



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

Applicazione di tecniche numeriche *meshless* per la soluzione di equazioni differenziali alle derivate parziali a coefficienti variabili nello spazio e nel tempo relative ai fenomeni termici di conduzione del calore osservati durante la surgelazione degli alimenti

Dipartimento dell'Energia

Dottorato di Ricerca in Energetica – XXIII Ciclo

Candidato

Paolo Tasca

Tutor

Prof. Ing. Vincenzo La Rocca

Coordinatore

Prof. Ing. Giuseppe Vella

Sigla del settore scientifico disciplinare

ING-IND 10

Indice

Indice	1
Elenco delle figure	3
Elenco delle tabelle	5
Abstract	6
1 La conservazione degli alimenti	9
1.1 Trattamenti termici nei metodi di conservazione alimentare . .	11
1.1.1 Aumento di temperatura come tecnica di conservazione	11
1.1.2 Utilizzo del freddo come tecnica di conservazione . . .	13
1.2 Catena del freddo	17
1.3 I consumi di alimenti surgelati in Italia	19
2 Congelamento dei tessuti	24
2.1 Il processo di cristallizzazione	24
2.1.1 La teoria microscopica della materia	24
2.1.2 Dinamica del processo di cristallizzazione	26
2.1.3 Struttura cristallina dell'acqua	28
2.1.4 Evoluzione della cristallizzazione nelle soluzioni	31
2.2 Effetti del congelamento nei materiali biologici	35
2.2.1 Congelamento di sospensioni cellulari	36
2.2.2 Congelamento di tessuti muscolari di origine animale .	36
2.2.3 Congelamento dei tessuti vegetali	37
2.2.4 Caratteristiche fisiche degli alimenti	38
2.2.5 Alterazione dei prodotti surgelati	39

3	Metodi <i>meshless</i> per la determinazione dei campi termici nei corpi	41
3.1	Campi termici all'interno dei corpi	42
3.2	Risoluzione di PDE con i metodi <i>meshless</i>	50
3.2.1	Introduzione alle <i>radial basis functions</i>	52
3.2.2	<i>Thin Plate Spline</i> di Duchon	58
3.2.3	Multiquadratica di Hardy	59
3.2.4	Metodo di Kansa	63
3.2.5	Metodo di Fasshauer	64
4	Implementazione in <i>fortran</i> del metodo di Fasshauer	68
4.1	Modello Matematico	68
4.1.1	Trasformazione di Kirchhoff	68
4.1.2	Metodo di Crank-Nicolson	70
4.1.3	Metodo della collocazione hermitiana	71
4.2	Algoritmo iterativo	74
4.3	Calcolo delle proprietà termofisiche del campione considerato .	78
4.3.1	Costituenti base degli alimenti	78
4.3.2	Stima della frazione di ghiaccio	81
4.3.3	Stima della densità degli alimenti	82
4.3.4	Stima del calore specifico	83
4.3.5	Stima della conduttività termica	84
4.3.6	Grafici delle proprietà termofisiche del provino di purea di patate	85
4.3.7	Modello di Comina, Bonacina e Toffan	87
5	Validazione del modello di simulazione con i risultati delle prove sperimentali	90
5.1	Realizzazione dello stampo del provino e degli elementi isolanti	91
5.2	Protocollo sperimentale utilizzato	97
5.3	Andamenti della temperatura misurati sul provino	102
5.4	Imposizione della temperatura sulla superficie del provino . . .	103
5.5	Imposizione del coefficiente di moto convettivo in prossimità della superficie	107
6	Conclusioni	111
	Bibliografia	113

Elenco delle figure

1.1	Catena del freddo	18
1.2	Incremento del consumo dei prodotti surgelati	21
1.3	Consumo procapite in kg di prodotti surgelati	21
1.4	Percentuali di consumo delle diverse categorie di prodotti surgelati	22
2.1	Velocità di crescita e nucleazione dei cristalli	28
2.2	Struttura della molecola di acqua.	29
2.3	Forma tetraedica generata dai legami a idrogeno	30
2.4	Struttura prismatica dei cristalli di ghiaccio	31
2.5	Diverse tipologie di unità cristalline	33
2.6	Strutture dendritiche	34
3.1	Linee di flusso termico	43
3.2	Campo vettoriale del flusso termico	45
3.3	Bilancio energetico sull'elemento di volume infinitesimo dV	46
3.4	Oscillazioni nelle interpolazioni polinomiali di alto ordine	51
3.5	Rappresentazione grafica delle diverse tipologie di funzioni RBF	54
3.6	Esempio di interpolazione RBF	55
3.7	Confronto tra funzione in forma analitica e interpolata	57
3.8	Accuratezza dell'interpolazione ottenuta con diverse RBF	62
4.1	Diagramma di flusso dell'algoritmo iterativo	75
4.2	Discretizzazione del volume della semisfera	76
4.3	Stima della temperatura nel provino sferico di purea di patate	77
4.4	Capacità termica del provino di purea di patate	86
4.5	Conduttività termica del provino di purea di patate	86
4.6	Confronto tra i modelli della capacità termica del provino di purea di patate.	88
4.7	Confronto tra i modelli della conduttività termica del provino di purea di patate.	88

5.1	Punti di misura sul provino	91
5.2	Elementi che compongono lo stampo per il provino di purea di patate	92
5.3	Dimensioni dell'anello di alluminio.	92
5.4	Base isolante con supporto in nylon per le termocoppie	93
5.5	Base isolante con fori per le termocoppie	94
5.6	Base isolante con termocoppie fissate con opportuno collante	95
5.7	Vista posteriore del cilindro	95
5.8	Supporto isolante in polistirene	96
5.9	Realizzazione dell'accoppiamento base - supporto isolante	96
5.10	Incollaggio e sigillatura della base del provino con il supporto isolante	97
5.11	Sistema di acquisizione dati con <i>data collector</i> yokogawa dc100	98
5.12	Apparati del laboratorio del Dipartimento dell'Energia utilizzati per la rilevazione delle temperature nel provino di purea di patate.	98
5.13	Posizionamento delle termocoppie esterne sul provino di purea di patate	100
5.14	Particolare delle termocoppie posizionate nella superficie esterna del provino	101
5.15	Andamento delle temperature rilevate dalle differenti termocoppie nel provino di purea di patate.	102
5.16	Punti della base del provino in cui viene imposta la condizione di flusso termico nullo	103
5.17	Stima della temperatura nel punto T1, condizione di Dirichlet	104
5.18	Stima della temperatura nel punto T2, condizione di Dirichlet	105
5.19	Stima della temperatura nel punto T3, condizione di Dirichlet	105
5.20	Stima della temperatura nel punto T4, condizione di Dirichlet	106
5.21	Stima della temperatura nel punto T5, condizione di Dirichlet	106
5.22	Stima della temperatura nel punto T1, condizione di Robin	108
5.23	Stima della temperatura nel punto T2, condizione di Robin	109
5.24	Stima della temperatura nel punto T3, condizione di Robin	109
5.25	Stima della temperatura nel punto T4, condizione di Robin	110
5.26	Stima della temperatura nel punto T5, condizione di Robin	110

Elenco delle tabelle

1.1	Contenuto di vitamina C in prodotti freschi e conservati	16
1.2	Contenuto di proteine in prodotti freschi e surgelati	16
4.1	Costituenti base del provino purea di patate	79
4.2	Modelli matematici delle proprietà termofisiche dei costituenti base degli alimenti	80

Abstract

Uno dei più importanti impieghi della tecnologia del freddo è nella surgelazione degli alimenti al fine di rallentarne il deterioramento dovuto all'azione di enzimi e microorganismi e di preservarne la qualità nutrizionale e la durata.

In genere una rapida diminuzione della temperatura degli alimenti durante il congelamento garantisce un rallentamento delle reazioni chimiche, fisiche e biochimiche tale da garantire una buona qualità del prodotto surgelato. Di contro, il rapido abbattimento della temperatura ha certo un costo più oneroso da sostenere per la produzione industriale.

L'obiettivo che il presente lavoro di ricerca si prefigge è quello di sviluppare un modello matematico in grado di descrivere con alto grado di precisione l'evoluzione temporale dello stato termico degli alimenti sottoposti ad un processo di congelazione rapida. Così facendo, è possibile dimensionare gli impianti di congelamento in modo da determinare un giusto compromesso tra la surgelazione rapida e l'economia di industrializzazione, senza però penalizzare la qualità e la durata dei prodotti.

Le difficoltà maggiori che si incontrano nell'utilizzo di un modello matematico per descrivere il fenomeno termico del congelamento delle derrate alimentari sono dovute alla complessità e non linearità della struttura delle equazioni differenziali che descrivono detto fenomeno fisico. Tali equazioni, oltre a non avere una risoluzione analitica nella quasi generalità dei casi, sono di tipo fortemente non lineare poiché i coefficienti che in esse compaiono sono funzione del campo di temperature incognito che si vuol calcolare per un determinato istante.

Tradizionalmente i metodi utilizzati per la risoluzione delle equazioni in esame sono quelli alle differenze finite, agli elementi finiti o ai volumi finiti e richiedono l'utilizzo di una *mesh* per la risoluzione numerica dei sistemi ottenuti. Visto però che le *mesh* sono costose e complesse da realizzare, negli ultimi anni si è registrato un crescente interesse nello studio di metodi di tipo *meshless*.

Il lavoro di ricerca fino ad oggi svolto, coerentemente con gli ultimi sviluppi delle ricerche matematiche in tema di risoluzione di equazioni PDEs (*Partial Differential Equations*), si è incentrato sull'utilizzo delle metodologie di tipo *meshless* che utilizzano il metodo dell'interpolazione hermitiana basata su funzioni del tipo RBFs (*Radial Basic Functions*). Il modello matematico *meshless* messo a punto per lo studio del fenomeno termico della congelazione rapida degli alimenti è stato poi implementato con routine di calcolo numerico in linguaggio di programmazione *Fortran 90*. Nel programma sono state

implementate, tra le altre cose, una funzione RBF del quarto ordine (detta anche *thin plate spline*), le approssimazioni di Comina, Bonacina e Toffan (1973) per la capacità e conducibilità termica degli alimenti, e un algoritmo iterativo che viene calcolato per ogni *timestep* in cui viene suddiviso il periodo di osservazione del fenomeno fisico e che utilizza il metodo di Crank-Nicolson per l'approssimazione dell'operatore derivata in funzione della soluzione del sistema di equazioni ad un istante precedente.

Per la validazione del modello matematico implementato sono state effettuate diverse simulazioni su un modello di purea di patata sottoposto al processo di congelazione rapida, rilevandone la temperatura in sezioni diverse al variare delle condizioni al contorno imposte. Gli andamenti della temperatura simulati sono stati confrontati con le temperature rilevate sperimentalmente su un provino di purea di patate di simmetria sferica e densità omogenea sottoposto al processo di surgelazione in laboratorio.

La rilevazione delle temperature è stata acquisita tramite delle termocoppie rame-costantana, posizionate in punti diversi del provino in esame e collegate ad un data logger a sua volta connesso ad un personal computer per la registrazione nel tempo dei dati rilevati. Per la cella frigorifera è stato utilizzato lo scomparto a bassa temperatura di un armadio frigorifero presente in laboratorio in grado di mantenere al suo interno una temperatura di -30°C .

Per lo studio termico ci si è limitati all'analisi della forma semisferica e si è resa adiabatica la base della semisfera attraverso l'utilizzo di un idoneo spessore di isolante termico su cui è stato posizionato il modello in studio. Si è deciso di misurare le temperature dei prodotti sia al centro della semisfera che ad intervalli di 10 mm, a partire dal centro stesso, su due raggi tra loro ortogonali. La prima condizione al contorno che è stata considerata è quella del primo tipo (di Dirichlet), che impone ad ogni singolo *timestep* la temperatura della superficie del provino ottenuta dalla media di valori di temperatura registrati dalle termocoppie durante i rilievi sperimentali. Il limite della condizione al contorno di cui sopra è la mancanza di flessibilità nel caso di un reale processo industriale di surgelazione durante il quale non è agevole ricavare la temperatura sulla superficie degli alimenti.

Per poter utilizzare la simulazione con un grado di flessibilità maggiore in un contesto di tipo reale è stata quindi considerata una condizione al contorno del terzo tipo (di Robin). Questa condizione, che è quella legata al moto convettivo tra le pareti della cella frigorifera e il provino considerato, viene imposta considerando la temperatura rilevata in prossimità del campione e utilizzando

nel calcolo del coefficiente convettivo opportune relazioni sperimentali, ricavate dalla letteratura scientifica sull'argomento. In particolare l'algoritmo utilizzato prevede, rispetto al precedente, il calcolo all'interno di ogni *timestep* prima del numero di Rayleigh e poi, tramite la correlazione sperimentale, il calcolo del numero di Nusselt per risalire infine a una stima del coefficiente convettivo da utilizzare nella condizione del terzo tipo.

I risultati ottenuti dalle simulazioni con entrambe le condizioni al contorno sono stati validati utilizzando i rilievi di temperatura ottenuti nel caso reale. Nella fattispecie, la comparazione delle temperature stimate con il programma con quelle reali misurate dà una buona validazione della accuratezza dei risultati ottenuti dalle simulazioni, ancora più significativi se si tiene conto della grossa variazione delle proprietà termiche degli alimenti durante il cambiamento di fase.

Capitolo 1

La conservazione degli alimenti

Come si sa, il trattamento inadeguato delle derrate alimentari deperibili comporta la perdita delle loro proprietà nutritive e organolettiche e può dare origine anche a gravi fenomeni di intossicazione alimentare. Per questo motivo i vari metodi di conservazione sono stati e sono ancora oggi importanti oggetti di studio, sempre alla ricerca di continue migliorie al fine di garantire sia la sicurezza delle derrate alimentari evitando lo sviluppo di microrganismi nocivi, sia il mantenimento della qualità degli alimenti in termini di valore nutritivo e di integrità delle proprietà organolettiche (aspetto, colore, odore, sapore ed altro ancora).

Al fine di garantire che la trasformazione industriale potesse continuare a conferire ai prodotti alimentari livelli sempre costanti di qualità e sicurezza, nel 2007 è stato reso obbligatorio in Italia il regolamento CE 852/2004 che prevede l'utilizzo del sistema *HACCP* (*Hazard Analysis and Critical Control Points*). Lo *HACCP* è un sistema creato per prevenire i pericoli di contaminazione alimentare sia di natura biologica che chimica o fisica monitorando i punti della lavorazione degli alimenti considerati più a rischio.

Prima dell'adozione del sistema *HACCP* le verifiche venivano effettuate alla fine del processo produttivo analizzando l'integrità biologica e chimica del prodotto finito pronto per la vendita al consumatore. Oltretutto veniva effettuata l'analisi soltanto di un lotto di produzione tramite il prelievo di un campione. Accadeva quindi di frequente che il risultato del campione analizzato non fosse significativo poiché non sempre l'eventuale contaminazione si distribuisce omogeneamente nel lotto di produzione.

Focalizzando invece l'attenzione sul concetto di prevenzione, il sistema *HACCP* analizza i potenziali pericoli in ogni fase del processo produttivo e nelle fasi successive come lo stoccaggio, il trasporto, la conservazione e la vendita al

consumatore. Ad esempio, nel caso della produzione e distribuzione di alimenti surgelati il metodo in esame individua e monitorizza come punto critico le temperature di conservazione che non devono superare il limite di $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante tutta la filiera dalla produzione alla consumazione.

Le industrie alimentari dei prodotti surgelati devono inoltre aderire agli standard di gestione della qualità elaborati dall'*ISO (International Organization for Standardization)*, in particolare dalla norma ISO 9001:2008, al fine di garantirne salubrità e sicurezza in modo da assicurare sia la soddisfazione del cliente per il prodotto, sia la tutela della salute pubblica.

La buona qualità dei prodotti alimentari dipende naturalmente anche dalla qualità delle materie prime, del trasporto, della conservazione e delle condizioni presso il punto vendita.

Le industrie alimentari sottopongono ai fornitori un elenco di requisiti di qualità che le materie prime devono soddisfare, fornendo spesso anche assistenza tecnica ai trasportatori, ai grossisti e ai commercianti al dettaglio; eseguono inoltre dei controlli per accertarsi che fattori quali la temperatura e l'umidità siano opportunamente monitorati e che le date di scadenza siano rispettate.

Anche la confezione che racchiude i prodotti alimentari riveste un ruolo fondamentale affinché questi giungano al consumatore in perfetto stato, in quanto costituisce una barriera contro il vapore acqueo, l'aria e i microrganismi che altrimenti agevolerebbero l'azione dei processi di deterioramento chimico-fisici a detrimento della freschezza del prodotto. La confezione trasmette inoltre importanti informazioni che aiutano il consumatore a conservare e preparare il prodotto in modo sicuro, quali quelle relative alla cottura, agli ingredienti, al valore nutrizionale e alle date di scadenza.

La qualità delle derrate alimentari ha un influsso diretto sulla nostra salute. Quando un cibo va a male si distruggono o si trasformano sostanze nutritive e, nel caso peggiore, se gli alimenti vengono infestati da microrganismi ne possono risultare malattie acute, epidemie o anche malattie croniche. Gli agenti infestanti più ricorrenti nelle produzioni alimentari non controllate in genere sono:

- i batteri come, ad esempio, la salmonella, i batteri del colera e della tubercolosi, ecc.;
- i virus quali tra gli altri epatite A e virus K;
- le muffe che sviluppano residui tossici detti micotossine;

- i parassiti, in particolare i vermi che possono annidarsi nel tratto gastro-intestinale dell'uomo e causare malattie;
- gli insetti o roditori con cui vengono a contatto le derrate alimentari non correttamente immagazzinate, che possono contenere germi patogeni.

Un trasporto adatto, uno stoccaggio adeguato e una preparazione igienica sono quindi indispensabili alla sicurezza delle derrate alimentari al fine di tutelare la salute pubblica. Inoltre l'attuale tendenza a minimizzare il danno tecnologico indotto sugli alimenti dalle tecniche di conservazione comporta una radicale revisione delle stesse, secondo una tendenza che prevede la riduzione dell'impiego di conservanti, la riduzione del danno termico e l'ottimizzazione dei profili qualitativi dei prodotti alimentari.

1.1 Trattamenti termici nei metodi di conservazione alimentare

1.1.1 Aumento di temperatura come tecnica di conservazione

L'utilizzo del calore nel trattamento dei cibi provoca nella struttura chimico-fisica di questi ultimi la denaturazione e la gelatinizzazione degli amidi che vengono così meglio digeriti dall'intestino umano.

Esistono due possibili modalità di cottura a seconda delle proprietà fisiche del mezzo attraverso cui avviene la trasmissione del calore: la cottura in mezzo umido e la cottura in mezzo secco.

La cottura in mezzo umido prevede la trasmissione del calore tramite l'acqua o il vapore acqueo, raggiungendo una temperatura massima di 100°C (120°C con la pentola a pressione). La cottura risulta omogenea in tutto l'alimento, ma c'è il rischio di perdite dei nutrienti idrosolubili che passano nel mezzo di cottura per dissoluzione.

Nella cottura in mezzo secco, invece, la trasmissione del calore avviene per mezzo di grassi o aria, raggiungendo una temperatura di circa 150-200°C. Durante la cottura, sull'alimento si forma una crosta superficiale che ne limita le perdite nutrizionali e ne permette la corretta cottura interna intrappolando il calore. Ognuna di queste due modalità di cottura garantisce comunque l'inattivazione di enzimi e microrganismi, l'eliminazione delle tossine, l'eliminazione dell'acqua per essiccamento o evaporazione e, in taluni casi, la separazione delle fasi per estrazione o distillazione.

La velocità con cui tutte queste trasformazioni procedono dipende dalla temperatura in funzione di un parametro chiamato energia di attivazione. Tanto maggiore è l'energia di attivazione, tanto più evidente sarà l'incremento della velocità della reazione causato da un aumento della temperatura. Tutte le tecniche di conservazione basate sull'effetto termico si fondano sull'evidenza sperimentale che, con l'aumento della temperatura, le reazioni desiderate (inattivazione enzimatica e distruzione dei microrganismi) procedono con un incremento di velocità superiore rispetto a quello delle reazioni meno desiderate (distruzione delle vitamine, imbrunimento, variazione delle proprietà sensoriali). E' dunque possibile, almeno teoricamente, che, applicando metodi *HTST* (*High Temperature Short Time*) si ottenga la stabilizzazione del prodotto senza intaccare in misura significativa il suo valore biologico e nutrizionale. Questo metodo è ormai considerato una guida nei tentativi di ottimizzazione dei trattamenti termici e giustifica l'impiego di tecniche di riscaldamento (microonde, infrarossi, riscaldamento chimico) che producono un rapido aumento di temperatura, rendendo inattivi enzimi e microrganismi prima ancora di determinare importanti riduzioni del contenuto in vitamine.

Tuttavia, malgrado il fine controllo dei gradienti termici e delle modalità di adduzione del calore raggiunto dalle lavorazioni industriali odierne, la degradazione dei nutrimenti più preziosi, del *flavour* e della *texture* degli alimenti è enormemente influenzata dalle alte temperature. Ad esempio, i prodotti dal *flavour* o dalla *texture* più delicati quali ad esempio i frutti, i vegetali aromatici e il pesce vengono comunque considerevolmente modificati dal calore rispetto agli aromi e alla consistenza degli stessi prodotti freschi. Anche nel caso delle lavorazioni alimentari più sofisticate quali la pastorizzazione e la sterilizzazione l'obiettivo principale è quello della sicurezza e della preservazione del valore nutrizionale e, solo in seconda battuta, quello di garantirne la piena qualità sensoriale.

In particolare, con la pastorizzazione l'alimento viene esposto per alcuni secondi a temperature di almeno 63°C e viene poi raffreddato rapidamente. Questo procedimento distrugge i microbi patogeni e riduce i microbi che possono nuocere alla conservazione, stabilizzando temporaneamente il prodotto senza alterarne il valore nutritivo. Con la sterilizzazione l'alimento, posto in un recipiente a chiusura ermetica, è sottoposto ad un trattamento termico a una temperatura superiore a 100°C. Si assicura così la distruzione totale degli enzimi, dei microrganismi e delle loro tossine, minimizzando le perdite di minerali. Inoltre per il latte esiste un procedimento denominato *UHT* (*Ultra High Temperature*) messo

a punto per preservare al meglio il sapore e le qualità nutritive dell'alimento e che consiste in un trattamento termico ad una temperatura compresa tra 135-155°C per circa 1-2 secondi.

Per concludere, i prodotti stabilizzati a caldo sono essenzialmente prodotti sicuri e nutrienti ma compromessi per quanto attiene gli aspetti della prestazione sensoriale rispetto agli analoghi prodotti freschi.

1.1.2 Utilizzo del freddo come tecnica di conservazione

Con la riduzione della temperatura la maggior parte dei fenomeni degenerativi, quali ad esempio la crescita dei microrganismi e le trasformazioni enzimatiche, si riducono di entità. Rispetto alla tecnica del riscaldamento degli alimenti l'utilizzo del freddo per la conservazione richiede una maggiore attenzione poiché i differenti microrganismi della flora batterica si riproducono ed operano solo al di sopra di una certa soglia termica differente per ogni tipo di microrganismo. In generale, le temperature al di sotto di quella ambiente ed al di sopra di quelle di solidificazione dell'acqua contenuta nei prodotti alimentari manifestano un effetto protettivo, largamente sfruttato nella conservazione domestica e commerciale. Inoltre le proprietà sensoriali degli alimenti sono trattenute più a lungo se raffreddati, ed è per questo motivo che le nuove tecnologie di conservazione prevedono l'utilizzo combinato della refrigerazione, della protezione dall'ossigeno con un opportuno confezionamento e del controllo dei fattori degradanti. Di contro, alle basse temperature le proprietà sensoriali sono percepite in forma alterata in termini di consistenza e *flavour* poiché la volatilità delle sostanze odorose è inferiore, le sostanze responsabili del gusto sono meno solubili, i grassi solidificano e la viscosità generalmente aumenta. In particolare, il metodo della congelazione altera in maniera significativa le prestazioni sensoriali degli alimenti anche se ne preserva le sostanze utili dal punto di vista nutritivo. Il motivo di questa affermazione risiede nel fatto che la solidificazione dell'acqua al di sotto del punto crioscopico avviene con un aumento del volume specifico, cosicché le membrane che avvolgono le cellule dei tessuti meno elastici vengono generalmente fratturate. La rottura delle membrane cellulari è la ragione per la quale allo scongelamento di un prodotto congelato si osserva generalmente una separazione di liquidi per perdita di compartimentazione. Tale fenomeno è molto evidente ad esempio allo scongelamento di una fetta di carne o di un pesce o in particolare di un frutto che tollera male la congelazione. Inoltre, nella conservazione prolungata allo stato congelato dell'alimento, le sostanze aromatiche più preziose vengono

lentamente volatilizzate, impoverendo il *flavour* del prodotto. Aumentando la velocità di raffreddamento il risultato qualitativo migliora perché si formano cristalli di ghiaccio più piccoli e più numerosi che danneggiano in minor misura le membrane cellulari. Questa evidenza è applicata nelle moderne tecniche di refrigerazione che, per la congelazione, utilizzano o una corrente forzata di aria fredda o l'immersione diretta in liquidi criogenici.

L'inibizione delle attività microbiche ed enzimatiche dovuta al trattamento dei cibi con il freddo è funzione della temperatura raggiunta e poi mantenuta durante la conservazione: più bassa è la temperatura, inferiore sarà la quantità di acqua residua non congelata ed inoltre più regolare è la temperatura mantenuta, inferiore sarà l'effetto di liquefazione-risolidificazione a carico dei cristalli di ghiaccio presenti.

Si possono distinguere tre processi di conservazione alimentare che utilizzano diverse tecniche di raffreddamento:

- La **refrigerazione** che consiste nell'abbassare la temperatura a valori compresi tra -1 e $+8^{\circ}\text{C}$ in modo da ottenere un rallentamento delle reazioni chimiche che provocano il degradamento degli alimenti e una diminuzione della moltiplicazione dei microbi. Di contro a queste temperature la conservazione è solamente limitata nel tempo.
- La **congelazione** che consiste nel raffreddare progressivamente gli alimenti fino a raggiungere una temperatura compresa fra i -18°C e i -20°C . A questa temperatura la moltiplicazione dei microrganismi viene bloccata. Durante la congelazione al centro dell'alimento si formano grossi cristalli di ghiaccio che possono alterare la struttura delle cellule producendo un effetto negativo sia sull'aspetto che sul sapore del prodotto.
- La **surgelazione** che è un metodo industriale di congelazione. Essa fa diminuire il più rapidamente possibile la temperatura di un alimento non solo nelle zone periferiche ma anche e soprattutto nelle parti centrali fino a raggiungere una temperatura di almeno -18°C . Così facendo l'acqua si trasforma in piccoli cristalli ripartiti uniformemente che non rovinano la struttura del prodotto. Il valore nutritivo è paragonabile a quello dei prodotti freschi, poiché gli alimenti vengono surgelati immediatamente dopo la loro raccolta. Gli elementi nutritivi, le vitamine e le qualità orga-

nolettiche vengono ampiamente conservati senza l'utilizzo di conservanti. Quasi tutti gli alimenti possono venire surgelati e ciò consente di conservare una gamma molto varia di derrate alimentari. Prima della surgelazione la maggior parte delle verdure deve essere scottata (tecnica del *blanching*), ovvero passata rapidamente nell'acqua bollente o al vapore. Infatti alla raccolta le verdure contengono ancora numerosi enzimi che, malgrado le basse temperature, restano attivi e causano delle modifiche di colore e di gusto. Questi stessi enzimi possono accelerare la perdita di vitamine, in particolar modo della vitamina C, ma essendo essi sensibili al calore la scottatura li rende inattivi.

Dalle metodologie di conservazione fin qui riportate si evince che la surgelazione è quella che permette una conservazione a medio-lungo termine lasciando quasi inalterate sia il *flavour* che la *texture*, e che non comporta processi lunghi e dispendiosi. Solo il freddo infatti è il modo più sicuro per bloccare gli alimenti nel loro momento migliore, mantenendo inalterata la loro originaria freschezza senza l'utilizzo di additivi, conservanti o coloranti. Negli alimenti surgelati non esiste il fuori stagione, i prodotti che piacciono di più si trovano sempre, anche nei mesi in cui in negozio si pagherebbero prezzi di primizie. Inoltre, grazie al freddo profondo che blocca e mantiene intatti i valori nutritivi, si può certo dire che gli alimenti che vengono surgelati nel loro momento migliore, quando cioè sono appena colti, pescati o macellati, hanno un contenuto di vitamine e proteine decisamente maggiore degli alimenti "freschi", come illustrato nelle tabelle 1.1 e ???. Questo perché gli alimenti "freschi" subiscono inevitabilmente delle perdite importanti dal punto di vista nutrizionale nel tempo che intercorre, per esempio, dal raccolto o dalla pesca alla commercializzazione al dettaglio.

Tabella 1.1. Contenuto di vitamina C in prodotti freschi e conservati

Si assume 100 il contenuto di vitamina nei cibi freschi appena raccolti

Alimento	Prodotto raccolto e surgelato	Prodotto fresco dopo 24 ore	Prodotto in scatola
Asparagi	88%	60%	45%
Fagiolini	53%	40%	21%
Piselli	71%	50%	30%
Spinaci	69%	40%	28%

Tabella 1.2. Contenuto di proteine in prodotti freschi e surgelati

Alimento	Grammi di proteine contenute in 100g		Differenza percentuale di proteine
	Prodotto non surgelato	Prodotto raccolto e surgelato	
Gamberetti	9,4	13,6	+44,68%
Nasello	13,9	18,9	+35,97%
Polpo	10,6	12,4	+16,98%
Merluzzo	13,9	15,3	+10,07%
Calamaro	12,6	13,5	+7,14%
Seppia	14,0	14,1	+0,72%

1.2 Catena del freddo

Come già accennato in precedenza, la qualità del mantenimento della temperatura è un requisito fondamentale per il prodotto surgelato poiché ogni anomalia o shock termico ha effetti cumulativi e irreversibili sull'alimento, con conseguenze in termini fisici e organolettici rilevanti sia per l'esperienza di consumo legata al cambiamento del gusto sia per le eventuali implicazioni batteriologiche.

Da punto di vista legislativo, in Italia è stato emanato il DL193/2007, in attuazione della direttiva 2004/41/CE relativa ai controlli in materia di sicurezza alimentare e applicazione dei regolamenti comunitari nel medesimo settore. Tale decreto stabilisce che un qualsiasi prodotto alimentare, per poter essere definito "surgelato", non soltanto deve aver subito un rapido processo di sottrazione del calore ma deve essere costituito da materie prime sane, deve essere mantenuto ad una temperatura non superiore a -18°C fino alla vendita al consumatore e deve essere imballato all'origine. Quindi il processo di surgelazione non si identifica esclusivamente con il puro e semplice processo tecnologico di sottrazione di calore dall'alimento, ma segue il prodotto, partendo dalla sua scelta, anche nelle successive fasi di lavorazione come l'imballaggio, lo stoccaggio e il trasporto. Si viene a creare pertanto quella che usualmente viene chiamata "Catena del freddo" illustrata in figura 1.1.

Essa è formata dai seguenti anelli o fasi:

- L'iniziale conservazione del prodotto appena raccolto, se si tratta di un vegetale, con l'eventuale abbattimento rapido della sua temperatura (prerrefrigerazione);
- La lavorazione del prodotto sia di origine animale che vegetale in ambiente refrigerato;
- Lo stoccaggio in magazzini frigoriferi di conservazione presso il produttore;
- Il trasporto dai centri di produzione ai magazzini frigoriferi di deposito;
- Lo stoccaggio presso i magazzini frigoriferi di deposito;
- La distribuzione ai centri di distribuzione e vendita;
- La conservazione presso i punti di vendita in appositi banconi e armadi refrigerati;
- Il trasporto dai punti di vendita al luogo di consumo;

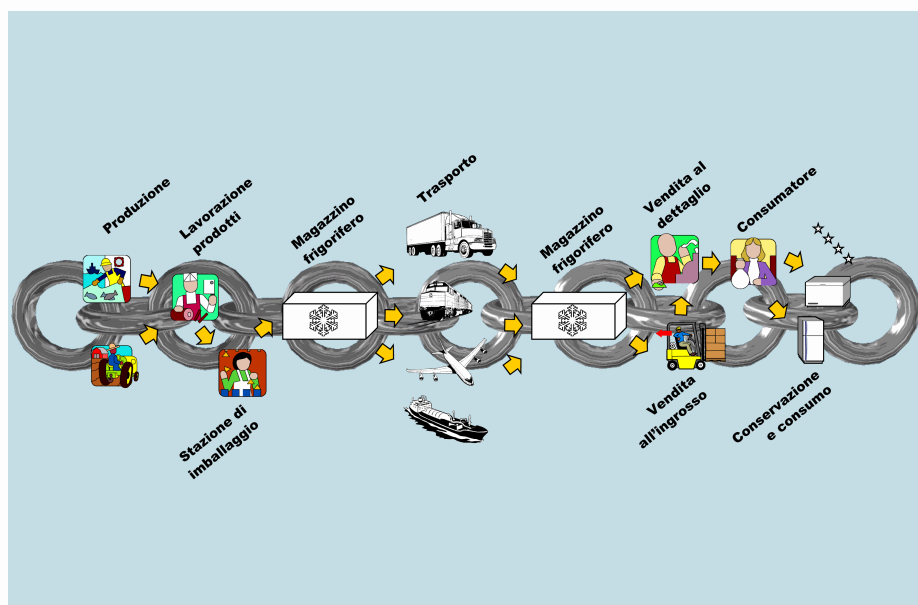


Figura 1.1. Catena del freddo

- La conservazione presso il consumatore all'interno di frigoriferi domestici, frigoriferi di centri di ristoro, comunità, etc.

