'eliminazione di quasi tutta l'acqua presente nel campione, mentre per il calcolo di W_{eq} il campione raggiunge una concentrazione finale di acqua che dipende dalle condizioni di processo. Questo metodo però risulta essere molto lungo, quindi si è preferito adoperare un'alternativa.
- Il secondo metodo è teorico. La W_{eq} dipende dall'attività dell'acqua nel campione a_w , dunque si deve trovare un metodo per correlare i due parametri e per calcolare l'attività. Per legare i parametri di usano delle isoterme. Alcune curve approssimano meglio W_{eq} per elevati valori di a_w , altre funzionano meglio per bassi valori. Ci sono poi le isoterme di Gab , di cui un esempio è mostrato in figura 2.9, le quali funzionano bene per qualunque valore di a_w . Nel lavoro effettuato è stato utilizzato proprio questo tipo di isoterme. Il problema adesso è determinare a_w . Però, essendo il coefficiente di trasferimento di massa trascurabile rispetto alla diffusività, a_w risulta essere uguale all'umidità relativa (RH%) dell'aria esterna alle condizioni di temperatura del processo. A questo punto, la curva cinetica teorica si può determinare facilmente attraverso un Solver che minimizzi lo scarto quadratico medio tra i valori sperimentali e teorici di umidità.

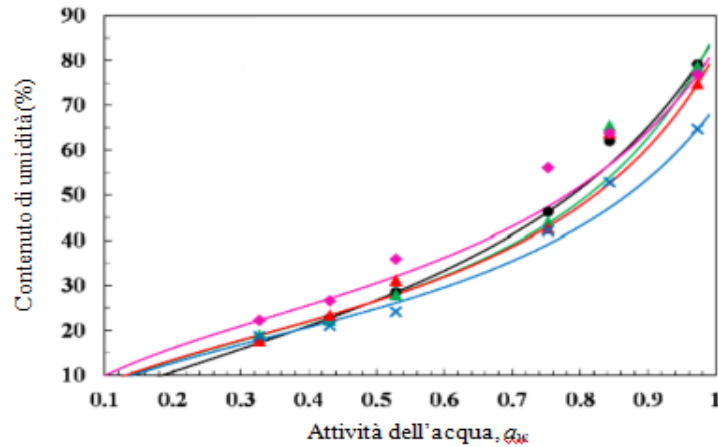


Figura 2.9: esempio di isoterme di Gab (immagine presa da Lara et al., 2020 e modificata)

2.9.2 Modello completo

Nel caso analizzato, così come nella maggior parte dei casi reali, l'approssimazione di una cinetica controllata dalla sola diffusione interna non è applicabile. Questo è verificabile nelle curve sperimentali con la quasi linearità del primo tratto. Dunque, sulla superficie non abbiamo W_{eq} ma un valore maggiore. Vi è quindi una resistenza al passaggio dell'acqua nell'aria essiccante. La seconda condizione sulla coordinata spaziale diventa (equazione 2.8):

$$-D\rho_{ss} \frac{\delta W(L,t)}{\delta t} = k(a_w(L,t) - RH_{aria}), \quad (2.8)$$

dove ρ_{ss} è la densità del solido secco, k è il coefficiente di trasferimento di massa. Dall'equazione 2.8 si sa che la quantità di acqua che arriva alla superficie è pari a quella che va via con l'aria. In questo caso non è possibile trovare una soluzione analitica, ma dobbiamo ricorrere ad un metodo di calcolo numerico iterativo: nello specifico è stato utilizzato un metodo implicito alle differenze finite, utilizzando Matlab per il calcolo. Però, per poter utilizzare tale metodo, vi è bisogno di un valore da cui iniziare per procedere con le iterazioni. Il valore in questione è comunque da ricavare attraverso la conoscenza dell'attività dell'acqua e dell'isoterma di Gab, come descritto in precedenza. Inoltre, viene calcolata la varianza come descritto dall'equazione 2.9:

$$VAR = \left(1 - \frac{S_{calc}^2}{S_{esp}^2}\right) 100, \quad (2.9)$$

dove S_{calc}^2 e S_{esp}^2 sono rispettivamente la varianza dei valori calcolati e dei dati sperimentali. Dalla varianza siamo in grado di capire quanto bene la curva teorica approssima i dati sperimentali.

Per il calcolo delle cinetiche teoriche si è utilizzato il modello semplice solo per ottenere il primo valore dal quale iniziare le iterazioni, nello specifico si è utilizzata l'RH dell'aria di essiccamento. Per far questo è stato necessario conoscere l'umidità e la temperatura dell'aria esterna, trovate utilizzando un sito di meteorologia, dalle quali si sono ricavate le condizioni dell'aria di essiccamento alla temperatura di esercizio. Nelle iterazioni successive si sono invece calcolate di volta in volta l' a_w e la W utilizzando il metodo alle differenze finite e confrontando i valori ottenuti con quelli determinati nell'analisi sperimentale, partendo dalla W_0 fino ad arrivare all'ultimo valore di W rilevato. I valori del contenuto d'acqua sono stati rilevati sperimentalmente ogni 5 minuti e il confronto per la determinazione delle cinetiche teoriche è stato effettuato su ogni singolo valore.

3. Risultati e discussione

3.1 Contenuto di zuccheri

Tabella 3.1: valori del contenuto di zuccheri dei campioni freschi.

Temperatura (°C)	Numero prova	Numero campione	Contenuto di zuccheri (°Brix)	
			NO US	US
40	1	1	16	13,6
		2	15,2	14
		3	13,8	14
	2	1	13	13,4
		2	15	14,2
		3	12,4	14,6
	3	1	12	12,1
		2	12,8	14,6
		3	12,8	12
50	1	1	14	16
		2	14,8	14
		3	14,6	14
	2	1	13,2	14
		2	13,6	15
		3	14	13,2
	3	1	13	13
		2	15,2	15,2
		3	12,8	13,8
60	1	1	13	15
		2	13,6	14,6
		3	14,2	15,8
	2	1	13	14
		2	16	13
		3	14,2	14,2
	3	1	12,8	13,4
		2	13,2	13,6
		3	13,2	14
70	1	1	15	15,6
		2	15,2	16
		3	13	16
	2	1	14	15,2
		2	16	14
		3	16	14
	3	1	15,4	13,6
		2	13	16
		3	14,2	14,6

Dai valori presenti in tabella 3.1 si può notare che sono stati scelti e analizzati solamente kiwi con un contenuto di zuccheri tra 12 e 16 °Brix, con una media totale di 14 ± 7 % °Brix. Tale valore è simile a quello trovato da Vallespir et al. (2018), dove è stata calcolata una media per i frutti utilizzati di $13,5 \pm 0,5$ °Brix. Dai valori ottenuti e dalla varianza calcolata si nota come

i frutti analizzati abbiano un contenuto di zuccheri abbastanza simile, dunque è evidente che si sono scelti dei campioni il più possibile omogenei.

3.2 Contenuto d'acqua

Tabella 3.2: valori del contenuto di acqua dei kiwi freschi.

Temperature (°C)	Umidità prova 1 (g acqua/g campione)		Umidità prova 2 (g acqua/g campione)		Umidità prova 3 (g acqua/g campione)	
	NO US	US	NO US	US	NO US	US
40	0,826	0,832	/	0,825	0,841	0,845
50	0,827	0,829	0,839	0,827	0,833	0,809
60	0,830	0,822	/	0,836	0,813	0,817
70	/	0,824	0,820	0,833	0,832	0,825

Le umidità ricavate per i campioni in ogni prova sono mostrate in tabella 3.2. Per alcune prove, a causa di errori negli esperimenti, non si è riusciti ad avere una misura accurata e, pertanto, non sono mostrati in tabella. Il valore medio ottenuto è pari a $0,828 \pm 0,008$ g di acqua/g campione. In letteratura però il contenuto d'acqua è quasi sempre espresso su base di materia secca. Il calcolo è molto semplice ed è stato determinato un valore medio di $4,8 \pm 0,3$ g di acqua/g di materia secca. Questo valore è molto vicino al 4,7 g di acqua/g di materia secca trovato da Sadeghi et al. (2019). La determinazione del contenuto di umidità, oltre a confermare l'omogeneità dei campioni, vista la varianza percentuale di 1 %, è stata necessaria nelle singole prove per determinare il contenuto d'acqua su base secca, il quale a sua volta è stato fondamentale per la rappresentazione grafica delle curve di essiccamento.

3.3 Cinetiche sperimentali

Per il confronto delle cinetiche di essiccamento nelle diverse condizioni operative si sono diagrammati i g di acqua/g di materia secca rispetto ai g di acqua/g di materia secca iniziali (W_s/W_{s0}) in funzione del tempo (h) nelle varie prove. Inoltre, si è deciso di considerare i dati fino al raggiungimento di $W_s/W_{s0} = 0,04$, considerato il valore obiettivo di umidità residua nel prodotto al termine del processo.

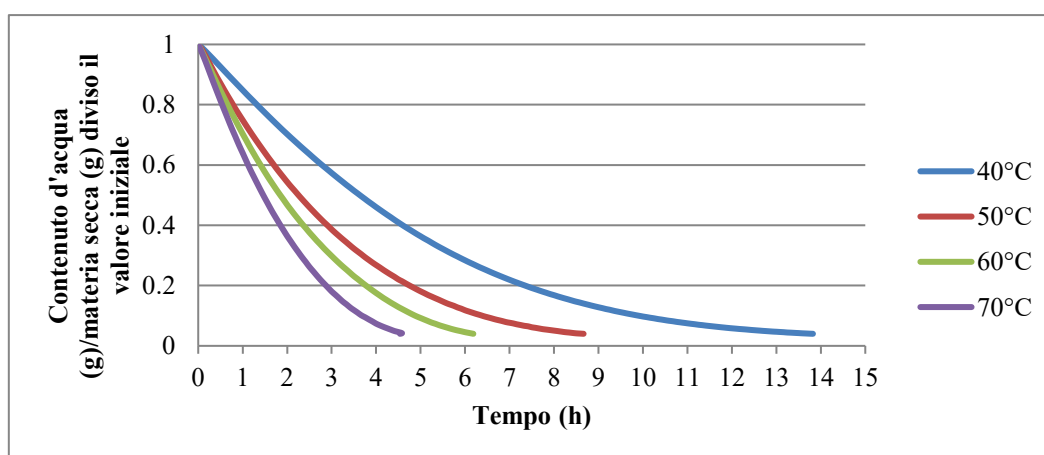


Figura 3.1: confronto tra le curve di essiccamento delle prove a diverse temperature e senza ‘uso di US

Confrontando le cinetiche di essiccamento alle diverse temperature senza l'applicazione di US (figura 3.1) si evince, come ci si aspettava, che l'aumento di temperatura provoca una diminuzione evidente dei tempi di processo, come mostrato anche da Corrêa et al. (2017) e do Nascimento et al. (2016). Rispetto al processo a 40 °C, si ottiene una riduzione di tempo di circa il 31%, 48%, 61% rispettivamente a 50, 60, 70°C per arrivare al medesimo contenuto di umidità nel prodotto finale.

Dalla figura 3.2 si evince facilmente come l'applicazione degli US riduca i tempi di processo. In particolare, a più basse temperature (figura 3.2a,b) questa riduzione risulta più elevata, come affermato anche da Cárcel et al. (2018). Tale andamento è evidenziato per via numerica in tabella 3.3, dove si nota che all'aumentare della temperatura l'effetto degli US sui tempi di essiccamento medi diminuisce. Inoltre, dall'analisi statistica si è evidenziato che, dal punto di vista dei tempi, i processi a 40°C-US e 50°C sono equivalenti, poiché caratterizzati dalla stessa lettera, così come 50°C-US e 60°C, identificati con la lettera c, 60°C-US, 70°C e 70°C-US, contrassegnati dalla lettera d. Dunque, l'applicazione degli US permette di raggiungere gli stessi tempi del processo condotto a 10 °C in più. I valori trovati, inoltre, sono simili a quelli determinati da Darici et al. (2015), ovvero all'incirca 8,6 h per il processo a 50 °C e 4,6 h per il processo a 70°C. Molto diverso è il tempo di 8,2 h per il processo a 60 °C, ma bisogna sottolineare che nel suo lavoro sono stati considerati i tempi nel momento in cui il campione ha subito una variazione di peso <1%. Per quanto riguarda l'esperimento a 40 °C non sono stati trovati nella letteratura studi con caratteristiche di processo simili a quelle usate in questo lavoro. Lo stesso vale per i processi con US, in letteratura non vi sono essiccamenti ad alte temperature di questa tipologia sui kiwi.

