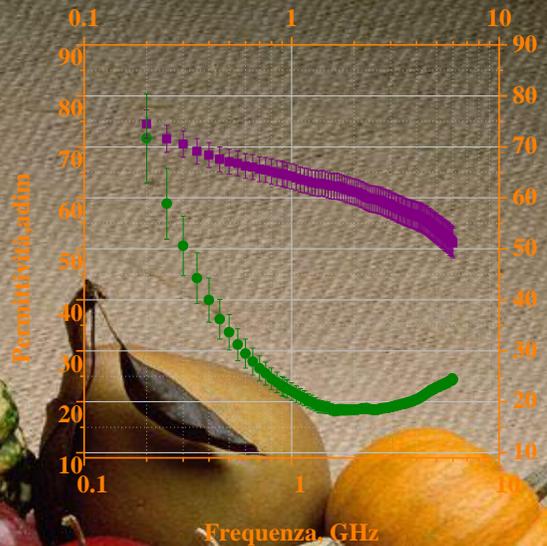


Caratterizzazione termofisica di matrici alimentari con elevato contenuto di umidità

Caratterizzazione termofisica di matrici alimentari con elevato contenuto di umidità

Federica Recupido



Federica Recupido



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Facoltà di Ingegneria
Dipartimento di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

Caratterizzazione termofisica di matrici alimentari con elevato contenuto di umidità

Tesi in
Principi di Ingegneria Chimica

Relatori:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Prof. Ing. Anna Angela Barba

Correlatore:

Ing. Annalisa Dalmoro

Candidata:

Federica Recupido

matricola 0612200372

Anno Accademico 2012/2013

Alla mia famiglia

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman
La data prevista per la discussione della tesi è il 18/12/13
Fisciano, 10/12/13

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	V
Indice delle tabelle	IX
Abstract	XI
Introduzione.....	1
1.1 Gli alimenti: cause di alterazione e tecniche di conservazione.....	2
1.1.1 Principali cause dell'alterazione degli alimenti ^[1]	2
1.1.2 Tecniche di stabilizzazione degli alimenti	2
1.2 Trattamenti per i prodotti di IV gamma ^[3]	5
1.3 Trattamenti basati sull'uso di alte e basse temperature e sulla sottrazione di umidità	7
1.3.1 Trattamenti fisici basati sulle alte temperature	7
1.3.1.1 Pastorizzazione ^[8]	8
1.3.1.2 Sterilizzazione ^[8]	8
1.3.1.3 Blanching.....	8
1.3.1.4.Cottura	9
1.3.2 Trattamenti basati sulle basse temperature	9
1.3.2.1 Congelamento ^[1]	9
1.3.3. Trattamenti fisici basati sulla sottrazione di umidità ^[2]	10

1.4 Trattamenti con le microonde ^[8]	10
1.4.1 Aspetti fenomenologici legati al riscaldamento a microonde ^[9]	11
1.4.2. Applicazioni industriali ^[7]	16
1.4.2.1. Cottura.....	16
1.4.2.2. Blanching	16
1.4.2.3. Essiccamento.....	17
1.4.2.4. Pastorizzazione.....	17
1.4.2.5. Scongelo.....	17
1.5 Proprietà termofisiche	18
1.6 Obiettivi del lavoro di tesi	19
Materiali, apparecchiature e metodi.....	21
2.1 Materiali	22
2.1.1 Patata ^[11]	22
2.1.2 Carota ^[13]	24
2.2 Apparecchiature	26
2.2.1 Misuratore di umidità	26
2.2.2 Network Analyzer	26
2.2.3 KD2 Pro Thermal Properties Analyzer	27
2.2.4 Termometro a fibre ottiche	29
2.2.5 Il DSC	29
2.2.6 Altre apparecchiature	32
2.3 Metodi	32
2.3.1 Metodi per la caratterizzazione termofisica delle matrici alimentari: generalità	32
2.3.1.1 Misure del contenuto di umidità	33
2.3.1.2 Misure della densità	34
2.3.1.3 Misure delle proprietà termiche	34
2.3.1.4 Misure delle proprietà dielettriche	35

