

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE AGRO-ALIMENTARI

CAMPUS DI CESENA

CORSO DI LAUREA IN TECNOLOGIE ALIMENTARI

TITOLO DELLA TESI

CONFRONTO TRA DIFFERENTI METODI PER LA STIMA
DEL COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE NELLA FRUTTA
DURANTE LA DISIDRATAZIONE

TESI IN

29405 – IMPIANTI ALIMENTARI

Relatore:

Prof. Ing. Angelo Fabbri

Correlatrice:

Dott.ssa Chiara Cevoli

Candidata: Lisa Frisoni

Matricola N°: 0000792894

Anno Accademico 2018/2019

Sessione unica

INDICE

INTRODUZIONE	1
PARTE GENERALE	3
Capitolo 1 - La diffusione di massa	3
1.1 Principi base	3
1.2 Stima del coefficiente di diffusione	8
1.2.1 Metodi di permeazione	9
1.2.2 Metodi basati sulle cinetiche di assorbimento	11
1.2.3 Metodi basati sulle curve di disidratazione	13
1.2.4 Metodi numerici	16
1.3 Riassumendo	18
Capitolo 2 - Metodi inversi	19
2.1 Simulazione numerica	19
2.2 Simulazione per la soluzione di metodi inversi	19
2.3 Metodi inversi per la determinazione del coefficiente di diffusione	22
PARTE SPERIMENTALE	25
Capitolo 3 - Materiali e metodi	25
3.1 Organizzazione generale del lavoro	25
3.2 Misure sperimentali di essiccazione	25
3.2.1 Preparazione dei campioni	25
3.2.2 Prove di disidratazione tramite essiccatore	26
3.2.3 Prove di disidratazione tramite termobilancia	26
3.3 Metodo dello <i>slope</i>	27
3.4 Metodo inverso	28

Capitolo 4 - Risultati	33
4.1 Metodo dello <i>slope</i>	33
4.1.1 Disidratazione in essiccatore	33
4.1.2 Disidratazione in termobilancia	35
4.2 Metodo inverso	37
4.3 Discussione dei risultati	40
BIBLIOGRAFIA	41

INTRODUZIONE

Molti processi alimentari coinvolgono il trasferimento di massa per diffusione, con particolare riferimento alla diffusione dell'umidità. Durante la disidratazione, l'acqua diffonde dal centro del prodotto verso la superficie per poi evaporare.

Il trasferimento dell'umidità in materiali eterogenei come gli alimenti è un processo complesso, nonché uno degli argomenti più frequentemente trattati dall'ingegneria alimentare, dal momento che la comprensione dei suoi meccanismi è importante per ottimizzare sia la qualità del prodotto che l'economia del processo.

Lo studio dei meccanismi che governano la diffusione può essere affrontato tramite la definizione di modelli numerici. Lo sviluppo di un modello numerico affidabile richiede una fase di caratterizzazione dei materiali coinvolti, ovvero la valutazione dei parametri fisici presenti nelle equazioni che governano il fenomeno diffusivo.

Le leggi che lo descrivono sono la prima e la seconda legge di Fick e di conseguenza il parametro da definire, caratteristico del materiale, è il coefficiente di diffusione.

In tale ottica, l'obiettivo del presente lavoro è stato quello di determinare il coefficiente di diffusione in un prodotto quale la frutta disidratata, attraverso le misurazioni dei profili di umidità, effettuate per tre differenti temperature di disidratazione.

Sono stati utilizzati due differenti metodi: il metodo classico, definito dello *slope*, ed un metodo innovativo basato sull'inversione di un modello numerico ad elementi finiti.

I valori ottenuti sono stati comparati e confrontati con i dati presenti in letteratura relativi a prodotti simili.

PARTE GENERALE

Capitolo 1

La diffusione di massa

1.1 Principi base

Molte reazioni e molti processi di importanza rilevante nel trattamento dei prodotti alimentari si basano sul trasporto di massa che può avvenire all'interno di un determinato solido (in generale a livello microscopico), di un liquido, o di un gas, come conseguenza di una differenza di concentrazione, ed in tal caso si parla di diffusione.

In questo capitolo si esaminano e si discutono i meccanismi mediante i quali avviene la diffusione, la descrizione matematica della diffusione, i modelli sviluppati per stimare il trasferimento dell'umidità, e l'influenza della temperatura e delle sostanze (o "specie") diffondenti.

La diffusività dell'umidità è una proprietà di trasporto fortemente correlata ai fenomeni di essiccazione o reidratazione dei solidi, la cui stima accurata può portare all'ottimizzazione dei processi produttivi.

Numerosi lavori teorici e sperimentali sono stati indirizzati alla stima della diffusività dell'umidità e, tutt'ora, c'è un crescente interesse nello stabilire modelli di essiccazione più sofisticati. Tuttavia, sembra irragionevole considerare che un metodo specifico di stima possa essere applicato a tutti i casi.

