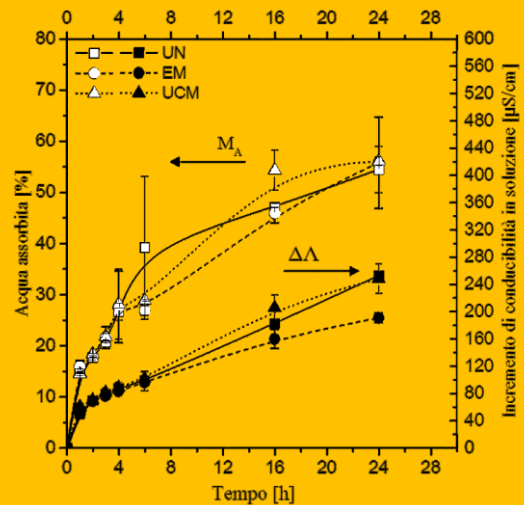
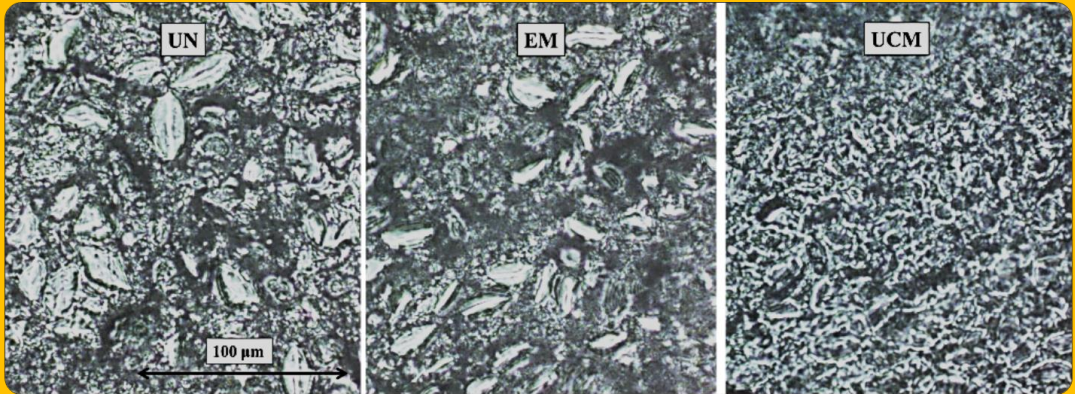


Caratterizzazione termofisica di matrici cerealicole pre e post sanitizzazione assistita da microonde



Immacolata Bove



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea Magistrale in Food Engineering

**Thermophysical characterization of cereals
before and post disinfestation
assisted by microwaves**

**Caratterizzazione termofisica di matrici cerealicole
pre e post sanitizzazione assistita da microonde**

Thesis in
Transport Phenomena in Food Processes

Supervisors:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Prof. Ing. Anna Angela Barba

Co-supervisor:

Ing. Annalisa Dalmoro

Candidate:

Immacolata Bove

matr. 0622800191

Academic Year 2016/2017

A mio fratello Matteo

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman
La data prevista per la discussione della tesi è il 25 Maggio 2017

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	V
Indice delle tabelle	IX
Abstract	XIII
Introduzione.....	1
1.1 Diritto al cibo _____	2
1.1.1 Lo spreco alimentare [4]	3
1.1.2 Carta di Milano [5]	4
1.2 Analisi di filiera delle produzioni agricole di cereali da granella [6] _____	5
1.2.1 Filiera del frumento [8]	6
1.2.2 Filiera del mais [8, 9]	7
1.3 Cereali: cause di alterazione e tecniche di conservazione __	9
1.3.1 Principali cause di alterazione di cereali in post raccolta	9
1.3.2 Metodi convenzionali di stabilizzazione post raccolta dei cereali	15
1.3.3 Processi di stabilizzazione innovativi: trattamenti assistiti da microonde	18
1.4 Obiettivi del lavoro di tesi _____	22
Materiali e metodi	25
2.1 Materiali _____	26
2.1.1 Frumento	27

2.1.2 Mais [26, 34, 37]	35
2.1.3 Solventi e reagenti	39
2.2 Apparecchiature _____	40
2.2.1 Cavità multimodale a microonde	40
2.2.2 Misuratore di temperatura ad infrarossi	40
2.2.3 Misuratore di umidità	41
2.2.4 Stufa termostata	42
2.2.5 Conduttimetro	42
2.2.6 Analizzatore della Texture	43
2.2.7 Microscopio ottico	43
2.2.8 Analizzatore proprietà termiche	44
2.2.9 Misuratore proprietà dielettriche	45
2.2.10 Misure di calorimetria differenziale a scansione	45
2.2.11 Analizzatore termogravimetrico	46
2.2.12 Spettrofotometro	47
2.2.13 Altre apparecchiature	48
2.3 Metodi _____	49
2.3.1 Protocolli di irraggiamento	49
2.3.2 Caratterizzazione semi interi pre e post irraggiamento	50
2.3.3 Caratterizzazione polveri da semi macinati pre e post irraggiamento	55
2.3.4 Analisi statistica	59

Risultati e discussione..... 61

3.1 Frumento duro _____	62
3.1.1 Profilo termico	62
3.1.2 Caratterizzazione semi interi pre e post irraggiamento	63
3.1.3 Caratterizzazione polveri da semi macinati pre e post irraggiamento	75
3.1.4 Frumento duro: discussione dei risultati	81
3.2 Frumento tenero _____	82
3.2.1 Profilo termico	82
3.2.2 Caratterizzazione semi interi pre e post irraggiamento	83
3.2.3 Caratterizzazione polveri da semi macinati pre e post irraggiamento	93

Sommario e indici.	Pag. III
3.2.4 Frumento tenero: discussione dei risultati	98
3.3 Mais _____	100
3.3.1 Profilo termico	100
3.3.2 Caratterizzazione semi interi pre e post irraggiamento	101
3.3.3 Caratterizzazione polveri da semi macinati pre e post irraggiamento	111
3.3.4 Mais: discussione dei risultati	116
3.4 Prototipo a microonde realizzato per il progetto TECNAGRI [10] _____	117
3.4.1 Processo di irraggiamento su scala prototipale	118
Conclusioni	121
4.1 Conclusioni _____	122
Bibliografia	125