La successione di questi “anelli” consente di mantenere le derrate deperibili al valore di temperatura adeguato per consentirne la produzione, la conservazione e la commercializzazione.

Costanti verifiche e controlli da parte delle Aziende produttrici di alimenti surgelati assicurano che questa catena del freddo non venga interrotta. Un innalzamento anche di pochi gradi della temperatura porta a un parziale, anche se non visibile, scioglimento del ghiaccio che, quando poi si risolidifica al riabbassarsi della temperatura, forma dei cristalli più grossi che, come già evidenziato, sono deleteri ai fini di una buona conservazione del surgelato.

Inoltre l'igiene dei surgelato è assicurata solo fino a quando non si interrompe la catena del freddo. Normalmente l'alimento surgelato, essendo stato lavato all'inizio e pronto per il consumo, non presenta problemi igienici. Infatti la veloce scottatura e il congelamento rapido successivo uccidono la maggior parte dei microrganismi presenti e iberna, cioè rende incapaci di moltiplicarsi, quelli che sopravvivono.

Nel caso in cui la temperatura risalga fino a temperature prossime allo zero, i microrganismi in attesa possono risvegliarsi, anche se poi la temperatura scende ancora ai valori normali. In questi casi è consigliabile cuocere subito il prodotto

o, nei casi più gravi, eliminarlo. Per tutti questi motivi la legge impone che i frigoriferi espositori o i banconi congelatori che contengono surgelati, presenti nei negozi o nei supermercati, devono sempre dimostrare di essere sotto i -18 °C con termometri esposti al pubblico.

1.3 I consumi di alimenti surgelati in Italia

Le famiglie italiane spendono attualmente per mangiare circa 215 miliardi di euro l'anno, 142 per cibi consumati in casa e 73 fuori casa. Negli ultimi anni i costumi alimentari sono profondamente cambiati a causa della sempre più diffusa propensione a consumare pasti in bar e ristoranti a discapito dei tradizionali pasti domestici. A questo mutamento dello stile di vita degli Italiani contribuiscono certo una serie di fattori socio-economici quali l'affermarsi di un sempre maggior numero di single con nuove esigenze, l'invecchiamento globale della società e l'aumento della multi-etnicità della popolazione.

In base ai risultati dell'ultima simulazione demografica Istat fino al 2050, la popolazione con più di 65 anni tenderà ad aumentare tanto che dal 20,5% odierno arriverà circa al 33,5% nel 2050. Il forte invecchiamento demografico già in atto sta iniziando a favorire sia l'affermazione di diete legate a particolari esigenze di salute e sia l'attitudine al consumo di cibi più sicuri e maggiormente salubri. Inoltre bisogna dire che l'Italia negli ultimi anni ha subito una graduale inversione di tendenza, trasformandosi da paese con alti flussi di emigrazione a paese d'immigrazione. Questa tendenza è destinata a crescere, dal momento che la presenza degli stranieri nel nostro paese continuerà a incrementarsi nel corso dei prossimi cinquant'anni. Naturalmente la sempre più forte presenza di giovani donne immigrate contribuisce alla diffusione di un'alimentazione diversificata, da un lato con l'introduzione in Italia di nuovi cibi tipici dei loro paesi di origine ma favorendo dall'altro un graduale approccio di questi nuovi consumatori allo stile alimentare nazionale.

Un fattore non meno importante nel cambiamento delle abitudini alimentari degli italiani è dato poi dall'inserimento sempre più incisivo della donna nel mondo del lavoro che quindi ha certo meno tempo da dedicare a fare la spesa e a cucinare. Tutto questo, unito da un lato ai ritmi di vita sempre più frenetici che concedono sempre meno tempo libero da dedicare ai pasti e dall'altro al diffondersi del consumo di piccoli ma continui spuntini nel corso della giornata, ha fortemente ridimensionato la caratteristica abitudine nazionale del pranzo a casa spingendo verso un deciso incremento della ristorazione fuori casa.

Infine, complice la crisi economica, tra il 2005 e il 2011 i consumi alimentari sono scesi del 5,1%, a fronte di una crescita del +1,2% dei consumi totali. E il 2011 si è chiuso con una flessione delle vendite alimentari in quantità di circa due punti percentuali a cui va sommata la spesa di tipo “low cost” delle famiglie.

Più recenti letture sociologiche dei fenomeni originati dall'obbligata frenata sui consumi alimentari considerano la recessione economica purtroppo in atto come un'occasione di cambiamento “intenzionale” delle abitudini alimentari degli italiani sostenendo con convinzione che la crisi abbia fatto diventare i consumatori italiani più virtuosi e “sobri” rispetto al passato, meno “compulsivi” e più attenti ad eliminare sprechi e scarti piuttosto che a rinunciare ai beni essenziali. Al di là delle rappresentazioni più o meno colorite del “nuovo” consumatore italiano medio d'oggi, le analisi e gli studi concordano nel segnalare una maturazione delle strategie di consumo delle famiglie italiane, molto più attente e sensibili a cosa mettere nel carrello della spesa in termini di qualità dei prodotti, di prezzi, della facilità d'uso, del benessere e della sicurezza.

In termini di nuove tecnologie tutto questo implica l'aumento di importanza di tecniche di conservazione degli alimenti. A tutte queste spinte, infatti, l'industria è in grado di rispondere con soluzioni e proposte assolutamente al passo con i tempi riuscendo ad interpretare le diverse esigenze dei consumatori moderni che continuano ad indirizzarsi con buone percentuali verso prodotti nei quali la componente di servizio è decisamente alta. Tutte le ricerche confermano che circa un quarto del fatturato dell'industria alimentare è rappresentato da prodotti che presentano un alto contenuto di innovazione: la gamma del cosiddetto 'tradizionale evoluto' tra cui si posizionano le molteplici tipologie di prodotti surgelati.

Si tratta di un dato di notevole importanza dal momento che poco più di 20 anni fa la situazione era ben diversa, con l'alimentare classico che copriva l'85% del totale ed il “tradizionale evoluto” che, con un 15%, cominciava timidamente ad affacciarsi nei consumi degli italiani. Ciò significa che nell'arco di un quarto di secolo l'aumento in percentuale di questi prodotti ammonta a circa il 50%, come illustrato in figura 1.2. La spesa attuale si orienta quindi con sempre maggior decisione verso la rapidità e la facilità del consumo e predilige prodotti legati alle nuove modalità di fruizione dei pasti che portano ad un'accelerazione della fase domestica di preparazione delle pietanze.

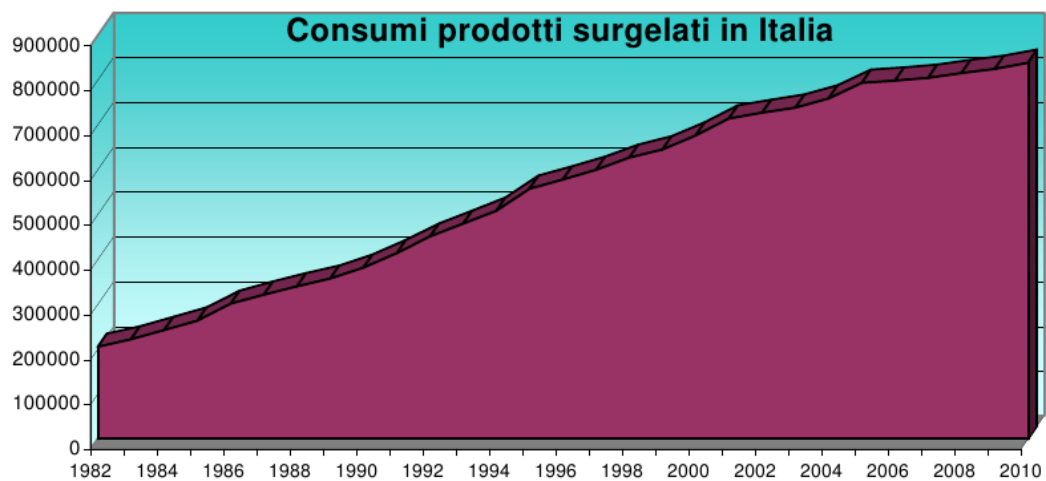


Figura 1.2. Incremento del consumo dei prodotti surgelati nel periodo di riferimento 1982 - 2010.

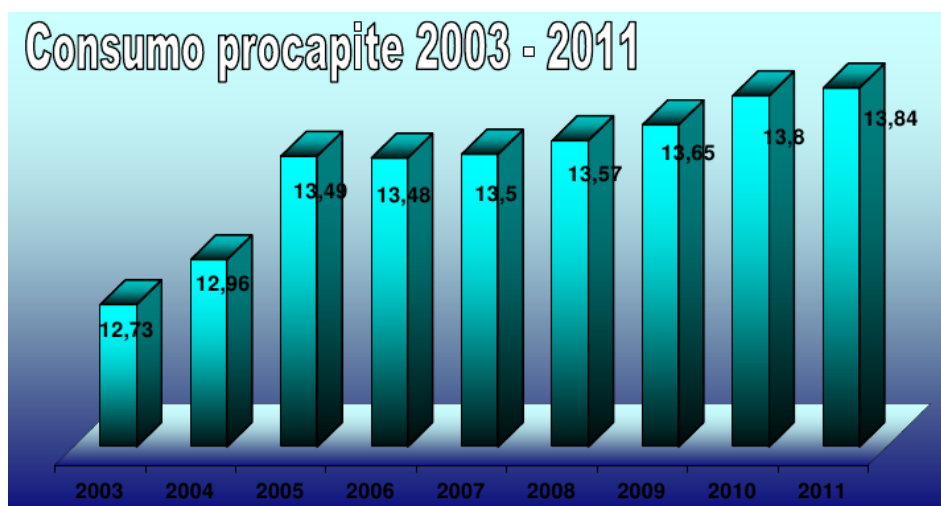


Figura 1.3. Consumo procapite in kg di prodotti surgelati nel periodo di riferimento 2003 - 2011.

Nel 2011 il settore dei surgelati ha sostanzialmente mantenuto le posizioni, come mostrato nel diagramma di figura 1.3, a conferma dell'apprezzamento mostrato dai consumatori italiani nei confronti di una serie di tecnologie alimentari sempre più d'avanguardia, in grado di preservare e rendere immediatamente disponibili cibi dai gusti, fragranze e proprietà nutrizionali prossimi al prodotto fresco. L'evoluzione del comparto si accompagna alla volontà delle aziende più rappresentative di puntare sul miglioramento continuo della qualità delle materie prime e sulla presentazione di nuove offerte alimentari a più alto, o diverso, contenuto nutrizionale quali, ad esempio, quelle degli alimenti a più basso contenuto di sodio o senza glutine.

Una ricerca commissionata nel 2011 dall'IAS (Istituto Italiano Alimenti Surgelati) [13] evidenzia che la presenza dei surgelati sulla tavola degli italiani è molto diffusa (92%) e trasversale, con le dovute distinzioni in relazione alla composizione della famiglia e alle variabili anagrafiche e culturali.

L'incremento del consumo dei surgelati negli ultimi cinque anni riguarda soprattutto le categorie oggi più valorizzate dai nutrizionisti italiani e dai media per il loro aspetto salutistico come i prodotti vegetali, in particolare le zuppe e i minestrini, come illustrato nel grafico a torta in figura 1.4.

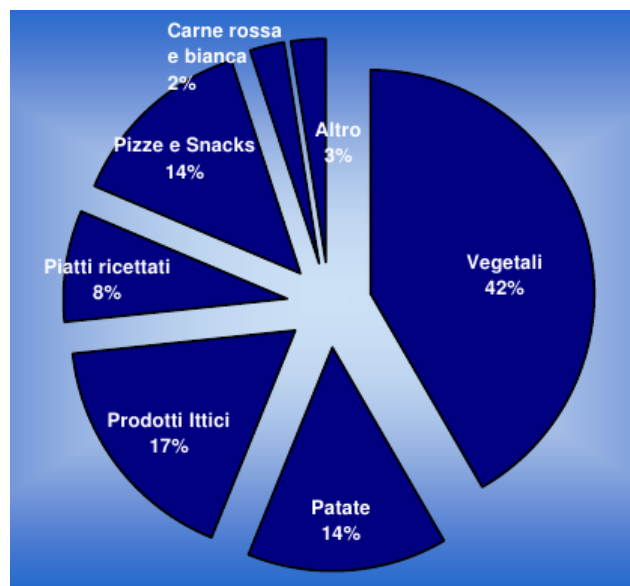


Figura 1.4. Percentuali di consumo delle diverse categorie di prodotti surgelati

Inoltre, al surgelato vengono riconosciuti la praticità di consumo, la sicurezza in termini di igiene e controllo, il rapporto favorevole prezzo/qualità e la riduzione degli sprechi di prodotto.

La ricerca sottolinea anche che in Italia si sta sempre più diffondendo una modalità di distribuzione porta a porta“ del prodotto surgelato, rappresentato da un ristretto numero di aziende che fanno della qualità e del servizio il loro tratto distintivo. Attualmente il mercato dei surgelati porta a porta rappresenta in Italia circa il 10-11% del totale e ha fatto registrare nel corso del 2011 un avanzamento di circa il 4%. Tale settore può contare su un universo di affezionati clienti che riconoscono nella consegna a casa e nella possibilità di scegliere e personalizzare la propria spesa alimentare un reale vantaggio. Inoltre le più rappresentative aziende del settore valorizzano ulteriormente il profilo degli alimenti surgelati e delle loro peculiarità organolettiche grazie al rigoroso rispetto della catena del freddo.

Capitolo 2

Congelamento dei tessuti

2.1 Il processo di cristallizzazione

2.1.1 La teoria microscopica della materia

La materia possiede una forma di attività a livello microscopico che consiste nel continuo movimento delle particelle, atomi e molecole, che la costituiscono. Tali particelle si trovano in un perenne stato di agitazione che può manifestarsi sotto forma di vibrazione intorno ad una posizione media di equilibrio, o sotto forma di rotazione attorno ad un asse, o ancora come un caotico moto di traslazione, detto anche browniano, in cui le molecole sono soggette a numerosi e frequenti urti reciproci e il loro moto subisce continui cambiamenti di direzione. Questi continui movimenti sono comunemente definiti come moti di agitazione termica, e la temperatura di un corpo è indice del valore medio di energia di cui sono dotate le molecole che lo compongono. Nella scala assoluta di temperatura lo zero è associato alla cessazione completa di ogni moto delle particelle elementari e quindi all'annullamento della loro energia vibro-rototraslazionale.

La velocità delle reazioni chimiche è funzione crescente del numero di urti efficaci subiti dalle molecole nell'unità di tempo e gli urti sono efficaci se l'energia cinetica delle molecole che si urtano è almeno uguale ad un certo valore minimo (energia di attivazione). Il valore medio dell'energia posseduta dalle molecole cresce all'aumentare della temperatura che a sua volta influenza fortemente la velocità delle reazioni chimiche. Poiché il deterioramento degli alimenti è dovuto a reazioni chimiche, ad esempio di tipo ossidativo, innescate dall'azione degli enzimi e dallo sviluppo di processi biologici quali la contaminazione e proliferazione delle cariche batteriche, la temperatura gioca un ruolo

fondamentale nella velocità del processo di deterioramento. Quindi, anche se le reazioni chimiche non possono essere completamente arrestate possono essere altresì fortemente inibite dalle basse temperature.

Anche la quantità d'acqua presente nelle diverse sostanze ha un ruolo importante nel determinare la velocità del processo di deterioramento poiché aumenta la mobilità delle molecole, analogamente a quanto avviene per l'aumento della temperatura. Quando un corpo costituito di acqua acquista o cede calore gradualmente la mobilità molecolare, a seconda della temperatura alla quale esso si trova, può subire incrementi o decrementi di tipo anche discontinuo. Vi sono due interruzioni ben evidenti alla continuità: il punto di congelamento e il punto di ebollizione, che sono i due punti di transizione tra i tre stati di aggregazione della materia solido, liquido ed aeriforme. Tali stati di aggregazione sono caratterizzati da due caratteristiche fondamentali: i gradi estremamente differenti di mobilità molecolare ed il grado di ordine nella distribuzione spaziale delle molecole. Nello stato aeriforme le molecole, in incessante agitazione, sono distribuite in modo disordinato nello spazio; nello stato solido (cristallino) esse sono disposte con regolarità ed occupano posizioni reciproche prefissate. In realtà anche nello stato liquido le molecole posseggono un ordine, detto anche "a corto raggio", per il quale le molecole sono ordinatamente associate in gruppi che sono distribuiti nel liquido in maniera disordinata. La struttura tetraedrica è la forma più probabile di ordine "a corto raggio" nella struttura dei gruppi di molecole presenti nella massa di acqua liquida in virtù dei legami ad idrogeno tra le molecole.

Definire tre stati di aggregazione della materia è una semplificazione macroscopica di una fenomenologia estremamente complessa. In realtà per una data sostanza si possono trovare parecchi punti per i quali, all'aumentare della temperatura dallo zero assoluto, si rilevano dei cambiamenti di tipo discontinuo [7]. Un esempio delle discontinuità di mobilità molecolare al crescere della temperatura si ha in una soluzione acquosa che, dopo essere stata rapidamente congelata, viene successivamente riscaldata. Il rapido raffreddamento contribuisce, insieme alla presenza di molecole di soluto, a prevenire la cristallizzazione di parte dell'acqua in soluzione. Le molecole di acqua a causa della rapidità del raffreddamento non hanno infatti modo di orientarsi e riordinarsi a formare una struttura cristallina ben organizzata. Inoltre le molecole di soluto contribuiscono ad ostacolare il processo di riorganizzazione, di conseguenza una parte dell'acqua rimane allo stato amorfo (o vetroso).

Prendendo in considerazione il *range* di temperature dai -150°C fino alla tem-

peratura di fusione queste soluzioni subiscono tre transizioni di fase principali che si susseguono: 1) **la transizione vetrosa** in corrispondenza della quale le molecole, i cui moti erano impediti per effetto della elevata viscosità indotta dalla bassa temperatura, acquistano la possibilità di muoversi fino al punto da consentire la 2) **ripresa della cristallizzazione** originariamente interrotta o inibita dal rapido raffreddamento, seguita dalla 3) **ricristallizzazione** che consiste in una riorganizzazione strutturale delle particelle cristalline.

Nel caso, ad esempio, di una soluzione acquosa al 45% di glicerina la transizione vetrosa ha luogo a $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$, la ripresa della cristallizzazione interrotta a $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$, la ricristallizzazione a $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$, il punto di fusione è posto alla temperatura di $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7].

Nelle comuni tecniche per la conservazione degli alimenti non si fa generalmente uso di velocità di raffreddamento tali da permettere la vetrificazione di quantità di acqua sufficienti da essere significative, quindi la transizione vetrosa e la ripresa della cristallizzazione interrotta non sono fenomeni ricorrenti. La ricristallizzazione invece avviene anche nei materiali congelati con basse velocità di raffreddamento e gioca un ruolo importante nella preservazione degli alimenti.

Le tre transizioni di fase che entrano in gioco nel campo di temperature interessato dal processo di surgelazione degli alimenti sono la cristallizzazione, la ricristallizzazione e la fusione.

2.1.2 Dinamica del processo di cristallizzazione

La cristallizzazione implica il riordino delle molecole di acqua da una disposizione casuale, caratteristica dello stato liquido, ad una disposizione ordinata tipica dello stato solido. Essa richiede quindi uno spostamento delle molecole da una posizione ad un'altra, ben individuata, della struttura cristallina che andranno a formare. Tale spostamento di molecole richiede mobilità e tempo: per questo motivo un raffreddamento eccessivamente rapido impedisce la cristallizzazione. Infatti le molecole non hanno sufficiente tempo per andare ad occupare le loro posizioni nei cristalli e, in seguito al raffreddamento, non hanno nemmeno sufficiente mobilità. In queste condizioni si ottiene quindi la struttura amorfa caratteristica dei vetri. Quindi, al variare delle velocità di raffreddamento si avrà o meno formazione della struttura cristallina a seconda del rapporto, funzione della temperatura, tra la velocità alla quale le molecole possono muoversi (velocità di nucleazione) e la rapidità con cui esse formano il cristallo e vengono inglobate in esso (velocità di accrescimento del cristallo).

La formazione di una singola particella solida, il germe di cristallizzazione, costituisce il punto d'inizio del processo di cristallizzazione: tale singola entità funge da agglomerante catalizzando la formazione del solido per accrescimento successivo (nucleazione del cristallo).

Si distinguono due tipi principali di nucleazione:

- **la nucleazione omogenea** in cui i nuclei di cristallizzazione si formano spontaneamente nel liquido senza l'intervento di corpi estranei.
- **la nucleazione eterogenea** in cui una particella di qualunque tipo, come ad esempio un granello di polvere, innesca il processo di cristallizzazione.

Il fisico tedesco Tammann dimostrò agli inizi del secolo (1925) che la velocità di nucleazione dei cristalli all'interno di una massa liquida è nulla per un certo intervallo di temperature al di sotto del punto di congelamento; al diminuire ulteriore della temperatura raggiunge un valore massimo per poi decrescere tendendo ad annullarsi nuovamente. La velocità di accrescimento del cristallo, misurata con riferimento alla crescita radiale intorno al nucleo di cristallizzazione nell'unità di tempo, è nulla per pochi gradi al di sotto del punto di solidificazione; al diminuire della temperatura cresce fino a raggiungere un valore massimo per poi diminuire nuovamente. La posizione reciproca sull'asse delle temperature delle curve relative alle velocità di nucleazione e di accrescimento del cristallo determina il numero e le dimensioni delle unità di cristallizzazione formatesi al variare della velocità di raffreddamento. Il diagramma riportato in figura 2.1 mostra le curve della velocità di accrescimento (C) e della velocità di nucleazione (N) per una soluzione acquosa al 50% di polivinilpirrolidone. Dal grafico si evince che la curva C ha il suo massimo intorno ai -20°C laddove la velocità di nucleazione è praticamente nulla; a questa temperatura ci si dovrà aspettare quindi la formazione di pochi cristalli (al limite anche di un singolo cristallo) che si accresceranno rapidamente raggiungendo grosse dimensioni. La curva N raggiunge il suo valore massimo ad una temperatura di circa -70°C ; a questa temperatura si osserverà il proliferare di numerosi nuclei di cristallizzazione intorno ai quali si avrà un lentissimo accrescimento della struttura cristallina.

Con riferimento alle curve C ed N di figura 2.1, basse velocità di raffreddamento comportano una lunga permanenza della soluzione in esame nel campo di temperature situate nell'intorno del punto di massimo della curva C a cui corrispondono velocità di nucleazione nulle. In queste condizioni si formano pochi cristalli ai quali è concesso un tempo sufficiente per raggiungere dimensioni

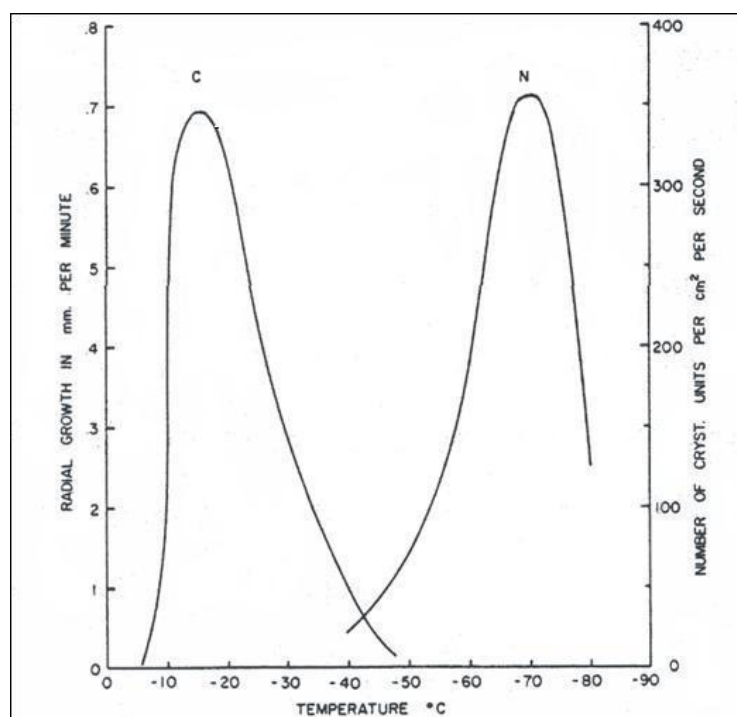


Figura 2.1. Curve relative alla velocità di crescita e di nucleazione dei cristalli in una soluzione al 50% di polivinil-pirrolidone.

relativamente grandi. Al diminuire ulteriore della temperatura, rimanendo comunque al di sopra dei -70°C , la velocità di accrescimento diminuisce a vantaggio della velocità di nucleazione ma le dimensioni del cristallo hanno ormai raggiunto valori notevoli.

Al contrario, elevate velocità di raffreddamento consentono di ottenere numerosi cristalli di piccole dimensioni poiché la temperatura della soluzione transita molto velocemente intorno al punto di massimo della curva C non consentendo ai cristalli formati di raggiungere grosse dimensioni. La temperatura va quindi rapidamente verso il campo di temperature caratterizzato da una elevata velocità di nucleazione e da basse velocità di accrescimento.

Le precedenti considerazioni sono estendibili anche alle soluzioni acquose di cui sono costituiti i prodotti alimentari, per i quali sono di fondamentale importanza le dimensioni delle unità di cristallizzazione per assicurare una buona qualità del prodotto conservato a bassa temperatura.

2.1.3 Struttura cristallina dell'acqua

L'acqua è un composto chimico di formula molecolare H_2O , in cui i due atomi di idrogeno sono legati all'atomo di ossigeno con legame covalente.

Come illustrato in figura 2.2 la molecola dell'acqua forma un angolo di $104,5^\circ$ con l'atomo di ossigeno al vertice e i due atomi di idrogeno alle due estremità.[33] Dato che l'ossigeno ha una elettronegatività maggiore, il vertice della molecola ospita una parziale carica elettrica negativa (δ^-), mentre le estremità recano una parziale carica elettrica positiva (δ^+).

Una molecola che presenta questo squilibrio di cariche elettriche è detta essere un dipolo elettrico. Le cariche elettriche di segno opposto fanno sì che molecole d'acqua vengano attratte reciprocamente l'una dall'altra, come illustrato in figura 2.3, nella quale una molecola di acqua si lega con altre quattro molecole di acqua attraverso altrettanti legami ad idrogeno orientati secondo i quattro vertici del tetraedro di cui l'atomo di ossigeno occupa il centro.

Nelle molecole d'acqua questa reazione di attrazione è particolarmente intensa e prende il nome di legame a idrogeno, che è il responsabile delle proprietà fisiche dell'acqua.

La presenza del legame idrogeno spiega ad esempio i valori relativamente alti del punto di fusione e del punto di ebollizione dell'acqua poiché è necessaria una maggiore energia, rispetto a sostanze meno polari, per rompere i legami idrogeno che tengono unite le molecole le une alle altre. A causa di questo legame, quando la temperatura si abbassa fino al punto di congelamento le molecole di acqua si organizzano in una struttura cristallina dalla simmetria esagonale tipica del ghiaccio, che risulta essere meno densa dell'acqua liquida. Allo stato solido ogni singola molecola di acqua si lega con altre quattro mo-

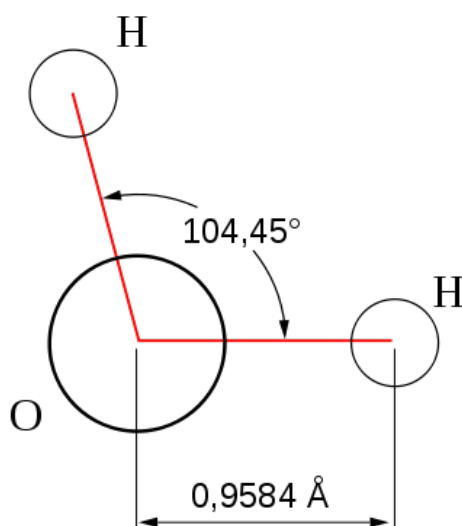


Figura 2.2. Struttura della molecola di acqua.

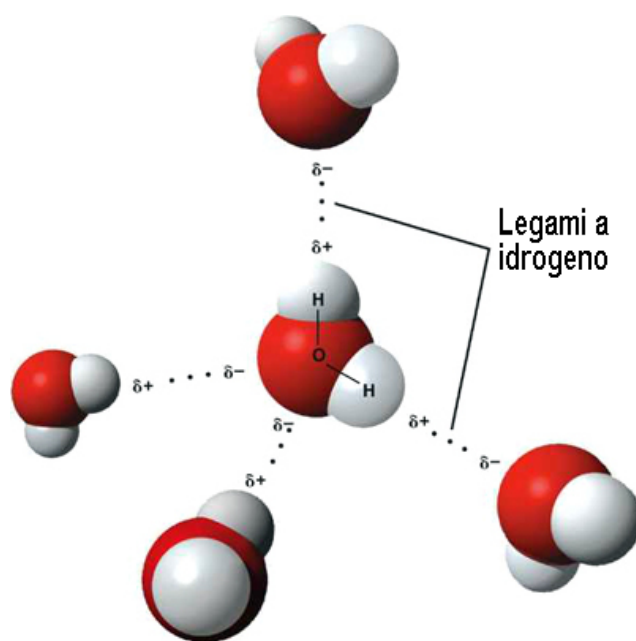


Figura 2.3. Forma tetraedica generata dai legami a idrogeno nelle molecole di acqua.

lecole mediante legami a idrogeno in una configurazione tetraedrica come in figura 2.3, dando luogo ad una conformazione tridimensionale a strati costituiti da anelli esagonali.

Poiché la mobilità dei gruppi di molecole della massa liquida diminuisce al decrescere della temperatura, si verifica che le forze attrattive di tipo elettrostatico, attraverso le quali interagiscono anche le molecole appartenenti a gruppi distinti, ostacolano sempre più gli spostamenti relativi degli stessi gruppi. Inoltre l'intensità di tali forze va via via aumentando a causa del progressivo avvicinamento dei gruppi di molecole e cresce fino al punto di annullarne gli spostamenti reciproci.

I vari gruppi di molecole sono così obbligati a formare una struttura ordinata, nella quale a ciascuna molecola sono consentiti solo i moti di vibrazione intorno ad un punto medio di equilibrio. Tale struttura, a causa della peculiare direzionalità di cui sono caratterizzati i legami intermolecolari, acquista generalmente la configurazione di un prisma a base esagonale, come illustrato in figura 2.4. La struttura prismatica è generata dalla sovrapposizione di differenti piani basali costituito da molecole legate tra loro da legami a idrogeno. Nella figura 2.4 i legami ad idrogeno tra le molecole appartenenti allo stesso piano basale sono raffigurati con doppio tratto continuo; con tratteggio sono indicati i legami tra le molecole interplanari omologhe. La distanza media tra i centri delle molecole di acqua è pari circa a $3\text{\AA} = 3 \times 10^{-10}m$. Nella fusione del ghiaccio avviene la

rottura di una elevata percentuale, circa il 20% - 30%, dei legami ad idrogeno che è il motivo per il quale molecole di acqua possono disporsi in modo più compatto rispetto alla disposizione prismatica. Si ha quindi una diminuzione di volume che è responsabile di un incremento di densità da $\rho_{liq} = 1000kg/m^3$ per la fase liquida a $\rho_{sol} = 917kg/m^3$ per la fase solida. Riscaldando l'acqua che si trova a una temperatura di $0^\circ C$ si evidenziano due azioni antagoniste: la tendenza ad un aumento di volume a causa dell'agitazione termica crescente e la tendenza ad una riduzione di volume dovuto alla rottura dei legami ad idrogeno. L'equilibrio tra le due azioni si manifesta alla temperatura di $3,98^\circ C$ a cui corrisponde il massimo valore di densità per l'acqua.

Il legame ad idrogeno è inoltre responsabile dell'elevato rapporto, di circa due a uno, tra i calori specifici dell'acqua allo stato liquido e allo stato solido, poiché il calore fornito all'acqua in fase liquida impiegato sia per accrescere l'energia cinetica delle molecole, quindi macroscopicamente la temperatura, sia per rompere i legami ad idrogeno tra le molecole.

