

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio sperimentale della liofilizzazione  
atmosferica di prodotti alimentari con  
ultrasuoni**



**Relatore**

prof. Davide Fissore

**Candidato**

Martina Amato

Ottobre 2017



# Indice

<b>Capitolo I</b> .....	<b>1</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>1</b>
1.1 Conservazione degli alimenti .....	1
1.2 Liofilizzazione atmosferica .....	4
1.2.1 Processi di liofilizzazione atmosferica .....	5
1.2.2 Accelerazione del processo di liofilizzazione atmosferica .....	6
1.3 Utilizzo di ultrasuoni per accelerare il processo di liofilizzazione atmosferica .....	7
1.3.1 Sistemi ad ultrasuoni .....	9
1.3.2 Applicazione di ultrasuoni in mezzo gassoso .....	10
1.4 Scopo della tesi .....	11
<b>Capitolo II</b> .....	<b>13</b>
<b>Modello teorico e prove sperimentali</b> .....	<b>13</b>
2.1 Modello matematico del processo di liofilizzazione .....	13
2.1.1 Modello URIF .....	14
2.1.2 Modello URIF in prodotti di forma cubica .....	16
2.2 Influenza delle variabili di processo .....	19
2.3 Prove sperimentali .....	20
2.3.1 Prodotto testato .....	20
2.3.2 Liofilizzatore .....	21
2.3.3 Prove di liofilizzazione .....	23
2.3.3.1 Prove con misure di temperatura .....	25
2.4 Proprietà nutrizionali .....	26
2.4.1 Estrazione di composti .....	27
2.4.2 Vitamina C .....	28
2.4.3 Composti fenolici .....	29
2.4.4 FRAP .....	30
2.5 Analisi statistica, PCA .....	32
2.5.1 Descrizione del metodo .....	33

<b>Capitolo III</b> .....	<b>35</b>
<b>Risultati</b> .....	<b>35</b>
3.1 Prove sperimentali.....	35
3.1.1 Tempo di essiccamento.....	35
3.1.2 Proprietà nutrizionali .....	38
3.1.3 Misure di temperatura .....	44
3.2 Simulazione del processo e determinazione dei parametri cinetici.....	50
3.2.1 Parametri cinetici .....	50
3.2.2 Simulazione di processo .....	54
3.3 Confronto dei parametri cinetici ottenuti per prodotti differenti.....	57
3.4 Analisi delle componenti principali .....	60
<b>Capitolo IV</b> .....	<b>73</b>
<b>Conclusioni</b> .....	<b>73</b>
<b>Lista dei simboli</b> .....	<b>77</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>79</b>
<b>Ringraziamenti</b> .....	<b>83</b>

# Capitolo I

## Introduzione

### 1.1 Conservazione degli alimenti

L'alimentazione è essenziale per la crescita e la sopravvivenza dell'uomo. Per conservare gli alimenti l'essiccamento è uno dei metodi più antichi e tradizionale maggiormente utilizzati, sia a livello domestico che nell'industria alimentare.

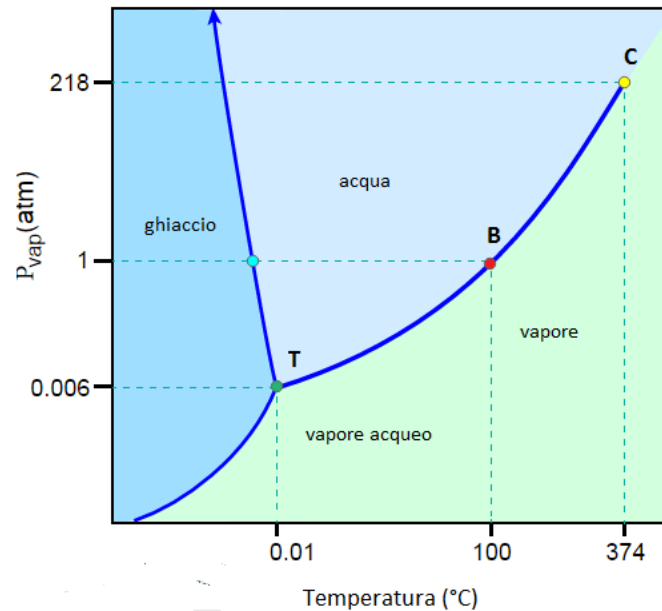
L'essiccamento è un'operazione in cui una fase liquida è rimossa da una matrice solida attraverso somministrazione di calore. Il risultato ottenuto è un prodotto solido ridotto in peso e in volume, con minori costi di stoccaggio e di trasporto. La principale finalità dell'essiccamento consiste nell'inibizione della crescita microbica ottenuta mediante la riduzione del quantitativo di acqua. Pertanto, un alimento totalmente secco manifesta, in linea teorica, una shelf-life infinita.

Negli ultimi anni è cresciuta la richiesta e il consumo di prodotti essiccati, nuovi e sofisticati metodi sono stati messi a punto, con l'obiettivo di garantire una conservazione del prodotto duratura nel tempo. I metodi convenzionali di essiccamento sono vari ed ogni metodo presenta i propri limiti nel consumo di energia o nella qualità del prodotto finale ottenuto. Nella scelta della tecnologia da adottare si considerano alcuni fattori quali: tempi di processo, costi di investimento e costi operativi.

Le metodologie di essiccamento maggiormente impiegate si basano sull'utilizzo di aria calda. Tale metodo tuttavia può però deteriorare le proprietà del prodotto finale, può alterarne il sapore, il colore, la composizione. Al fine di evitare questi problemi, i centri di ricerca per lo sviluppo di tecnologie in ambito alimentare hanno sviluppato nuovi metodi e tecnologie in grado di ottenere un prodotto essiccato che abbia le stesse proprietà del prodotto di partenza. Tra le tecnologie emergenti, ad esempio, vi è l'utilizzo di ultrasuoni durante il processo di essiccamento. L'utilizzo di ultrasuoni ad esempio riduce i tempi di processo e, di conseguenza, diminuisce la probabilità di deterioramento delle proprietà del prodotto.

Tra i metodi di essiccamento, si evidenziano, in quanto maggiormente utilizzati, l'essiccamento per convezione di aria (*convective air drying*) e l'essiccamento per liofilizzazione (*freeze drying*). Il *convective air drying* sfrutta aria calda che fornisce l'energia necessaria per l'evaporazione dell'acqua in modo da ridurre il contenuto all'interno del prodotto da essiccare. Le alte temperature che caratterizzano questo processo permettono di velocizzare la cinetica di essiccamento, ma possono deteriorare le qualità del prodotto finale, in quanto molte sostanze biologiche, presenti all'interno, sono termosensibili e i lunghi tempi di esposizione ad alte temperature possono danneggiare, in maniera irreversibile, il prodotto ottenuto (Ioannou & Ghoul, 2013). Inoltre, le temperature raggiunte durante il processo inducono dei cambiamenti nella struttura del prodotto.

Il *freeze drying*, liofilizzazione, consiste nella rimozione di acqua dal prodotto completamente congelato secondo un processo di sublimazione. La sublimazione è la transizione dallo stato solido allo stato aeriforme senza passare dallo stato liquido: ciò diventa possibile lavorando in condizioni di bassa temperatura e bassa pressione di vapore, mantenendosi cioè al di sotto del punto triplo dell'acqua, punto "T" Figura 1.1.



**Figura 1.1:** Diagramma di fase dell'acqua (figura tratta da Colucci 2016, con modifiche).

La qualità del prodotto finale liofilizzato è molto alta se comparata con quella di prodotti essiccati con differenti tecniche (King, 1970; Liapis, 1987), ciò è dovuto alle condizioni operative del processo. La liofilizzazione è infatti un processo condotto a basse temperature: in questo modo le caratteristiche nutrizionali del prodotto sono preservate. L'utilizzo di questo metodo è molto antico: già intorno al XIV secolo il popolo Incas lasciava alcuni alimenti (carne, patate) esposti al gelo durante la notte, mentre durante il giorno, gli stessi alimenti congelati, venivano lasciati al sole in modo da farne sublimare il ghiaccio. Successivamente, nel 1906 due ricercatori presso il Collège de France, Bordas e D'Arsonval, dimostrarono che un prodotto essiccato sotto vuoto risultava essere stabile a temperatura ambiente per un periodo di tempo abbastanza lungo. A seguire, nel ventunesimo secolo, con la nascita delle pompe a vuoto, la liofilizzazione è diventato un processo comune a numerosi prodotti.

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

Nel processo di liofilizzazione possiamo individuare tre passaggi fondamentali:

- Surgelazione o congelamento rapido;

- Essiccamento primario (sublimazione del ghiaccio);
- Essiccamento secondario (desorbimento dell'acqua residua).

Il congelamento rapido è il primo step della liofilizzazione: durante questa fase l'acqua "libera" presente all'interno del prodotto subisce un cambiamento di stato, formando così cristalli di ghiaccio. Generalmente il congelamento è il risultato di due fenomeni sequenziali: la nucleazione, omogenea o eterogenea a seconda della presenza o meno di particelle in grado di dare inizio al processo di nucleazione, e la crescita dei cristalli. È opportuno che questa prima fase della liofilizzazione sia quanto più rapida possibile ( $0.5-1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), in modo da avere la velocità di nucleazione maggiore rispetto a quella di crescita, evitando quindi lo sviluppo di strutture cristalline che potrebbero danneggiare la struttura originaria del prodotto. Pertanto, al fine di rendere più rapido il congelamento è stato proposto il cosiddetto "congelamento evaporativo" *evaporative freezing* (Mellor, 1978). Questa tecnica consiste nel ridurre gradualmente la pressione durante la fase di congelamento, consentendo l'evaporazione del liquido, quindi un raffreddamento e un congelamento veloce.

A seguire la fase di congelamento vi è la fase di essiccamento primario. In questa fase, i cristalli di ghiaccio subiscono un processo di sublimazione. Alla fine dell'essiccamento primario tutto il ghiaccio presente viene rimosso. Normalmente vi è una quantità significativa di acqua residua non ghiacciata, adsorbita sulla superficie del prodotto. Questa "acqua non congelata" viene poi eliminata durante la fase di essiccamento secondario, nella quale avviene un desorbimento dell'acqua residua. L'essiccamento secondario continua fino a quando la quantità di acqua all'interno del prodotto diminuisce fino al raggiungimento del valore desiderato. In realtà una parte di acqua adsorbita viene rimossa anche nella fase di essiccamento primario, dunque i due stadi finali del processo avvengono in concomitanza. La liofilizzazione termina al termine dell'essiccamento secondario.

La tecnica dell'essiccamento tramite liofilizzazione presenta tuttavia alcuni limiti dovuti agli elevati costi, fissi ed operativi (Wolff & Gibert, 1990a, 1990b). I costi operativi derivano dal susseguirsi delle seguenti operazioni: congelamento del prodotto fresco, riscaldamento del prodotto congelato, a bassa temperatura, in modo da indurre la sublimazione del ghiaccio e la condensazione del vapore acqueo. Inoltre, parte dell'energia impiegata nel processo è necessaria per il mantenimento del vuoto nella camera di liofilizzazione. Quanto detto precedentemente rappresenta il motivo principale per cui l'utilizzo di questa tecnica è limitato solo a prodotti ad alto valore aggiunto, come farmaci, caffè ed alimenti per neonati.

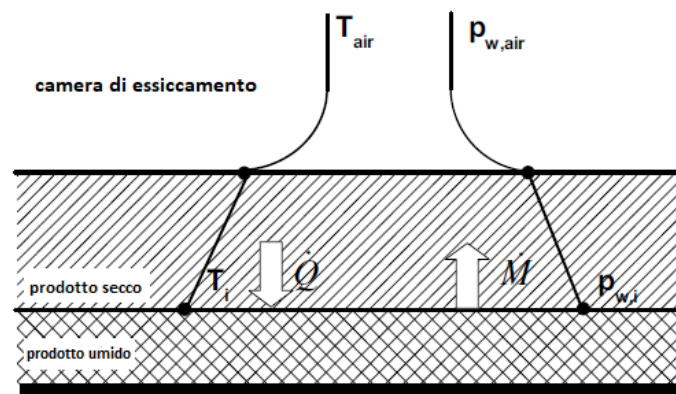
Un altro problema relativo alla liofilizzazione sotto vuoto è rappresentato dal trasferimento di calore al prodotto, a causa della bassa conducibilità termica dovuta alla diminuzione di pressione nella camera di liofilizzazione (King, 1970; Liapis, 1987). Pertanto, al fine di migliorare il trasferimento di calore durante il processo, nel corso degli anni sono stati sviluppati nuovi metodi che implicano modificazioni del processo tradizionale, quali ad esempio, liofilizzazione condotta a pressione atmosferica (*atmospheric freeze-drying*) (Di Matteo et. al, 2002) , di seguito descritta.

## 1.2 Liofilizzazione atmosferica

La liofilizzazione atmosferica è un processo di essiccamento di tipo convettivo di un prodotto completamente congelato, condotto a temperature al di sotto della temperatura di congelamento dell'acqua.

Anche la liofilizzazione atmosferica è una tecnica è molto antica. Meryman è stato uno dei primi a studiare e a intuire le potenzialità di questo processo. È tutt'ora considerato il padre della scienza alla base della liofilizzazione atmosferica. Meryman ha dimostrato, mediante prove sperimentali, che la diffusione di vapore acqueo dal fronte di sublimazione attraverso lo strato secco del prodotto, è facilitata da un gradiente di pressione parziale del vapore d'acqua piuttosto che dalla pressione assoluta del sistema, per cui era possibile condurre il processo di liofilizzazione a pressione atmosferica.

Il processo di liofilizzazione atmosferica è condotto con l'utilizzo di un gas freddo, solitamente aria, a pressione atmosferica. In queste condizioni il gradiente di pressione parziale del vapore generatosi tra l'interfaccia di sublimazione e la camera di liofilizzazione funge da forza motrice per la sublimazione dei cristalli di ghiaccio e per la diffusione del vapore acqueo dalla parte interna alla superficie del materiale fino al gas esterno. Bloccando il processo ad un certo istante ed analizzando un campione in esame si nota che il prodotto è diviso in due strati: una parte interna congelata ed uno strato secco più esterno. I due strati sono divisi da una interfaccia (Wolf & Gibert, 1990a, 1990b).



**Figura 1.2:** Trasporto di materia e di calore in un proceso di liofilizzazione atmosferica (figura tratta da Colucci 2016, con modifiche).

Come mostrato nella figura 1.2, il calore è trasferito dal flusso di aria esterna alla superficie del prodotto. La sublimazione del ghiaccio avviene grazie al calore trasferito ed il vapore acqueo diffonde dal fronte ghiacciato del prodotto alla superficie esterna fino a raggiungere la camera di essiccamento. Si riscontra una resistenza esterna al trasferimento di calore e di materia localizzata nello strato limite dell'aria che circonda la superficie esterna del prodotto. Questo strato è influenzato in maniera diretta dalla turbolenza dell'aria: è noto, infatti, che lo spessore di tale strato è una funzione del numero di Reynolds (Bird et al., 2002). La



diffusione interna controlla in genere il processo di liofilizzazione: pertanto, per aumentarne l'efficacia è necessario intensificare e migliorare il trasferimento di massa e di calore all'interno dello strato secco del prodotto.

Dal confronto tra i due tipi di liofilizzazione, sotto vuoto (VFD) ed atmosferica (AFD), si osserva che, nel caso di processo condotto a pressione atmosferica:

- Non sono necessarie macchine per la creazione del vuoto, dovendo lavorare a pressione atmosferica;
- È possibile lavorare a temperature maggiori di quelle necessarie al processo tradizionale sotto vuoto (generalmente nel range di  $-10/-3^{\circ}\text{C}$ );
- Il calore si trasferisce al prodotto in maniera più veloce, poiché la conducibilità termica del gas aumenta all'aumentare della pressione.

Si evince quindi che la liofilizzazione atmosferica (AFD) presenta alcuni vantaggi rispetto alla liofilizzazione sotto vuoto (VFD):

- il processo può essere di tipo continuo: ciò permette bassi costi operativi e l'ottenimento di un prodotto con caratteristiche più uniformi (Rey, 2010); inoltre, si ha una riduzione del consumo energetico di circa il 35% (Wolff & Gibert, 1990a);
- i gas inerti, come elio o azoto, possono essere utilizzati con l'obiettivo di minimizzare la degradazione del prodotto causata dall'ossidazione dovuta all'utilizzo di aria;
- AFD risulta essere un processo più veloce di VFD, come dimostrato da differenti studi condotti.

Occorre tener presente che durante la liofilizzazione atmosferica il trasferimento di materia interno al prodotto diventa la fase controllante dell'intero processo. Ciò, come detto, implica dei tempi di processo lunghi e, di conseguenza, costi elevati, rendendo questa tecnica utile solo a prodotti ad alto valore aggiunto. È questo il principale svantaggio della liofilizzazione atmosferica.

### 1.2.1 Processi di liofilizzazione atmosferica

Il processo di liofilizzazione atmosferica non dovendo mantenere il sistema sotto vuoto, utilizza apparecchiature ben note nell'industria chimica, che però sono riadattate e modificate in modo da condurre la fase di congelamento ed essiccamento. La maggior parte delle ricerche in letteratura presentano le seguenti apparecchiature utilizzate per condurre la liofilizzazione atmosferica:

- essiccatori a letto fluidizzato, *fluid-bed dryers*
- essiccatori spray, *spray freeze dryers*
- essiccatori a tunnel, *tunnel freeze dryers*.

Negli essiccatori a letto fluidizzato spesso è incluso un sistema a pompa di calore che

garantisce un recupero di energia durante il processo (Alves-Filho, 2004; Strømmen et al., 2005). L'essiccatore a letto fluidizzato è tra le apparecchiature maggiormente impiegate nella liofilizzazione atmosferica, poiché garantisce elevati coefficienti di trasferimento di materia e di calore. In questo sistema l'aria entra dal fondo dell'apparecchiatura attraverso una griglia, chiamata distributore, in grado di sostenere il solido da trattare. Le particelle solide all'interno della camera si comportano come un fluido, ragione per la quale le particelle vengono dette fluidizzate ed il sistema prende il nome di letto fluidizzato. Questo sistema risulta efficace: la disposizione delle particelle all'interno della camera di essiccamento permette che queste abbiano la superficie completamente esposta all'aria circostante, favorendo lo scambio di materia e di calore. Azione preliminare all'essiccamento è la granulazione del prodotto eseguita mediante tradizionali granulometri. Alcuni prodotti come piselli, mais o pezzi di frutta e verdura congelati sono introdotti direttamente nel sistema ed essiccati all'interno. Un altro modo per ridurre in polvere il prodotto, sempre garantendo standard elevati, è quello di mescolare il prodotto con CO<sub>2</sub> liquida ad alta pressione a -30/-40 °C, e depressurizzare istantaneamente fino al raggiungimento delle condizioni atmosferiche. Mediante questo sistema la polvere congelata può essere facilmente essiccata e il prodotto finale così ottenuto ha una qualità molto alta (Claussen et al., 2007).

Più semplice dal punto di vista strutturale è l'essiccatore a tunnel. In questo sistema il prodotto viene posizionato in vassoi attraverso i quali fluisce la corrente di aria. L'essiccatore a tunnel viene impiegato per diversi prodotti solidi che, a differenza dell'essiccatore a letto fluidizzato, non richiedono granulazione. Il pesce ad esempio è stato uno dei primi prodotti su cui si è sperimentata la liofilizzazione in essiccatori a tunnel, estesa poi ad altri prodotti quali mela e cavolo rapa. Tale metodo risulta tuttavia meno efficiente rispetto all'essiccatore a letto fluidizzato a causa dei lunghi tempi di essiccamento e di coefficienti di trasferimento di materia e di calore più bassi, quest'ultimo fattore dovuto alla bassa turbolenza dell'aria nel sistema.

Altro sistema impiegato è l'essiccatore a spray, con il quale si possono produrre polveri uniformi e ultra fini. È una tecnica molto utilizzata in ambito farmaceutico per la realizzazione di prodotti in grado di sciogliersi rapidamente in una fase liquida. Vi sono tre diversi metodi per la realizzazione di questo processo mediante essiccatore di tipo spray: la liofilizzazione può avvenire in liquidi (SFL), una tecnologia in grado di produrre particelle con elevata superficie, in gas (SFG) o in gas su letto fluidizzato (SFG-FB) (Claussen et al., 2007).

### **1.2.2 Accelerazione del processo di liofilizzazione atmosferica**

Uno dei maggiori svantaggi relativi all'utilizzo della liofilizzazione atmosferica, come già detto in precedenza, è legato ai lunghi tempi di processo, che comportano costi elevati e maggiori probabilità di deterioramento del prodotto. Negli ultimi anni sono state effettuate numerose ricerche per individuare una soluzione a tale problema, in modo da potenziare e rendere il processo più competitivo. Attualmente vi sono circa 240 brevetti statunitensi su essiccatori e sistemi di liofilizzazione. L'Ufficio Brevetti Europeo ha una media di circa 80 brevetti l'anno rilasciati su tale argomento (Mujumdar, 2004).

Per intensificare il processo di liofilizzazione atmosferica, oltre alla modifica dei tradizionali processi di essiccamento, si è cercato di combinare le tecniche convenzionali utilizzate a

nuove tecnologie, come ad esempio l'impiego di:

- microonde (Sadeghi et al., 2013);
- infrarossi (Niamuny et al., 2012);
- campo elettrico pulsato (Ye et al., 2014);
- vapore surriscaldato (Morey et al., 2014).

Fine comune di suddette tecniche è quello di migliorare il trasferimento di materia e di calore durante la liofilizzazione atmosferica. Ciò consente di accorciare i tempi di processo e limitare eventuali danni al prodotto sottoposto a liofilizzazione. Le tecniche sopracitate sono di tipo termico, con conseguente sviluppo di calore all'interno del prodotto e con effetti indesiderati, come l'alterazione delle caratteristiche del prodotto.

Un'interessante alternativa, per evitare gli effetti termici prodotti da queste tecnologie, è l'utilizzo di una fonte energetica di tipo meccanico, come ad esempio gli ultrasuoni. Gli effetti derivanti dall'applicazione di ultrasuoni sono di tipo meccanico: la vibrazione acustica prodotta dagli ultrasuoni genera una serie di compressioni ed espansioni nella struttura del prodotto che, in seguito a tali sollecitazioni, si comporta come una spugna ripetutamente strizzata e rilasciata (Galleo-Juárez et al., 2007). Grazie a questo cosiddetto "effetto spugna" si generano nella struttura del campione delle micro crepe che, a loro volta, inducono la formazione di micro canali che facilitano il trasporto di umidità dall'interno alla superficie esterna del prodotto (Murhalidhara et al., 1985). Questi effetti meccanici diminuiscono la resistenza interna al trasporto di materia e aumentano di conseguenza la diffusione dell'acqua. Un altro effetto indotto dall'applicazione di ultrasuoni in un processo di liofilizzazione atmosferica è il fenomeno dell'*acoustic streaming*, ovvero la capacità di convertire parte dell'energia acustica in un gradiente di quantità di moto e generare un moto turbolento capace di ridurre notevolmente lo strato limite di materia ed energia e, di conseguenza, le resistenze al trasporto di proprietà, velocizzando il processo (Lighthill, 1978). La turbolenza dell'aria, infatti, diminuisce lo strato limite che circonda la superficie esterna, favorendo il trasporto di calore e di materia. Vi sono tuttavia due inconvenienti: il primo dovuto ad una soglia massima di velocità dell'aria ( $3-4 \text{ m s}^{-1}$ ), oltre la quale non si verifica alcun effetto sul processo di liofilizzazione, il secondo legato alle elevate velocità dell'aria che creano uno strato esterno impermeabile attorno al prodotto che impedisce il passaggio verso l'esterno dell'umidità. Questo fenomeno prende il nome di indurimento (*hardening*) e incide negativamente sulla qualità finale del prodotto che esternamente appare secco, ma all'interno vi è ancora una notevole quantità di acqua (Carcel et al., 2007).

### 1.3 Utilizzo di ultrasuoni per accelerare il processo di liofilizzazione atmosferica

L'energia acustica è un tipo di energia esistente in natura. Il suono consiste in oscillazioni meccaniche nel tempo e nello spazio. Le onde sonore sono onde di tipo elastico che, al contrario delle onde elettromagnetiche, necessitano di un mezzo di propagazione e non possono essere trasmesse in condizioni di vuoto. La frequenza delle onde percepibile dall'orecchio umano va da 20 Hz a 20 kHz: al di sotto di questo range le onde prendono il nome di "infrasuoni", al di sopra del range vengono denominate "ultrasuoni". Occorre tener presente che questa è una classificazione puramente arbitraria e non vi è alcuna ragione scientifica alla base di questa distinzione.

Gli ultrasuoni possono essere a loro volta classificati, in funzione della loro applicazione, come ultrasuoni di potenza o di segnale. Gli ultrasuoni di potenza, o ultrasuoni a bassa frequenza, sono caratterizzati da una frequenza compresa tra 20 kHz e 100 kHz e da una potenza superiore a  $1 \text{ W cm}^{-2}$ . In queste condizioni le onde acustiche creano una serie di sollecitazioni meccaniche di compressione e di espansione nel mezzo in cui sono propagate, il cui effetto dipende dalla natura del sistema (Legay et al., 2011; Garcia-Pérez et al., 2015).

Nei liquidi la potenza ultrasonica può indurre il fenomeno di cavitazione acustica. La cavitazione acustica consiste nello sviluppo di bolle di vapore instabili quando la pressione locale è inferiore alla pressione di vapore del liquido, che in tal modo subisce una trasformazione di fase formando delle bolle (cavità) contenenti vapore.

Un altro effetto importante, dovuto all'applicazione di ultrasuoni nei fluidi, è la formazione del flusso acustico, cioè la produzione di un flusso globale di fluido che può contribuire a favorire il trasferimento di massa e di calore nell'interfaccia solido-fluido (Colucci, 2016).

In un mezzo solido l'applicazione di ultrasuoni genera una serie di stress meccanici dovuti alla successione di compressione ed espansione, dando origine al fenomeno "effetto spugna" già precedentemente descritto.

Nell'intervallo di frequenze compreso tra 100 kHz a 1 MHz, le onde acustiche sono chiamate "ultrasuoni ad alta frequenza". Superato 1 MHz gli ultrasuoni vengono indicati come "ultrasuoni a bassa potenza", di solito inferiore a 10 W. Questi ultimi vengono impiegati principalmente in analisi mediche, o in valutazioni relative alla qualità di prodotti alimentari (Benedito et al., 2002).

Fairbank H.(1975) è stato il primo a studiare l'effetto degli ultrasuoni applicati ad un processo di liofilizzazione. A livello sperimentale si è osservato che applicazione di onde ultrasoniche, soprattutto nei processi condotti a basse temperature, aumenta la diffusività effettiva del vapore acqueo e riduce i tempi di essiccamento (da 60% a 80%). Tale metodo accresce la velocità con cui il vapore è rimosso dal prodotto, grazie all'azione meccanica esercitata dalle onde sia sull'interfaccia gas-solido (Mulet et al., 2003), sia nella struttura del prodotto, generando canali che facilitano la fuoriuscita dell'acqua dallo strato secco del prodotto (Garcia-Pérez et al., 2012a, 2012b).

Le onde ultrasoniche, essendo delle onde meccaniche, sono caratterizzate dai seguenti parametri:

- potenza: l'energia totale irradiata da un sistema ultrasonico per unità di tempo ( $\text{J s}^{-1}$  o W). Maggiore è la potenza applicata maggiore sarà l'effetto ultrasonico osservato;
- frequenza: il numero di cicli compiuti per unità di tempo. E' inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda;
- attenuazione: durante la propagazione dell'onda in un mezzo, l'intensità diminuisce man mano che la distanza dalla superficie emittente aumenta.
- impedenza acustica: la resistenza del mezzo alla propagazione delle onde sonore. Può essere vista come la misura all'opposizione che il sistema esercita ad un flusso acustico. E' definita come il prodotto tra la densità del materiale in cui l'onda si propaga e la velocità dell'onda al suo interno. La velocità di propagazione di un'onda acustica nel mezzo di propagazione cambia con le proprietà fisiche del materiale, densità e modulo di Young (Gottardo, 2012). Si riportano in seguito, a titolo

informativo, alcuni valori specifici di impedenza acustica differenti a seconda del mezzo di propagazione (Birks & Green, 1991): aria  $430 \text{ Pa s m}^{-1}$ , acqua  $1.48 \cdot 10^6 \text{ Pa s m}^{-1}$ , alluminio  $12,3 \cdot 10^6 \text{ Pa s m}^{-1}$ .

### 1.3.1 Sistemi ad ultrasuoni

Un sistema in grado di generare ultrasuoni è composto da tre elementi: una fonte di energia, un trasduttore e un sistema di trasporto e di applicazione delle onde ultrasoniche. Per applicazioni di tipo industriale l'energia elettrica è la fonte energetica più utilizzata. Il trasduttore serve per convertire l'energia fornita al sistema in energia ultrasonica. Se la fonte energetica è di tipo elettrico vengono impiegati due tipi di trasduttori: magnetostrittivo e piezoelettrico. Il trasduttore magnetostrittivo utilizza il principio della magnetostrizione per il quale alcune leghe metalliche si espandono e contraggono in seguito all'applicazione di un campo magnetico alternato. Il trasduttore piezoelettrico si basa sull'effetto piezoelettrico di alcuni materiali ceramici che, sottoposti a variazioni di tensione elettriche, sono in grado di generare una carica uniforme sulle due facce del materiale, da un lato positiva dall'altro negativa. Questo effetto è noto come effetto diretto. Esiste anche un effetto indiretto che genera onde acustiche quando viene applicato un campo elettrico sulle superfici del materiale piezoelettrico il quale si espande o si contrae, a seconda della polarità, modificando la forma del materiale, generando così un'onda meccanica. Nel caso in cui sul materiale piezoelettrico venga applicata una corrente alternata con frequenza superiore a 20 kHz, la polarità delle superfici cambia numerose volte causando onde ultrasoniche.

Una delle disposizioni più comune per questo tipo di trasduttori piezoelettrici è chiamata di tipo "sandwich". La disposizione a sandwich, prevede due o più pezzi di ceramica connessi in direzioni di polarità opposta tra due cilindri metallici, come illustrato in figura 1.3.1.

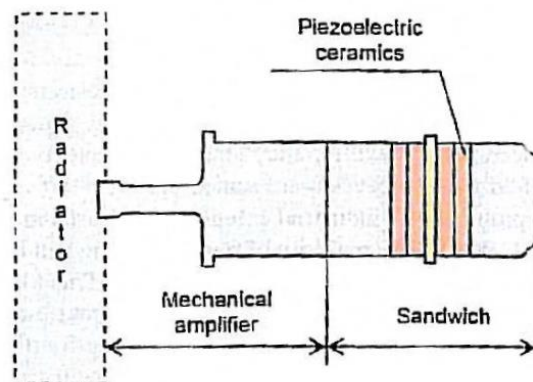


Figura 1.3.1 : struttura di un trasduttore ultrasonico (figura tratta da Colucci, 2016).