Indice delle figure

Figura 1. Prodotti e sottoprodotti del frumento duro e del frumento tenero.....	6
Figura 2. Prodotti e sottoprodotti del mais.	7
Figura 3. Lo sviluppo postembrionale con metamorfosi (attraverso gli stati di uovo, larva, pupa e adulto) di un insetto in un seme di grano duro (www.agraria.org).	14
Figura 4. Spettro delle radiazioni elettromagnetiche della regione delle microonde.....	18
Figura 5. Rappresentazione vettoriale dell'angolo di perdita.....	20
Figura 6. Struttura della cariosside di grano e principali componenti.	27
Figura 7. Cariossidi di frumento duro (da sinistra: visione dorsale, ventrale, laterale) [31].	29
Figura 8. Cariossidi di frumento tenero (da sinistra: visione dorsale, ventrale, laterale) [31].	31
Figura 9. Struttura spiga.	35
Figura 10. Struttura cariosside di mais [38].....	35
Figura 11. Cavità multimodale a microonde LBP 210/50 2300 W.	40
Figura 12. Misuratore di temperatura ad infrarosso Simpson mod. IR-10 collegato ad un multimetro digitale Maurer mod. 87291.	40
Figura 13. Analizzatore di umidità Ohaus mod MB45.....	41
Figura 14. Stufa termostata ISCO serie 9000.	42
Figura 15. Conduttimetro Crison, modello GLP 31.	42
Figura 16. Texture analyzer TA.XT plus daStable Sistema Macro.	43
Figura 17. Microscopio ottico Leica DM-LP.	43
Figura 18. Misuratore KD2 Pro Thermal Properties Analyzer.....	44
Figura 19. Network analyzer, Agilent Technologies mod. ES8753.	45
Figura 20. Calorimetro Mettler Toledo (DSC822).	46
Figura 21. Termogravimetro Mettler TG 50.....	47
Figura 22. Spettrofotometro Lambda 25 Perkin Elmer.	47

Figura 23. Schematizzazione del test di penetrazione.	53
Figura 24. Schematizzazione del test di compressione.	54
Figura 25. Tipica curva “forza vs deformazione” per il grano [43].	54
Figura 26. Valutazione della costante di proporzionalità tra concentrazione ed assorbanza per l’acido gallico.	57
Figura 27. Valutazione della costante di proporzionalità tra concentrazione ed assorbanza per la catechina.	58
Figura 28. Andamento della temperatura superficiale nel tempo per il frumento duro.	62
Figura 29. Aspetto dei semi di frumento duro tal quali (UN), dopo trattamento efficace (EM) e dopo trattamento incontrollato (UCM).	64
Figura 30. Aspetto dei semi di frumento duro (UN, EM e UCM) prima e dopo la germinazione.	65
Figura 31. Andamento sia dell’acqua assorbita (scala leggibile a sinistra del grafico, simboli aperti) sia dell’incremento di conducibilità (scala leggibile a destra del grafico, simboli chiusi) dei semi di frumento duro UN (quadrati), EM (cerchi) e UCM (triangoli) posti in ammollo per 24 h in acqua distillata.	66
Figura 32. Andamento del contenuto di umidità dei semi di frumento duro UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h....	67
Figura 33. Andamento dell’incremento della lunghezza dei semi di frumento duro UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	68
Figura 34. Andamento dell’incremento della larghezza dei semi di frumento duro UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	69
Figura 35. Andamento dell’incremento dello spessore dei semi di frumento duro UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	69
Figura 36. Fotografie al microscopio ottico (40X) di strati di 5 μm tagliati da semi di frumento duro non trattati (UN), trattati in maniera efficace (EM) e trattati in maniera incontrollata (UCM), posti in ammollo in acqua per 17 h....	70
Figura 37. Fotografie al microscopio ottico (10X) di strati di 5 μm tagliati da semi di frumento duro non trattati (UN), trattati in maniera efficace (EM) e trattati in maniera incontrollata (UCM), posti in ammollo in acqua per 17 h....	70
Figura 38. Curva forza vs deformazione per i semi di frumento duro UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo.	72
Figura 39. Profili delle proprietà dielettriche per il frumento duro (ϵ' , simboli pieni e ϵ'' , simboli vuoti).	75
Figura 40. TGA della polvere di semi di frumento duro per i sistemi non trattati (UN) e trattati efficacemente (EM), in azoto fino alla temperatura di 1100 °C. 79	79

Figura 41. DSC della polvere di frumento duro per i sistemi non trattati (UN) e trattati efficacemente (EM), in azoto fino alla temperatura di 500 °C.....	80
Figura 42. Andamento della temperatura superficiale nel tempo per il frumento tenero.....	82
Figura 43. Dimensioni di un seme di frumento tenero trattato in maniera efficace (EM): lunghezza (a sinistra), larghezza (al centro), spessore (a destra).	84
Figura 44. Aspetto dei semi di frumento tenero (UN, EM e UCM) prima e dopo la germinazione.	85
Figura 45. Andamento sia dell'acqua assorbita (scala leggibile a sinistra del grafico, simboli aperti) sia dell'incremento di conducibilità (scala leggibile a destra del grafico, simboli chiusi) dei semi di frumento tenero UN (quadrati), EM (cerchi) e UCM (triangoli) posti in ammollo per 24 h in acqua distillata.	86
Figura 46. Andamento del contenuto di umidità dei semi di frumento tenero UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.....	87
Figura 47. Andamento dell'incremento della lunghezza dei semi di frumento tenero UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	88
Figura 48. Andamento dell'incremento della larghezza dei semi di frumento tenero UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	89
Figura 49. Andamento dell'incremento dello spessore dei semi di frumento tenero UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	89
Figura 50. Curva forza vs deformazione per i semi di frumento tenero UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo.....	91
Figura 51. Profili delle proprietà dielettriche per il frumento tenero (ϵ' , simboli pieni e ϵ'' , simboli vuoti).....	93
Figura 52. TGA della polvere di semi di frumento tenero per i sistemi non trattati (UN) e trattati efficacemente (EM), in azoto fino alla temperatura di 1100 °C.....	96
Figura 53. DSC della polvere di frumento tenero per i sistemi non trattati (UN) e trattati efficacemente (EM), in azoto fino alla temperatura di 500 °C.....	97
Figura 54. Andamento della temperatura superficiale nel tempo per il mais. ..	100
Figura 55. Aspetto dei semi di mais (UN, EM e UCM) prima e dopo la germinazione.	102
Figura 56. Andamento sia dell'acqua assorbita (scala leggibile a sinistra del grafico, simboli aperti) sia dell'incremento di conducibilità (scala leggibile a destra del grafico, simboli chiusi) dei semi di mais UN (quadrati), EM (cerchi) e UCM (triangoli) posti in ammollo per 24 h in acqua distillata.	103

Figura 57. Andamento del contenuto di umidità dei semi di mais UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	104
Figura 58. Andamento dell'incremento della lunghezza dei semi di mais UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	105
Figura 59. Andamento dell'incremento della larghezza dei semi di mais UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	105
Figura 60. Andamento dell'incremento dello spessore dei semi di mais UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	106
Figura 61. Aspetto dei semi di mais UN, EM e UCM dopo 1 h e 30 min e 2 h di cottura.	106
Figura 62. Fotografie al microscopio ottico (10X) di strati di 5 μm tagliati da semi di mais non trattati (UN), trattati in maniera efficace (EM) e trattati in maniera incontrollata (UCM), posti in ammollo in acqua per 17 h.	107
Figura 63. Fotografie al microscopio ottico (40X) di strati di 5 μm tagliati da semi di mais non trattati (UN), trattati in maniera efficace (EM) e trattati in maniera incontrollata (UCM), posti in ammollo in acqua per 17 h.	107
Figura 64. Curva forza vs deformazione per i semi di mais UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo.	109
Figura 65. Profili delle proprietà dielettriche per il mais (ϵ' , simboli pieni e ϵ'' , simboli vuoti).	111
Figura 66. TGA della polvere di semi di mais per i sistemi non trattati (UN) e trattati efficacemente (EM), in azoto fino alla temperatura di 1100 °C.	114
Figura 67. DSC della polvere di mais per i sistemi non trattati (UN) e trattati efficacemente (EM), in azoto fino alla temperatura di 500 °C.	115
Figura 68. Fotografie del prototipo a microonde presso l'azienda Improsta. ...	117
Figura 69. Insetti del frumento duro (stadio adulto, a sinistra e larve, a destra) pre-irraggiamento.	118
Figura 70. Pannello di controllo dell'apparecchiatura.	119
Figura 71. Insetti del frumento duro (stadio adulto, a sinistra e larve, a sinistra) post-irraggiamento.	119