2.3.1.5 Misure di calorimetria differenziale a scansione	35
--	----

Risultati e discussione37

3.1 Contenuto di umidità, densità _____	38
3.1.1 Misure di umidità	38
3.1.2 Misure di densità di bulk	39
3.2 Proprietà termiche _____	40
3.2.1 Matrice: patata	40
3.2.1.1 Conducibilità termica	40
3.2.1.2 Capacità termica volumetrica	41
3.2.1.3 Diffusività termica.....	41
3.2.2 Matrice: carota	42
3.2.2.1 Conducibilità termica	42
3.2.2.2 Capacità termica volumetrica	43
3.2.2.3 Diffusività termica.....	44
3.2.3 Equazioni descrittive	44
3.2.3.1 Conducibilità termica	45
3.2.3.2 Capacità termica volumetrica	46
3.2.3.3 Confronti.....	47
3.3 Proprietà dielettriche _____	50
3.3.1 Patata	50
3.3.1.1 Proprietà dielettriche a 915 MHz e a 2.45 GHz	57
3.3.2 Carota	60
3.3.2.1 Proprietà dielettriche a 915 MHz e a 2.45 GHz	64
3.3.3 Equazioni descrittive delle proprietà dielettriche ^[15]	66
3.4 Misure di calorimetria differenziale a scansione _____	69
3.4.1 Analisi dei dati	69
3.3.2 Sottrazione della linea di base	70
3.3.3. Modellistica descrittiva	71

3.3.3.1 Caso delle matrici alimentari	74
Conclusioni	79
4.1 Conclusioni.....	80
4.1.1. Futuri sviluppi di ricerca	81
Bibliografia	83

Indice delle figure

Figura 1. Esempi di prodotti di IV gamma.	5
Figura 2. Spettro elettromagnetico.	11
Figura 3. Costante dielettrica di alcune matrici alimentari a 25 °C e alla frequenza di 2.45 GHz [9].	13
Figura 4. Loss factor di alcune matrici alimentari a 25 °C e alla frequenza di 2.45 GHz [9].	13
Figura 5. Principali meccanismi di assorbimento delle microonde: a) Conduzione ionica, b) Polarizzazione per orientamento dei dipoli.	15
Figura 6. Andamento del fattore di perdita in funzione della frequenza, con riferimento ai due meccanismi di perdita: orientazione dipolare e conduzione ionica.	15
Figura 7. Esempio di campione di patata utilizzata nell'attività sperimentale [12].	22
Figura 8. Tipologie di patata presenti in commercio (a sinistra patata a pasta bianca, a destra patata a pasta gialla). [12]	24
Figura 9. Esempi di carote utilizzate nell'attività sperimentale.	24
Figura 10. Analizzatore di umidità OHAUS mod. MB45	26
Figura 11. Network Analyzer, della Agilent Technologies mod. ES 8753.	27
Figura 12. Il misuratore KD2 Pro Thermal Properties Analyzer	28
Figura 13. Dettagli costruttivi dei sensori a fibra ottica utilizzati per le misure della temperatura.	29
Figura 14. Esempio di strumento a flusso di calore [17].	30
Figura 15. Esempio di strumento a compensazione di calore [17].	31
Figura 16. Immagine del Mettler-Toledo DSC 822.	31
Figura 17. Tracciato al DSC di 5.7 mg di acqua pura, riscaldata da -40°C a 200°C, con una velocità di scansione di 5°C/min.	32
Figura 18. Foto dei sensori (a) e schematizzazione del loro inserimento nella matrice (b).	34