2.1.4 Evoluzione della cristallizzazione nelle soluzioni

I prodotti alimentari sono costituiti da una fase acquosa contenente un certo numero di solidi disciolti, detti soluti, e di solidi insolubili come ad esempio le lunghe catene di carboidrati, le proteine e i grassi. A causa della presenza

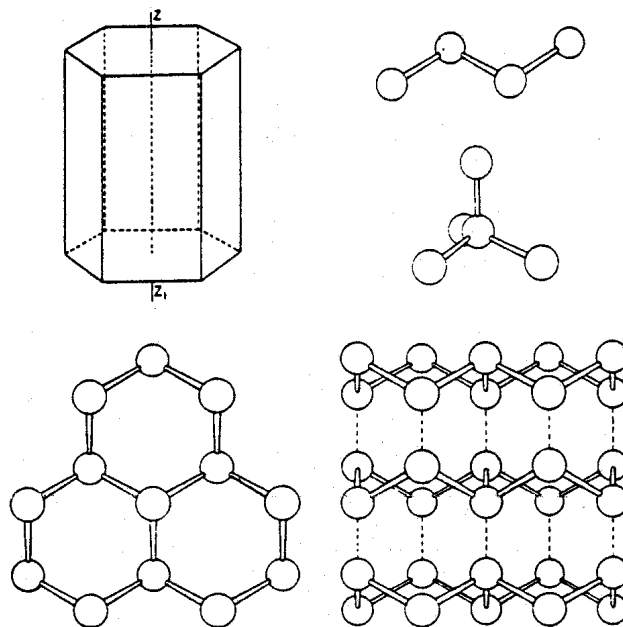


Figura 2.4. Struttura prismatica dei cristalli di ghiaccio

dei soluti la cristallizzazione della fase liquida non avviene mai a 0°C ma a temperature tanto più basse quanto più alta è la loro concentrazione. Inoltre, poiché la formazione dei cristalli incrementa sempre di più la concentrazione dei soluti nella restante fase liquida, il processo di cristallizzazione ha luogo entro un limitato campo di temperature.

Le molecole di soluto trovandosi ad occupare posizioni normalmente interessate dai moti delle molecole d'acqua, ne rallentano il moto, quindi accrescono la viscosità della soluzione e riducono la velocità di diffusione delle molecole di acqua. Fenomeni macroscopici riconducibili a livello microscopico alla diminuzione della mobilità delle molecole di acqua allo stato liquido, quindi legati al numero delle molecole di soluto, sono:

- la riduzione della pressione di saturazione dell'acqua per data temperatura.
- l'incremento della temperatura di saturazione ad una determinata pressione (innalzamento ebullioscopico).
- l'abbassamento della temperatura di solidificazione (abbassamento crioscopico).

Gli studi riguardanti la struttura delle soluzioni esaminano il quantitativo d'acqua confinata dalla presenza del soluto che impedisce l'attività di dissoluzione degli zuccheri, dei sali, degli alcool, etc. Inoltre i legami soluto-solvente, quali ad esempio quelli di natura elettrostatica generati da soluti di tipo ionico come ad esempio i sali influenzano notevolmente la cristallizzazione delle soluzioni. La cristallizzazione delle soluzioni avviene secondo differenti modalità di crescita del cristallo intorno al suo centro di cristallizzazione, come illustrato in figura 2.5, che sono classificabili in tre tipologie specie principali:

- Con basse velocità di raffreddamento le molecole si ordinano in maniera da formare le unità di cristallizzazione a pianta esagonale. Il cristallo è formato da numerose celle prismatiche disposte secondo una struttura del tipo a *nido d'ape*.
- Per velocità di raffreddamento maggiori le molecole non hanno il tempo di riordinarsi e vengono incorporate nel cristallo in maniera irregolare. Esse costituiscono delle unità di cristallizzazione nelle quali un numero indefinito di molecole formano delle diramazioni che si dipartono radialmente dal centro di cristallizzazione. Da ognuna delle diramazioni radiali

si dipartono ulteriori ramificazioni, inclinate rispetto alle prime, a formare una struttura del tipo *dendritica irregolare*.

- Ad elevate velocità di raffreddamento intorno al centro di cristallizzazione si generano numerosissime ramificazioni di dimensioni talmente piccole da non essere più osservabili singolarmente. La struttura del cristallo è detta *sferulite*. Se la velocità di raffreddamento è molto elevata le dimensioni delle ramificazioni si riducono a tal punto da risultare invisibili se osservate con la comune luce bianca. Osservando il cristallo sotto la luce polarizzata si evidenzia la caratteristica forma della croce di Malta della struttura cristallina anche detta *sferulite evanescente*.

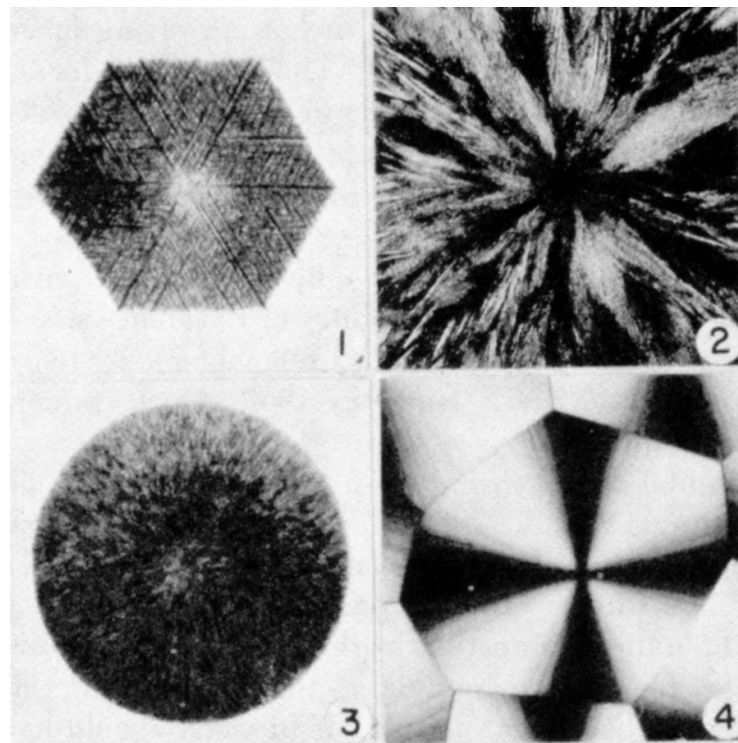
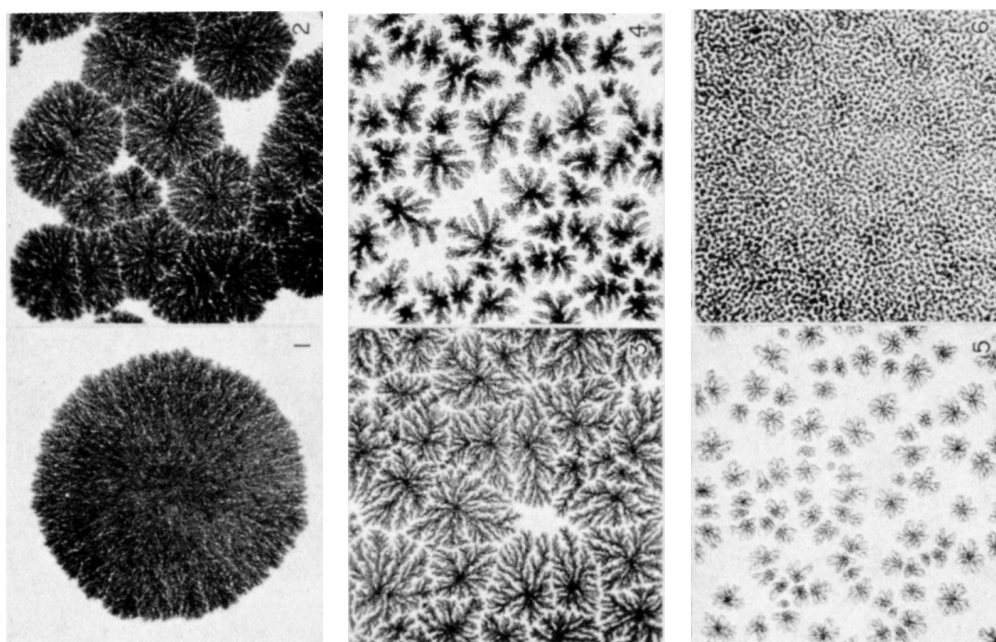


Figura 2.5. Diverse tipologie di unità cristalline: (1)-esagonale, (2)-dendrite irregolare, (3)-sferulite, (4)-sferulite evanescente

La dendrite irregolare può assumere molteplici forme diverse che differiscono tra loro per il numero delle diramazioni radiali originate nel centro di cristallizzazione, per la frequenza e la forma delle ramificazioni originate nei centri di cristallizzazione e per le modalità di crescita del cristallo.

A differenza di quanto accade nella cristallizzazione dell'acqua pura in cui si ha una massa solida di ghiaccio cristallino, nelle soluzioni il fenomeno della cristallizzazione si manifesta attraverso la crescita di uno scheletro di ghiaccio immerso in una soluzione che tende sempre più a concentrarsi. Ne risulta che la crescita del cristallo è dapprima ostacolata e successivamente interrotta dalla crescente resistenza delle molecole di soluto a rilasciare le molecole di acqua da esse confinate. Quindi, per i fenomeni fin qui esposti, nelle soluzioni non avviene la cristallizzazione di tutta l'acqua presente in soluzione.

La figura 2.6 mostra gli effetti sulla cristallizzazione di una soluzione acquosa al 50% di polivinil-pirrolidone per velocità di raffreddamento crescenti. Le ramificazioni, di dimensioni sempre più ridotte, si generano intorno ai centri di nucleazione numericamente crescenti e la struttura dendritica tende verso una struttura del tipo sferulitica.



(a) Temperature di (1) -40°C
e (2) -45°C

(b) Temperature di (3) -50°C
e (4) -55°C

(c) Temperature di (5) -60°C
e (6) -5°C

Figura 2.6. Strutture dendritiche sviluppate in una soluzione acquosa al 50% di polivinil-pirrolidone

Aumentando la temperatura di una soluzione già cristallizzata si evidenzia il fenomeno della ricristallizzazione per cui strutture del tipo sferulite evanescente e dendritiche da trasparenti diventano opache. La ricristallizzazione consiste nella crescita delle strutture cristalline più grandi a spese di quelle più piccole. Tale crescita è dovuta alla migrazione delle molecole di acqua dalle strutture cristalline di piccole dimensioni verso quelle di grandi dimensioni. Questo fenomeno avviene ad una temperatura ben definita, detta temperatura di ricristallizzazione, dipendente dal peso molecolare del soluto e non dalla sua concentrazione nella soluzione acquosa.

2.2 Effetti del congelamento nei materiali biologici

Nel processo di congelamento i sistemi biologici si comportano in modo differente dai modelli fisici fin qui discussi per la presenza di membrane e filamenti cellulari e per la loro attività fisiologica residua. Gli effetti della congelazione sulle cellule e sui tessuti sono evidenti nel danno arrecato alla struttura cellulare e nella alterazione o cessazione delle funzioni fisiologiche. L'alterazione delle funzioni fisiologiche si manifesta soprattutto nella perdita della semipermeabilità delle membrane cellulari e dalla perdita del turgore caratteristico delle cellule, dovuto alla pressione osmotica. Infatti spesso nei tessuti scongelati si evidenzia un'evidente essudazione di fluido e una consistenza particolarmente molle.

Il danneggiamento strutturale della cellula è da attribuire all'azione meccanica dei cristalli di ghiaccio che si formano a causa del congelamento del liquido intracellulare. Tale danneggiamento può essere limitato alla rottura dei filamenti intracellulari oppure estendersi fino a lacerare la membrana cellulare, a seconda della dimensione dei cristalli che si formano. Un'altra possibile causa dei danni prodotti alla struttura cellulare è la disidratazione del protoplasma, materiale contenuto all'interno della membrana cellulare, dovuto al continuo prelievo di liquido da parte della struttura cristallina che va formandosi e l'effetto tossico dovuto alla concentrazione sempre maggiore dei soluti, oltre che da alterazioni fisico-chimiche dovute alle basse temperature.

Al fine di limitare il danneggiamento meccanico alle strutture cellulari dovuto alla formazione dei cristalli, occorre che essi siano di dimensioni molto piccole rispetto a quelle della cellula. Quindi è necessario evitare la formazione delle strutture esagonali e tendere al raggiungimento delle condizioni ideali rappresentate dalla struttura cristallina del tipo sferulite evanescente. Tale struttura

rappresenta un caso ideale perché le temperature in gioco sono molto basse, quindi difficilmente raggiungibili in un processo di congelazione industriale. La struttura comunemente ottenuta è quella della dendrite irregolare per la quale agendo sulla velocità di raffreddamento si possono ottenere dimensioni variabili delle unità di cristallizzazione.

2.2.1 Congelamento di sospensioni cellulari

Nel caso di sospensioni di cellule, ad esempio succhi e frutta, con membrane semipermeabili (permeabili al solvente e non al soluto) il congelamento dell'acqua del mezzo sospendente accresce la concentrazione del soluto nella massa liquida residua. Le cellule, trovandosi in una soluzione ipertonica, perdono per osmosi la loro acqua (criosmosi o criodisidratazione). Tale perdita, essendo proporzionale alla superficie della membrana cellulare, fa sì che le cellule più piccole siano disidratate più rapidamente di quelle grandi. La disidratazione continua fin quando le cellule, ormai prive di gran parte dell'acqua, diventano immuni ad ulteriori tentativi di congelamento.

L'effetto della disidratazione è di uccidere e danneggiare la cellula e questo fenomeno si traduce nel danneggiamento delle proprietà fisico-chimiche legate al gusto e soprattutto al valore nutrizionale dell'alimento.

2.2.2 Congelamento di tessuti muscolari di origine animale

Nel caso di tessuti muscolari quando la temperatura si mantiene al valore di solidificazione per intervalli di tempo variabili da 15 minuti a 2 ore, quindi per basse velocità di congelamento, i cristalli di ghiaccio si formano solo tra le fibre muscolari ed hanno dimensioni variabili da 2 a 150 μm [7].

Con il congelamento rapido, che si realizza ad esempio immergendo un piccolo fascio di fibre muscolari in un bagno a temperature variabili tra -50 e -100°C , si formano tra le fibre un grande numero di nuclei di cristallizzazione e le ramificazioni principali dei cristalli che si dipartono radialmente da tali nuclei hanno dimensioni dell'ordine di qualche micron. Se invece il congelamento è ultrarapido, ad esempio immergendo una singola fibra in un bagno a -150°C , le dimensioni delle ramificazioni principali hanno dimensioni variabili tra 200 e 2300 Å .

L'effetto che i cristalli di ghiaccio si formano solo tra le fibre nel caso del congelamento lento è probabilmente dovuto alla capacità delle cellule costituenti le fibre del tessuto di esercitare la loro funzione osmotica. I cristalli si cominciano

a formare tra le fibre e queste si disidratano per gli stessi motivi precedentemente descritti per le sospensioni cellulari. Sezioni trasversali di tessuti muscolari osservate al microscopio con elevatissimi ingrandimenti mostrano che le fibre si contraggono e restringono, e restano inoltre separate da larghi spazi occupati dai cristalli di ghiaccio mentre le cellule non contengono cristalli di ghiaccio. Invece nel caso del congelamento rapido i nuclei di cristallizzazione si sviluppano tra le fibre ed al loro interno e l'accrescimento intorno ai nuclei delle strutture dendritiche si completa prima che il fenomeno della disidratazione cellulare assuma proporzioni apprezzabili.

Lo scongelamento dei prodotti lentamente congelati causa inevitabilmente una parziale perdita dei liquidi e quindi delle proprietà nutrizionali originariamente contenute nella membrana cellulare che si è disidratata. A livello macroscopico questo fenomeno si evidenzia come gocciolamento delle carni.

Poiché raramente la carne viene consumata cruda per stimarne la qualità del prodotto congelato è opportuno fare riferimento al prodotto cotto. Osservando al microscopio le strutture muscolari della carne cruda si evidenzia la presenza di strutture fibrose anisotrope che sono filamenti di actina e miosina separati da aggregati con caratteristiche fisiche isotrope. Tali strutture sono molto simili a quelle riscontrate in un muscolo sottoposto a congelazione. Con la cottura le aree occupate dalle strutture isotrope si svuotano ed le strutture filamentose anisotrope si convertono in masse di aggregati densamente coagulati.

Per quanto finora detto si può affermare che nei processi subiti dagli alimenti di origine animale i mutamenti più drastici avvengono in seguito alla cottura e non a seguito del congelamento se sono stati inibiti con un rapida velocità di sottrazione del calore i fenomeni disidratativi.

2.2.3 Congelamento dei tessuti vegetali

Una delle caratteristiche che differenziano fortemente il comportamento al congelamento dei tessuti di natura vegetale rispetto a quelli di origine animale è la facilità con cui i primi subiscono il congelamento dei liquidi intracellulari. Se nei tessuti muscolari è possibile disidratare la fibre attraverso un lento processo di congelamento permettendo la crescita dei cristalli di ghiaccio tra le fibre, nei tessuti vegetali, non appena la temperatura si riduce di pochi gradi al di sotto del valore di solidificazione, si innesca il processo di cristallizzazione e avviene rapidamente il congelamento dei liquidi intracellulari nella cellula e in quelle vicine.

Il rapido congelamento dei liquidi intracellulari consente di osservare accurata-

mente il processo della ricristallizzazione particolarmente attiva a temperature prossime al punto di solidificazione. A seguito del congelamento la cellula appare opaca per la dispersione della luce generata dall'elevato numero di piccole unità di cristallizzazione formatesi con granulometria dei cristalli puntiforme rispetto alle dimensioni cellulari. Alzando le temperature fino ai -4°C o -8°C , dopo un certo numero di secondi l'opacità diminuisce a causa della diminuzione numerica dei cristalli più piccoli e della conseguente crescita di quelli più grandi. Nelle successive due ore la crescita dei cristalli genera cristalli di dimensioni paragonabili a quelle della cellula causando notevoli danni meccanici alle strutture. Quindi il fenomeno della ricristallizzazione non va sottovalutato sia durante lo stoccaggio a temperature relativamente alte sia durante il riscaldamento ed il conseguente scongelamento.

Il principale effetto dannoso indotto dalla congelazione sui tessuti vegetali è generato dalla perdita delle proprietà osmotiche delle membrane cellulari che si evidenzia come una eccessiva flaccidità osservabile sul prodotto scongelato.

2.2.4 Caratteristiche fisiche degli alimenti

I prodotti alimentari che vengono lavorati dall'industria della surgelazione si classificano a secondo della fase liquida di cui sono costituiti si classificano in tre principali gruppi:

- costituiti unicamente da una fase liquida.
- costituiti da una fase liquida immobilizzata dalla microstruttura del prodotto.
- costituiti da particelle solide sospese in una fase liquida.

Il processo di congelamento dei prodotti del primo tipo non è oggetto di studi avanzati sulle tecnologie del freddo perché per questi prodotti si possono ottenere elevate velocità di cristallizzazione con tecnologie abbastanza semplici. Ad esempio nel processo produttivo dei gelati il raffreddamento della fase liquida può essere ottenuto utilizzando dei comuni scambiatori di calore e lo scambio termico, essendo di tipo prevalentemente convettivo in questa fase, può essere regolato a parità di condizioni agendo semplicemente sulla velocità di trasporto del prodotto ancora liquido. Il congelamento avviene attraverso la formazione dei cristalli di ghiaccio all'interno di una fase liquida continuamente rimescolata in appositi contenitori opportunamente refrigerati. In tal modo il rimescolamento, oltre a consentire l'aerazione del prodotto, incrementa lo

scambio termico. Durante la successiva fase di indurimento, a temperature inferiori a quelle di fine cristallizzazione, lo scambio termico è di tipo conduttivo. Quindi per i prodotti costituiti solo da una fase liquida la possibilità di movimentare il prodotto, incrementando così le possibilità di scambio termico, elimina molti dei problemi connessi al rapido conseguimento dello stato cristallino.

I casi in cui l'acqua è immobilizzata all'interno della struttura del prodotto sono i più comuni. In tal caso i moti convettivi sono impediti ed il calore si trasmette all'interno del prodotto prevalentemente per conduzione. A tale gruppo appartiene un vasto numero di alimenti tra cui si annoverano i prodotti ortofrutticoli, il pesce e le carni.

Il terzo gruppo di prodotti è trattato come se fosse un solido "vetroso" ovvero ignorando i moti della fase liquida e supponendo che il materiale di cui sono costituiti sia del tutto immobilizzato.

Da quanto finora detto emerge che nella maggioranza dei casi la trasmissione del calore per conduzione ha un ruolo determinante nella refrigerazione alimentare rispetto ai fenomeni di tipo convettivo.

2.2.5 Alterazione dei prodotti surgelati

Come già discusso nelle soluzioni acquose, a causa dell'effetto confinante dei soluti, non tutte le molecole di acqua entrano a far parte del reticolo cristallino che si forma alcune molecole rimangono allo stato liquido. Per queste soluzioni con una discreta approssimazione vale la seguente espressione:

$$\omega = 1 - \frac{T_c}{T} \quad (2.1)$$

Dove ω è la percentuale di liquido cristallizzato alla temperatura T e T_c la temperatura di inizio cristallizzazione. Ad esempio un prodotto per cui $T_c = -1$ °C alla temperatura di -18 °C può considerarsi solidificato al 94,4%, alla temperatura di -40 °C per il 97,5%, ecc.

Supponendo che questo prodotto, conservato in un magazzino frigorifero a -40 °C, subisca uno shock termico di 10 °C, portandosi ad una temperatura di -30 °C. La percentuale di acqua cristallizzata sarà pari al 96,7% e ci sarà un incremento dello 0,8% del quantitativo di liquido. Riportando la temperatura al valore iniziale queste molecole tornano a far parte del reticolo cristallino. Essendo questa volta il raffreddamento lento, rispetto a quello ottenibile da un apparecchio congelatore, le molecole d'acqua rese nuovamente disponibili non

formeranno nuclei di cristallizzazione autonomi ma andranno ad arricchire il reticolo cristallino intorno ai nuclei già esistenti. In tal modo si generano delle strutture macrocristalline responsabili della degradazione della qualità del prodotto. Se lo shock termico è di 20 °C si ottiene un incremento nel quantitativo di liquido pari al 2,5% e quindi la degradazione conseguente al ripristino delle condizioni iniziali sarà ben più marcata. Se invece, come avviene nel caso reale, la temperatura di conservazione del prodotto surgelato è dell'ordine di -20 °C ($\omega = 0,95$) uno shock termico di 10 °C ($\omega = 0,9$) provoca un incremento del 5% del quantitativo di liquido del prodotto.

Da queste considerazioni si evince come l'effetto degradante di uno shock termico è funzione crescente dell'entità dello shock ed è amplificato da una temperatura di conservazione più elevata.

Si comprende quindi come nessun processo degradante, se non quello dovuto all'impossibilità di arrestare del tutto i processi chimici e biochimici, interverrebbe se si riuscisse a mantenere la temperatura dei prodotti fino al momento dello scongelamento che precede il consumo costantemente fissa.

Quindi è di fondamentale importanza la verifica che la catena del freddo sia interruzioni durante le fasi del confezionamento, imballaggio, stoccaggio, trasporto e vendita al dettaglio.

Capitolo 3

Metodi *meshless* per la determinazione dei campi termici nei corpi

Nei precedenti capitoli si è già avuto modo di vedere che una rapida diminuzione della temperatura degli alimenti durante il surgelamento garantisce un rallentamento delle reazioni chimiche, fisiche e biochimiche tale da garantire una buona qualità del prodotto surgelato. Di contro, il rapido abbattimento della temperatura ha certo un costo più oneroso da sostenere per la produzione industriale. In ogni caso, vista la crescente richiesta di prodotti surgelati, si continua a portare avanti lo sviluppo di efficienti tecnologie di surgelazione e di modelli matematici che consentono di prevedere, con ragionevole approssimazione, l'andamento delle temperature durante il processo di surgelazione. Così facendo è possibile determinare un giusto compromesso tra la surgelazione rapida e l'economia di industrializzazione senza però penalizzare la qualità e la durata dei prodotti.

Tradizionalmente i software per la simulazione dei fenomeni termici si basano sull'implementazione di metodi alle differenze finite, agli elementi o volumi finiti, che richiedono l'utilizzo di una *mesh* per la risoluzione numerica delle equazioni differenziali non lineari e tempo varianti legate ai processi termici di trasmissione del calore nella surgelazione degli alimenti. Visto però che le *mesh* sono costose e complesse da realizzare, negli ultimi anni si è registrato un crescente interesse nello studio di metodi di tipo *meshless* che, utilizzando il metodo dell'interpolazione hermitiana basata su funzioni del tipo RBF (*Radial Basic Functions*), consentono di determinare soluzioni di equazioni PDE (*Partial Differential Equations*) con interpolazioni locali della funzione soluzione su

nodi non correlati del contorno o del dominio.

3.1 Campi termici all'interno dei corpi

Come ampiamente trattato nel capitolo precedente, lo scambio di energia per conduzione avviene per l'interazione diretta tra le molecole del mezzo che, ove esista un gradiente di temperatura, si scambiano la loro energia cinetica rotazionale e vibrazionale secondo le ipotesi della teoria cinetica molecolare. In seguito a tali scambi la quota di energia posseduta da ogni volume elementare del corpo si modifica e, di conseguenza, si modifica anche il campo delle temperature. Il fenomeno conduttivo è interamente definito quando si conosce il campo di temperatura all'interno del corpo che è funzione delle coordinate spaziali x, y, z e del tempo τ .

Per individuare in un determinato istante lo stato termico del corpo in esame, quindi il campo di temperature che sussiste al suo interno, è utile determinare le superfici isoterme. Tali superfici sono individuate dal luogo geometrico dei punti del corpo che in un certo istante di tempo τ hanno la medesima temperatura. Le superfici isoterme non si intersecano mai tra loro in quanto un punto, in un certo istante, può avere un solo valore di temperatura.

Si osserva facilmente che in regime stazionario le superfici isoterme sono fisse nel tempo, ovvero se si immagina di poter fotografare in istanti successivi la loro forma all'interno del corpo questa rimarrebbe immutata al trascorrere del tempo. In regime variabile, invece, le superfici isoterme sono mobili e deformabili, quindi se si immagina di poter fotografare in istanti successivi la loro forma all'interno del corpo, questa sarebbe diversa istante per istante. Ogni superficie isotermeica viene individuata, nota che sia la temperatura T dei punti che vi appartengono, dalla posizione spaziale dei punti e dall'istante di tempo considerato. Quindi in forma analitica ognuna di esse è il luogo dei punti $P(x, y, z)$ del corpo in esame che all'istante τ hanno la stessa temperatura T che è individuata dall'equazione del campo scalare:

$$T = f(x, y, z, \tau) \quad (3.1)$$

L'intersezione di un piano con le superfici isoterme determina su quel piano delle curve o linee isoterme che, come le superfici, sono continue e non possono

intersecarsi tra loro: il maggior gradiente di temperatura si incontra attraversando le linee isoterme in una direzione \vec{n} normale ad esse. Per quanto detto la propagazione del calore segue delle traiettorie s che riescano, in ogni loro punto, normali alle superfici isoterme che intersecano. Nella figura 3.1 P è un punto di una superficie isoterma S ; dS un elemento di area infinitesima giacente sulla stessa superficie e contenente P ; \vec{n} il versore sulla retta orientata; n passante per P e normale a dS ; \vec{ds} un elemento di traiettoria uscente da P ; \vec{t} il versore sulla retta passante per P tangente a dS e che appartiene anche al piano contenente i vettori ds e n .

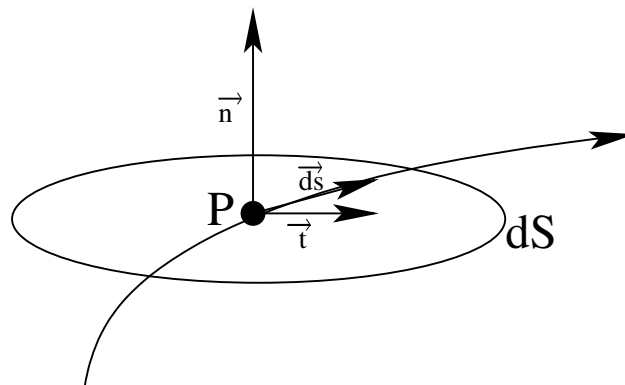


Figura 3.1. Linee di flusso termico

È possibile scomporre il vettore \vec{ds} :

$$\vec{ds} = \vec{n}ds_n + \vec{t}ds_t \quad (3.2)$$

con ds_n e ds_t componenti del vettore ds nel sistema di riferimento scelto. Risulta chiaro che deve essere $ds_t = 0$ poiché la trasmissione del calore non può avvenire attraverso una superficie isoterma $ds_t = 0$, quindi la precedente espressione diventa

$$d\vec{s} = \vec{n}ds_n$$

che è l'equazione, espressa in termini infinitesimali, delle linee di flusso termico che risultano univocamente determinate dal campo vettoriale \vec{n} che è a sua

volta individuato, in un determinato istante, dalla forma e posizione delle superfici isoterme del corpo in esame. Dalla precedente equazione è dimostrato che per un generico punto P di una qualunque superficie isoterma S non degenera passa una ed una sola linea di flusso di calore, essendo la normale alla superficie dS unica in ogni punto.

Indicando con C la curva chiusa che giace sulla superficie isoterma S , e che racchiude l'area infinitesima dS , le linee di flusso passanti per i punti di C determinano all'interno del corpo un tubo di flusso. Il calore si propaga attraverso tutte le superfici dS determinate dall'intersezione del tubo di flusso con il sistema delle superfici isoterme S del corpo considerato.

L'equazione di Fourier fornisce una formulazione analitica del flusso termico dq' che attraversa, nell'unità di tempo, la sezione infinitesima dS del tubo di flusso sopra definito, che dipende dal gradiente di temperatura T lungo la normale \vec{n}

$$dq' = -k \frac{\partial T}{\partial n} dS \quad (3.3)$$

in cui k è il coefficiente di conducibilità termica che è dipendente dalla temperatura. Il segno meno che figura in (3.3) convenzionalmente stabilisce che il flusso di calore dq' è positivo se si propaga nel verso positivo scelto per il vettore n . In termini del vettore gradiente di temperatura in un sistema di riferimento a coordinate cartesiane

$$\nabla f(x, y, z, \tau) = \text{grad} f(x, y, z, \tau) = \frac{\partial f}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{k}$$

l'equazione (3.3) può essere esplicitata come il prodotto scalare tra i vettori \vec{n} e $\nabla(f(x, y, z, \tau))$

$$dq' = -k \nabla(T) \cdot \vec{n} dS \quad (3.4)$$

È conveniente introdurre la grandezza q'' , flusso termico specifico, definita come la quantità di calore che si propaga nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie:

$$q'' = -k\nabla T \cdot \vec{n} \quad (3.5)$$

Il vettore $\nabla(T)$ è parallelo al versore \vec{n} poiché il gradiente di temperatura è normale alle superfici isoterme, per cui la (6) può anche scriversi nella forma:

$$q'' = -k\nabla(T) \quad (3.6)$$

In definitiva, il campo vettoriale rappresentato dall'equazione (3.6) è costituito da vettori che in ogni punto sono caratterizzati dalle seguenti proprietà:

- il modulo è pari al flusso termico specifico;
- la direzione è tangente alla linea di flusso passante per il punto considerato;
- il verso è concorde con quello del flusso termico.

La figura 3.2 fornisce una rappresentazione grafica del campo vettoriale del flusso termico.

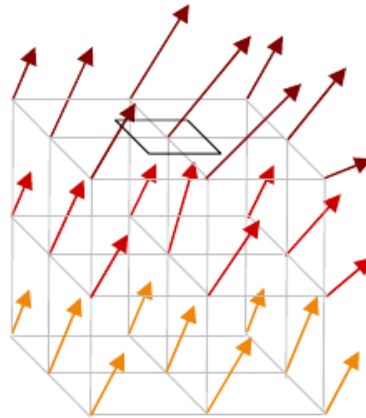


Figura 3.2. Campo vettoriale del flusso termico

Sia dA un elemento generico di superficie nell'intorno di un punto P del corpo in esame e \vec{n}_A il versore normale alla sua superficie. Calcolando il flusso del vettore $q''(P)$ attraverso la superficie dA , risulta

$$d\Phi = \vec{q}'' \cdot \vec{n}_A dA = q'' \vec{n} \cdot \vec{n}_A dA$$

ed essendo

$$\vec{n} \cdot \vec{n}_A dA = dS$$

la proiezione dell'area dA sulla superficie isoterma S , ne consegue:

$$d\Phi = \vec{q}'' dS = dq'$$

Quindi il flusso del vettore q'' attraverso una superficie dA è uguale alla quantità di calore che, nell'unità di tempo, attraversa l'area dA .

Una possibile tecnica per esplicitare la funzione (3.1) è quella di eseguire un bilancio di energia su un elemento infinitesimo di volume di un generico corpo. Si consideri un mezzo omogeneo sul quale si prende in considerazione un elemento infinitesimo di volume dV illustrato in figura 3.3.