Indice delle tabelle

Tabella 1. Distribuzione dello spreco lungo l'intera filiera agroalimentare (Fonte: FAO 2013).	3
Tabella 2. Lo spreco alimentare in Italia per categoria di alimenti [4].	4
Tabella 3. Produttività, superficie dedicata alla coltura e resa dei cereali (Dati ISTAT-2013) [7].	5
Tabella 4. Limiti massimi ammessi di micotossine nei cereali (grano tenero, duro, orzo, mais) destinati al consumo umano [12].	10
Tabella 5. Principali specie di insetti infestanti di colture cerealicole [14, 15, 16, 17].	11
Tabella 6. Tecniche convenzionali di stabilizzazione (metodi fisici).	15
Tabella 7. Tecniche convenzionali di stabilizzazione (metodi chimici).	17
Tabella 8. Cereali sottoposti ai trattamenti a microonde.	26
Tabella 9. Caratteristiche cariossidi di frumento duro [31].	29
Tabella 10. Composizione chimica media, espressa in percentuale, della cariossidi di frumento duro [32].	30
Tabella 11. Caratteristiche delle semole di grano duro (legge n. 580 del 4/7/1967) [33].	30
Tabella 12. Caratteristiche cariossidi di frumento tenero [31].	31
Tabella 13. Composizione chimica media, espressa in percentuale, della cariossidi del frumento tenero [32].	31
Tabella 14. Caratteristiche delle farine di grano tenero (legge n. 580 del 4/7/1967) [33].	32
Tabella 15. Descrizione delle fasi fenologiche del frumento.	33
Tabella 16. Composizione chimica media, espressa in percentuale, della cariossidi di mais [38].	36
Tabella 17. Descrizione delle fasi fenologiche del mais.	37
Tabella 18. Tempi di trattamento e temperature massime (sia EM che UCM) per il frumento duro.	63

Tabella 19. Contenuto di umidità, dimensioni (lunghezza, larghezza e spessore) e densità (bulk density e tapped density) iniziali dei semi di frumento duro UN, EM e UCM.	63
Tabella 20. Percentuale di germinazione (con relativa deviazione standard) del frumento duro UN, EM e UCM.	65
Tabella 21. Valori massimi della forza di penetrazione, elasticità della buccia (espressa come deformazione percentuale) e di pendenza dopo il picco relativi ai test di penetrazione su semi di frumento duro dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h, 1 h e 30 min e 2 h.	71
Tabella 22. Modulo elastico, bioyield point e rupture point dei semi di frumento duro UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo e dopo cottura per 1 h, 1 h 30 min e 2 h.	74
Tabella 23. Proprietà dielettriche e profondità di penetrazione per il frumento duro a 915 MHz e 2.45 GHz (frequenza operativa).	76
Tabella 24. Contenuto di umidità delle polveri di semi di frumento duro UN, EM e UCM.	76
Tabella 25. Proprietà di flusso (bulk density, tapped density) delle polveri di semi di frumento duro UN, EM e UCM.	77
Tabella 26. Proprietà termiche (conducibilità termica, capacità termica volumetrica, diffusività termica) della polvere di semi di frumento duro UN, EM e UCM.	78
Tabella 27. Contenuto di polifenoli totali nel frumento duro UN, EM e UCM.	80
Tabella 28. Contenuto di tannini condensati nel frumento duro UN, EM e UCM.	81
Tabella 29. Tempi di trattamento e temperature massime (sia EM che UCM) per il frumento tenero.	82
Tabella 30. Contenuto di umidità, dimensioni (lunghezza, larghezza e spessore) e densità (bulk density e tapped density) iniziali dei semi di frumento tenero UN, EM e UCM.	83
Tabella 31. Percentuale di germinazione (con relativa deviazione standard) del frumento tenero UN, EM e UCM.	85
Tabella 32. Valori massimi della forza di penetrazione, elasticità della buccia (espressa come deformazione percentuale) e di pendenza dopo il picco relativi ai test di penetrazione su semi di frumento tenero UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo e dopo cottura per 1 h.	90
Tabella 33. Modulo elastico, bioyield point e rupture point dei semi di frumento tenero UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo e dopo cottura per 1 h, 1h 30 min e 2 h.	92
Tabella 34. Proprietà dielettriche e profondità di penetrazione per il frumento tenero a 915 MHz e 2.45 GHz (frequenza operativa).	94

Tabella 35. Contenuto di umidità delle polveri di semi di frumento tenero UN, EM e UCM.	94
Tabella 36. Proprietà di flusso (bulk density, tapped density) delle polveri di semi di frumento tenero UN, EM e UCM.	94
Tabella 37. Proprietà termiche (conducibilità termica, capacità termica volumetrica, diffusività termica) della polvere di semi di frumento tenero UN, EM e UCM.	95
Tabella 38. Contenuto di polifenoli totali nel frumento tenero UN, EM e UCM.	98
Tabella 39. Contenuto di tannini condensati nel frumento tenero UN, EM e UCM.	98
Tabella 40. Tempi di trattamento e temperature massime (sia EM che UCM) per il mais.	100
Tabella 41. Contenuto di umidità, dimensioni (lunghezza, larghezza e spessore) e densità (bulk density e tapped density) iniziali dei semi di mais UN, EM e UCM.	101
Tabella 42. Percentuale di germinazione (con relativa deviazione standard) del mais UN, EM e UCM.	102
Tabella 43. Valori massimi della forza di penetrazione, elasticità della buccia (espressa come deformazione percentuale) e di pendenza dopo il picco relativi ai test di penetrazione su semi di mais UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo, dopo cottura per 1 h.	108
Tabella 44. . Modulo elastico, bioyield point e rupture point dei semi di mais UN, EM e UCM dopo 17 h in ammollo e dopo cottura per 1 h, 1h 30 min e 2 h.	110
Tabella 45. Proprietà dielettriche e profondità di penetrazione per il mais a 915 MHz e 2.45 GHz (frequenza operativa).	112
Tabella 46. Contenuto di umidità delle polveri di semi di mais UN, EM e UCM.	112
Tabella 47. Proprietà di flusso (bulk density, tapped density) delle polveri di semi di mais UN, EM e UCM.	112
Tabella 48. Proprietà termiche (conducibilità termica, capacità termica volumetrica, diffusività termica) della polvere di semi di frumento tenero UN, EM e UCM.	113
Tabella 49. Contenuto di polifenoli totali nel mais UN, EM e UCM.	116
Tabella 50. Contenuto di tannini condensati nel mais UN, EM e UCM.	116