La vibrazione generata dal trasduttore viene trasmessa al mezzo grazie al sistema applicativo o radiatore. Il radiatore è un elemento vibrante in grado di trasmettere e distribuire al mezzo di propagazione la vibrazione generata dal trasduttore. I materiali maggiormente impiegati per questo tipo di sistema sono alluminio o titanio.

### 1.3.2 Applicazione di ultrasuoni in un mezzo gassoso

L'applicazione di ultrasuoni interessa maggiormente processi con mezzo di propagazione solido o liquido in quanto riuscire ad applicare una potenza ultrasonica in un mezzo gassoso presenta alcune difficoltà: la propagazione delle onde acustiche è ostacolata, ed inoltre parte del segnale all'interfaccia solido-gas viene riflesso. Tali difficoltà derivano dalla differenza di impedenza che vi è tra il sistema di generazione delle onde, generalmente solido, il mezzo gassoso e il prodotto solido da essiccare. I gas, inoltre, sono dei mezzi altamente attenuanti: assorbono le onde acustiche impedendo di raggiungere il prodotto da trattare. Questo spiega perché in letteratura si hanno poche informazioni di applicazioni di potenza ultrasonica nei processi di liofilizzazione. Tuttavia, nonostante le difficoltà sopra elencate, studi sperimentali hanno dimostrato che l'impiego di ultrasuoni in un processo di liofilizzazione migliora il processo rendendolo più efficace.

Per tale motivo negli ultimi anni il gruppo di ricerca del CSIC, Consiglio di Ricerca Spagnolo, diretto dal Dr. J.A Gallego-Juárez ha proposto una nuova famiglia di trasduttori piezometrici da poter applicare a processi di liofilizzazione (Gallego-Juarez et al., 2010). I trasduttori proposti e sviluppati sono i seguenti:

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



**Figura 1.3.2** : trasduttore SPR a sinistra, trasduttore CR a destra (figura tratta da Carcel et al., 2014, con modifiche).

L'elevata superficie di questi trasduttori migliora le modalità di trasmissione in aria e consente a questi sistemi di generare campi ultrasonici superiori a 150 dB (Gallego- Juárez et al., 2010). Questi sistemi vengono impiegati nella liofilizzazione di frutta, verdura e pesce (Carcel et al., 2007; Garcia-Pérez et al., 2011; Ozuna et al., 2014; Rodriguez et al., 2014; Santacatalina et al., 2014) riducendo i tempi di processo del 30-80% a seconda delle variabili

in gioco quali temperatura, velocità dell'aria, potenza ultrasonica applicata e struttura del prodotto.

#### **1.4 Scopo della Tesi**

Lo scopo del presente lavoro di Tesi è di analizzare l'effetto che hanno gli ultrasuoni di potenza quando applicati ad un processo di liofilizzazione atmosferica. Sperimentazioni già effettuate su diverse tipologie di vegetali, hanno dimostrato che la potenza ultrasonica velocizza tale processo. In questo lavoro le medesime prove sono state eseguite su dei campioni di carota, al fine di valutare l'effetto della potenza acustica applicata in relazione alla porosità del prodotto. Avendo a disposizione i dati sperimentali relativi ad un campione di melanzana, ottenuti da un precedente lavoro di Tesi, è stato possibile confrontarne gli effetti del processo su prodotti con diversa porosità. I dati sperimentali rilevati sui campioni di carota sono stati successivamente confrontati con la cinetica del processo simulata mediante un modello matematico, al fine di ottenere una stima dei parametri cinetici che descrivono il processo di liofilizzazione atmosferica. Anche in questo caso è stato possibile fare un confronto dei parametri ottenuti da un campione di melanzana e da un campione di carota, in modo da comprendere come la porosità del prodotto incide su tali parametri. Inoltre, per ogni campione liofilizzato è stata misurata la quantità di vitamina C, composti fenolici e la quantità totale di composti antiossidanti al fine di stabilire come l'applicazione di ultrasuoni influenzi la capacità antiossidante del prodotto finale.

Il capitolo 2 presenta il modello matematico *URIF* utilizzato per la simulazione del processo, riferito ad una geometria cubica. Nello stesso capitolo è presentato il lavoro sperimentale effettuato, illustrando l'organizzazione delle prove, i materiali e le attrezzature utilizzate. Nello specifico, nel paragrafo 2.4 è dettagliatamente descritto come sono state condotte le prove di analisi delle proprietà nutrizionali. Nel paragrafo 2.5 si illustra una metodologia statistica, basata sull'analisi delle componenti principali, utilizzata per capire in che modo le variabili del sistema influenzano il processo di liofilizzazione atmosferica. L'obiettivo dell'analisi è ottenere informazioni sul peso relativo e sulle connessioni tra le diverse variabili in gioco. Si vuole inoltre individuare quali dei parametri in esame influenzano il processo in maniera significativa e quali invece hanno un effetto secondario e, nel prosieguo dell'attività sperimentale, non sarà più necessario studiare in dettaglio.

Il Capitolo 3 presenta i risultati ottenuti delle prove sperimentali, tra cui la misura delle proprietà nutrizionali e della temperatura all'interno di un prodotto sottoposto a liofilizzazione. Sono infine presentati i valori dei parametri cinetici ottenuti mediante la simulazione del processo.





## Capitolo II

### Modello teorico e prove sperimentali

#### 2.1 Modello matematico del processo di liofilizzazione

Il modello matematico di un processo è costituito da una o più equazioni in grado di descriverne il comportamento in diverse condizioni. Esistono due tipi di modelli: i modelli teorici sviluppati a partire da i principi fondamentali della fisica e i modelli empirici sviluppati mediante un'analisi statistica dei dati sperimentali.

Il modello matematico in genere impiegato per la descrizione dei processi di essiccamento al di sopra del punto di congelamento è un modello di tipo diffusivo. In tali processi l'acqua nello stato liquido diffonde attraverso il prodotto. In questo modello il trasporto di acqua attraverso il prodotto avviene grazie ad una forza motrice costituita dalla differenza del contenuto di umidità tra l'interno del campione e la sua superficie esterna. Il modello matematico si basa in genere sulle seguenti ipotesi semplificative:

- Solido isotropo ed omogeneo;
- Solido simmetrico;
- Contenuto iniziale di umidità costante in tutto il prodotto;
- Temperatura costante in tutto il campione in esame;
- La forma del campione non muta nel corso del processo.

Questo modello presuppone che la resistenza interna al trasporto di materia sia maggiore di quella esterna, ammettendo che il contenuto di umidità in superficie sia esattamente il valore di umidità all'equilibrio con l'aria esterna. Per risolvere il sistema di equazioni differenziali che descrivono il processo occorrono alcune condizioni al contorno, quali:

- Il contenuto di umidità in superficie, pari al valore di equilibrio;
- Un'equazione che descriva il trasporto di acqua all'interno del prodotto dalla superficie fino alla corrente esterna di aria essiccante (Crank, 1975).

Nel processo di liofilizzazione la rimozione dell'acqua si ha per mezzo della sublimazione dei cristalli di ghiaccio: man mano che il vapore acqueo evapora il prodotto secco assume una struttura porosa. Ciò è in contrasto con la prima ipotesi semplificativa del modello diffusivo, il quale non può essere applicato per questo tipo di processo (Santacatalina, 2015).

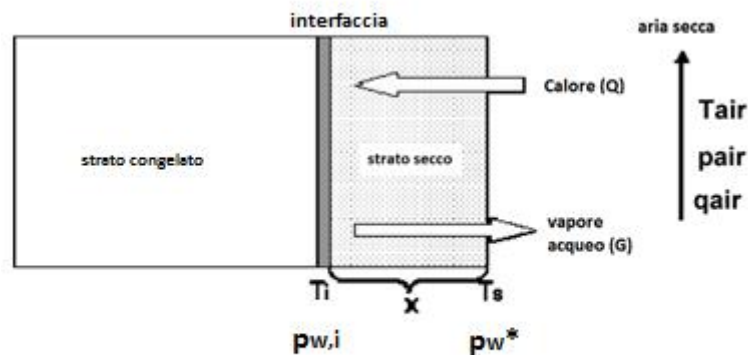
Per i processi di liofilizzazione atmosferica sono stati sviluppati nel corso degli anni diversi modelli matematici in grado di descrivere ciò che accade nel prodotto da essiccare.

Nel 1990 Wolff e Gibert hanno sviluppato un modello noto come URIF (*Uniform Retreating Ice Front*).

In questo lavoro di Tesi tale modello utilizzato per simulare il processo di liofilizzazione atmosferica.

### 2.1.1 Modello URIF

Nel modello URIF il prodotto è suddiviso in due strati: un nucleo interno congelato ed uno strato esterno secco. Questa assunzione definisce un'interfaccia tra lo strato congelato e lo strato secco. (figura 2.1).



**Figura 2.1:** schema di processo della liofilizzazione atmosferica secondo il modello URIF (figura tratta Claussen et al., 2007, con modifiche).

Il calore ceduto al prodotto causa la sublimazione del ghiaccio e il vapore acqueo risultante è trasportato alla superficie del prodotto e arriva quindi in ambiente atmosferico. Con il procedere della sublimazione lo strato ghiacciato si riduce fino a diventare nullo: è come se il ghiaccio si muovesse in blocco all'interno del prodotto, riducendosi gradualmente in maniera uniforme. In realtà, il fronte di ghiaccio esposto all'interfaccia non risulta essere uniforme e parallelo alla superficie del prodotto. Può tuttavia esistere un terzo strato parzialmente congelato tra il nucleo interno e lo strato esterno. Questo motivo ha indotto Warming nel 2015 (Warming et al., 2015) a modificare il modello URIF in modo da considerare tale effetto.

Alla base della derivazione del modello matematico URIF vi sono le seguenti ipotesi:

- Il fronte di ghiaccio, parallelo alla superficie del prodotto, separa il nucleo interno congelato dallo strato secco esterno;
- La sublimazione ha luogo a partire dal fronte di ghiaccio, il quale si ritira in maniera uniforme;
- Si assume che il processo avvenga in condizioni di stato quasi-stazionario, trascurando la prima fase transitoria del processo, per cui l'energia trasferita al prodotto viene utilizzata solo per la sublimazione del ghiaccio;
- Non vi è traccia di umidità residua all'interno del prodotto secco;

- La superficie del prodotto è liscia e non sono presenti modifiche della forma indotte dal susseguirsi di processi di congelamento ed essiccamento, ad esempio non si riscontrano fenomeni di *shrinkage*;
- I gradienti di concentrazione e di temperatura sono monodimensionali.

Sotto queste condizioni il flusso di vapor d'acqua  $G$  all'interno del prodotto è direttamente proporzionale alla variazione di volume di prodotto secco nel tempo:

$$G = -\frac{dm_w}{dt} \quad (2.1)$$

La massa totale del prodotto ( $m_{s,TOT}$ ) è data dalla somma tra la massa del solido secca ( $m_{sd}$ ) e la massa congelata ( $m_{sf}$ ), quindi:

$$m_{s,TOT} = m_{sd} + m_{sf} \quad (2.2)$$

Ricordando che,

$$X_w = \frac{m_w}{m_{sf}} \quad (2.3)$$

si può quindi riformulare l'equazione di  $G$  nel modo seguente:

$$G = \frac{X_w}{1-X_w} \frac{dm_{sd}}{dt} = W_0 \frac{dm_{sd}}{dt} \quad (2.4)$$

oppure

$$G = \rho_d W_0 \frac{dV_d}{dt} \quad (2.5)$$

Questa equazione rappresenta il bilancio di massa globale, in cui  $\rho_d$  è la densità del solido secco e  $W_0$  è dato dal rapporto tra i kilogrammi di acqua e i kilogrammi di secco riferiti al prodotto fresco.

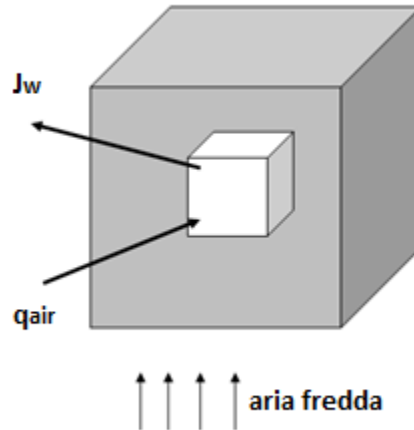
Il calore scambiato tra il flusso di aria circostante e il prodotto è utilizzato per la sublimazione del ghiaccio, come espresso dalla seguente equazione:

$$Q = G \cdot \Delta H_s \quad (2.6)$$

Si ottiene la descrizione dettagliata del processo nel tempo risolvendo le equazioni di trasferimento locali. La soluzione del problema dipende dalla forma e dalla geometria del campione. I test di liofilizzazione sono stati condotti su campioni di geometria cubica, pertanto si presenterà nel seguito il dettaglio di questo caso.

### 2.1.2 Modello URIF in prodotti di forma cubica

Nella formulazione del modello si assume che con il procedere della sublimazione il cubo congelato varia di forma in maniera uniforme (Figura 2.2).



**Figura 2.2:** geometria cubica per il modello URIF modificato (figura tratta da Colucci, 2016, con modifiche).

Per un sistema cubico il bilancio di massa locale in condizioni stazionarie all'interno dello strato secco è dato dalle seguenti equazioni:

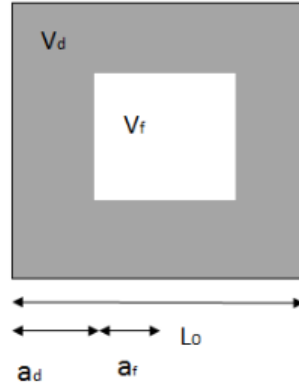
$$\frac{d}{dx}(x^2 J_w) = 0 \quad (2.7)$$

dove  $J_w$  è il flusso d'acqua espresso mediante l'equazione di Fick come segue:

$$J_w = -\frac{M_w D_w}{RT_i} \frac{dp_w}{dx} \quad (2.8)$$

assumendo le seguenti condizioni al contorno:

$$\begin{cases} x = a_0 - a_d & p_w = p_{w,i} \\ x = a_0 & p_w = p_w^* \end{cases}$$



**Figura 2.3:** dettagli nomenclatura geometria cubica (figura tratta da Colucci, 2016 con modifiche).

Integrando le equazioni 2.7 e 2.8 si ottiene

$$p_w = p_w^* + (p_{wi} - p_w^*) \frac{(a_0 - a_d)(a_0 - x)}{a_d x} \quad (2.9)$$

$$J_w = \frac{M_w D_w}{RT_i} (p_{wi} - p_w^*) \frac{(a_0 - a_d) a_0}{x^2 a_d} \quad (2.10)$$

Il flusso di acqua all'interno del prodotto secco è

$$G = 24x^2 J_w = \frac{D_w M_w a_0 (a_0 - a_d)}{RT_i a_d} (p_{w,i} - p_w^*) \quad (2.11)$$

Il flusso d'acqua dalla superficie esterna alla camera di essiccamento è

$$G = S \alpha \frac{M_w}{RT_{air}} (p_w^* - p_{w,c}) \quad (2.12)$$

dove  $S = 24a_0^2$  è la superficie esterna del campione. Il flusso complessivo di acqua è descritto dalla seguente equazione:

$$G = \frac{S \cdot (p_{w,i} - p_{w,c})}{\frac{RT_{air}}{M_w} \frac{1}{\alpha} + \frac{RT_i}{M_w D_w} \frac{a_0 a_d}{(a_0 - a_d)}} \quad (2.13)$$

La resistenza al trasferimento di materia è dovuta a due termini, una resistenza interna relativa al flusso di vapore all'interno dello strato secco del prodotto, ed una resistenza esterna:

- resistenza interna:  $R_{int} = \frac{RT_i}{M_w \cdot D_w} \frac{a_0 a_d}{(a_0 - a_d)} \quad (2.14)$

- resistenza esterna:  $R_{ext} = \frac{1}{\alpha} \quad (2.15)$

Sostituendo l'equazione 2.13 nel bilancio di massa globale, equazione 2.5, si ottiene la prima equazione del modello:

$$\frac{dV_d}{dt} = \frac{S}{\rho_d W_0} \frac{(p_{w,i} - p_{w,c})}{\frac{RT_{air}}{M_w} \frac{1}{\alpha} + \frac{RT_i}{M_w} \frac{a_0 a_d}{Dw (a_0 - a_d)}} \quad (2.16)$$

L'equazione di trasferimento del calore si ottiene mediante un procedimento analogo. L'equazione finale è la seguente:

$$Q = \frac{S (T_{air} - T_i)}{\frac{1}{\beta} + \frac{a_0 a_d}{\lambda (a_0 - a_d)}} \quad (2.17)$$

Anche in questa equazione appaiono due resistenze in serie, una interna funzione della conduttività termica del solido  $\lambda$ , ed una esterna funzione del coefficiente di trasferimento di calore  $\beta$ :

- resistenza interna:  $R_{int} = \frac{a_0 a_d}{\lambda (a_0 - a_d)}$  (2.18)

- resistenza esterna:  $R_{ext} = \frac{1}{\beta}$  (2.19)

La sostituzione dell'equazione 2.16 e 2.17 nell'equazione 2.6 permette di ottenere la seconda equazione del modello:

$$\frac{(T_{air} - T_i)}{\frac{1}{\beta} + \frac{a_0 a_d}{\lambda (a_0 - a_d)}} - \frac{(p_{w,i} - p_{w,c}) \Delta H_s}{\frac{RT_{air}}{M_w} \frac{1}{\alpha} + \frac{RT_i}{M_w} \frac{a_0 a_d}{Dw (a_0 - a_d)}} = 0 \quad (2.20)$$

Il sistema di equazioni 2.16 e 2.20 è implementato in uno script di Matlab per simulare il processo di liofilizzazione atmosferica in un campione di geometria cubica. Per un certo intervallo di tempo, date le due pressioni parziali, la lunghezza del lato del cubo, la densità del prodotto secco, l'entalpia di sublimazione, la quantità di acqua nel prodotto congelato ed infine i parametri cinetici, è possibile calcolare la variazione del volume secco di prodotto e la temperatura all'interfaccia di sublimazione. Il volume del secco calcolato può essere facilmente correlato al contenuto residuo di umidità mediante l'equazione 2.5. Il *drying rate* (la cinetica del processo) simulato è confrontato con le prove sperimentali al fine di ottenere il valore di diffusività effettiva e il coefficiente di trasferimento di materia che meglio possono descrivere i dati sperimentali ottenuti.

Il valore del coefficiente di materia  $\alpha$  è stimato a partire da un valore di primo tentativo dipendente sia dal numero di Reynolds sia dalla potenza acustica volumica,  $Ia$ . Infatti, Colucci (2016) ha osservato che il coefficiente di trasferimento di materia, generalmente correlato al numero di Reynolds, è influenzato anche dalla potenza acustica applicata. All'aumentare della potenza acustica il valore del coefficiente  $\alpha$  aumenta riducendo la resistenza esterna al trasporto di materia. Colucci (2016) ha ricavato dal confronto tra le prove sperimentali e le cinetiche simulate una nuova equazione per coefficiente di scambio materia, utilizzata in questo lavoro di Tesi nello script di Matlab per la determinazione dei parametri cinetici:

$$\alpha = 0.0018 \cdot Re^{0.71} + 0.0192 \cdot Ia^{0.7} \quad (2.21)$$

Ottenuto il valore di  $\alpha$  si ricava il coefficiente  $\beta$  dall'analogia di Lewis (Perry & Green, 2008):

$$\beta = \frac{\alpha \cdot R \cdot T_{air} \cdot c_{p,air} \cdot \rho_{air}}{M_w} \quad (2.22)$$

La procedura di *best fitting* permette di individuare i parametri migliori che descrivono il processo di liofilizzazione atmosferica. Tali parametri minimizzano la seguente funzione:

$$F = \sum_{i=1}^N (W_{\text{exp}}(t_i) - W_{\text{calc}}(t_i))^2 \quad (2.23)$$

dove  $W_{\text{exp}}$  è contenuto di umidità ad un generico istante di tempo  $t_i$ ,  $W_{\text{calc}}$  è il valore simulato al medesimo istante di tempo  $t_i$ .

## 2.2 Influenza delle variabili di processo

Il flusso di vapore acqueo, dato dall'equazione 2.13, è influenzato principalmente da tre variabili:

- umidità relativa dell'aria;
- temperatura dell'aria;
- velocità dell'aria.

Nel caso in cui il processo di liofilizzazione sia assistito da ultrasuoni entra in gioco una nuova variabile: potenza acustica.

Come verrà chiarito in seguito nel paragrafo 2.3.2, il liofilizzatore impiegato in questo lavoro può monitorare solo la temperatura e la velocità dell'aria e non dispone di alcun sistema per controllare l'umidità dell'aria, la quale viene misurata e registrata nel corso del processo. Monitorare l'umidità relativa significa monitorare la pressione parziale del vapore acqueo nell'aria. La corrente d'aria che circola nel liofilizzatore deve mantenersi secca nel corso del processo e il suo valore di umidità deve essere il più basso possibile.

La temperatura è un parametro molto importante e deve essere sufficientemente bassa in modo da mantenere il prodotto da essiccare congelato per tutta la durata del processo. La temperatura influenza in maniera diretta il trasferimento di calore e la sublimazione dei cristalli di ghiaccio: maggiore sarà il suo valore, maggiore sarà la velocità di sublimazione. Oltre al trasferimento di calore, anche il trasferimento di materia è direttamente influenzato dalla temperatura, che agisce sulla diffusività dell'acqua e, quindi, sulla resistenza interna al trasporto di materia. Il meccanismo di diffusione in un solido è molto più complesso che in un mezzo fluido: questo perché i solidi sono materiali anisotropi e, pertanto, le molecole d'acqua che devono diffondere all'interno del prodotto solido possono seguire percorsi preferenziali o essere assorbite all'interno della struttura porosa. Indipendentemente dal tipo di diffusione il fenomeno è descritto mediante la legge di Fick e la diffusività generalmente è espressa dall'equazione empirica di Arrhenius:

$$D_w = D_0 \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}}$$

dove  $D_0$  è il fattore pre-esponenziale, indipendente dalla temperatura,  $E_d$  è l'energia di attivazione molare (la si può immaginare come una barriera energetica da superare affinché si

abbia diffusione),  $R$  è la costante universale dei gas e  $T$  è la temperatura. Dall'equazione si evince che la diffusività aumenta all'aumentare della temperatura.

Quando si utilizzano ultrasuoni in un processo di liofilizzazione la temperatura e la potenza ultrasonica applicata hanno un effetto combinato sulla diffusività del vapore acqueo. Garcia Perez et al. (2006) ha dimostrato che quanto più è basso il valore della temperatura di processo, tanto maggiore risulta essere l'effetto degli ultrasuoni. L'energia sonora è una fonte di energia che permette di superare l'energia di attivazione  $E_d$ . Esiste, come dimostrato da Ozuna et al. (2011), una relazione lineare tra il potere ultrasonico applicato e la diffusività effettiva dell'acqua in un mezzo solido. La pendenza della retta che rappresenta tale relazione lineare dipende dalla struttura del prodotto (la durezza di quest'ultimo è inversamente proporzionale alla pendenza della retta).

La velocità dell'aria all'interno della camera di essiccamento determina il regime fluidodinamico del sistema (regime turbolento) che a sua volta influenza lo spessore dello strato limite, che si origina attorno alla superficie esterna del campione, attraverso il quale si ha il trasferimento di calore e di materia. Un'elevata velocità dell'aria stabilisce un regime turbolento che riduce lo strato limite, consentendo dei coefficienti di trasporto e di materia esterni elevati. Il flusso turbolento dell'aria, tuttavia, in presenza di ultrasuoni provoca la perdita di potenza sonora e una distribuzione eterogenea del campo ultrasonico all'interno della camera di liofilizzazione.

Per quanto riguarda il flusso di aria bisogna anche tener presente che un flusso maggiore implica una maggiore quantità di ossigeno a contatto con il prodotto da essiccare e, quindi, una maggiore probabilità di ossidarlo.

## 2.3 Prove sperimentali

### 2.3.1 Prodotto testato

La carota, il cui nome scientifico è *Daucus carota*, è una pianta erbacea appartenente alla famiglia delle Apiaceae, di cui esistono in natura numerose specie. Il suo nome deriva dal greco *Karotón*, ed è una pianta molto diffusa in Europa, in Asia e nel Nord Africa. Le carote sono molto importanti dal punto di vista nutritivo in quanto ricche di vitamine, fibre e minerali. Le caratteristiche di questo prodotto, quali colore, sapore e proprietà nutrizionali, possono essere preservate nel tempo mediante un processo di liofilizzazione.

Dal punto di vista strutturale la carota è costituita da due tipi di tessuti, il floema e lo xilema. Il floema è costituito da cellule strettamente legate tra loro, mentre lo xilema è costituito da cellule con parete ispessita che subiscono un processo di lignificazione, conferendo una struttura forte che classifica le carote come prodotto duro e denso. Tra le altre caratteristiche strutturali è da prendere in considerazione anche la porosità, che rappresenta un parametro fondamentale nella classificazione di un prodotto vegetale, in quanto ne determina il grado di compattezza (Ozuna et al., 2014). Ozuna et al., (2014) ha condotto uno studio sulla



classificazione di prodotti vegetali sulla base della loro porosità e durezza, misurata in N secondo il SI (Sistema Internazionale), rilevata da un'analisi di texture. (Tabella 1)

**Tabella 1:** dati sperimentali di porosità e durezza di prodotti vegetali (Tabella tratta da Ozuna et al., 2014, e riprodotta con modifiche);

Prodotto	Porosità	Durezza (N)
Melanzana	0.423	9.90
Mela	0.233	25.92
Patata	0.060	31.25
Carota	0.031	44.37
Manioca	0.029	38.28

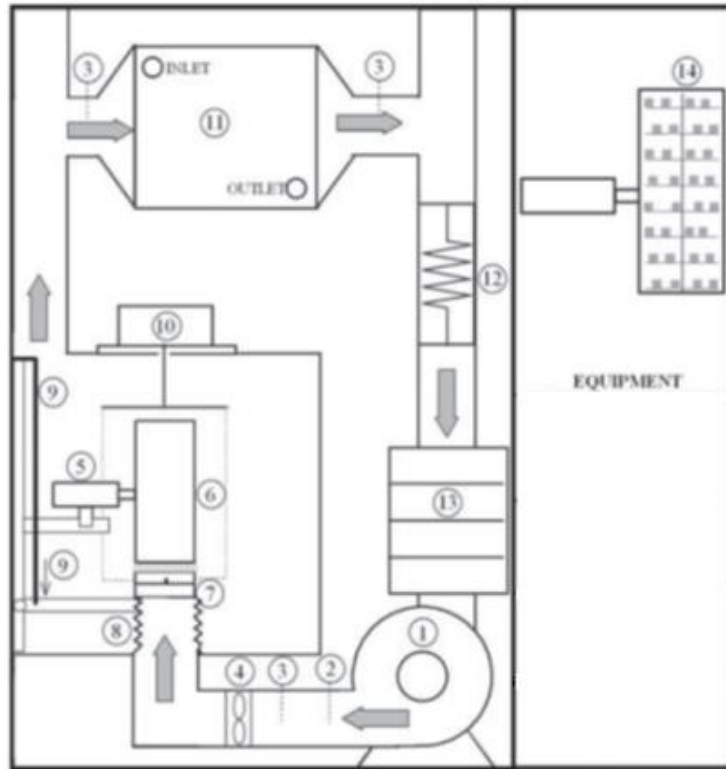
Dai valori riportati si evince che possono essere classificati come prodotti duri la carota, la manioca, la patata; come prodotto di durezza intermedia la mela, e come prodotto morbido la melanzana.

In precedenti studi altri prodotti vegetali come mele (Santacatalina et al., 2014) e melanzane (Colucci, 2016) sono stati sottoposti a liofilizzazione atmosferica, analizzandone la cinetica e gli effetti sulle proprietà nutrizionali. Al fine di poter capire come struttura, porosità e durezza incidono sul risultato di processo di liofilizzazione atmosferica, si è deciso di sottoporre ai medesimi test sperimentali anche la carota. La varietà di carota scelta per questo lavoro è la carota arancione. Il contenuto di umidità iniziale della carota, pari all' 86% del peso totale, è stato misurato essiccando il prodotto in un forno, mantenendo le condizioni di vuoto (0.1 bar) a 50 °C fino al raggiungimento del peso del prodotto essiccato costante.

### 2.3.2 Liofilizzatore

Le prove di liofilizzazione sono state condotte nel laboratorio del gruppo ASPA, Universitat Politècnica de Valencia. Il liofilizzatore con cui sono state eseguite le prove è stato in passato già presentato e descritto in letteratura (Garcia-Perez et al., 2012a). La figura illustra lo schema dell'impianto. Mediante un ventilatore (COT-100, Soler & Palau, Spagna) si determina un flusso d'aria che viene misurato da un anemometro ( $\pm 0.1 \text{ m s}^{-1}$ ; model 1468, Wilh. Lambrecht GmbH, Germany). La velocità dell'aria, che può variare da 0.1 a 20  $\text{m s}^{-1}$ , è controllata da un controllore di tipo PID, proporzionale integrale derivativo, il quale regola un inverter digitale (MX2, Omron, Japan) in grado di agire sulla velocità della ventola e conseguentemente sulla velocità dell'aria. Al fine di garantire basse temperature nella camera di essiccamento, un refrigeratore (KAE evo-121, MTA, Italia) alimenta, con una portata di 150 l/min, una soluzione di glicole-acqua a  $\pm 22$  °C all'interno di uno scambiatore di calore (area 13  $\text{m}^2$ , Frimetel, Spagna), installato nel condotto nel quale circola l'aria. La temperatura dell'aria è controllata da un algoritmo di tipo PID, che agisce su una resistenza elettrica

(potenza massima 2500 W, 230 V). Il sistema FieldPoint (cFP-2220, National Instruments, USA), con moduli di ingresso e uscita analogici e digitali, controlla e gestisce i loop di controllo per la velocità e la temperatura dell'aria. La temperatura dell'aria ( $\pm 0.5$  °C) e l'umidità relativa ( $\pm 2.5$  %) vengono misurate in tre punti distinti del condotto dell'aria (KDK, GalltecpMela, Germany): all'ingresso della camera di essiccazione, all'ingresso e all'uscita dello scambiatore di calore.



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

Con lo scopo di ridurre l'umidità presente nel flusso d'aria, la quale si accumula man mano che la liofilizzazione procede, si forza il passaggio di tale flusso in una camera in cui sono presenti dei vassoi di silice gel, in grado di assorbirne l'umidità. La silice viene rigenerata prima di ogni prova in un forno a 250°C per circa 7 ore, al fine di mantenere all'interno del liofilizzatore un valore di umidità relativa quanto più basso possibile.