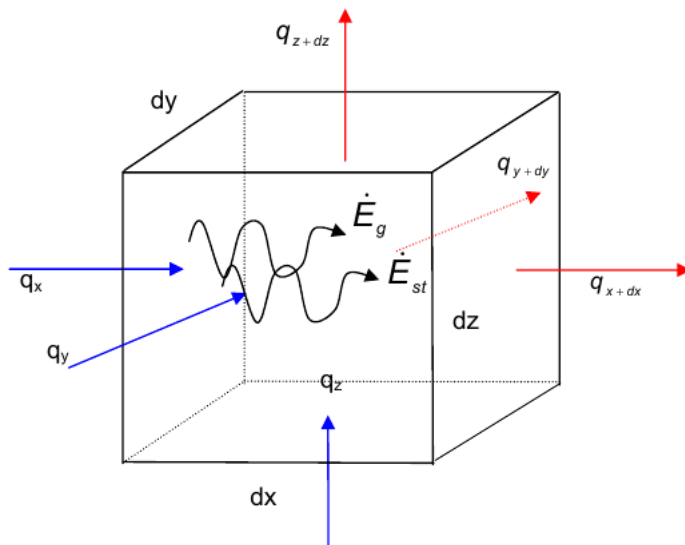


Figura 3.3. Bilancio energetico sull'elemento di volume infinitesimo dV

La forma generale dell'equazione di conservazione dell'energia fornisce

$$E_{in} + E_g - E_{out} = E_{st} \quad (3.7)$$

in cui

$$E_{in} = \text{potenza termica in ingresso}[W]$$

$$E_{out} = \text{potenza termica in uscita}[W]$$

$$E_g = \text{potenza termica generata}[W]$$

$$E_{st} = \text{potenza termica immagazzinata}[W]$$

Considerando come superficie di controllo quella che delimita il volumetto $dV = dx \cdot dy \cdot dz$, la relazione (3.7) si può esplicitare:

$$(q_x + q_y + q_z) + E_g - (q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz}) = E_{st}$$

Dove i primi tre termini q_x, q_y, q_z rappresentano i flussi termici in entrata secondo la direzione di ciascun asse, ognuno perpendicolare ad una faccia del volumetto, ed i termini $q_{x+dx}, q_{y+dy}, q_{z+dz}$ sono relativi ai flussi termici in uscita secondo ogni direzione attraverso la faccia opposta. Questi ultimi sono esprimibili espandendo in serie di Taylor il flusso entrante secondo una stessa direzione e limitandosi con buona approssimazione ai primi due termini:

$$q_{x+dx} = q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx$$

$$q_{y+dy} = q_y + \frac{\partial q_y}{\partial y} dy$$

$$q_{z+dz} = q_z + \frac{\partial q_z}{\partial z} dz$$

Quindi queste espressioni ci dicono che i flussi uscenti sono pari al flusso in entrata più la sua variazione lungo la direzione considerata, espressa dalla sua derivata prima. Tutti questi termini sono flussi termici puramente conduttivi e quindi devono essere valutati con la legge di Fourier, secondo la quale:

$$q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} dy dz$$

$$q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} dx dz$$

$$q_z = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} dy dx$$

dove i prodotti $dydz$, $dx dz$ e $dy dx$ rappresentano le aree delle facce del volume attraversate dai flussi in ogni direzione. Pertanto i termini in uscita sono determinati come:

$$\begin{aligned} q_{x+dx} &= - \left[\lambda \cdot (dy \cdot dz) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda (dy \cdot dz) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \cdot dx \right] \\ q_{y+dy} &= - \left[\lambda \cdot (dx \cdot dz) \cdot \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda (dx \cdot dz) \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) \cdot dy \right] \\ q_{z+dz} &= - \left[\lambda \cdot (dx \cdot dy) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda (dx \cdot dy) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) \cdot dz \right] \end{aligned} \quad (3.8)$$

Lungo ogni direzione il flusso netto sarà pari alla differenza tra il flusso entrante e quello uscente, dunque:

$$\begin{aligned} q_x - q_{x+dx} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \cdot (dy \cdot dz) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \cdot dx = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \cdot dx dy dz \\ q_y - q_{y+dy} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) \cdot dx dy dz \\ q_z - q_{z+dz} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) \cdot dx dy dz \end{aligned} \quad (3.9)$$

Per quanto riguarda la generazione interna, ipotizzando che H sia la generazione di potenza termica per unità di volume [W/m^3], uniforme in tutto il volume infinitesimo dV , si può ricavare:

$$E_g = H dx dy dz$$

Mentre per la potenza termica immagazzinata si deve tener conto della massa δM del materiale considerato; tale massa si può esprimere come prodotto della densità ρ per il volume dV :

$$\delta M = \rho dx dy dz$$

La potenza termica immagazzinata è determinata dalla variazione della temperatura nel tempo τ per il calore specifico c del materiale, ovvero pari alla variazione temporale dell'energia interna U della sostanza:

$$E_{st} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial \tau} dx dy dz$$

Quindi l'equazione (3.7) del bilancio energetico può essere scritta:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + H = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (3.10)$$

In un mezzo omogeneo e isotropo nel caso in cui λ ¹ sia costante² essa può essere portata fuori dall'operatore derivata parziale. Se nell'equazione (3.10) dividiamo tutto per la quantità $c_p \cdot \rho$ ed introduciamo al posto del termine $\lambda/(c_p \cdot \rho)$ la diffusività termica, la cui unità di misura è $[m^2/s]$ e il simbolo è a , otteniamo la seguente forma:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{H}{\lambda} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (3.11)$$

La diffusività termica può essere interpretata come il rapporto tra la capacità che ha un materiale di condurre energia termica, e la sua capacità di accumulare energia. Un alto valore di diffusività termica indica una veloce propagazione dell'energia termica, mentre un valore basso indica che nel materiale è preponderante l'accumulo.

Se ipotizziamo che nel volumetto elementare considerato in figura 3.3 non vi sia generazione interna di calore, l'equazione (3.11) diviene la nota equazione di Fourier:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial \tau} \quad (3.12)$$

Nel caso di regime stazionario la (3.12) diviene l'equazione di Laplace:

¹Nella presente esposizione con λ è indicata la conduttività termica del corpo in esame che in altre equazioni talvolta viene indifferentemente referenziata anche con il simbolo k

²Si considera il corpo in esame in un intervallo di temperature non interessato dai cambiamenti di fase

$$\nabla^2(T) = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (3.13)$$

Negli alimenti sottoposti al fenomeno del congelamento in realtà la conduttività e la capacità termica sono anch'esse funzioni del campo di temperatura incognito che si vuole calcolare e, in aggiunta, tali proprietà termiche sono variabili molto rapidamente nello spazio e nel tempo. Ne consegue che l'equazione in (3.10) non può essere ulteriormente semplificata e inoltre, a causa delle rapide variazioni delle variabili in essa contenute, diventa fortemente lineare. Tale equazione, per i motivi fin qui esposti, non è risolvibile in forma chiusa ma con l'utilizzo di tecniche di interpolazione numerica presentate nei successivi paragrafi.

3.2 Risoluzione di PDE con i metodi *meshless*

Negli ultimi anni nell'ambito della scienza e dell'ingegneria si è registrato un rinnovato interesse nei riguardi dei metodi numerici *meshless* per l'approssimazione di funzioni non note conosciute soltanto in punti del dominio, chiamati anche nodi, non correlati tra di loro e non organizzati in strutture ordinate, peculiarità da cui deriva il termine di *scattered nodes*. Rispetto ai metodi di interpolazione numerica che prevedono la costruzione di una *mesh*, quali il metodo alle differenze finite (FDM), agli elementi finiti (FEM), ai volumi finiti (FVM) e agli elementi al contorno (BEM, *Boundary Element Method*), i metodi *meshless*, pur non avendo ancora raggiunto il grado di robustezza e efficacia tipico dei precedenti metodi, presentano i seguenti vantaggi:

- Non richiedono la costruzione di una *mesh* che è molto complessa e *time consuming* da realizzare. In alcuni tipi di fenomeni fisici, caratterizzati da condizioni al contorno non stazionarie o domini con significative deformazioni o intersezione di *mesh*, l'individuazione della *mesh* inoltre non è un processo efficace, poiché produce delle approssimazioni numeriche di qualità non soddisfacente, a causa della necessità di avere una correlazione ben strutturata tra i punti del dominio [35].
- Sono molto adatte per problemi con domini aventi geometrie complesse o rapidamente variabili.

- Sono molto flessibili e facilmente modificabili nell'aggiunta o sottrazione di nodi del dominio e possono essere estese a domini di dimensioni più elevate senza incorrere in grosse difficoltà implementative.
- Possono essere applicate in tutti i fenomeni fisici in cui suddivisione a elementi finiti è del tipo ibrido, ovvero è composta da elementi di tipo differente.

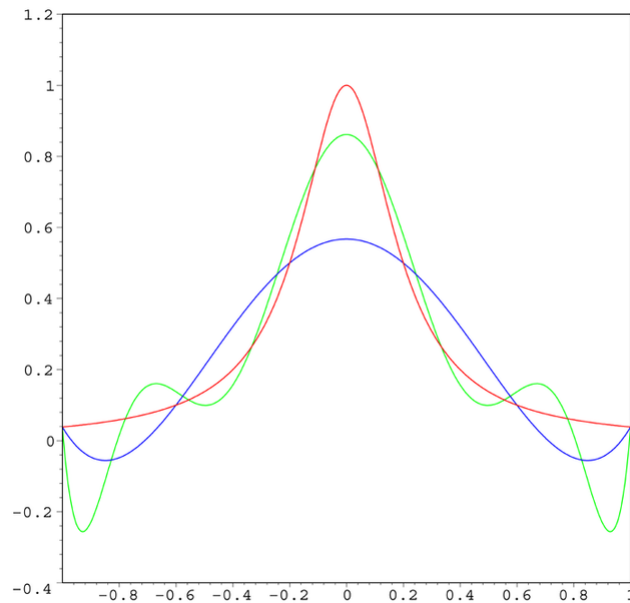


Figura 3.4. Oscillazioni nelle interpolazioni polinomiali di alto ordine

Inoltre, la costruzione di una *mesh* in tre dimensioni è molto complicata. Per la maggior parte delle tecniche classiche solamente la funzione è continua su tutta la *mesh*, ma non le sue derivate parziali. In pratica sono usate soltanto approssimazioni di basso ordine a causa dei noti problemi di oscillazione che si riscontrano usando polinomi di alto grado come ad esempio il fenomeno di Runge, illustrato in figura 3.4, tipico delle interpolazioni polinomiali di alto ordine. Nella figura 3.4 la curva evidenziata in rosso è la funzione campione di Runge, la curva in blu è un polinomio interpolante di 5th ordine e in verde un polinomio di 9th ordine. Nei punti di interpolazione l'errore tra la funzione campione e la funzione interpolante è nullo mentre nei punti di interpolazione, e in modo particolare agli estremi del dominio, l'errore diventa sempre più elevato al crescere dell'ordine del polinomio di interpolazione.

Di contro nei metodi *mesh* per una più accurata interpolazione delle derivate spaziali sarebbero necessarie approssimazioni di alto ordine.

Quindi a causa di queste interpolazioni necessariamente a basso ordine gli

errori possono essere controllati solamente utilizzando *mesh* con passo h sufficientemente piccolo da essere in grado di rappresentare in maniera adeguata il comportamento della derivata parziale della funzione, ed evitare di generare una grande quantità di risultati numerici che non hanno alcun significato fisico e rischiano di invalidare la soluzione trovata. Inoltre i metodi FDM, FEM, FVM e BEM sono basati su una approssimazione che si origina da un prodotto tensoriale, e per questo soffrono della dimensione spaziale del problema.

3.2.1 Introduzione alle *radial basis functions*

Per quanto finora detto lo scopo dei metodi di tipo *meshless* applicati alla risoluzione di equazioni PDE è quello di eliminare la struttura della *mesh* e di approssimare la funzione soluzione usando esclusivamente nodi casuali del dominio piuttosto che nodi appartenenti a una griglia di discretizzazione del dominio [40].

Poiché le funzioni del tipo RBF ben si prestano ai metodi di interpolazione basati su punti *scattered*, specialmente in domini a elevate dimensioni, esse sono largamente impiegate nei metodi *meshless* per la risoluzione delle equazioni PDE.

La definizione matematica di una funzione RBF è la seguente:

Definizione 1. Una funzione $\phi : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}$ è una funzione del tipo RBF se $\phi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{y})$ quando $\|\mathbf{x}\| = \|\mathbf{y}\|$ con $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^d$, dove $\|\cdot\|$ è la norma euclidea e \mathbb{R}^d è uno spazio in \mathbb{R} di dimensione d .

Le funzioni RBF hanno inoltre la proprietà di essere condizionatamente definite strettamente positive secondo la definizione:

Definizione 2. Una funzione $\phi : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}$ è definita **strictly conditionally positive** di ordine m (SCPD(m)) se per ogni set distinto di data points $x_1, x_2, \dots, x_N \in \mathbb{R}^d$,

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_i \lambda_j \phi(\|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\|) > 0$$

per ogni $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$ che soddisfano la seguente:

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i p(\mathbf{x}_i) > 0$$

per tutti i polinomi p di ordine minore di m

Alcuni esempi di funzioni RBF maggiormente utilizzate sono:

$\phi(r) = r^{2\beta} \log r, \beta \in \mathbb{N}$	thin plate spline	$SCPD(\beta + 1)$
$\phi(r) = (r^2 + \sigma^2)^{\frac{1}{2}}$	multiquadrics (MQ)	$SCPD(1)$
$\phi(r) = (r^2 + \sigma^2)^{\frac{-1}{2}}$	inverse multiquadrics (IMQ)	$SCPD(0)$
$\phi(r) = e^{-\frac{r^2}{\sigma}}$	Gaussians (GAU)	$SCPD(0)$
$\phi(r) = r^\beta, \beta > 0, \beta \notin 2\mathbb{N}$	quintic splines (QS)	$SCPD(\lceil \beta/2 \rceil)$

Nelle espressioni RBF precedenti il parametro σ è il fattore di forma (*shape parameter*). In figura 3.5 è illustrata la rappresentazione grafica di queste funzioni RBF al variare del valore del parametro σ . Dai grafici si nota che valori crescenti di σ corrispondono ad una forma più “piatta“ delle funzioni RBF.

Il problema dell’interpolazione tramite funzioni RBF consiste nel trovare, dato un insieme di valori $(\mathbf{x}_j, f_j), j = 1, \dots, N$ con $\mathbf{x}_j \in \mathbb{R}^d$, una funzione continua $S(\mathbf{x})$ che verifica $S(\mathbf{x}_j) = f_j, j = 1, \dots, N$ e sia combinazione lineare di funzioni RBF come indicato dall’equazione seguente:

$$S(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \lambda_j \phi(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j\|) + p(\mathbf{x}) \quad (3.14)$$

Dove $\phi(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j\|)$ è una funzione RBF centrata nei punti \mathbf{x}_j , e $p(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^M \gamma_k p_k(\mathbf{x})$, con i polinomi $p_1(\mathbf{x}), \dots, p_M(\mathbf{x})$ che formano una base di dimensione $M = \binom{d+m-1}{m-1}$ nello spazio dei polinomi di grado minore o uguale a $(m - 1)$. Una rappresentazione grafica della soluzione di questo problema è illustrata in figura 3.6.

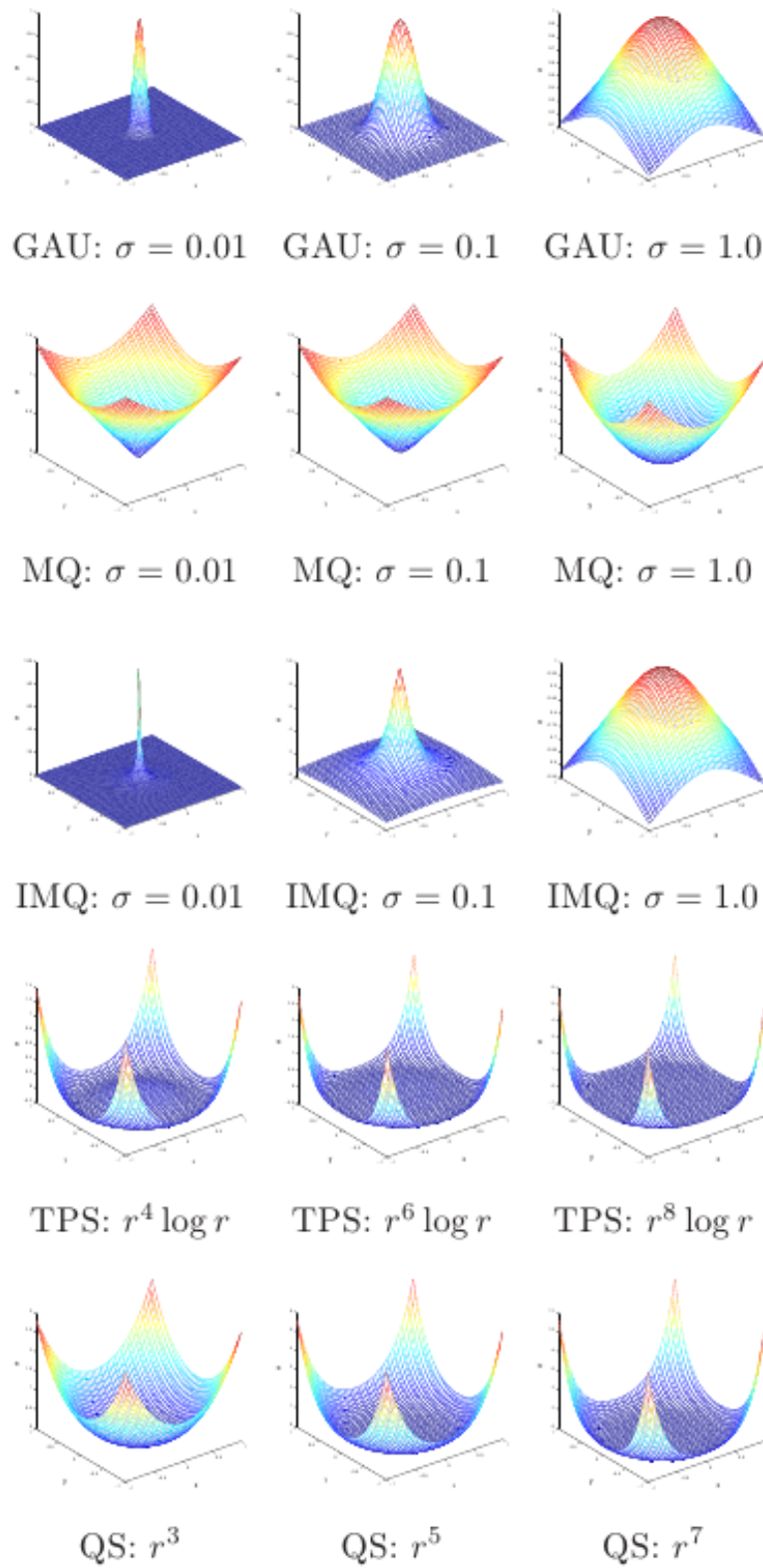


Figura 3.5. Rappresentazione grafica delle diverse tipologie di funzioni RBF

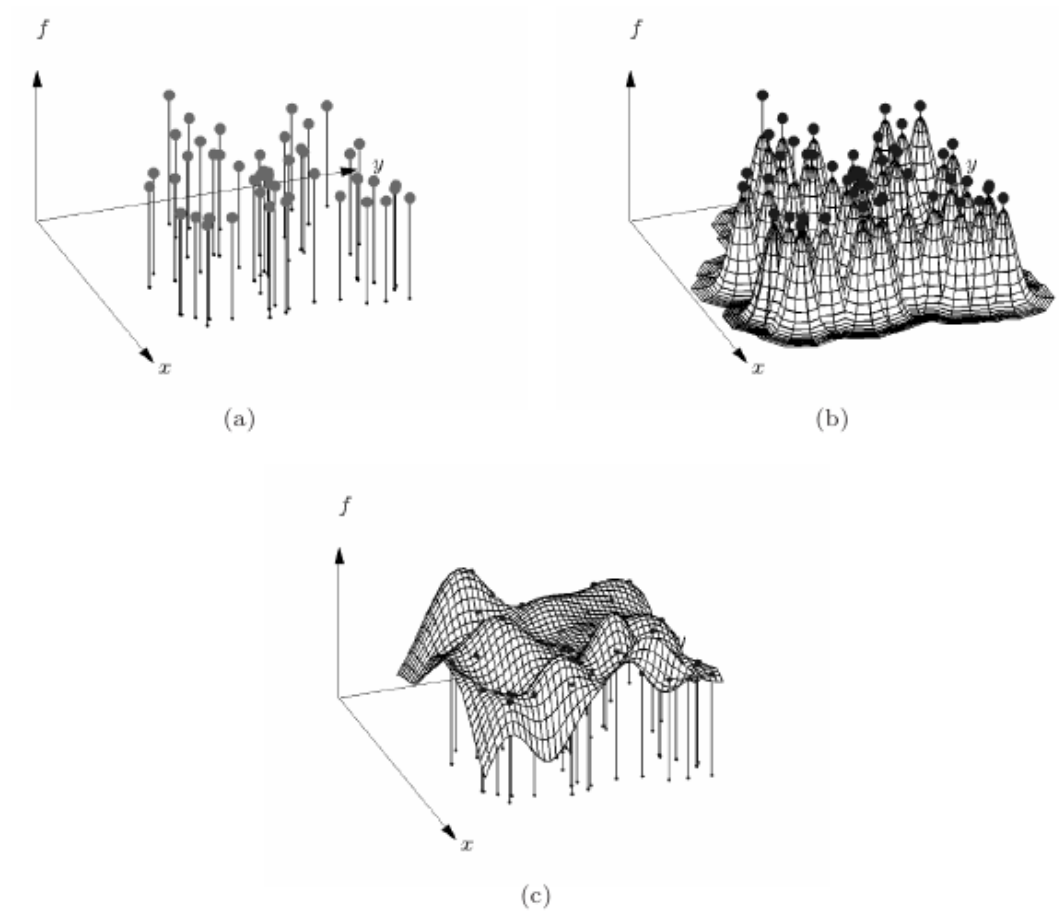


Figura 3.6. (a) Rappresenta i *data values* $\{f_k\}_{k=1}^n$ e i *location points* $\{\bar{x}_k\}_{k=1}^n$.
(b) Rappresenta le funzioni *RBF collocation* centrate nei *location points*.
(c) Rappresenta la combinazione lineare univoca delle RBF nei punti soluzione per i valori dati.

Per calcolare i valori incogniti $\{\lambda_j\}_{j=1}^N$ che sono i coefficienti della funzione RBF vengono imposte le seguenti condizioni:

- $S(\mathbf{x}_j) = f_j, \quad \forall j = 1, 2, \dots, N$
- $\sum_{j=1}^N p_k(\mathbf{x}_j) = 0 \quad \forall k = 1, 2, \dots, M$

Tali condizioni individuano il sistema matriciale di equazioni (3.15)

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{P} \\ \mathbf{P}^T & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \boldsymbol{\lambda} \\ \boldsymbol{\gamma} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \mathbf{f} \\ \mathbf{0} \end{Bmatrix} \quad (3.15)$$

La matrice \mathbf{A} così ottenuta è una matrice quadrata dello spazio $\mathbb{R}^{N \times N}$, $\boldsymbol{\lambda} \in \mathbb{R}^N$ il vettore dei coefficienti incogniti e $\mathbf{f} \in \mathbb{R}^N$ il vettore dei valori della funzione. La matrice \mathbf{A} può essere espansa nella forma (3.16)

$$\begin{bmatrix} \phi(\|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_1\|) & \phi(\|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2\|) & \dots & \phi(\|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_N\|) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi(\|\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_1\|) & \phi(\|\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_2\|) & \dots & \phi(\|\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_N\|) \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

Il problema posto dal sistema (3.15) è ben posto se la matrice \mathbf{A} è non singolare quindi esiste una sua matrice inversa.

Micchelli (1986) [24] ha dimostrato che l'equazione (3.15) è risolvibile se sono verificate le seguenti due condizioni:

- i punti $\{\mathbf{x}_j\}_{j=1}^N$ sono distinti
- il grado del polinomio $p(\mathbf{x})$ in (3.14) è uguale all'ordine con cui la funzione RBF è definita *strictly conditionally positive (SCPD(m))*.

Un lavoro di R. Franke (1982) [10] riportava i risultati relativi alla comparazione di 29 diversi metodi di interpolazione di nodi *scattered*, di cui un esempio in figura 3.7. Tra tutte le classi di metodi testati, Franke evidenziò che i metodi di interpolazione RBF basati su una interpolazione globale hanno prestazioni migliori di quelli basati su una interpolazione locale. Egli inoltre giunse alla conclusione che i metodi che danno risultati più accurati erano

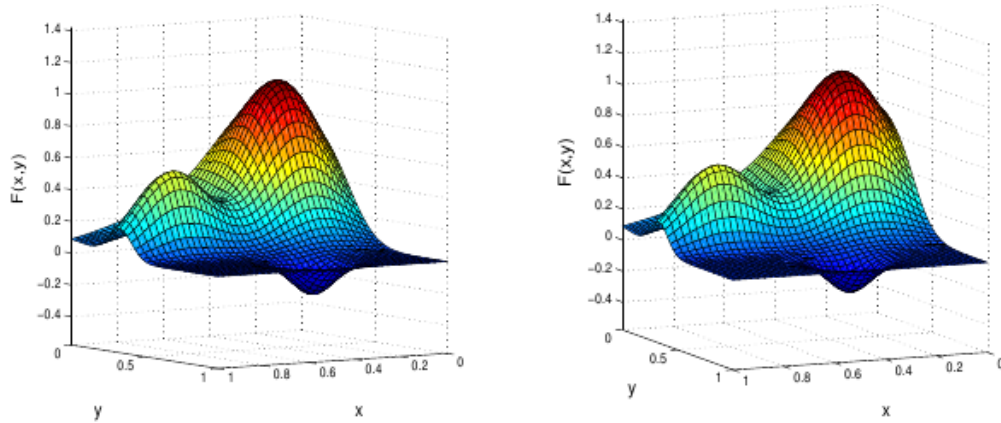


Figura 3.7. Nella figura di sinistra è rappresentata la funzione "campione" di R. Franke nota in forma chiusa. Nella figura di destra l'interpolazione ottenuta con il metodo RBF.

quelli della Multiquadratica (MQ) di Hardy (*Hardy's multiquadric method*) e della *Thin-Plate Spline* (TPS) di Duchon.

Kansa (1990) [15] [16] ebbe l'idea di risolvere equazioni alle derivate parziali iperboliche, paraboliche e ellittiche usando le RBF. Tenendo presenti i risultati ottenuti da Franke [10], egli focalizzò la sua attenzione sulla MQ e intuì la necessità di ricercare una stretta correlazione tra le PDE e gli schemi di interpolazione di tipo RBF.

Golberg e Chen (1997) [11] mostrarono che la soluzione della equazione di Poisson in tre dimensioni poteva essere ottenuta con soli 60 punti randomicamente distribuiti nel dominio ed avere lo stesso grado di precisione che si ottiene utilizzando 71000 elementi lineari con il metodo FEM.

Stead (1984) [43] esaminò, l'accuratezza nell'approssimazione delle derivate parziali su un insieme di *scattered data* e concluse che i metodi basati sulle RBF risultavano migliori di altri metodi considerati.

Dubal (1992) [8] usò lo schema basato sulla MQ per la soluzione del problema tridimensionale di PDE fortemente non lineari che descrivono lo stato iniziale della collisione tra due buchi neri. Inoltre Dubal evidenziò che il grado di convergenza di questo schema di interpolazione aumentava all'aumentare della densità dei nodi.

Wu (1998) [37] fornì la dimostrazione matematica della convergenza del metodo basato sulle RBF per l'interpolazione di *scattered data*. Inoltre egli evidenziò un'importante caratteristica del metodo basato sulle RBF: il grado di convergenza è dell'ordine di $O(h^{d+1})$ dove h è la densità dei punti e d è la dimensione spaziale. Quindi all'aumentare della dimensione spaziale del problema la convergenza aumenta di conseguenza ed è necessario un numero

minore di punti per avere la stessa precisione ottenuta con i metodi FDM, FEM e FVM. Da questa considerazione è evidente la convenienza dei metodi RBF nell'interpolazioni di soluzioni su domini ad elevate dimensioni.

Un importante aspetto computazionale tipico delle RBF è che esse non hanno supporto compatto. Quindi il sistema di equazioni lineari risultante dall'interpolazione è denso, ovvero la matrice dei coefficienti ha quasi tutti gli elementi diversi da zero. In questa condizione per la risoluzione del sistema associato alla matrice \mathbf{A} si possono usare due procedure alternative: (1) tecniche di precondizionamento della matrice, (2) decomposizione del dominio in sottodomini. Nei successivi paragrafi verranno illustrati nel dettaglio le funzioni RBF del tipo TPS e MQ e i metodi della collocazione RBF non simmetrica di Kansa [15][16] e della collocazione RBF simmetrica di Fasshauer [9].

3.2.2 *Thin Plate Spline* di Duchon

Nel dominio \mathbb{R}^2 il problema dell'interpolazione delle funzioni (3.14) consiste nel trovare una funzione $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ che soddisfa la condizione

$$f(x) = F(x_j) \quad j = 1, 2, \dots, n$$

dove i punti $F(x_j) \in R, j = 1, 2, \dots, n$ sono noti. Il numero delle possibili funzioni f che soddisfano la precedente condizione è infinito e il metodo della interpolazione *Thin Plate Spline* utilizza la funzione f che minimizza l'integrale (3.17).

$$I(f) = \langle f, f \rangle = \iint_{\mathbb{R}^2} \left(\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x \partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 f(x)}{\partial y^2} \right)^2 dx \quad (3.17)$$

con x e y componenti del vettore \mathbf{x} .

I punti $\mathbf{x}_j, j = 1, 2, \dots, n$ devono essere tutti distinti (nello spazio \mathbb{R}^2 non devono stare nella stessa retta) per assicurare che f sia univocamente definita e per evitare problemi di ridondanza e inconsistenza.

Duchon [9] scrisse l'interpolatrice *Thin Plate Spline* nella seguente forma:

$$f(x) = \sum_{j=1}^n \lambda_j \Phi(\|x - x_j\|) + p(x) \quad x \in \mathbb{R}^2 \quad (3.18)$$

dove $\lambda_j, j = 1, 2, \dots, n$ sono coefficienti reali, Φ è la seguente funzione

$$\Phi(\|x - x_j\|) = \|x - x_j\|^2 \log \|x - x_j\|$$

e $p(\mathbf{x})$ è un polinomio definito in $\mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ avente la forma:

$$p(\mathbf{x}) = c_1 + c_2x + c_3y$$

Condizione necessaria affinché l'integrale in (3.17) sia finito è che valgano le seguenti condizioni:

$$\sum_{j=1}^n \lambda_j = 0 \quad \sum_{j=1}^n \lambda_j x_j = 0 \quad (3.19)$$

Quanto abbiamo finora detto può essere generalizzato per dimensioni del dominio $d > 2$, minimizzando l'integrale in (3.20)

$$I(f) = \int_{\mathbb{R}^2} \left[\sum_{\alpha=0}^m \frac{\partial^\alpha f_I(x)}{\partial x_1^\alpha \partial x_2^{m-\alpha}} \right]^2 dx \quad (3.20)$$

In tal caso la funzione interpolatrice prende la forma (3.21)

$$f_I(x) = \sum_{i=1}^n \lambda_i \|x - x_i\|^{2m-2} \cdot \log \|x - x_i\| + p_{m-1} \quad (3.21)$$

e $p(x)$ è un polinomio di grado $(m-1)$ che deve soddisfare condizioni analoghe a quelle rappresentate dalle equazioni (3.19).

3.2.3 Multiquadratica di Hardy

Il metodo di interpolazione proposta da Hardy assume che una qualunque funzione f possa essere scritta come somma di n funzioni Φ differenziabili:

$$f(x) = \sum_{j=1}^n \lambda_j \Phi_j(x - x_j) \quad (3.22)$$

dove le funzioni Φ hanno la seguente espressione:

$$\Phi_j(x - x_j) = \left[d_j^2 (x - x_j) + c^2 \right]^{0,5}$$

c^2 è un parametro di forma diverso da zero e d è definita:

$$d_j^2(x - x_j) = (x - x_j)^2 + (y - y_j)^2 + \dots$$

I coefficienti λ_j si trovano risolvendo un sistema di equazioni lineari. Nell'interpolazione MQ classica si risolve il seguente sistema:

$$\sum_{j=1}^n \lambda_j \Phi_j(x - x_j) = F(x_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.23)$$

Hardy (1971) [12] per primo formulò lo schema bidimensionale basato sulla MQ per approssimare superfici geografiche, e anomalie gravitazionali e magnetiche, ma ebbe la dovuta attenzione da parte della comunità matematica soltanto nel 1982 in seguito all'articolo di Franke [10].

La MQ è caratterizzata da eccellente accuratezza; inoltre gli studi teorici di Michelli [24] dimostrarono che un'interpolazione basata sulla MQ è sempre risolvibile se gli elementi della matrice del sistema risultante sono tra loro tutti diversi.