Abstract

1 Introduction

This thesis work aims to better know the use of the innovative microwave treatment (physical process) for the post-harvest disinfestation of foodstuffs, in particular of cereals. Indeed, they can be subjected to pests' attack (generally insects) that can cause serious damages during storage, handling, and transport, reducing their nutritional value. Conventional techniques, that have been applied for disinfestation purposes, are based on the use of chemical agents, in particular toxic fumigants, such as methyl bromide (prohibited in Italy since 2005) or phosphine. However, their use to control insect development can cause serious problems related to the possible presence of toxic residues in the treated products. Alternative techniques are based on physical treatments, exploiting the use of modified atmosphere, inert powders or high temperatures. In the treatment with modified atmosphere, the use of nitrogen and carbon dioxide determines the insects' death by dehydration and asphyxiation. The disadvantages of this treatment are the long process times, the high plant costs and the low treatable volumes. The inert powders usually used are bentonite and diatomite, which are able to interact with the membranes of the wax cuticle layer of insects, causing their death by dehydration. However this method is good if moisture content is greater than 14 %. Finally, if cereals are subjected to treatments with high temperatures, some disadvantages are: the not uniform heating, thus the possibility of external and internal damage caused by heat over long exposure times, and the long treatment times. Microwave treatment is proposed as an effective alternative technology to conventional disinfestation techniques in order to avoid the use of toxic or inert agents and/or reduce heat exposure times. Indeed, by exploiting the interaction of electromagnetic fields with polar molecules, typical of

microwave technology, when a layer of cereals and pests is irradiated, the insects are more quickly warmed up to lethal temperature due to their larger water content, with respect to dry matrices, slightly heated by microwaves. Thus, the great advantages over conventional technologies are a rapid heat transfer and a volumetric and selective heating with relevant reduced costs and sanitization times. In particular, in this thesis the thermal behaviour of irradiated matrices has been investigated by monitoring physical and structural properties (thermal conductivity, thermal diffusion, specific heat, dielectric properties, moisture content, mechanical properties, dimensional and shape properties) of three types of cereals before and after microwave treatment. To demonstrate the importance of correctly performing the microwave process to keep intact the microbiological safety and the thermophysical properties of the irradiated cereals, two microwave protocols are been developed and applied: an effective microwave treatment (EM), ensuring a temperature in cereal mass of about 50 - 80 °C for at least 20 seconds (time-temperature couple able to eliminate insects, as observed in literature) and a more drastic, named uncontrolled, microwave treatment (UCM), performed by prolonging the irradiation time (a time three times greater than that of effective treatment was chosen).

2 Experimental

2.1 Materials

The used cereal matrices in this work have been: durum wheat (*Triticum durum* v. *Durato*), weak wheat (*Triticum aestivum* v. *Bologna*) and corn (*Zea mays* L.). These granular matrices have been stored at room conditions (before and after irradiation treatments). For several characterizations a milling process has been applied, followed by a sieving step. Untreated seeds (UN) has constituted the control for all the determinations.

2.2 Methods

A seeds layer of 4 cm in thickness of durum wheat, weak wheat and corn was exposed to microwave irradiation in a multimodal cavity operating at a frequency of 2.45 GHz. A power of 1000 W and an exposure time such as to have a temperature between 50- 80°C at least for 20 seconds were chosen as effective operative protocol parameters

(EM). The uncontrolled treatment (UCM) was performed by setting the same power of 1000 W but a time which is three times higher than the time needed for the effective treatment. Thermophysical and structural characterizations were performed on both seeds and powders from milled seeds, before (UN) and after irradiation (both EM and UCM). The seeds characterization consisted in moisture content determination, dimensional analysis, germination test, swelling test (simulating the classic pre-cooking soaking operation on matrices), internal structure check, cooking test with the relevant penetration (seed peel hardness) and compression tests. The powders were subjected to: dielectric properties evaluation, moisture content determination, bulk and tapped density measurements, thermal properties determination, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry analysis and determination of chemical anti-nutritional compounds.

3 Results and Discussion

First of all the matrices were characterized by a dielectric point of view, observing in all cases modest dissipative capacities due to their low moisture content in post-harvest. The measurement of penetration depth at 2.45 GHz from dielectric data allowed to define the thickness of seeds layer (4 cm) to be subjected to microwave treatment such as to ensure a volumetric heating. Moreover, untreated (UN) and irradiated (both EM and UCM) matrices lots (durum wheat – Table I -, weak wheat – Table II -, corn – Table III -) were monitored during storage at room temperature for about 18 months to evaluate the sanitization efficacy. Pests were developed only in untreated grains, and not in treated ones (both EM and UCM). Germination tests showed that the effective protocol application does not alter the seed germination capacity (a reduced germination ability was found mainly for corn - also for control systems - due to the non-optimal thermal conditions kept during the tests). The application of the uncontrolled protocol (UCM) for the three types of examined matrices resulted instead in the total inhibition of seed germination capacity. Characterization about heat transfer properties (thermal conductivity, thermal diffusion, specific heat) run on milled powders didn't show any significant pre and post-irradiation variation (both for EM systems and UCM ones). The dimensions of seeds (length, thickness and width) and the moisture content were affected neither by the effective (EM) nor by the uncontrolled (UCM) microwave treatment for durum wheat. Instead, for weak wheat, UCM

treatment led to a slight decrease in moisture content. Corn suffered a significant decrease in moisture content as expected both after EM treatment and UCM one. The density measurements of all examined matrices exposed to uncontrolled treatment (UCM) gave reduced values with respect to untreated systems and properly processed systems (EM), demonstrating that a surplus of energy, provided by the microwaves, causes the formation of cracks and combustion regions, which are clearly signs of integrity rupture of the seeds. These results are consistent with subsequent observations made with optical microscopy methods about the internal structure of the pre and post irradiated matrices, after a swelling process simulating the classic pre-cooking soak operation performed on the matrices. Untreated (UN) and efficiently treated (EM) systems showed a similar amyloid parenchyma structure, while uncontrolled irradiated matrices (UCM) showed a tissue alteration due to porosity creation, index of the disappearance of starch granules. The swelling test on durum wheat showed no differences in electrical conductivity of bulk swelling and water absorption among the three samples UN, EM, UCM. On the contrary, UCM weak wheat seeds underwent greater swelling with consequent significant loss of electrolytes (monitored by electrical conductivity of bulk swelling) compared to untreated (UN) and treated effectively (EM) samples. UN and EM practically showed the same behaviour in swelling and electrolyte release. During swelling test corn showed a behaviour similar to that of weak wheat. The results from the cooking test of all analysed matrices showed that UCM seeds were less resistant to the combined effect of heat and water. In addition, in both untreated and treated seeds water penetration caused variation of both width and thickness (the length remains almost constant), demonstrating that the swelling is radial. Penetration and compression tests further confirmed that the UCM matrices had a structural weakness greater than untreated (UN) and effective treated seeds (EM). The check tests about anti-nutrition factors (total polyphenols, condensed tannins) were in line with the data found in the literature and did not showed significant variations after microwave treatments.