All'interno della camera di essiccazione è presente un sistema per la generazione di ultrasuoni. Il sistema è costituito da un radiatore cilindrico (CR, diametro interno 100 mm, altezza 310 mm, spessore 10 mm) azionato da un trasduttore piezoelettrico con frequenza 21.9 kHz, impedenza 369 X e capacità di alimentazione 90 W. (Il sistema CR è stato descritto in precedenza nel capitolo 1.3.2). La capacità di alimentazione è mantenuta costante mediante

un amplificatore di potenza (RMX 4050HD, QSC, USA). Le pareti del radiatore cilindrico emettono energia ultrasonica producendo un livello di pressione sonora di 154.3 dB (Santacatalina et al., 2014). Un controllore dinamico di risonanza è collegato ad un PC tramite l'interfaccia RS-232 per monitorare i parametri elettrici in gioco durante l'applicazione di ultrasuoni, quali potenza, intensità, tensione, fase, frequenza e impedenza. L'aria scorre all'interno del radiatore cilindrico dove sono posizionati su un supporto metallico i campioni da essiccare.



**Figura 2.5:** Impianto di liofilizzazione utilizzato in questo lavoro, laboratorio gruppo ASPA.

I campioni all'interno della camera di essiccamento sono pesati ad intervalli di tempo regolari in modo da determinare il quantitativo di acqua perso con il procedere della liofilizzazione. Si utilizza per questo una bilancia industriale ( $6000 \pm 0,01$  g; VM6002-W22, Mettler-Toledo, USA) collegata al sistema FieldPiont da un'interfaccia RS-422. Per rilevare il peso del prodotto, il ventilatore si arresta ed un braccio meccanico (LEC 6, SMC, Giappone) scorre verso il basso, permettendo la fuoriuscita dei campioni trattati dal radiatore, e si misura quindi il peso.

### 2.3.3 Prove di liofilizzazione

Il prodotto, acquistato in un negozio a Valencia (Spagna), è conservato in un frigo a 4°C per non più di due giorni prima di essere sottoposto a liofilizzazione. Dalla carota, per ogni prova, sono stati ottenuti, mediante l'utilizzo di coltelli da cucina, dei campioni di forma cubica, rispettivamente di due dimensioni: uno di lato pari a 8.8 mm ed il secondo di lato pari a 17.6 mm. Sono state eseguite per prima le prove con i cubi più piccoli (8.8 mm), successivamente le prove con i cubi di dimensione maggiore (17.6 mm). Con l'obiettivo di essiccare per ogni test lo stesso peso di prodotto all'interno della camera, le prove con il campione di dimensione 8.8 mm sono eseguite con quaranta cubi, mentre le prove con il campione di

dimensione 17.6 mm con cinque cubi. Si assicura in questo modo un peso complessivo di prodotto da essiccare di circa  $30 \pm 1$  g.

I cubi vengono quindi fissati sul supporto metallico (Figura 2.6, immagine a sinistra) che è successivamente chiuso in un sacchetto di plastica. Un ulteriore cubetto, lasciato libero all'interno del sacchetto, è collegato ad una termocoppia di tipo K in modo da monitorare la temperatura nella fase di congelamento del prodotto (Figura 2.6, immagine centrale).



**Figura 2.6:** immagine a sinistra: campioni fissati sul supporto metallico, immagine centrale: campioni pronti per la fase di congelamento, immagine a destra: supporto metallico all'interno della camera di essiccamento.

Come descritto in precedenza, la prima fase della liofilizzazione è il congelamento che deve avvenire più velocemente possibile, in modo da preservare la struttura originaria del prodotto fresco. Il sacchetto contenente il campione è riposto all'interno di un refrigeratore in grado di raggiungere temperature pari a  $-35^{\circ}\text{C}$ . Il prodotto viene considerato totalmente congelato quando la termocoppia rileva la temperatura del prodotto pari a  $-33^{\circ}\text{C}$ .

Terminata la fase di congelamento il supporto metallico è posto all'interno della camera di essiccamento ed il processo di liofilizzazione ha inizio (Figura 2.6, immagine a destra).

Le prove sono state condotte inizialmente sui cubi di lato 8.8 mm e successivamente ripetute per i cubi di lato doppio. Si è mantenuto fisso sia il valore di temperatura di processo che la velocità dell'aria; la potenza degli ultrasuoni è stata, invece, modificata di prova in prova:

- Temperatura:  $-10^{\circ}\text{C}$ ;
- Velocità dell'aria:  $2 \text{ m s}^{-1}$ ;
- Potenza degli ultrasuoni: 0 W, 50W, 75 W.

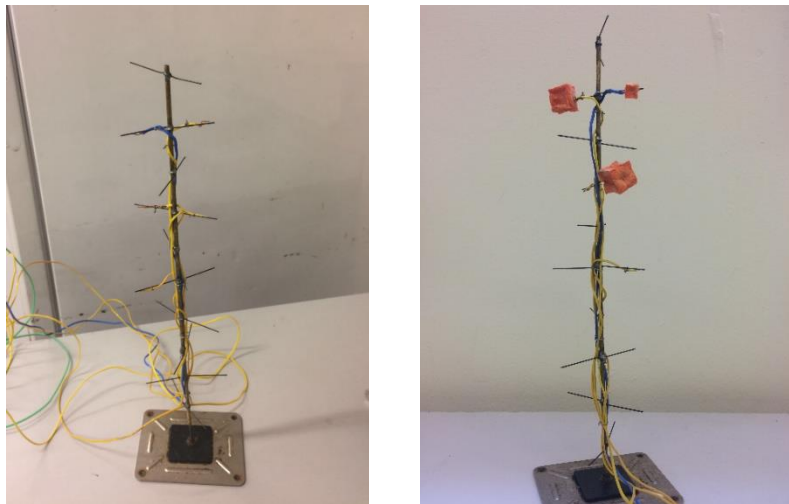
Ogni condizione operativa è stata testata almeno tre volte, al fine di garantire una certa validità statistica ai risultati. Il processo di liofilizzazione termina quando i campioni hanno perso circa 83% del loro peso iniziale. Il campione una volta essiccato è posto in un sacchetto

di plastica in condizioni di vuoto, e quindi conservato in un frigorifero a 4°C, non più di un giorno, fino a che non è sottoposto ad analisi chimica.

### 2.3.3.1 Prove con misure di temperatura

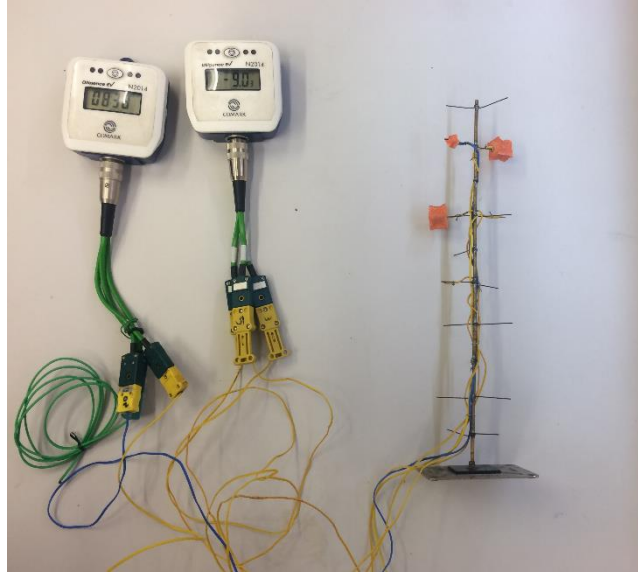
Successivamente ai test eseguiti per la determinazione dei parametri cinetici sono state condotte delle ulteriori prove di liofilizzazione per studiare l'influenza degli ultrasuoni sulla temperatura all'interno del campione. Gli ultrasuoni rappresentano una fonte energetica di tipo meccanico impiegata con lo scopo di velocizzare il processo. Tuttavia, le vibrazioni generate dall'applicazione di ultrasuoni possono convertire per attrito l'energia meccanica in calore. Come dimostrato in precedenti studi infatti, gli ultrasuoni in processi di liofilizzazione atmosferica inducono un aumento della temperatura del campione in esame. L'aumento di temperatura può essere correlato alla quantità di potenza acustica assorbita dal prodotto secco. Al fine di studiare l'evoluzione della temperatura all'interno del prodotto, e come la potenza acustica è assorbita a seconda del tipo di prodotto (caratteristiche e volume), è stato effettuato un nuovo set di prove.

Il processo avviene sottoponendo contemporaneamente cubi piccoli (8.8 mm) e grandi (17.6mm) ad una potenza ultrasonica di 0, 20.5  $Wm^{-3}$  e 30.9  $Wm^{-3}$ , corrispondenti rispettivamente a 50 W e 75 W. Per questo set di prove si è utilizzato un differente supporto metallico sul quale sono fissate cinque termocoppie di tipo K, da TC1 a TC5 (Figura 2.7 colorate in giallo e blu, immagine a sinistra). All'interno dei campioni posizioni sul supporto metallico sono posizionate le termocoppie. Ogni coppia di cubi, grande e piccolo si trova alla stessa altezza in modo da garantire le stesse condizioni di essiccamento. Le termocoppie TC1 e TC2 sono connesse alla prima coppia di cubi, rispettivamente grande e piccolo, le termocoppie TC3 e TC4 alla seconda coppia di cubi posta più in basso rispetto alla prima, come mostra la figura 2.7 (immagine a sinistra). La quinta termocoppia TC5 posizionata sul supporto metallico è lasciata libera in modo da monitorare la temperatura nella camera di essiccamento.



**Figura 2.7:** immagine a sinistra supporto metallico con termocoppie, immagine a destra supporto con campioni

Le termocoppie di tipo K sono connesse a due datalogger, che registrano ad intervalli regolari le temperature misurate (Figura 2.8).



**Figura 2.8:** datalogger connessi alle termocoppie del supporto metallico.

La durata delle prove è pari al tempo impiegato delle prove di liofilizzazione eseguite su cubi grandi (17.6 mm). Alcune delle prove con l'utilizzo di ultrasuoni sono condotte variando ad intervalli regolari la potenza ultrasonica, passando dal valore di massima potenza a potenza nulla. Ogni prova è stata ripetuta per verificare la riproducibilità dei risultati.

## **2.4 Proprietà nutrizionali**

L'uomo ingerisce quotidianamente composti chimici provenienti da piante o in generale vegetali. Oltre a fornire proteine, grassi, carboidrati e micronutrienti essenziali, come minerali, vitamine e proteine, il mondo vegetale fornisce fenoli, terpeni, purine, acidi nucleici, ecc. che sono essenziali allo sviluppo dell'organismo. La frutta e la verdura sono ricche di antiossidanti naturali, composti in grado di prevenire lo stress ossidativo. Lo stress ossidativo è una condizione patologica tale per cui in un organismo vivente non vi è un giusto equilibrio tra la produzione e l'eliminazione di specie chimiche ossidanti. Ogni cellula di un essere vivente mantiene all'interno un ambiente riducente al fine di prevenire la formazione di composti pericolosi come radicali liberi e perossidi, i quali possono causare disfunzioni nei tessuti, nelle proteine e anche nel materiale genetico come DNA e RNA. Le proprietà antiossidanti si manifestano maggiormente in presenza dei seguenti composti: vitamine e composti fenolici. Le vitamine sono composti di fondamentale importanza per l'organismo

umano e le vitamine C ed E sono quelle che manifestano maggiormente proprietà antiossidanti. La vitamina C è nota anche come *acido L-ascorbico* è un cofattore di otto reazioni enzimatiche coinvolte nella sintesi del collagene. Il potere riducente della vitamina C è legato alla presenza di due gruppi ossidrilici nella struttura molecolare ed in presenza di ossigeno può ossidarsi.

I composti fenolici, o semplicemente fenoli, derivano dagli idrocarburi aromatici per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con gruppi ossidrilici. Capostipite di questa classe di composti è il fenolo, da cui ne deriva anche il nome. Diversi studi hanno dimostrato che la capacità antiossidante di alcuni frutti e verdure è strettamente connessa alla quantità di composti fenolici presenti. Così come per le vitamine, la capacità antiossidante di questi composti è legata alla presenza del gruppo ossidrilico, il quale può donare un atomo di idrogeno alle specie radicali pericolose. Il radicale formatosi successivamente alla reazione riesce a delocalizzare l'elettrone sull'anello aromatico rendendo il composto fenolico ossidato un composto stabile.

In questo lavoro di Tesi per la misura della quantità di vitamina C, di composti fenolici e dell'intero potere antiossidante del prodotto esaminato, è stata adottata l'analisi colorimetrica. La colorimetria è una tecnica utilizzata nell'analisi quantitativa e consiste nella misura dell'assorbimento di una radiazione visibile e ci permette di determinare la concentrazione di un determinato composto. Le sostanze da quantificare devono essere colorate o colorabili mediante l'aggiunta di additivi. Per tale motivo si sfrutta un reagente in grado di cambiare colore alla soluzione di partenza una volta avvenuta la reazione con il composto da determinare. Maggiore è il cambiamento di colore nella soluzione e maggiore è la concentrazione dei composti al suo interno. Dalla misura dell'assorbanza, mediante l'utilizzo di uno spettrofotometro, si può risalire al valore di concentrazione incognito.

Le analisi delle proprietà nutrizionali sono state effettuate al fine di valutare l'influenza delle variabili di processo sulle qualità antiossidanti della carota. La correlazione tra i parametri di processo e la quantità dei composti nutrizionali è stata studiata mediante l'analisi della varianza (ANOVA). A questo scopo è stato utilizzato il software Statgraphics™ a due livelli di confidenza: il valore di p inferiore a 0,05 e il valore di p inferiore a 0,1.

Usando le analisi nutrizionali condotte da Colucci (2016) su un campione di melanzana sottoposto a liofilizzazione atmosferica, è stato possibile effettuare un confronto tra i due prodotti.

#### **2.4.1 Estrazione di composti**

Per procedere all'analisi delle proprietà nutrizionali del campione, terminato il processo di liofilizzazione si effettua un'estrazione dei componenti dalla matrice solida mediante un solvente. I solventi più diffusi per l'estrazione di composti da un solido sono acqua, etanolo, metanolo e soluzioni di acetone e acqua. Il solvente impiegato in questo lavoro di sperimentazione è l'etanolo, meno aggressivo e meno tossico rispetto a acetone o metanolo.

L'estrazione è stata condotta a temperatura ambiente in modo da preservare i composti da analizzare, i quali sono sensibili al calore.

Si inizia la procedura con la rottura dei cubi secchi mediante l'utilizzo di un minipimer da cucina. Il composto ottenuto è posto all'interno di un cilindro graduato nel quale viene aggiunto etanolo fino al raggiungimento di un volume di 25 ml. Successivamente il solido è ulteriormente tritato da un ultra turrax (IKA T-25) per 2 minuti. L'impiego del turrax per un tempo maggiore a quello indicato, comporta un riscaldamento della soluzione deteriorandone le sostanze chimiche all'interno. Successivamente, la soluzione è sottoposta ad agitazione meccanica, prima di procedere alla filtrazione del solvente. Il solvente è filtrato per mezzo di un filtro a siringa all'interno di un matraccio. Dell'etanolo aggiuntivo è utilizzato per ripulire i filtri dai residui della soluzione, ed è nuovamente filtrato per raggiungere un volume nel matraccio di 10 ml. Il matraccio è rivestito con alluminio, per proteggere la soluzione dalla luce, ed è conservato in un frigo a 4°C.

## **2.4.2 Vitamina C**

La quantità di vitamina C è determinata mediante l'utilizzo del reagente Folin-Ciocalteu. Il metodo applicato si basa sul metodo di analisi proposto da Jagota e Dani (Jagota & Dani, 1982).

Reagenti:

- Reagente Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich, 2 M) diluito in acqua distillata (1:10 v/v);
- Acido tricloroacetico al 7.5% in volume.

Procedimento:

- In un tubo si miscelano 1 ml di soluzione e 1ml di acido tricloroacetico, si conserva per 5 minuti in frigo ed, infine, si filtra mediante un filtro a siringa;
- In cuvette di 4,5 ml si miscelano 0,2 ml di estratto, 2 ml di acqua, 0,2 ml di reagente Folin-Ciocalteu;
- Si ripongono le cuvette al buio per un tempo di 10 minuti, a temperatura ambiente;
- Si legge il valore di assorbanza a 760 nm.

Il reagente Folin-Ciocalteu è una miscela di fosfomolibdato ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) e fosfotungstato ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) utilizzata per l'analisi colorimetrica. Il molibdeno in soluzione è in grado di ridurre da Mo(VI) a Mo(V). Mo(V) reagisce con i composti all'interno del estratto ossidandoli e modificando il colore della soluzione. La soluzione assume un colore verde scuro ed ha un'assorbanza massima a una lunghezza d'onda di 760 nm. L'acido tricloroacetico è un acido carbossilico, è applicato in diversi settori della chimica, è utilizzato per la precipitazione di proteine, molecole di DNA e RNA.

La concentrazione di vitamina all'interno dell'estratto è ottenuta da una retta di taratura calcolata a partire da una soluzione di acido ascorbico ed etanolo, il solvente utilizzato per l'estrazione, in un intervallo da 1 a 15mg<sub>AA</sub> L<sup>-1</sup>. Il grafico utilizzato in questo lavoro è



riportato di seguito con l'equazione della retta, ottenuta dall'interpolazione dei dati, utilizzata per ricavare i valori di assorbanza.

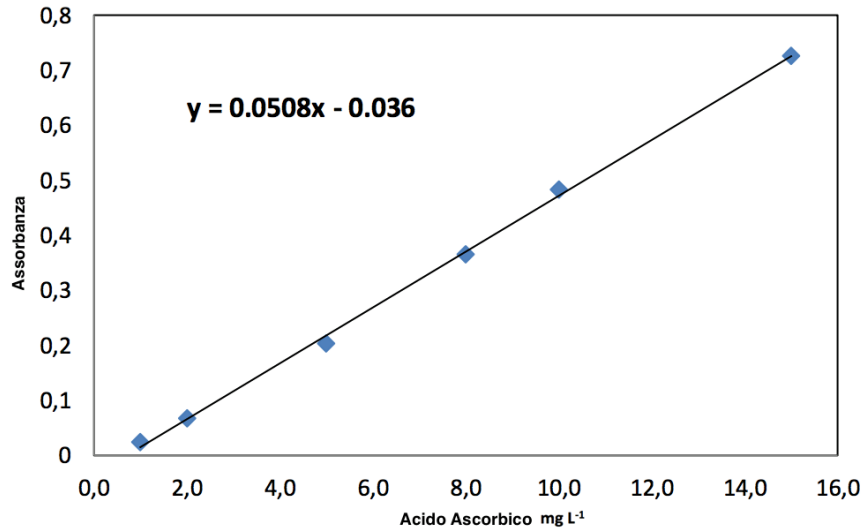


Figura 2.9: retta di taratura per misurare il quantitativo di vitamina C.

### 2.4.3 Composti fenolici

I composti fenolici sono un gruppo di più composti accumulati da una medesima struttura chimica, ma con caratteristiche e proprietà antiossidanti differenti. Riuscire a identificare l'esatta concentrazione di ogni composto appartenente a questa grande famiglia sarebbe piuttosto difficile e costoso e pertanto si calcola la quantità di composti fenolici totali all'interno dell'estratto.

Reagenti:

- Reagente Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich, 2 M) diluito in acqua distillata (1:10 v/v);
- Carbonato di sodio al 20% in volume.

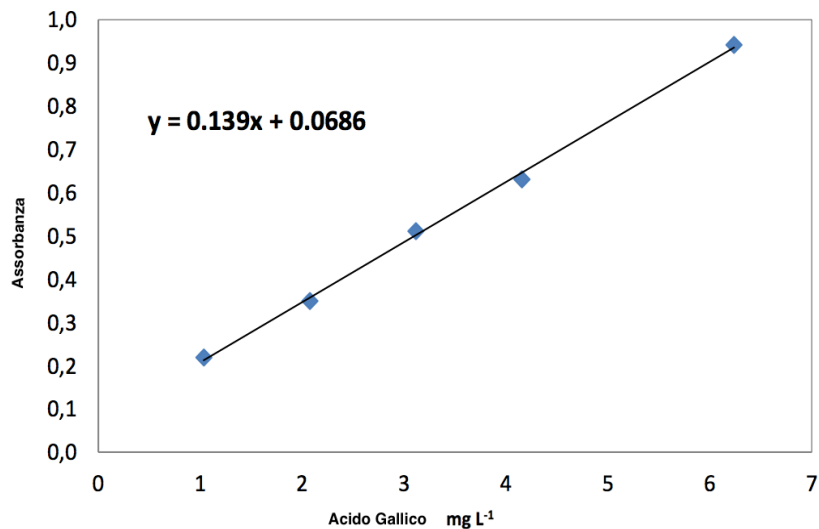
Procedimento:

- In cuvette di 4,5 ml si mischiano 0,1 ml di estratto, 2 ml di acqua, 0,2 ml di reagente Folin-Ciocalteu;
- Si ripongono le cuvette al buio per un tempo di 3 minuti, a temperatura ambiente;
- Si aggiunge 1 ml di soluzione di carbonato di sodio.
- Dopo 1 ora di incubazione, al buio e a temperatura ambiente, si legge il valore di assorbanza a 765 nm.

Il carbonato di sodio è aggiunto per rendere la soluzione basica. In queste condizioni infatti il complesso Mo(V) reagisce con i composti e la soluzione assume una colorazione blu proporzionale alla quantità di fenolici. Si ha un'assorbanza massima ad una lunghezza d'onda di 765 nm. Altre soluzioni basiche quali carbonato di potassio o l'ammoniaca non sono utilizzate poiché a contatto con i composti fenolici possono originare dei sali.

Questo metodo per misurare la quantità di composti fenolici in una soluzione campione è noto anche come metodo equivalente dell'acido gallico (GAE). L'acido gallico è un composto fenolico con proprietà antiossidanti, ampiamente utilizzato nell'industria farmaceutica.

La concentrazione di composti fenolici all'interno dell'estratto è calcolata mediante una retta di taratura determinata a partire da una soluzione di acido gallico ed etanolo, il solvente utilizzato per l'estrazione, in un intervallo da 1 a 10mg<sub>AA</sub> L<sup>-1</sup>. Il grafico utilizzato in questo lavoro è riportato di seguito con l'equazione della retta, ottenuta dall'interpolazione dei dati, utilizzata per ricavare i valori di assorbanza.



**Figura 2.10:** retta di taratura per misurare il quantitativo di composti fenolici.

#### 2.4.4 FRAP ( *Ferric Reducing Antioxidant Power* )

Con la misura della quantità di vitamina C e di composti fenolici all'interno della soluzione campione si verifica l'attività antiossidante dei singoli composti. Al fine di convalidare i risultati ottenuti e di valutare la capacità antiossidante complessiva del campione, si procede con un terzo test. Il metodo impiegato per l'analisi è il FRAP, acronimo di *Ferric Ion Reducing Antioxidant Power*, messo a punto da Benzie e Strain. Tale metodo è nato al fine di valutare a livello clinico la capacità antiossidante del plasma sanguigno e, in seguito, è stato sfruttato anche per l'analisi di campioni alimentari.

### Reagenti:

- Cloruro di ferro idrato ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , LabChem 99%);
- Acido acetico glaciale ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Panreac chimica S.A.);
- Acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ , Panreac chimica S.A., 99%);
- TPTZ (Sigma-Aldrich, 99%);
- HCl (Sigma-Aldrich, 37/38%).

### Procedimento:

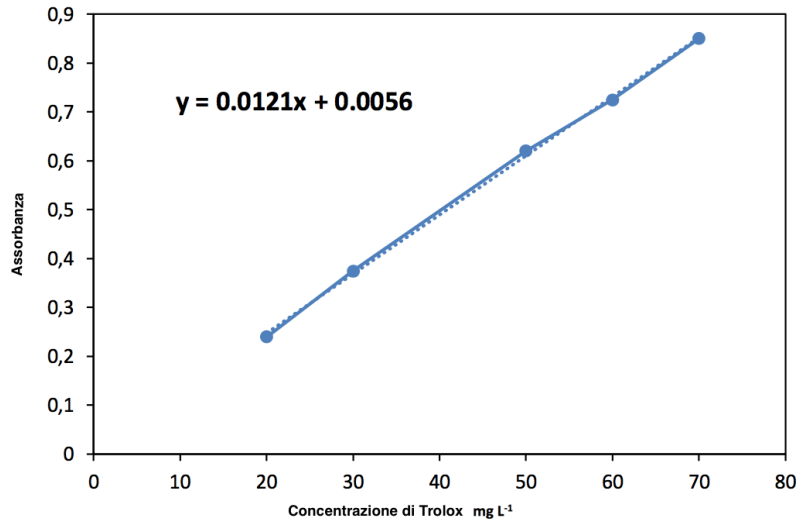
- Si prepara il tampone di acetato 0.3 M, pH 3.6 (0.155 g di acetato di sodio e 0,8 ml di acido). Un valore errato di pH potrebbe causare precipitazione;
- Si dissolve il cloruro di ferro in una concentrazione di 20 mmol/L (0.27165 g in 50 ml di acqua distillata);
- Si dissolve 0.064 g di TPTZ in 20 ml di HCl 40 mM.

Questi tre reagenti sono conservati in frigo a 4°C, protetti dalla luce mediante un foglio di alluminio.

- Si prepara il reattivo FRAP mescolando in ugual volume i tre reagenti precedentemente preparati.
- In cuvette di 1.5 ml si pongono nel seguente ordine, 30 ml di acqua distillata, 30 ml di soluzione campione e 900 ml di FRAP.
- Dopo 30 minuti in un bagno a 37°C, si legge l'assorbanza a 595 nm.

Il principio si basa sulla capacità degli antiossidanti di ridurre il complesso di Fe(III) 2,4,6-tripiridil-s-triazina ( $[\text{Fe}(\text{III})-(\text{TPTZ})_2]^{3+}$ ) a Fe(II), ( $[\text{Fe}(\text{II})-(\text{TPTZ})_2]^{2+}$ ) in ambiente acido, pH 3.6. Il complesso ridotto mostra un intenso colore blu che può essere quantificato misurando l'assorbanza ad una lunghezza d'onda di 593nm. Un'unità FRAP è definita come il numero di moli di Fe(III) ridotte a Fe(II) da una mole di antiossidante testato. Il potenziale di riduzione dell'atomo di ferro è di 0,7 V, pertanto un composto antiossidante che ha un potenziale redox inferiore a quello del ferro non è misurato, come ad esempio alcuni tioli (Liang & Kitts, 2014).

L'attività antiossidante è espressa come TROLOX equivalenti, ovvero le mmoli di Trolox (6-idrossi-2,5,7,8-tetrametilchromano -2-acido carbossilico) aventi attività antiossidanti pari 1 mg di estratto. I risultati ottenuti sono espressi come grammi di acido di trolox per 100 grammi di materia secca, mediante l'equazione riportata in figura 2.11.



**Figura 2.11:** retta di taratura per misurare la capacità antiossidante totale

## 2.5 Analisi statistica, PCA

L'analisi delle componenti principali, *PCA*, è una tecnica per la semplificazione dei dati utilizzata nell'ambito della statistica multivariata. L'obiettivo della PCA è la riduzione di un numero più o meno elevato di variabili, che descrivono le caratteristiche di un fenomeno analizzato, in alcune variabili latenti, capaci di descrivere in modo coerente il set di dati originali. Il sistema è rappresentato da delle nuove variabili, tra loro indipendenti, ottenute dalla combinazione lineare delle variabili di partenza. Queste nuove variabili, dette componenti principali, non risultano più essere correlate tra loro, e ciò permette di eliminare la ridondanza delle informazioni e di filtrare i dati. L'analisi statistica relativa al set di dati di partenza è quindi effettuata sulla base delle sole componenti principali, le quali si caratterizzano in funzione del valore di varianza: la prima componente principale ha un valore di varianza maggiore, la seconda ha un valore di varianza minore della prima e maggiore delle restanti componenti e così via.

La PCA consente di controllare il "trade-off" tra la perdita di informazioni e la semplificazione del problema. È una tecnica statistica adoperata in molti ambiti: nell'astronomia, nella medicina e in campo agro-alimentare.

Tale analisi statistica è stata eseguita sui dati ottenuti da prove di liofilizzazione atmosferica assistita da ultrasuoni per campioni di carota, argomento di questo lavoro di Tesi, e sui dati ottenuti da prove di liofilizzazione di melanzana, i cui dati sono tratti dal lavoro di Tesi di Colucci (2016). Per ogni singola prova si individuano le condizioni operative con cui è stato condotto il processo di liofilizzazione, le proprietà nutrizionali (vitamina C, fenoli, FRAP) rilevate al termine del processo e le caratteristiche strutturali del campione in esame. L'insieme delle condizioni operative, proprietà nutrizionali e caratteristiche del prodotto, determina le variabili del data set di partenza, dalle quali, per combinazione lineare, si ottengono le nuove variabili dette componenti principali.

Le variabili corrispondenti al set di dati originario sono le seguenti:

- Dimensione: lato del cubo di prodotto essiccato (mm);
- Temperatura: temperatura dell'aria di processo (°C);
- Velocità: velocità superficiale dell'aria di processo utilizzata ( $\text{m s}^{-1}$ );
- US: potenza volumica di ultrasuoni applicata al processo ( $\text{W m}^{-3}$ );
- Vitamina: percentuale di degradazione Vitamina C (-);
- Fenolici: percentuale di degradazione dei composti fenolici (-);
- FRAP: percentuale di degradazione capacità antiossidante totale (-);
- Tempi: Tempo di essiccamento (h);
- Diffusività: coefficiente di diffusività effettiva del vapore acqueo all'interno dei pori del prodotto ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ );
- Alfa: coefficiente di scambio di materia medio all'interfaccia prodotto/aria ( $\text{m}^1\text{s}^{-1}$ );
- Impedenza: resistenza del prodotto solido alla propagazione delle onde sonore ( $\text{Pa s m}^{-1}$ );
- Durezza: resistenza del prodotto solido alla deformazione (N);
- Porosità: rapporto tra il volume dei pori presenti nel campione ed il suo volume totale (-).

Le variabili *Dimensione*, *Temperatura*, *Velocità*, *Impedenza*, *Durezza*, *Porosità* e *US* sono caratteri quantitativi discreti; gli altri caratteri sono quantitativi continui. I valori di *Impedenza*, *Durezza* e *Porosità* relativi ai prodotti studiati, sono tratti da letteratura, Ozuna et al. (2014).

Lo scopo di questa analisi è cercare di estrarre dai risultati ottenuti una serie di informazioni quali:

- Individuare l'esistenza di connessioni tra le variabili in gioco;
- Individuare quali parametri in esame influenzano in maniera significativa il processo e quali invece hanno un effetto secondario;
- Individuare in che modo agiscono le variabili analizzate a seconda del differente campione analizzato.