Tabella 3.3: valori di tempo medi per ogni esperimento e percentuali di riduzione di tempo tra le prove con e senza US

Temperatura (°C)	NO US	US	Riduzione di tempo tra il processo senza US e con US (%)
	Media tempi (h)	Media tempi (h)	
40	12 ^a ± 1	8,6 ^b ± 0,6	29,53
50	8,4 ^b ± 0,7	6,2 ^c ± 0,5	26,50
60	6,3 ^c ± 0,5	4,9 ^d ± 0,3	22,78
70	4,7 ^d ± 0,2	3,9 ^d ± 0,3	17,96

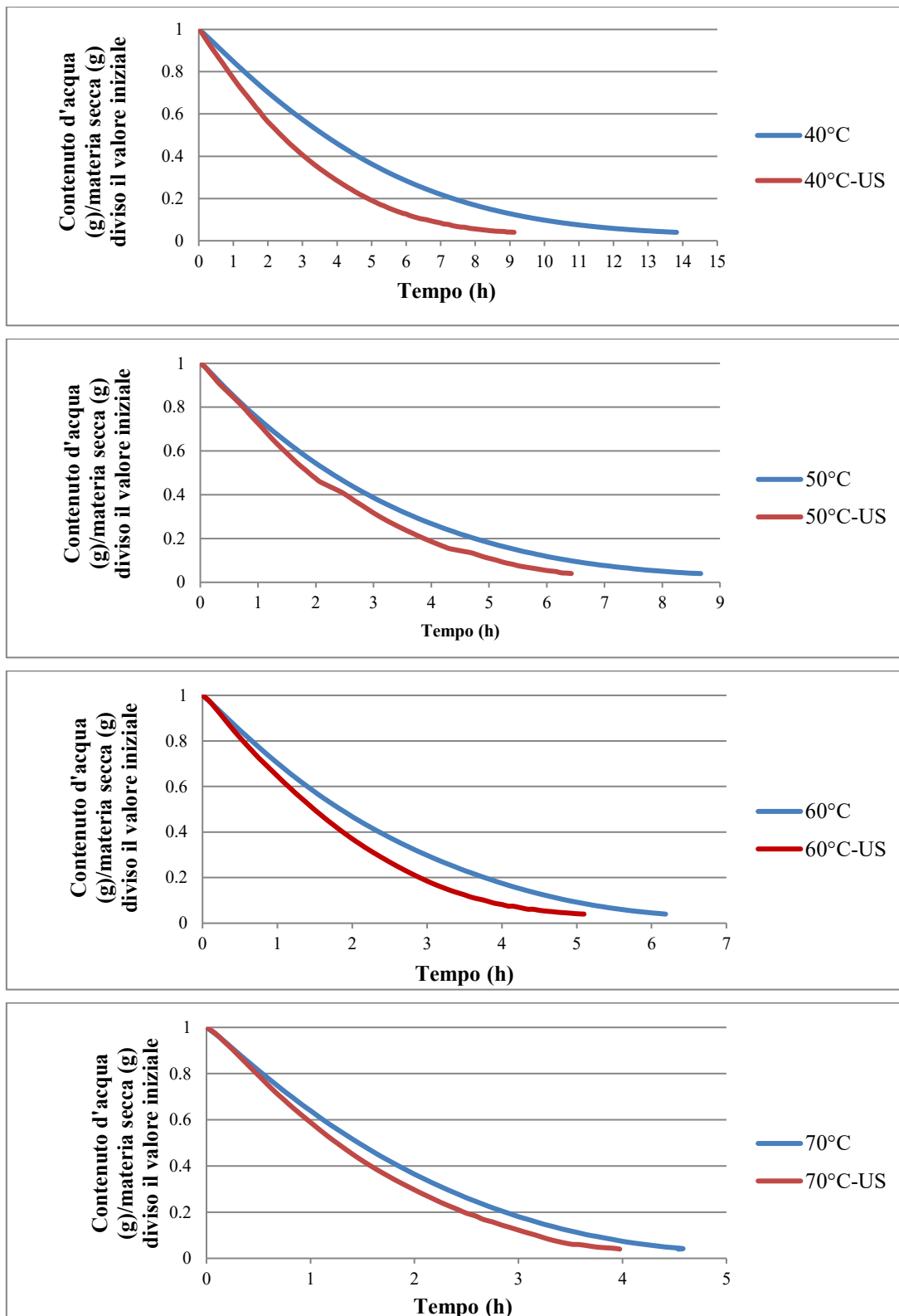


Figura 3.2: confronto tra le curve di essiccamento con e senza US alle diverse temperature, 40 (a), 50, (b), 60 (c), 70 °C (d)

In figura 3.3 è presentato il confronto tra tutte le curve di essiccamento, dove si evidenzia la sovrapposizione delle curve dei processi sopra menzionati.

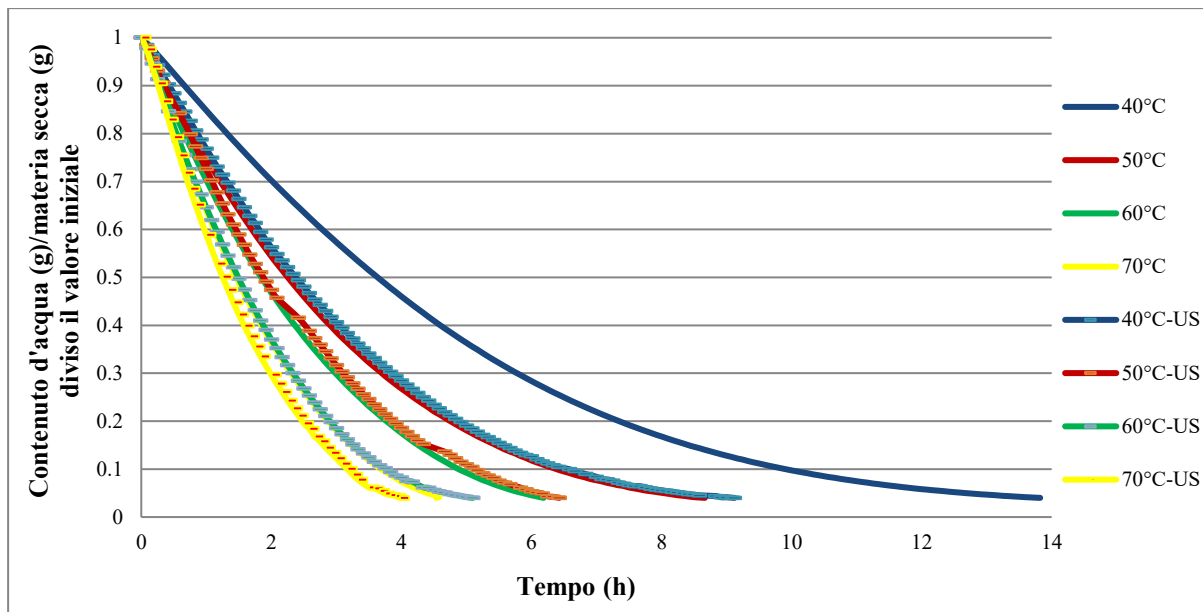


Figura 3.3: confronto tra le curve di essiccamento di tutti i processi

3.4 Calcolo dei parametri cinetici

In figura 3.4 sono rappresentate le curve di essiccamento sperimentali e teoriche di tutte le prove. Si è preferito diagrammare sull'asse delle ordinate il contenuto d'acqua (g)/ materia secca (g), ovvero W_s . Si può notare come le curve calcolate con il modello complesso approssimino molto bene le curve sperimentali.

I coefficienti di diffusione (D) e i coefficienti di trasferimento di massa (k) calcolati sono riassunti in figura 3.5 e figura 3.6. In tali figure sono anche rappresentate sopra ogni istogramma delle lettere derivanti dall'analisi statistica. Si nota dall'analisi di D che molte prove appartengono a più gruppi statistici, sintomo che i singoli valori appartenenti alla singola prova sono in certi casi distanti tra loro e presentano, dunque, delle differenze non eccessive con altre prove. È il caso ad esempio dell'esperimento a 50 °C, il quale non presenta differenze significative con le prove a 40 °C, 40°C-US, 50°C-US e 60 °C, essendo contrassegnato dalle lettere a, b, c. Invece, i processi a 60°C-US, 70 °C e 70°C-US presentano differenze significative con le altre prove ma non tra di loro. Dall'analisi statistica di k si nota invece come ogni prova sia caratterizzata da una sola lettera, dunque tutti i valori determinati per quello specifico esperimento sono molto simili tra di loro. Si può notare come i processi a 40°C-US, 50 °C, 50°C-US e 60 °C non presentano eccessive differenze, mentre i processi a 40 °C e 70°C-US sono nettamente diversi dagli altri e presentano rispettivamente i valori di k più basso e più alto.

Dai valori di D si può notare come la diffusività interna del campione aumenti in maniera non indifferente, in alcuni casi quasi raddoppia, quando sono applicati gli US. Infatti, si ha un aumento di circa il 26%, 36%, 41%, 16% rispettivamente a 40, 50, 60, 70 °C. Da evidenziare che la diffusività dei processi a 50 °C con US e 60 °C con US sono maggiori rispettivamente del processo a 60 °C e 70 °C. Nonostante ciò, questi ultimi 2 processi sono più rapidi grazie all'aumento di k . Però, l'incremento di k in quasi tutti i casi è minore rispetto all'incremento di D . Si ha un aumento nel processo con US del 25%, 4%, 16%, 21% rispettivamente a 40, 50, 60, 70 °C quando sono applicati gli US.

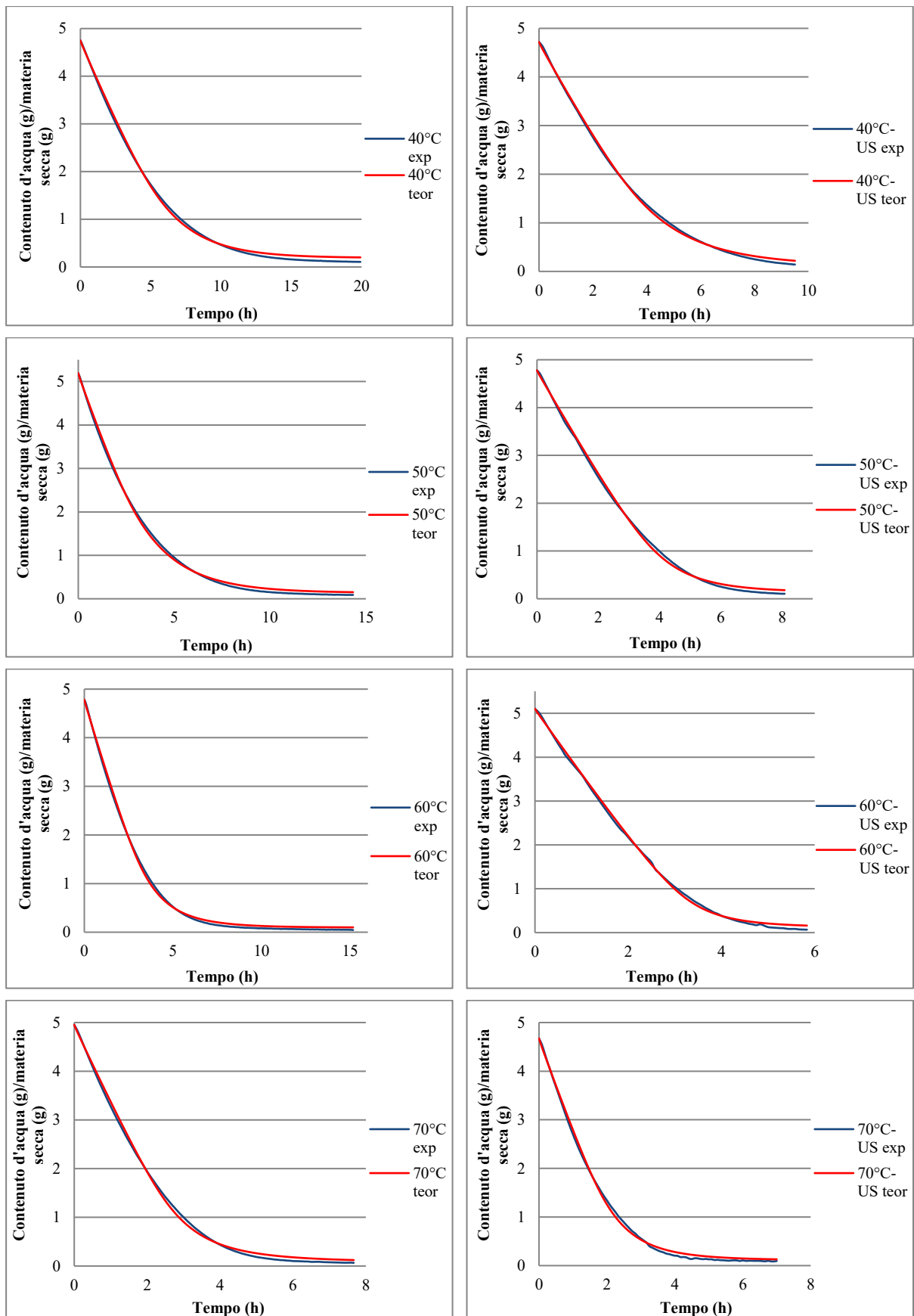


Figura 3.4: rappresentazione delle curve di essiccamento sperimentali e teoriche nei diversi processi, 40 (a), 40-US (b), 50 (c), 50-US (d), 60 (e), 60-US (f), 70 (g), 70-US (h)

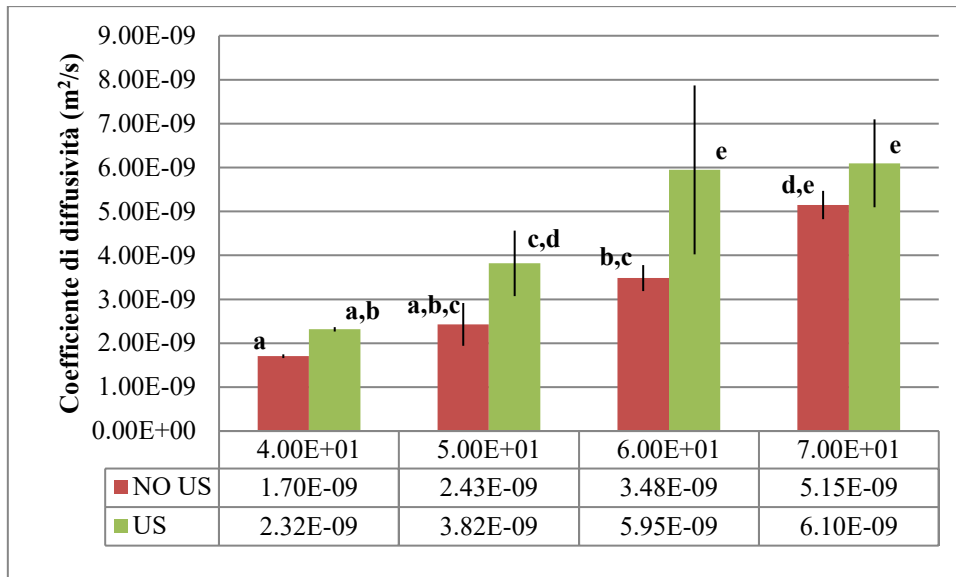


Figura 3.5: valori e confronto tra i coefficienti di diffusione (D) dei diversi processi