4 Conclusions

The application of the two different microwave protocols to cereal grains of durum wheat, weak wheat and corn causes no substantial modification on the heat transport properties, instead compromises the nutritional (loss of minerals), sensorial (fragile texture) and germination (poorer amyloferous reserve) features. This demonstrates that only a proper microwave treatment can guarantee both effective sanitation and maintenance of the nutritional and sensory properties of cereal matrices.

Table I. Durum wheat (*Triticum durum* v. *Dorato*):
(a) image analysis; (b) germination test; (c) internal structure
analysis.

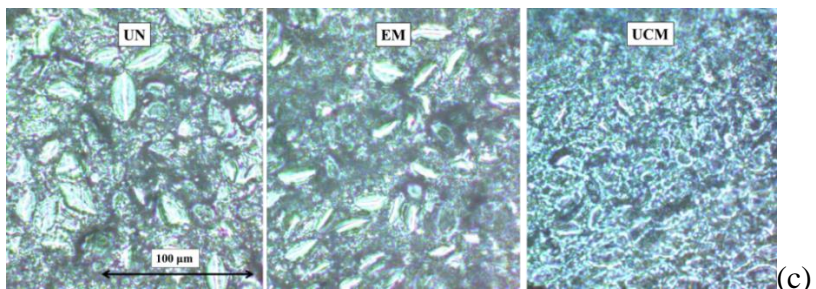
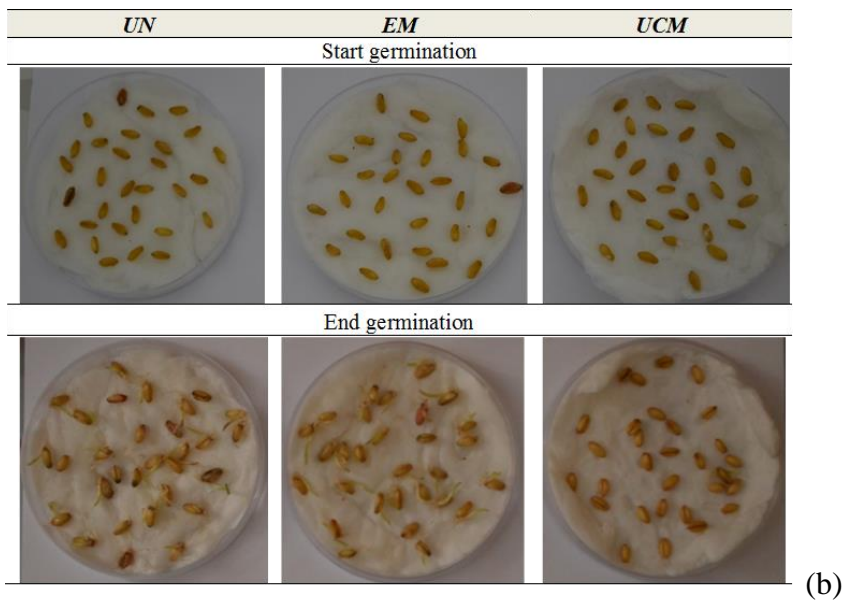
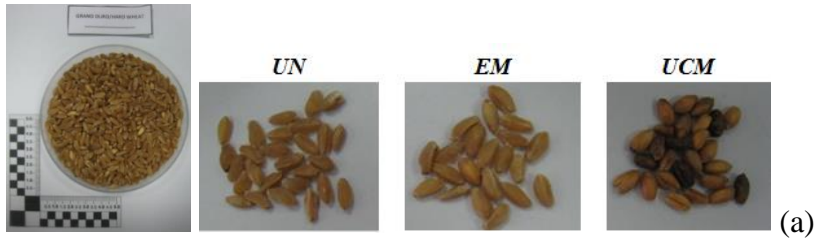


Table II. Weak wheat (*Triticum aestivum* v. Bologna):
(a) germination test; (b) swelling test and electrolytes leaching;
(c) DSC test.