### 2.5.1 Descrizione del metodo

I dati di partenza sono rappresentati mediante una matrice ( $X$ ): le righe della matrice, corrispondono alle osservazioni rilevate per le singole variabili analizzate, le colonne al numero di variabili in gioco. L'obiettivo consiste nell'ottenere una nuova matrice ( $Y$ ) costituita da altrettante variabili diverse dalle prime, ottenute dalla combinazione lineare delle variabili di partenza. Tale trasformazione è resa possibile moltiplicando i dati di partenza con una matrice di coefficienti detti *loadings* ( $P$ ).

$$Y = P \cdot X \quad (2.24)$$

$P$  permette di ottenere una matrice  $Y$  di covarianza diagonale, in cui sono rappresentati i dati di partenza in funzione delle nuove variabili, ovvero le componenti principali. Data la matrice di partenza  $X$ , si calcola la matrice di correlazione dalla quale è possibile ottenere tanti

autovalori quante sono le variabili di partenza. Per ciascun autovalore corrisponde un autovettore e l'insieme degli autovettori costituisce la matrice dei coefficienti  $P$ . L'autovalore con il maggiore valore corrisponderà alla varianza della prima componente principale.

Può accadere che i dati d'origine siano caratterizzati da unità di misura non paragonabili tra loro, in questo caso prima di procedere con la trasformazione lineare occorre normalizzare le variabili di partenza. Quindi note la media e la deviazione standard dei dati relativi alle singole variabili, si procede ad una normalizzazione in modo da ottenere variabili la cui media e varianza risulterà nulla.

Per determinare il numero di componenti principali sufficienti a riprodurre con una buona approssimazione i dati di partenza esistono tre criteri:

- Considerare solo le componenti che rappresentano l'80-90% della variabilità complessiva;
- Considerare solo componenti che presentano un autovalore maggiore o uguale ad uno;
- Analizzare il grafico degli autovalori o *Scree Plot*. Lo *Scree Plot* si raffigura ponendo sull'asse delle ascisse i numeri d'ordine relativi agli autovalori e in ordinata gli autovalori ad essi corrispondenti. All'interno del grafico si sceglie il numero di componenti corrispondente al punto di "gomito" della spezzata.

Individuato il numero di componenti principali, si procede alla raffigurazione dei grafici di *loading plot* e *score plot*. I dati relativi alle componenti principali sono riportati nello *score plot*. Mediante quest'ultimo grafico è possibile verificare quali dati sono simili tra loro, quindi influenzati dalle stesse variabili. Nel *loading plot* le variabili di partenza sono riportate nel nuovo sistema nel quale le componenti principali sono gli assi. Analizzando questo tipo di grafico è possibile individuare se le variabili forniscono lo stesso tipo di informazione, quindi se due variabili sono simili, oppure se distanti, forniscono informazioni diverse e quindi non sono simili. L'analisi delle componenti principali e i grafici di *score plot* sono stati ottenuti in ambiente Matlab.

## Capitolo III

### Risultati

#### 3.1 Prove sperimentali

##### 3.1.1 Tempo di essiccamento

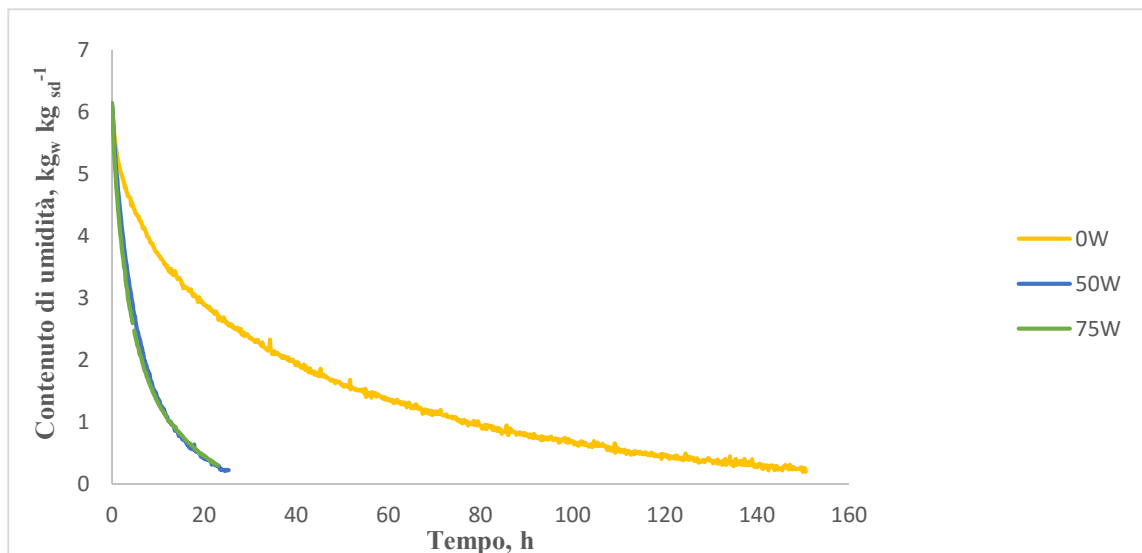
Le prove di liofilizzazione sono state eseguite mantenendo fisso il valore di temperatura a  $-10^{\circ}\text{C}$  e di velocità dell'aria a  $2\text{ m s}^{-1}$  e variando la potenza ultrasonica applicata, considerando i valori  $0$ ,  $20.5\text{ kW m}^{-3}$  e  $30.9\text{ kW m}^{-3}$  (rispettivamente  $0$ ,  $50\text{ W}$  e  $75\text{ W}$ ). La scelta di condurre le prove di liofilizzazione studiando solo l'effetto degli ultrasuoni sul prodotto è legata al fatto che l'effetto della temperatura dell'aria sul processo è ben noto: all'aumentare della temperatura aumenta la velocità di essiccamento, mentre l'effetto della velocità dell'aria, se mantenuta al di sotto di un certo valore limite ( $3\text{ m s}^{-1}$ ), è trascurabile sia in assenza che in presenza di ultrasuoni. Questi aspetti sono stati documentati in precedenti studi su differenti prodotti vegetali quali mela (Santacatalina et al., 2014) e melanzana (Colucci, 2016). Si è cercato inoltre di comprendere in che modo la porosità del prodotto influenza le prove di liofilizzazione atmosferica in assenza ed in presenza di potenza ultrasonica, confrontando i risultati ottenuti nel presente studio con la carota, con i risultati di un precedente studio con la melanzana (caratterizzata da una struttura e porosità differente).

Di seguito, nella tabella 3.1 si illustrano i tempi di essiccamento sperimentali ottenuti per le prove con i cubi di lato  $8.8\text{ mm}$  e  $17.6\text{ mm}$ . Per ogni condizione operativa sono state effettuate più prove, le quali mostrano un tempo di essiccamento differente. La deviazione standard relativa per il set di prove alle medesime condizioni (dimensione del cubo e potenza ultrasonica) varia da  $1.14\%$  sino a  $50\%$ . Tale aspetto può essere correlato sia con la differenza del carico di massa tra i test, che solitamente oscilla intorno ai  $30\text{ g}$ , ed alla eterogeneità del campione testato. Per i cubi di lato  $8.8\text{ mm}$  è stato possibile effettuare tre prove per ogni set di condizioni operative, eccetto per le prove con  $75\text{ W}$  di potenza le quali sono state testate solo due volte. Per i cubi di lato  $17.6\text{ mm}$ , invece, essendo prove molto lunghe è stato possibile ripetere il test tre volte per le prove con potenza ultrasonica pari a  $50\text{ W}$ , due volte senza applicazione di ultrasuoni, mentre è stata testata per una sola prova la condizione di potenza ultrasonica a  $75\text{ W}$ .

**Tabella 3.1:** Tempo di essiccamento sperimentale e deviazione standard relativa.

Dimensione, mm	Potenza US, W	Identificativo prova	Tempo, h	$\sigma^*$
8,8	0	1	74,17	33,23%
8,8	0	2	122,06	
8,8	0	3	150	
8,8	50	1	19,71	13,43%
8,8	50	2	25,211	
8,8	50	3	20,674	
8,8	75	1	22,86	1,14%
8,8	75	2	23,23	
17,6	0	1	145,47	49,74%
17,6	0	2	303,33	
17,6	50	1	58,58	19,42%
17,6	50	2	83,47	
17,6	50	3	63,027	
17,6	75	1	49,03	/

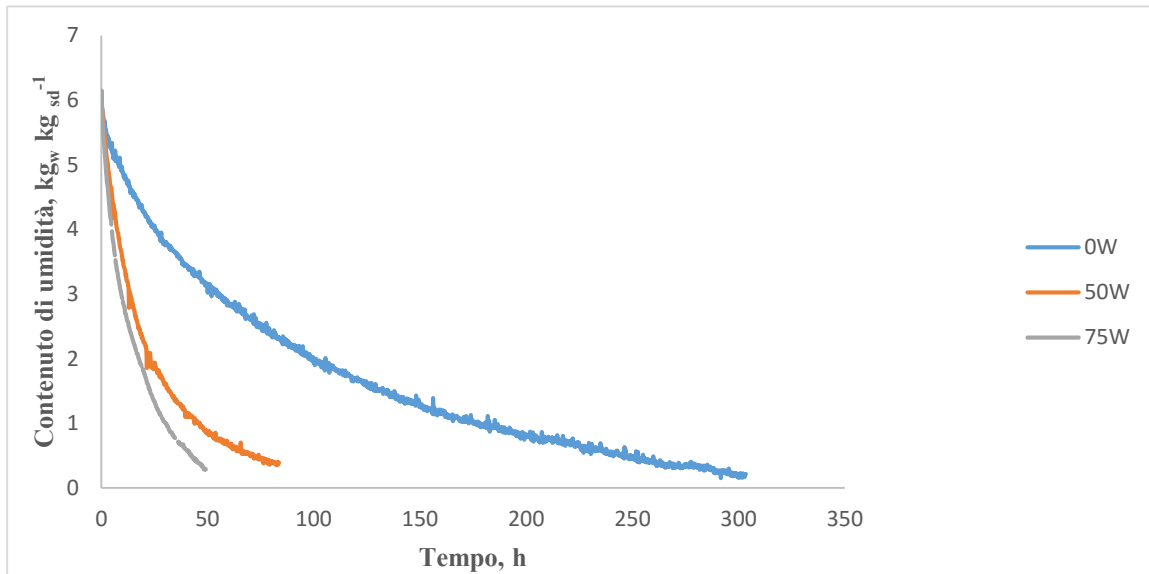
Analizzando i dati si può evidenziare che il tempo di essiccamento aumenta con l'aumentare della dimensione del cubo. Si osserva inoltre che a parità della dimensione del cubo, in presenza di ultrasuoni si ha una diminuzione del tempo di essiccamento, tanto maggiore quanto maggiore è la potenza applicata.



**Figura 3.1:** Velocità di essiccamento per i cubi piccoli a differenti livelli di potenza acustica applicata.

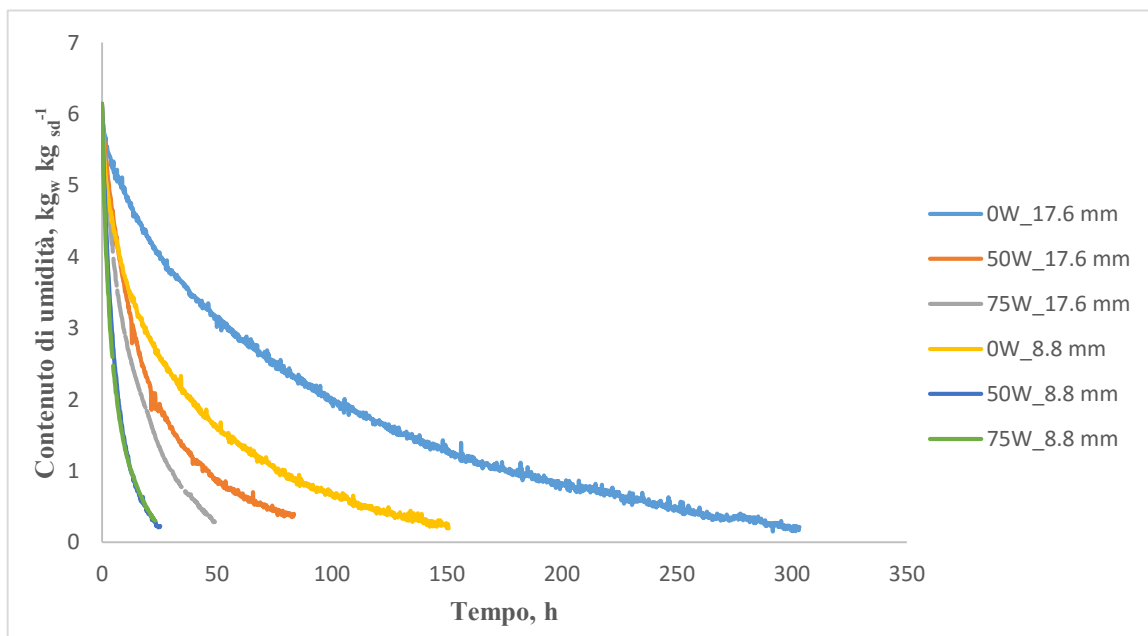


Per i cubi piccoli (8.8 mm), all'aumentare della potenza acustica da 50 W a 75W il tempo di essiccamento rimane costante. La riduzione del tempo di essiccamento in entrambi i casi è pari all' 80%. (Figura 3.1).



**Figura 3.2:** Velocità di essiccamento per i cubi grandi differenti livelli di potenza acustica applicata.

Contrariamente, nei cubi più grandi (17.6 mm) all'aumentare della potenza ultrasonica applicata si ha una riduzione del tempo di essiccamento del 70% lavorando a 50 W e dell'80% con 75W. (Figura 3.2). La figura 3.3 illustra complessivamente i risultati ottenuti.



**Figura 3.3:** Velocità di essiccamento per i cubi piccoli (8.8 mm) e grandi (17.6 mm) a differenti livelli di potenza acustica applicata.

### 3.1.2 Proprietà nutrizionali

Per capire in che modo la potenza ultrasonica incide sulle proprietà nutrizionali del prodotto secco, è stato necessario calcolare la quantità di acido L-ascorbico, dei composti fenolici e la capacità antiossidante totale del prodotto fresco e del prodotto finale liofilizzato. In questo modo è stato possibile calcolare la percentuale di degradazione, espressa come la differenza tra il quantitativo di proprietà nel prodotto fresco e il quantitativo nel prodotto essiccato rispetto alla quantità nel prodotto fresco.

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

- Vitamina C: 0,89 mg<sub>AA</sub> 100g<sub>sd</sub><sup>-1</sup>;
- Composti Fenolici: 1,44 mg<sub>AG</sub> 100g<sub>sd</sub><sup>-1</sup>;
- FRAP: 10,65 mg<sub>Trolox</sub> 100g<sub>sd</sub><sup>-1</sup>.

Nelle tabelle 3.5, 3.6, 3.7 sono riportati, per ogni prova effettuata, rispettivamente i valori ottenuti di vitamina C, fenoli e capacità antiossidante totale in valore assoluto e la percentuale di degradazione.

**Tabella 3.2:** Quantità di vitamina C espressa in milligrammi di acido ascorbico per cento grammi di prodotto secco e percentuale di degradazione.

Dimensione, mm	Potenza US, W	Identificativo prova	Vitamina C	Degradazione %
8,8	0	1	0,470	44,468
8,8	0	2	0,495	44,467
8,8	0	3	0,496	44,526
8,8	50	1	0,580	35,173
8,8	50	2	0,598	33,161
8,8	50	3	0,521	41,768
8,8	75	1	0,493	44,897
8,8	75	2	0,353	60,495
17,6	0	1	0,211	76,440
17,6	0	2	0,224	74,957
17,6	50	1	0,288	67,838
17,6	50	2	0,355	60,346
17,6	50	3	0,399	55,358
17,6	75	1	0,326	63,563

**Tabella 3.3:** Quantità di composti fenoli espressa in milligrammi di acido gallico per cento grammi di prodotto secco e percentuale di degradazione.

Dimensione, mm	Potenza US, W	Identificativo prova	Fenoli	Degradazione %
8,8	0	1	0.456	68.460
8,8	0	2	0.436	69.823
8,8	0	3	0.463	68.009
8,8	50	1	0.346	76.072
8,8	50	2	0.353	75.560
8,8	50	3	0.300	79.252
8,8	75	1	0.189	86.949
8,8	75	2	0.059	95.920
17,6	0	1	0.053	96.358
17,6	0	2	0.123	91.503
17,6	50	1	0.115	92.017
17,6	50	2	0.050	96.534
17,6	50	3	0.087	93.977
17,6	75	1	0.093	93.551

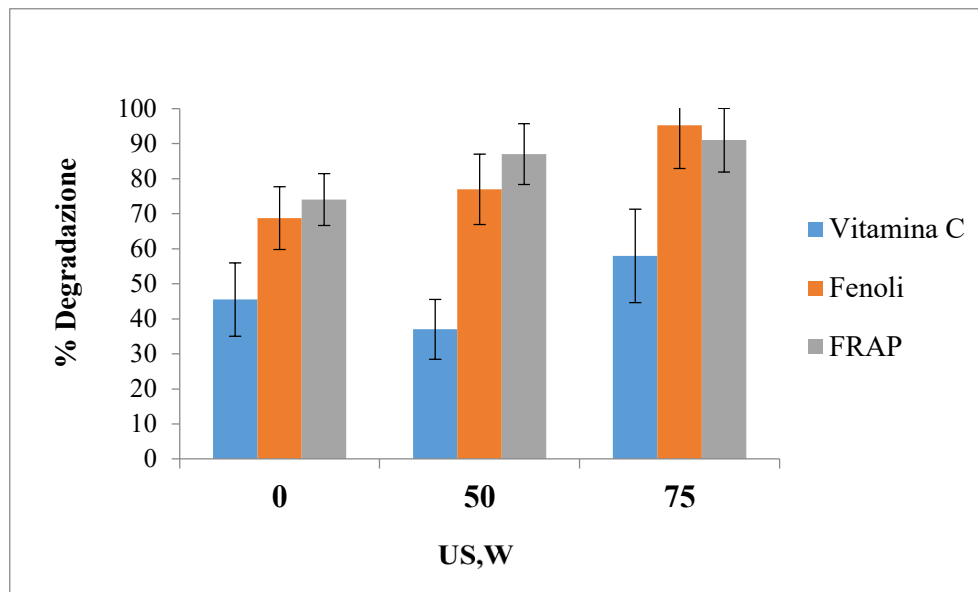
**Tabella 3.4:** Quantità di potere antiossidante totale espressa in milligrammi di Trolox per cento grammi di prodotto secco e percentuale di degradazione.

Dimensione, mm	Potenza US, W	Identificativo prova	FRAP	Degradazione %
8,8	0	1	1,615	84,840
8,8	0	2	1,146	89,243
8,8	0	3	1,744	83,635
8,8	50	1	1,288	87,908
8,8	50	2	1,526	85,674
8,8	50	3	1,111	89,576
8,8	75	1	0,606	94,316
8,8	75	2	1,004	90,577
17,6	0	1	1,701	84,035
17,6	0	2	1,114	89,542
17,6	50	1	0,269	97,473
17,6	50	2	0,948	91,099
17,6	50	3	0,718	93,263
17,6	75	1	1,156	89,146

Si nota che in tutte le prove effettuate le proprietà nutrizionali analizzate sono influenzate dal processo di liofilizzazione atmosferica. Le percentuali di degradazione infatti sono tutte maggiori del 50%. I risultati ottenuti, inoltre, sono fortemente influenzati dalla struttura del prodotto. La carota è infatti costituita da due tipi di tessuti: floema e xilema; questi sono composti a loro volta da cellule differenti, pertanto la quantità di proprietà nutrizionali

investigate potrebbe cambiare a seconda della porzione di carota prelevata e sottoposta a liofilizzazione. E' opportuno specificare che la durata delle prove influisce notevolmente sulle proprietà nutrizionali. Un maggiore tempo di essiccamento corrisponde ad una maggiore esposizione all'ossigeno reattivo dell'aria e quindi ad un possibile deterioramento delle qualità nutrizionali del prodotto finale.

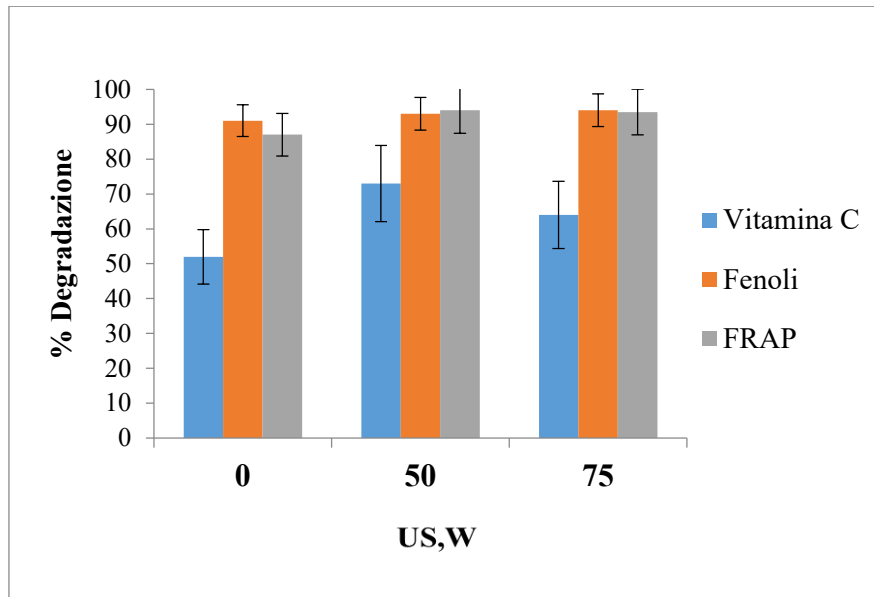
Si analizza più nel dettaglio quanto accade nei campioni di differente geometria. La figura 3.4 presenta la percentuale di degradazione di vitamina C, fenoli e attività antiossidante totale misurata per i campioni di lato 8.8 mm.



**Figura 3.4:** Percentuale di degradazione delle proprietà nutrizionali analizzate per i campioni di dimensione 8.8 mm.

E' evidente che all'aumentare della potenza ultrasonica aumenta la percentuale di degradazione di tutte e tre le proprietà. Ciò è particolarmente visibile nel set di prove in cui è stata applicata una potenza ultrasonica rispettivamente di 50W e 75W. Nonostante in queste prove è stato ottenuto un tempo di essiccamento uguale (quindi uguale tempo di esposizione all'ossigeno dell'aria), le percentuali di degradazione a 75 W risultano maggiori.

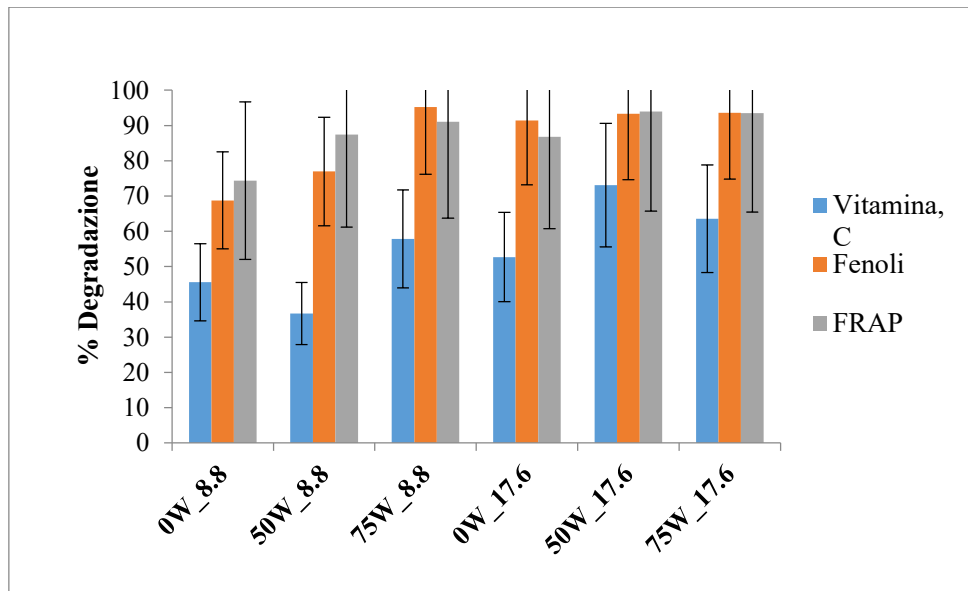
Si può inoltre osservare che esaminando le prove condotte senza applicazione di ultrasuoni e le prove con applicazione di ultrasuoni pari a 50W queste presentano percentuali di degradazione molto simili. Tuttavia ci si aspetterebbe una percentuale di degradazione minore in presenza di ultrasuoni, in quanto il tempo di essiccamento è ridotto dell'80%. La figura 3.5 presenta la percentuale di degradazione di vitamina C, fenoli e attività antiossidante totale misurata per i campioni cubici di lato 17.6 mm.



**Figura 3.5:** Percentuale di degradazione delle proprietà nutrizionali analizzate per i campioni di dimensione 17.6 mm

Per quanto concerne le prove effettuate sul cubo grande (17.6 mm) si può notare che al variare della potenza ultrasonica la percentuale di degradazione delle singole proprietà rimane all'incirca costante. Anche in questo caso ci si aspetterebbe una percentuale di degradazione minore nei casi in cui è stata applicata una potenza ultrasonica.

Nella figura 3.6 la presenta la totalità delle prove eseguite.



**Figura 3.6:** Percentuale di degradazione delle proprietà nutrizionali analizzate per i campioni di entrambe le dimensioni 8.8 mm e 17.6 mm.

Si evince che la percentuale di degradazione per le tre proprietà nei cubi grandi (17.6 mm) è maggiore rispetto alla percentuale osservata nei cubi piccoli (8.8 mm). Ciò dimostra che la dimensione del campione influisce in maniera negativa sulle proprietà nutrizionali. Il fatto che i cubi più grandi mostrino una percentuale di degradazione maggiore deriva anche dal contatto che questi hanno con l'ossigeno dell'aria. Il contatto diretto con l'ossigeno è infatti proporzionale alla superficie del campione.

Sulla base dei risultati osservati nei test eseguiti si può ipotizzare che la potenza acustica applicata, in parte assorbita dal prodotto, provoca in questo ultimo un innalzamento di temperatura interna che ha come conseguenza un deterioramento delle proprietà nutrizionali. Nei cubi grandi (17.6 mm) si può pensare che il deterioramento delle proprietà sia dovuto ad un effetto combinato della temperatura e della dimensione. L'aumento della temperatura potrebbe pertanto indurre la fusione del ghiaccio all'interno del prodotto e, di conseguenza, la degradazione delle proprietà nutrizionali.

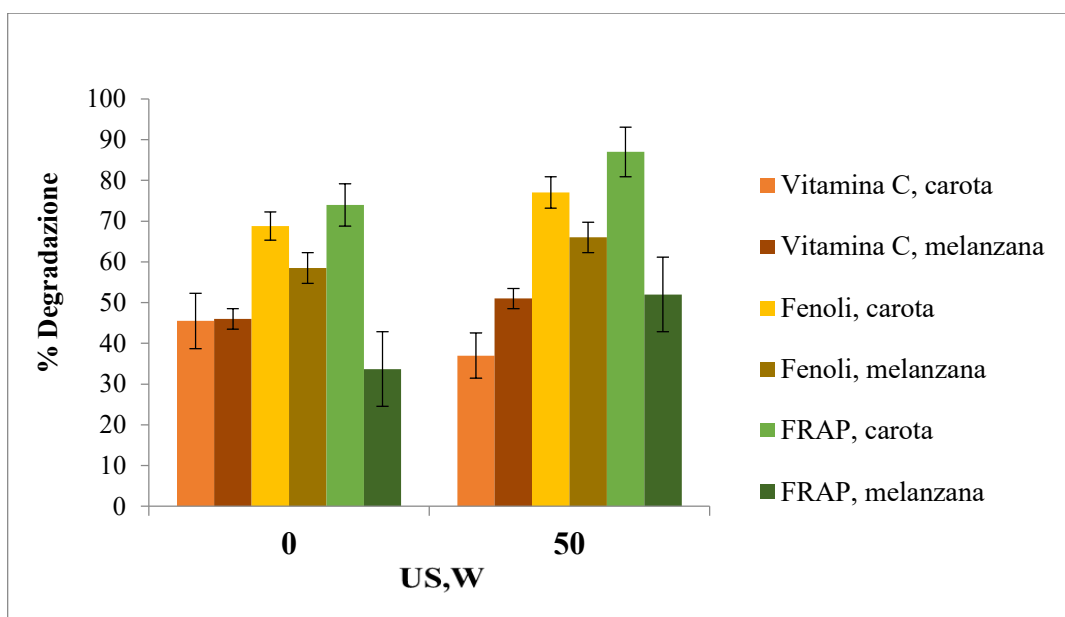
I risultati ottenuti sono stati verificati mediante l'analisi della varianza, ANOVA. Con l'utilizzo del software Statgraphics™ è stato possibile individuare l'effetto singolo e congiunto della potenza ultrasonica applicata e della dimensione del campione sulle proprietà nutrizionali investigate. Dalla seguente analisi è emerso che entrambi i parametri, dimensione e potenza ultrasonica, hanno un effetto significativo su tutte le tre proprietà nutrizionali. All'aumentare della potenza ultrasonica e della dimensione del campione si ha un deterioramento delle proprietà nutrizionali. Si nota, inoltre, una correlazione tra i due parametri, ovvero l'effetto congiunto di questi due fattori determina un aumento della percentuale di degradazione di tutte le proprietà nutrizionali esaminate.

Le percentuali di degradazione rilevate per la carota sono state confrontate con le percentuali di degradazione ottenute per un altro vegetale, la melanzana. I dati relativi a tale prodotto sono tratti dal lavoro di Tesi di Colucci (2016). Si riportano di seguito le tabelle relative alle percentuali medie di degradazione, delle proprietà nutrizionali analizzate, delle prove condotte con una potenza di 0 e 50 W per un campione di carota e melanzana di dimensione 8.8 mm.

**Tabella 3.5:** Percentuali di degradazione delle proprietà nutrizionali analizzate per i campioni di carota e melanzana di dimensione 8.8 mm.

Prodotto	Dimensione, mm	Potenza US, W	Vitaminana C, %	Composti Fenolici, %	FRAP, %
Carota	8,8	0	45,5	68,8	74
Carota	8,8	50	37	77	87
Melanzana	8,8	0	46	58,5	33,7
Melanzana	8,8	50	51	66	52

Si osserva che le percentuali di degradazione relative alla vitamina C e ai composti fenolici si presentano abbastanza simili per entrambi i prodotti. Al contrario le percentuali di degradazioni del FRAP risultano più alte per il campione di carota, sia nel caso in cui non è applicata potenza ultrasonica sia nel caso in cui la prova è stata effettuata con una potenza ultrasonica pari a 50 W. Queste osservazioni sono maggiormente visibili nel seguente grafico, figura 3.7.



**Figura 3.7:** Percentuale di degradazione delle proprietà nutrizionali analizzate per i campioni di carota e melanzana di dimensione 8.8 mm.