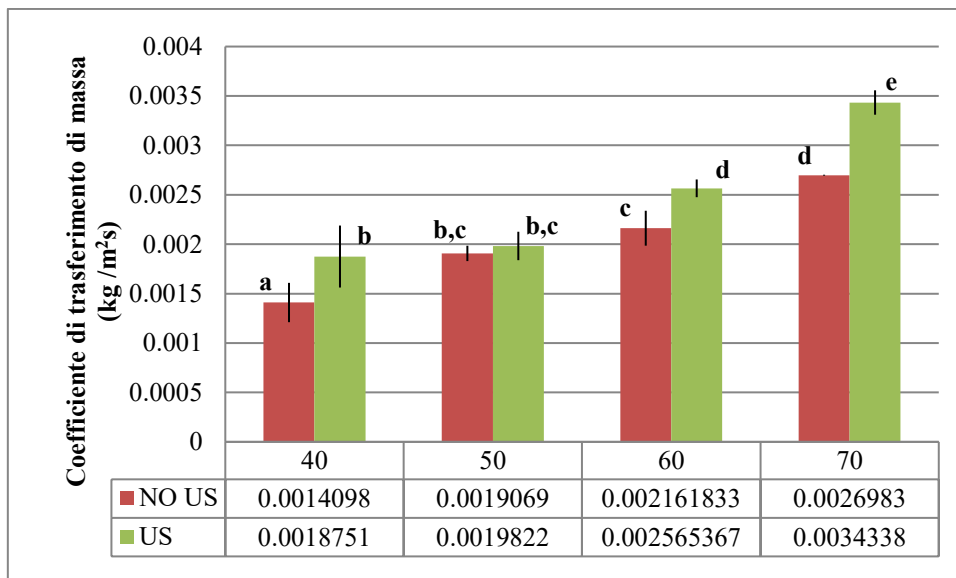


Figura 3.6: valori e confronto tra i coefficienti di trasferimento di massa (k) dei diversi processi

Questo conferma la teoria secondo la quale gli US influenzano particolarmente la diffusione interna al campione, come confermato da García-Pérez et al. (2015), ma lo scambio di materia all'interfaccia dipende principalmente dalle altre condizioni operative, in particolare dalla velocità dell'aria e dalla temperatura, come afferma anche Blasco et al. (2016). Mengeş et al. (2019) ha studiato l'essiccamento di kiwi a più alte velocità, con uno spessore maggiore e senza US, trovando valori di D tra $2,63 \times 10^{-10}$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1,23 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. L'elevato spessore ha rallentato la cinetica causando una diminuzione delle diffusività. Purtroppo, in letteratura non sono presenti molti lavori che trattano l'essiccamento di kiwi e nessuno che tratta l'uso di US insieme ad alte temperature. Inoltre, gli studi presenti sono stati condotti in condizioni operative differenti e presentano valori discordanti. Per quanto riguarda il coefficiente k non è stato trovato nessun lavoro in cui sia stato studiato questo parametro.

3.5 Colore

Tabella 3.4: parametri L*, a*, b*, ΔE per la valutazione del colore

Temperatura (°C)	Numero prova	NO US				US			
		L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
40	PROVA 1	50,21	-2,82	47,04	21,84358	50,98	-2,81	40,15	22,22016
		47,66	-2,87	53,99	23,6869	49,25	-2,73	39,88	20,57339
		45,6	-2,4	60,2	27,20353	51,69	-3,1	41,84	22,97579
		45,64	-2,52	58,95	26,18556	48,63	-3,21	44,31	20,52033
		46,14	-2,69	59,25	26,67891	46,1	-2,89	40,99	17,62956
		46,97	-2,45	59,37	27,2977	41,17	-3,55	58,19	23,01045
	PROVA 2	65,15	-1,64	34,75	30,91856	66,99	-1,06	31,75	35,44349
		64,44	-1,47	34,56	30,31027	68,86	-0,68	32,63	37,20254
		65,4	-2,2	31,08	31,8405	65,15	-0,44	35,89	33,33815
		68,53	-2,23	32,11	34,54904	63,21	-1,14	33,36	31,52679
		64,16	-1,49	34,68	30,0173	63,74	-0,68	32,48	32,26271
		66,55	-2,01	33,68	32,37082	61,1	-1	34,55	29,37417
	PROVA 3	59,56	-4,83	29,66	30,02539	65,38	-3,52	30,26	30,03618
		60,23	-4,42	31,6	29,53098	64,16	-3,52	30,85	28,73356
		58,59	-4,87	29,24	29,52961	62,92	3,31	31,2	29,52538
		54,51	-4,74	30,96	25,43903	66,81	-3,64	29,03	31,68435
		58,33	-4,79	29,47	29,20491	64,26	-3,6	31,32	28,71472
		55,62	-4,86	29,68	27,05528	62,7	-3,42	30,06	27,55177
50	PROVA 1	60,9	-0,69	31,03	33,47214	66,39	0,91	33,09	34,5631
		57,42	-0,82	37,13	29,66606	68,48	1,09	34,87	36,70893
		60,22	-0,83	38,39	32,45653	66,07	0,15	33,23	34,08012
		52,87	-1,06	44,04	26,37994	64,9	0,81	35,6	33,2337
		51,75	-0,63	44,13	25,49361	67,3	0,36	32,69	35,31884
		55,67	-0,5	35,73	28,03263	62,21	0,17	32,34	30,32384
	PROVA 2	58	0,25	32,96	27,74766	55,35	-0,48	36,79	22,78362
		52,74	-0,33	41,59	21,90683	52,03	0,18	39,89	19,67819
		51,48	-0,1	43,38	21,08451	50,3	0,12	40,3	18,15072
		52,75	-0,37	40,53	21,82802	53,26	0,04	38	20,94078
		50,07	-0,27	45,3	20,21122	50,84	0,83	39,95	19,0258
		53,17	-0,29	41,31	22,29643	51,33	0,08	38,7	19,1963
	PROVA 3	59,96	-1,88	34,75	29,39771	55,41	-2,22	34,7	30,24567
		62,71	-2,23	32,03	32,61258	57,95	-2,21	32,83	33,27265
		66,47	-2,91	29,89	36,62062	56,96	-2,38	34,01	31,80939
		61,19	-2,4	32,12	31,1476	56,92	-2,47	32,22	32,71383
		61,95	-2,7	30,02	32,4943	52,55	-1,64	36,31	27,32506
		61,44	-2,62	30,82	31,76149	54,18	-2,21	36,34	28,42316
60	PROVA 1	64,69	0,98	34,02	37,80417	50,56	1,98	50,32	26,74713
		63,64	1,74	35,48	36,89778	54,43	2,24	42,01	26,89309
		63,45	1,44	37,52	36,5834	57,61	2,2	41,15	29,59599
		65,83	0,97	31,23	39,23914	49,96	2,72	51,5	27,24517
		62,9	1,44	36,52	36,06486	54,04	1,45	44,46	26,91031
		63,53	1,25	35,61	36,65017	51,88	2,1	43,9	25,10793
	PROVA 2	65,45	1,85	36,52	39,4831	65,32	-0,17	32,82	36,16264
		66,5	0,84	33,13	40,78884	62,61	-0,25	33,99	33,36873
		66,16	1,97	35,82	40,28462	63,44	-0,55	32,67	34,32258
		66,73	1,12	33,58	40,98497	62,9	-0,18	35,29	33,45501
		65,63	1,86	36,25	39,69189	62,16	-0,06	35,19	32,80615
		63,23	1,26	35,59	37,33705	62,62	-0,22	33,5	33,47816
	PROVA 3	54,65	1,17	37,27	28,48103	56,25	1,95	38,11	26,8741
		54,12	1,07	37,51	27,92752	56,08	1,69	39,69	26,16799
		50,53	1,25	40,24	24,0878	55,13	1,54	38,73	25,56741
		52,21	1,26	38,86	25,95692	55,8	1,75	38,17	26,38946
		51,21	1,3	38,23	25,62835	56,73	1,36	37,31	27,25481
		49,67	1,44	38,83	24,36185	54,12	1,19	37,76	24,88458
70	PROVA 1	65,01	2,05	40,14	38,48723	51,02	2,73	47,15	23,36175
		61,28	3,22	42,01	35,1559	49,29	3,13	43,95	20,89539
		60,5	2,48	41,23	34,22177	51,9	2,69	46,53	23,74991
		60,03	3,07	41,73	33,93823	52,93	2,63	42,32	23,11365
		63,31	1,82	39,17	36,89067	52,5	2,96	46,95	24,52247
		61,19	2,32	39,28	35,00098	51,82	2,79	46,33	23,64605
	PROVA 2	67,03	0,68	32,08	32,65539	63,22	1,98	38,9	34,63688
		68,9	0,47	31,7	34,44879	62,68	1,56	41,1	33,95896
		67,87	1,22	34,33	33,51119	62,33	2,55	41,35	33,9399
		70,37	0,63	33,79	35,80836	62,14	1,51	38,05	33,52016
		69,61	0,86	33,29	35,13411	62,53	2,11	40,49	33,98003
		68,17	0,42	32,56	33,66751	64,11	1,68	34,46	35,88286
	PROVA 3	65,5	0,58	29,97	35,28233	63,72	0,88	35,31	32,97503
		59,12	1,38	36,13	28,73801	62,11	0,6	34,62	31,47818
		57,31	1,63	36,94	27,14762	59,55	1,79	37,58	29,15666
		54,5	1,38	36,63	24,52069	60,54	2,4	40,66	30,24098
		57,02	1,46	32,92	27,22838	60,85	0,39	34,7	30,22137
		53,21	1,41	38,16	23,37129	61,33	0,86	34,29	30,89029

In tabella 3.4 si trovano tutti i dati relativi al colore: i parametri L^* , a^* , b^* e ΔE relativi ai campioni secchi.

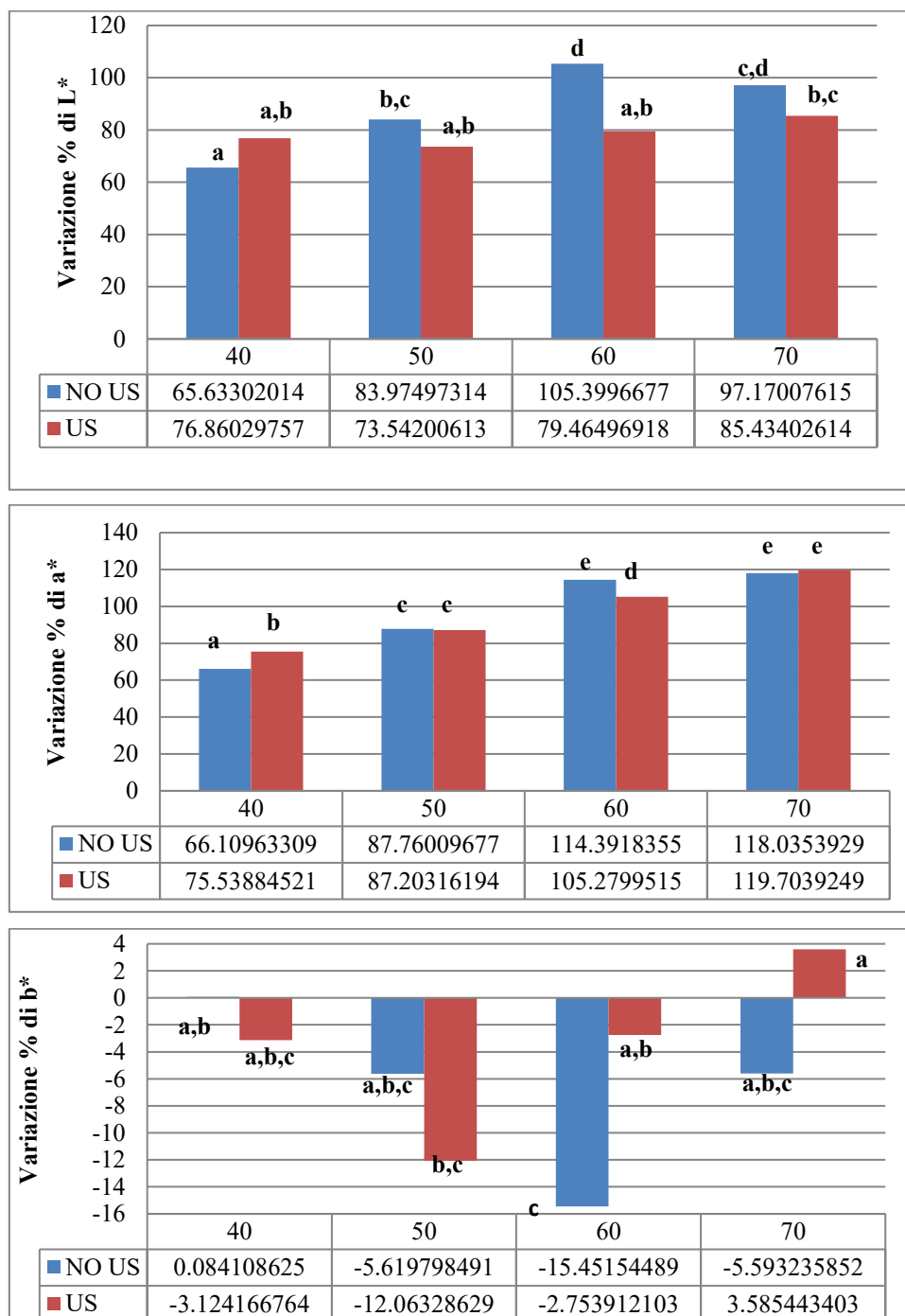


Figura 3.7: variazione percentuale e confronto tra i diversi processi dei parametri per la valutazione del colore L^* (a), a^* (b), b^* (c)

Per l'analisi statistica dei dati si è preferito però utilizzare la variazione dei parametri rispetto al campione iniziale, in modo tale da valutare l'effetto dell'essiccamento su di esso. Per il calcolo della variazione, per ogni prova è stata utilizzata una media dei parametri ricavati per i campioni freschi. Le medie totali relative ai kiwi non essiccati sono di 32 ± 4 , -9 ± 1 , 40 ± 7 rispettivamente per L^* , a^* , b^* . Akar et al. (2018) ha trovato dei valori di 37,81, -0,62 e 14,43,

Mengeş et al. (2019) 53.98, -8.11 e 17.78, Izli et al. (2017) 66,55, -2,77, 14,43. Dunque, i valori determinati nello studio presentato hanno trovato un riscontro nella letteratura, tranne il parametro b^* che risulta essere diverso. I valori delle variazioni dei parametri sono riassunti in figura 3.7, dove è immediato osservare le differenze tra i diversi processi.