Come esempio illustrativo, potremmo fare riferimento ai risultati del lavoro del sottogruppo COST 90bis (Moyne et al, 1987). Sei laboratori hanno partecipato ad un esperimento che ha coinvolto il semplice caso di essiccazione di campioni su microsfere di vetro. Il gruppo ha condotto in totale 91 esperimenti di essiccazione in condizioni simili e ha utilizzato tre diversi metodi di stima della diffusività per valutare i risultati.

Per applicare tutti e tre i metodi, sono stati rifiutati 49 set di dati e quelli rimanenti sono stati valutati fornendo un coefficiente di diffusione apparente medio di $1,84E-8$ m^2/s con una deviazione standard di $0,94E-8$ m^2/s .

Ovviamente questo esempio dà un'idea delle difficoltà incontrate nello stabilire un metodo affidabile di stima. D'altra parte, l'ottimizzazione dei processi di assorbimento o desorbimento è ancora affrontata in modo empirico, motivo per cui questa inadeguatezza continuerà (Luikov, 1970).

Ulteriori problemi derivano dalla mancanza di dati sperimentali riguardanti le proprietà igrotermiche dei materiali sottoposti ad essiccazione e non è realistico aspettarsi alcun progresso spettacolare in questo settore (Keey, 1980).

L'essiccazione è un processo di trasferimento simultaneo di calore, massa e quantità di moto.

Un numero significativo di teorie di essiccazione sono state sviluppate sin dai primi anni del XX secolo: potremmo citare i meccanismi di diffusione molecolare, di movimento capillare, di diffusione liquida attraverso i pori solidi, di diffusione del vapore in pori riempiti d'aria, ecc. (Van Arsdel, 1963, Fulford, 1969, Rossen e Hayakawa, 1977, Bruin e Luyben, 1980, Fortes e Okos, 1980, Van Brakel, 1980, Chirife, 1983).

Sebbene nel considerare le modalità di trasporto dell'umidità attraverso la fase solida dispersa ci siano importanti differenze tra queste teorie, sembra che ci sia un comune accordo nel definire la diffusione attraverso la prima legge della diffusione di Fick (Crank, 1975):

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

dove:

- F è il flusso di umidità (kg/m^2s)
- C è la concentrazione di umidità locale (kg/m^3)
- x è la coordinata dello spazio
- D è il coefficiente di diffusione dell'umidità (m^2/s).

L'equazione successiva è la ben nota e fondamentale equazione differenziale della diffusione, derivata dalla prima equazione (1) per un mezzo isotropico, ed è la seconda legge della diffusione di Fick (Crank, 1975):

$$\frac{dC}{dt} = D\nabla^2 C \quad (2)$$

dove t è il tempo (s).

Una forma utile dell'equazione precedente (2), in particolare per i calcoli numerici, può essere ottenuta introducendo la concentrazione locale dei solidi secchi, ρ , che equivale alla massa dei solidi secchi divisa per il volume del materiale umido.

Questa forma è data dalla seguente equazione che considera la diffusività dipendente dalla concentrazione (Kiranoudis et al, 1992b):

$$\frac{d(\rho_a X)}{dt} = \nabla(D\rho_a \nabla X) \quad (3)$$

dove X è il contenuto di umidità locale (base secca) in kg di acqua per kg di solidi secchi.

In questa equazione si considera che ρ varia con il contenuto di umidità, come nel caso del restringimento (o del rigonfiamento) causato dalla disidratazione (o reidratazione).

Un'analogia forma dell'equazione (3) che trascura il restringimento e utilizza il contenuto di umidità, X , può essere scritta come:

$$\frac{dx}{dt} = D\nabla^2 X \quad (4)$$

Pakowski e Mujumdar, 1987, descrivono l'uso di quest'ultima equazione per il calcolo del tasso di essiccazione, mentre Strumilo e Kudra, 1986, ne mostrano il suo uso nel calcolare il tempo di disidratazione.

Le soluzioni dell'equazione di Fick per una varietà di condizioni iniziali e al contorno, nonché per varie geometrie, sono descritte esaurientemente da Crank, 1975.

L'espressione che segue è un esempio della soluzione analitica dell'equazione (4) per il caso di essiccazione di una lastra infinita, assumendo un movimento unidimensionale dell'umidità senza variazione di volume, diffusività costante, distribuzione uniforme dell'umidità iniziale e resistenze esterne trascurabili:

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{L^2}\right) \right] \quad (5)$$

dove:

- X^* è il rapporto di umidità (adimensionale)
- X è il contenuto medio di umidità del materiale bagnato (kg/kg d.b.)
- X_0 è il contenuto di umidità iniziale (kg/kg d.b.)
- X_e è il contenuto di umidità all'equilibrio (kg/kg d.b.)
- L è lo spessore della lastra.