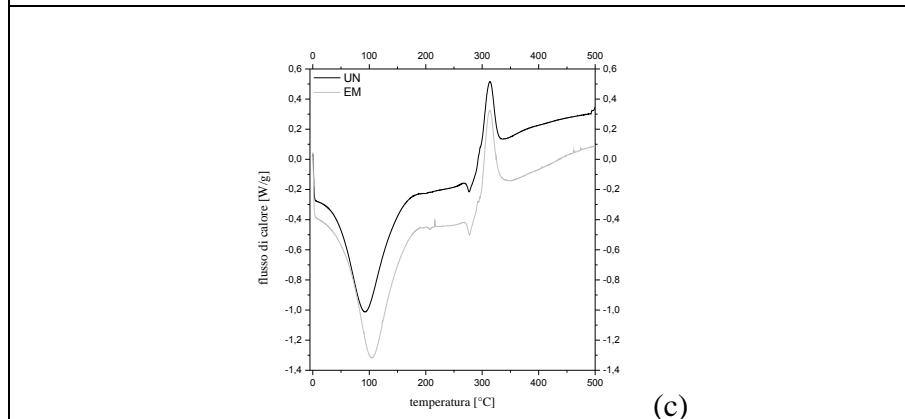
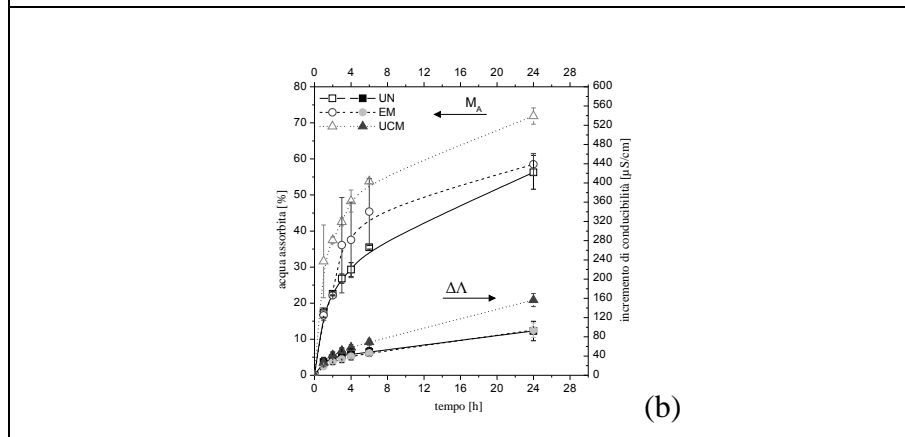
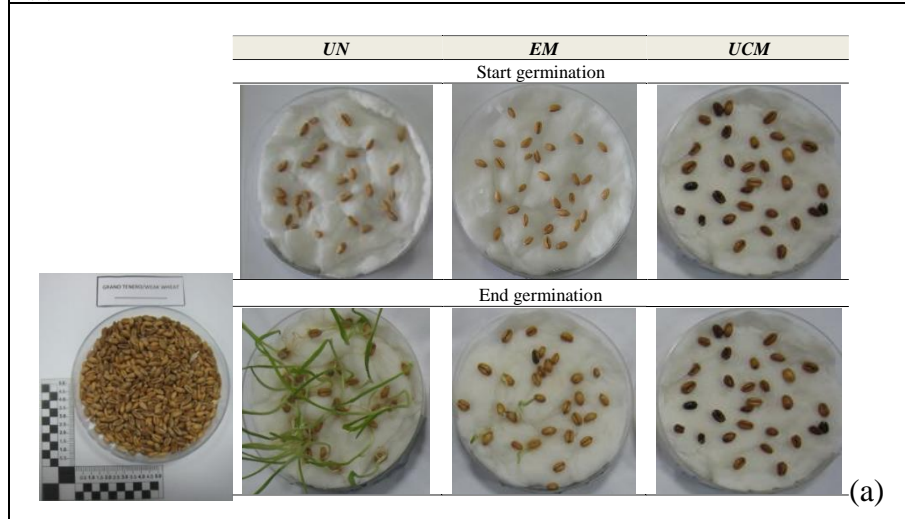
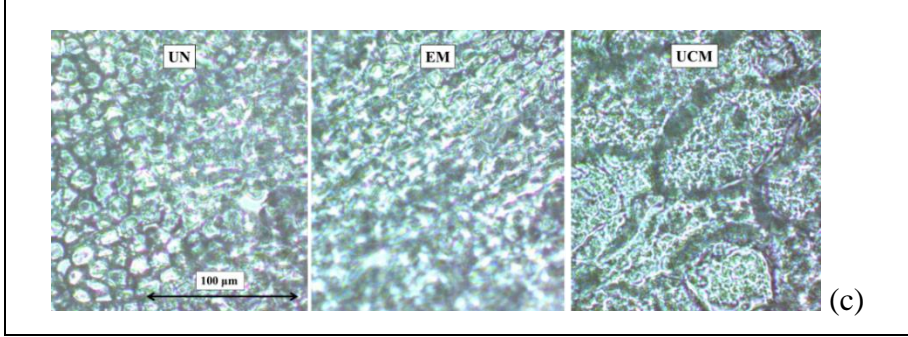
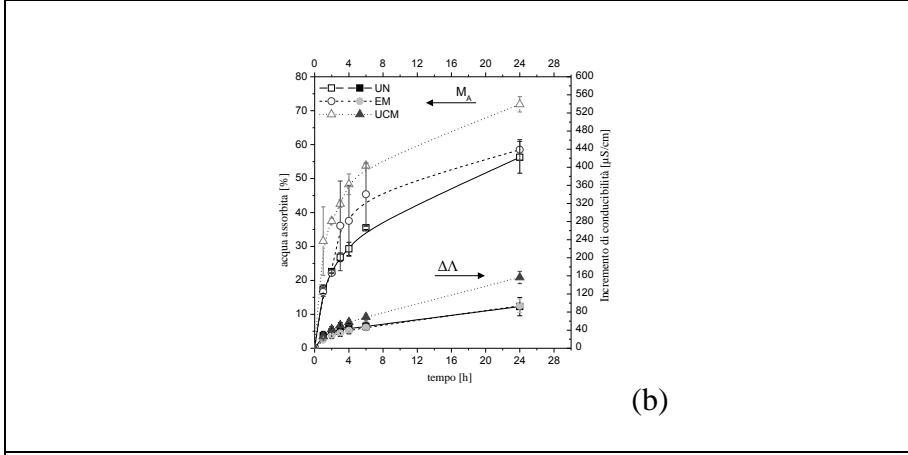
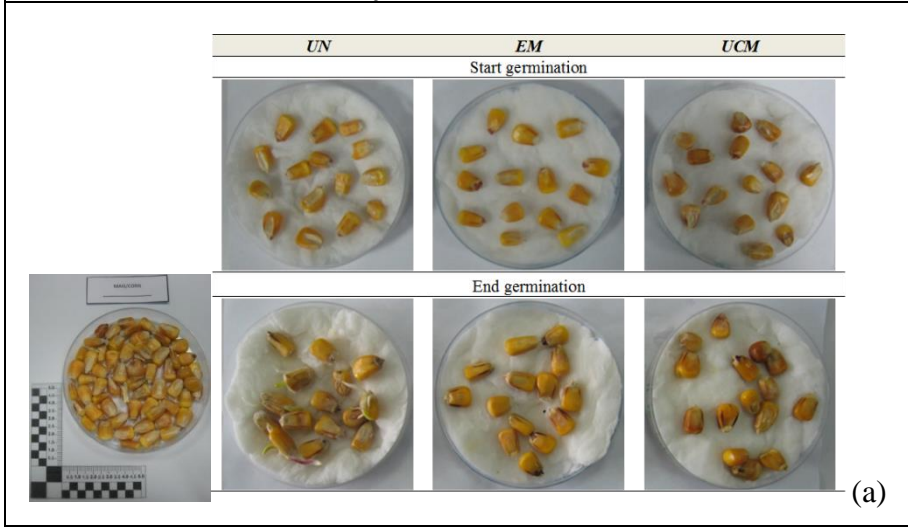


Table III. Corn (*Zea mays L.*):
(a) image analysis; (b) Swelling test and electrolytes leaching;
(c) internal structure analysis.



Bibliografia

1. FAO, Il diritto al cibo, Food and Agricultural Organization of the United Nations, Roma (2007)
<http://www.fao.org/worldfoodsummit/italian/fsheets/food.pdf>
2. Bottiglieri M., Il diritto al cibo adeguato. Tutela internazionale, costituzionale e locale di un diritto fondamentale “nuovo”, Dottorato di Ricerca in Autonomie Locali, Servizi Pubblici e Diritti di Cittadinanza, *Università del Piemonte Orientale* (2015)
3. Certomà C., Diritto al Cibo, Sicurezza Alimentare, Sovranità Alimentare, *Rivista di diritto alimentare Anno IV* (2010)
4. Segrè A., Falasconi L., Il libro nero dello spreco in Italia: il cibo, Edizioni Ambiente (2011)
5. Carta di Milano, Expo 2015
<http://carta.milano.it/it/>
6. Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali, Piano di settore cerealicolo (2010-2013)
https://www.politicheagricole.it/flex/files/2/e/1/D.96a25d76d0b1095ee912/Piano_cerealicolo.pdf
7. Stime di produzione dei principali cereali e delle superfici investite a mais e semi oleosi nel 2013, Ismea
www.ismeamercati.it/flex/cm/pages/ServeAttachment.php/L/IT/D/.../P/.../E/pdf
8. Grimaldi A., Bonciarelli F., Lorenzetti F., *Coltivazioni Erbacee, Edagricole* Bologna (1983)
9. Testa G., Utilizzazioni commerciali della granella di mais e parametri di qualità, Dipartimento di Scienze Agrarie, Forestali e Alimentari, *Università degli Studi di Torino*, Milano, Expo 2015
10. Barba A.A., Dalmoro A., Caputo S., *TECNAGRI: Guida alle attività del progetto*, ISBN 88-7897-071-9 (2015)
11. Fracchiolla M., Il controllo della flora infestante nei cereali - Capitolo 4 del quaderno ‘Colture erbacee: Cereali, Foraggere industriali’,