Dall'analisi statistica si è evidenziata una differenza statisticamente significativa ($p < 0,05$) tra le variazioni di L^* e a^* nei diversi gruppi, mentre le variazioni di b^* non presentano sostanziali differenze, come evidenziato dal fatto che quasi tutti gli esperimenti appartengono ai gruppi a e b. Dunque, l'effetto sul parametro b^* è praticamente lo stesso in tutti i processi, con e senza US. Per gli altri due parametri si può notare che l'uso degli US, in generale, non ha provocato, a parità di temperatura, sostanziali differenze nel colore dei campioni, come evidenziato dal fatto queste prove appartengono, nella maggior parte dei casi, a gruppi statistici contrassegnati dalla stessa lettera. Le maggiori differenze si sono notate per il processo a 60 °C. Inoltre, l'uso di US in molti casi ha portato ad una minore variazione dei parametri. Ciò è dovuto probabilmente ai minori tempi di essiccamento. Nella letteratura quasi tutti gli studi esaminati confermano l'aumento di a^* rispetto al valore iniziale, sintomo di una riduzione del colore verde a vantaggio del rosso, mentre vi sono pareri discordanti per quanto riguarda gli altri parametri. Nello studio di Mengeş et al. (2019) l'andamento di L^* è lo stesso del lavoro ivi presentato, dunque aumenta, evidenziando un incremento della luminosità dei campioni. Invece per quanto riguarda b^* non sono stati trovati studi nei quali si è evidenziato lo stesso andamento.

In figura 3.8 sono invece rappresentati i valori di ΔE , dai quali si nota, analizzando le lettere dei gruppi di appartenenza, come non vi siano sostanziali differenze tra molti esperimenti.

In definitiva si può concludere che:

- L'essiccamento influisce sicuramente sul colore del kiwi fresco
- Le più alte temperature provocano una maggiore variazione di colore
- L'uso di US non peggiora il colore dei campioni, a parità di temperatura, rispetto al processo senza US.

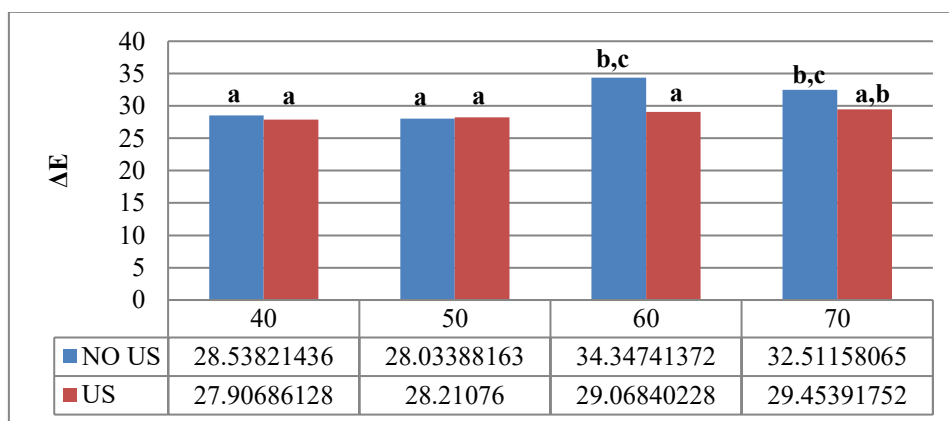


Figura 3.8: valori e confronto del ΔE

3.6 Parametri nutrizionali

Nell'analisi dei parametri nutrizionali, nella maggior parte dei casi, per determinare la ritenzione nel campione essiccato, si è confrontato il valore trovato in esso con la media dei valori della singola prova ottenuti per i kiwi freschi. Per il TPC però, a causa di problemi in

diverse misure che hanno richiesto di analizzare nuovi kiwi, per i campioni freschi si è utilizzata una media totale.

3.6.1 Capacità antiossidante (AC)

Tabella 3.5: valori della capacità antiossidante di tutte le prove

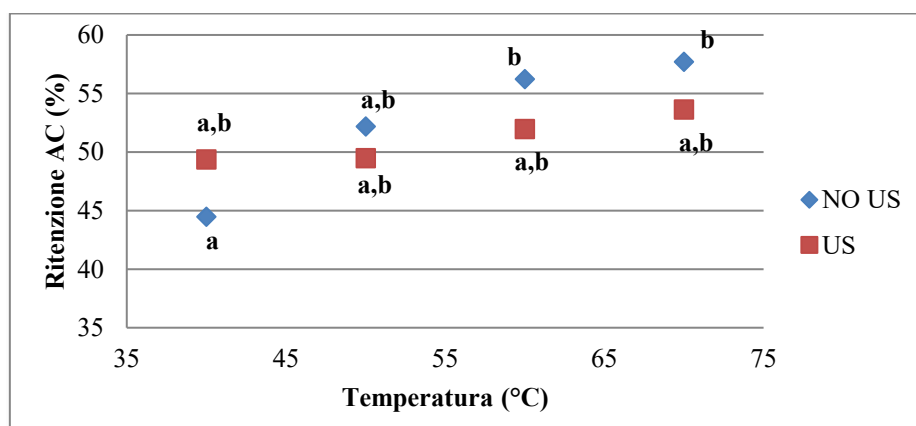
		Capacità antiossidante (mg trolox/g materia secca)			
		NO US		US	
Temperatura (°C)	Numero prova	Camp. freschi	Camp. secchi	Camp. freschi	Camp. secchi
40	1	0,31 ± 0,05	0,13 ± 0,01	0,29 ± 0,07	0,09 ± 0,01
			0,13 ± 0,01		0,114 ± 0,008
			0,125 ± 0,007		0,12 ± 0,01
	2	0,32 ± 0,05	0,096 ± 0,002	0,28 ± 0,06	0,131 ± 0,006
			0,12 ± 0,01		0,1495 ± 0,0009
			0,12 ± 0,02		0,16 ± 0,01
	3	0,28 ± 0,09	0,14 ± 0,02	0,25 ± 0,07	0,15 ± 0,02
			0,154 ± 0,009		0,15 ± 0,02
			0,15 ± 0,01		0,13 ± 0,01
50	1	0,28 ± 0,05	0,172 ± 0,007	0,34 ± 0,04	0,144 ± 0,002
			0,13 ± 0,02		0,15 ± 0,02
			0,199 ± 0,009		0,16 ± 0,02
	2	0,28 ± 0,06	0,16 ± 0,03	0,31 ± 0,06	0,145 ± 0,006
			0,141 ± 0,006		0,158 ± 0,006
			0,14 ± 0,01		0,153 ± 0,005
	3	0,29 ± 0,07	0,15 ± 0,02	0,25 ± 0,03	0,161 ± 0,008
			0,12 ± 0,01		0,124 ± 0,002
			0,13 ± 0,02		0,138 ± 0,006
60	1	0,24 ± 0,03	0,153 ± 0,002	0,23 ± 0,04	0,14 ± 0,02
			0,155 ± 0,008		0,12 ± 0,02
			0,17 ± 0,03		0,14 ± 0,03
	2	0,33 ± 0,05	0,17 ± 0,01	0,25 ± 0,05	0,13 ± 0,02
			0,16 ± 0,01		0,129 ± 0,009
			0,159 ± 0,007		0,134 ± 0,009
	3	0,30 ± 0,04	0,14 ± 0,01	0,34 ± 0,05	0,16 ± 0,02
			0,18 ± 0,01		0,1471 ± 0,0005
			0,16 ± 0,01		0,14 ± 0,01
70	1	0,38 ± 0,03	0,25 ± 0,03	0,30 ± 0,06	0,152 ± 0,005
			0,20 ± 0,02		0,18 ± 0,04
			0,21 ± 0,02		0,21 ± 0,02
	2	0,29 ± 0,06	0,24 ± 0,02	0,35 ± 0,06	0,18 ± 0,02
			0,217 ± 0,006		0,170 ± 0,008
			0,19 ± 0,04		0,178 ± 0,007
	3	0,35 ± 0,08	0,14 ± 0,02	0,31 ± 0,08	0,18 ± 0,03
			0,145 ± 0,008		0,136 ± 0,005
			0,14 ± 0,02		0,14 ± 0,02

In tabella 3.5 sono riassunte le capacità antiossidanti utilizzate per il calcolo delle ritenzioni. Per i campioni secchi si è calcolata la media dei 3 valori di AC ottenuti per la singola prova, per i campioni freschi si è utilizzata una media dei 9 valori trovati per lo specifico esperimento. La media totale dei campioni freschi è $0,30 \pm 0,07$ mg di trolox/g di materia secca.

In tabella 3.6 invece troviamo la media delle ritenzioni per ogni tipologia di esperimento. La differenza tra le ritenzioni è più evidente in figura 3.9.

Tabella 3.6: valori di ritenzione della AC

Temperatura (°C)	Ritenzione (%)	
	NO US	US
40	44 ± 7	49 ± 10
50	52 ± 9	49 ± 7
60	56 ± 8	52 ± 7
70	58 ± 15	54 ± 9

**Figura 3.9:** confronto tra le ritenzioni di AC dei diversi processi

Si nota prima di tutto, indipendentemente dall'applicazione o meno degli US, che all'aumentare della temperatura la ritenzione all'interno dei campioni essiccati rispetto ai campioni freschi aumenta, diversamente dalla maggior parte degli studi condotti nelle stesse condizioni, ma con altri alimenti. Però, risultati simili sono stati determinati sull'essiccamento di kiwi da Vallespir et al. (2018), anche se per basse temperature e solo per gli esperimenti con l'uso di US. Un aumento della capacità antiossidante con la temperatura negli esperimenti senza US è stato mostrato da do Nascimento et al. (2016), ma per quanto riguarda la maracuja. Sempre nello stesso studio è stato evidenziato un comportamento simile per quanto concerne le differenze, a parità di temperatura, tra le prove con e senza US. Infatti, dalla figura 3.9 si nota che a basse temperature le prove con US provocano una ritenzione maggiore (40 °C) o simile (50 °C) rispetto a quelle senza US. Però, in definitiva, analizzando l'analisi statistica, è risultato un $p > 0,05$, dunque non vi sono delle differenze significative tra tutti i campioni, come evidenziato dalle lettere rappresentanti i gruppi statistici di appartenenza. La maggior parte degli esperimenti appartengono contemporaneamente ai gruppi a e b. Anche in questo caso si può affermare che gli US non provocano alterazioni significative della capacità antiossidante dei kiwi.

3.6.2 Contenuto totale di fenoli (TPC)

La media per i campioni freschi è di $0,03 \pm 0,01$ mg di ac. gallico/g di materia secca. In questo caso, per il calcolo delle ritenzioni è stata utilizzata la media totale del TPC per i campioni freschi, la media relativa ai 3 valori della singola prova per i campioni secchi. In generale, come si può notare dalla tabella 3.7, i valori dei campioni secchi sono più alti rispetto ai campioni freschi, come è evidenziato anche dai valori di ritenzione presenti in tabella 3.8.

Tabella 3.7: valori del contenuto totale di fenoli di tutte le prove

		Contenuto totale di fenoli (mg di acido gallico/g di materia secca)			
		NO US		US	
Temperatura (°C)	Numero prova	Camp. freschi	Camp. secchi	Camp. freschi	Camp. secchi
40	1	0,03 ± 0.01	0,024 ± 0,002	0,03 ± 0.01	0,033 ± 0,003
			0,029 ± 0,006		0,028 ± 0,004
			0,031 ± 0,003		0,030 ± 0,004
	2	0,03 ± 0.01	0,032 ± 0,004	0,03 ± 0.01	0,029 ± 0,003
			0,034 ± 0,005		0,038 ± 0,003
			0,038 ± 0,007		0,029 ± 0,007
	3	0,03 ± 0.01	0,013 ± 0,002	0,03 ± 0.01	0,040 ± 0,006
			0,026 ± 0,003		0,040 ± 0,007
			0,033 ± 0,005		0,0467 ± 0,0009
50	1	0,03 ± 0.01	0,040 ± 0,001	0,03 ± 0.01	0,029 ± 0,002
			0,053 ± 0,004		0,034 ± 0,003
			0,0601 ± 0,0005		0,028 ± 0,002
	2	0,03 ± 0.01	0,046 ± 0,006	0,03 ± 0.01	0,042 ± 0,005
			0,049 ± 0,003		0,038 ± 0,004
			0,048 ± 0,003		0,041 ± 0,002
	3	0,03 ± 0.01	0,0318 ± 0,0005	0,03 ± 0.01	0,035 ± 0,004
			0,0392 ± 0,0001		0,03 ± 0,02
			0,040 ± 0,002		0,033 ± 0,003
60	1	0,03 ± 0.01	0,036 ± 0,005	0,03 ± 0.01	0,05 ± 0,01
			0,034 ± 0,005		0,045 ± 0,004
			0,044 ± 0,002		0,050 ± 0,002
	2	0,03 ± 0.01	0,034 ± 0,003	0,03 ± 0.01	0,031 ± 0,002
			0,037 ± 0,004		0,033 ± 0,003
			0,040 ± 0,004		0,036 ± 0,004
	3	0,03 ± 0.01	0,035 ± 0,003	0,03 ± 0.01	0,0359 ± 0,0009
			0,038 ± 0,002		0,032 ± 0,007
			0,034 ± 0,002		0,031 ± 0,004
70	1	0,03 ± 0.01	0,031 ± 0,004	0,03 ± 0.01	0,058 ± 0,006
			0,032 ± 0,002		0,055 ± 0,004
			0,034 ± 0,002		0,051 ± 0,006
	2	0,03 ± 0.01	0,0608 ± 0,0006	0,03 ± 0.01	0,042 ± 0,006
			0,052 ± 0,005		0,049 ± 0,002
			0,047 ± 0,005		0,0409 ± 0,0007
	3	0,03 ± 0.01	0,032 ± 0,004	0,03 ± 0.01	0,054 ± 0,002
			0,046 ± 0,003		0,053 ± 0,003
			0,039 ± 0,008		0,044 ± 0,002

Tabella 3.8: valori di ritenzione del TPC

Temperatura (°C)	Ritenzione (%)	
	NO US	US
40	107 ± 15	121 ± 23
50	145 ± 21	118 ± 18
60	127 ± 12	132 ± 29
70	143 ± 36	171 ± 21

Dunque, si è ottenuto un aumento del contenuto di fenoli. Un andamento del genere è stato evidenziato da Özcan et al. (2020) su degli studi riguardanti l'essiccamento di kiwi in forno e con l'utilizzo di microonde. Tale comportamento può essere dovuto a diversi fattori: come

afferma lo studio appena menzionato, esso può essere causato dal fatto che l'essiccamento e, in particolare, l'uso di onde provocano un danneggiamento della struttura del campione, e ciò potrebbe condurre ad una maggiore estrazione durante l'ottenimento dell'estratto. Ma, come afferma Cárcel et al. (2017), l'uso di elevate temperature provoca da una parte la distruzione dei composti fenolici e dall'altra parte potrebbe dar vita a nuove reazioni che porterebbero alla formazione di nuovi composti con un più alto potere antiossidante. La differenza tra i diversi esperimenti è evidente in figura 3.10.