Una forma più semplice dell'equazione (5) può essere ricavata assumendo che la parte sinistra sia inferiore a 0,6.

In questo caso, tutti gli altri termini della serie tranne il primo possono essere trascurati, dando così:

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{L^2}\right) \quad (6)$$

Sebbene non sia stato ancora possibile stabilire una funzione specifica che descriva la dipendenza della diffusione dell'umidità dalla concentrazione, la sua dipendenza dalla temperatura è rappresentata da una ben nota relazione di tipo Arrhenius.

La seguente equazione descrive questa funzione:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (7)$$

In questa espressione:

- D_0 è il fattore Arrhenius (m^2/s)
- E_0 è l'energia di attivazione per la diffusione dell'umidità (KJ/Kmol)
- R è la costante ideale dei gas (KJ/Kmol K)
- T è la temperatura assoluta (K).

Quindi, la diffusività aumenta all'aumentare della temperatura.

Lo stesso effetto è stato riscontrato aumentando il contenuto di umidità, ma questo non è sempre vero. Alcune categorie di polimeri si discostano da questa regola. Ad esempio, i polimeri meno idrofili (ad esempio polimetacrilati e poliacrilati) mostrano il comportamento opposto, mentre per alcune poliolefine idrofobiche la diffusività non è influenzata dal contenuto di umidità.

Molte ricerche sono state dirette a stabilire modelli semiempirici che descrivono l'effetto del contenuto di umidità sulla diffusività. Un modo per introdurre tale relazione è considerare D_0 , così come E_0 , che dipendono dal contenuto di umidità.

Una correlazione tra la diffusività dell'umidità e il rapporto tra acqua libera e legata di materiali umidi igroscopici è stata esaminata da Xiong, X. et al, 1991, nel caso di amido estruso per miscele di glutine con composizione varia. Crank, 1975, introduce alcune procedure per risolvere l'equazione della diffusione nel caso della diffusività dipendente dall'umidità.

Un particolare gruppo di ricercatori (Toei, 1983, Vagenas e Karathanos, 1993, Geankoplis, 1978, Van Brakel e Heertjes, 1974), considerano la diffusività come una funzione della struttura del materiale umido (ad esempio porosità, tortuosità, dimensione e distribuzione dei pori).

La porosità di massa può essere stimata dall'equazione:

$$\varepsilon = \frac{1-\rho_b}{\rho_p} \quad (8)$$

dove:

- ρ_b è la densità apparente (massa del campione per volume totale) (kg/m^3)

- ρ_p è la densità delle particelle, compresa l'umidità nella fase liquida (kg/m^3).

Un modo abituale di relazionare la diffusività dell'umidità con la porosità consiste nel valutare la diffusività come funzione del contenuto di umidità, mentre la porosità e la temperatura possono essere incorporate mediante analisi di regressione dei dati sperimentali utilizzando un modello strutturale adatto.

La diffusività dell'umidità aumenta con l'aumento della porosità come riportato da Saravacos et al. 1988. In questo lavoro è stato usato un modello relativamente semplice per esprimere la diffusività in funzione della porosità e del contenuto di umidità degli amidi granulari.

Un modello più complicato è dato da Marousis et al, 1991, ed è correlato all'equazione di Carman-Kozeny.

L'effetto degli zuccheri solubili in acqua e l'incorporazione delle particelle inerti negli amidi granulari è anche correlato alla diffusività dell'umidità. È stato trovato che gli zuccheri riducono significativamente la porosità, riducendo così la diffusività dell'umidità, mentre le particelle inerti prevengono il restringimento e quindi causano gli effetti opposti.

Questo stesso effetto degli zuccheri era stato precedentemente riportato da Vaccarezza & Chirife, 1975, per la concentrazione di saccarosio nella radice di barbabietola da zucchero.

1.2 Stima del coefficiente di diffusione

Sebbene la maggior parte dei metodi di stima della diffusività siano basati sulle leggi della diffusione di Fick, vi sono differenze significative nel modo di applicare queste leggi sui dati sperimentali e nel tipo di esperimenti condotti.

Ad esempio, mentre alcuni studi riportano soluzioni analitiche dell'equazione (4) per varie geometrie, in altri casi si preferisce utilizzare soluzioni numeriche relative alle particolari condizioni delle loro sperimentazioni.

D'altra parte, una grande varietà di esperimenti sono stati eseguiti per soddisfare le particolari esigenze del metodo, utilizzando varie geometrie dei campioni, varie condizioni di disidratazione o assorbimento, varie configurazioni sperimentali semplici o sofisticate, e per ricavare i dati sperimentali necessari.

Il quadro poi si complica includendo i vari metodi di valutazione dei dati statistici.