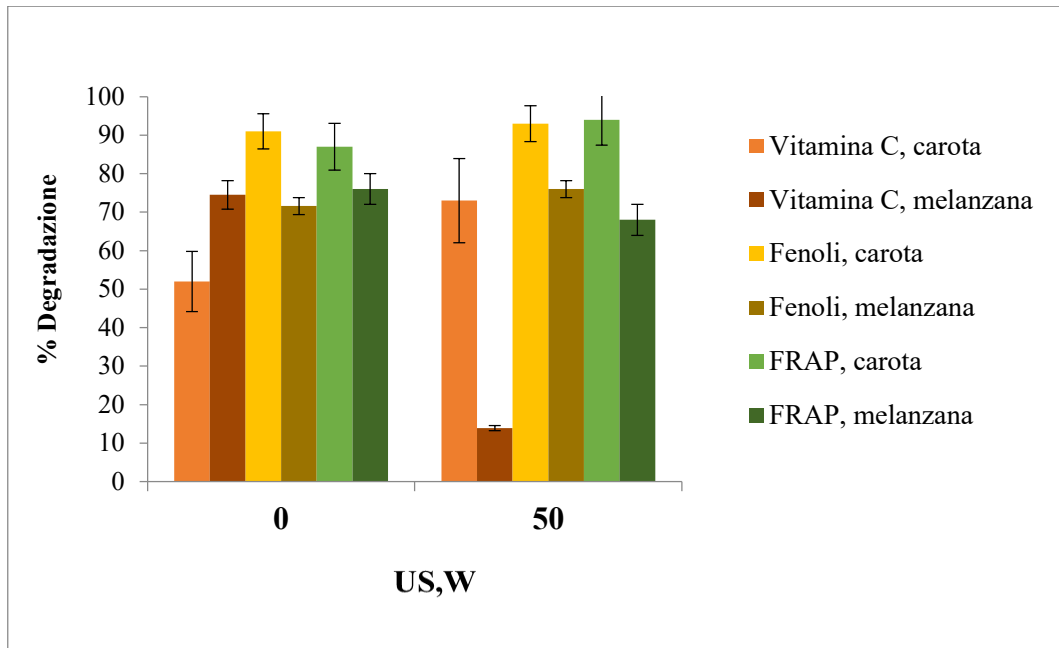
La percentuale di degradazione della capacità antiossidante totale, FRAP, si discosta molto per i due campioni. Ciò può essere dovuto alle differenti caratteristiche di composizione chimica, e fisica, porosità, durezza e capacità di assorbire la potenza ultrasonica, ma principalmente può essere determinato dal diverso tempo di contatto con l'aria, maggiore nel caso delle carote.

Si riportano di seguito le tabelle relative alle percentuali medie di degradazione, delle proprietà nutrizionali analizzate, delle prove condotte con una potenza di 0 e 50 W per un campione di carota e melanzana di dimensione 17,6 mm.

**Tabella 3.6:** Percentuali di degradazione delle proprietà nutrizionali analizzate per i campioni di carota e melanzana di dimensione 17,6 mm.

Prodotto	Dimensione, mm	Potenza US, W	Vitamina C, %	Composti Fenolici, %	FRAP, %
Carota	17,6	0	52	91	87
Carota	17,6	50	73	93	94
Melanzana	17,6	0	74,5	71,6	76
Melanzana	17,6	50	13,9	76	68

Notiamo che nel caso di percentuali di degradazione per i cubi di dimensioni maggiore, si evince una differenza sostanziale per la percentuale relativa alla vitamina C, nel caso di processo condotto in presenza di ultrasuoni. Un campione di carota risente maggiormente dell'azione degli ultrasuoni, raggiungendo una percentuale di degradazione pari al 73 % a differenza del 14% relativo al campione di melanzana. Si riporta l'andamento delle percentuali di degradazione delle proprietà nutrizioni per entrambi i prodotti.



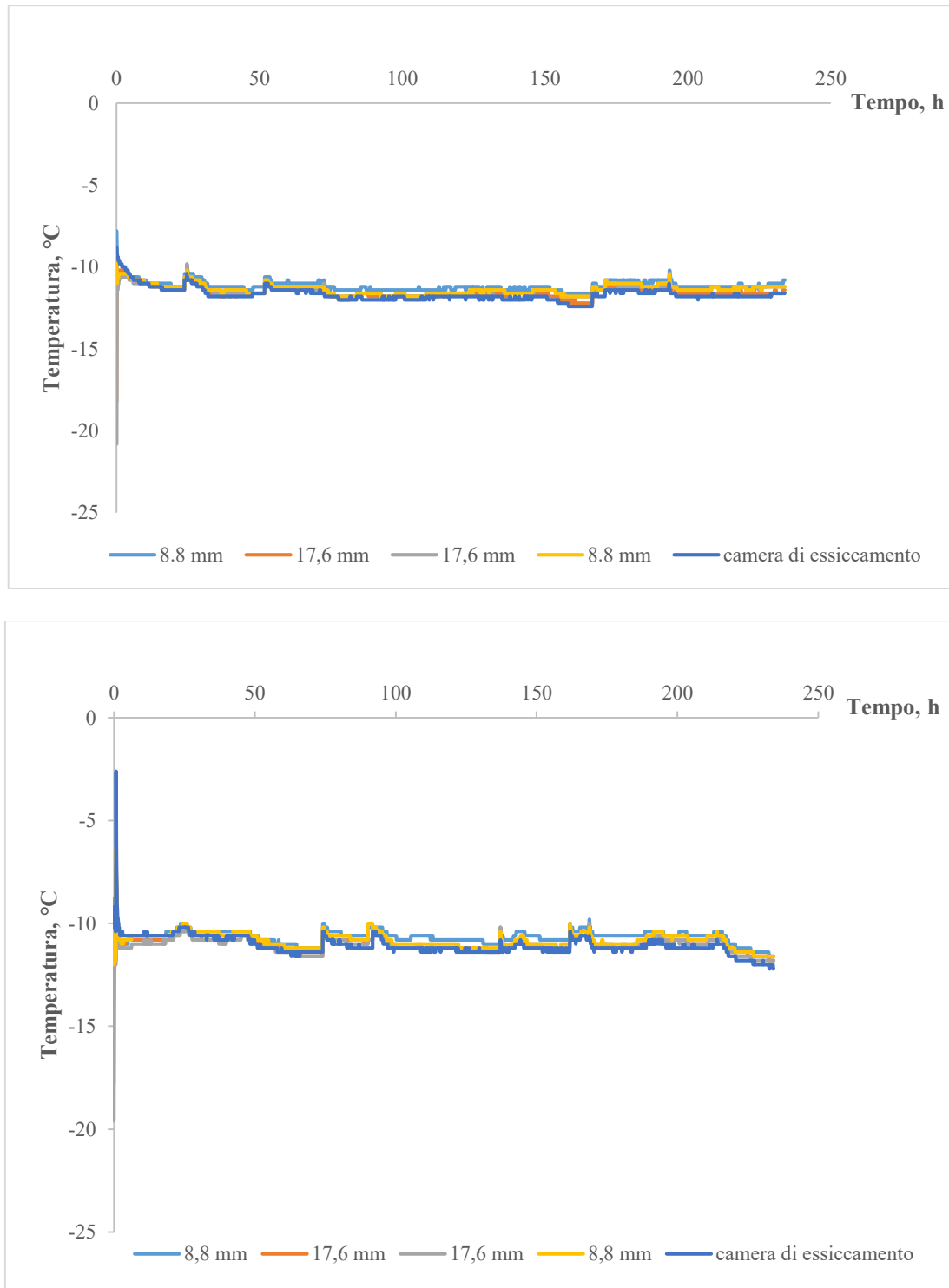
**Figura 3.8:** Percentuale di degradazione delle proprietà nutrizionali analizzate per i campioni di carota e melanzana di dimensione 17,6 mm.

### 3.1.3 Misure di temperatura

Per verificare quanto ipotizzato è stato effettuato un nuovo set di prove per capire in che modo gli ultrasuoni influenzano il processo, monitorando anche la temperatura all'interno di entrambe le tipologie di cubi.

I cubi piccoli (8.8 mm) e grandi (17.6 mm) sono stati essiccati contemporaneamente, la temperatura all'interno è stata monitorata con delle termocoppie di tipo K ed è stata registrata ogni 2 secondi da un datalogger. Le misure di temperatura sono state rilevate inizialmente per le prove condotte in assenza di ultrasuoni e successivamente per le prove con potenza ultrasonica di 50 W e 75W. Si riportano di seguito i risultati ottenuti.

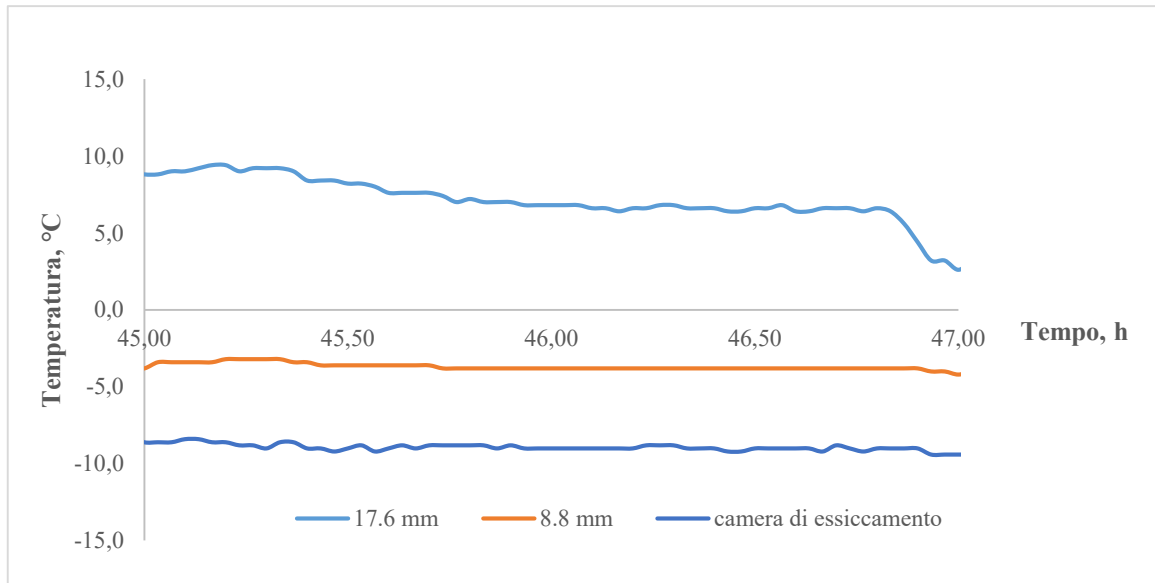




**Figura 3.9:** Temperatura misurata all'interno dei campioni di differente dimensione durante il processo di liofilizzazione atmosferica, senza applicazione di ultrasuoni.

La figura 3.9 illustra le due differenti prove di misura di temperatura in assenza di ultrasuoni. Si nota che in assenza di potenza ultrasonica la temperatura all'interno del cubo di lato pari a 8.8 mm e nel cubo di lato pari a 17.6 mm è uguale alla temperatura rilevata all'interno della camera di essiccamento. In questo caso non si verificano innalzamenti di temperatura.

Si riportano di seguito i risultati ottenuti per le prove con applicazione di ultrasuoni pari a 50W.



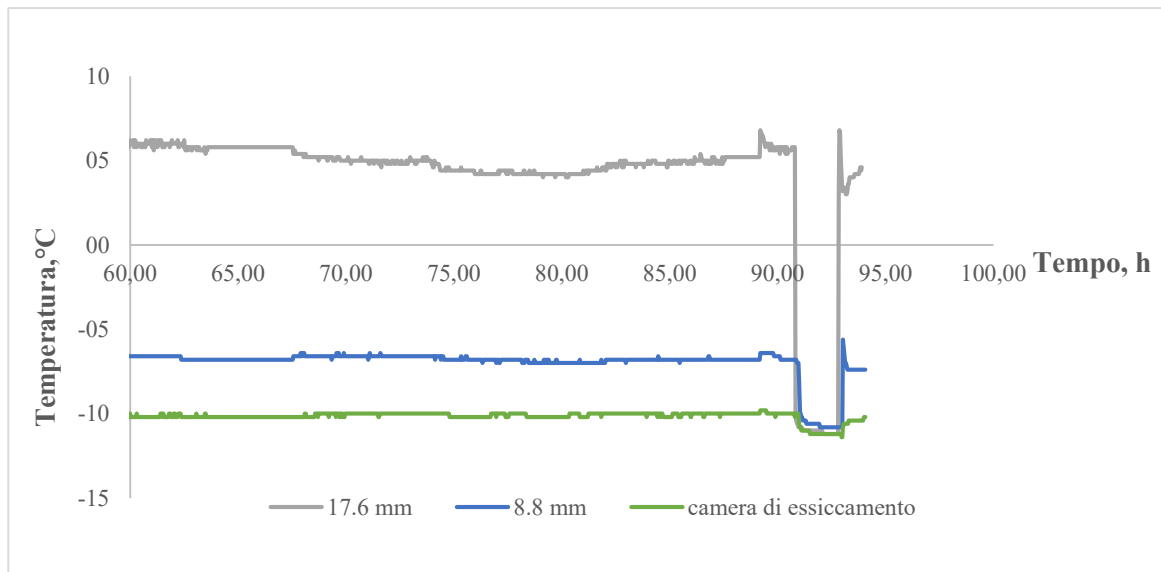
**Figura 3.10:** Temperatura misurata all'interno dei campioni di differente dimensione durante il processo di liofilizzazione atmosferica, con applicazione di ultrasuoni di 50 W.

La figura 3.10 riporta gli andamenti di temperatura nei cubi piccoli (8.8 mm) e nei cubi grandi (17.6) nell'intervallo di tempo che va da 45 h a 47 h, nel quale la potenza ultrasonica applicata è costante. Si può notare che rispetto alla temperatura rilevata dalla termocoppia lasciata libera nella camera di essiccamento si ha un innalzamento della temperatura di circa 5 °C nel cubo più piccolo e di circa 20 °C nel cubo più grande. Tale effetto testimonia un assorbimento della potenza ultrasonica nel prodotto che provoca un innalzamento della temperatura. L'aumento della temperatura nei campioni è indice della quantità di energia acustica assorbita che è direttamente proporzionale al volume del prodotto; si osserva infatti un andamento di temperatura più elevato nel cubo di lato 17.6 mm.

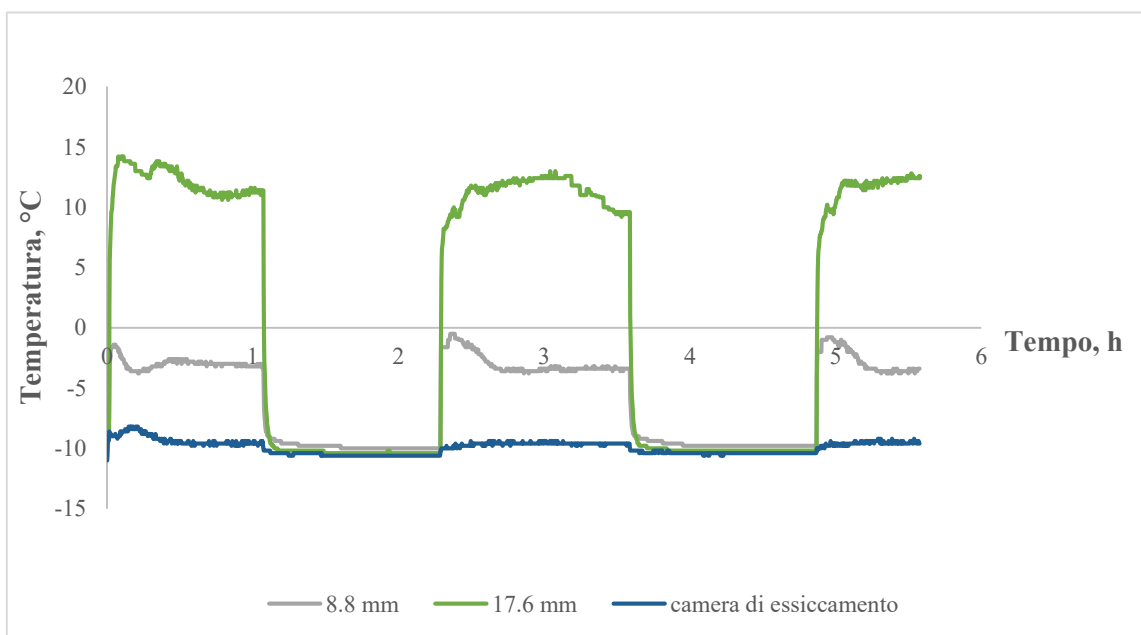
Si può notare inoltre che la temperatura nei cubi piccoli è inferiore alla temperatura di congelamento dell'acqua, pertanto il campione rimane congelato nel corso della prova. Contrariamente, nei cubi più grandi la temperatura raggiunge un valore superiore alla temperatura di congelamento dell'acqua, provocando la fusione del ghiaccio nel corso del processo. La rimozione dell'acqua avviene quindi per evaporazione e non per sublimazione. Tale effetto potrebbe spiegare perché la percentuale di degradazione delle proprietà nutrizionali, quali vitamina C, fenoli e capacità antiossidante, è maggiore nei cubi di dimensione 17.6 mm (la presenza di acqua libera causa la degradazione di queste proprietà).

Come è noto nel processo di liofilizzazione atmosferica la temperatura all'interno del campione è il risultato dello scambio di calore che avviene tra il calore fornito dall'aria di essiccamento e il calore rimosso con il processo di sublimazione. Per appurare se la temperatura del campione nei processi assistiti da ultrasuoni è dipendente da tali fenomeni sono state effettuate nuove prove. Al termine del processo di liofilizzazione, quando i campioni

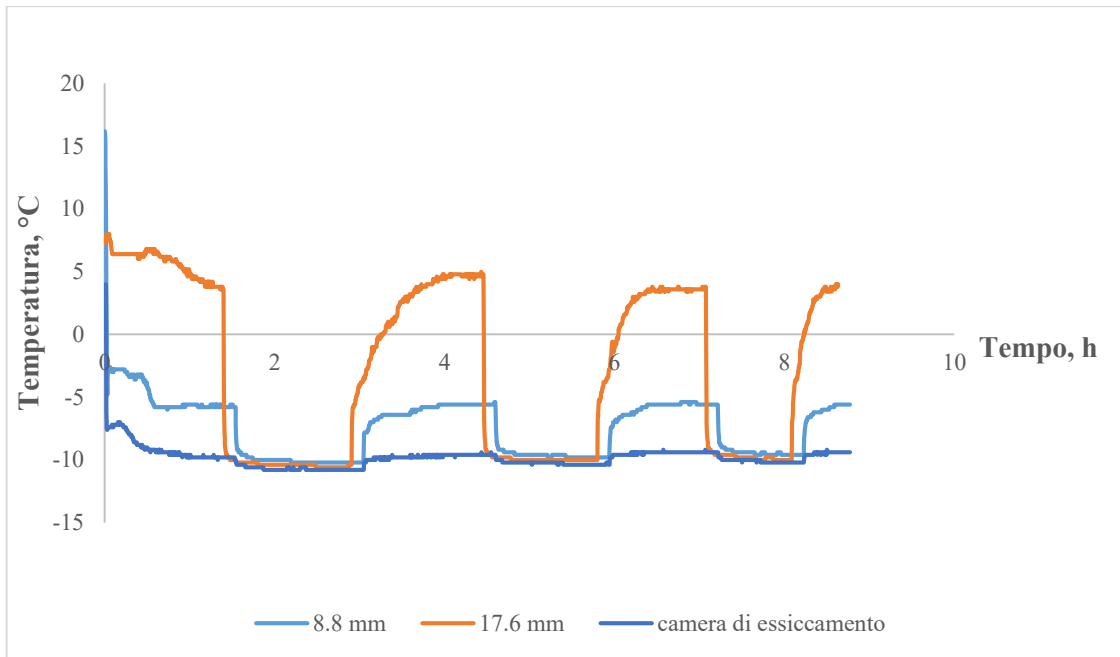
sono completamente secchi, è stata monitorata la temperatura variando la potenza ultrasonica ad intervalli regolari di circa due ore, da un valore di potenza massimo (50 W) ad un valore di potenza nulla (prove “on-off”). I risultati di queste prove sono riportati di seguito.



**Figura 3.11:** Temperatura misurata all’interno dei campioni di differente dimensione al termine del processo di liofilizzazione atmosferica, con applicazione di ultrasuoni di 50 W.



**Figura 3.12:** Temperatura misurata all’interno dei campioni di differente dimensione, applicazione di potenza ultrasonica di 50W di tipo on-off.



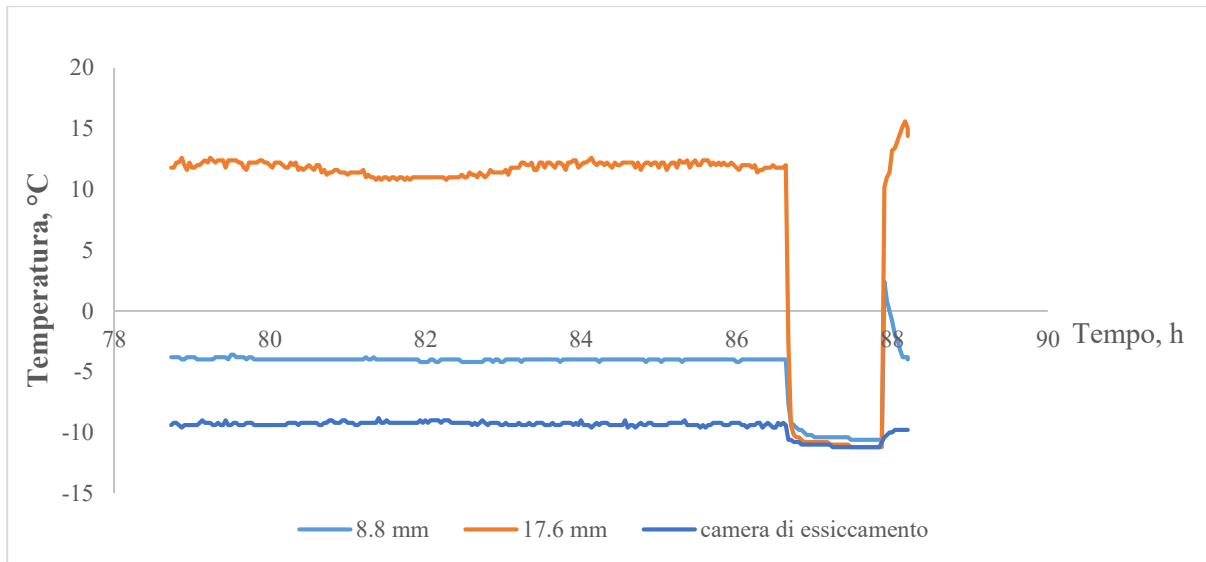
**Figura 3.13:** Temperatura misurata all'interno dei campioni di differente dimensione, applicazione di potenza ultrasonica di 50W di tipo on-off.

Le prove sono state eseguite su campioni secchi e gli ultrasuoni sono stati disattivati per un certo tempo e successivamente riattivati. Come mostrano le figure 3.11 e 3.12 durante l'applicazione di ultrasuoni le temperature dei campioni aumentano e si mantengono costanti fino al momento in cui l'applicazione di ultrasuoni è interrotta. A questo punto la temperatura dei campioni diminuisce drasticamente e raggiunge la temperatura della camera di essiccamento. Quando è nuovamente applicata una potenza ultrasonica, la temperatura rapidamente ritorna al valore di partenza rilevato durante l'applicazione di ultrasuoni.

Tale effetto si manifesta sia sui cubi piccoli (8.8 mm) che sui cubi grandi (17.6 mm), con un effetto minore per i cubi piccoli in relazione, come detto precedentemente, alla quantità di energia acustica assorbita dal volume del campione.

Nella figura 3.13 si nota un andamento anomalo. Nel momento in cui si ha applicazione di ultrasuoni, successivamente alla disattivazione degli stessi, la temperatura dei cubi di lato pari a 17.6 mm aumenta gradualmente e non in maniera repentina. Ciò induce a considerare che il campione stia scambiando calore con il sistema esterno, ma tale ipotesi non è più verificata nel momento in cui non si ha più applicazione di ultrasuoni e la temperatura ritorna in maniera improvvisa alla temperatura della camera di essiccamento.

Nella prova eseguita con potenza ultrasonica pari a 75 W si osserva un andamento di temperatura riportato in figura 3.14.



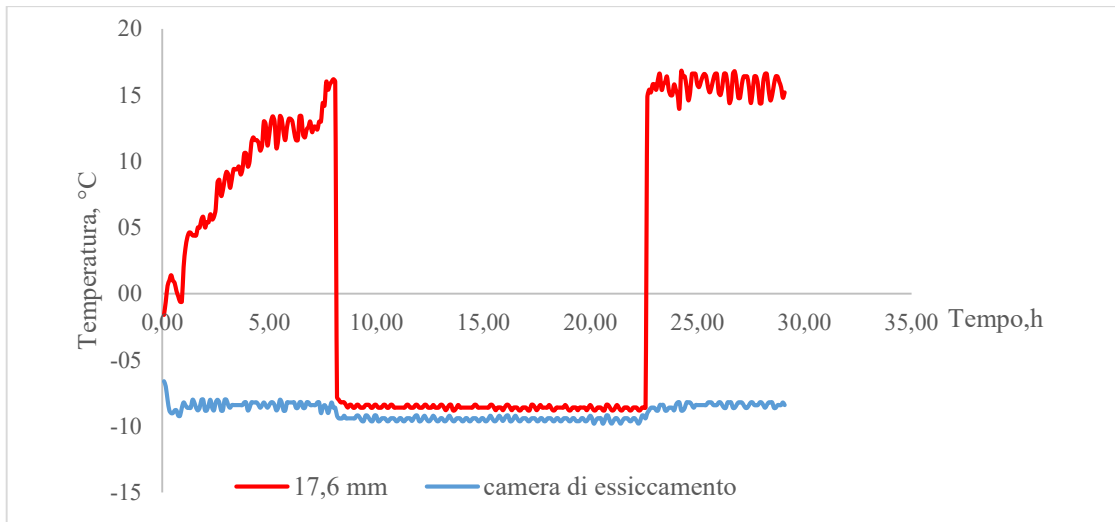
**Figura 3.14:** Temperatura misurata all'interno dei campioni di differente dimensione al termine del processo di liofilizzazione atmosferica, con applicazione di ultrasuoni di 75 W.

In questo caso si può notare che la temperatura raggiunta dai cubi grandi (17.6 mm) è leggermente superiore al valore massimo di temperatura raggiunto nelle prove con applicazione di 50 W. Questo può far pensare che maggiore è la potenza ultrasonica applicata e maggiore sarà l'energia assorbita dal campione.

Sulla base di tutte le prove effettuate si può affermare che l'aumento della temperatura può essere dovuto all'effetto di vibrazione causato dagli ultrasuoni, che ha come conseguenza un innalzamento localizzato della temperatura all'interno del prodotto in corrispondenza della posizione della termocoppia inserita. Tale effetto, infatti scompare nel momento in cui si disattivano gli ultrasuoni.

Tuttavia questo aspetto può aiutare a capire l'aumento della velocità di liofilizzazione quando il processo è assistito da potenza ultrasonica che aumenta la temperatura del campione. L'effetto combinato della temperatura e della potenza acustica assorbita facilita la rimozione di acqua velocizzando il processo.

È stato possibile confrontare le misure di temperatura rilevate per i campioni di carota con un altro prodotto vegetale: la melanzana. La Figura 3.15 illustra l'andamento della temperatura, per una prova di tipo on-off a 50W, in dei campioni cubici di melanzana di dimensione 17.6 mm.



**Figura 3.15:** Temperatura misurata all'interno dei campioni di melanzana al termine del processo di liofilizzazione atmosferica, con applicazione di ultrasuoni di 50 W.

Osservando le prove condotte alle medesime condizioni sui due differenti prodotti, si nota che applicando una potenza ultrasonica, in entrambi i casi la temperatura presenta un andamento analogo: aumenta assestandosi ad un valore massimo in presenza di ultrasuoni e raggiunge la temperatura della camera di essiccamento in assenza di ultrasuoni. È possibile inoltre osservare che i campioni di melanzana raggiungono un valore di temperatura maggiore rispetto ai campioni di carota. Si può quindi affermare che la melanzana assorbe una potenza ultrasonica maggiore che ha come conseguenza una temperatura più alta all'interno del prodotto.

## 3.2 Simulazione del processo e determinazione dei parametri cinetici

### 3.2.1 Parametri cinetici

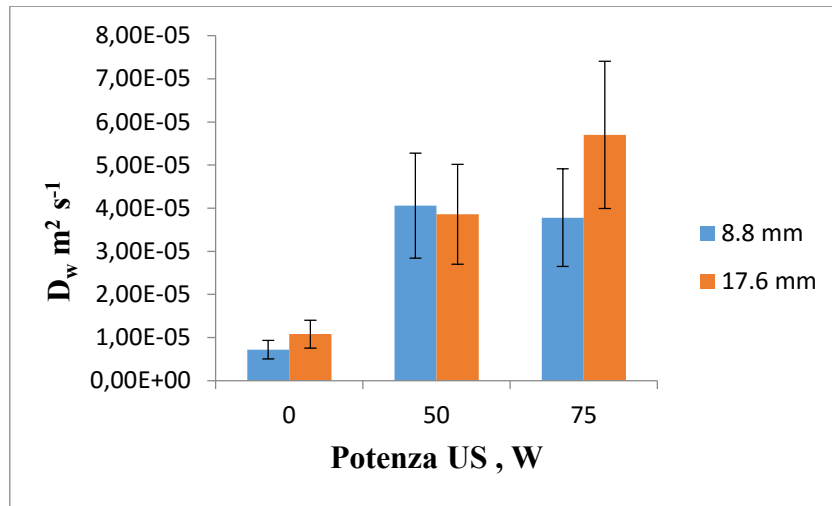
Mediante l'utilizzo di uno script Matlab è stato possibile simulare il processo di liofilizzazione, descritto dal modello URIF discusso nel capitolo 2.1.3. Dal confronto tra i dati sperimentali e il processo simulato si è ottenuto il valore del coefficiente di diffusività e del coefficiente di materia che meglio descrivono il processo nei campioni esaminati. La tabella 3.7 riporta i valori di diffusività ottenuti, e il tempo di essiccamento calcolato per le diverse condizioni testate.