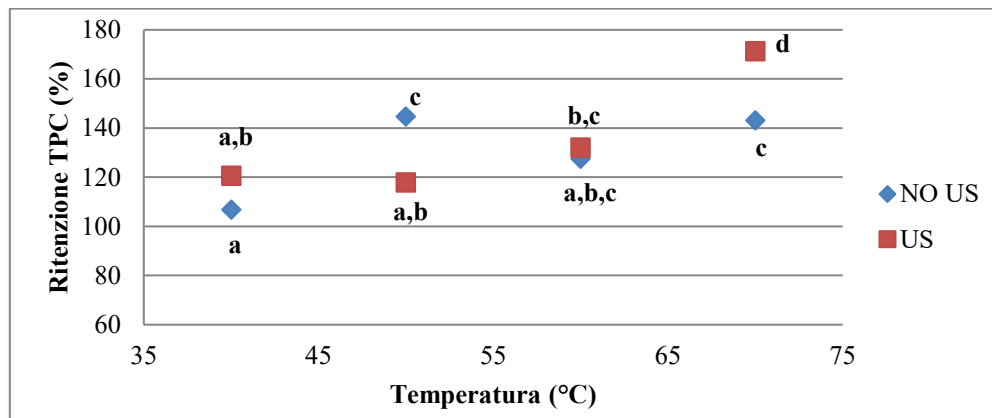


Figura 3.10: confronto tra le ritenzioni di TPC dei diversi processi

Dall'analisi statistica si evidenzia che vi è una differenza significativa tra molti esperimenti. Infatti, si può notare la presenza di ben 4 gruppi (a, b, c, d), in molti casi ben diversi l'uno dall'altro. Però, i processi a 40°C-US, 50°C-US, 60 °C, 60°C-US presentano delle similarità, poiché appartengono tutti al gruppo b. Si nota, inoltre, come in genere l'uso di US aumenti il TPC finale (tranne per l'esperimento a 50 °C) rispetto all'esperimento senza US. Questo comportamento è dovuto, come afferma Liu et al. (2019), alla riduzione dei tempi di processo e dunque un minor contatto con l'aria calda. In genere si osserva anche un aumento del TPC con l'aumento di temperatura. Come detto prima, questo è stato confermato da Cárcel et al. (2017), poiché le più alte temperature portano alla formazione di nuove sostanze. In figura 3.10 si nota che nell'esperimento a 50 °C senza US si sono ottenuti dei valori molto alti che non rispettano gli andamenti evidenziati in letteratura. Probabilmente ciò è dovuto a differenze naturalmente presenti nei campioni analizzati.

Però in tanti altri studi, come quelli di Vallespir et al. (2019) e Liu et al. (2019), si è evidenziata, in tutti gli esperimenti, una riduzione del TPC. Queste discrepanze possono essere causate dalle differenze tra i campioni studiati e dai diversi metodi di estrazione e di analisi utilizzati.

In conclusione, al di là di queste differenze, gli andamenti dei composti fenolici ottenuti trovano un riscontro abbastanza esteso nella letteratura e questi comportamenti sono dovuti ad una compensazione tra diversi fattori:

- tempi di processo;
- maggior degradazione dei composti fenolici a più alte temperature;
- maggior formazione di nuovi composti fenolici a più alte temperature.

3.6.3 Contenuto di acido ascorbico (AAC)

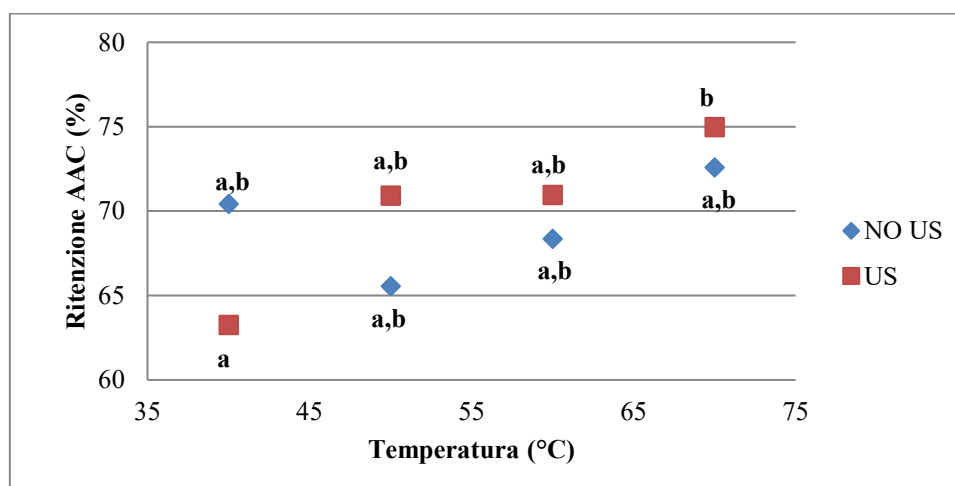
Tabella 3.9: valori del contenuto di acido ascorbico di tutte le prove

		Contenuto di acido ascorbico (mg di acido ascorbico/g di materia secca)			
		NO US		US	
Temperatura (°C)	Numero prova	Camp. freschi	Camp. secchi	Camp. freschi	Camp. secchi
40	1	0,8 ± 0,3	0,57 ± 0,06	1,0 ± 0,4	0,58 ± 0,06
			0,5 ± 0,1		0,55 ± 0,06
			0,62 ± 0,07		0,56 ± 0,01
	2	0,8 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,47 ± 0,04
			0,4 ± 0,1		0,55 ± 0,06
			0,5 ± 0,1		0,6 ± 0,1
	3	0,8 ± 0,2	0,57 ± 0,08	0,9 ± 0,3	0,7 ± 0,1
			0,7 ± 0,1		0,58 ± 0,07
			0,7 ± 0,1		0,7 ± 0,1
50	1	1,2 ± 0,1	0,56 ± 0,03	1,1 ± 0,2	0,57 ± 0,05
			0,8 ± 0,1		0,59 ± 0,07
			0,67 ± 0,08		0,60 ± 0,07
	2	1,1 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,3	0,7 ± 0,1
			0,7 ± 0,2		0,7 ± 0,1
			0,8 ± 0,2		0,65 ± 0,08
	3	0,9 ± 0,2	0,56 ± 0,05	0,7 ± 0,2	0,50 ± 0,09
			0,7 ± 0,2		0,50 ± 0,04
			0,7 ± 0,2		0,6 ± 0,2
60	1	0,8 ± 0,1	0,66 ± 0,03	0,9 ± 0,3	0,6 ± 0,01
			0,5 ± 0,2		0,54 ± 0,07
			0,5 ± 0,2		0,70 ± 0,04
	2	0,9 ± 0,2	0,57 ± 0,03	0,5 ± 0,1	0,38 ± 0,09
			0,6 ± 0,1		0,40 ± 0,08
			0,64 ± 0,05		0,5 ± 0,2
	3	0,8 ± 0,1	0,50 ± 0,05	0,9 ± 0,2	0,64 ± 0,02
			0,62 ± 0,04		0,63 ± 0,06
			0,63 ± 0,06		0,6 ± 0,1
70	1	0,9 ± 0,3	0,61 ± 0,08	1,1 ± 0,1	0,64 ± 0,03
			0,67 ± 0,03		0,76 ± 0,09
			0,69 ± 0,09		0,59 ± 0,05
	2	0,8 ± 0,2	0,73 ± 0,08	1,0 ± 0,5	0,72 ± 0,03
			0,6 ± 0,1		0,87 ± 0,09
			0,57 ± 0,04		0,8 ± 0,1
	3	1,0 ± 0,3	0,55 ± 0,07	0,9 ± 0,3	0,7 ± 0,1
			0,60 ± 0,05		0,73 ± 0,04
			0,7 ± 0,1		0,7 ± 0,1

La media dei valori di vitamina C trovati relativa ai campioni freschi è di $0,9 \pm 0,3$ mg di acido ascorbico/ g di materia secca. Un valore simile è stato trovato da dos Santos Moreira et al. (2018), il quale ha determinato un contenuto di vitamina C di 0,8 mg di acido ascorbico/g di materia secca. In tabella 3.9 sono presenti tutte le medie calcolate per ogni singola prova, in tabella 3.10 sono rappresentati i valori di ritenzione.

Tabella 3.10: valori di ritenzione del AAC

Temperatura (°C)	Ritenzione (%)	
	NO US	US
40	70 ± 9	63 ± 10
50	66 ± 10	71 ± 13
60	68 ± 8	71 ± 7
70	73 ± 13	75 ± 12

**Figura 3.11:** confronto tra le ritenzioni di AAC dei diversi processi

Dalla figura 3.11 si nota che, nel caso degli esperimenti senza US, a 40 °C e 70 °C si hanno i casi di ritenzione maggiore, probabilmente nel primo caso a causa delle basse temperature, nel secondo caso grazie ai brevi tempi di processo, nonostante la più alta temperatura. I casi peggiori sono a 50 e 60 °C, probabilmente a causa delle più alte temperature rispetto a 40 °C e ai più lunghi tempi di processo rispetto all'esperimento a 70 °C. Per quanto riguarda le prove con l'uso di US, in genere si ha un aumento della ritenzione, quasi sicuramente grazie alla diminuzione dei tempi di processo. Però, l'esperimento a 40°C-US presenta il valore di ritenzione più basso, probabilmente a causa dei maggiori tempi di processo e, contemporaneamente, il maggior contatto con gli US e il loro potenziale distruttivo sulla struttura, il quale aumenta il contatto tra l'aria e le sostanze contenute nel kiwi. Purtroppo, in letteratura non sono stati trovati risultati che confermino gli andamenti individuati. Però, dall'analisi statistica è risultato un $p > 0,05$, dunque non vi è alcuna differenza sostanziale tra le varie condizioni operative, come mostrato dal fatto che quasi tutti gli esperimenti appartengono contemporaneamente ai gruppi a e b. Questo risultato è stato evidenziato da Gamboa-Santos et al. (2014) analizzando il contenuto di vitamina C nelle fragole. Il diverso andamento rispetto ad altri studi può essere giustificato con le naturali differenze interne tra i kiwi selezionati.

Dunque, anche nel caso della vitamina C l'uso di US durante il processo di essiccamento non ha evidenziato sostanziali peggioramenti della qualità del prodotto essiccato.

3.7 Fibra

3.7.1 Rigonfiamento

Tabella 3.11: valori di volume iniziale e finale di tutte le prove per il calcolo della capacità di rigonfiamento

Temperatura (°C)	NO US		US	
	Volume iniziale (mL)	Volume finale (mL)	Volume iniziale (mL)	Volume finale (mL)
40	1	1,65	0,8	1,55
	0,9	1,7	0,85	1,62
	0,95	1,73	0,9	1,7
50	0,7	2,05	0,85	1,7
	0,75	1,6	0,7	1,6
	0,9	2	0,8	1,6
60	0,65	1,7	0,65	1,6
	0,6	1,5	0,7	1,4
	0,7	1,9	0,7	1,5
70	0,8	1,6	0,8	1,6
	0,7	1,5	0,75	1,4
	0,7	1,5	0,75	1,5

In tabella 3.11 sono mostrate le misure relative alla determinazione della capacità di rigonfiamento della fibra. Osservando i valori riportati, si può notare una diminuzione del volume iniziale del campione all'aumentare della temperatura di essiccazione. In figura 3.12 è presentato invece un esempio di rigonfiamento, all'inizio (figura 3.12a) e alla fine (figura 3.12b) della prova, da cui si può notare l'evidente aumento di volume del campione.