Da quanto precede, risulta quindi chiaro che non esiste un metodo standard per valutare la diffusività dell'umidità e che una classificazione dei metodi disponibili è problematica.

1.2.1 Metodi di permeazione

Questi metodi sono stati sviluppati principalmente per la valutazione della diffusione dell'umidità attraverso membrane polimeriche e si basano sulla prima legge della diffusione di Fick.

Sono discussi in dettaglio da Crank & Park, 1968.

Stato stazionario

Un foglio sottile di materiale viene posto tra due fonti a concentrazione costante del diffusore, ad esempio tra due celle di diffusione isoterme, che sono mantenute a differenti valori di umidità relativa mediante opportune soluzioni tampone.

Dopo un certo periodo di tempo le superfici del foglio entrano in equilibrio con le sorgenti diffusive, sviluppando così un gradiente costante di concentrazione superficiale, portando a condizioni di diffusione stabili.

Questo stato può essere espresso, per un foglio piano, dall'equazione della prima legge di Fick:

$$F = D \frac{(c_1 - c_2)}{L} \quad (9)$$

dove:

- F è il flusso costante del materiale che diffonde ($\text{kg/m}^2\text{s}$)
- D è la diffusività che, in questa equazione, non dipende dalla concentrazione (m^2/s)

- C_1, C_2 , sono le concentrazioni di superficie costanti del foglio (kg/m^3)
- L è lo spessore del foglio (m).

È chiaro dall'equazione precedente che la diffusività può essere stimata misurando il flusso del materiale che diffonde, con le concentrazioni superficiali note e lo spessore del foglio di materiale.

Il flusso può essere determinato dalla velocità di flusso del diffusore che passa attraverso il foglio di membrana. Ciò può essere fatto sperimentalmente, mediante successive pesature delle celle di diffusione ad intervalli di tempo predeterminati.

Una tecnica alternativa utilizza il monitoraggio della pressione parziale del diffusore nelle celle mediante manometri sensibili.

Le concentrazioni superficiali possono essere valutate usando le isoterme di assorbimento del materiale (ad esempio BET, GAB, Langmuir o altri).

L'equazione (9) può essere espressa in termini di diffusione dell'umidità variabile, nonché in termini di geometrie cilindriche o sferiche del foglio di materiale (Crank & Park, 1968).

Tempo di ritardo

Questo metodo si basa sul periodo di tempo precedente al raggiungimento della diffusione in stato stazionario.

Se con qualche mezzo, una delle superfici del foglio mantiene una concentrazione C_1 mentre l'altra una concentrazione zero, dopo un periodo di tempo teoricamente infinito si otterrebbe una condizione di diffusione stazionaria.

Supponendo che il coefficiente di diffusione è costante, il foglio è inizialmente completamente privo di diffusore e il diffusore viene continuamente rimosso dal lato a bassa concentrazione, la quantità di diffusore che permeerà il foglio viene data come una funzione lineare del tempo dall'equazione (Crank & Park, 1968):

$$W_t = \frac{DC_1}{L(t-L^2/6D)} \quad (10)$$

dove:

- W è la quantità di materiale che diffonde per unità di area (kg/m^2)
- t è il tempo (s).

Quindi, se misuriamo la quantità di materiale che diffonde in funzione del tempo, possiamo tracciare una curva che, dopo un intervallo di tempo relativamente ampio, si ridurrà a una retta che intercetta l'asse t alla quantità $(L^2/6D)$. Da questa intercetta possiamo quindi calcolare la diffusività, D .

Analogamente, il metodo del “*tempo ritardato*” può essere applicato nei casi di diffusività variabile e geometrie cilindriche o sferiche (Crank & Park, 1968).

Sebbene questi due metodi di permeazione sembrino essere semplici nell'applicazione, ci sono problemi dal punto di vista sperimentale. Il primo di questi è la produzione di un foglio di materiale sottile di spessore costante e struttura omogenea.

Un secondo è la sigillatura dei bordi della membrana, in modo da garantire che il diffusore permei solo attraverso l'area della membrana.

Infine, un altro problema è la misura errata della portata del materiale che diffonde per la formazione dello strato limite di massa. Questo problema non può essere risolto adeguatamente ed è parzialmente affrontato attraverso l'agitazione.

Altri problemi derivano dal rigonfiamento del materiale della membrana nelle condizioni sperimentali, dal mantenimento di fonti a concentrazione costante del materiale che diffonde nonché dall'uso dei dati di equilibrio necessari per valutare le concentrazioni superficiali del foglio.

1.2.2 Metodi basati sulle cinetiche di assorbimento

Il metodo si basa sulla determinazione della quantità di materiale assorbito (ad esempio acqua) da un campione che viene posto in un ambiente a concentrazione costante (ad esempio umidità controllata). Il peso del campione viene registrato ad intervalli di tempo specifici fino al raggiungimento dell'equilibrio.