La *radial basis function* MQ è influenzata dal valore assunto dal parametro c denominato parametro di forma, ma ad oggi non esiste in letteratura una procedura per formularne il valore ottimale. Quanto più c è piccolo tanto più conica sarà la superficie della funzione interpolatrice centrata sui *data points*, come illustrato nella figura 3.5. Aumentando c , il vertice del cono tende gradualmente ad assumere profili più arrotondati. In gergo matematico si può affermare che moderati valori del parametro di forma danno origine a funzioni del tipo *bowl* (ciotola), valori elevati originano funzioni del tipo *flat*

sheet (foglio piatto).

Tarwater (1985) [34] evidenziò che l'errore quadratico medio ottenuto confrontando soluzioni analitiche con soluzioni interpolate è funzione del valore di c^2 . Al crescere di c^2 , gli errori raggiungono un minimo e crescono rapidamente subito dopo, quindi variando c^2 l'accuratezza può essere notevolmente migliorata.

Al fine di migliorare ulteriormente l'accuratezza dell'interpolazione MQ, Kansa [15] propose una formula per fattore di forma che è funzione del valore della funzione. Inoltre lo stesso Kansa osservò che maggiormente distinti sono i valori della matrice dei coefficienti, migliore è l'accuratezza del metodo. In ogni caso agire soltanto sulla variazione del parametro c^2 non è sufficiente a ottenere una precisione più elevata, perché la RBF MQ dipende anche dalla distanza tra i punti. Per interpolazioni su domini a larga scala per ottenere una maggiore precisione ed efficienza computazionale è necessario implementare delle tecniche per la decomposizione del dominio in sottosistemi.

Nella seguente formulazione rispetto all'equazione dei metodi MQ classici (3.23) è stato aggiunto un polinomio per migliorare la precisione del metodo di interpolazione:

$$f(x) = \sum_{j=1}^n \lambda_j \Phi_j(x - x_j) + \sum_{|\alpha| < m} c_\alpha x^\alpha \quad (3.24)$$

dove α è il grado del polinomio minore di un fissato numero positivo m , λ_j e c_α devono soddisfare le relazioni:

$$\sum_{j=1}^n \lambda_j \Phi_j(x_i - x_j) + \sum_{|\alpha| < m} c_\alpha x_i^\alpha = f(x_i) = F(x_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.25)$$

$$\sum_{j=1}^n \lambda_j x_j^\alpha = 0 \quad (3.26)$$

Una condizione sufficiente per rendere il sistema di equazioni (3.25) e (3.26) risolvibile per qualunque f , è che Φ sia condizionatamente definita positiva, ovvero che valga la seguente

$$\sum_{i,j=1}^n \bar{\lambda}_i \lambda_j \Phi(x_i - x_j) \geq 0 \quad (3.27)$$

per tutti i punti distinti $x_1, x_2, \dots, x_n \in R^n$, e per tutti i numeri complessi $\bar{\lambda}_i \neq 0$ che soddisfano l'equazione (3.26).

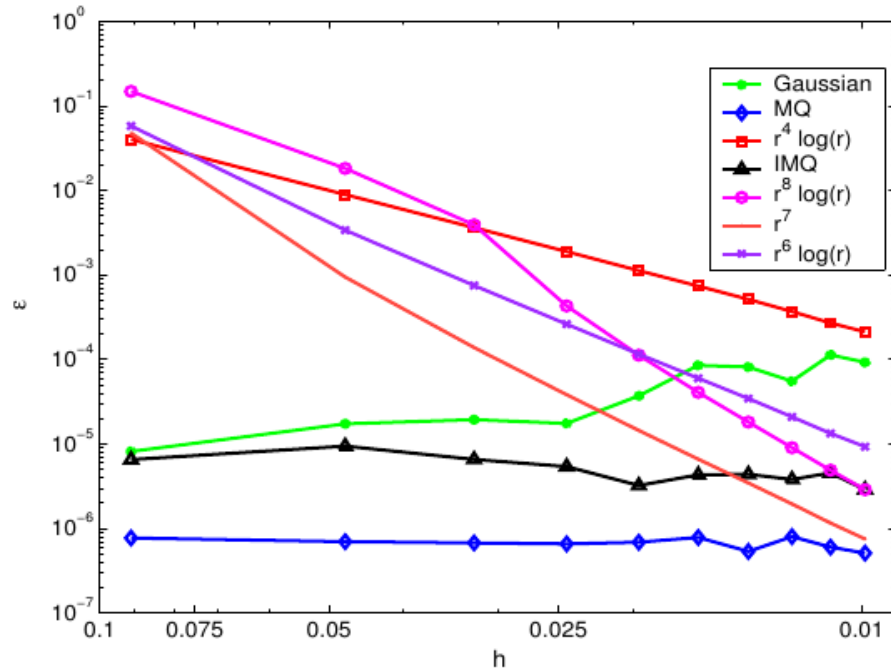


Figura 3.8. Confronto dell'accuratezza di interpolazione ottenuta per le più note funzioni RBF al variare della distanza minima tra due qualsiasi *collocation points* del dominio comunque presi.

In figura 3.8 è illustrato l'errore di interpolazione calcolato per una funzione campione, nota anche in forma analitica, ottenuto con l'utilizzo delle diverse funzioni interpolanti RBF al variare del passo h del dominio, definito come minima la distanza euclidea tra due *collocation points* del dominio comunque presi. Dalla figura si nota chiaramente che le funzioni MQ hanno un alto grado di convergenza significativamente migliore rispetto alle TPS, anche di ordine elevato. Di contro per ottenere questo risultato è necessario operare numerose interpolazioni al fine di individuare un valore opportuno per il fattore di forma c .

Conclusion. *In definitiva, volendo paragonare le funzioni RBF-TPS e RBF-MQ, sebbene la RBF-MQ abbia una convergenza più rapida della RBF-TPS e*

dia anche risultati migliori in termini assoluti, essa contiene il parametro di forma c la cui scelta influenza pesantemente l'accuratezza dell'interpolazione. Quindi allo stato dell'arte è argomento di dibattito stabilire se i risultati migliori in termini di accuratezza, precisione e convergenza del metodo di interpolazione si ottengano con funzioni di base del tipo RBF oppure MQ.

3.2.4 Metodo di Kansa

Sia data una equazione alle derivate parziali ellittica, da risolvere su dato dominio $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ della seguente forma:

$$L[f](x) = u(x) \quad x \in \Omega \quad (3.28)$$

con le seguenti condizioni di Dirichelet

$$f(x) = g(x) \quad x \in \partial\Omega \quad (3.29)$$

dove con f abbiamo indicato una generica funzione e con $L[\cdot]$ l'operatore differenziale ad essa applicato. Rappresentiamo la funzione f con l'interpolazione RBF

$$f(x) = \sum_{j=1}^n \lambda_j \cdot \Phi_j(\|x - x_j\|) \quad (3.30)$$

dove i punti ξ_1, \dots, ξ_n sono i centri delle *radial basis functions* che si scelgono coincidenti con i *collocation points* $X = \{x_1, x_2, \dots, n\}$.

Considerando il caso più semplice in cui nessun polinomio viene aggiunto alla sommatoria (3.30), la matrice A del sistema ottenuto applicando l'equazione differenziale (3.28) e le condizioni al contorno (3.29) ai *collocation points* assume la forma

$$A = \begin{pmatrix} \Omega \\ L[\Omega] \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

dove le righe della matrice sono così formate:

$$\begin{aligned} \Omega_{ij} &= \Phi (\|x_i - \xi_j\|) & x_i \in B, \quad \xi_j \in X \\ L[\Omega]_{ij} &= L[\Omega] (\|x_i - \xi_j\|) & x_i \in I, \quad \xi_j \in X \end{aligned} \quad (3.32)$$

Il dominio X è diviso nel sottoinsieme I dei punti interni al dominio e nel sottoinsieme B dei punti sul contorno del dominio. Il problema è ben posto se il sistema di equazioni lineari $A \cdot \lambda = b$, con b vettore dei termini noti costituito da $g(x_i)$ con $x_i \in B$ e da $L[u(x_i)]$ con $x_i \in I$, ha soluzione unica. Risolto il sistema di equazioni lineari e trovato i coefficienti λ_i si può calcolare la soluzione dell'equazione differenziale (3.28) usando l'interpolazione (3.30).

3.2.5 Metodo di Fasshauer

Micchelli (1986) [24] dimostrò che la matrice A (3.31) ottenuta dall'interpolazione con il metodo di Kansa è invertibile nel caso in cui tutti i *collocation points* siano distinti.

Fasshauer (1996) [9] diede un'interpretazione più restrittiva al lavoro di Michelli sottolineando che i risultati da lui ottenuti erano basati sull'assunzione che le righe della matrice A (3.31) siano generati da una singola funzione f . Quindi il sistema di equazioni ottenuto con il metodo di Kansa non sempre è ben posto poiché, al variare del tipo dell'operatore differenziale L , le righe della matrice A possono anche contenere più funzioni diverse.

Fasshauer propose un metodo basato sulla interpolazione Hermitiana di *scattered data* in cui le RBF sono impiegate non solo per approssimare una data funzione ma anche le sue derivate, ([26], [36], [44]).

Siano dati

$$\{x_j, L_j, F\} \quad j = 1, 2, \dots, n \quad x_i \in \mathbb{R}^d$$

dove

$$L = \{L_1, L_2, \dots, L_n\}$$

è un insieme costituito da operatori lineari linearmente indipendenti. Il metodo di Fasshauer è basato su una funzione interpolatrice Hermitiana della seguente forma

$$f(x) = \sum_{j=1}^n \lambda_j L_j^\xi \Phi(\|x - \xi_j\|) \quad x \in \mathfrak{R}^d \quad (3.33)$$

che soddisfa le condizioni

$$L_i f = L_i F \quad i = 1, 2, \dots, n$$

dove con L^ξ si indica un l'operatore differenziale L che agisce su Φ come funzione di ξ .

La matrice del sistema lineare $A \cdot \lambda = LF$ è così costituita:

$$A_{ij} = L_i L_j^\xi \Phi \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (3.34)$$

Negli articoli [26], [37], [44] è dimostrata la non singolarità della matrice A in (3.34), nell'ipotesi che tutti i *collocation points* siano distinti. La proprietà di non singolarità è illustrata nell'interpolazione con il metodo di Fasshauer illustrato a seguire.

Siano dati

$$\{x_i, F(x_i)\}_{i=1}^n \quad \text{e} \quad \left\{x_i, \frac{\partial F}{\partial x}(x_i)\right\}_{i=n+1}^N$$

e la funzione di interpolazione

$$f(x) = \sum_{j=1}^n \lambda_j \Phi(\|x - x_j\|) - \sum_{j=n+1}^N \lambda_j \frac{\partial \Phi}{\partial x}(\|x - x_j\|) \quad (3.35)$$

che individua la matrice A seguente

$$A = \begin{pmatrix} \Omega & -\Omega_x \\ \Omega_x & \Omega_{xx} \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

i cui elementi sono individuati dalle relazioni:

$$\begin{aligned} \Omega_{ij} &= \Phi(\|x_i - x_j\|) & i, j &= 1, \dots, n \\ -\Omega_{x,ij} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial x}(\|x_i - x_j\|) & i &= 1, \dots, n; j = n+1, \dots, N \\ \Omega_{x,ij} &= \frac{\partial \Phi}{\partial x}(\|x_i - x_j\|) & i &= n+1, \dots, N; j = n+1, \dots, n \\ \Omega_{xx,ij} &= \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}(\|x_i - x_j\|) & i, j &= n+1, \dots, N \end{aligned}$$

Fasshauer propose la seguente espansione per la funzione f per assicurare la non singolarità della matrice dei coefficienti del sistema risultante

$$f(x) = \sum_{j=1}^{np} \lambda_j \Phi(\|x - \xi_j\|) + \sum_{j=np}^N \lambda_j L^\xi[\Phi](\|x - \xi_j\|) \quad (3.37)$$

dove np denota il numero di punti sul contorno del dominio Ω , e L^ξ è lo stesso operatore differenziale usato nel metodo di Kansa (3.28), ma applicato su Φ come funzione di ξ . Inoltre mentre l'operatore L utilizzato nel metodo di Kansa in (3.28) è lineare, nella espressione (3.37) è un operatore differenziale. L'espansione (3.37) della funzione f individua la seguente forma della matrice A

$$A = \begin{pmatrix} \Phi & L^\xi[\Phi] \\ L[\Phi] & L[L^\xi[\Phi]] \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

in cui gli elementi sono così generati:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{ij} &= \Phi (\|x_i - \xi_j\|) & x_i, \xi_j \in B \\
 L^\xi [\Phi]_{ij} &= L^\xi [\Phi] (\|x_i - \xi_j\|) & x_i \in B; \quad \xi_j \in I \\
 L [\Phi]_{ij} &= L [\Phi] (\|x_i - \xi_j\|) & x_i \in I; \quad \xi_j \in B \\
 L [L^\xi [\Phi]]_{ij} &= \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} (\|x_i - x_j\|) & x_i, \xi_j \in B
 \end{aligned}$$

La matrice A (3.38) è dello stesso tipo di quella ottenuta dall'interpolazione Hermitiana in (3.36) e quindi è non singolare. In definitiva, utilizzando l'espansione della funzione f in (3.37), il sistema di equazioni rappresentato dalla matrice A in (3.38) è ben posto.

Capitolo 4

Implementazione in *fortran* del metodo di Fashauer

4.1 Modello Matematico

4.1.1 Trasformazione di Kirchhoff

Il modello matematico alla base dell'implementazione informatica in *Fortran 90* del programma è quello ampiamente discusso nel lavoro di La Rocca A., Power H., La Rocca V., Morale M. (2005) [19].

Il trasferimento di calore attraverso i cibi solidi è modellabile tramite l'equazione della conduzione termica di Fourier:

$$\rho \cdot C(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(k_j(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial x_j} \right) \quad (4.1)$$

$$x \in \Omega \subset \mathbb{R}^d, \quad t > 0$$

dove $k(T)$ e $C(T)$ sono le proprietà termiche del campione considerato, cioè funzioni del campo di temperatura e quindi variabili in funzione dello spazio e del tempo; ρ è la densità che ipotizziamo costante; d è la dimensione dello spazio; Ω è un dominio di \mathbb{R}^d .

L'equazione di Fourier deve soddisfare delle condizioni iniziali e delle condizioni al contorno, che sono genericamente indicate dalle seguenti equazioni:

$$AT(x, t) + B \frac{\partial T(x, t)}{\partial n} = f(x, t), \quad (4.2a)$$

$$x \in \Gamma, \quad t > 0$$

$$(4.2b)$$

$$T(x, t) = T_0(x), \quad t = 0$$

in cui A e B sono costanti note, mentre $f(x, t)$ e $T_0(x)$ funzioni note.

A causa della rapida variazione con la temperatura delle proprietà termiche degli alimenti durante il processo di surgelazione, l'equazione (4.1) diventa fortemente non lineare. Tale equazione può essere ridotta in forma debolmente non lineare effettuando un cambio di variabile tramite la seguente trasformazione di Kirchhoff:

$$\varphi = \int_{T(x,t)}^{T_0} k(\xi) d\xi \quad (4.3)$$

a cui segue:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= -k \frac{\partial T}{\partial t} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} &= -k \frac{\partial T}{\partial x_j} \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j^2} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(-k \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Utilizzando il cambiamento di variabile e le precedenti relazioni l'equazione di Fourier diventa:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \alpha(T) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j^2} \quad (4.5)$$

con $\alpha(T) = k(T)/[\rho \cdot c(T)]$

È evidente che è stato eliminato un operatore di moltiplicazione della derivata nel secondo termine dell'equazione (4.5) rispetto all'equazione (4.1). Il prezzo da pagare per tale riduzione di non linearità è dato dalla necessità di dover rappresentare la funzione $\varphi(T)$ e la sua inversa $T(\varphi)$ in forma chiusa. Lo stesso vincolo vale per le funzioni delle proprietà termiche $k(\varphi)$ e $c(\varphi)$. Utilizzando le approssimazioni di Comina, Bonacina e Toffan (1973), come illustrato più avanti, sarà facilmente ricavata una espressione in forma chiusa della funzione φ .

4.1.2 Metodo di Crank-Nicolson

Nell'equazione (4.5) la derivata in funzione del tempo può essere approssimata con un operatore derivata alle differenze finite utilizzando metodo θ *weighted* di Crank-Nicolson:

$$\frac{\varphi(x, t + \Delta t) - \varphi(x, t)}{\Delta t} = \theta k(T) \frac{\partial^2 \varphi(x, t + \Delta t)}{\partial x_j^2} + (1 - \theta) k(T) \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x_j^2} \quad (4.6)$$

Che può essere anche scritto nella forma:

$$\begin{aligned} & \theta \left(\Delta t k(T) \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} - \frac{1}{\theta} \right) \varphi(x, t + \Delta t) = \\ & (\theta - 1) \left(\Delta t k(T) \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} - \frac{1}{(\theta - 1)} \right) \varphi(x, t) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Quest'ultima formulazione evidenzia che in ogni algoritmo di tipo iterativo l'equazione di un fenomeno tempo variante può essere considerata ad ogni *time step* come un'equazione di un fenomeno stazionario non omogeneo, con il termine non omogeneo funzione della soluzione dell'equazione ad un istante precedente.

Il valore di θ nella formulazione di Crank-Nicolson, detta anche schema implicito alle differenze finite, è pari a 0,5 e assicura la convergenza dell'algoritmo per qualsiasi condizione imposta.

A causa della dipendenza dalla temperatura della diffusività termica $k(T)$, la (4.7) va risolta in modo iterativo: ad ogni istante di tempo viene calcolato il

valore di $k(T)$ alla temperatura stimata all'istante precedente e questo valore viene poi utilizzato per ottenere una nuova stima della temperatura. Tale procedimento è ripetuto per il nuovo valore della temperatura così ottenuto fino a che non viene raggiunta la convergenza con il grado di accuratezza richiesto. Nell'implementazione in *Fortran 90* del metodo di Crank-Nicolson, effettuata nel presente lavoro di ricerca, la soglia dell'errore massimo consentito, entro la quale l'algoritmo iterativo è istruito ad elaborare un *timestep* successivo ($t + \Delta t$), è fissata in:

$$\frac{T_j - T_{j-1}}{T_{j-1}} \leq 10^{-5} \quad (4.8)$$

Quindi, in definitiva, l'equazione (4.7) ci permette di ricavare in *timestep* successivi la funzione φ all'istante t e da questo valore, invertendo l'equazione integrale (4.3), è possibile risalire al valore della temperatura T all'istante t .

4.1.3 Metodo della collocazione hermitiana

Come già trattato nel capitolo precedente, le funzioni di tipo radiale dipendono dalle distanze di separazione, in genere in metrica euclidea, di un set di punti di dominio detti anche punti di test; inoltre queste funzioni hanno simmetria sferica attorno a questi centri. Le funzioni del tipo RFB più utilizzate nel metodo della collocazione hermitiana sono le funzioni di tipo gaussiano, del tipo multiquadratico e del tipo TPS (*Thin Plate Spline*). Nell'implementazione in routine di calcolo in *Fortran 90* è stata presa in considerazione la funzione RBF di tipo TPS di 4th ordine poiché, come ampiamente argomentato da La Rocca A., Power H., La Rocca V., Morale M. [19], l'inversione della matrice hermitiana di collocazione presenta una complessità computazionale minore rispetto all'utilizzo delle altre funzioni.

Considerando un insieme di M punti di test ξ_j e una serie di N punti nei quali è noto il valore della funzione $\{x_i, f(x_i), i = 1, \dots, N\}$, un'approssimazione della funzione $f(x)$ tramite funzioni del tipo RFB di ordine m può essere rappresentata come

$$f(x) \approx \sum_{j=1}^M \lambda_j \Psi(\|x - \xi_j\|) + \sum_{j=1}^{NP} \lambda_{j+M} P_{m-1}^j(x) \quad x \in \mathbb{R}^2 \quad (4.9)$$

in cui P_{m-1}^j è il j^{th} termine di un polinomio di ordine $(m-1)$ che soddisfa la seguente condizione:

$$\sum_{j=1}^{NP} \lambda_j P_{m-1}^k(x_j) = 0 \quad 1 \leq k \leq NP \quad (4.10)$$

I valori di λ_j possono essere trovati dalla soluzione del seguente sistema lineare (se $N \geq M$):

$$\begin{bmatrix} \Psi(\|x_i - \xi_j\|) & P_m(x_i) \\ P_{m-1}^T & 0 \end{bmatrix} \lambda_j = \begin{bmatrix} f(x_i) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

Nel caso della funzione TPS del quarto ordine

$$\Psi = r^6 \log r \quad (4.12)$$

il polinomio del terzo ordine corrispondente è:

$$\begin{aligned} P(x) = & \lambda_{N+1}x_1^3 + \lambda_{N+2}x_2^3 + \lambda_{N+3}x_1^2x_2 + \\ & + \lambda_{N+4}x_1x_2^2 + \lambda_{N+5}x_1^2 + \lambda_{N+6}x_2^2 + \\ & + \lambda_{N+7}x_1x_2 + \lambda_{N+8}x_1 + \lambda_{N+9}x_2 + \lambda_{N+10} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Rappresentando un'equazione differenziale alle derivate parziali e la condizione al contorno ad essa applicata con gli operatori differenziali $L[\cdot]$ e $B[\cdot]$ nel dominio Ω e nel contorno $\partial\Omega$, come di seguito indicato:

$$\begin{aligned} L[u](x) &= f(x) \quad su \Omega \\ B[u](x) &= g(x) \quad su \partial\Omega \end{aligned} \quad (4.14)$$

Il metodo simmetrico hermitiano proposto da Fasshauer [9] consiste nell'applicare gli operatori $L[\cdot]$ e $B[\cdot]$ alle funzioni RBF direttamente nella funzione soluzione:

$$u(x) = \sum_{k=1}^n \lambda_k B_\xi \Psi(\|x - \xi_k\|) + \sum_{k=n+1}^N \lambda_k L_\xi \Psi(\|x - \xi_k\|) + P_{m-1}(x) \quad (4.15)$$

Da qui si ottiene, analogamente alla (4.11), il seguente sistema:

$$\begin{bmatrix} B_x B_\xi[\Psi] & B_x L_\xi[\Psi] & B_x[P_{m-1}] \\ L_x B_\xi[\Psi] & L_x L_\xi[\Psi] & L_x[P_{m-1}] \\ B_x[P_{m-1}]^T & L_x[P_{m-1}]^T & 0 \end{bmatrix} \lambda = \begin{bmatrix} g(x) \\ f(x) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

Applicando il metodo della collocazione hermitiana per la soluzione numerica dell'equazione di fourier (4.7) scritta con gli operatori derivata alle differenze finite secondo il metodo θ *weighted* di Crank-Nicholson, l'operatore differenziale $L[\cdot]$ è

$$L_x = L_\xi = \theta \left[\Delta t \left(k(T) \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \right) - \frac{1}{\theta} \right] \quad (4.17)$$

Invece l'operatore $B[\cdot]$ ha diverse formulazioni a seconda che la condizione al contorno imposta sia D (*Dirichlet type*), N (*Neumann type*) o R (*Robin type*):

$$\begin{aligned} B_x^D &= 1 & B_x^N &= \frac{\partial}{\partial x_j} n_j(x) \\ B_x^R &= A(x) + C(x) \frac{\partial}{\partial x_j} n_j(x) \\ B_\xi^D &= 1 & B_\xi^N &= \frac{\partial}{\partial \xi_j} n_j(\xi) \\ B_\xi^R &= A(\xi) + C(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi_j} n_j(\xi) \end{aligned} \quad (4.18)$$

4.2 Algoritmo iterativo applicato ad un provino di forma semisferica

Il lavoro sviluppato in questa tesi è frutto di una collaborazione internazionale tra due gruppi di ricerca: uno operante nel dipartimento del Dipartimento dell'Energia dell'Università degli Studi di Palermo, l'altro nel dipartimento *Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering* dell'Università di Nottingham in Inghilterra. Da diversi anni i due gruppi lavorano congiuntamente allo sviluppo di un metodo numerico per modellare il processo di surgelazione delle derrate alimentari. In particolare le prove sperimentali condotte presso i laboratori del Dipartimento dell'Energia di Palermo sono orientate a fornire i dati sperimentali necessari a validare le simulazioni numeriche sviluppate.

Per la prova sperimentale oggetto di studio si è scelto di utilizzare dei provini di forma semisferica al fine di ridurre il *computational effort* sfruttando la simmetria del sistema. Tuttavia è importante sottolineare che i modelli matematici e gli algoritmi individuati non presentano alcuna limitazione teorica in relazione alla forma e alla dimensione del modello in esame.

La prima operazione da effettuare sul campione in esame per applicare i modelli matematici fin qui esposti è la discretizzazione del dominio fisico in una serie di punti o nodi, distribuiti senza un particolare ordine all'interno del volume semisferico e sulla superficie al contorno di tale volume. Successivamente sarà necessario individuare le condizioni iniziali e le condizioni al contorno da imporre alla funzione da interpolare, nel nostro caso la temperatura. Quindi viene semplificato il sistema di equazioni con la trasformazione di Kirchhoff (4.3) e interpolata la nuova funzione così ottenuta utilizzando il metodo della collocazione hermitiana e l'approssimazione delle derivate alle differenze finite di Crank-Nicholson. Ricavato il valore della funzione incognita all'istante t e invertendo l'integrale in (4.3), grazie all'utilizzo di una rappresentazione analitica invertibile per la diffusività termica è possibile ottenere una stima del valore della temperatura all'istante t . Ripetendo l'algoritmo appena descritto negli istanti successivi $t + \Delta t$ è possibile ricavare una stima temporale dell'andamento della temperatura nel provino semisferico oggetto delle simulazioni. Il diagramma di flusso di questo algoritmo di calcolo è riassunto in figura 4.1.

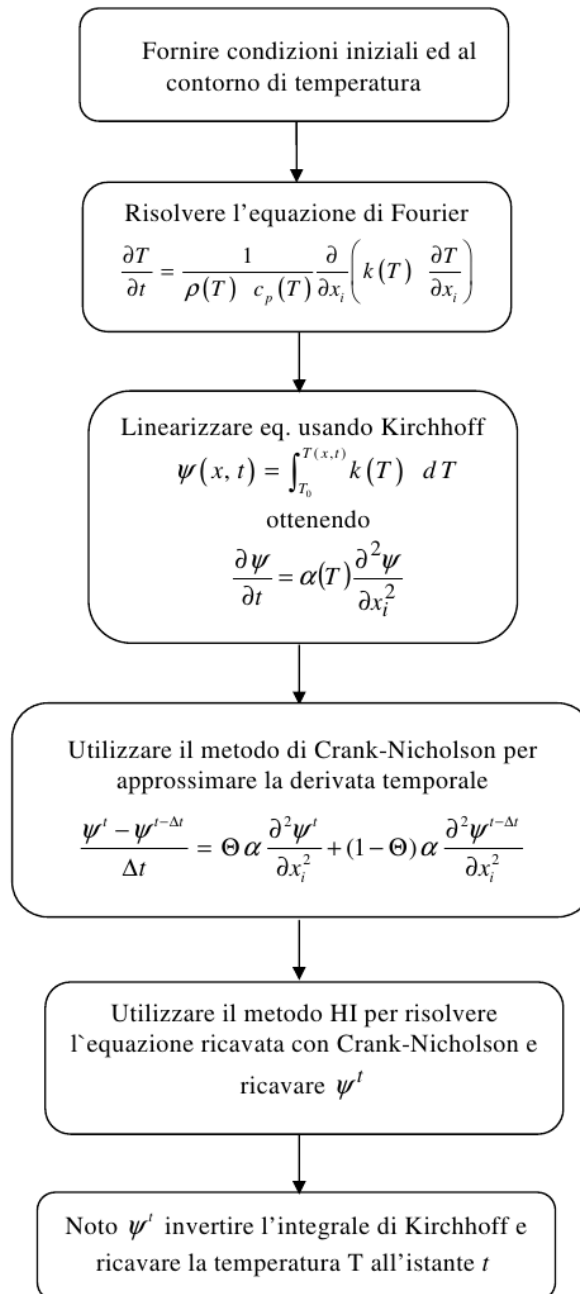


Figura 4.1. Diagramma di flusso dell'algoritmo iterativo utilizzato per il metodo di interpolazione

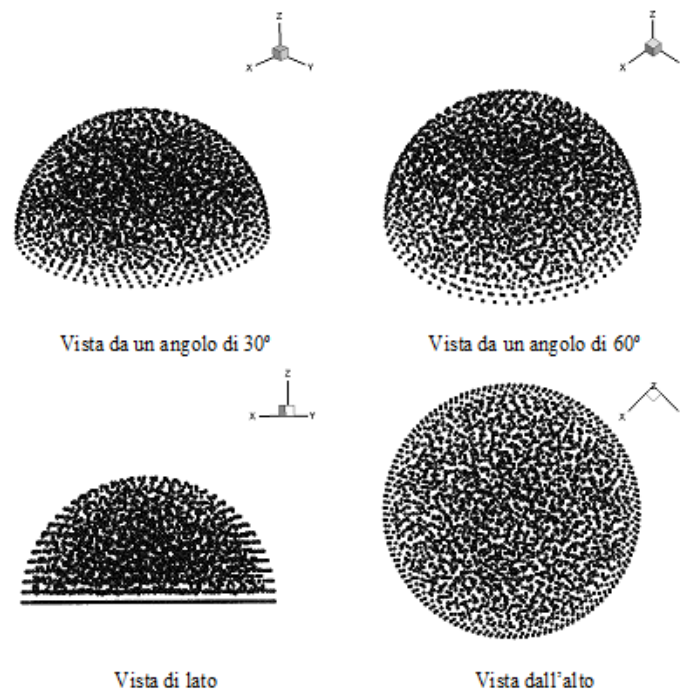


Figura 4.2. Discretizzazione del volume della semisfera del campione in esame in un insieme di *collocation points* non ordinati e uniformemente distribuiti.

Il campione alimentare di forma semisferica preso in considerazione per i rilievi sperimentali effettuati nel laboratorio del Dipartimento dell'Energia è costituito da purea di patate. Il volume semisferico del campione, illustrato in figura 4.2, è stato suddiviso in un dominio computazionale di 600 *collocation points* distribuiti nel volume in maniera uniforme senza vincoli o connessioni reciproche, tipiche invece dei metodi basate sull'utilizzo di *mesh*. In figura 4.3 è riportato un esempio delle simulazioni fotografate in diversi istanti di tempo che è possibile ottenere con i metodi di interpolazione numerica, fin qui presentati, applicati al calcolo della temperatura negli alimenti durante il fenomeno di congelamento. Gli andamenti della temperatura così simulati verranno confrontati nel capitolo seguente con i valori sperimentali misurati nei laboratori del Dipartimento dell'Energia di Palermo.

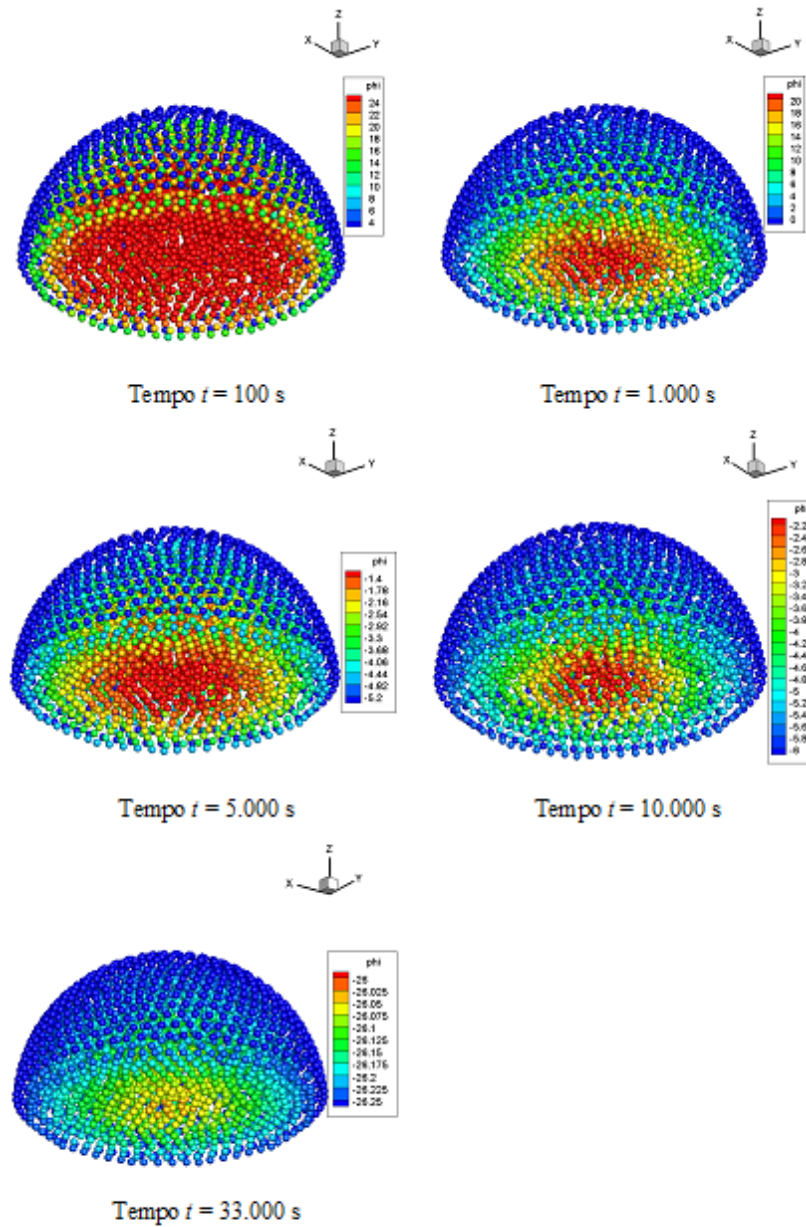


Figura 4.3. Stima della temperatura nel provino sferico di purea di patate durante il congelamento

4.3 Calcolo delle proprietà termofisiche del campione considerato

Nel processo di congelazione la cristallizzazione dell'acqua contenuta negli alimenti genera una grande variazione delle loro proprietà termofisiche che non è possibile misurare sperimentalmente, ma se ne può soltanto ricavare una stima del loro valore utilizzando un modello matematico. Inoltre, poiché le proprietà termofisiche degli alimenti dipendono fortemente dalla loro composizione chimica e dalla loro temperatura, nella pratica è impossibile determinare tali proprietà per tutti gli alimenti in tutte le loro possibili varietà biologiche e condizioni climatiche.