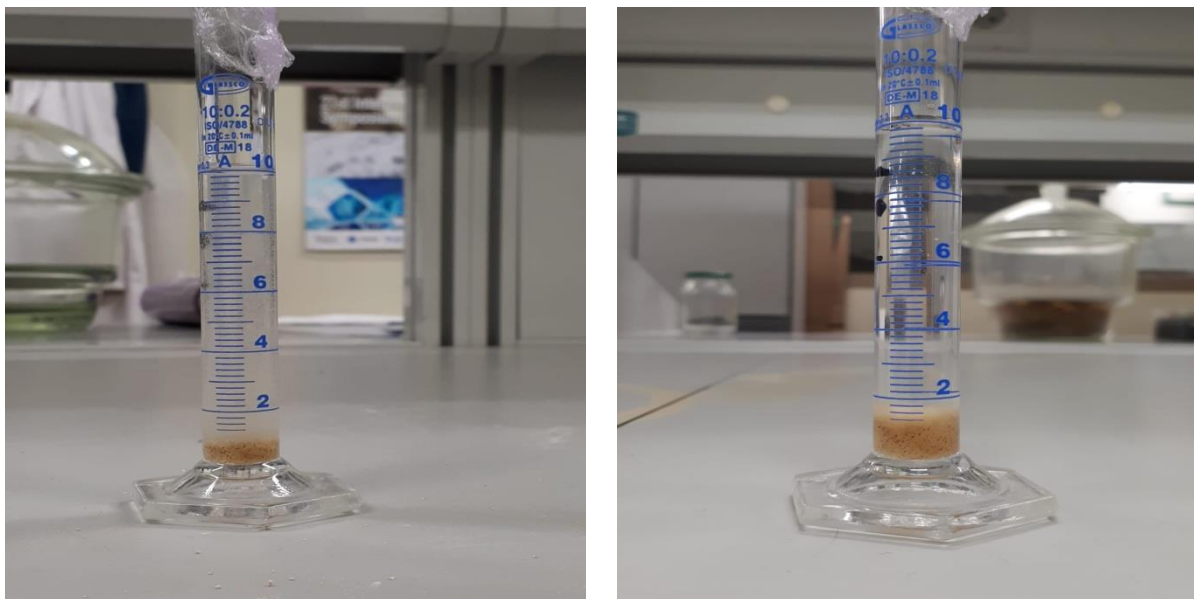


Figura 3.12: esperimento per la determinazione della capacità di rigonfiamento. Fase iniziale (a) e finale (b)

In figura 3.13 sono presentati e confrontati i risultati. Si può notare che la maggior parte degli esperimenti appartengono al gruppo a, dunque questi non presentano particolari differenze. Una distinzione netta si evidenzia a 50 e 60 °C, che infatti appartengono al gruppo c. Inoltre, si può notare che i valori aumentano all'aumentare della temperatura per poi diminuire a 70 °C. Un andamento molto simile è stato rilevato da Femenia et al. (2009) e da Simal et al. (2005), i quali hanno analizzato kiwi con diverso grado di maturazione. I valori numerici ottenuti negli studi appena citati sono però maggiori rispetto a quelli presentati in figura 3.13, ma ciò è normale dato che nei primi casi è stata estratta la fibra, nel secondo si sono analizzate le proprietà fornite dalla fibra al campione essiccato. Per quanto riguarda l'applicazione degli US, si può vedere che essi o non generano nessun effetto particolarmente significativo sulla capacità di rigonfiamento o ne causano una diminuzione. Si sono trovati pochi studi sull'essiccamento di alimenti assistito da US che analizzano la fibra, e nessuno sui kiwi. Mello et al. (2019) ha condotto un esperimento simile sulle bucce d'arancia, facendo però una distinzione semplicemente tra basse e medie temperature (ovvero liofilizzazione ed essiccamento a temperature non troppo elevate). Nel primo caso l'applicazione di US ha evidenziato un aumento della capacità di rigonfiamento, nel secondo caso la differenza tra l'esperimento con e senza US era minima. Nella liofilizzazione si è osservato questo comportamento perché gli US causano una distruzione della struttura degli alimenti, e quindi della fibra, i quali tendono ad assorbire più acqua. Però, a temperature intermedie questa influenza diminuisce. Dunque, visto che nel lavoro ivi presentato si utilizzano alte temperature, è probabile che queste provochino una diminuzione delle proprietà della fibra. Inoltre, si deve sempre considerare che non si è estratta la fibra, a differenza di altri studi.

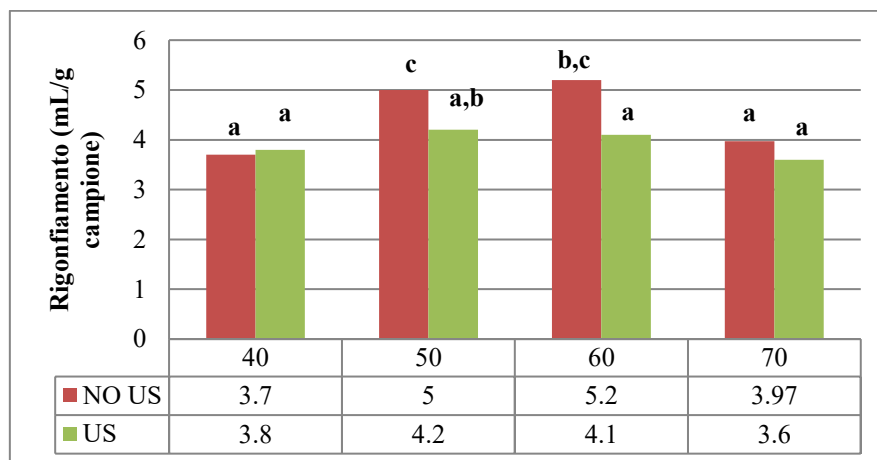


Figura 3.13: valori e confronto della capacità di rigonfiamento dei diversi campioni

3.7.2 Capacità di ritenzione dei grassi

In tabella 3.12 sono presentati i dati relativi ai pesi iniziali e finali della fibra in seguito alla ritenzione di grassi. In figura 3.14 sono presenti i valori medi, il confronto tra i diversi esperimenti e l'analisi statistica. Da quest'ultima si nota che gli esperimenti si suddividono in due gruppi ben distinti, contrassegnati dalle lettere a e b. L'andamento delle prove senza US non trova conferme nella letteratura, ma questo potrebbe essere dovuto a differenze tra i diversi campioni, compreso il grado di maturazione (Femenia et al., 2009; Simal et al., 2005). Le prove con US presentano delle variazioni altalenanti rispetto alle prove senza US. Purtroppo i pochi lavori a riguardo non rendono possibile avere dei riscontri, ma

probabilmente questi risultati sono una combinazione di diversi fattori quali l'effetto distruttivo degli US, la temperatura applicata e i tempi di processo.

Tabella 3.12: valori di peso iniziale e finale di tutte le prove per il calcolo della capacità di ritenzione dei grassi

Temperatura (°C)	NO US		US	
	Peso campione iniziale (g)	Peso campione finale (g)	Peso campione iniziale (g)	Peso campione finale (g)
40	0,2063	0,4988	0,2043	0,598
	0,203	0,4644	0,2056	0,6158
	0,2012	0,5579	0,2014	0,5594
50	0,2054	0,618	0,2057	0,5078
	0,2009	0,6568	0,2026	0,503
	0,2035	0,5888	0,2	0,5196
60	0,2032	0,4932	0,2003	0,5399
	0,2001	0,4881	0,2016	0,5732
	0,2008	0,5413	0,2042	0,5921
70	0,2036	0,5252	0,201	0,4644
	0,2048	0,473	0,201	0,4742
	0,2049	0,528	0,201	0,4747

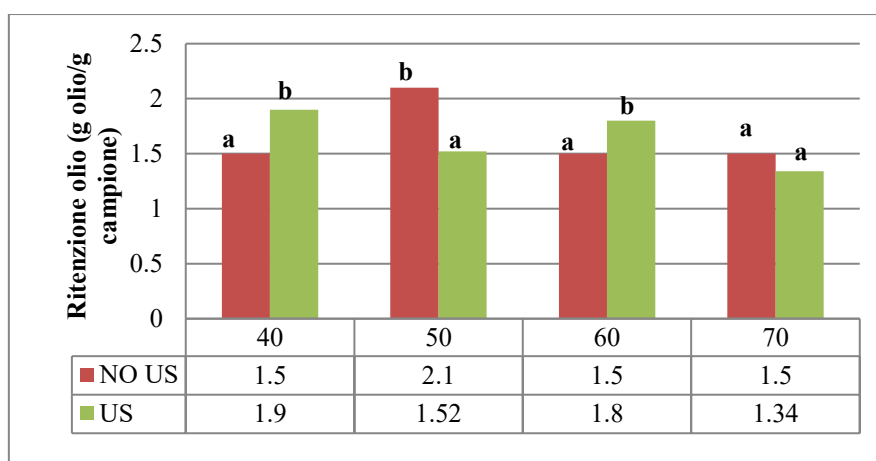


Figura 3.14: valori e confronto della capacità di ritenzione dei grassi dei diversi campioni

3.7.3 Capacità di ritenzione dell'acqua

I valori di peso ottenuti nelle prove per la determinazione della capacità di ritenzione di acqua sono presenti in tabella 3.13. Il confronto tra le medie si può analizzare in figura 3.15: questi risultati somigliano molto a quelli ottenuti per la capacità di rigonfiamento. Dall'analisi statistica si evidenzia che in questo caso le prove appartengono a un numero di gruppi maggiore, da a a e, sintomo che i dati ottenuti sono molto diversi da un esperimento all'altro. Però, si evidenzia che a parità di temperatura, tranne a 60 °C, le prove con US e senza US appartengono allo stesso gruppo. Dal punto di vista degli andamenti, si nota un aumento della capacità di ritenzione e poi una diminuzione. Questo andamento per le prove senza US è stato riscontrato anche da Femenia et al. (2009) e da Simal et al. (2005). Le stesse considerazioni fatte nei paragrafi precedenti sulla differenza tra gli esperimenti con e senza US valgono anche in questo caso. Dunque, lo studio di Mello et al. (2019) condotto sulle bucce d'arancia

essiccate a basse e medie temperature potrebbe giustificare il leggero aumento della proprietà a 40 e 50 °C e la leggera diminuzione a 60 e 70 °C quando sono applicati gli US.

Tabella 3.13: valori di peso iniziale e finale di tutte le prove per il calcolo della capacità di ritenzione dell'acqua

Temperatura (°C)	NO US		US	
	Peso campione iniziale (g)	Peso campione finale (g)	Peso campione iniziale (g)	Peso campione finale (g)
40	0,2068	0,5649	0,2067	0,6371
	0,2007	0,6265	0,2019	0,6724
	0,2002	0,652	0,2066	0,7335
50	0,2042	0,7589	0,2011	0,8616
	0,2035	0,7726	0,2023	0,8627
	0,2029	0,8097	0,2019	0,7759
60	0,2002	0,8948	0,2014	0,6963
	0,2038	0,763	0,2007	0,6691
	0,2031	0,8236	0,2009	0,7195
70	0,2006	0,5299	0,2042	0,5737
	0,2011	0,6243	0,2005	0,4914
	0,2013	0,5159	0,2038	0,4959

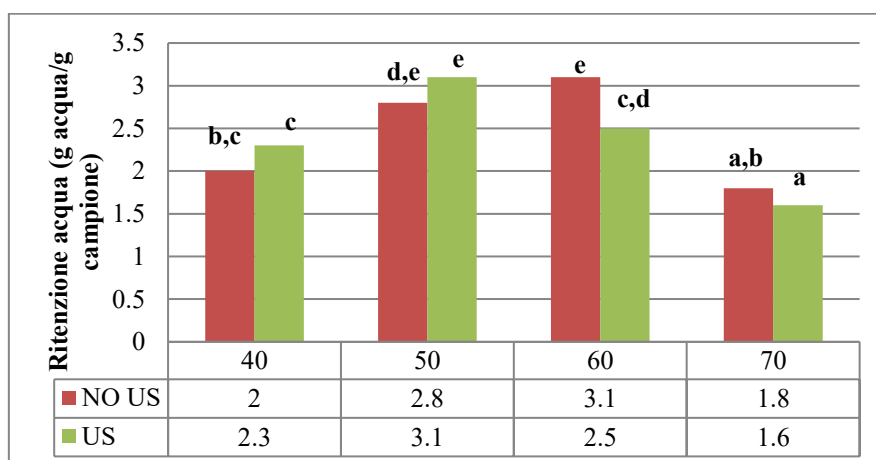


Figura 3.15: valori e confronto della capacità di ritenzione dell'acqua dei diversi campioni

In conclusione, nonostante i pochi riferimenti bibliografici disponibili, si può affermare che in genere, soprattutto a più alte temperature, l'uso di US causa un peggioramento delle proprietà della fibra, ma non in maniera eccessiva.

4. Conclusioni

Il lavoro presentato ha avuto lo scopo di valutare l'effetto che gli US hanno durante il processo di essiccamento dei kiwi. Si è prima valutata l'influenza di quattro diverse temperature e successivamente si sono analizzate le differenze con l'applicazione di US. Il confronto è stato effettuato sui tempi di processo, sulle curve di essiccamento e sui coefficienti di diffusività e di scambio di materia, e infine si sono analizzate una serie di sostanze e di proprietà: il colore, la capacità antiossidante (AC), il contenuto totale di fenoli (TPC), il contenuto di acido ascorbico (AAC), la capacità di rigonfiamento della fibra (SW), la capacità di ritenzione dei grassi della fibra (FRC), la capacità di ritenzione dell'acqua della fibra (WRC). Inoltre, si è analizzato il contenuto di materia solida, per valutare l'omogeneità dei campioni utilizzati negli esperimenti, e il contenuto d'acqua dei campioni, necessario per valutare i parametri cinetici e altre proprietà.

Gli esperimenti sono stati condotti con un essiccatore nel quale la camera di essiccamento, cilindrica, costituiva il radiatore del trasduttore. Gli US sono stati generati attraverso un materiale piezoelettrico. Sono stati effettuati esperimenti a 40, 50, 60, 70 °C, con e senza US. Ogni esperimento è stato ripetuto 3 volte e per ogni prova sono state utilizzate 9 fette di 6 mm, prelevate dalla parte centrale di 3 kiwi, 3 fette per ogni frutto. Gli US sono stati applicati con un'intensità di 50 W. Per la valutazione del contenuto di materia solida si è utilizzato un semplice rifrattometro analogico. Per la determinazione del contenuto di umidità si sono messi dei campioni in forno sottovuoto per 24 h, misurando la differenza di peso del campione prima e dopo l'esperimento. Per le curve sperimentali e dunque per il calcolo dei coefficienti di diffusività e di trasferimento di massa si è sfruttato un codice scritto in ambiente Matlab che si basa su un modello matematico del processo, nel quale non si è utilizzata l'ipotesi semplificativa di diffusione interna controllante. Per la risoluzione del modello si è dovuta calcolare l'attività dell'acqua del campione e si è usato un metodo iterativo implicito alle differenze finite per la risoluzione dell'equazione differenziale. Il colore è stato valutato con uno spettrocolorimetro, il quale fornisce i valori di L^* (luminosità), a^* (rosso-verde) e b^* (giallo-blu). È stata poi calcolata la *differenza totale di colore* ΔE .