**Tabella 3.7:** Coefficienti di diffusività e tempi di essiccamento simulati.

Dimensione, mm	Identificativo della prova	Potenza US, W	Tempo di essiccamento sperimentale, h	Tempo di essiccamento calcolato, h	$D_w$ , $m^2 s^{-1}$	$D_w^*$ , $m^2 s^{-1}$
8,8	1	0	74.2	76.6	$1.01 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-6}$
8,8	2	0	121	119.0	$6.0 \cdot 10^{-6}$	
8,8	3	0	145	130.0	$5.2 \cdot 10^{-6}$	
8,8	1	50	19.7	17.4	$4.9 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
8,8	2	50	25.2	23.8	$3.3 \cdot 10^{-5}$	
8,8	3	50	20.6	19.3	$4 \cdot 10^{-5}$	
8,8	1	75	22.8	20.3	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$
8,8	2	75	20.8	17.5	$4.3 \cdot 10^{-5}$	
17,6	1	0	145.5	146.0	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
17,6	2	0	303.3	295.8	$8.2 \cdot 10^{-6}$	
17,6	1	50	58.6	61.0	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$
17,6	2	50	83.4	80.9	$3.2 \cdot 10^{-5}$	
17,6	3	50	63.0	60.6	$4.7 \cdot 10^{-5}$	
17,6	1	1	49.0	48.8	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$

I coefficienti di diffusività per entrambe le tipologie dei campioni aumentano con l'aumentare della potenza ultrasonica, come è noto dalla letteratura. Per una potenza intermedia di 50 W si osserva il medesimo valore di diffusività per i cubi grandi (17.6 mm) e piccoli (8.8 mm). L'effetto degli ultrasuoni si manifesta maggiormente nei cubi di dimensione maggiore, aumentando la potenza a 75W la diffusività aumenta in modo lineare con la potenza ultrasonica applicata. Nei cubi di dimensione più piccola l'aumento della potenza ultrasonica a 75W non comporta nessun aumento significativo del valore di diffusività che si mantiene costante al valore ottenuto applicando una potenza ultrasonica di 50 W.

La figura 3.16 riporta l'andamento del coefficiente di diffusività per i cubi testati al variare della potenza ultrasonica applicata.



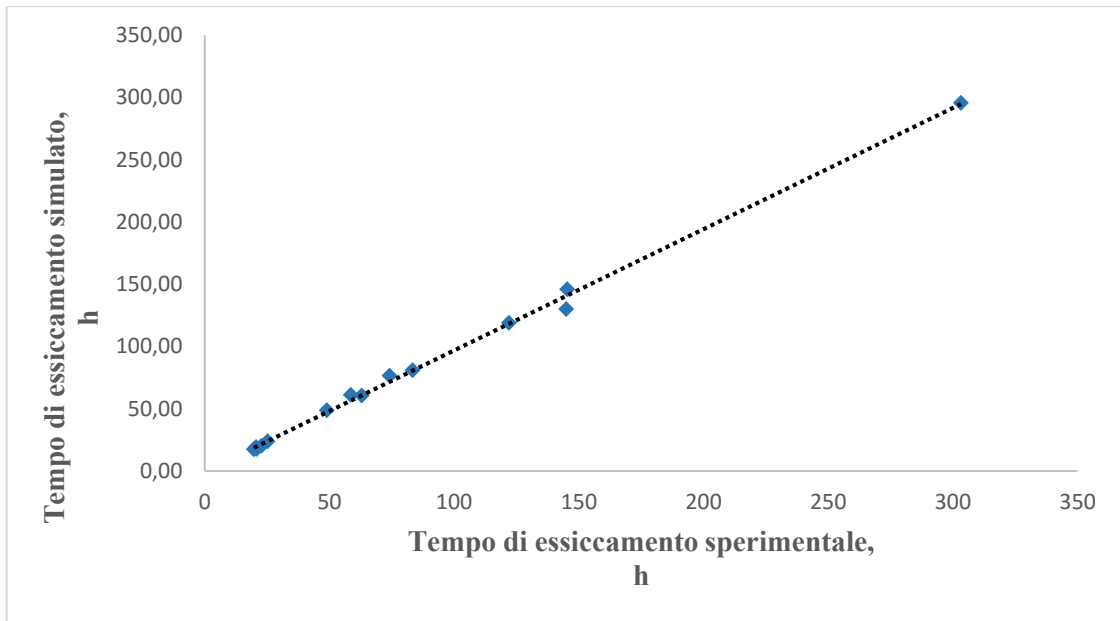
**Figura 3.16:** Effetto della potenza acustica sulla diffusività dell'acqua.

Si è riscontrato che aumentando la potenza a 75 W si hanno effetti solo sul cubo grande: tale risultato può essere spiegato mediante l'ipotesi che l'applicazione di ultrasuoni provoca un aumento della temperatura interna che è maggiore all'aumentare del volume del campione. L'effetto combinato della temperatura e della potenza acustica assorbita comporta un conseguente aumento del valore della diffusività e una diminuzione del tempo di essiccamento.

I valori di diffusività ottenuti per i cubi da 17.6 mm, riportati nella Tabella 3.7, non possono essere considerati attendibili, poiché avendo dimostrato la presenza di acqua liquida all'interno del campione, il modello URIF utilizzato per la simulazione del processo, non è più affidabile in quanto non tiene conto del trasporto di acqua liquida attraverso lo strato secco del prodotto. Tuttavia, dal confronto dei dati sperimentali e della cinetica simulata si ottiene un buon fitting dei dati. Per entrambe le prove eseguite con i cubi grandi e piccoli c'è corrispondenza tra la cinetica simulata e la velocità di essiccamento ottenuta dalle prove sperimentali.

La figura 3.17 evidenzia il confronto tra i tempi di essiccamento sperimentali relativi ai test eseguiti ed i tempi di essiccamento simulati mediante l'applicazione del modello matematico. Si può affermare pertanto che il modello URIF descrive bene il processo di liofilizzazione atmosferica.





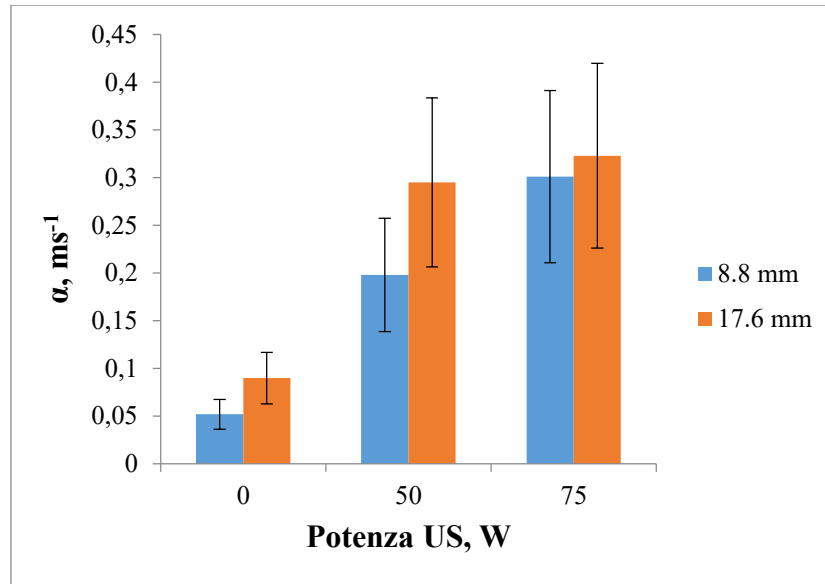
**Figura 3.17:** Confronto tra il tempo di essiccamento simulato ed il tempo sperimentale.

Per la determinazione del coefficiente di materia nello script Matlab è stata utilizzata l'equazione 2.21 che mette in relazione tale coefficiente con la potenza acustica applicata. La tabella 3.8 riporta i risultati di  $\alpha$ , coefficiente di scambio materia, e i valori medi  $\alpha^*$ , per le diverse condizioni testate.

**Tabella 3.8:** Coefficienti di materia e tempi di essiccamento simulati.

Dimensione, mm	Identificativo della prova	Potenza US, W	Tempo di essiccamento sperimentale, h	Tempo di essiccamento calcolato, h	$\alpha$ m s <sup>-1</sup>	$\alpha^*$ , m s <sup>-1</sup>
8,8	1	0	74.2	76.6	0.062	0.052
8,8	2	0	121	119.0	0.047	
8,8	3	0	145	130.0	0.046	
8,8	1	50	19.7	17.4	0.235	0.198
8,8	2	50	25.2	23.8	0.185	
8,8	3	50	20.6	19.3	0.174	
8,8	1	75	22.8	20.3	0.385	0.301
8,8	2	75	20.8	17.5	0.217	
17,6	1	0	145.5	146.0	0.107	0.090
17,6	2	0	303.3	295.8	0.073	
17,6	1	50	58.6	61.0	0.264	0.295
17,6	2	50	83.4	80.9	0.280	
17,6	3	50	63.0	60.6	0.34	
17,6	1	1	49.0	48.8	0.323	0.323

Da questi risultati è chiaro che la potenza acustica influenza il trasferimento di materia. All'aumentare della potenza acustica si ha un aumento del coefficiente di trasporto di materia per i campioni di entrambe le dimensioni. Come già noto dalla letteratura l'effetto dello streaming acustico aumenta notevolmente il coefficiente di trasferimento di materia  $\alpha$ , riducendo la resistenza esterna. La figura 3.18 mostra l'andamento del coefficiente di materia, per i cubi di diverse dimensioni, al variare della potenza acustica.

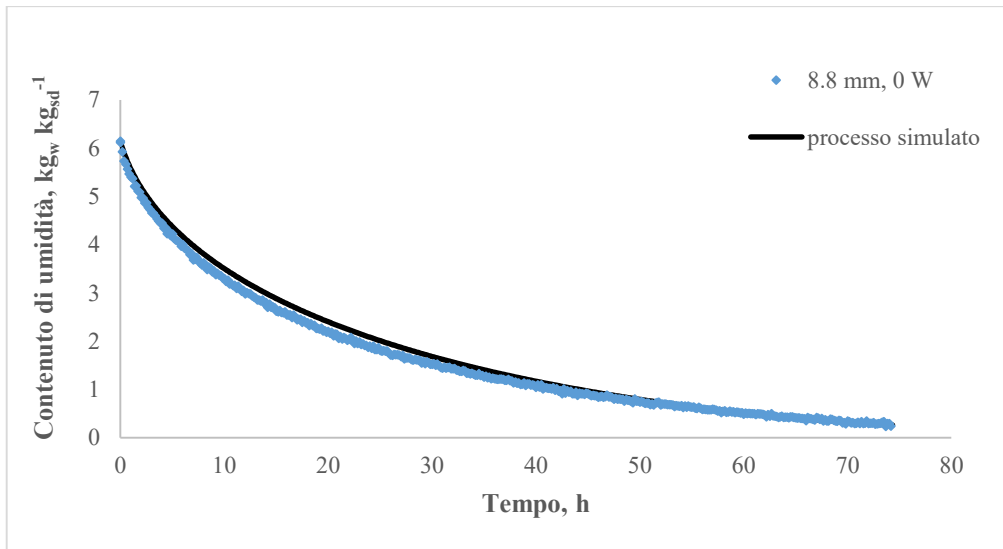


**Figura 3.18:** Effetto della potenza acustica sul coefficiente di trasferimento di materia.

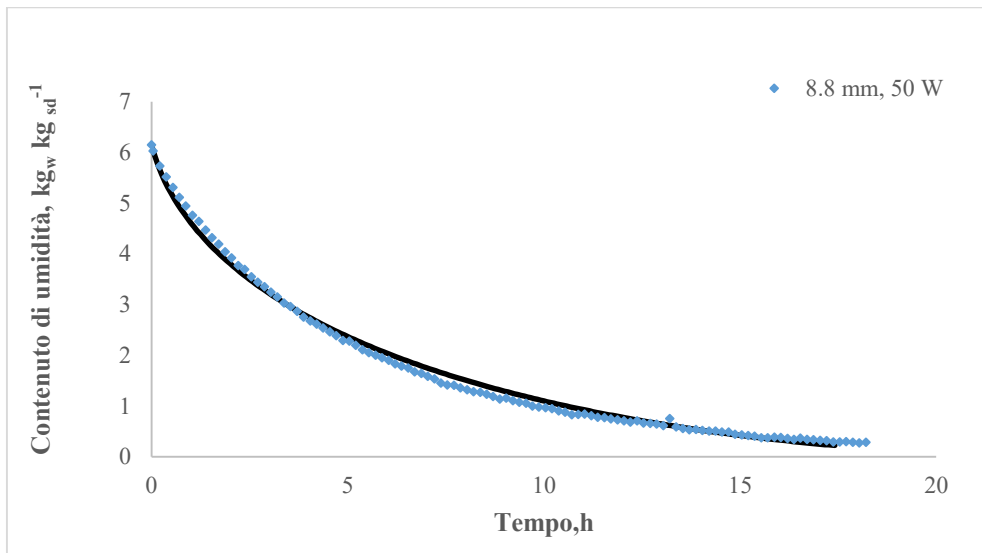
### 3.2.2 Simulazione di processo

Dai valori di diffusività dell'acqua e del coefficiente di materia ottenuti dal confronto con i dati sperimentali, per ogni prova eseguita si può simulare la dinamica del processo. Il modello descrive in maniera corretta il comportamento di ogni campione esaminato in presenza ed in assenza di ultrasuoni.

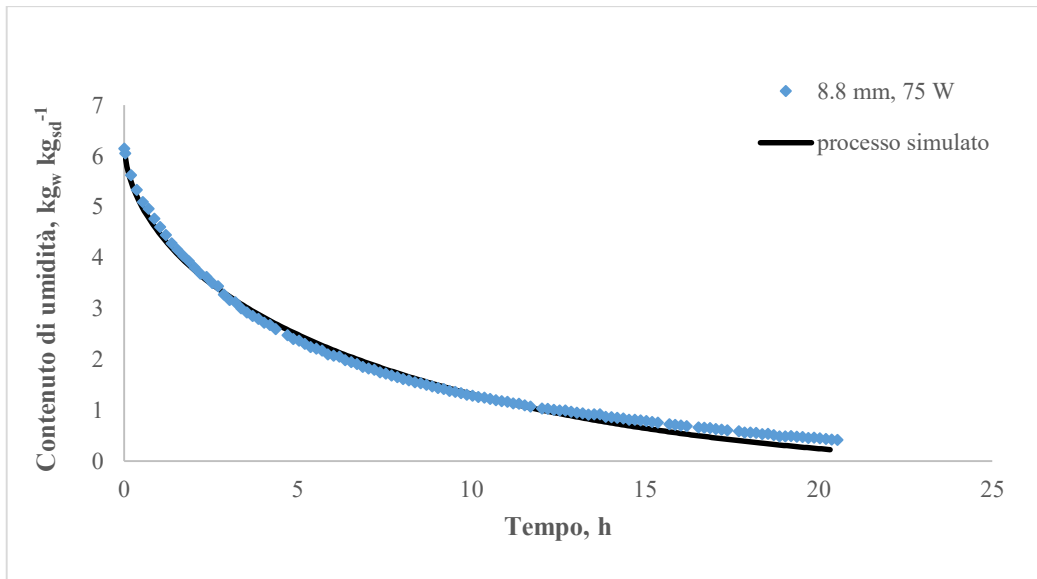
Si riportano alcuni dei risultati di simulazioni di processo. Le figure 3.19, 3.20 e 3.21 presentano, rispettivamente, la simulazione del processo per i cubi di dimensione 8.8 mm, senza applicazione di ultrasuoni, con potenza ultrasonica di 50 W, e con potenza ultrasonica di 75 W. Le figure 3.22, 3.23 e 3.24 presentano, rispettivamente, la simulazione del processo, con i cubi di dimensione 17.6 mm senza applicazione di ultrasuoni, con potenza ultrasonica di 50 W e con potenza ultrasonica di 75 W.



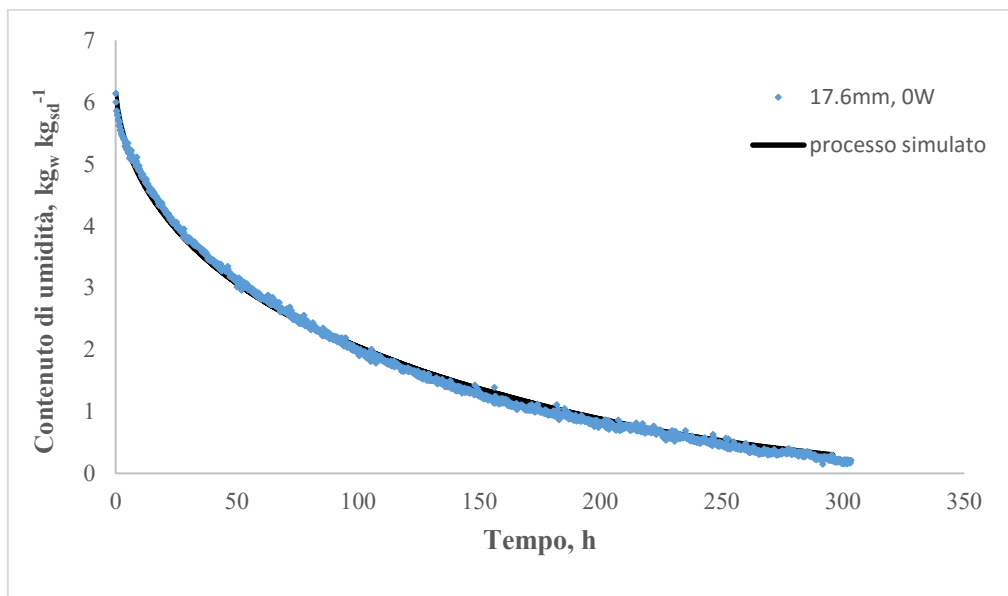
**Figura 3.19:** Cinetica simulata e sperimentale per una prova eseguita su un campione di 8.8 mm senza applicazione di ultrasuoni.



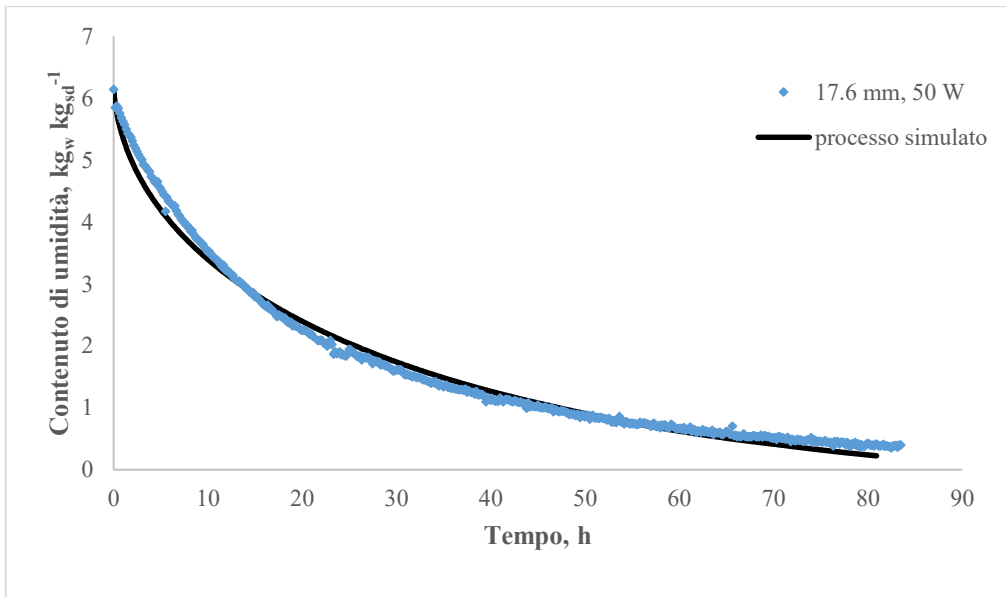
**Figura 3.20:** Cinetica simulata e sperimentale per una prova eseguita su un campione di 8.8 mm con applicazione di ultrasuoni.



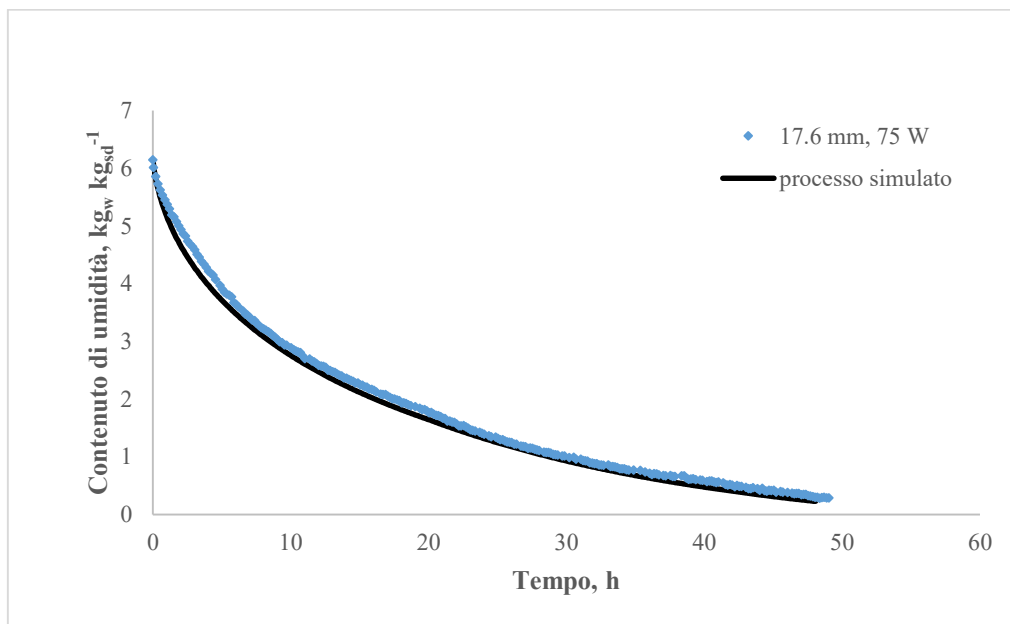
**Figura 3.21:** Cinetica simulata e sperimentale per una prova eseguita su un campione di 8.8 mm con applicazione di ultrasuoni.



**Figura 3.22:** Cinetica simulata e sperimentale per una prova eseguita su un campione di 17.6 mm senza applicazione di ultrasuoni.



**Figura 3.23:** Cinetica simulata e sperimentale per una prova eseguita su un campione di 17.6 mm con applicazione di ultrasuoni.



**Figura 3.24:** Cinetica simulata e sperimentale per una prova eseguita su un campione di 17.6 mm con applicazione di ultrasuoni.

### 3.3 Confronto dei parametri cinetici ottenuti per prodotti differenti

Uno degli scopi di questo lavoro di Tesi è di analizzare in che modo la porosità del prodotto esaminato influisce sulla di processo. Confrontando i risultati ottenuti in un precedente studio

di liofilizzazione atmosferica condotto su dei campioni di melanzana è stato possibile capire come variano i parametri cinetici al variare della struttura del prodotto.

La struttura di un prodotto vegetale determina le modalità di essiccamento: quanto maggiore è la porosità più facile è la rimozione dell'acqua all'interno e minore sarà il tempo necessario per essiccare completamente il campione. Inoltre quando si ha applicazione di ultrasuoni in un processo di liofilizzazione questi agiscono meccanicamente sulla struttura, secondo il cosiddetto effetto spugna, creando delle microcrepe e microcanali che facilitano la rimozione dell'acqua. Pertanto minore sarà il grado di durezza della struttura del campione e maggiore sarà l'effetto degli ultrasuoni.

Come già descritto nel capitolo 2.3.1, sulla base dei valori di porosità e durezza la melanzana e la carota si classificano rispettivamente come prodotto morbido e prodotto duro. Si attendono quindi dei valori di diffusività differenti.

Sono state confrontate le prove eseguite sui campioni di dimensione 8.8 mm e 17.6 mm senza applicazione di ultrasuoni e con una potenza ultrasonica di 50 W. I dati relativi al campione di melanzana sono stati tratti dal lavoro di Tesi di Colucci (2016).

La tabella 3.9 riporta i valori medi del coefficiente di trasferimento materia ottenuti dal fitting di dati sperimentali per i cubi di 8.8 mm e 17.6 mm di carota e di melanzana.

**Tabella 3.9:** Valori medi dei coefficienti di scambio di materia ottenuti per la carota e la melanzana.

Dimensione, mm	Potenza US, W	$\alpha^*$ carota, m s <sup>-1</sup>	$\alpha^*$ melanzana, m s <sup>-1</sup>
8,8	0	0,0517	0,05
8,8	50	0,198	0,2
17,6	0	0,0903	0,1
17,6	50	0,29	0,27

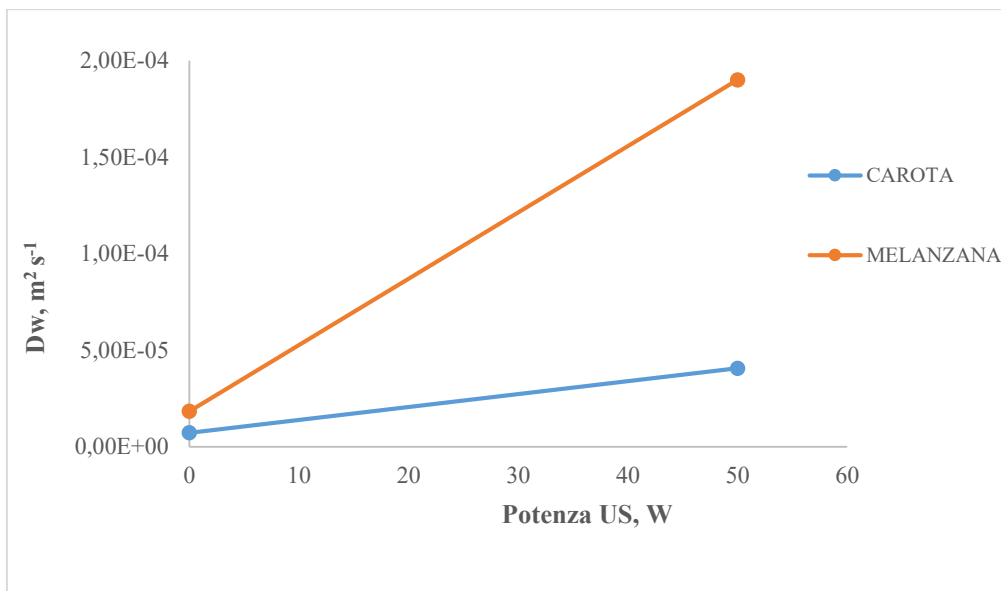
Si nota che i coefficienti di trasporto di materia al variare della struttura del prodotto restano costanti. Questo è un risultato atteso poiché il coefficiente di trasferimento è indipendente dal tipo di prodotto ed entrambi i campioni presentano la stessa geometria e dimensione.

La tabella 3.10 riporta i valori medi del coefficiente di diffusività ottenuti dal fitting di dati sperimentali per i cubi di 8.8 mm e 17.6 mm di carota e di melanzana.

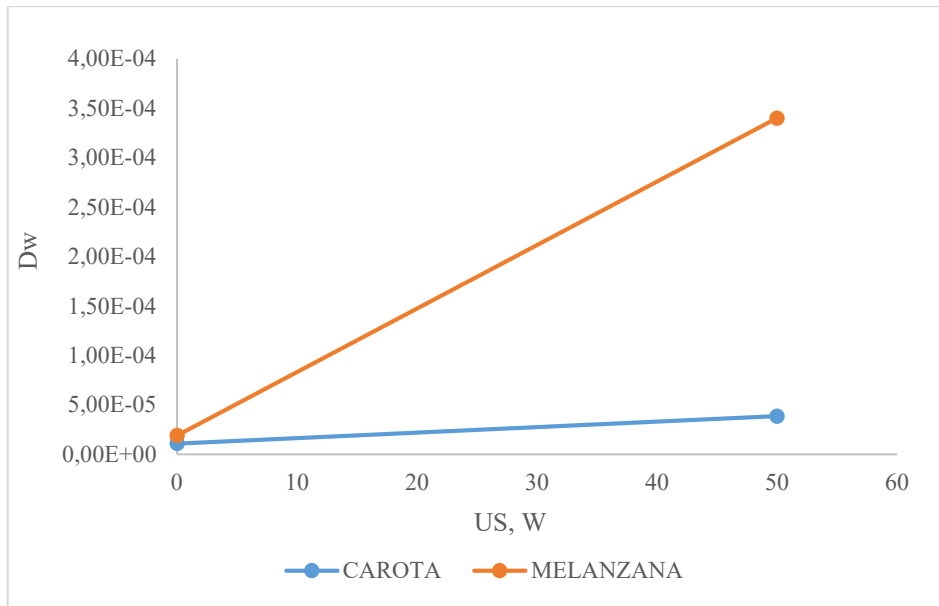
**Tabella 3.10:** Valori medi dei coefficienti di diffusività ottenuti per la carota e la melanzana.

Dimensione, mm	Potenza US, W	$D_w^*$ carota, $m^2 s^{-1}$	$D_w^*$ melanzana, $m^2 s^{-1}$
8,8	0	$7.2 \cdot 10^{-06}$	$1.83 \cdot 10^{-05}$
8,8	50	$4.0 \cdot 10^{-05}$	$1.90 \cdot 10^{-04}$
17,6	0	$1.1 \cdot 10^{-05}$	$1.90 \cdot 10^{-05}$
17,6	50	$3.9 \cdot 10^{-05}$	$3.40 \cdot 10^{-04}$

In questo caso si osserva che il valore medio di diffusività ottenuto per la melanzana nei cubi piccoli (8.8 mm) e grandi (17.6) è maggiore rispetto al valore ottenuto per la carota sia in assenza di ultrasuoni sia nel caso di applicazione di potenza ultrasonica a 50 W. Le figure 3.25 e 3.26 mostrano come la diffusività varia nei due prodotti esaminati.



**Figura 3.25:** Valori di diffusività media di carota e melanzana al variare della potenza ultrasonica applicata, per i cubi di dimensione 8,8 mm.



**Figura 3.26:** Valori di diffusività media di carota e melanzana al variare della potenza ultrasonica applicata, per i cubi di dimensione 17,6 mm.

Dall'analisi dei valori di diffusività ottenuti è possibile affermare che la diffusività dell'acqua all'interno del prodotto è fortemente influenzata dalla struttura. L'effetto diventa sempre più marcato nel momento in cui la prova di liofilizzazione è assistita da potenza ultrasonica. Applicando infatti una potenza ultrasonica di 50 W il valore medio di diffusività aumenta di un ordine di grandezza passando dalla carota, prodotto duro e poco poroso, alla melanzana, prodotto morbido e molto poroso. Tale effetto si manifesta sulla velocità di processo che nel caso della melanzana è maggiore rispetto alle prove effettuate con i campioni di carota. La struttura della melanzana è in grado di assorbire maggiormente la potenza ultrasonica, che porta alla formazione di micro crepe e micro canali all'interno del campione facilitando e velocizzando la rimozione dell'acqua dal prodotto. La cinetica di processo per i campioni di carota viene notevolmente influenzata dall'applicazione di ultrasuoni. Tuttavia questi ultimi riscontrano una difficile applicazione a causa della struttura dura e poco porosa di tale prodotto.