Figura 19. Foto del probe di misura e una schematizzazione del suo posizionamento sulla superficie della matrice da esaminare.	35
Figura 20. Andamento della conducibilità termica in funzione della temperatura, esibito da campioni di patata.	40
Figura 21. Andamento della capacità termica volumetrica in funzione della temperatura esibito da campioni di patata.	41
Figura 22. Andamento della diffusività termica in funzione della temperatura, esibito da campioni di patata.	42
Figura 23. Andamento della conducibilità termica in funzione della temperatura esibito da campioni di carota.	43
Figura 24. Andamento della capacità termica volumetrica in funzione della temperatura esibito da campioni di carota.	43
Figura 25. Andamento della diffusività termica volumetrica in funzione della temperatura esibito da campioni di carota.	44
Figura 26. Conducibilità termica dei componenti dei prodotti alimentari in funzione della temperatura [15].	45
Figura 27. Calori specifici in funzione della temperatura per diversi componenti dei prodotti alimentari.[15].	46
Figura 28. Densità in funzione della temperatura per diversi componenti dei prodotti alimentare [15].	47
Figura 29. Profili delle proprietà dielettriche esibite da campioni di patata, in funzione della frequenza (200 MHz- 6 GHz) a diverse temperature: (a) T=10°C, (b) T=15°C, (c) T=20°C, (d) T=30°C, (e) T=35°C, (f) T=40°C, (g) T=45°C, (h) T=50°C.	54
Figura 30. Dipendenza delle proprietà dielettriche di patata dalla frequenza a 23°C.	55
Figura 31. Comparazione dei profili dielettrici della matrice della patata e dell'acqua distillata a20°C.	56
Figura 32. Comparazione dei profili dielettrici della matrice della patata e di una soluzione allo 0.1% di NaCl.	56
Figura 33. Andamento della costante dielettrica e del fattore di perdita di campioni di patata in funzione della temperatura, valutato alle frequenze di 915 MHz.	57
Figura 34. Andamento della costante dielettrica e del fattore di perdita in funzione della temperatura valutato a 2.45 GHz.	58
Figura 35. Effetto della temperatura sulle proprietà dielettriche dell'acqua pura (a 2.45 GHz).	59
Figura 36. Andamento della costante dielettrica e del fattore di perdita di campioni di carota in funzione della frequenza (200 MHz- 6 GHz) a diverse	

temperature: (a) T=15°C, (b) T=20°C, (c) T=25°C , (d) T=30°C, (e) T=35°C, (f) T=40°C, (g) T=45°C, (h) T=50°C.	63
Figura 37. Andamento della costante dielettrica e del fattore di perdita in funzione della temperatura alla frequenza di 915 MHz.....	64
Figura 38. Andamento della costante dielettrica e del fattore di perdita di campioni di carota in funzione della temperatura alla frequenza di 2.45 GHz.	65
Figura 39. Andamento della costante dielettrica e del fattore di perdita dell'acqua pura in funzione della frequenza [19]	66
Figura 40. Andamento del fattore di perdita in funzione della temperatura alla frequenza di 2.45 GHz.[22].	67
Figura 41. Equazioni per il calcolo delle proprietà dielettriche per frutta e verdura a 2.45 GHz [15].....	67
Figura 42. Tracciato al DSC di 11 mg di carota, sottoposto a riscaldamento con velocità di scansione di 5°C/min, valutato nell'intervallo -40-200°C.	69
Figura 43. Segnale termico fornito dall'apparecchiatura corretto dalla linea di base, che fitta i punti del segnale sperimentale, nell'intervallo 130-150 °C.....	70
Figura 44. Segnale termico sperimentale corretto da linea di base, passante per i punti appartenenti all'intervallo di temperatura 130-150 °C	71
Figura 45. Andamento della portata di acqua evaporante in funzione della temperatura.	74
Figura 46. Confronto tra il segnale termico fornito dallo strumento (corretto dalla linea di base) e il segnale legato all'evaporazione dell'acqua, nell'intervallo 10-80°C.	76
Figura 47. Andamento dei calori specifici della carota, dell'acqua in essa presente e del solido secco valutando nel range 10°C-80°C.	77

Indice delle tabelle

Tabella 1. Principali cause di alterazioni degli alimenti [1].	2
Tabella 2. Principali metodi di conservazione utilizzati nell'industria alimentare [2].	3
Tabella 3. Fasi salienti del processo di produzione dei prodotti di IV gamma.	6
Tabella 4. Caratteristiche nutrizionali ed energetiche della patata [12].	23
Tabella 5. Caratteristiche nutritive ed energetiche della carota [28].	25
Tabella 6. Dettagli tecnici e costruttivi del misuratore KD2 Pro Thermal Properties Analyzer.	28
Tabella 7. Specifiche tecniche dei sensori a fibra ottica e della sonda utilizzati	29
Tabella 8. Valori del contenuto di umidità dei campioni freschi di patata e carota.	38
Tabella 9. Valori del contenuto di umidità dei campioni dopo condizionamento termico.	38
Tabella 10. Valori di densità del <i>bulk</i> sia sui prodotti freschi che dopo il condizionamento termico.	39
Tabella 11. Proprietà termiche di alcune matrici vegetali alla temperatura di 20 °C e confronto con i dati sperimentali per la carota e la patata[18].	48
Tabella 12. Equazioni predittive delle proprietà termiche dell'acqua in funzione della temperatura.	48
Tabella 13. Proprietà dielettriche alla temperatura di 20 °C e alla frequenza di 2.45 GHz e confronto con i valori determinanti sperimentalmente.	68
Tabella 14. Parametri di processo necessari per la simulazione del processo di riscaldamento di matrici vegetali mediante DSC.	73