Tuttavia i ricercatori sono riusciti ad estrapolare dei valori medi delle proprietà termofisiche di cibi e bevande considerando sia le frazioni di massa dei principali componenti costituenti gli alimenti sia le proprietà termofisiche di tali componenti valutate alle temperature usuali nel campo della refrigerazione e conservazione. Le proprietà termofisiche di un alimento vengono quindi stimate utilizzando i valori delle percentuali delle diverse sostanze costituenti l'alimento, unitamente a modelli matematico-fisici dipendenti dalla temperatura e ricavati in base a campagne di prove sperimentali.

Le proprietà usualmente necessarie per i calcoli di scambio termico sono la densità, il calore specifico, l'entalpia, la conduttività termica e la diffusività termica. Inoltre, se l'alimento è un organismo vivente, come ad esempio la frutta e la verdura, esso, attraverso la "respirazione", rilascia del calore e del vapore che debbono essere considerati nei calcoli termici.

Nei paragrafi seguenti verranno analizzate le principali proprietà termofisiche dei costituenti degli alimenti e i modelli di calcolo applicati a queste proprietà.

4.3.1 Costituenti base degli alimenti

I costituenti normalmente riscontrabili negli alimenti ai fini del calcolo delle proprietà termofisiche possono essere distinti in: acqua, proteine, grassi, carboidrati, fibre e ceneri. Nel 1986 Yonghee Choi e Martin Okos [4] dell'Università di Purdue negli USA, sulla base di sperimentazioni e verifiche teorico-analitiche, hanno sviluppato dei modelli matematici in un campo di validità compreso tra -40 a $+150$ °C per la stima delle proprietà termofisiche degli alimenti in base alla loro composizione.

Nella tabella 4.1 sono indicate le percentuali di massa delle diverse sostanze di base che compongono il provino di purea di patate in esame.

Tabella 4.1. Costituenti base del provino purea di patate

Alimento	Acqua	Proteine	Grassi	Carboidrati	Fibre	Ceneri
	x_{wo}	x_p	x_f	x_c	x_{fb}	x_a
Purea di patate	78,96	2,07	0,10	17,98	1,60	0,89

Nella Tabella 4.2 sono riportati i modelli matematici per la stima delle proprietà termofisiche in funzione della temperatura per le sostanze che sono i costituenti fondamentali degli alimenti. Le proprietà termofisiche riportate nella tabella 4.2 sono:

- k = conduttività termica [$W/(mK)$]
- α = diffusività termica [m^2/s]
- ρ = densità [kg/m^3]
- c_p = calore massico [$kJ/(kgK)$]

Quindi gli alimenti vengono idealmente scomposti nelle sostanze di base secondo il loro contenuto percentuale di tali sostanze in termini di frazione di massa.

Tabella 4.2. Modelli matematici delle proprietà termofisiche dei costituenti base degli alimenti

<i>Componente</i>	<i>Modelli delle proprietà termofisiche</i>
Proteine	$k = 1,7881 \times 10^{-1} + 1,1958 \times 10^{-3}T - 2,7178 \times 10^{-6}T^2$ $\alpha = 6,8714 \times 10^{-2} + 4,7578 \times 10^{-4}T - 1,4646 \times 10^{-6}T^2$ $\rho = 1,3299 \times 10^3 - 5,1840 \times 10^{-1}T$ $c_p = 2,0082 + 1,2089 \times 10^{-3}T - 1,3129 \times 10^{-6}T^2$
Carboidrati	$k = 2,0141 \times 10^{-1} + 1,3874 \times 10^{-3}T - 4,3312 \times 10^{-6}T^2$ $\alpha = 8,0842 \times 10^{-2} + 5,3052 \times 10^{-4}T - 2,3218 \times 10^{-6}T^2$ $\rho = 1,5991 \times 10^3 - 3,1046 \times 10^{-1}T$ $c_p = 1,5488 + 1,9625 \times 10^{-3}T - 5,9399 \times 10^{-6}T^2$
Grassi	$k = 1,8071 \times 10^{-1} - 2,7604 \times 10^{-3}T - 1,7749 \times 10^{-7}T^2$ $\alpha = 9,8777 \times 10^{-2} - 1,2569 \times 10^{-4}T - 3,8286 \times 10^{-8}T^2$ $\rho = 9,2559 \times 10^2 - 4,1757 \times 10^{-1}T$ $c_p = 1,9842 + 1,4733 \times 10^{-3}T - 4,8008 \times 10^{-6}T^2$
Fibre	$k = 1,8381 \times 10^{-1} + 1,2497 \times 10^{-3}T - 3,1683 \times 10^{-6}T^2$ $\alpha = 7,3976 \times 10^{-2} + 5,1902 \times 10^{-4}T - 2,2202 \times 10^{-6}T^2$ $\rho = 1,3115 \times 10^3 - 3,6589 \times 10^{-1}T$ $c_p = 1,8459 + 1,8306 \times 10^{-3}T - 4,6509 \times 10^{-6}T^2$
Ceneri	$k = 3,2962 \times 10^{-1} + 1,4011 \times 10^{-3}T - 2,9069 \times 10^{-6}T^2$ $\alpha = 1,2461 \times 10^{-1} + 3,7321 \times 10^{-4}T - 1,2244 \times 10^{-6}T^2$ $\rho = 2,4238 \times 10^3 - 2,8063 \times 10^{-1}T$ $c_p = 1,0926 + 1,8896 \times 10^{-3}T - 3,6817 \times 10^{-6}T^2$
Acqua	$k = 5,7109 \times 10^{-1} + 1,7625 \times 10^{-3}T - 6,7036 \times 10^{-6}T^2$ $\alpha = 1,3168 \times 10^{-1} + 6,2477 \times 10^{-4}T - 2,4022 \times 10^{-6}T^2$ $\rho = 9,9718 \times 10^2 + 3,1439 \times 10^{-3}T - 3,7574 \times 10^{-3}T^2$ $c_p = 4,0817 - 5,3062 \times 10^{-3}T - 9,9516 \times 10^{-4}T^2$ $-40 \leq T \leq 0^\circ\text{C}$ $c_p = 4,1762 - 9,0864 \times 10^{-5}T - 5,4731 \times 10^{-6}T^2$ $0 \leq T \leq 150^\circ\text{C}$
Ghiaccio	$k = 2,2196 - 6,2489 \times 10^{-3}T + 1,0154 \times 10^{-4}T^2$ $\alpha = 1,1756 - 6,0833 \times 10^{-3}T + 9,5037 \times 10^{-5}T^2$ $\rho = 9,1689 \times 10^2 - 1,3071 \times 10^{-1}T$ $c_p = 2,0623 + 6,0769 \times 10^{-3}T$

4.3.2 Stima della frazione di ghiaccio

In genere le proprietà termofisiche di alimenti solidi e liquidi sono ben definiti quando la loro temperatura è al di sopra del punto di iniziale congelamento. Al di sotto di questo punto, queste proprietà variano notevolmente a causa dei complessi fenomeni coinvolti durante il congelamento. Come già discusso, il punto iniziale di congelamento di un alimento, ovvero la temperatura nella quale inizia la cristallizzazione dell'acqua in esso contenuta, è più basso del punto di congelamento dell'acqua pura a causa delle diverse sostanze disciolte nella soluzione acquosa dell'alimento.

Al punto iniziale di congelamento parte dell'acqua all'interno dell'alimento cristallizza e la restante soluzione diviene più concentrata. In tal modo il punto di congelamento della frazione di acqua non congelata nell'alimento si sposta sempre di più a temperature inferiori. Poiché le proprietà termofisiche dell'acqua e del ghiaccio sono molto differenti, anche le proprietà termofisiche degli alimenti saranno molto diverse al di sopra o al di sotto del punto di congelamento.

Quindi per stimare le proprietà termofisiche degli alimenti congelati, visto che queste dipendono fortemente dalla frazione in massa di ghiaccio presente, occorre determinare il quantitativo di acqua cristallizzato. Al di sotto del punto di iniziale congelamento, la frazione in massa di acqua cristallizzata è funzione della temperatura.

Si può assumere, con buona approssimazione, che la soluzione non congelata obbedisca alla depressione del punto di congelamento data dalla legge di Raoult e su questa ipotesi Chen [2] ha proposto la seguente equazione per poter stimare la frazione di massa del ghiaccio x_{ice}

$$x_{ice} = \frac{x_s R T_0^2 (t_f - t)}{M_s L_0 t_f t}$$

dove

- x_s è la frazione in massa dei solidi nell'alimento;
- R è la costante universale dei gas, pari a 8314 kJ/(kg kmol K);
- T_0 è il punto di congelamento dell'acqua, pari a 273,2 K;
- L_0 è il calore latente di fusione dell'acqua a 273,2 K, pari a 333,6 kJ/kg
- t_f è la temperatura iniziale di congelamento dell'alimento, espressa in [°C];
- M_s è la massa molecolare relativa dei solidi solubili, espressa in [kg/kmol] e ricavabile dalla relazione seguente:

$$M_s = \frac{x_s R T_0^2}{-(x_{wo} - x_b) L_0 t_f}$$

dove

x_{wo} è la frazione in massa di acqua presente nell'alimento non congelato;
 x_b è la frazione in massa di acqua strettamente legata ai soluti presenti nell'alimento;
 Questa percentuale di acqua non può essere congelata e si valuta con la relazione:
 $x_b = 0,4x_p$ con x_p frazione in massa delle proteine contenute nell'alimento.

Combinando le relazioni precedenti si ottiene la seguente equazione per il calcolo della frazione di ghiaccio negli alimenti:

$$x_{ice} = (x_{wo} - 0,4x_p) \left(1 - \frac{t_f}{t}\right)$$

La frazione di ghiaccio così calcolata è uno dei componenti più rilevanti dell'alimento sottoposto al processo del congelamento e quindi è utilizzata per la stima delle proprietà termofisiche ottenuta dalle medie pesate in frazione di massa che verranno introdotte nei paragrafi seguenti.

4.3.3 Stima della densità degli alimenti

Il modello della densità di cibi e bevande richiede che siano note sia le frazioni in massa sia la densità dei componenti costituenti l'alimento sia la porosità dello stesso.

La densità degli alimenti ρ può essere calcolata con la relazione:

$$\rho = \frac{1 - \varepsilon}{\sum \frac{x_i}{\rho_i}}$$

dove ε è la porosità, x_i e ρ_i sono rispettivamente la frazione in massa e la densità dei diversi costituenti dell'alimento.

La porosità è necessaria per la modellazione degli alimenti granulari immagazzinati in contenitori, come ad esempio le granaglie e il riso. Per altri alimenti la porosità può essere posta pari a zero e in particolare viene considerata nulla

per il campione di purea di patate utilizzato nel presente lavoro di ricerca.

4.3.4 Stima del calore specifico

Il calore specifico di una sostanza è definito come la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di una unità di massa di 1 K o, in modo equivalente, di 1 °C. Il calore specifico di alimenti e bevande è utilizzato per ottenere una stima del carico termico applicato alle apparecchiature frigorifere impiegate per la refrigerazione o il congelamento.

Per gli alimenti non congelati il calore specifico diminuisce leggermente quando la temperatura aumenta da 0 a 20 °C. Per gli alimenti congelati invece si ha una notevole variazione del calore specifico al diminuire della temperatura.

Il calore specifico dell'alimento al di sopra della temperatura di congelamento può essere ottenuto dalla media pesata dei calori specifici dei componenti costituenti secondo la formula

$$c_u = \sum c_i x_i$$

dove c_i e x_i sono rispettivamente il calore specifico e la frazione in massa dei diversi costituenti dell'alimento.

Al di sotto della temperatura di congelamento è necessario considerare anche il calore latente di fusione dell'acqua. Visto che il calore latente è rilasciato in un ampio *range* di temperature, si utilizza la definizione di calore specifico apparente per tenere in considerazione gli effetti dovuti sia al calore sensibile sia a quello latente. Il calore specifico apparente può essere calcolato con la formula ricavata da Schwartzberg [39]

$$c_a = c_f + (x_{wo} - 0,4x_p) \left(L_0 \frac{t_0 - t_f}{t_0 - t} \right)$$

dove:

- c_f è il calore specifico dell'alimento considerato completamente congelato, ricavato sperimentalmente a -40 °C;
 t_0 è la temperatura di congelamento dell'acqua, pari a 0 °C;
 t_f è la temperatura iniziale di congelamento dell'alimento, espressa in [°C];
 t è la temperatura dell'alimento, espressa in [°C];
 L_0 è il calore latente di fusione dell'acqua a 0 °C, pari a $333,6$ kJ/kg.
 x_{wo} è la frazione in massa di acqua presente nell'alimento non congelato;
 x_p è la frazione in massa delle proteine contenute nell'alimento.

4.3.5 Stima della conduttività termica

La conduttività termica (usualmente indicata con λ o k) è il rapporto, in condizioni stazionarie, fra il flusso di calore conduttivo e il gradiente di temperatura che provoca il passaggio del calore. La conduttività termica di un alimento dipende dalla sua composizione, dalla sua struttura interna e dalla sua temperatura. Sono stati sviluppati diversi modelli per la stima di k per tenere in debita considerazione la struttura fibrosa di molti alimenti. In particolare Murakami e Okos [25] hanno proposto dei modelli, in analogia con i collegamenti parallelo o serie delle resistenze elettriche, che tengono conto dell'anisotropia dei materiali. In base a questi modelli vengono definiti due termini di conduttività, rispettivamente parallelo e perpendicolare (serie), con riferimento al flusso termico e alla direzione delle fibre.

Il modello parallelo è la somma delle conduttività termiche dei costituenti l'alimento k_i moltiplicate per le rispettive frazioni in volume x_i^v secondo la formula:

$$k_{\parallel} = \sum x_i^v k_i$$

la frazione in volume si può ricavare dalla seguente relazione:

$$x_i^v = \frac{x_i / \rho_i}{\sum (x_i / \rho_i)}$$

Il modello perpendicolare è il reciproco della somma dei rapporti tra le frazioni in volume x_i^v dei costituenti l'alimento e le rispettive conduttività termiche k_i :

$$k_{\perp} = \frac{1}{\sum (x_i^v / k_i)}$$

Per materiali di cui non è facilmente ricavabile l'orientamento delle fibre rispetto al flusso termico si può stimare la conduttività termica come semplice media aritmetica tra le due conduttività termiche parallelo e perpendicolare.

4.3.6 Grafici delle proprietà termofisiche del provino di purea di patate

I modelli semiempirici per la stima delle proprietà termofisiche degli alimenti illustrati nei precedenti paragrafi sono stati adottati dallo ASHRAE (*American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers*) poiché, rispetto ad altri modelli, ne è stata riconosciuta una migliore accuratezza. Nelle figure 4.4 e 4.5 sono illustrati gli andamenti della conducibilità e della capacità termica, simulati con i modelli ASHRAE, del provino di purea di patate nel campo di temperature $+20\text{ °C} \div -30\text{ °C}$.

Di contro, essendo tali modelli semiempirici molto complessi, è difficile impiegarli nel modello di simulazione matematica sviluppato nel presente lavoro di ricerca poiché le proprietà k e c devono essere espresse in funzione della nuova variabile φ ottenuta a seguito della trasformazione di Kirchhoff (4.3) ed inoltre le funzioni $k(\varphi)$ e $c(\varphi)$ devono essere facilmente integrabili in forma chiusa.

Per tutti questi motivi è stato utilizzato il modello di Comina, Bonacina e Toffan che è assimilabile ad un approssimazione con linee spezzate delle curve in figura 4.4 e 4.5 e permette di semplificare notevolmente l'espressione analitica della funzione φ illustrata nel paragrafo seguente.

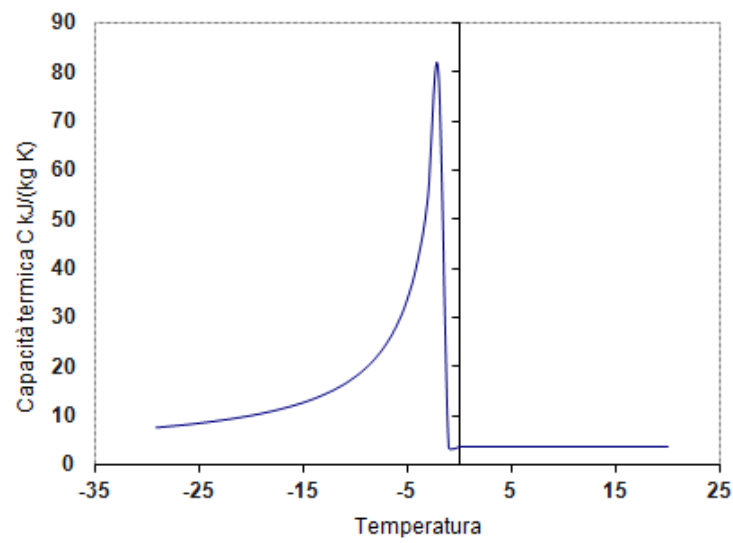


Figura 4.4. Capacità termica del provino di purea di patate approssimata secondo i modelli semiempirici dello ASHRAE

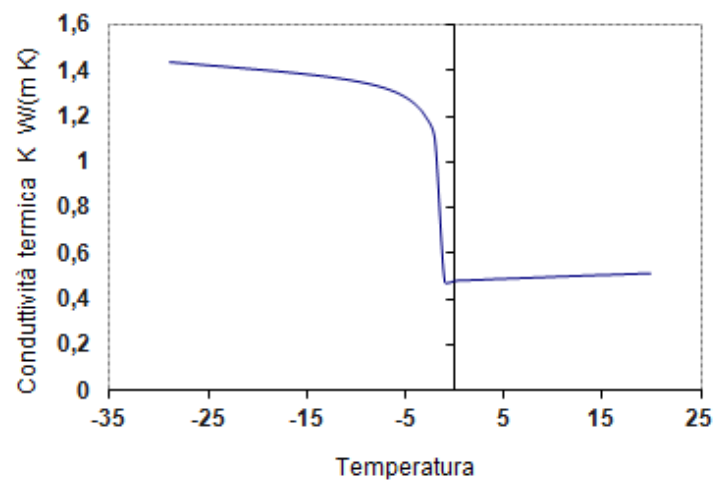


Figura 4.5. Conduktività termica del provino di purea di patate approssimata secondo i modelli semiempirici dello ASHRAE

4.3.7 Modello di Comina, Bonacina e Toffan

Il modello matematico implementato nelle simulazioni del processo di congelamento è quello proposto nei lavori di Comina, Bonacina e Toffan (1973) e si basa sull'assunzione che i cambiamenti di stato delle quantità d'acqua disciolte nei solidi avvengano tra due ben definite temperature T_l e T_s .

Considerato un materiale omogeneo, il valore della conduttività termica proposta in [6] può essere ricavato dalle equazioni:

$$\begin{aligned}
 K(T) &= K_l, & T \leq T_l \\
 K(T) &= K_s + \frac{(K_l - K_s)(T - T_s)}{T_l - T_s}, & T_s \leq T \leq T_l \\
 K(T) &= K_s, & T \leq T_s
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Analogamente il valore della capacità termica secondo Comina, Bonacina e Toffan può essere ricavato dalle equazioni

$$\begin{aligned}
 C(T) &= C_l, & T \leq T_l \\
 C(T) &= C_l + \frac{(C_{max} - C_l)(T_l - T)}{T_l - T_{max}}, & T_{max} \leq T \leq T_l \\
 C(T) &= C_s + \frac{(C_{max} - C_s)(T - T_s)}{T_{max} - T_s}, & T_s \leq T \leq T_{max} \\
 C(T) &= C_s, & T \leq T_s \\
 C_{max} &= \frac{(2\Delta u - C_s(T_{max} - T_s) - C_l(T_l - T_{max}))}{T_l - T_s}
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

con Δu calore latente di fusione dell'acqua.

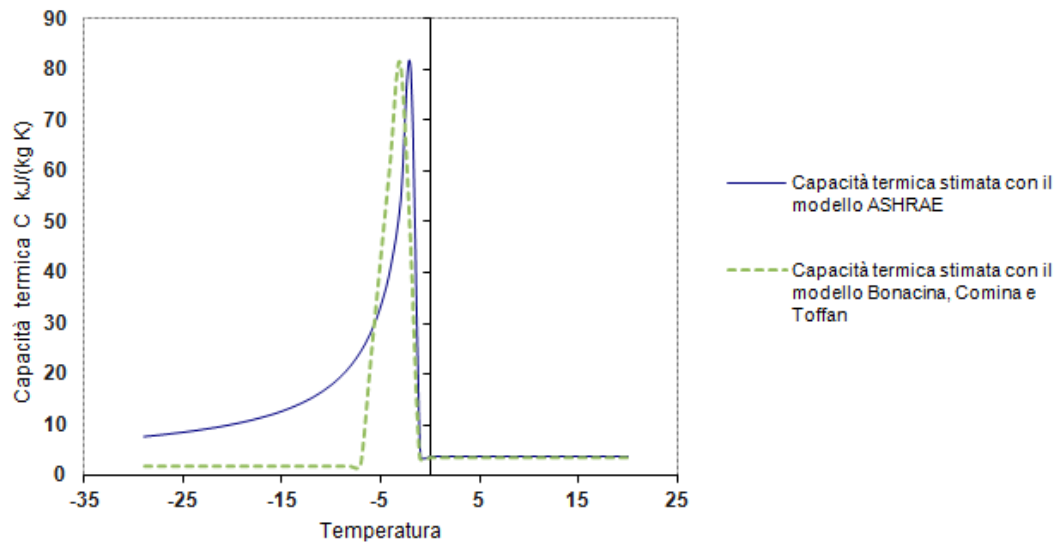


Figura 4.6. Confronto della capacità termica del provino di purea di patate approssimata secondo i modelli di Comina, Bonacina e ASHRAE.

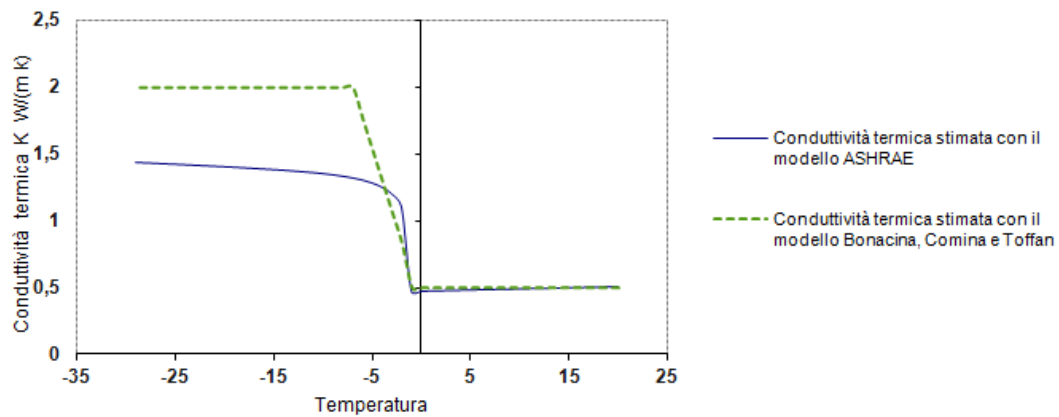


Figura 4.7. Confronto della conduttività termica del provino di purea di patate approssimata secondo i modelli di Comina, Bonacina e ASHRAE.

La figura 4.7 paragona, relativamente al campione di purea di patate, l'andamento della conduttività termica al variare della temperatura stimato con i modelli semiempirici adottati dallo ASHRAE con l'andamento previsto dalle equazioni (4.19). Analogamente la figura 4.6 raffronta per lo stesso campione preso in esame l'andamento della capacità termica al variare della temperatura, stimato anch'esso con i modelli semiempirici proposto dallo ASHRAE, con l'andamento previsto dalle equazioni (4.20).

Come si può notare, i due modelli propongono valori di K e C non molto dissimili tra loro. In più le equazioni (4.19) e (4.20) hanno il vantaggio di essere integrabili in forma chiusa, come evidenziato nelle equazioni seguenti

che rappresentano lo sviluppo dell'integrale (4.3) in cui sono stati sostituiti K e C con (4.19) e (4.20) :

$$\begin{aligned}
\varphi &= K_l(T_0 - T), \quad T_l \leq T \leq T_0 \\
\varphi &= K_l(T_0 - T_l) + K_s(T_l - T) - \frac{K_l - K_s}{T_l - T_s} T_s(T_l - T) \\
&\quad + \frac{K_l - K_s}{T_l - T_s} \frac{T_l^2 - T^2}{2}, \quad T_s \leq T \leq T_l \\
\varphi &= K_l(T_0 - T_l) + K_s(T_l - T_s) - \frac{K_l - K_s}{T_l - T_s} T_s(T_l - T_s) \\
&\quad + \frac{K_l - K_s}{T_l - T_s} \frac{T_l^2 - T_s^2}{2} + K_s(T_l - T), \quad T \leq T_s
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Quindi utilizzando le approssimazioni di Comina, Bonacina e Toffan è stato possibile calcolare l'integrale (4.3) in forma chiusa e dall'inversione delle equazioni (4.21), noto il valore di φ , è possibile risalire al valore della temperatura T .

Capitolo 5

Validazione del modello di simulazione con i risultati delle prove sperimentali

La validazione dei risultati predetti dal modello matematico, illustrato nel capitolo precedente, e delle corrispondenti soluzioni numeriche ottenute dall'implementazione in *Fortran 90* del metodo numerico di Crank-Nicolson, applicato al metodo della collocazione hermitiana, è effettuata tramite confronto con le misure sperimentali su un provino di purea di patate, di forma semisferica del diametro pari a $84,6\text{mm}$ e densità omogenea, sottoposto al processo di congelazione rapida.

I rilievi di temperatura sono stati raccolti in un intervallo di tempo di diverse ore tramite delle termocoppie posizionate nei punti interni del provino in esame, sia al centro della semisfera che ad intervalli di 10 mm a partire dallo stesso centro, come schematizzato in figura 5.1.

Sono stati inoltre registrati i valori della temperatura sulla superficie del provino, quelli in prossimità della superficie stessa e quelli dell'interno della cella frigorifera per poter imporre al sistema (4.16) sia condizioni al contorno del tipo Dirichlet, sia condizioni al contorno del tipo Robin, dette anche del terzo tipo.

Considerando la simmetria della geometria sferica, è possibile analizzare i fenomeni termici in una sola metà del solido imponendo il flusso termico nullo al centro del provino e applicando nella sua superficie una delle due precedenti condizioni al contorno. Il volume del solido è stato discretizzato in un dominio di nodi interni e nodi superficiali e su questo dominio discreto sono state calcolate le derivate alle differenze finite.

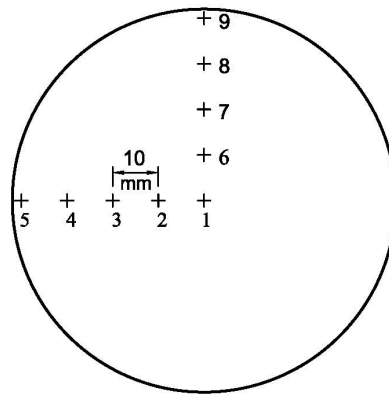


Figura 5.1. Punti di misura sul provino

La validità del modello matematico, oggetto di indagine, è stata verificata tramite la comparazione delle simulazioni effettuate sul provino di purea di patate con i rilievi sperimentali effettuati sullo stesso. Le prove sperimentali sono state effettuate presso il laboratorio di Tecnica del Freddo del Dipartimento dell'Energia dove le rilevazioni delle temperature sono state acquisite attraverso un opportuno *data logger* collegato ad un personal computer per la registrazione nel tempo dei dati rilevati. Per la cella frigorifera è stato utilizzato lo scomparto a bassa temperatura di un armadio frigorifero presente in laboratorio in grado di mantenere al suo interno una temperatura di -30°C .

In particolare sono state imposte due diverse condizioni al contorno al sistema della collocazione hermitiana (4.16). La prima, detta di Dirichlet, consiste nella imposizione della temperatura sulla superficie dei campioni considerati. La seconda, detta di Robin, viene applicata tramite l'imposizione del coefficiente h del moto convettivo in prossimità della superficie.

Nei paragrafi che seguono verranno presentate sia le metodologie applicate per la costruzione del provino di purea di patate sia le apparecchiature utilizzate per registrare i rilievi sperimentali di temperatura. Tali rilievi sperimentali verranno confrontati con gli andamenti della temperatura ottenuti dalle simulazioni con l'imposizione di entrambe le condizioni al contorno.

5.1 Realizzazione dello stampo del provino e degli elementi isolanti

Per dare la forma di una semisfera al provino di purea di patate da sottoporre alla congelazione rapida sono stati realizzati, come illustrato in figura 5.2,

uno stampo in PVC del diametro interno di $84,6\text{mm}$ e del diametro esterno di 88mm , ed un anello in alluminio le cui dimensioni sono riportate in figura 5.3.

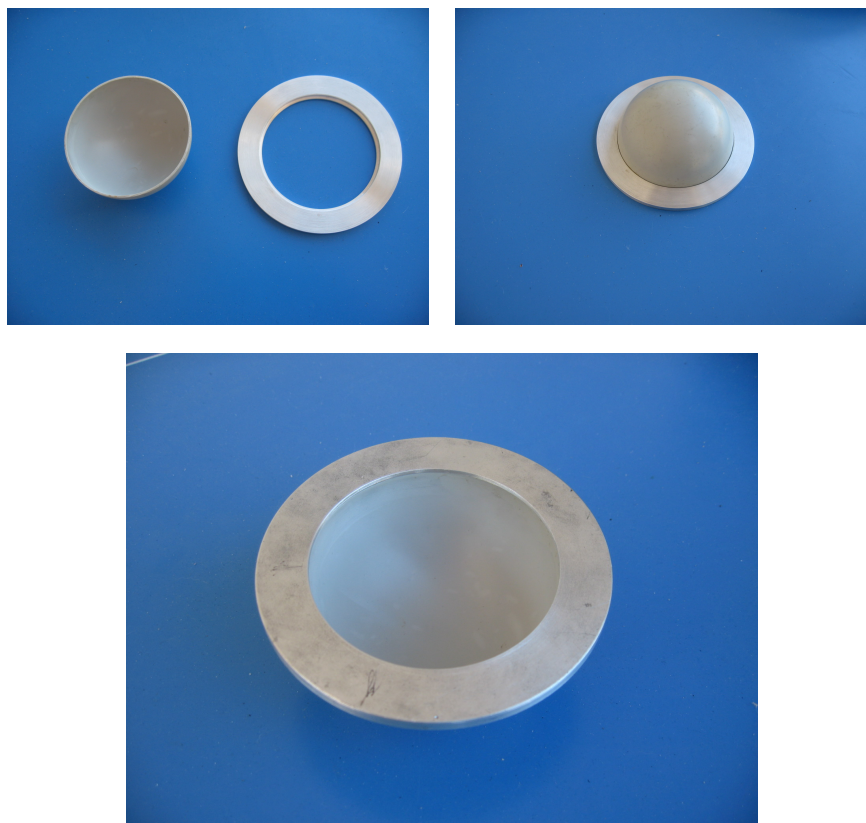


Figura 5.2. Elementi che compongono lo stampo per il provino di purea di patate

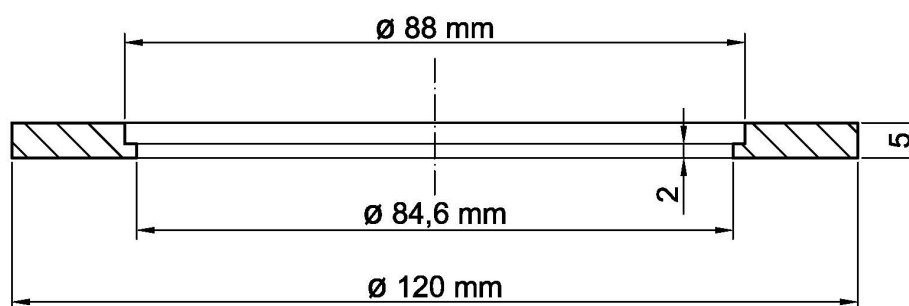


Figura 5.3. Dimensioni dell'anello di alluminio.