Per l'analisi delle proprietà antiossidanti si è preparato un estratto tritutando il campione e usando etanolo. Il calcolo della AC è stato effettuato con il metodo FRAP, che sfrutta una soluzione di acetato sodico anidro, TPTZ e cloruro ferrico esaidrato. Tale soluzione permette il viraggio del campione ad un colore blu, analizzato allo spettrofotometro ad una lunghezza d'onda di 595 nm. Per la determinazione del TPC si sono sfruttati il reattivo di Folin-Ciocalteu e il carbonato di sodio. La cuvetta preparata è stata analizzata ad una lunghezza d'onda di 765 nm. Per l'analisi dell'AAC si è utilizzato il reattivo di Folin-Ciocalteu e l'acido tricloroacetico e il preparato è stato filtrato per eliminare le proteine, che avrebbero falsato la misura. L'analisi è stata effettuata a 760 nm. I risultati sono stati presentati rispettivamente come mg di trolox, mg di acido gallico e mg di acido ascorbico, tutti su base di materia secca, espressa in grammi.

La fibra non è stata estratta, ma si sono valutate le proprietà del campione essiccato dovute alla fibra. Il campione è stato preventivamente triturato. Per la determinazione della SW si è valutata la variazione di volume di 0,2 g di campione in 10 mL di acqua dopo 24 h. Per la FRC si è invece calcolata la variazione di peso di 0,2 g di campione in 10 mL di olio dopo 24 h. Prima di pesare il campione si è dovuto centrifugare ed eliminare l'olio in eccesso. Per la WRC si è seguita la medesima procedura della FRC, ma, anziché l'olio, sono stati aggiunti 10 mL di acqua.

Tutti i dati ottenuti sono stati confrontati attraverso un'analisi statistica, nello specifico un'analisi della varianza one-way (ANOVA).

Per il confronto tra le diverse prove si sono considerati i tempi per il raggiungimento di $W_s/W_{s0} = 0,04$. Dai valori ottenuti si è visto che con l'aumento della temperatura i tempi di processo diminuiscono. A parità di temperatura, l'uso degli US garantisce una diminuzione dei tempi. Tale diminuzione è tanto maggiore quanto più basse sono le temperature, ad esempio è quasi del 30% a 40 °C e del 18% a 70 °C. L'applicazione degli US, permette di ottenere tempi simili al processo con 10 °C in più. Ovviamente, questi risultati si riflettono anche sui coefficienti di diffusività e di scambio di materia teorici, valutati grazie ad un best-fit dei dati sperimentali. In genere, con l'aumento della temperatura si ha un aumento di D e k , e lo stesso vale, a parità di temperatura, quando sono applicati gli US.

L'analisi dei parametri nutrizionali ha evidenziato dei risultati diversi da molti studi presenti in letteratura, ma sono comunque stati trovati dei riferimenti che confermano l'attendibilità dei dati ricavati. In generale si è ottenuto un aumento di ritenzione all'aumentare della temperatura e, a parità di temperatura, anche l'uso di US ha diminuito l'allontanamento delle sostanze. Prendendo come esempio la AC, si è evidenziato l'incremento di ritenzione all'aumentare della temperatura, ma l'utilizzo di US ha causato una perdita maggiore di sostanze rispetto agli esperimenti senza US. In realtà, dall'analisi statistica, è risultato che non vi sono differenze significative tra tutte le prove per quanto riguarda la AC, sintomo che né le diverse temperature né gli US influenzano questa proprietà.

Le analisi della fibra hanno presentato alcune difficoltà dovute a più fattori, quali: il non aver effettuato l'estrazione della fibra, la difficoltà di separazione tra il campione e l'olio o il campione e l'acqua, la naturale differenza dei frutti freschi. Ciononostante, i risultati ottenuti per quanto riguarda la SW e la WRC hanno dei riscontri nella letteratura. Per quanto riguarda la FRC non si sono trovati riscontri, ma si deve considerare che i valori ottenuti sono una combinazione dei tempi di essiccamento, della temperatura e dell'effetto distruttivo degli US. Analizzando come esempio la WRC, si è ottenuto un aumento di questa proprietà fino a 60 °C e poi una diminuzione. L'applicazione degli US ha causato un aumento a basse temperature e una diminuzione ad alte temperature.

In conclusione, si può affermare che i campioni essiccati a più alte temperature hanno riscontrato delle ritenzioni e delle proprietà migliori rispetto a quelli trattati a basse temperature. Inoltre, si è notato che l'uso degli US genera degli enormi vantaggi per quanto concerne la diminuzione dei tempi di processo e, allo stesso tempo, in generale, non altera negativamente le proprietà chimico-fisiche dell'alimento rispetto al processo senza US, ma anzi, in molti casi, le migliora. Questi risultati sono dovuti alla diminuzione dei tempi di essiccamento con l'aumentare della temperatura e con l'uso di US, che si traduce in un minor trattamento dei kiwi.

Dunque, si può affermare che gli US rappresentano un'ottima tecnologia per accelerare i processi di disidratazione, almeno per quanto riguarda l'essiccamento di kiwi ad alte temperature.

Il lavoro effettuato può essere ampliato valutando anche la vitamina E e analizzando la fibra dopo averla estratta tramite l'uso di alcol. Inoltre, per quanto riguarda il fine ultimo della rivalorizzazione dei sottoprodotti, si potrebbero effettuare degli studi per valutare l'effetto degli US sulla carica microbica dell'alimento o potrebbero essere valutati gli effetti di un pretrattamento con campi elettrici pulsati (PEF) sulla velocità di essiccamento. Si potrebbero anche studiare nuovi trasduttori, al fine di produrre US ad un prezzo minore, rendendo

possibile la loro applicazione non solo per la rivalorizzazione dei sottoprodotti, ma anche per l'essiccamento di qualsiasi tipo di alimento.

Lista dei simboli

X	Frazione massica di acqua
L^*	Parametro di luminosità
a^*	Parametro colore rosso-verde
b^*	Parametro colore giallo-blu
ΔE	Differenza totale di colore
L_e^*	Parametro di luminosità del campione essiccato
L_f^*	Parametro di luminosità del campione fresco
a_e^*	Parametro colore rosso-verde del campione essiccato
a_f^*	Parametro colore rosso-verde del campione fresco
b_e^*	Parametro colore giallo-blu del campione essiccato
b_f^*	Parametro colore giallo-blu del campione fresco
p	p-value
D	Coefficiente di diffusione
k	Coefficiente di trasferimento di massa
W	Contenuto d'acqua del campione
t	Variabile temporale
x	Variabile spaziale
W_0	Contenuto d'acqua al tempo 0
W_{eq}	Contenuto d'acqua alle condizioni di equilibrio
L	Semi-spessore del campione
λ_n	Autovalore dell'equazione differenziale
a_w	Attività dell'acqua del campione
RH	Umidità relativa dell'aria
ρ_{ss}	Densità del solido secco
S_{calc}	Varianza dei valori calcolati
S_{esp}	Varianza dei valori sperimentali
W_s	Massa d'acqua diviso massa di materia secca
w_{s0}	Massa d'acqua diviso massa di materia secca iniziale
a, b, c, d, e	Gruppi dell'analisi statistica

Bibliografia

- Ahmad-Qasem, M. H., Barrajon-Catalan, E., Micol, V., Mulet, A., Garcia-Perez, J. V. (2013). Influence of freezing and dehydration of olive leaves (var. Serrana) on extract composition and antioxidant potential. *Food Research International*, 50(1), 189–196.
- Ahmad-Quasem, M. H. (2015). Assessment of the influence of processing conditions on the antioxidant potential of extracts obtained from olive oil industry by products. Tesi di dottorato di ricerca, Universitat Politècnica de València.
- Akar, G., Barutçu Mazı, I. (2019). Color change, ascorbic acid degradation kinetics, and rehydration behavior of kiwifruit as affected by different drying methods. *Journal of Food Process Engineering*, 42(3), 1–16.
- Badmus, U. O., Taggart, M. A., Boyd, K. G. (2019). The effect of different drying methods on certain nutritionally important chemical constituents in edible brown seaweeds. *Journal of Applied Phycology*, 31(6), 3883–3897.
- Barrett, E. M., Batterham, M. J., Ray, S., Beck, E. J. (2019). Whole grain, bran and cereal fibre consumption and cardiovascular disease: a systematic review. *British Journal of Nutrition*, 121, 914–937
- Ben Ahmed, Z., Yousfi, M., Viaene, J., Dejaegher, B., Demeyer, K., Mangelings, D., Heyden, Y. Vander. (2016). Determination of optimal extraction conditions for phenolic compounds from: *Pistacia atlantica* leaves using the response surface methodology. *Analytical Methods*, 8(31), 6107–6114.
- Blasco, M., Garcia-Perez, J. V., Bon, J., Carreres, J. E., Mulet, A. (2006). Effect of blanching and air flow rate on turmeric drying. *Food Science and Technology International*, 12(4), 315–323.
- Briggs, D., Wahlqvist, M., (1988). *Food facts: the complete no-fads-plain-facts guide to healthy eating*.
- Cárcel, J. A., Garcia-Perez, J. V., Benedito, J., Mulet, A. (2012). Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound. *Journal of Food Engineering*, 110(2), 200–207.
- Cárcel, J. A., Garcia-Perez, J. V., Reira, E., Rossellò, C., Mulet, A (2017). Ultrasonically assisted drying. *Ultrasound in food processing*, 14, 372–388.
- Cárcel, J. A., Castillo, D., Simal, S., Mulet, A. (2019). Influence of temperature and ultrasound on drying kinetics and antioxidant properties of red pepper. *Drying Technology*, 37(4), 486–493.
- Carrión, C., Mulet, A., Garcia-Perez, J. V., Cárcel, J. A. (2018). Ultrasonically assisted atmospheric freeze-drying of button mushroom. *Drying kinetics and product quality. Drying Technology*, 36(15), 1814–1823.
- Chan, A. O., Leung, G., Tong, T., Wong, N. Y. (2007). Increasing dietary fiber intake in terms of kiwifruit improves constipation in Chinese patients. *World J Gastroenterol*, 13(35), 4771–4775.
- Ciurzyńska, A., Cieśluk, P., Barwińska, M., Marczak, W., Ordyniak, A., Lenart, A., Janowicz, M. (2019). Eating habits and sustainable food production in the development of innovative “healthy” snacks (running title: Innovative and “healthy” snacks). *Sustainability (Switzerland)*, 11(10).

- Colucci, D., Fissore, D., Rossello, C., Carcel, J. A. (2018). On the effect of ultrasound-assisted atmospheric freeze-drying on the antioxidant properties of eggplant. *Food Research International*, 106, 580–588.
- Corrêa, J. L. G., Rasia, M. C., Mulet, A., Cárcel, J. A. (2017). Influence of ultrasound application on both the osmotic pretreatment and subsequent convective drying of pineapple (*Ananas comosus*). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 41, 284–291.
- Cruzat, C. (2014). The kiwifruit in Chile and in the world. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 36(1), 112–123.
- Dak, M., Pareek, N. K. (2014). Effective moisture diffusivity of pomegranate arils under going microwave-vacuum drying. *Journal of Food Engineering*, 122(1), 117–121.
- Darıcı, S., Şen, S. (2015). Experimental investigation of convective drying kinetics of kiwi under different conditions. *Heat and Mass Transfer/Waerme- Und Stoffuebertragung*, 51(8), 1167–1176.
- de São José, J. F. B., de Andrade, N. J., Ramos, A. M., Vanetti, M. C. D., Stringheta, P. C., Chaves, J. B. P. (2014). Decontamination by ultrasound application in fresh fruits and vegetables. *Food Control*, 45, 36–50.
- do Nascimento, E. M. G. C., Mulet, A., Ascheri, J. L. R., De Carvalho, C. W. P., Cárcel, J. A. (2015). Effects of high-intensity ultrasound on drying kinetics and antioxidant properties of passion fruit peel. *Journal of Food Engineering*, 170, 108–118.
- do Nascimento Silveira Dorneles, L., Luís Duarte Goneli, A., Andrea Lima Cardoso, C., Bezerra da Silva, C., Rosemari Hauth, M., Cardoso Oba, G., Schoeninger, V. (2019). Effect of air temperature and velocity on drying kinetics and essential oil composition of *Piper umbellatum* L. leaves. *Industrial Crops and Products*, 142, 111846.
- dos Santos Moreira, I., da Silva, W. P., de Castro, D. S., de Melo Silva, L. M., Gomes, J. P., e Silva, C. M. D. P. S. (2018). Production of kiwi snack slice with different thickness: Drying kinetics, sensory and physicochemical analysis. *Australian Journal of Crop Science*, 12(5), 778–787.
- Eran Nagar, E., Okun, Z., Shpigelman, A. (2020). Digestive fate of polyphenols: updated view of the influence of chemical structure and the presence of cell wall material. *Current Opinion in Food Science*, 31, 38–46.
- Farina, A. (2001/2002). *Curso di fisica tecnica*. Università degli Studi di Parma.
- Femenia, A., Sastre-Serrano, G., Simal, S., Garau, M. C., Eim, V. S., Rosselló, C. (2009). Effects of air-drying temperature on the cell walls of kiwifruit processed at different stages of ripening. *LWT - Food Science and Technology*, 42(1), 106–112.
- Gabiatti, C., Neves, I. C. O., Lim, L. T., Bohrer, B. M., Rodrigues, R. C., Prentice, C. (2020). Characterization of dietary fiber from residual cellulose sausage casings using a combination of enzymatic treatment and high-speed homogenization. *Food Hydrocolloids*, 100, 105398.
- Gallego-Juárez, J. A., Rodriguez, G., Acosta, V., Riera, E. (2010). Power ultrasonic transducers with extensive radiators for industrial processing. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(6), 953–964.
- Gamboa-Santos, J., Montilla, A., Soria, A. C., Cárcel, J. A., García-Pérez, J. V., Villamiel, M. (2014). Impact of power ultrasound on chemical and physicochemical quality