- Dipartimento di Scienze delle Produzioni Vegetali, *Università degli Studi di Bari* (2009)
<http://www.crsfa.it/>
12. C.R.P.V. (Centro Ricerche Produzioni Vegetali), Linee guida per la riduzione del rischio di contaminazione da micotossine nei cereali autunno-vernini (2013)
www.sinab.it/istituto-ricerca/crpv-centro-ricerche-produzioni-vegetali
 13. Chartered Institute of Environmental Health, Procedure per il controllo degli infestanti nell'industria alimentare (2009)
http://www.urbanpestsbook.com/downloads/CIEH_Food_Document_Italian.pdf
 14. Pollini A., Parassiti animali - Capitolo 8 del 3 del "il grano", ART Servizi Editoriali S.r.l, pp. 115-127
<http://www.colturaecultura.it/content/parassiti-animali-3>
 15. Pollini A., Parassiti animali - Capitolo 9 del "il mais", ART Servizi Editoriali S.r.l, pp. 204-219
<http://www.colturaecultura.it/content/parassiti-animali-2>
 16. Süss L., Parassiti di magazzino - Capitolo 16 del "il mais", ART Servizi Editoriali S.r.l, pp. 275-283
<http://www.colturaecultura.it/content/parassiti-da-magazzino>
 17. Gelosi A., Bagarollo D., La protezione dei cereali: principali insetti e acari e mezzi di lotta, NEWPHARM s.r.l. (2004)
 18. C.R.P.V. (Centro Ricerca Produzioni Vegetali), Norme tecniche 2010-post raccolta-culture erbacee (2010)
 19. Pagano D., Conservazione e trasformazione dei cereali biologici, Corsorzio Marche Biologiche Soc. Coop. Agr- 2007-2013
 20. Carrai B., Arte bianca, materie prime, processi e controlli, Calderini Edagricole Bologna (2001)
 21. Contessi A., Gli interventi post-raccolta contro i parassiti, Agricoltura 63-65 (2004)
 22. Covarelli G., Il controllo della flora infestante le principali colture agrarie, Edagricole Bologna (1999)
 23. Sellitto S., Tecniche convenzionali ed innovative per la stabilizzazione post-raccolta di cereali e leguminose da granella, *Tesi di Laurea Specialistica in Farmacia, Università degli Studi di Salerno* a.a. 2013/2014
 24. Bisceglia B., Diaferia A., Diaferia N., D'Imperio F., Rosito V., Rassegna delle applicazioni industriali delle microonde II - Capitolo 13 del "Il riscaldamento a microonde. Principi ed Applicazioni" Pitagora Editrice, Bologna, pp. 351-390 (2008)
-

25. 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)
 26. Baldoni e Giardini, Coltivazioni erbacee - Cereali e Proteaginose, vol. 1, Pàtron Editore (2000)
 27. Flagella Z., Qualità nutrizionale e tecnologica del frumento duro, Ital. J. Agron. / Riv. Agronomia 1:203-239 (2006)
 28. Cannella C., Pogna N., Aspetti nutrizionali - Capitolo 3 del "il grano", ART Servizi Editoriali S.r.l, pp. 49-59
<http://www.colturaecultura.it/content/aspetti-nutrizionali-3>
 29. Gioia P., Germe di grano e quinoa: ingredienti alternativi per lo sviluppo di alimenti ad alta valenza tecnologica e nutrizionale, Dottorato di Ricerca in Biotecnologia degli Alimenti, *Università degli Studi del Molise* (2014)
 30. Russo G., Introduzione allo studio delle proprietà nutrizionali del grano duro e dei prodotti derivati - Parte dodicesima, Consorzio di Ricerca "Gian Pietro Ballatore" - Assoro (Enna) (2008)
 31. Mazzola P., Mallozza E., Fusari M. L., Bonetti R., Bettoni L., Crippa E., Ferrari F., Zecchinelli R., Scheda tecnica per il riconoscimento delle cariossidi di Frumento duro (*Triticum durum* Desf.) e di Frumento tenero (*Triticum aestivum* L.), Laboratorio Analisi Sementi, Tavazzano (LO) (2011)
 32. Viggiani P., Caratteristiche botaniche - Capitolo 1 del "il grano", ART Servizi Editoriali S.r.l, pp. 1-13
<http://www.colturaecultura.it/content/caratteristiche-botaniche-0>
 33. D'Egidio M.G., Corbellini M., Macinazione - Capitolo 15 del "il grano", ART Servizi Editoriali S.r.l, pp. 245-255
<http://www.colturaecultura.it/content/macinazione>
 34. Basso F., Piante alimentari. Cereali e proteaginose. Pitagora Editrice Bologna (2007)
 35. AA.VV., Le tecniche di coltivazione delle principali colture agroindustriali, Agronomica s.r.l. (1995)
 36. Frattini L., Valvassori M., Caratterizzazione morfo-fisiologica delle varietà di frumento, Quaderno dell'E.N.S.E. (Ente Nazionale Sementi Elette), Milano (1976)
 37. Marocco A., Lorenzon C., Morfologia e fisiologia - Capitolo 1 del "il mais", ART Servizi Editoriali S.r.l, pp. 1-25
<http://www.colturaecultura.it/content/morfologia-e-fisiologia-0>
 38. Cannella C., Aspetti nutrizionali - Capitolo 5 del "il mais", ART Servizi Editoriali S.r.l, pp. 105-111
<http://www.colturaecultura.it/content/aspetti-nutrizionali-2>
-

39. Maggiore T., Mariani L., Verderio A., *Tecnica colturale - Capitolo 8 del "il mais"*, ART Servizi Editoriali S.r.l, pp. 141-177
<http://www.colturaecultura.it/content/tecnica-colturale-0>
 40. Wang, Tang, Cavalieri, Davis, Differential heating of insects in dried nuts and fruits associated with radio frequency and microwave treatments, *Transactions-American Society of Agricultural Engineers* **46**: 1175-1184 (2003)
 41. Corrêa P.C., Resende O., Ribeiro D.M., Jarén C., Arazuri S., Resistance of edible beans to compression, *Journal of food engineering* **86**:172-177 (2008)
 42. Lee C.M., Chung K.H., Analysis of surimi gel properties by compression and penetration tests, *Journal of Texture Studies* **20**:363-377 (1989)
 43. Voicu G., Tudosie E. M., Ungureanu N., Constantin G. A., Some mechanical characteristics of wheat seeds obtained by uniaxial compression tests, *UPB Scientific Bulletin, Series D* **75**:265-278 (2013)
 44. Barba A.A., D'Amore M., Rispoli M., Marra F., Lamberti G., Microwave Assisted Drying of Banana: Effects on Reducing Sugars and Polyphenols Contents, *Czech Journal of Food Science* **32** (2014)
 45. Alvarez P.A., Boye J.I., Comparison of gluten recovery in gluten-incurred buckwheat flour using different commercial test kits. *Food and agricultural immunology* **25**:200-208 (2014)
 46. Fields P. G., The control of stored-product insects and mites with extreme temperatures, *Journal of Stored Products Research* **28**: 89-118 (1992)
 47. Das I., Kumar G., Shah N.G., Microwave Heating as an Alternative Quarantine Method for Disinfestation of Stored Food Grains, *International Journal of Food Science* **2013** (2013)
 48. Warchalewski J.R., Gralik J., Zawirska-Wojtasiak R., Kusnierz R., The evaluation of wheat odor and colour after gamma and microwave irradiation, *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Food Science and Technology* **1** (1998)
 49. Błaszczak W., Gralik J., Klockiewicz-Kamińska E., Fornal J., Warchalewski J. R., Effect of γ -radiation and microwave heating on endosperm microstructure in relation to some technological properties of wheat grain, *Nahrung/Food Journal* **46**:122-129 (2002)
 50. Warchalewski J.R., Gralik J., Grundas S., Pruska-Kędzior A., Kędzior Z., Changes in Microwave-Treated Wheat Grain Properties, *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials* (2011)
-