Abstract

Foods can become inedible owing to chemical and physical transformations by both biological (endogenous enzymes and microorganisms) and physico-chemical causes (oxygen, radiation, heat, moisture content variation). In the last centuries, investments on research and industry were focused on treatments able to overcome food damage, with the aim to get edible and storable foods, reducing nutritional losses and production costs. Preservation techniques are based on physico-chemical, physical, chemical and biological methods. Physical methods are divided into two classes: methods based on heat transfer (pasteurization, sterilization, cooking, blanching) and methods based on simultaneous transfer of heat and mass (drying, concentration). Among these techniques, microwave heating, characterized by electromagnetic loss mechanisms (dissipation), is a good alternative to the traditional convective heat treatment, with several advantages: fast kinetics, short process time and thus minimization of thermal damages, volumetric heating, and selectivity.

The aim of the thesis is to study the most important thermo-physical properties, such as thermal conductivity, specific heat and dielectric properties, of food matrices with a high moisture content: potatoes and carrots. Reliable characterization protocols dedicated to the analysis of the properties were developed in a specific temperature range to avoid structural or chemical transformations. In particular, a temperature range between 10 and 50 °C and suitable conditions (samples size, heating speed in a thermostatic bath) were used to avoid both the starch gelatinization and a large variation of moisture content,

respectively. Scanning Differential Calorimetric measurements were carried out by imposing a thermal program.

The measurements analysis put into evidence that there is not a substantial variation of dielectric properties at the typical frequencies of industrial heating (915 MHz and 2.45 GHz). Instead, thermal properties (thermal conductivity, specific heat and thermal diffusivity) increase with the temperature. Scanning Differential Calorimetric measurements put in evidence that it is difficult to obtain a complete thermal characterization of food matrices affected by the evaporation of the free water contained in it. The thermal signal incoming to the system is numerically comparable with the heat absorbed for the evaporation, thus the valuation of the accumulation term and of the specific heat by the heat balance equation in the temperature range 10-80 ° C gives physically wrong results. In conclusion, the estimation of specific heat of food matrices cannot be possible by the using of differential calorimeter in the thermal range where the free-water evaporation occurs.

The thermo-physical characterization methods developed in this thesis will be applied to food matrices subjected to a stronger heating, thus evaluating the thermal properties variations at high temperatures. However, in this case, some phenomena must be taken into consideration, for example the possible variations of the moisture content and transformation processes induced by heat (gelation of starch).

Bibliografia

1. Cappelli P, Vannucchi V, Chimica degli alimenti: Conservazione Trasformazione, 3° Edizione *Zanichelli* (2005).
2. Tortora A. Processi intensificati assistiti da microonde. Il Blanching: aspetti termici e nutrizionali post trattamento, Tesi Sperimentale in Impianti Chimici, Laurea Specialistica in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche (2010).
3. Vegetali di IV gamma : Osservatorio Sicurezza Alimentare , http://www.orsacampania.it/wp_content/uploads/2010/06/IVgamma, Data di consultazione: 20/11/13.
4. <http://www.integratori-benessere.com/alimenti-dieta/nutraceutici.html>, Data di consultazione 2/12/13.
5. <http://www.arpa.emr.it/documenti/arparivista/pdf2007> : Data di consultazione 2/12/13.
6. Barba A.A : http://www.unisa.it/uploads/5100/lezioni_impianti_barba.pdf, Data di consultazione: 2/12/13.
7. Barba A.A., d'Amore M., Applicazioni delle microonde nel settore agroalimentare - Capitolo 10 del "Il riscaldamento a microonde. Principi ed Applicazioni" *Pitagora Editrice*, Bologna, pp.269-295, (2008).
8. Schiavo L. Determinazione delle proprietà dielettriche della frutta durante essiccamento assistito da microonde, Tesi in Principi di Ingegneria Chimica, Laurea Triennale in Ingegneria Chimica (2012).
9. S. Sahin, S.G. Sumnu: Physical Properties of Foods, Meadle East Technical University, *Springer Ankara, Turkey* (2006).
10. 4.H. Schubert, M. Regier, The microwave processing of foods, CRC Press LLC (2005).
11. Fernandes G, Velangi A, Wolever TMS. Glycemic index of potatoes commonly consumed in North America. *J Am Diet Assoc*, **105**-557-62. (2005).
12. Banca Dati Nutrizionale del Dipartimento dell'Agricoltura degli Stati Uniti d'America: 11367 (*Potatoes, boiled, cooked without skin, flesh, without salt*).