- indicators of strawberries dried by convection. *Food Chemistry*, 161, 40–46.
- 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(14), 2021–2027.
- Garau, M. C., Simal, S., Rosselló, C., Femenia, A. (2007). Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. *Canoneta*) by-products. *Food Chemistry*, 104(3), 1014–1024.
- García-Pérez, J. V., Cárcel, J. A., Mulet, A., Riera, E., Gallego-Juárez, J. A. (2015). Ultrasonic drying for food preservation. *Power Ultrasonics*, 29, 875–907.
- Gawrysiak-Witulska, M., Siger, A., Rudzińska, M., Bartkowiak-Broda, I. (2020). The effect of drying on the native tocopherol and phytosterol content of *Sinapis alba* L. seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(1), 354–361.
- Heredia, J. B., Cisneros-Zevallos, L. (2009). The effects of exogenous ethylene and methyl jasmonate on the accumulation of phenolic antioxidants in selected whole and wounded fresh produce. *Food Chemistry*, 115(4), 1500–1508.
- Hong, H., Lee, J. H., Kim, S. K. (2018). Phytochemicals and antioxidant capacity of some tropical edible plants. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 31(10), 1677–1684.
- Huang, Y. L., Hsieh, I. T. (2019). Physicochemical properties and intestinal health promoting water-insoluble fiber enriched fraction prepared from blanched vegetable soybean pod hulls. *Molecules*, 24(9).
- Izli, N., Izli, G., Taskin, O. (2017). Drying kinetics, colour, total phenolic content and antioxidant capacity properties of kiwi dried by different methods. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(1), 64–74.
- Jagota, S. K., Dani, H. M. (1982). A new colorimetric technique for the estimation of vitamin C using Folin phenol reagent. *Analytical Biochemistry*, 127(1), 178–182.
- Kanar, Y., Mazı, B. G. (2019). Effect of different drying methods on antioxidant characteristics of bee-pollen. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 13(4), 3376–3386.
- Kianian, F., Karimian, S. M., Kadkhodae, M., Takzaree, N., Seifi, B., Sadeghipour, H. R. (2020). Protective effects of ascorbic acid and calcitriol combination on airway remodelling in ovalbumin-induced chronic asthma. *Pharmaceutical Biology*, 58(1), 107–115.
- Lara, B. B. R., Dias, M. V., Junior, M. G., de Andrade, P. S., de Souza Nascimento, B., Ferreira, L. F., Yoshida, M. I. (2020). Water sorption thermodynamic behavior of whey protein isolate/ polyvinyl alcohol blends for food packaging. *Food Hydrocolloids*, 103.
- Latocha, P., Krupa, T., Wołosiak, R., Worobiej, E., Wilczak, J. (2010). Antioxidant activity and chemical difference in fruit of different *Actinidia* sp. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 61(4), 381–394.
- Li, H., Park, H. M., Ji, H. S., Han, J., Kim, S. K., Park, H. Y., Jeong, T. S. (2020). Phenolic-enriched blueberry-leaf extract attenuates glucose homeostasis, pancreatic β -cell function, and insulin sensitivity in high-fat diet-induced diabetic mice. *Nutrition Research*, 73, 83–96.

- Liu, M., Li, X., Zhou, S., Wang, T. T. Y., Zhou, S., Yang, K., Li, Y., Tian, J., Wang, J. (2020). Dietary fiber isolated from sweet potato residues promotes a healthy gut microbiome profile. *Food and Function*, 11(1), 689–699.
- Liu, Y., Zeng, Y., Guo, L., Sun, X. (2019). Drying process and quality characteristics of contact ultrasound reinforced heat pump drying on kiwifruit slices. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(10), 1–8.
- Martins, M. P., Cortés, E. J., Eim, V., Mulet, A., Cárcel, J. A. (2019). Stabilization of apple peel by drying. Influence of temperature and ultrasound application on drying kinetics and product quality. *Drying Technology*, 37(5), 559–568.
- McClements, D. J. (1995). Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. *Trends in Food Science and Technology*, 6(9), 293–299.
- Mello, R. E., Fontana, A., Mulet, A., Correa, J. L. G., Cárcel, J. A. (2020). Ultrasound-assisted drying of orange peel in atmospheric freeze-dryer and convective dryer operated at moderate temperature. *Drying Technology*, 38(1–2), 259–267.
- Mengeş, H. O., Ünver, A., Özcan, M. M., Ertekin, C. (2019). The Effects of Drying Parameters on Drying Characteristics, Colorimetric Differences, Antioxidant Capacity and Total Phenols of Sliced Kiwifruit. *Erwerbs-Obstbau*, 195–207.
- Mercadelli, E. (2013). *Multilaminati piezoelettrici a gradiente funzionale*. Tesi di dottorato di ricerca, Università degli Studi di Bologna.
- Moreno, C., Brines, C., Mulet, A., Rosselló, C., Cárcel, J. A. (2017). Antioxidant potential of atmospheric freeze-dried apples as affected by ultrasound application and sample surface. *Drying Technology*, 35(8), 957–968.
- Mulet, A., Cárcel, J. A., Sanjuán, N., Bon, J. (2003). New food drying technologies - Use of ultrasound. *Food Science and Technology International*, 9(3), 215–221.
- Musielak, G., Mierzwa, D., Kroehnke, J. (2016). Food drying enhancement by ultrasound – A review. *Trends in Food Science and Technology*, 56, 126–141.
- Nowacka, M., Wedzik, M. (2016). Effect of ultrasound treatment on microstructure, colour and carotenoid content in fresh and dried carrot tissue. *Applied Acoustics*, 103, 163–171.
- Okita, K. (2018). Numerical study on growth and collapse of cloud cavitation in a focused ultrasound field. *Proceedings of Meetings on Acoustics*, 34(1).
- Orabueze, C. I., Ota, D. A., Coker, H. A. (2020). Antimalarial potentials of *Stemonocoleus micranthus* Harms (leguminosae) stem bark in *Plasmodium berghei* infected mice. *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, 10(1), 70–78.
- Özcan, M. M., Al Juhaimi, F., Ahmed, I. A. M., Uslu, N., Babiker, E. E., Ghafoor, K. (2020). Effect of microwave and oven drying processes on antioxidant activity, total phenol and phenolic compounds of kiwi and pepino fruits. *Journal of Food Science and Technology*, 57(1), 233–242.
- Paniagua-Martínez, I., Mulet, A., García-Alvarado, M. A., Benedito, J. (2018). Orange juice processing using a continuous flow ultrasound-assisted supercritical CO₂ system: Microbiota inactivation and product quality. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 47, 362–370.
- Pulido, R., Bravo, L., Saura-Calixto, F. (2000). Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry, 48(8), 3396–3402.
- Riccardi, G., Costabile, G. (2019). Carbohydrate quality is key for a healthy and sustainable diet. *Nature Reviews Endocrinology*, 15(5), 257–258.
- Richardson, D. P., Ansell, J., Drummond, L. N. (2018). The nutritional and health attributes of kiwifruit: a review. *European Journal of Nutrition*, 57(8), 2659–2676.
- Riera, E., Garc, V., Andr, J., Acosta, V. M., Gallego, J. A. (2011). Computational Study of Ultrasound - Assisted Drying of Food Materials. *Innovative Food Processing Technologies: Advances in Multiphysics Simulation*, 13, 265-301.
- Rush, W. F., Macriss, R. A. (1971). Compact air-conditioning system, (Das Munters-Klimatisierungssystem). *Gaswaerme International*, 20(5), 175-179.
- Sadeghi, E., Haghighi Asl, A., Movagharnejad, K. (2020). Optimization and quality evaluation of infrared-dried kiwifruit slices. *Food Science and Nutrition*, 8(2), 720–734.
- Simal, S., Femenia, A., Cárcel, J. A., Rosselló, C. (2005). Mathematical modelling of the drying curves of kiwi fruits: Influence of the ripening stage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(3), 425–432.
- Smith, A., Di Primio, G., Humphrey-Murto, S. (2011). Practice Scurvy in the developed world. *Cmaj*, 183(11), 752–755.
- Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M. T. D., Mazur, M., Telser, J. (2007). Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *International Journal of Biochemistry and Cell Biology*, 39(1), 44–84.
- Vallespir, F., Rodríguez, Ó., Cárcel, J. A., Rosselló, C., Simal, S. (2019). Ultrasound assisted low-temperature drying of kiwifruit: Effects on drying kinetics, bioactive compounds and antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(6), 2901–2909.
- Westwater, J. W., Drickamer, H. G. (1957). The Mathematics of Diffusion. *Journal of the American Chemical Society*, 79(5), 1267–1268.
- Williams, B. A., Mikkelsen, D., Flanagan, B. M., Gidley, M. J. (2019). “Dietary fibre”: Moving beyond the “soluble/insoluble” classification for monogastric nutrition, with an emphasis on humans and pigs. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 10(1), 1–12.
- Xia, Y., Zhang, S., Zhang, Q., Liu, L., Meng, G., Wu, H., Bao, X., Gu, Y., Sun, S., Wang, X., Zhou, M., Jia, Q., Song, K., Wu, Q., Niu, K., Zhao, Y. (2020). Insoluble dietary fibre intake is associated with lower prevalence of newly-diagnosed non-alcoholic fatty liver disease in Chinese men: A large population-based cross-sectional study. *Nutrition and Metabolism*, 17(1), 1–11.
- Xu, Y., Xiao, Y., Lagnika, C., Li, D., Liu, C., Jiang, N., Song, J., Zhang, M. (2020). A comparative evaluation of nutritional properties, antioxidant capacity and physical characteristics of cabbage (*Brassica oleracea* var. Capitata var L.) subjected to different drying methods. *Food Chemistry*, 309.

Ringraziamenti

Ringrazio il prof. *Davide Fissore*, mio relatore, sempre puntuale, preciso e disponibile a chiarire ogni mio singolo dubbio riguardo la Tesi e le modalità dell'esame, nonostante le condizioni eccezionali che si sono manifestate durante lo stesura del lavoro.

Ringrazio il prof. *Juan Andrés Cárcel Carrión*, *Beatriz Llavata Cabrero* e tutto il gruppo ASPA del *Departamento de Tecnología de Alimentos* della *Universitat Politècnica de València* per avermi accolto e aiutato nei mesi spesi per la realizzazione della Tesi.

Ringrazio i miei genitori, mia madre *Claudia* e mio padre *Alberto*. La prima testarda come pochi, ma di una bontà d'animo indescrivibile, mette sempre la famiglia al primo posto e si preoccupa costantemente per noi. Il secondo presenza più silenziosa, ma saggio come pochi altri, che sa sempre quando intervenire e cosa dire per aiutarmi. Se oggi ho raggiunto certi traguardi, se sono una persona responsabile e con la testa sulle spalle lo devo soltanto a voi. Non saprei cosa fare senza il vostro supporto e il vostro amore. Forse non lo dimostro abbastanza ma l'amore che provo nei vostri confronti è davvero difficile da descrivere. Siete la mia certezza.

Ringrazio mio fratello *Marco*, costretto a sopportare il mio carattere e i miei dispetti, al quale sono indissolubilmente legato e che rappresenta un punto fermo nella mia vita, una delle poche persone che ascolto davvero quando dispensa un consiglio, che mi sostiene quando sono in difficoltà, mi ammonisce senza pensarci due volte quando ho torto. Sempre sincero, onesto e caparbio, rimani come sei e la vita ti sorriderà, e io gioirò sempre affianco a te.

Ringrazio mia zia *Cristina*, presenza fondamentale nella mia vita e nel mio percorso di studi, una delle poche persone capace di ascoltare senza mai giudicare, in grado di capirmi, di dirmi sempre la verità e quello che pensa probabilmente come nessun'altro. La voce familiare che avevo voglia di sentire nei momenti di sconforto e con la quale volevo sempre condividere i miei successi, grazie di tutto.

Ringrazio *Pino*, mio migliore amico, coinquilino e fratello, sempre presente nella mia vita da più di 10 anni, una delle poche persone che conosce ogni singolo aspetto della mia vita e del mio carattere, con il quale ho condiviso tutto e senza il quale non sarei quello che sono oggi. Testardo e orgoglioso, ma allo stesso tempo un ragazzo al quale è impossibile non voler bene. Ti auguro di realizzare tutti i tuoi sogni.

Ringrazio i miei familiari, chi c'è e chi non c'è più, nonni, zii e cugini. Mi sento incredibilmente fortunato ad avere una famiglia come la mia, che, nonostante la distanza, mi dimostra sempre il proprio affetto e il proprio sostegno.

Ringrazio *Aldo*, *Mauro* e *Silvana*, miei coinquilini e parte della mia famiglia negli ultimi 5 anni e mezzo a Torino, persone che hanno reso la mia esperienza universitaria serena e speciale, con le quali ho condiviso tutte le esperienze di questi anni. È grazie a voi se posso chiamare casa questa città.

Ringrazio *Cenzo* e *Yle*, lontani fisicamente ma che hanno dimostrato di essermi sempre vicini nello spirito, che mi hanno sostenuto in mezzo a mille difficoltà. Ragazzi spontanei e solari, di quelli che mettono allegria solo a guardarli, in grado di strapparmi un sorriso anche nei momenti più difficili, fondamentali nella mia crescita come individuo. Sono fortunato ad avervi nella mia vita.

Ringrazio tutti i ragazzi del gruppo di Favignana e Trapani, con i quali negli ultimi anni ci siamo visti e sentiti poco, ma che rappresentano la mia seconda famiglia.

Ringrazio *Nino, Edo, Rita, March, Monica* e tutti i ragazzi del gruppo di Torino, ai quali devo il merito di avermi sostenuto e permesso di andare avanti nel primo anno in questa nuova città e che negli anni successivi si sono dimostrati una certezza e degli amici dei quali mi posso fidare ciecamente.

Ringrazio i miei colleghi di università, quelli che ci sono sempre stati e quelli che per un motivo o per un altro ho perso nel corso di questi anni. In primis *Carla* che, specialmente in questo percorso magistrale, ha condiviso con me gioie e dolori.

Ringrazio tutte le persone che ho conosciuto a Valencia, con le quali ho legato inaspettatamente in pochissimo tempo e che hanno reso questa esperienza all'estero unica.