51. Cannella C., Pogna N., Aspetto nutrizionali - Capitolo 3 del "il grano", ART Servizi Editoriali S.r.l, pp. 115-127
<http://www.colturaecultura.it/content/aspetti-nutrizionali-3>
 52. Gursoy S., Choudhary R., Watson D.G., Microwave drying kinetics and quality characteristics of corn, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* **6** (2013)
 53. Baskin C.C., Baskin J.M., Seeds: Ecology, Biogeography, and Evolution of Dormancy and Germination, *Annals of Botany* **86**: 705-708 (2000)
 54. Watson E.L., Effect of heat treatment upon the germination of wheat, *Canadian Journal of Plant Science* **50**:107-114 (1970)
 55. Vadivambal R., Deji O., Jayas D., White N., Disinfestation of stored corn using microwave energy, *Agriculture and Biology Journal of North America* **1**:18-26 (2010)
 56. Burton R.A., Fincher G.B., Evolution and development of cell walls in cereal grains, *Frontiers in Plant Science* **5** (2014)
 57. Kurien P.P., Murty R.R., Desikachar H.S.R., Subrahmanyam V., Effect of Parboiling on the Swelling Quality of Rice, *Cereal Chemistry Journal* **41**:16-21 (1964)
 58. Kirleis A., Stroshine R., Effects of hardness and drying air temperature on breakage susceptibility and dry-milling characteristics of yellow dent corn, *Cereal Chem* **67**:523-528 (1990)
 59. Božiková M., Thermophysical parameters of corn and wheat flour, *Research in Agricultural Engineering* **49**:157-160 (2003)
 60. Ergudenler A., Ghaly A., Determination of reaction kinetics of wheat straw using thermogravimetric analysis, *Applied biochemistry and biotechnology* **34**:75-91 (1992)
 61. Ross K., Godfrey D., Effect of extractives on the thermal decomposition of wheat, triticale, and flax crop residues: a kinetic study, *International journal of biomass & renewables* **1**:19-31 (2012)
 62. Dizaji H.B., Dizaji F.F., Bidabadi M., Determining thermo-kinetic constants in order to classify explosivity of foodstuffs, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **50**:454-462 (2014)
 63. Kumar A., Wang L., Dzenis Y.A., Jones D.D., Hanna M.A., Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock, *Biomass and Bioenergy* **32**:460-467 (2008)
 64. Draman S.F.S., Daik R., Latif F.A., El-Sheikh S.M., Characterization and Thermal Decomposition Kinetics of Kapok (*Ceiba pentandra* L.)-Based Cellulose, *Bio Resources* **9**:8-23 (2013)
 65. Biliaderis C.G., Page C.M., Maurice T.J., Juliano B.O., Thermal Characterization of Rice Starches: A Polymeric Approach to Phase
-

Transitions of Granular Starch, *Journal Agricultural Food Chem.*
34:6-14 (1986)

66. Dikes L., Rooney L., Phenolic Compounds in Cereal Grains and Their Health Benefits, *Cereal Food World* (2007)
-

Ringraziamenti

Ringrazio il *Prof. Gaetano Lamberti* e la *Prof.ssa Anna Angela Barba* per avermi permesso di prendere parte a questo lavoro di ricerca, dimostrandomi grande disponibilità, cortesia e professionalità.

Ringrazio il *Dott. Silvestro Caputo*, Presidente del CRAA (Consorzio per la Ricerca Applicata in Agricoltura), per avermi dato l'opportunità di crescere a livello professionale.

Grazie alla mia correlatrice *Annalisa* per essere stata una guida, un sostegno, ma soprattutto un'amica.

Ringrazio tutte le ragazze del laboratorio 13 (*Sabrina, Veronica, Maria Luisa, Gabriella, Veronica T.*) per avermi 'sopportato' (sò di essere logorroica!) e soprattutto per aver reso le giornate in laboratorio più spensierate. Siete tra le persone che mi mancheranno di più.

Ringrazio *Laura* (la mia Cip) che ha condiviso con me ogni momento di questo lavoro di tesi. Quest'opportunità ci ha fatto conoscere e diventare ottime amiche.

Ringrazio con tutto il cuore i miei genitori, *Andreina* e *Rino*, per avermi dato la possibilità di conseguire questo risultato, per aver sostenuto le mie scelte e soprattutto per avermi supportato e sopportato in quest'ultimo periodo.

Ringrazio *mio fratello Matteo* che, con il suo essere rompiscatole, mi ha sempre spronata ad andare avanti e a non mollare.

Ringrazio *nonna Maria* per le sue preghiere, ma soprattutto per le sue ramanzine.

Ringrazio *Mimmo* per aver compreso i miei tanti sbalzi d'umore da presame, ma soprattutto per avermi sempre spinto a credere di più nelle mie capacità. Tu sei la mia persona, senza di te non sarei io.

Ringrazio la mia amica *Antonella* che nonostante tutti i miei lamenti mi è rimasta vicina. Senza di te non ce l'avrei fatta e lo sai.

Ringrazio *Alessandra, Denise, Elisabetta, Paola* e *Roberta* che da anni mi sono vicine in ogni modo possibile e immaginabile. Siete le mie sorelle per scelta.

Ringrazio *Biagio* che, nonostante i suoi mille impegni, riesce sempre a trovare un momento per me.

Ringrazio *Felipe, Federica* e *Laura* per non essere stati semplici compagni di corso ma miei amici.

Ringrazio i miei zii (*Angela, Egidio, Ela, Simona, Roberto*) e i miei cugini per aver sempre creduto nelle mie capacità.

Ringrazio *Fiorenza* e *Nino*, per avermi accolta come una figlia nella loro famiglia.

Un grazie va a tutte le persone che in un modo o nell'altro fanno parte della mia vita: *Chiara, Walter, Alvise, Antonio, Emanuela, Serena, Giuseppe, Ada, Davide, Jonathan, Maria Rosaria* (Mary), *Nicola, Francesco* (Ciccio), *Gianluigi* (Red), *Roberta R., Carla, Vincenzo, Piero, Wanda*.