### 3.4 Analisi delle componenti principali

L'insieme di tutti i dati raccolti in questo studio sperimentale e nello studio sperimentale condotto da Colucci (2016) è stato sottoposto ad un'analisi di tipo statistico al fine di individuare quali sono i parametri che influenzano in maniera più significativa il processo di liofilizzazione atmosferica e quali invece hanno un effetto secondario e che quindi in altre attività sperimentali non sarà più necessario studiare in dettaglio.

Il file di dati sottoposto a questo tipo di indagine consta di 13 variabili e 61 osservazioni, ognuna corrispondente ai risultati ottenuti dalle differenti prove di liofilizzazione effettuate, le



prime 14 osservazioni sono relative ad un campione di carote e le restanti 47 riferite ad un campione di melanzana.

Data la matrice di partenza, corrispondente ai dati ottenuti sperimentalmente, il primo step di questa analisi consiste nel calcolare la matrice di correlazione, Tabella 3.11a-3.11b.

**Tabella 3.11a:** Matrice di correlazione, colonna da 1 a 7.

	Dimensione	Temperatura	Velocità	US	Vit C	Fenoli	FRAP
Dimensione	1	-0.4082	-0.2826	0.0492	0.5354	0.529	0.4375
Temperatura	-0.4082	1	0.2141	-0.1208	0.1415	-0.2228	-0.2546
Velocità	-0.2826	0.2141	1	-0.0578	0.022	-0.3123	-0.1895
US	0.0492	-0.1208	-0.0578	1	0.0497	0.3039	0.2546
Vitamina C	0.5354	0.1415	0.022	0.0497	1	0.4128	0.2229
Fenoli	0.529	-0.2228	-0.3123	0.3039	0.4128	1	0.7666
FRAP	0.4375	-0.2546	-0.1895	0.2546	0.2229	0.7666	1
Tempi	0.3805	-0.2949	-0.1906	-0.27	-0.1287	0.3713	0.3783
Diffusività	0.0788	0.0272	0.0487	0.6277	0.2443	-0.0855	-0.1224
Alfa	0.32	-0.3005	-0.0036	0.8542	0.2353	0.4042	0.3648
Durezza	0.2315	-0.3901	-0.2701	0.2123	-0.3117	0.5582	0.6501
Porosità	-0.2297	0.3892	0.2694	-0.2114	0.3129	-0.5575	-0.6492
Impedenza	0.2315	-0.3901	-0.2701	0.2123	-0.3117	0.5582	0.6501

**Tabella 3.11b:** Matrice di correlazione, colonna da 8 a 13.

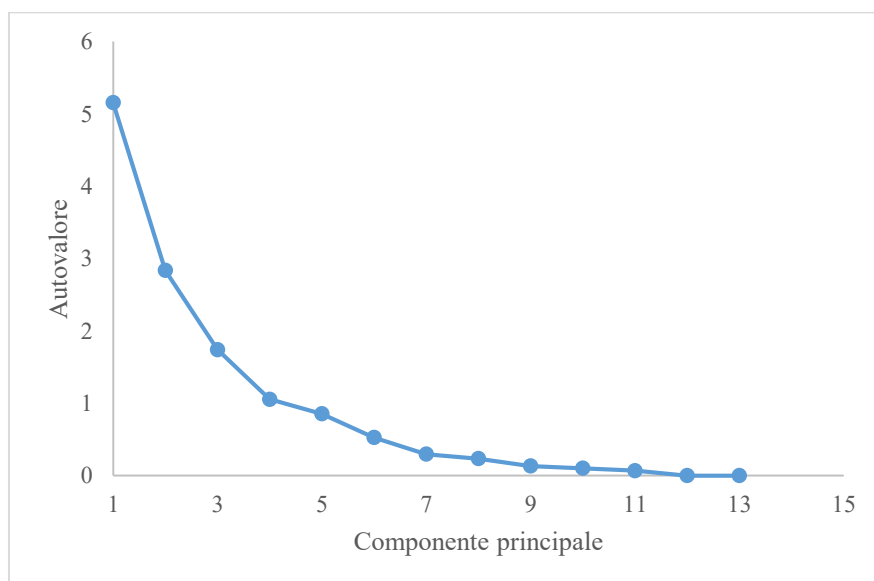
	Tempi	Diffusività	Alfa	Durezza	Porosità	Impedenza
Dimensione	0.3805	0.0788	0.32	0.2315	-0.2297	0.2315
Temperatura	-0.2949	0.0272	-0.3005	-0.3901	0.3892	-0.3901
Velocità	-0.1906	0.0487	-0.0036	-0.2701	0.2694	-0.2701
US	-0.27	0.6277	0.8542	0.2123	-0.2114	0.2123
Vitamina C	-0.1287	0.2443	0.2353	-0.3117	0.3129	-0.3117
Fenoli	0.3713	-0.0855	0.4042	0.5582	-0.5575	0.5582
FRAP	0.3783	-0.1224	0.3648	0.6501	-0.6492	0.6501
Tempi	1	-0.3843	-0.2032	0.6414	-0.6415	0.6414
Diffusività	-0.3843	1	0.5553	-0.3802	0.3822	-0.3802
Alfa	-0.2032	0.5553	1	0.2204	-0.2191	0.2204
Durezza	0.6414	-0.3802	0.2204	1	-1	1
Porosità	-0.6415	0.3822	-0.2191	-1	1	-1
Impedenza	0.6414	-0.3802	0.2204	1	-1	1

Nota la matrice di correlazione è possibile estrarre le 13 componenti principali, ovvero le nuove variabili indipendenti che descrivono il sistema, e rappresentare lo *scree plot*, dal quale è possibile comprendere quali sono le componenti che presentano un autovalore maggiore di uno e, quindi, quali sono le più importanti.

**Tabella 3.12:** Autovalori corrispondenti alle 13 componenti principali.

	Autovalore
1	5.156
2	2.837
3	1.741
4	1.056
5	0.854
6	0.526
7	0.297
8	0.234
9	0.131
10	0.101
11	0.069
12	0
13	0

Le componenti principali con autovalore superiore ad uno sono 4, la quinta presenta un autovalore di 0,854. È pertanto ipotizzabile che questa quinta componente abbia una buona quantità di informazioni utile per comprendere che tipo di correlazioni intercorrono tra le variabili. Le ultime due componenti presentano un autovalore nullo, pertanto non danno alcun tipo di contributo.



**Figura 3.27:** Analisi PCA – *Scree plot*.

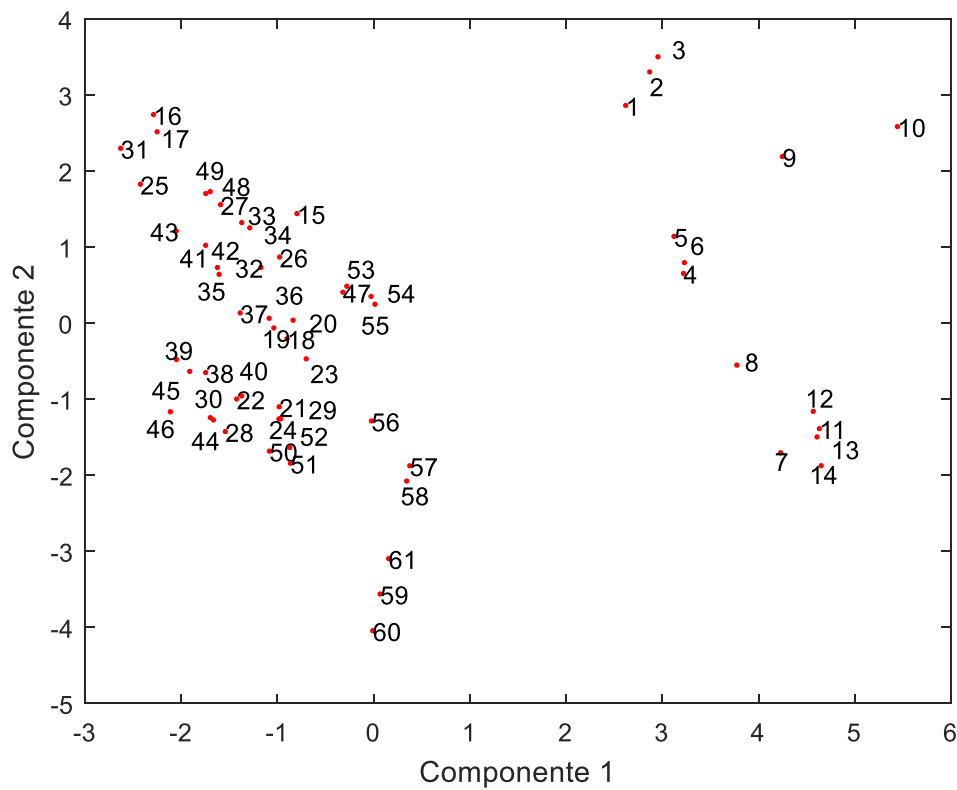
Per sapere cosa rappresenti la quinta componente sono stati analizzati i *loadings* delle diversi componenti. Si riporta di seguito la Tabella 3.13 con le prime cinque componenti principali.

**Tabella 3.13:** *Loadings* delle prime cinque componenti principali.

	CO1	CP2	CP3	CP4	CP5
Dimensione	0.2142	-0.2162	0.4713	-0.2815	0.1988
Temperatura	-0.2215	0.0485	0.0458	0.6488	-0.437
Velocità	-0.1638	0.0035	-0.1235	0.4912	0.8208
US	0.1135	-0.4538	-0.4022	0.0629	-0.1161
Vitamina C	-0.0286	-0.3378	0.5595	0.214	0.0264
Fenoli	0.3306	-0.1964	0.2492	0.2414	-0.1648
FRAP	0.3472	-0.1281	0.1311	0.3028	-0.0167
Tempi	0.2924	0.2538	0.1883	-0.0857	0.1908
Diffusività	-0.1211	-0.4703	-0.162	-0.1758	-0.0055
Alfa	0.1521	-0.4945	-0.2291	-0.0028	0.133
Durezza	0.413	0.1231	-0.1751	0.0825	-0.0059
Porosità	-0.4127	-0.1242	0.1756	-0.0835	0.0061
Impedenza	0.413	0.1231	-0.1751	0.0825	-0.0059

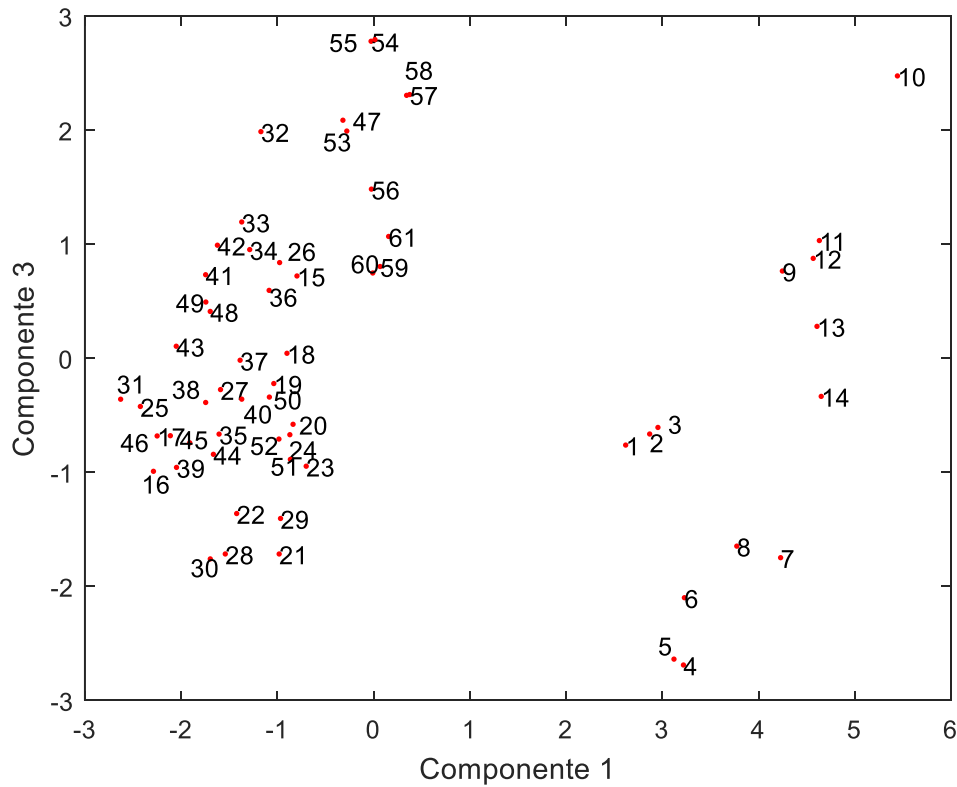
Nella prima componente hanno una maggior effetto le variabili di *Durezza*, *Porosità* e *Impedenza*, pertanto la prima componente è legata alla struttura del campione. L'effetto degli *Ultrasuoni* è equi ripartito nella seconda e terza componente, inoltre la terza componente si riferisce anche alla *Dimensione*, mentre la quarta e la quinta sono esclusivamente legate rispettivamente alla variabile di *Temperatura* e *Velocità dell'aria*. L'analisi è stata effettuata sulla base delle prime 5 componenti, sufficienti a spiegare circa 89% della varianza totale del sistema d'origine e garantire quindi una chiara descrizione del sistema complessivo.

I dati di partenza sono rappresentati nello *Score plot*. Si individua quali osservazioni sono simili tra loro e quindi se influenzate dalle medesime variabili. Si riporta di seguito lo *score plot* delle componenti 1 e 2, delle componenti 1 e 3 e delle componenti 2 e 3, Figure 3.28, 3.29 e 3.30.



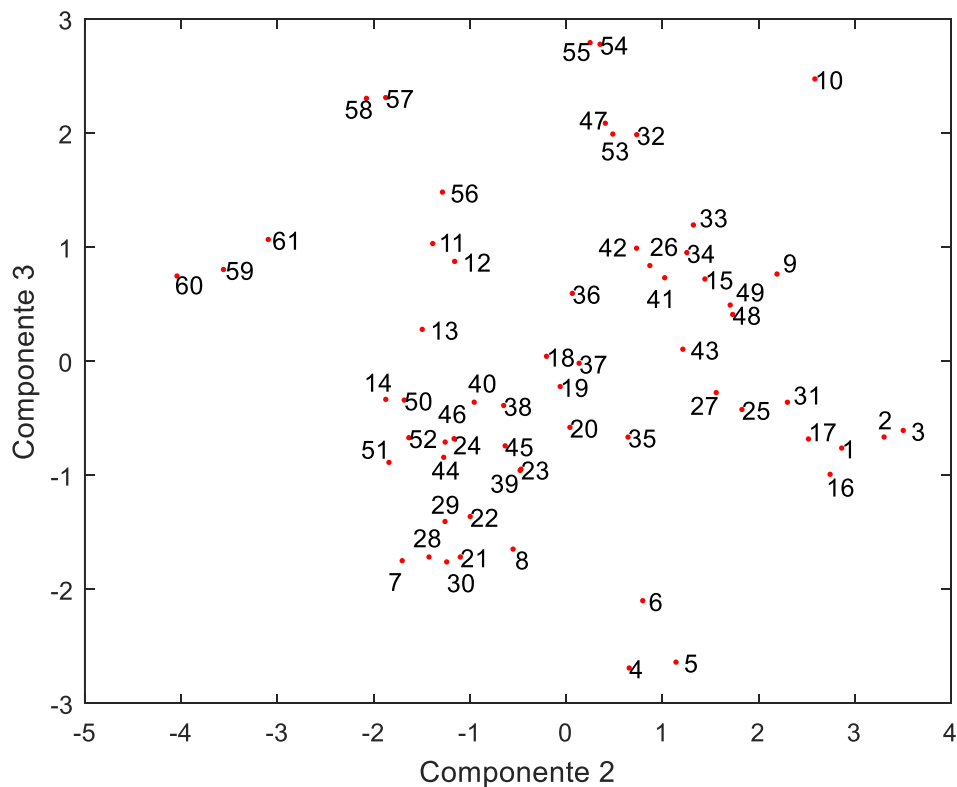
**Figura 3.28:** *Score plot CP1 e CP2.*

In questo *Score plot* vi è una netta distinzione tra le prove eseguite con il campione di carota, a destra nel grafico, e le prove con il campione di melanzana, a sinistra nel grafico. In alto sono riportate le osservazioni relative alle prove condotte sui campioni di dimensione 8.8 mm e in basso le prove per i campioni di dimensione maggiore. Dal basso verso l'alto le prove con potenza acustica applicata crescente. La decima osservazione, relativa ad una prova condotta su un cubo di carota di dimensione 17.6 mm in assenza di ultrasuoni, si presenta distante dal resto delle prove condotte alle medesime condizioni.



**Figura 3.29:** *Score plot* CP1 e CP3.

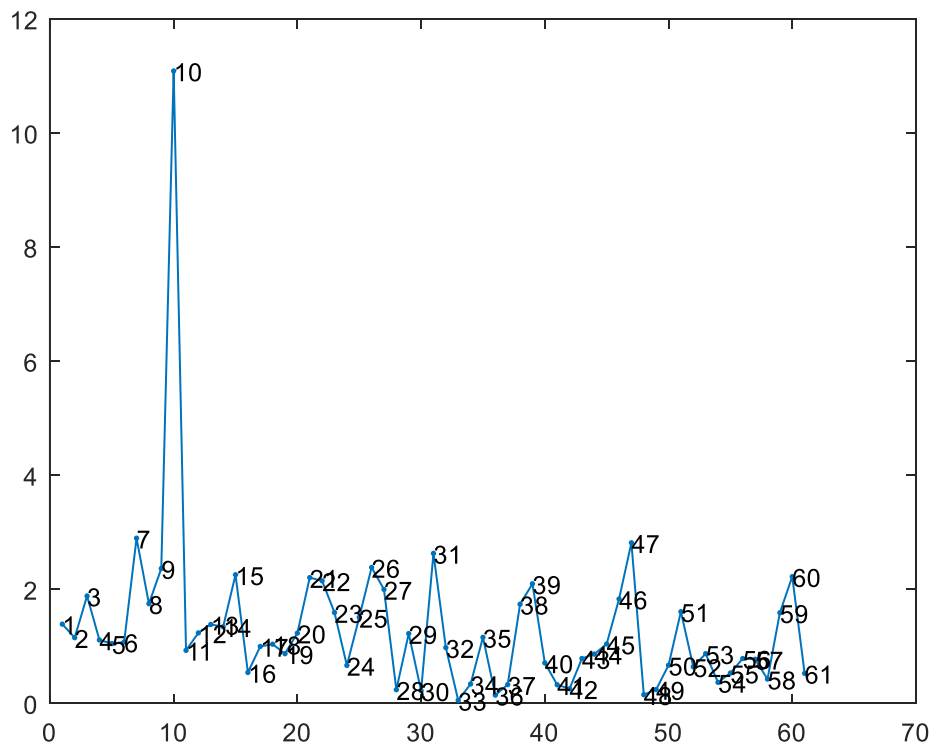
Anche in questo caso ritroviamo a destra le osservazioni relative ai campioni carota e a sinistra le prove effettuate per i cubi di melanzana, la decima osservazione è distante dalle due famiglie di prove identificate. In alto sono riportate le osservazioni relative alle prove condotte su campioni di dimensione 17.6 mm e in basso le osservazioni relative alle prove condotte sui cubi di dimensione 8.8 mm. Si nota, inoltre, il medesimo andamento dello *score plot* precedente, dal basso verso l'alto si presentano le prove con potenza acustica applicata crescente.



**Figura 3.30:** *Score plot* CP2 e CP3.

Nel presente *score plot* la distinzione tra i due prodotti analizzati è meno netta, tuttavia le prove condotte per i campioni di carote si trovano in basso a destra, ad eccezione della decima osservazione, relativa ad un campione di carota, situata in alto a destra. In questo grafico la potenza ultrasonica delle prove condotte aumenta da destra verso sinistra.

La correttezza del modello utilizzato è verificata quando tutti i dati sono interni all'ellisse di previsione al 95%. In questa analisi, l'osservazione relativa alla decima prova è al di fuori di tale intervallo di confidenza al 95%. L'intervallo di confidenza fornisce informazioni riguardo alla precisione dei valori ottenuti attraverso lo studio di un campione. L'intervallo di confidenza 95% comprende un intervallo di valori che tiene conto della variabilità del campione, in modo tale che si può confidare, con un margine di certezza ragionevole (appunto il 95%), che quell'intervallo contenga il valore "vero" dell'intera popolazione. Ovviamente, ciò è verificato solo se nello studio non sono presenti errori sistematici. Si riporta quindi di seguito il grafico della somma degli errori parziali *SPE*, Figura 3.31.



**Figura 3.31:** Grafico osservazioni/SPE.

L'SPE si definisce come la differenza tra i dati appartenenti alla matrice di partenza e i dati relativi alla nuova matrice ottenuta. Rappresenta l'errore che si commette nel descrivere i dati di partenza nel nuovo sistema di riferimento. Da tale grafico si nota che solo l'osservazione 10 ha un andamento anomalo dalle restanti osservazioni, presenta, infatti, un SPE superiore al limite dell'intervallo di confidenza del 95%.

In maniera equivalente, dato un valore  $x_{ij}$  della matrice di partenza  $X$ , ed il corrispondente valore  $z_{ij}$  della matrice degli *scores*  $Z$ , la  $T^2$  di Hotelling rappresenta la distanza della proiezione  $z_{ij}$  dal centro di gravità della nube di dati. In altre parole, valori che eccedano la soglia di confidenza sono probabilmente *outliers* in quanto ricadono nella descrizione del modello ma presentano valori anomali.

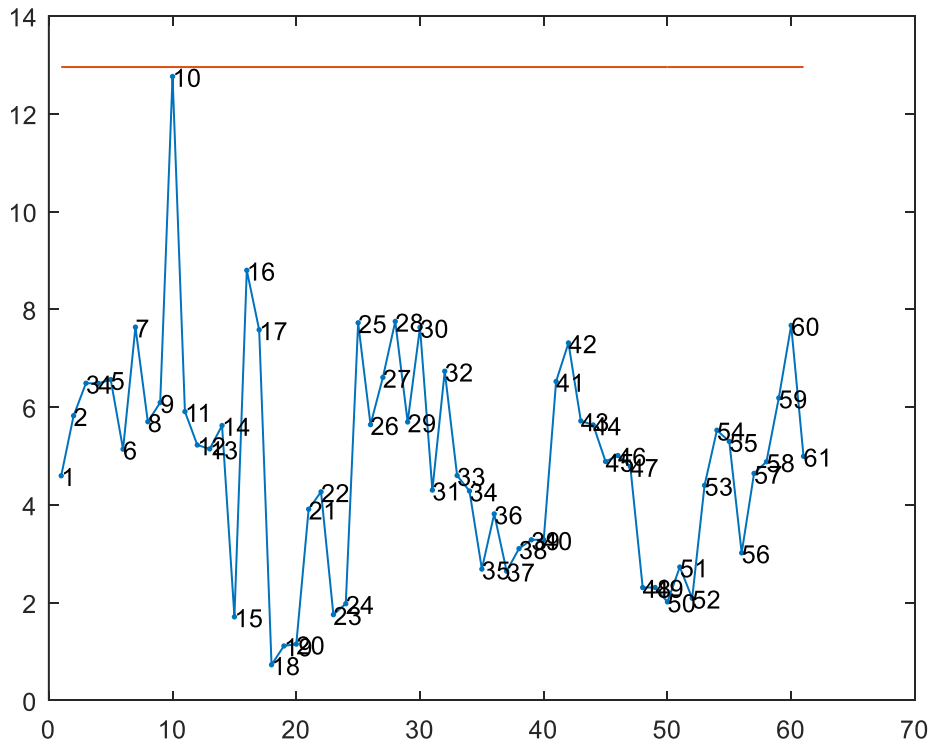


Figura 3.32: Grafico osservazioni/ $T^2$

Come già osservato nel grafico dell'SPE, l'osservazione relativa alla decima prova presenta un andamento anomalo rispetto alle prove condotte alle medesime condizioni. La prova 10 appare, infatti, al limite della soglia di confidenza, ciò indica che potrebbe non essere così affidabile come risultato e quindi da ripetere o da scartare.

L'analisi è stata quindi ripetuta scartando l'osservazione relativa alla decima prova, e analizzando un set di dati corrispondenti a 60 prove. Negli *score plot* ottenuti, tutte le osservazioni rientrano nell'ellisse di previsione del 95%. Le osservazioni presentano il medesimo andamento presentato negli *score plot* ricavati analizzando tutte le 61 osservazioni. Analizzando i grafici di SPE e  $T^2$ , tutte le prove effettuate rientrano nell'intervallo di confidenza, pertanto la correttezza del modello è verificata. I grafici di SPE e  $T^2$  relativi all'analisi statistica condotta su 60 osservazioni sono illustrati nelle figure 3.33 e 3.34.



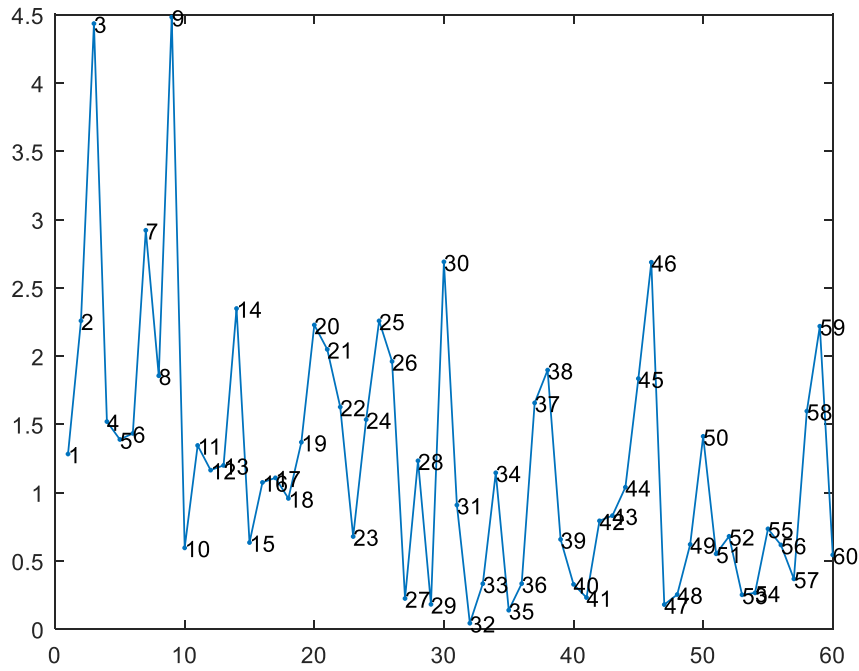


Figura 3.33: Grafico osservazioni/SPE

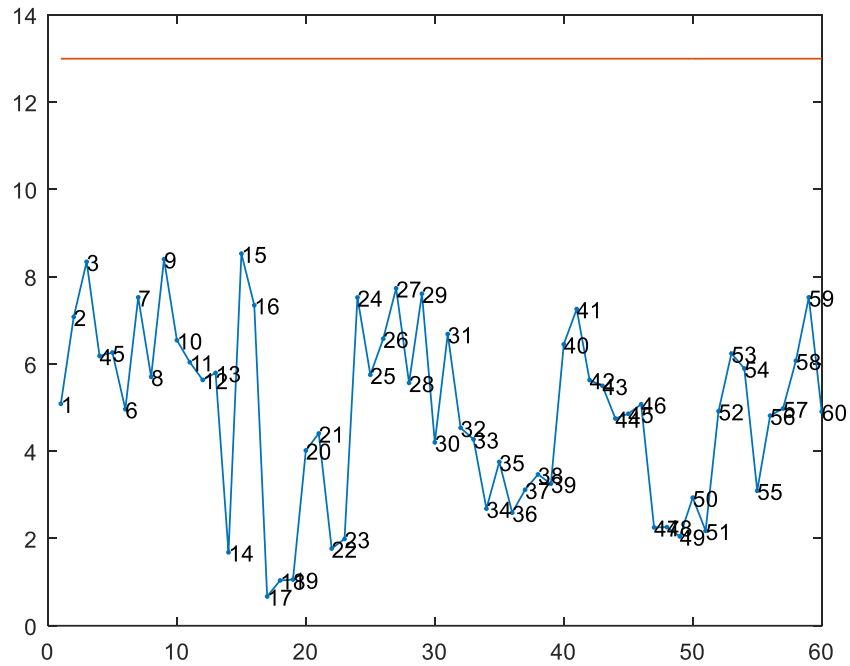
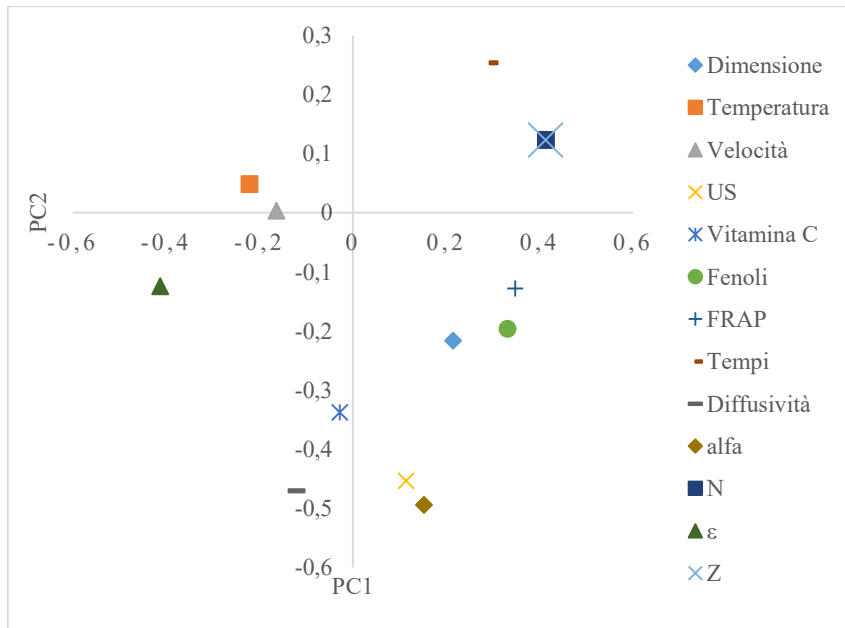


Figura 3.34: Grafico osservazioni/T<sup>2</sup>

Successivamente si è proceduto all'analisi dei grafici di *loadings*, per comprendere come la variabili di processo sono connesse tra loro. Figure 3.35, 3.36 e 3.37



**Figura 3.35:** Analisi PCA - *Loadings plot* PC1 / PC 2.

Il grafico dei *loadings* riporta sull'asse delle ascisse i *loadings* della prima componente principale e sull'asse delle ordinate i *loadings* della seconda componente. Nel primo quadrante ritroviamo le variabili relative alla struttura del campione e le proprietà nutrizionali nel secondo quadrante. La *velocità dell'aria* e la *temperatura* si ritrovano nel terzo quadrante relativamente vicine all'origine, ciò indica una scarsa importanza delle due variabili su queste due componenti. Le proprietà nutrizionali, *Fenoli* e *Frap* risultano essere influenzate dalla *dimensione* del campione ed in quantità minore, con effetto opposto, alla *Temperatura dell'aria*. Tale correlazione rappresenta l'effetto negativo della temperatura nel degradare le proprietà nutrizionali del campione in esame.