Le prove sperimentali sono state effettuate rendendo adiabatica la base della semisfera con l'utilizzo di un idoneo spessore di isolante termico su cui è stato posizionato il modello in esame.

Per realizzare la base in materiale isolante si è utilizzata una lastra di polistirene dello spessore di 30mm da cui è stato ricavato un cilindro di diametro esterno pari a 200mm . In una delle basi del cilindro è stato realizzato un incasso, dello spessore di 2mm , di forma circolare e avente un diametro di $84,6\text{mm}$. Si è progettato tale incasso in modo da inglobare il provino nell'isolante per i primi 2mm di altezza.

La figura 5.4 rappresenta la realizzazione della base in materiale isolante in cui sono visibili anche i supporti in nylon che sono stati previsti per il posizionamento delle termocoppie utilizzate per il rilievo delle temperature sulla superficie esterna del provino, in prossimità di tale superficie e all'interno della cella frigorifera.

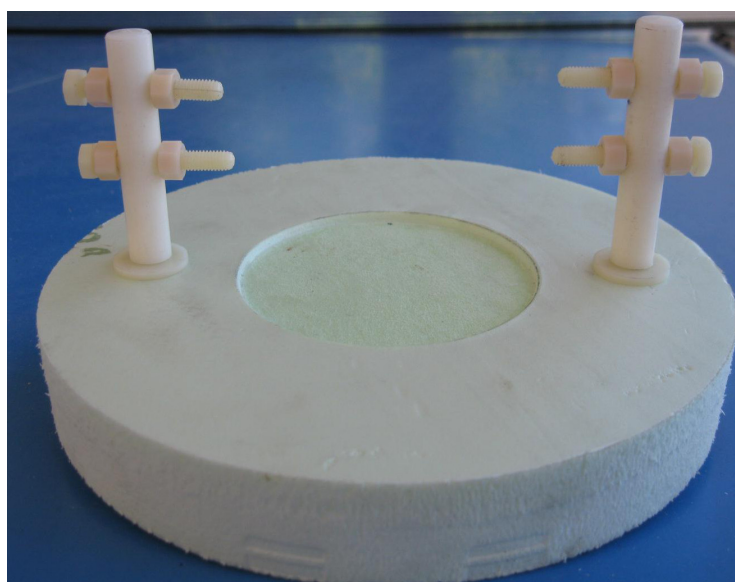


Figura 5.4. Base isolante con supporto in nylon per le termocoppie

In figura 5.5 sono evidenziati i fori praticati nella base del provino di purea di patate per l'inserimento delle termocoppie, disposti in modo da effettuare misure di temperatura lungo due raggi tra di loro ortogonali. Per la realizzazione tecnica di questi alloggiamenti si è costruita una maschera metallica dove sono stati praticati con precisione i fori desiderati, e tale maschera è stata utilizzata come stampo per l'operazione di foratura della base isolante.

Le termocoppie impiegate per la misura della temperatura del provino sono state realizzate in laboratorio utilizzando un cavo per termocoppie di tipo *T ANSI 30 AWG Teflon-Teflon* costituito da due conduttori rame-costantana aventi ciascuno un diametro di $0,25\text{mm}$. Per la realizzazione del giunto caldo

si è fatto uso di una saldatrice elettrica a punti in dotazione al laboratorio di misure del Dipartimento dell'Energia e tutte le termocoppie utilizzate hanno classe di precisione 1 (tolleranza $\pm 0,5$ °C).

La figura 5.6 mostra la base isolante completata con l'inserimento, nei fori realizzati in precedenza, di 9 delle 14 termocoppie che sono state fissate alla base con un collante opportuno. Nel fissaggio si è avuto cura di posizionare il giunto caldo di ciascuna termocoppia ad una altezza di 2mm dalla base dell'incasso realizzato nella base isolante.

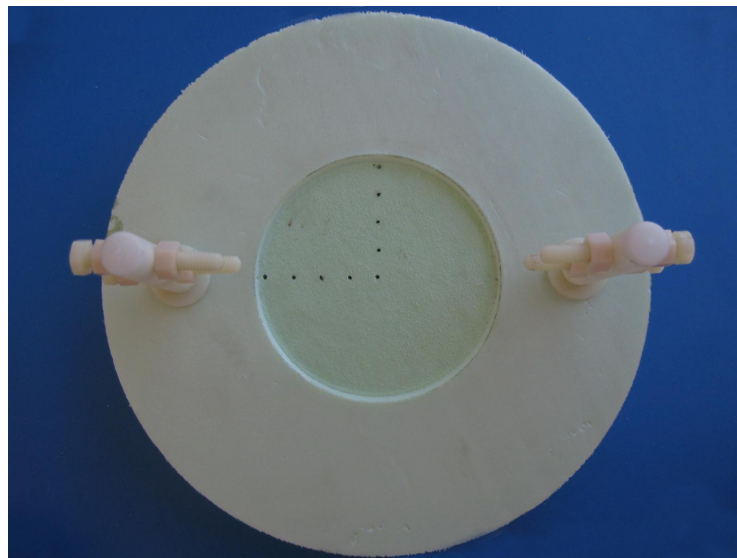


Figura 5.5. Base isolante con fori per le termocoppie

La figura 5.7 evidenzia la sistemazione dei cavi delle termocoppie che sono stati incassati nella parte posteriore della base isolante per permettere il successivo incollaggio di tale base con un ulteriore supporto isolante in polistirene.

La foto in figura 5.8 riprende il secondo supporto isolante, delle dimensioni in pianta di $250\text{mm} \times 250\text{mm}$ ed avente spessore pari a 90mm , in cui sono stati realizzati degli incassi esagonali per accoppiare le estremità dei supporti in nylon installati nella base isolante. Per raggiungere lo spessore desiderato di 90mm si è fatto uso di tre singole lastre di polistirene sovrapposte, aventi ciascuno uno spessore di 30mm , unite con idoneo collante.

Nelle figure 5.9 e 5.10 è illustrato l'accoppiamento tra la base della semisfera e il supporto isolante reso solidale e sigillato con l'utilizzo di silicone idoneo per applicazioni a basse temperature.



Figura 5.6. Base isolante con termocoppie fissate con opportuno collante

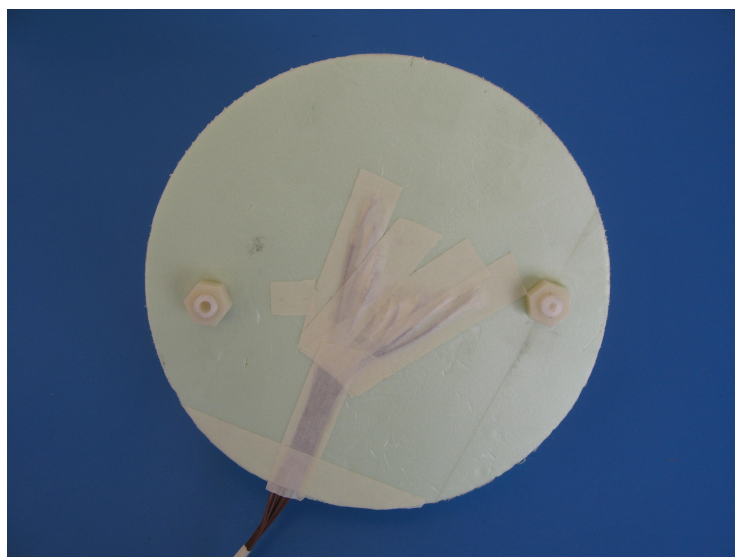


Figura 5.7. Vista posteriore del cilindro

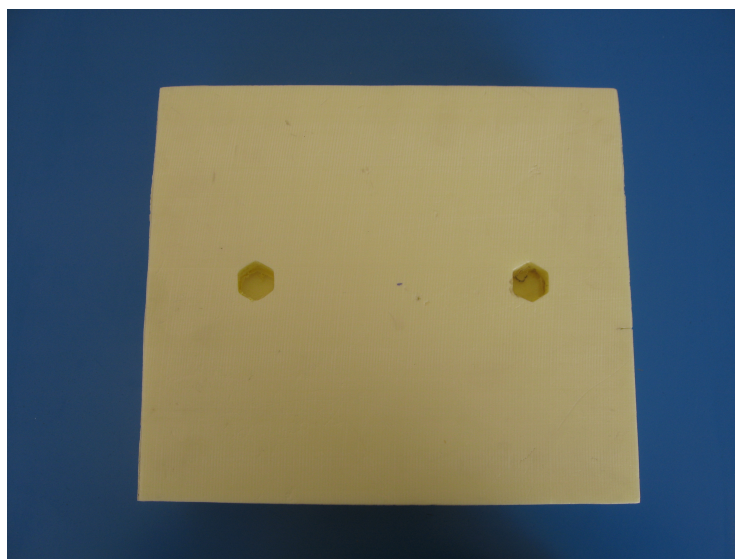


Figura 5.8. Supporto isolante in polistirene



Figura 5.9. Realizzazione dell'accoppiamento base - supporto isolante

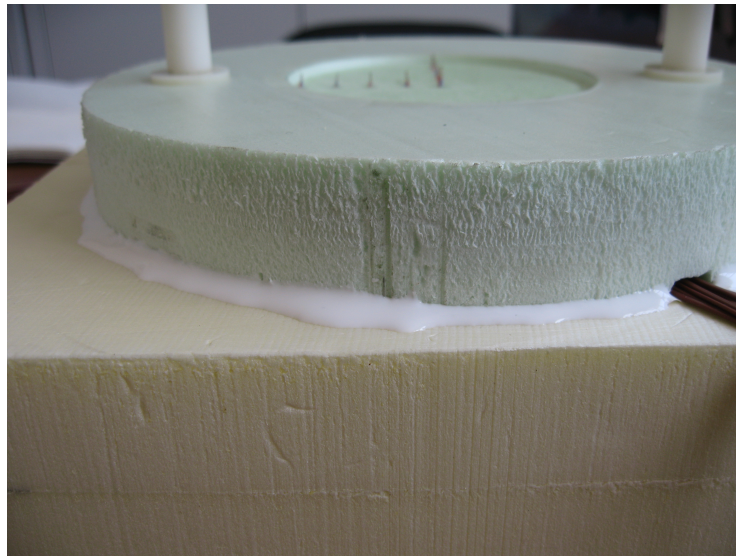


Figura 5.10. Incollaggio e sigillatura della base del provino con il supporto isolante

Le 14 termocoppie realizzate sono state collegate ad un acquirente dati YOKOGAWA modello DC100, evidenziato nella figura 5.11, a sua volta collegato tramite una porta seriale RS232 ad un computer. La programmazione dell'acquirente dati è stata effettuata dal PC attraverso il software proprietario di comunicazione della YOKOGAWA.

In figura 5.12, infine, sono visibili tutti gli apparati del laboratorio del Dipartimento dell'Energia utilizzati per l'acquisizione dei dati sperimentali. La cella frigorifera che si osserva in figura è quella di un comune frigorifero domestico che ha le dimensioni interne di 500mm di larghezza, 300mm di altezza e 400mm di profondità. Nell'apparato utilizzato, a differenza di un comune frigorifero domestico, la temperatura all'interno della cella frigorifera è regolata a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ da un termostato elettronico di precisione collegato con il compressore.

5.2 Protocollo sperimentale utilizzato

Il protocollo sperimentale messo a punto e utilizzato per lo svolgimento della prova di congelamento rapido sul provino di purea di patate è il seguente:

1. preparazione del purè in quantità sufficiente per l'ottenimento del provino;
2. realizzazione del provino semisferico con l'utilizzo dello stampo in figura 5.2;

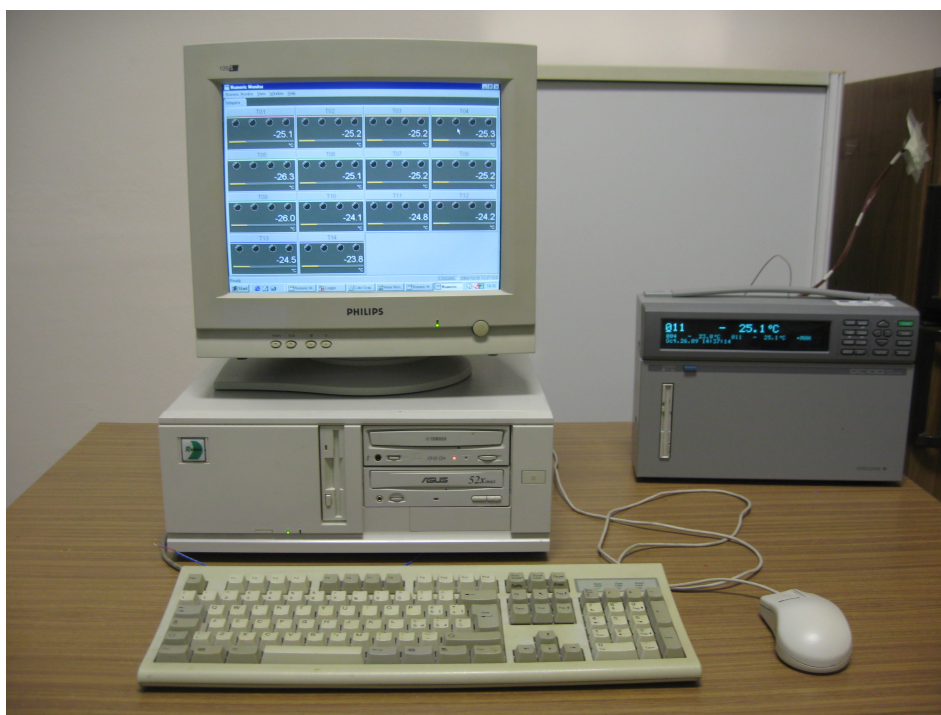


Figura 5.11. Sistema di acquisizione dati con *data collector* YOKOGAWA DC100 collegato ad un PC.



Figura 5.12. Appareti del laboratorio del Dipartimento dell'Energia utilizzati per la rilevazione delle temperature nel provino di purea di patate.

3. pesatura del provino, risultato essere di 184g;
4. posizionamento del provino sulla base isolante mostrata in figura 5.4;
5. posizionamento delle termocoppie esterne, più specificatamente:
 - (a) 2 termocoppie poste a contatto con la superficie esterna del provino;
 - (b) 2 termocoppie poste ad una distanza di 0,5mm dalla superficie del provino;
 - (c) 1 termocoppia per la misura della temperatura della cella.
6. posizionamento del provino nella cella frigorifera alla temperatura di -30 °C
7. acquisizione delle misure di temperatura in un intervallo di tempo di 10 ore.

In figura 5.13 è evidenziato il posizionamento delle termocoppie esterne sui supporti in nylon e in particolare, in figura 5.14, è mostrato il primo piano delle tre termocoppie nel supporto di sinistra: una termocoppia è poggiata sulla superficie esterna del provino, un'altra è posizionata ad una distanza pari a 0,5mm dalla superficie esterna e l'ultima rivela la temperatura interna della cella frigorifera

Ultimata la sistemazione delle termocoppie esterne, si è introdotto il provino all'interno della cella frigorifera precedentemente portata ad una temperatura di - 30 °C, e i cavi delle termocoppie sono stati fatti passare attraverso un piccolo foro laterale realizzato nella cella per consentire la perfetta chiusura dello sportello. Tale foro e relativi cavi sono stati sigillati con abbondante collante al silicone.

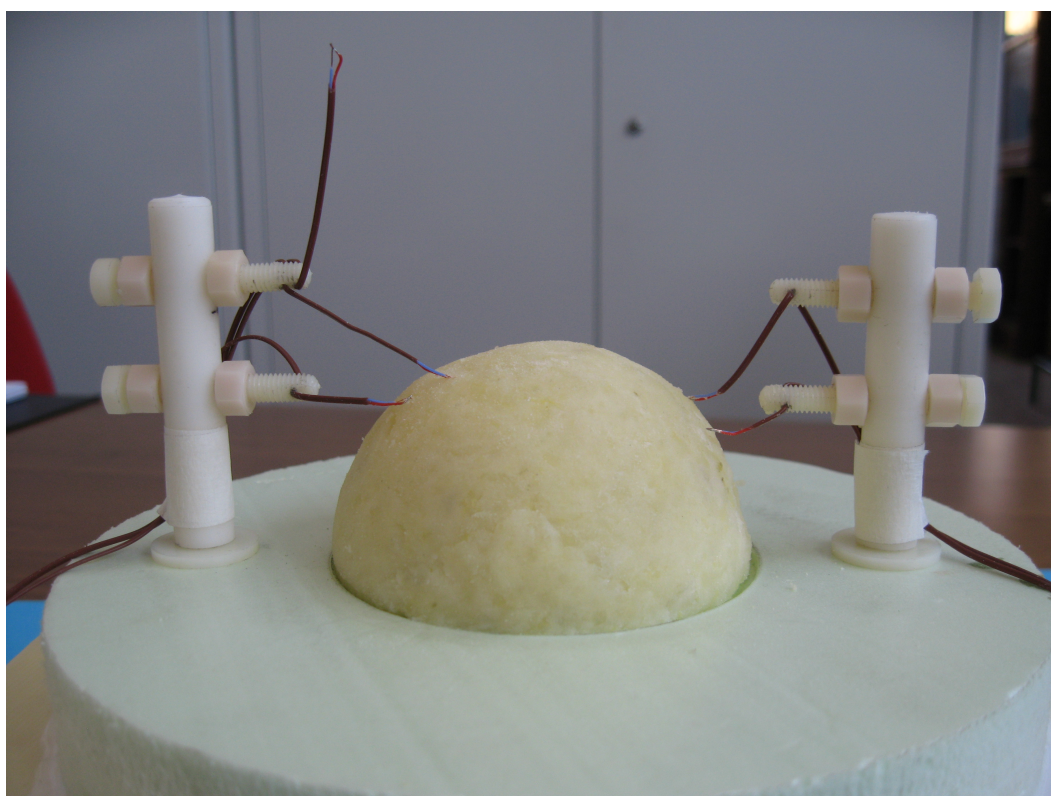


Figura 5.13. Posizionamento delle termocoppie esterne sul provino di purea di patate

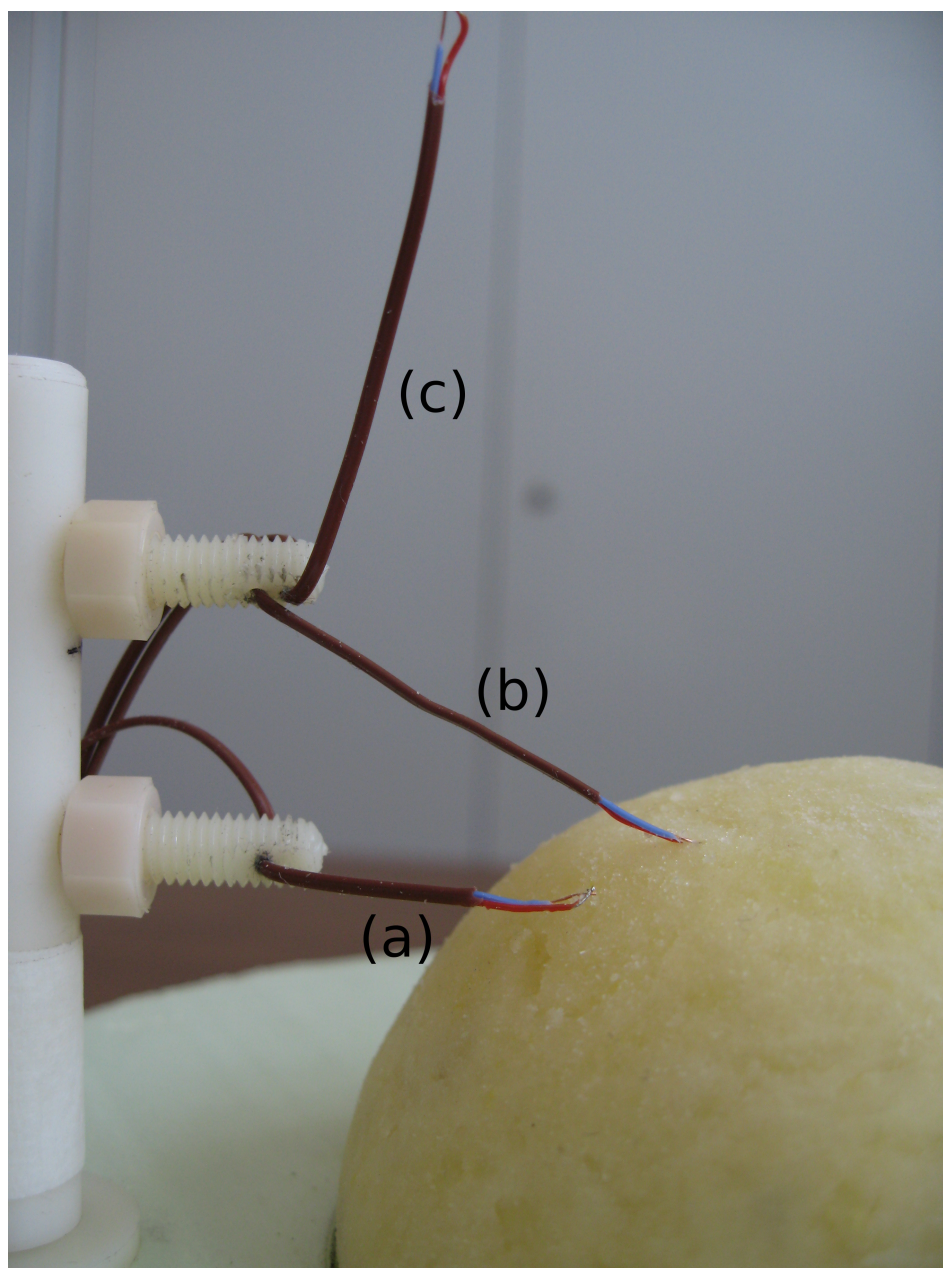


Figura 5.14. Particolare delle termocoppie esterne: (a) posizionata a $0,5\text{mm}$ dalla superficie esterna del provino; (b) poggiata sulla superficie esterna del provino; (c) posizionata all'interno della cella frigorifera;

5.3 Andamenti della temperatura misurati sul provino

In figura 5.15 sono riportati gli andamenti della temperatura al variare della distanza dal centro del provino di purea di patate, considerati in un intervallo temporale di 10 ore a partire dall'istante di posizionamento del provino nella cella frigorifera. Nella figura, per maggiore chiarezza, sono rappresentati soltanto gli andamenti delle temperature relativi ai punti di misura da T1 a T5, con riferimento allo schema 5.1, e la temperatura alla superficie T10. Infatti si è osservato che, per i punti di misura posti alla medesima distanza dal centro del provino lungo il secondo asse preso in considerazione (punti di misura da T6 a T9), le temperature sono risultate coincidenti con i punti omologhi, come era da attendersi data la simmetria del provino e dimostrando così l'accuratezza nella realizzazione dello stesso provino.

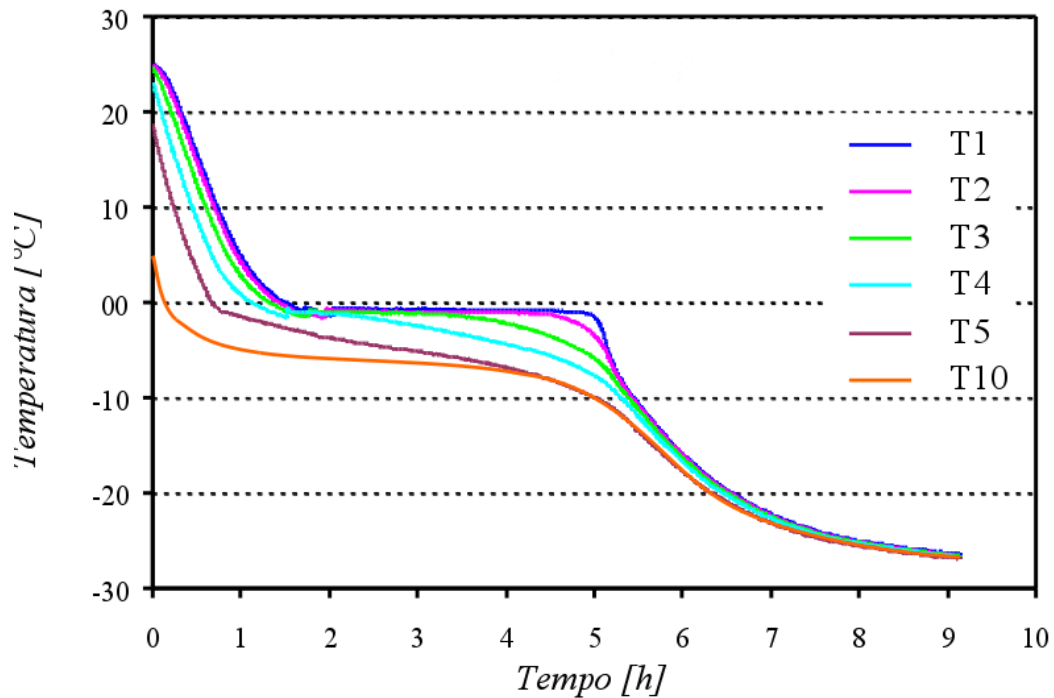


Figura 5.15. Andamento delle temperature rilevate dalle differenti termocoppie nel provino di purea di patate.

5.4 Imposizione della temperatura sulla superficie del provino

Una verifica preliminare della validità del modello matematico implementato in *Fortran 90* si è ottenuta confrontando i rilievi sperimentali rilevati dalle termocoppie con l'andamento della temperatura stimato al centro del provino di purea di patate sottoposto al processo di surgelazione.

Entrando più nel dettaglio, è stato implementato un algoritmo iterativo con circa 400 *timesteps* di circa 60 secondi ciascuno ed è stata imposta come condizione al contorno la temperatura alla superficie, variabile nel tempo e rilevata dalle termocoppie, del campione considerato. Inoltre, poiché la base del campione di forma semisferica è stata termicamente isolata dalle pareti della cella frigorifera, si è resa predominante la trasmissione del calore per moti convettivi. Tale imposizione si traduce nella condizione di flusso termico nullo in tutti i punti prospicienti la base del campione in esame (punti rappresentati in blu nella figura 5.16).

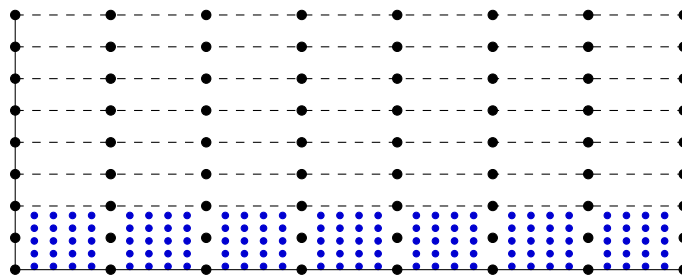


Figura 5.16. In colore blu i punti della base del provino in cui viene imposta la condizione di flusso termico nullo

L'implementazione in linguaggio *Fortran 90* dell'algoritmo iterativo prevede la ricostruzione in ogni *timestep* della matrice di collocazione hermitiana a primo membro del sistema (4.16) e, tramite l'inversione di quest'ultima, la soluzione del sistema in termini della funzione $\varphi(T)$. Dal valore di $\varphi(T)$, in base all'intervallo di temperature stimato nella precedente esecuzione dell'algoritmo, è possibile risalire al valore della temperatura utilizzando le equazioni (4.21). Nei seguenti grafici è rappresentata sia la temperatura stimata con il metodo matematico implementato in *Fortran 90* sia la temperatura misurata dalle termocoppie posizionate nei punti di misura da $T1$ a $T5$ del provino di purea di patate. Come si può evincere dai grafici, è stato ottenuto un buon accordo tra i rilievi sperimentali e le temperature stimate. Tale risultato è reso ancora

più significativo dalla grande variazione delle proprietà termiche degli alimenti durante il cambiamento di fase che rappresenta una forte non linearità per lo studio dei fenomeni termici in un intervallo di temperature così esteso. Quindi, da questa prima verifica preliminare, è stata confermata la bontà del modello matematico utilizzato e delle assunzioni fin qui ipotizzate.

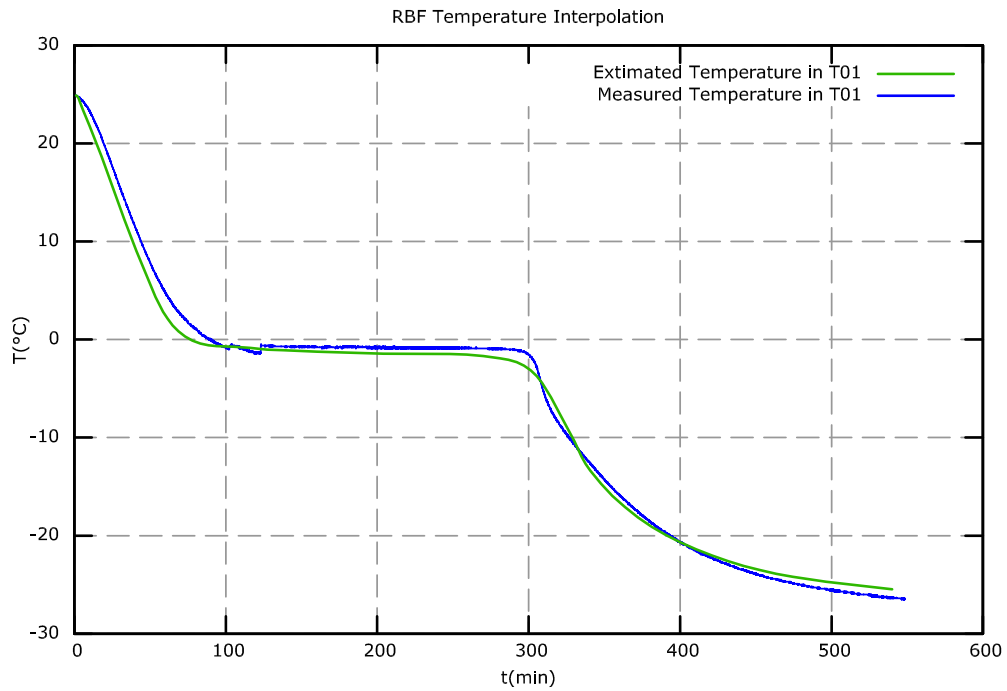


Figura 5.17. Stima della temperatura al centro del provino di purea di patate, condizione di Dirichlet

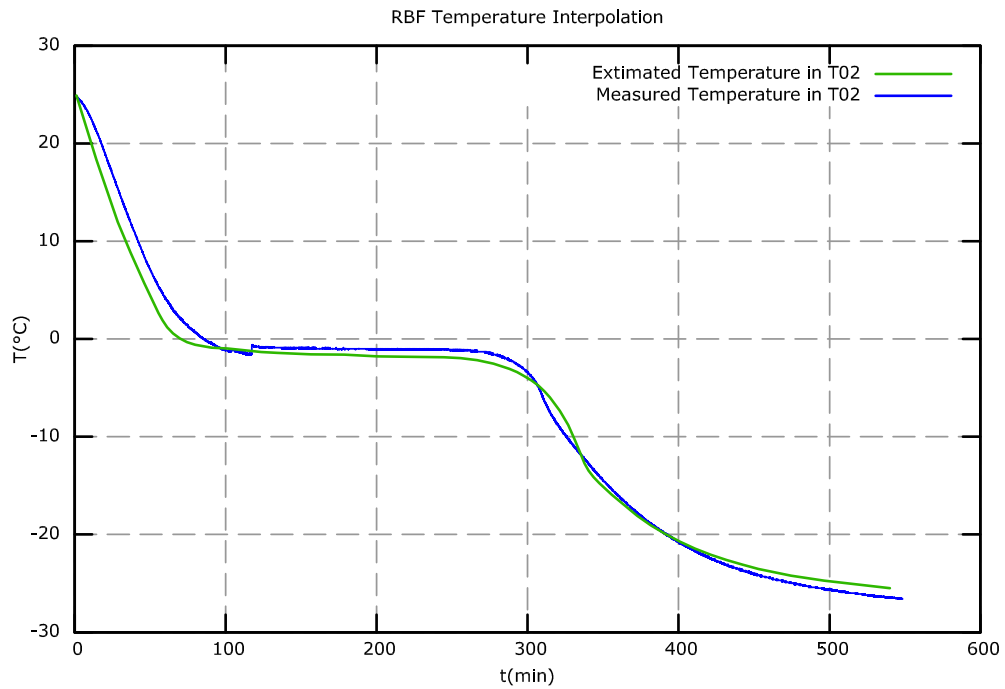


Figura 5.18. Stima della temperatura a 10mm dal centro del provino di purea di patate, condizione di Dirichlet