Per un materiale caratterizzato da geometria piana, spessore L e diffusività costante, Crank, (1975), ha mostrato che:

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{L^2}\right) \right] \quad (11)$$

dove:

- Mt è la quantità di diffusore assorbito nel tempo t (kg)
- M_{∞} è la quantità di materiale assorbito dopo infinito tempo, ad esempio dopo che è stato raggiunto lo stato di equilibrio.

Crank (1975) ha anche riportato equazioni relative a geometrie cilindriche e sferiche che tengono in considerazione anche il rigonfiamento del materiale.

Con un errore di stima inferiore allo 0,001%, Crank, 1975, ha dimostrato che la diffusività di una superficie piana di materiale può essere facilmente valutata dalla relazione:

$$D = \frac{0.049}{(t/L^2)^{1/2}}$$

dove il termine (t/L^2) è qui usato come valore di t per cui $Mt/M_{\infty} = 1/2$.

Questo valore può essere determinato dai dati di assorbimento mediante interpolazione numerica o grafica dalla curva relativa al rapporto (Mt/M_{∞}) rispetto al tempo.

Un'approssimazione più accurata della diffusività dell'umidità può essere eseguita stimando due valori di diffusività.

Il primo viene stimato per un processo di assorbimento mentre il secondo per un processo di desorbimento, assumendo così la media come valore rappresentativo.

Alcune difficoltà derivano dal disegno sperimentale del metodo, soprattutto per quanto riguarda il metodo di pesatura che dovrebbe interrompere il meno possibile l'esperimento. Una tecnica semplice comporta la sospensione del campione mediante una molla di quarzo e il peso viene misurato attraverso l'allungamento della molla senza interrompere il processo di assorbimento.

Un altro problema significativo si incontra con la formazione dello strato limite di massa, che offre una notevole resistenza esterna. Questo problema viene affrontato di nuovo agitando il fluido circostante. Tuttavia è stato dimostrato che l'agitazione non ha effetto, specialmente nei casi in cui la resistenza interna alla diffusione di massa è sufficientemente piccola (ad esempio piccolo spessore della lastra e/o alta diffusività e valori di area superficiale). In queste situazioni il trasporto di massa complessivo non è controllato dalla diffusione mentre il meccanismo di controllo principale diventa quello del trasferimento di massa alle interfacce. Nei casi in cui vengono assorbite piccole quantità di materiale, il metodo di pesatura potrebbe rivelarsi inutile. In queste condizioni la pressione parziale del materiale che diffonde può essere misurata al posto del peso mediante un manometro sensibile.

Esempi di utilizzo del metodo della cinetica di assorbimento sono riportati da Crank & Park, 1968, per polimeri, fibre cheratiniche e lana, da Litchfie Id & Okos, 1992, per pasta, mentre Roussis, 1981, ha esaminato il metodo per il caso di diffusione di acqua nella cellulosa.

1.2.3 Metodi basati sulle curve di disidratazione

Non c'è dubbio che i metodi sperimentali più popolari utilizzati per la valutazione della diffusione dell'umidità si basano su esperimenti di disidratazione.

Uno dei motivi è che i processi di essiccazione sono di grande importanza nell'industria e la valutazione della diffusione dell'umidità attraverso prove di essiccazione può essere utilizzata con sicurezza per ottimizzare questi aspetti a livello industriale.

Un'altra ragione è che attraverso queste sperimentazioni può essere facilmente costruito e controllato un impianto pilota come un tunnel di essiccazione.

Poiché è possibile utilizzare velocità dell'aria elevate, la resistenza esterna al trasferimento di massa è abbastanza bassa da consentire il trasporto dell'umidità in base alla diffusione.

I metodi seguenti utilizzano i dati estratti dagli esperimenti di essiccazione, tuttavia differiscono nel modo di valutarli, al fine di stimare la diffusività dell'umidità.

Il metodo semplificato (metodo dello slope)

Il metodo semplificato “classico” per la misura del coefficiente di diffusione si basa sulla risoluzione analitica della seconda legge di Fick applicata a campioni di forma differente.

Dalla pendenza (*slope*) delle curve sperimentali di disidratazione è possibile determinare analiticamente il coefficiente di diffusione adottando alcune ipotesi semplificative.

E' un metodo semplice e facile da utilizzare per i calcoli di routine dell'ingegneria.

La determinazione della diffusione dell'umidità deriva da X^* , il rapporto di umidità adimensionale (equazione 5) che viene calcolato dai dati sperimentali rispetto al tempo, su un diagramma semi-logaritmico.

Il grafico è riconducibile ad una linea retta durante il primo periodo di disidratazione ma devia nelle fasi di essiccazione tardiva.

La pendenza della retta è considerata uguale a:

$$slope = \pi D / L^2$$

da cui viene determinato D .