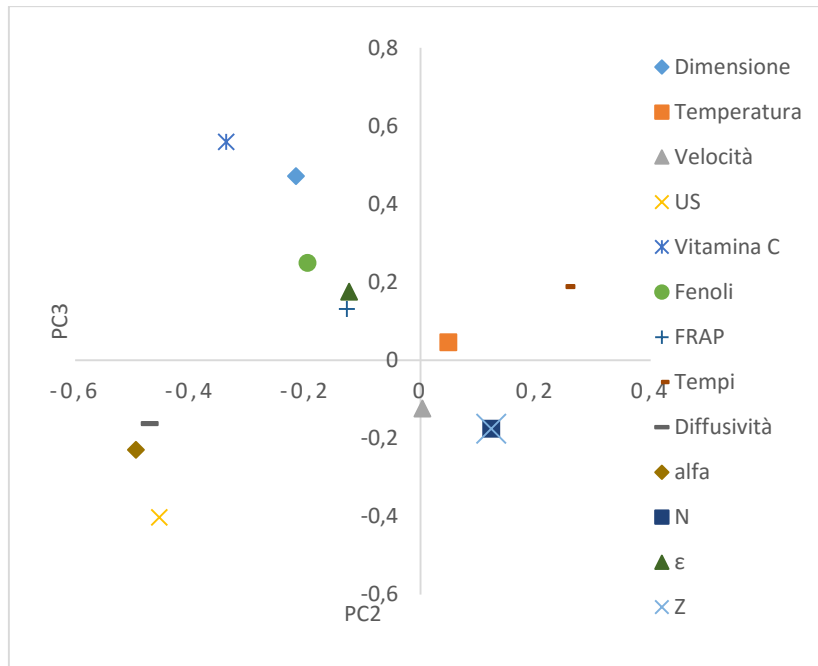


Figura 3.36: Analisi PCA - Loadings plot PC2 / PC3.

Nel grafico dei *loadings* della seconda e terza componente principale ritroviamo nel terzo quadrante le variabili relative alla cinetica (*diffusività* e *alfa*) e la *potenza ultrasonica*. Nel primo quadrante, opposto al terzo, troviamo le variabili *Tempi* e *Temperatura*. Ciò sta ad indicare come le caratteristiche cinetiche sono influenzate dalla temperatura dell'aria e da tali caratteristiche ne deriva il tempo dell'intero processo. Le proprietà nutrizionali le ritroviamo nel quarto quadrante e sono influenzate dalle variabili di *Dimensione* e *Porosità* del campione. La variabile relativa alla velocità dell'aria vicina all'origine degli assi, non dà alcun apporto a nessuna delle due componenti.

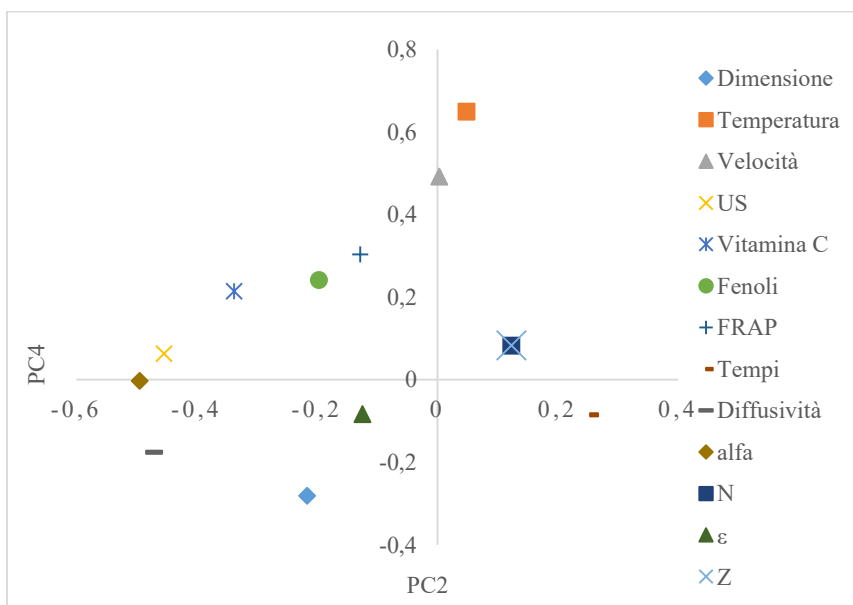


Figura 3.37: Analisi PCA - Loadings plot PC2 / PC4.

Nel seguente *loadings plot* la *Temperatura* e la *Velocità* hanno un valore molto alto nella quarta componente, ma circa nullo nella seconda. Le proprietà nutrizionali sono opposte alla variabile *Tempi*, più i tempi di processo sono lunghi maggiore sarà il grado di degradazione delle proprietà nutrizionali.

Dai risultati ottenuti si può affermare che la velocità dell'aria è una variabile meno importante nel processo di liofilizzazione atmosferica. Nell'analisi di PCA, infatti, la velocità si ritrova quasi interamente nella quinta componente (che spiega poco più del 5% della varianza). In tutti i *loadings plot* la variabile relativa alla *Durezza* è sovrapposta all'*Impedenza*, ciò indica che le due variabili forniscono la medesima informazione. La struttura del prodotto acquista un ruolo importante nel processo di liofilizzazione. La prima componente principale individuata infatti è legata esclusivamente alla struttura del campione.

## Capitolo IV

### Conclusioni

Obiettivo del presente lavoro di Tesi è analizzare l'effetto degli ultrasuoni di potenza, applicati in un processo di liofilizzazione, su prodotti alimentari. Il prodotto scelto per questo studio è un vegetale, nello specifico la carota (*Daucus carota*). Tale prodotto è caratterizzato da un alto quantitativo di acqua, pari all'86%, e da determinate proprietà fisiche, quali durezza e porosità. L'elevato valore di durezza e il basso valore di porosità caratterizzano la carota come un prodotto "duro". In relazione a queste caratteristiche si è cercato di comprendere come gli ultrasuoni possano facilitare il processo di liofilizzazione agendo direttamente sulla struttura del prodotto.

Sperimentazioni già effettuate su diverse tipologie di vegetali hanno dimostrato che la potenza ultrasonica velocizza tale processo. Per le prove di liofilizzazione condotte su dei campioni di carota sono state adottate le medesime condizioni operative delle prove di liofilizzazione condotte su campioni di melanzane, analizzati in un precedente lavoro di Tesi. La melanzana è caratterizzata da un diverso contenuto di acqua, pari al 93%, e una diversa struttura rispetto alla carota. Pertanto, sulla base delle prove sperimentali effettuate è stato possibile confrontare come il processo si sviluppa a seconda delle proprietà del campione. Lo studio ha evidenziato in che modo la porosità condiziona tale processo in assenza e in presenza di ultrasuoni.

Sulla base delle prove realizzate è stato possibile verificare che il processo è più veloce se assistito da potenza ultrasonica. Le prove condotte in presenza di ultrasuoni presentano una riduzione del 70% dei tempi di processo. Tale fenomeno si replica per entrambi i campioni cubici, di diverse dimensioni (8.8 mm e 17.6 mm).

Inoltre, per ogni campione liofilizzato è stata misurata la quantità di vitamina C, dei composti fenolici e la quantità totale di composti antiossidanti, al fine di stabilire come l'applicazione di ultrasuoni influenzi la capacità antiossidante del prodotto finale. Anche per questo tipo di analisi è stato possibile effettuare un confronto con i valori delle proprietà nutrizionali ottenuti per un campione liofilizzato di melanzana. Da i risultati acquisiti risulta evidente che all'aumentare della potenza ultrasonica aumenta la percentuale di degradazione di tutte e tre le proprietà e che tali percentuali nei cubi grandi (17.6 mm) sono maggiori rispetto alle percentuali ritrovate nei cubi piccoli (8.8 mm). Ciò comprova che la dimensione del campione influisce in maniera negativa sulle sue proprietà nutrizionali le quali sono soggette ad una percentuale di degradazione maggiore. Tale conseguenza scaturisce essenzialmente da due fattori: la maggiore superficie di contatto e tempi più lunghi di contatto con l'ossigeno dell'aria.

Dal confronto delle proprietà nutrizionali tra i due campioni, carota e melanzana, non sono emerse particolari differenze. Notiamo tuttavia che nei campioni di melanzana le percentuali di degradazione delle proprietà nutrizionali aumentano con l'aumentare della potenza ultrasonica applicata, come avviene per le carote, ad eccezione delle percentuali relative alla

vitamina C, che nei campioni di cubo di dimensione 17.6 mm diminuiscono drasticamente (Figura 3.8).

Si è osservato quindi che all'aumentare della potenza ultrasonica applicata si ha per ogni prova effettuata il medesimo andamento delle percentuali di degradazione delle proprietà nutrizionali. Ciò induce a ipotizzare che la potenza acustica applicata, in parte assorbita dal prodotto, provoca in questo ultimo un innalzamento di temperatura interna che ha come conseguenza un deterioramento delle proprietà nutrizionali. Nei cubi grandi (17.6 mm) si può pensare che il deterioramento delle proprietà sia dovuto ad un effetto combinato della temperatura e della dimensione. L'aumento della temperatura pertanto indurrebbe la fusione del ghiaccio all'interno del prodotto e, di conseguenza, la degradazione delle proprietà nutrizionali.

Per verificare quanto ipotizzato è stato effettuato un nuovo set di prove. Si monitora la temperatura con delle termocoppie di tipo K all'interno di entrambi i cubi di diverse dimensioni per capire in che modo gli ultrasuoni influenzano il processo. In presenza di ultrasuoni si osserva un innalzamento della temperatura tanto maggiore quanto maggiore è la potenza applicata. Un altro aspetto da considerare, osservando le prove effettuate, è che all'aumentare della dimensione del campione aumenta la potenza assorbita e di conseguenza la temperatura raggiunta dal prodotto. Nei cubi di dimensione maggiore inoltre si osserva che le temperature si assestano ad un valore maggiore della temperatura di congelamento dell'acqua. Ciò dimostra la formazione di acqua liquida.

Le prove sono state ripetute successivamente su un campione completamente secco variando la potenza ultrasonica da un valore massimo, di 50 W o 75W, ad un valore di potenza ultrasonica nulla. Disattivando gli ultrasuoni la temperatura diminuisce drasticamente eguagliando il valore di temperatura della camera di essiccazione. Attivando la potenza ultrasonica essa ritorna rapidamente al valore massimo rilevato durante l'applicazione di ultrasuoni. Si può affermare che l'aumento della temperatura può essere dovuto all'effetto di vibrazione causato dagli ultrasuoni che genera un innalzamento localizzato della temperatura all'interno del prodotto in corrispondenza della posizione della termocoppia inserita. Tale effetto, infatti, scompare nel momento in cui si disattivano gli ultrasuoni.

Per determinare i parametri cinetici quali diffusività dell'acqua  $D_w$  e il coefficiente di trasferimento di materia  $\alpha$ , il processo è stato simulato mediante l'utilizzo di un modello matematico URIF adattato per una geometria cubica. Il modello descrive in maniera corretta il comportamento di ogni campione esaminato in presenza ed in assenza di ultrasuoni, come dimostra il confronto tra i tempi di essiccazione sperimentali e i tempi di essiccazione simulati (Figura 3.16) e il confronto tra il processo sperimentale e il processo simulato (da Figura 3.19 a Figura 3.23).

I valori di diffusività ottenuti per entrambi i campioni di diverse dimensioni, riportati in Tabella 3.6, mostrano una certa linearità all'aumentare della potenza ultrasonica applicata. Aumentando la potenza ultrasonica, da un valore di 50 W ad un valore di 75 W, si notano effetti sul valore di diffusività solo per i cubi di dimensione maggiore, mentre per i cubi di dimensione 8,8 mm la diffusività ottenuta è la medesima, come si osserva in Figura 3.15. È noto che l'applicazione di ultrasuoni provoca un aumento della temperatura interna che è maggiore all'aumentare del volume del campione. L'effetto combinato della temperatura e

della potenza acustica assorbita comporta un conseguente aumento del valore della diffusività rendendo più veloce il processo. Il coefficiente di trasporto di materia è stato ottenuto a partire dalla relazione 2.21, che lega tale coefficiente al numero di Reynolds e alla potenza ultrasonica applicata. Il valore del coefficiente di trasferimento di materia aumenta all'aumentare della potenza acustica, riducendo di conseguenza la resistenza esterna al trasferimento di materia e velocizzando il processo.

I parametri cinetici ottenuti sono stati confrontati con i valori di diffusività dell'acqua e con i valori di coefficiente di trasferimento di materia rilevati nelle prove condotte alle medesime condizioni operative per dei campioni di melanzana. I risultati sono riportati in Tabella 3.8. Il coefficiente di trasferimento di materia, indipendente dal tipo di prodotto, resta costante per entrambi i campioni sia per le prove condotte in assenza che in presenza di ultrasuoni. Contrariamente la diffusività aumenta in maniera più marcata all'aumentare della potenza ultrasonica applicata nel caso dei campioni cubici di melanzana. La diffusività dell'acqua all'interno del prodotto è pertanto fortemente influenzata dalla struttura. Applicando infatti una potenza ultrasonica di 50 W, il valore medio di diffusività aumenta di un ordine di grandezza passando dalla carota, prodotto duro e poco poroso, alla melanzana, prodotto morbido e molto poroso.

Si può concludere affermando che la porosità di un prodotto sottoposto ad un processo di liofilizzazione atmosferica, influisce in maniera significativa sul valore di diffusività dell'acqua, condizionando il modo in cui l'acqua fuoriesce dal prodotto e di conseguenza la velocità dell'intero processo.

L'insieme dei dati relativi ai campioni di melanzana e carote è stato infine sottoposto ad un'analisi di tipo statistico, l'Analisi delle Componenti Principali, per capire in che modo le variabili di processo sono correlate tra loro e influiscono sui risultati ottenuti. Da tale analisi è emerso che il processo di liofilizzazione è influenzato in maniera significativa non solo dalla potenza ultrasonica, dalla temperatura e dalla geometria del campione, ma anche la struttura del campione gioca un ruolo importante. Inoltre, come già noto, è stato dimostrato anche in questo tipo di analisi che la velocità dell'aria influenza in maniera marginale il processo di liofilizzazione.

Questo studio sperimentale ha dimostrato che gli ultrasuoni hanno un effetto positivo sulla cinetica del processo di liofilizzazione atmosferica e tale effetto può essere più o meno marcato a seconda della struttura del campione in esame. Tuttavia, dalle analisi di temperatura, è emerso che l'applicazione di potenza ultrasonica ha come conseguenza un innalzamento della temperatura del prodotto, che provoca un deterioramento delle proprietà nutrizionali. Studi successivi potrebbero essere volti ad una comprensione più approfondita di tale fenomeno, in modo da sfruttare la potenza ultrasonica in un processo di liofilizzazione, limitando la scomparsa delle proprietà nutrizionali del prodotto processato.





## Lista dei simboli

$a_0$	Dimensione caratteristica del campione (metà lato del cubo), m
$a_d$	Dimensione caratteristica del campione secco (metà lato del cubo), m
$c_{p,air}$	Calore specifico aria, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$D_0$	Fattore pre-esponenziale legge di Arrhenius per la diffusività dell'acqua, $m^2\ s^{-1}$
$D_w$	Diffusività dell'acqua nel prodotto secco, $m^2\ s^{-1}$
$D_w^*$	Diffusività media dell'acqua nel prodotto secco, $m^2\ s^{-1}$
$d$	Distanza dalla superficie emittente, m
$E_d$	Energia di attivazione per la diffusività dell'acqua, $kJ\ kmol^{-1}$
$G$	Flusso di vapore acqueo, $kg\ s^{-1}$
$\Delta H_s$	Entalpia di sublimazione, $kJ\ kg^{-1}$
$I_a$	Potenza acustica volumica, $W\ m^{-1}$
$J_w$	Flusso d'acqua, $kg\ s^{-1}\ m^{-2}$
$L_0$	Dimensione caratteristica campione (lunghezza del lato del cubo), m
$\dot{M}$	Flusso d'acqua, $kg\ s^{-1}\ m^{-2}$
$M_w$	Peso molecolare dell'acqua, $kg\ kmol^{-1}$
$m_{sd}$	Quantità di prodotto secco, kg
$m_{sf}$	Quantità di prodotto congelato, kg
$m_{sTOT}$	Quantità di solido totale, kg
$m_w$	Quantità di acqua nel prodotto congelato, kg
$N$	Numero prove sperimentali
$P$	Pressione acustica, Pa
$p_{air}$	Pressione parziale aria, Pa
$p_w$	Pressione parziale di vapore, Pa
$p_w^*$	Pressione parziale di vapore alla superficie esterna, Pa
$p_{w,air}$	Pressione parziale di vapore in aria, Pa
$p_{w,c}$	Pressione parziale di vapore nella camera di essiccamento, Pa
$p_{w,i}$	Pressione parziale di vapore all'interfaccia di sublimazione, Pa
$\dot{Q}$	Flusso di calore, W
$q_{air}$	Flusso di calore nell'aria, W
$R$	Costante dei gas perfetti, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$R_{ext}$	Resistenza esterna al trasporto di materia/calore $m\ s^{-1}$
$R_{int}$	Resistenza interna al trasporto di materia/calore $m\ s^{-1}$
$Re$	Numero di Reynolds
$S$	Superficie del prodotto, $m^2$
$T$	Temperatura, K
$T_{air}$	Temperatura dell'aria, K
$T_i$	Temperatura dell'interfaccia di sublimazione, K
$T_s$	Temperatura alla superficie esterna, K
$t$	Tempo, h
$t_i$	Tempo all'istante i-esimo, h
$V_d$	Volume di prodotto secco, $m^3$
$V_f$	Volume di prodotto congelato, $m^3$
$W_{exp}$	Contenuto sperimentale di acqua nel prodotto, $kg_w^{-1}\ kg_{dm}^{-1}$
$W_{calc}$	Contenuto simulato di acqua nel prodotto, $kg_w^{-1}\ kg_{dm}^{-1}$
$W_0$	Contenuto iniziale di acqua nel prodotto, $kg_w^{-1}\ kg_{dm}^{-1}$
$X_w$	Frazione di ghiaccio nel prodotto congelato
$x$	Coordinata assiale, m
$Z$	Impedenza acustica, $Pa\ s\ m^{-1}$

Lettere greche

$\alpha$	Coefficiente di trasferimento di materia, $\text{m s}^{-1}$
$\alpha^*$	Coefficiente di trasferimento di materia medio, $\text{m s}^{-1}$
$\beta$	Coefficiente di trasferimento di calore, $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
$\lambda$	Conducibilità termica del solido secco, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$v$	Velocità di propagazione delle onde, $\text{m s}^{-1}$
$\rho_{\text{air}}$	Densità aria, $\text{kg m}^{-3}$
$\rho_d$	Densità prodotto secco, $\text{kg m}^{-3}$

## Bibliografia

- Alves-Filho, O.. 2004. Innovative and conventional dryers for production of powders for pharmaceutical and biotechnological industrial applications. *Proceedings of the International Meeting on Pharmaceutics Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology*. Nuremberg, March 15–18, 2004.
- Benedito, J., Mulet, A., Clemente, G. & Garcia-Perez, J. V., 2002. Application of low intensity ultrasonics to cheese manufacturing process. *Ultrasonics*, **40**, 19–23.
- Bird, B.R., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N., 2002. *Transport Phenomena*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Birks, A. S. & Green Jr, R. E., 1991. *Ultrasonic Testing*. 2th ed. Columbus: American Society for Nondestructive Testing.
- Cárcel, J.A., García-Pérez, J.V., Riera, E., and Mulet, A., 2007. Influence of high intensity ultrasound on drying kinetics of persimmon. *Drying Technology*, **25**, 185-193.
- Carcel, J., Garcia-Perez, J. V., Riera, E. & Mulet, A., 2011. Improvement of convective drying of carrot by applying power ultrasound-Influence of mass load density. *Drying Technology*, **29**,174–182.
- Carcel, J. A., Garcia-Pérez, J. V., Riera, E., Rosselló, C.& Mulet, A., 2014, Drying assisted by power ultrasound, in: *Modern Drying Technology, Volume 5: Process intensification*. (Tsotsas E. and Mujumdar A.S. editors) Chapter **8**, 237-273. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Claussen, I. C., Ustad, T. S., Strommen I. & Walde, P. M., 2007. Atmospheric freeze drying-A review, *Drying Technology*, **25**, 957-967.
- Colucci D., 2016. *Ultrasound assisted atmospheric freeze drying of food*. Tesi di laurea Magistrale, Politecnico di Torino.
- Crank, J., 1975. *The Mathematics of Diffusion*. London: Oxford University Press.
- Di Matteo P., Donsì G. & Ferrari G., 2002. The role of heat and mass transfer phenomena in atmospheric freeze-drying of foods in a fluidised bed. *Journal of Food Engineering*, **59**, 267-275.
- Fairbank, H. V., 1975. Applying ultrasound to continuous drying process, in: *Proceedings of Ultrasonic International*, 43-45, Guilford: IPC Science and Technology Press.
- Gallego-Juarez, J. A., Riera, E., De la Fuente, S., Rodriguez-Corral, G., Acosta, V. M., Blanco, A., 2007. Application of high-power ultrasound for dehydration of vegetables: processes and technology. *Drying Technology*, **25**, 1893-1901.

- Gallego-Juarez, J. A., Rodriguez-Corral, G., Acosta, V. M. & Riera, E., 2010. Power ultrasonic transducers with extensive radiators for industrial processing. *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**, 953-964.
- Garcia-Pérez, J.V., Rossello, C., Carcel, J. A., De la Fuente, S. & Mulet, A., 2006. Effect of air temperature on convective drying assisted by high power ultrasound. *Defect and Diffusion Forum*, **258-260**, 563-574.
- Garcia-Pérez, J. V., Ozuna, C., Ortuno, C., Carcel, J. A. & Mulet, A., 2011. Modeling ultrasonically assisted convective drying of eggplants. *Drying Technology*, **29**, 1499–1509.
- Garcia-Pérez, J. V., Carcel, J. A., Rosselló, C., Riera, E. & Mulet, A., 2012a. Intensification of low-temperature drying by using ultrasound. *Drying Technology*, **30**, 1199–1208.
- Garcia-Pérez, J. V., Ortuno, C., Puig, A., Carcel, J. A. & Perez-Munera, I., 2012b. Enhancement of water transport and microstructural changes induced by high-intensity ultrasound application on orange peeldrying. *Food Bioproducts Technology*, **78**, 187-192.
- Garcia-Pérez, J. V., Carcel, J. A., Mulet, A., Riera, E. & Gallego-Juarez, J., 2015. Power ultrasonics: Application of high-intensity ultrasounds. In: *Ultrasonic Drying for Food Preservation*. (Gallego-Juarez, J. A., Graff, K.F. editors), Capitolo **29**, 875-910, Cambridge: Elsevier.
- Gottardo, G., 2012. *Dimensionamento e controllo di un amplificatore ad ultrasuoni per dispositivi piezoelettrici*. Tesi di Laurea Magistrale, Università degli studi di Padova.
- Hammami, C. & Rene, F., 1997. Determination of freeze-drying process variables for strawberries. *Journal of Food Engineering*, **32**, 133-154.
- Ioannou, I. & Ghoul, M., 2013. Prevention of enzymatic browning in fruit and vegetables. *European Scientific Journal*, **9**, 310-341.
- Jagota, S. K. & Dani, H. M., 1982. A new calorimetric technique for the estimation of vitamin C using Folin phenol reagent. *Analytical Biochemistry*, **127**, 178-182.
- King, C. J., 1970. Freeze drying of foodstuffs. *CRC Critical Review Food Technology*, **1**, 379-451.
- Krokida, M. K., Karathanos, V. T. & Maroulis, Z. B., 1998. Effect of freeze-drying conditions on shrinkage and porosity of dehydrated agricultural products. *Journal of Food Engineering*, **35**, 369-380.
- Legay, M., Gondrexon, N., Le Person, S., Boldo, P. & Bontemps, A., 2011. Enhancement of heat transfer by ultrasound: review and recent advantages. *International Journal of Chemical Engineering*, **2011**, 1-17.
- Liapis, A. I., 1987. Freeze drying. In: *Handbook of industrial drying*. (Mujumdar, A.S. editor), 295–326, New York: Marcel Dekker.
- Liang, N. & Kitts, D. D., 2014. Antioxidant properties of coffee components: Assessment of

- methods that define mechanism of action. *Molecules*, **19**, 19180-19208.
- Lighthill, S. J., 1978. Acoustic streaming, *Journal of Sound and Vibration*, **61**, 391-418.
- Mellor, J. D., 1978. *Fundamentals of Freeze-Drying*. London: Academic Press.
- Morey, R.V., Zheng, H., Kaliyan, N. & Pham, M.V., 2014. Modelling of superheated steam drying for combined heat and power at a corn ethanol plant using Aspen Plus software. *Biosystems Engineering*, **119**, 80-88.
- Mulet, A., Carcel, J., Sanjuan, N. & Bon, J., 2003. New food drying technologies-use of ultrasound. *Food Science Technology International*, **9**, 215-221.
- Murhalidara, H. S., Ensminger, D. & Putman, A., 1985. Acoustic dewatering and drying (low and high frequency): State of the art review. *Drying Technology*, **3**, 529-566.
- Mujumdar, A.S., 2004. Research and development in drying: recent trends and future prospects. *Drying Technology*, **22**, 1-26.
- Niamnuy, C., Nachaisin, M., Poomsa-ad, N., & Devahastin, S., 2012. Kinetic modelling of drying and conversion/degradation of isoflavones during infrared drying of soybean. *Food Chemistry*, **133**, 946-952.
- Oetjen, G. W. & Haseley, P., 2004. *Freeze-Drying*. Weinheim: Wiley-VHC.
- Ozuna, C., Carcel, J. A., Santacatalina, J. V., Mulet, A. & Garcia-Perez, J. V., 2011. Textural properties of vegetables: a key parameter on ultrasonic assisted convective drying. *Proceedings of the 11th International Congress of Engineering and Food*. ICEF 11, Athens, Grece, May 22-26.
- Ozuna, C., Gómez, T., Riera, E., Cárcel, J.A., and García-Pérez, J.V., 2014. Influence of material structure on air-borne ultrasonic application in drying. *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**, 1235-1243.
- Perry, R H.; Green, D. W., 2008. *Perry's Chemical Engineering Handbook*. London: McGraw-Hill.
- Rey, L., 2010. Glimpses in the realm of freeze-drying: Classical issues and new venture. In: *Freeze-drying/lyophilization of pharmaceuticals and biological products*, (Rey, L., May, J. C. editors), 1-28, New York: Informa Healthcare.
- Rodríguez, O., Santacatalina, J.V., Simal, S., García-Pérez, J.V., Femenia, A., & Rosselló, C., 2014 Influence of power ultrasound application on drying kinetics of apple and its antioxidant and microstructural properties. *Journal of Food Engineering*, **129**, 21-29.
- Sadeghi, M., Kesbi, O.M., & Mireei, S.A., 2013. Mass transfer characteristics during convective, microwave and combined microwave-convective drying of lemon slices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **93**, 471-478.

Santacatalina, J.V., Rodríguez, O., Simal, S., Cárcel, J.A., Mulet, A., & García-Pérez, J.V., 2014. Ultrasonically enhanced low-temperature drying of apple: Influence on drying kinetics and antioxidant potential. *Journal of Food Engineering*, **138**, 35-44.

Santacatalina, J. V., 2015. *Contribucion al Estudio de la Aplicacion de Ultrasonidos de Alta Intensidad en Procesos de Secado a Baja Temperatura*. Tesi di dottorato, Univesitat Politecnica de Valencia.

Strømmen, I.; Alves-Filho, O., & Eikevik, T.M., 2005. Atmospheric freeze drying with heat pumps—A new alternative for high quality dried food products. *Proceedings of the 3rd Nordic Drying Conference*; (Eikevik, T. M., Alves-Filho, O., Strommen, I. editors); Karlstad, Sweden, June 15-17.

Ye, D., Zhang, L., Sun, S., Chen, J., and Fang, T. , 2014. Production of high-aroma instant tea powder using various novel technologies. *Journal of Food Process Engineering*, **37**, 273-284.

Wolff, E. & Gibert, H., 1990a. Atmospheric freeze-drying, Part 1: Design, experimental investigation and energy saving advantages. *Drying Technology*, **8**, 385-404.

Wolff, E. & Gibert, H., 1990b. Atmospheric freeze drying, Part 2: Modelling drying kinetics using adsorption isotherms. *Drying Technology*, **8**, 405-428.

Warning, A. D., Arquiza, J. M. R. & Datta, A. K., 2015. A multiphase porous medium transport model with distributed sublimation front to simulate vacuum freeze drying. *Food and Bioprocess Processing*, **94**, 637-648.

## **Ringraziamenti**

Giunta al termine di questo percorso universitario vorrei ringraziare tutti coloro che hanno reso possibile la realizzazione di questo giorno.

Desidero ringraziare innanzitutto il professore Davide Fissore, per la disponibilità, l'attenzione e la pazienza dimostratemi.

Ringrazio il professore Juan Carcel e tutto il gruppo ASPA, dell'Universitat Politecnica de Valencia, per la calorosa accoglienza e per avermi concesso l'opportunità di lavorare nel loro team.

Ringrazio mio padre e mia madre che mi hanno consentito di intraprendere e portare a termine gli studi universitari. Per il vostro sostegno, per i preziosi consigli e per aver creduto in me, sempre. Questo traguardo lo dedico a voi.

Grazie a mia sorella Camilla, la mia complice, la mia migliore amica e "coinquilina" in questa esperienza universitaria. Ti ringrazio per esserci sempre, per il conforto nei momenti difficili e per le gioie post esame, non riuscirei ad immaginare questi anni a Torino senza di te.

Un ringraziamento di cuore a Fabio per così tanti motivi che sarebbe difficile elencarli tutti. Questo traguardo è anche merito tuo, per la pazienza che hai dimostrato, per avermi supportato e sopportato. Hai portato gioia ma soprattutto serenità nella mia vita. Sei la mia forza.

Ringrazio i miei "amici di sempre", mio cugino Mattia, Paola, Davide, Lorenzo e con un po' di ritardo anche Alessio Paolo. Con voi sono cresciuta e vi considero a tutti gli effetti la mia seconda famiglia. Nonostante le nostre vite abbiano preso strade differenti, so di poter contare sempre su voi.

Ringrazio i miei compagni di università, Elisa, Matteo, Daniele, Luca e Martina, per avermi accompagnato in questo percorso, per aver condiviso insieme le gioie e i momenti più difficili, ma soprattutto per aver sopportato le mie continue ansie e le mie crisi.

Ringrazio la compagnia di Casa Colombo, i miei ricordi più belli a Torino sono con voi.

Ed infine ringrazio ancora tutti gli amici e i famigliari che mi sono stati vicino nel corso degli anni.