13. www.agraria.org/coltivazionierbacee/carota.htm. Data di consultazione: 17/10/13.
 14. A.C. Metaxas: Foundations of Electroheat, J.Wiley and Sons, Chicester, UK (1996).
 15. M.A.Rao, Syed S.H. Rizvi, Ashim K. Datta, Engineering Properties of Foods, 3° Edizione, *Taylor & Francis Group* (2005).
 16. Riva M. and Schiraldi A., Applicazioni della calorimetria ai prodotti alimentari, *Raisa CNR* (1992).
 17. <http://www.polymertechnology.it/bacheca/NanocompositeForm/DSC>, Data di consultazione: 25/10/13.
 18. D. Frisio, M.Niero: Operazioni unitarie dell'ingegneria alimentare, Modelli fisici e matematici, Macchine e Impianti, *Cleup*, (2010).
 19. P Debye, Polar Molecules. *The Chemical Catalog Co, New York*, (1929).
 20. Barba A.A., Thermal treatments of foods: a predictive general-purpose code for heat and mass transfer, *Heat Mass Transfer* **41** (7) 625-63 (2004).
 21. Perry Green, Perry's Chemical Engineering Handbook 8° edizione *McGraw Hill, New York* (2008).
 22. O Sipahioglu, SA Barringer, The effect of ash and moisture concentration on dielectric loss factor of vegetables and fruits at 2450 MHz, *J Food Sci* **68**-234-239 (2003).
 23. Wang N, Brennan JG, A mathematical model of simultaneous heat and moisture transfer during drying of potatoes, *J Food Eng* **24**-47-60 (1995a).
 24. Wang N, Brennan JG, Moisture sorption isotherm characteristic of potatoes at four temperatures, *J Food E***14** 269 28 (1991).
 25. Smith J.M., Van Ness H.C., M.M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, *McGraw Hill* (2001).
 26. Tabatabaefar A., Size and shape of potato tubers, *International Agrophysics* **16** 301-305 (2002).
 27. Karathanos V. T., Kanellopoulos N. K., Belessiotis V. G, Development of Porous Structure during Air Drying of Agricultural Plant Products, *Journal of Food Engineering* **29** 167-183 (1996)
 28. http://www.postharvest.com.au/Carrot_WithTops.pdf, Data di consultazione: 14/05/13.
-

Ringraziamenti

Ringrazio il Prof Gaetano Lamberti per avermi dato la possibilità di prender parte a questo lavoro di tesi e per la grande disponibilità.

Ringrazio la Prof.ssa Anna Angela Barba per l'infinita pazienza, per la dolcezza e per la competenza data durante l'intero lavoro di tesi.

Ringrazio la mia correlatrice, l'Ing Annalisa Dalmoro per il supporto dato soprattutto durante il periodo della scrittura della tesi e per aver reso con la sua simpatia, più piacevoli le giornate di lavoro in laboratorio.

Ringrazio mamma e papà, Ivana e Renato per aver sempre creduto in me. Ringrazio il mio fratellino, Alessandro, il mio più grande fun.

Ringrazio Antonio per avermi compresa, sostenuta in questi anni e per aver sopportato i miei sbalzi d'umore da presame.

Ringrazio Maria Antonietta (Mary), amica, collega e coinquilina, ormai come una sorella per me, per aver sopportato tutti i giorni "i mie lamenti".

Ringrazio Palma, amica di sempre, che mi ha sempre spinto a credere di più nelle mie capacità.

Ringrazio i miei colleghi universitari: Jessica, Serena, Christian, Antonio, Gaetano, Gianluca, Alberto, Federica che mi hanno dato sempre un grande sostegno morale (soprattutto nell'ultimo periodo!!!!). Per finire ringrazio Valentina e Cosimo, con cui condivido questo importantissimo traguardo. Sono davvero felice di realizzarlo con voi. Grazie.