La soluzione analitica della seconda legge di Fick sviluppata da Crank (1975), come illustrato in precedenza, è data dall'equazione (5).

Quindi utilizzando i dati sperimentali di umidità a diversi tempi di disidratazione e riportandoli come $(X-X_e)/(X_0-X_e)$, è possibile calcolare il coefficiente di diffusività D determinando la pendenza della curva $\ln(X-X_e)/(X_0-X_e)$, in funzione del tempo.

Siccome il volume del prodotto cambia durante la cottura, il valore dello spessore L viene preso come valore medio al fine di compensare i cambiamenti di volume nel calcolo del coefficiente di diffusività.

Utilizzando il metodo dello *slope* si ottiene un valore costante di diffusività, in quanto si considera lineare la relazione tra $\ln(X-X_e)/(X_0-X_e)$ e tempo.

In realtà la curva sperimentale non è del tutto lineare in quanto risente della riduzione del contenuto di umidità e dei cambiamenti strutturali del prodotto che si manifestano durante la cottura. Di conseguenza il metodo permette di ottenere un valore medio di D approssimativo.

Ovviamente il metodo, come è stato descritto, non può essere utilizzato nei casi in cui la diffusione dipende fortemente dal contenuto di umidità.

Tuttavia, una procedura alternativa è descritta da Perry & Green, 1984, e da Saravacos & Raouzeos, 1984, al fine di compensare il caso di diffusione dipendente dall'umidità.

Per prima cosa, il rapporto teorico di umidità X^* , viene valutato numericamente per un intervallo di numeri di Fourier F_0 ($F_0 = Dt/L^2$).

Poi, lo stesso rapporto X^* , viene valutato utilizzando dati sperimentali.

Entrambe le curve del rapporto di umidità sperimentale e teorico, X^* , sono tracciate rispetto al tempo e al numero di Fourier, rispettivamente, su un diagramma semi-logaritmico. La pendenza delle curve sperimentali e teoriche viene determinata mediante differenziazione numerica, mentre il valore di D può essere ottenuto in funzione del contenuto di umidità.

Metodo basato sulla fase a “regime regolare” (RR)

Il metodo di regime regolare (RR) è stato sviluppato da Schoeber, 1976.

La sua idea è basata sull'esistenza di un periodo di tempo in cui l'influenza della distribuzione dell'umidità iniziale in un campione soggetto a diffusione in stato non stazionario può essere trascurata. Il periodo di regime regolare è stato descritto per la prima volta da Kondratiev, 1964, e Luikov, 1968, per la diffusione costante, in analogia con il fenomeno della conduzione del calore.

Schoeber, 1976, risolse numericamente l'equazione di diffusione per il periodo di regime regolare di un processo di diffusione isoterma. Per fare questo, usò geometrie differenti e varie tipologie di diffusione.

Di seguito viene fornita una breve descrizione della procedura:

a) Dalla cinetica di un esperimento di essiccazione isoterma può essere calcolato il flusso di umidità utilizzando un'equazione empirica adeguata per la dipendenza dell'area superficiale dal contenuto di umidità. Il flusso di umidità viene valutato utilizzando la distanza numerica (o grafica) del contenuto di umidità rispetto ai dati sperimentali nel tempo.

b) Viene quindi calcolato un parametro di flusso adimensionale, F_p , considerando il flusso di umidità, lo spessore (o il raggio) del campione e la concentrazione dei solidi secchi e la densità del solido.

c) Viene quindi tracciata una curva del $\ln F_p$, rispetto a $\ln X$, da cui il gradiente $d(\ln F_p)/d(\ln X)$ può essere valutato in funzione del contenuto di umidità media, X , per differenziazione numerica (o grafica). La quantità di $d(\ln F_p)/d(\ln X)$ è quindi correlata con il numero di Sherwood, Sh_d , utilizzando un diagramma fornito da Schoeber, 1976.

d) Da un grafico della quantità $2F_p/Sh_d$, rispetto al contenuto di umidità X , la diffusività D , può essere valutata mediante differenziazione numerica (o grafica).

È evidente dalla descrizione precedente che il metodo RR è piuttosto complicato e necessita di interpolazioni e differenziazioni successive dei dati di essiccazione sperimentali.

1.2.4 Metodi numerici

La valutazione della diffusione dell'umidità mediante tecniche numeriche è diventata negli ultimi anni una metodologia usuale, dal momento che il continuo sviluppo dei computer offre un nuovo approccio attraente alla soluzione numerica di complicati problemi tridimensionali.

D'altra parte, le soluzioni analitiche dell'equazione di diffusione non sono semplici da implementare e sono limitate a specifiche geometrie o condizioni al contorno che non possono essere sempre soddisfatte in situazioni reali. Pertanto, i metodi numerici sembrano essere uno strumento potente nelle mani del ricercatore.