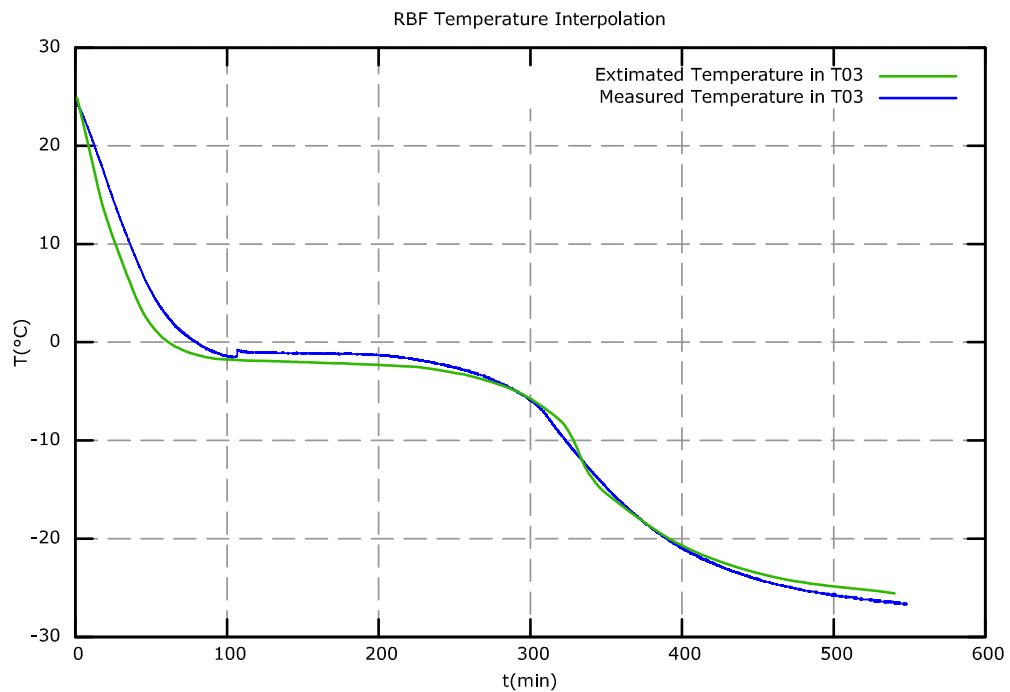


Figura 5.19. Stima della temperatura a 20mm dal centro del provino di purea di patate, condizione di Dirichlet

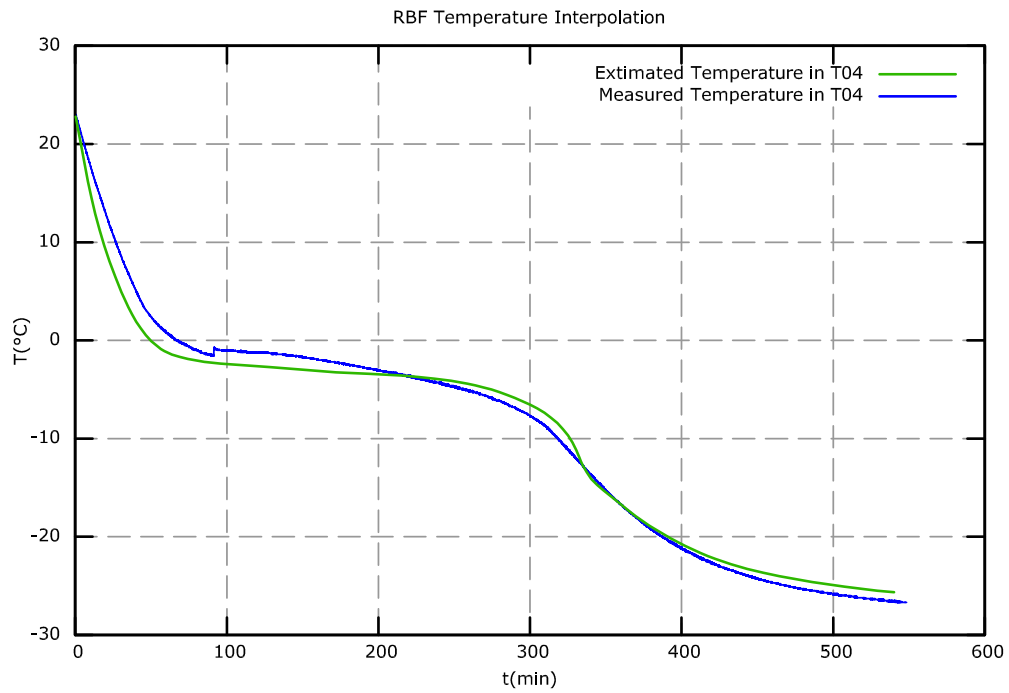


Figura 5.20. Stima della temperatura a 30mm dal centro del provino di purea di patate, condizione di Dirichlet

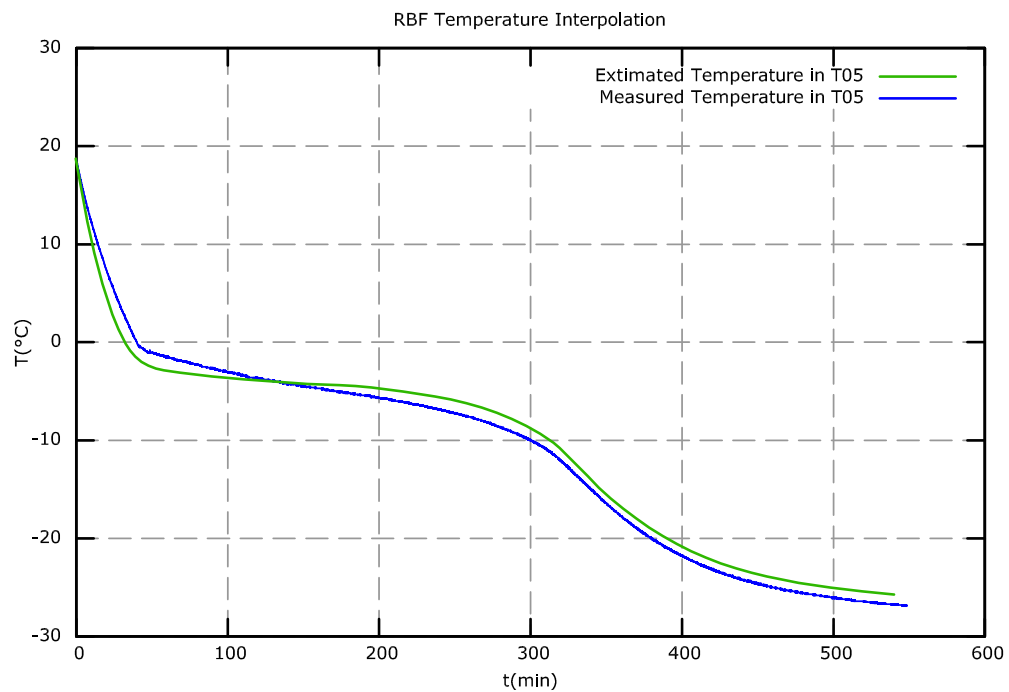


Figura 5.21. Stima della temperatura a 40mm dal centro del provino di purea di patate, condizione di Dirichlet

5.5 Imposizione del coefficiente di moto convettivo in prossimità della superficie

Un'ulteriore evoluzione del modello matematico fin qui presentato è stata mirata alla simulazione delle temperature interne dei provini di alimenti non più tramite l'imposizione della temperatura alla superficie del provino stesso, ma applicando la condizione di moto convettivo nelle vicinanze di quest'ultimo. In tal modo si è resa la simulazione più realistica poiché nei processi industriali di surgelazione la grandezza nota, o comunque facilmente misurabile, è la temperatura presente all'interno della cella frigorifera.

Le difficoltà di questa ulteriore evoluzione del modello sono in gran parte legate alla necessità di effettuare una stima del coefficiente convettivo h valida in tutto il grande intervallo di temperature che è interessato dai fenomeni oggetto di studio e che è inoltre caratterizzato da notevoli variazioni delle proprietà termofisiche degli alimenti. A tale scopo sono state individuate due diverse relazioni adimensionali, valide per le geometrie sferiche, per il calcolo del numero di Nusselt da cui è possibile ricavare una stima del coefficiente convettivo h . Tali relazioni sono rappresentate dalle equazioni (5.2) [22] e (5.3) [5], e vengono applicate in maniera complementare in base all'intervallo di temperature considerato. Infatti, dal valore di temperatura stimato nell'iterazione precedente dell'algoritmo di calcolo, utilizzando l'equazione (5.1) si ricava il valore del numero di Rayleigh e, di conseguenza, si decide se utilizzare la relazione (5.2) oppure la (5.3).

$$Ra = \frac{\beta g (T_s - T_\infty) L^3}{\alpha \nu} \quad (5.1)$$

$$Nu = \frac{\bar{h}D}{k} = 2 + 0,43(Ra)^{1/4} \quad (5.2)$$

$$1 < Gr < 10^5$$

$$Nu = \frac{\bar{h}D}{k} = 2 + \frac{0.589(Ra)^{1/4}}{\left[1 + \left(\frac{0.469}{Pr}\right)^{9/16}\right]^{4/9}} \quad (5.3)$$

$$Ra < 10^{11}$$

La condizione al contorno imposta al sistema (4.16) è in questo caso del terzo tipo o di Robin.

Considerando un riferimento cartesiano nel dominio discreto in cui vengono individuati i punti nella superficie del campione, la condizione imposta sul moto convettivo alla superficie è rappresentata dalle equazioni seguenti:

$$\begin{aligned}
 -k \frac{\partial T(0, y)}{\partial x} &= q_s \\
 q_s &= h(T_s - T_\infty)
 \end{aligned}
 \tag{5.4}$$

Nei grafici seguenti è rappresentata sia la temperatura stimata con la simulazione matematica, utilizzando la condizione al contorno del tipo Robin, sia la temperatura rilevata sperimentalmente nei punti di misura da $T1$ a $T5$ del provino di purea di patate.

Anche in questo caso è stato ottenuto un buon accordo tra i rilievi sperimentali e la temperatura stimata.

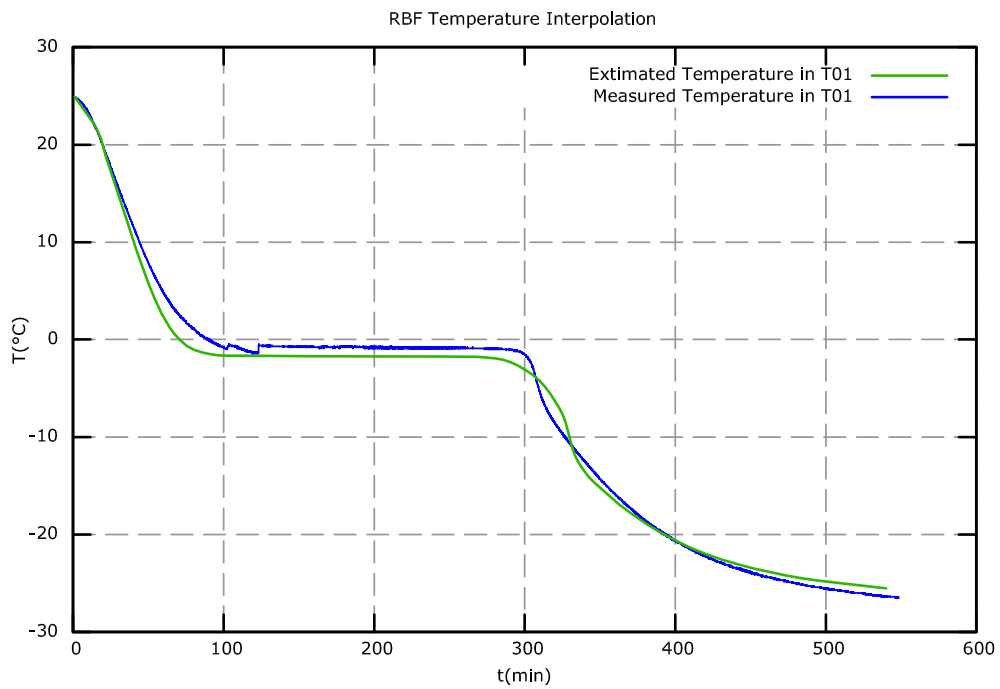


Figura 5.22. Stima della temperatura al centro del provino di purea di patate, condizione di Robin

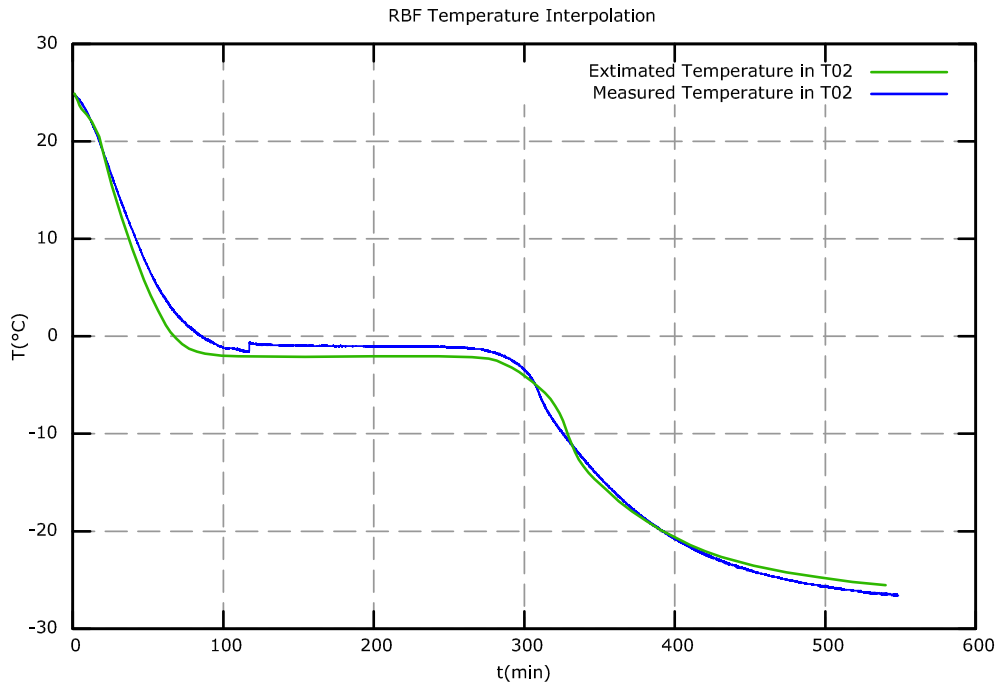


Figura 5.23. Stima della temperatura a 10mm dal centro del provino di purea di patate, condizione di Robin

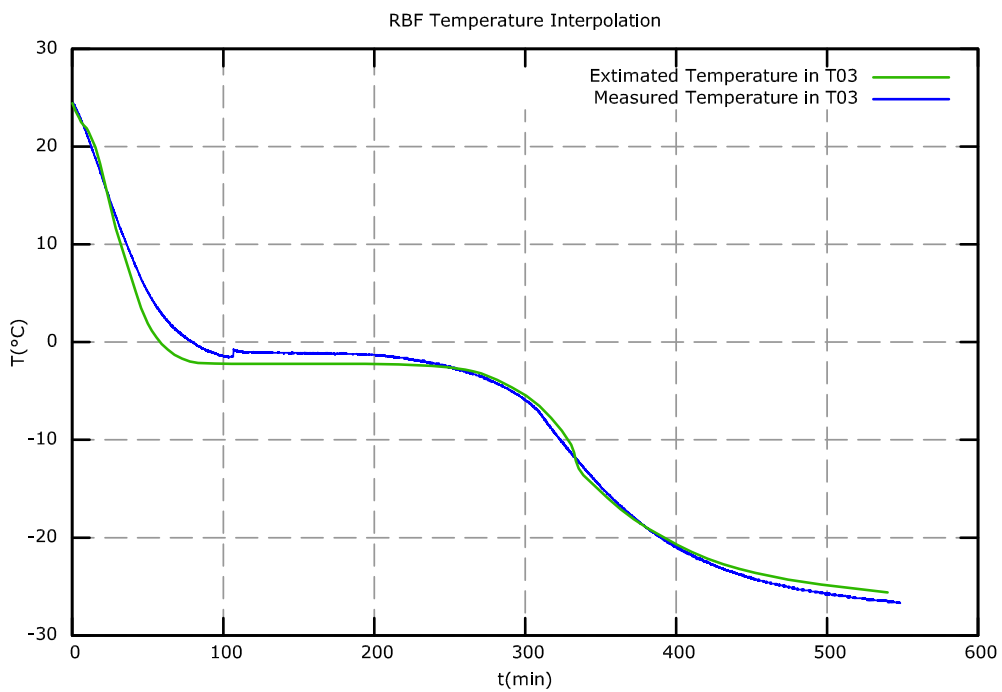


Figura 5.24. Stima della temperatura a 20mm dal centro del provino di purea di patate, condizione di Robin

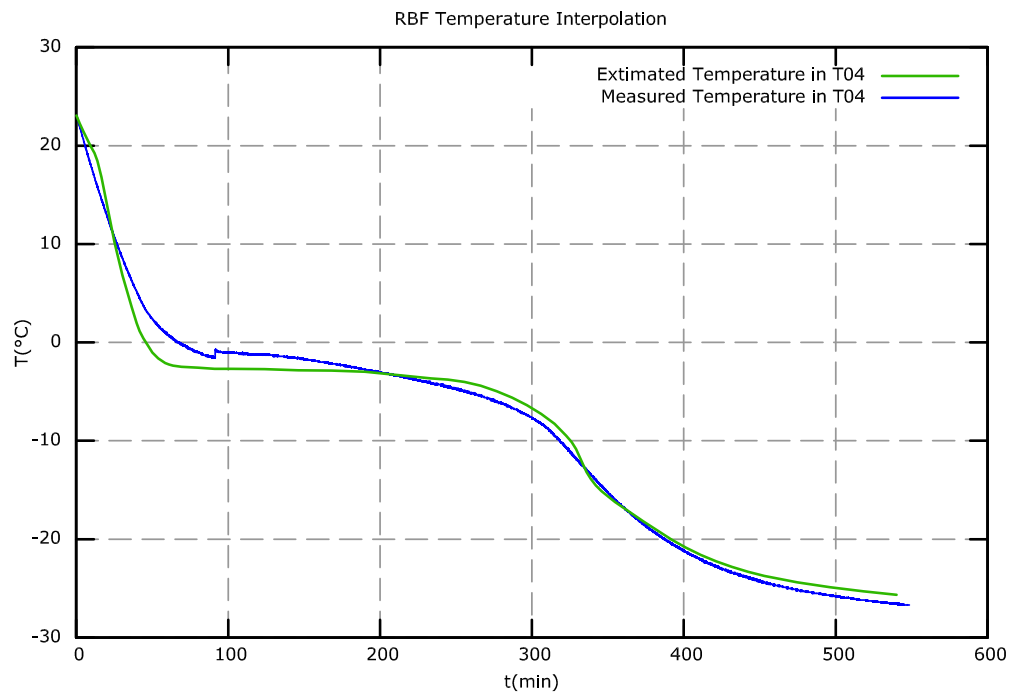


Figura 5.25. Stima della temperatura a 30mm dal centro del provino di purea di patate, condizione di Robin

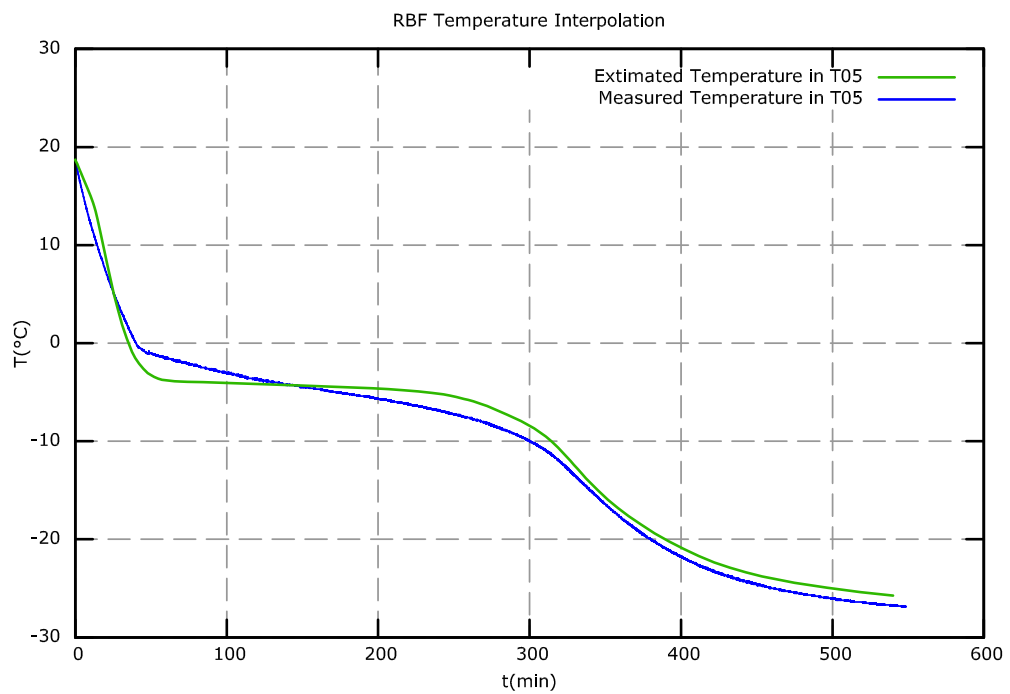


Figura 5.26. Stima della temperatura a 40mm dal centro del provino di purea di patate, condizione di Robin

Capitolo 6

Conclusioni

I software ad oggi più diffusi per la simulazione dei fenomeni termici si basano sull'implementazione di metodi alle differenze finite, agli elementi o volumi finiti che richiedono l'utilizzo di *mesh* complesse e costose da realizzare.

Nel presente lavoro di ricerca sono stati presi in considerazione i nuovi metodi di tipo *meshless* che presentano il grande vantaggio di non richiedere l'uso di una griglia strutturata. In particolare, è stata mostrata la flessibilità di applicazione del metodo della collocazione hermitiana, implementato con funzioni del tipo RBF, ai fenomeni termici che avvengono durante la surgelazione degli alimenti. Il Dipartimento dell'Energia di Palermo collabora da diversi anni con il *Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering* dell'Università di Nottingham (UK). La collaborazione combina l'esperienza del gruppo di Nottingham nel simulare fenomeni fisici e problemi ingegneristici con modelli matematici e numerici con l'esperienza nell'analizzare sperimentalmente i processi di surgelazione ottenuta negli anni dal team del Dipartimento dell'Energia di Palermo. Le prove sperimentali, effettuate nel Laboratorio di Tecnica del Freddo del Dipartimento dell'Energia di Palermo, sono state fondamentali per mettere a punto il software di simulazione sviluppato. Quindi, grazie alle simulazioni effettuate, è stato possibile dimostrare che il modello della collocazione hermitiana applicato all'analisi del transitorio termico durante il fenomeno della surgelazione delle derrate alimentari consente di prevedere con estrema precisione il profilo di temperatura all'interno del provino considerato. A causa della forte dipendenza dalla temperatura delle proprietà termofisiche degli alimenti si ha una forte non linearità nei sistemi di equazioni alle derivate parziali con coefficienti variabili nel tempo che rappresentano matematicamente i fenomeni termici durante la surgelazione degli alimenti. Questa non linearità rende complicata la risoluzione numerica del sistema di equazioni a

prescindere dal metodo utilizzato. Per questo motivo nell'implementazione dei metodi di risoluzione numerica del sistema di equazioni, che rappresenta il modello matematico individuato, è stato introdotto un cambio di variabile con la trasformazione di Kirchhoff per ridurre la non linearità delle equazioni. Inoltre, utilizzando il metodo di Crank-Nicholson per scomporre le derivate parziali nel tempo in derivate alle differenze finite, è stato possibile ricavare la funzione soluzione nel dominio di Kirchhoff. In tal modo si è potuto considerare il sistema da risolvere come non omogeneo e stazionario, con il termine non omogeneo rappresentato in funzione del valore della soluzione ricavato nella precedente iterazione dell'algoritmo.

La conversione della funzione soluzione così ottenuta dal dominio di Kirchhoff al dominio della temperatura, è stata semplificata dall'adozione delle approssimazioni di Comina, Bonacina e Toffan per la stima della capacità e della conduttività termica del campione considerato.

La validazione dei risultati ricavati dal modello matematico implementato in *Fortran 90* è stata effettuata analizzando il fenomeno termico della surgelazione di un provino di purea di patate e imponendo nella simulazione del fenomeno sia una condizione del tipo Dirichlet, sia una condizione del tipo Robin. In ambedue i casi gli andamenti della temperatura simulati al centro del provino sono una buona approssimazione dei rilievi sperimentali.

Uno dei più importanti risultati ottenuti dal presente lavoro è la valutazione della buona accuratezza delle simulazioni che è possibile ottenere utilizzando il metodo proposto anche in un grande intervallo di temperature interessato da cambiamenti di fase e, di conseguenza, caratterizzato da una forte variazione delle proprietà termofisiche delle sostanze.

Bibliografia

- [1] **Atluri, S.N.; Han Z.; Shen, S.** (2003): Meshless Local Petrov-Galerkin (MLPG) approaches for weakly singular traction & displacement boundary integral equations. *CMES: Computer Modeling in Engineering & Sciences*, vol. 4, no. 5, pp. 507–517.
- [2] **Chen, C.S.** (1985): Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: Enthalpy and apparent specific heat. *Journal of Food Science*, vol. 50, pp. 1158.
- [3] **H.T. Chen, J.Y. Lin** (1998): Simultaneous estimations of temperature-dependent thermal conductivity and heat capacity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 50, pp. 2237–2244.
- [4] **Choi, Y. and M.R. Okos.** (1986): Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. *Food Engineering and Process Applications*, vol. 1, pp. 93-101.
- [5] **Churchill, S.W.** (1983): Free Convection around Immersed Bodies. *Heat Exchanger Design Handbook*, ed. E.U Schlunder, Hemisphere Publishing, N.Y.
- [6] **Comina G., Bonacina C., Toffan P.** (1973): Valutazione delle proprietà termofisiche delle derrate alimentari. *Istituto di Fisica Tecnica e Laboratorio per la Tecnica del Freddo del CNR, Padova*, quaderno n.42, pp. 1-24
- [7] **Dikerson, R.W.J.** (1968): The Freezing Preservation of Foods, 4th Ed. *Tressler, D.K., Van Arsdel, W.B., and Copley, M.J.*, AVI Publishers, Westport, C
- [8] **M.R. Dubal** (1992): Construction of three-dimensional black-hole initial data via multiquadrics. *The American Physical Society*, D 45, pp 1178-1187.

- [9] **Fasshauer G.E.** (1996): Solving partial differential equations by collocation with Radial Basis functions. *Proceedings of Chamonix*, Editors: A. Le Mechaute A, C. Rabut ,L.L. Schumaker, vol. 1–8, Vanderbilt University Press, Nashville.
- [10] **Franke, R.** (1982): Scattered data interpolation: Tests of some methods. *Mathematics of Computation*, vol. 38, 181–200.
- [11] **M.A.Golberg, C.S. Chen** (1997): Discrete Projecton Method for Integral Equation. *Computation Mechanics Pubblicatons*, 1997.
- [12] **R.L. Hardy** (1971): Multiquadric equations of topografy and other irregular surfaces. *Journal of Geophysical Research*, vol 176, pp 1905-1915
- [13] **Istituto Italiano Alimenti Surgelati:** Conoscere il surgelato www.istitutosurgelati.it
- [14] **Jumarhon B., Amini S., Chen K.** (2000): The Hermite Collocation Method Using Radial Basis Functions. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, vol. 24, issue 7-8, pp. 607-611
- [15] **Kansa E.J.** (1990a): Multiquadrics - A scattared data approximation scheme with application to computation fluid-dynamics-I: surface approximations and partial derivatives estimates. *Comput Math Appl*, vol 19, pp. 127–45.
- [16] **Kansa E.J.** (1990b): Multiquadrics - A scattared data approximation scheme with application to computation fluid-dynamics-II: solution to parabolic, hyperbolic and elliptic partial differential equations. *Comput Math Appl*, vol 19, pp. 147–61.
- [17] **Kansa E.J. and Hon Y.C.** (2000): Circumventing the ill conditioning problem with multiquadric radial basis functions: applications to elliptic partial differential equations. *Comput Math Appl*, vol 39, pp. 123-137.
- [18] **La Rocca V., Morale M.** (1998): The prediction of cooling and freezing foodstuff by the finite method advances in the refrigeration systems. *Food technologies and cold chain*.
- [19] **La Rocca A., Power H., La Rocca V. , Morale M.** (2005): A Meshless Approach Based upon Radial Basis Function Hermite Collocation Method for Predicting the Cooling and the Frezing Times of Foods. *Computers, Materials and Continua*, vol. 2, no. 4, pp. 239–250.

- [20] **La Rocca A., Hernandez Rosales A., Power H.** (2005): Radial basis function Hermite collocation approach for the solution of time dependent convection-diffusion problems. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, vol. 29, pp. 359-370
- [21] **La Rocca A., Power H.** (2008): A double boundary collocation Hermitian approach for the solution of steady state convection-diffusion problems. *Computers & Mathematics with Applications*, vol. 55, issue 9, pp. 1950-1960
- [22] **Latif M. Jiji** (2006): Heat Convection. *Springer*, pp. 293-330
- [23] **L. Ling and R. Schaback** (2004): On adaptive unsymmetric meshless collocation. *Proceedings of the 2004 International Conference on Computational and Experimental Engineering and Sciences*.
- [24] **Micchelli, C.A.** (1986): Interpolation of scattered data: distance matrices and conditionally positive definite functions. *Constructive Approximation*, vol .2, pp. 11–22
- [25] **Murakami, E.G., Okos, M.R.** (1989): Measurement and prediction of thermal properties of foods. *Food Properties and Computer-Aided Engineering of Food Processing Systems*, pp. 3–48
- [26] **G.J. Narcovic, J.D. Ward.** (1994): Generalized Hermite interpolation via matrix-valued conditionally definite functions. *Mathematics of computation*, 63, pp. 661-687
- [27] **Orsini P., Power H. and Lees M.** (2011): The Hermite Radial Basis Function Control Volume Method For Multi-Zones Problems; A Non-Overlapping Domain Decomposition Algorithm. *Computer Methods In Applied Mechanics And Engineering*, vol. 200(5-8), pp. 477-493.
- [28] **Powell M.J.D.** (1990): The theory of radial basis function approximation. *Advances in numerical analysis II: wavelets, subdivision and radial basis functions*, pp. 105-210 .
- [29] **Zerroukat M, Power H, Chen CS.** (1998): A numerical method for heat transfer problems using collocation and radial basis functions. *Int J Numer Meth Eng*, vol 42, pp. 1263–79.

- [30] **Schaback R. and Franke C.** (1998): Convergence order estimates of meshless collocation methods using radial basis function. *Advances Computational Mathematics*, vol. 8, pp. 381-399.
- [31] **D. Stevens, H. Power, M. Lees and H.Morvan** (2010): A local hermitian RBF meshless numerical method for the solution of multi-zone problems. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, vol. 27, Issue 5, pages 1201–1230.
- [32] **D. Stevens, H. Power** (2011): A Scalable And Implicit Meshless Rbf Method For The 3D Unsteady Nonlinear Richards Equation With Single And Multi-Zone Domains. *International Journal For Numerical Methods In Engineering*, vol. 85, pp. 135-163.
- [33] **Suzuki S, Kashiwagi J, Nakagawa S and Souma K.** (2002): Mechanism of hysteresis in thermal conductivity of frozen soils between freezing and thawing processes. *Transactions of the Japanese Society of Irrigation, Drainage and Reclamation Engineering*, vol. 218 , pp. 223-231.
- [34] **A.E. Tarwater** (1985): A parameter study of Hardy's multiquadric method for scattered data interpolation. *Lawrence Livermore National Laboratory*, UCRL-563670, 1985.
- [35] **Wang, J.G. & Liu, G.R.** (2002): A point interpolation method based on radial basis functions. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 54, p. 1623–1648.
- [36] **Wu** (1992): Hermit-birkhoff interpolation of scattered data by radial basis functions. *Approximation Theory and its Applications*, vol. 8, pp. 1-11, 1992.
- [37] **Wu** (1998): Solving PDEs with radial basis functions and the error estimation. *Advances in Computational Mathematics*, 1998.
- [38] **Wu Y.L. and Shu C.** (2002): A numerical method for heat transfer problems using collocation and radial basis functions. *Computational Mechanics*, vol 29, pp. 477-485.
- [39] **Schwartzberg, H.G.** (1976): Effective heat capacities for the freezing and thawing of food. *Journal of Food Science*, vol 41, pp. 152-156.

-
- [40] **Shu, C., Ding, H. & Yeo, K.S.** (2003): Local radial basis function-based differential quadrature method and its application to solve two-dimensional incompressible Navier-Stokes equations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 192, p. 941–954.
- [41] **Sin Kim** (2001): A simple direct estimation of temperature-dependent thermal conductivity with Kirchhoff transformation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol.28, pp. 537–544.
- [42] **Sin Kim, Min Chan Kim, Kyung Youn Kim** (2003): Non-iterative estimation of temperature-dependent thermal conductivity without internal measurements. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol.46, pp. 1801–1810.
- [43] **S. Stead.** (1984): Estimation of gradients from scattered data. *Rocky Mount. J. Math.*, vol 38, pp 181-200.
- [44] **X. Sun** (1994): Scattered Hermite interpolation using radial basis functions. *Linear Algebra*, vol 207, pp 135-146.