Le soluzioni numeriche possono prevedere i risultati con incredibile accuratezza e velocità ma non potranno mai prevedere i modelli appropriati. Questi devono essere ipotizzati e statisticamente giustificati dal ricercatore. Inoltre, un approccio numerico potrebbe richiedere una comprensione più approfondita dei fenomeni di essiccazione rispetto a quella che richiederebbe uno analitico.

Sebbene non esista una metodologia numerica standard per valutare la diffusione dell'umidità, un metodo generale basato su tecniche di sviluppo di un modello è presentato in dettaglio da Marinou-Kouris e Maroulis, 1994.

La procedura potrebbe essere riassunta come segue:

a) in primo luogo viene creato un insieme di equazioni differenziali alle derivate parziali, per soddisfare le particolari esigenze dell'esperimento.

A seconda dell'approccio, l'equazione (3) può essere utilizzata insieme alle equazioni differenziali appropriate per il trasferimento di massa e calore. Devono essere prese in considerazione la geometria e la possibile variazione delle dimensioni del campione, nonché le particolari condizioni al contorno.

La diffusione può essere introdotta attraverso l'equazione (3) come un modello parametrico del contenuto di umidità locale, della temperatura o di una qualsiasi altra proprietà desiderabile (ad esempio la porosità).

b) Dopo aver fatto una prima ipotesi per i valori dei parametri introdotti dal modello, l'insieme di equazioni viene valutato numericamente. Questa stima si traduce in un valore di umidità media e/o temperatura del campione, ad intervalli di tempo specificati. I valori calcolati vengono quindi confrontati con quelli sperimentali, ottenuti agli stessi intervalli di tempo, mediante analisi di regressione non lineare. Se il criterio della somma minima di quadrati (o qualche altro criterio statistico) non è soddisfatto, una nuova ipotesi dei parametri del modello viene ricondotta al calcolo numerico, risultante da una seconda stima delle variabili calcolate.

Questa procedura è iterativa e continua fino a quando non viene accettata una convergenza finale al criterio statistico desiderato, fornendo quindi i valori finali stimati dei parametri del modello.

Per quanto riguarda i metodi numerici utilizzati, la maggior parte dei ricercatori usa il metodo delle "differenze finite" con schemi Crank-Nicolson completamente espliciti o impliciti. Altri preferiscono la tecnica più raffinata degli "elementi finiti" o dei "volumi finiti".

Maggiori approfondimenti sui metodi inversi applicati alla determinazione dei coefficienti di diffusione verranno discussi nel capitolo 2.

1.3 Riassumendo

In conclusione, sembra che non sia possibile suggerire un metodo standard per la valutazione della diffusione dell'umidità.

Il ricercatore deve scegliere tra una varietà di metodi e tecniche per trovare quella che è più adatta alle particolari esigenze dei suoi esperimenti. Tuttavia, i metodi di disidratazione sembrano fornire risultati più accurati, poiché la formazione dello strato limite di massa può essere ridotta al minimo, riducendo così significativamente la resistenza al trasferimento di massa all'interfaccia.

Di questi metodi, il metodo semplificato (*slope*) può essere proposto per i calcoli di ingegneria di routine, in cui la diffusività può essere rappresentata da un valore costante medio. Nei casi in cui la diffusività è fortemente dipendente dal contenuto di umidità, un corretto metodo numerico può fornire i migliori risultati. Dobbiamo tuttavia tenere presente che questo metodo numerico consideri il trasferimento simultaneo di calore e massa, nonché gli effetti di variazione del volume.

Nonostante la particolare procedura utilizzata per i calcoli numerici, la valutazione deve essere seguita da un'analisi statistica completa basata su un numero significativo di esperimenti.

Una combinazione del metodo numerico, insieme a un'adeguata tecnica sperimentale specializzata, potrebbe rivelare in futuro una chiara comprensione dei meccanismi di trasferimento dell'umidità e portare a determinazioni più precise della diffusività variabile dell'umidità.

Capitolo 2

Metodi inversi

2.1 Simulazione numerica

Negli ultimi anni la modellizzazione matematica e la simulazione computerizzata basate sull'analisi numerica sono diventati gli strumenti principali per la progettazione, lo sviluppo, l'ottimizzazione e il controllo di vari processi alimentari come la cottura, l'essiccazione e la maturazione (Baik, Marcotte, Sablani e Castaigne, 2001).

L'analisi numerica, ovvero la disciplina che consente la risoluzione di equazioni matematiche (algebriche, funzionali, differenziali e integrali) attraverso algoritmi, ha avuto un ruolo guida nella risoluzione di problemi associati a modelli matematici derivanti dall'ingegneria e dalle scienze applicate.

I modelli matematici sono stati sviluppati principalmente per scopi di ricerca e offrono nuove possibilità per dominare la crescente complessità delle tecnologie, esplorando rapidamente nuove soluzioni e permettendo di accelerare i cicli di progettazione ed innovazione. Ciò assicura un vantaggio potenziale alle aziende, consentendo loro di ridurre i costi ricorrendo sempre di meno agli onerosissimi collaudi, ma anche risparmiando tempo prezioso nella stessa fase di sviluppo.

Dunque, tra i diversi obiettivi della simulazione numerica, troviamo sicuramente quello di realizzare dei modelli versatili, affidabili e accurati, con la finalità ulteriore di progettare dispositivi che soddisfino criteri prestabiliti: maggiore affidabilità strutturale, migliori prestazioni, minor impatto ambientale, scartando soluzioni solo apparentemente innovative e adottandone altre che garantiscano risultati migliori.

2.2 Simulazione per la soluzione di metodi inversi

Come riportato nel capitolo precedente, per anni la stima delle proprietà della materia è stata condotta cercando di giungere direttamente a dei modelli affidabili, in relazione ai dati misurati empiricamente. L'approccio mediante metodo inverso consente di descrivere matematicamente la relazione fra i valori misurati e le proprietà incognite, con lo scopo di esprimere direttamente i parametri in termini di dati misurati,

ottenendo quindi i parametri in modo indiretto (Mendonça et al. 2005). Utilizzando i modelli numerici, infatti, i valori medi delle proprietà fisiche degli alimenti eterogenei possono essere relazionati a variabili dipendenti come tempo, spazio, temperatura ed umidità.

Per definizione, i metodi inversi sono una tecnica matematica utile a stimare le cause sconosciute sulla base delle osservazioni dei loro effetti, al contrario della modellizzazione dei problemi diretti la cui soluzione implica la ricerca di effetti sulla base di una descrizione delle loro cause (Kahveci & Cihan, 2004).

La semplice calibrazione empirica mediante una procedura "metodo di prova ed errore", che confronta i valori sperimentali di una variabile con quelli simulati, è il metodo inverso più comune.

I problemi principali di questo semplice metodo sono i lunghi tempi di calcolo e la difficoltà di valutare i parametri del modello per abbinarli in modo corretto ai dati misurati. Inoltre, la fine del processo di calibrazione e l'incertezza sui parametri ottenuti non possono essere quantificati in modo rigoroso.

Pertanto, questo metodo di calibrazione non è in grado di garantire il miglior set di parametri (Currenti et al. 2005; Ritter et al., 2003).

Metodi inversi più strutturati invece combinano i modelli avanzati con appropriati algoritmi di ottimizzazione per trovare automaticamente il miglior set di parametri che minimizzi una funzione obiettivo (Currenti et al., 2005).

In generale, la soluzione viene trovata adattando la soluzione numerica fornita dal modello ai dati misurati, variando i parametri del modello. In effetti, la ricerca di parametri ottimali consiste nel trovare il minimo di una funzione obiettivo, definita dalla distanza tra valori calcolati e misurati. In questo contesto possono essere utilizzati molti algoritmi di ottimizzazione diversi (Hopmans & Simunek, 1999; Levenberg, 1944; Marquardt, 1963; Nelder & Mead, 1965).

Lo schema utilizzato durante la risoluzione di un problema diretto è il seguente:

PARAMETRI → **MODELLO** → **DATI SIMULATI**

Nel problema diretto, l'attendibilità del metodo non dipende solo dalla percentuale di dati che risultano affidabili ma anche dalla numerosità delle rilevazioni e della loro ripetibilità, quindi da lunghi tempi impiegati per la raccolta e la valutazione dei dati. Inoltre, i risultati ottenuti in fase sperimentale non sono sempre precisi e dunque soddisfacenti, a causa degli errori che l'operatore può commettere nel momento della misurazione.

Nel modello del metodo inverso si crea una relazione matematica che esprime il legame tra i dati e i parametri: questo consente di ottenere modelli veritieri, ricorrendo a prassi più snelle.

In questo caso lo schema da seguire è il seguente:

DATI SPERIMENTALI → **MODELLO** → **PARAMETRI**

Tuttavia bisogna considerare che negli esperimenti condotti in condizioni reali può non esservi un unico modello da considerare, ma possono esistere più modelli che rendono conto dei dati in maniera egualmente ineccepibile.

Nella realtà, infatti, il problema inverso consiste in due fasi:

- 1) Il primo step è definito come "*problema della stima*", in cui vi è la definizione del modello reale e dei dati sperimentali (variabili). Da questi ultimi si può ricostruire il modello stimato che deve essere necessariamente coerente con i dati misurati ed è quindi necessario trovarne la specifica correlazione. La determinazione di quali proprietà del modello reale vengono ottenute grazie al modello stimato e quali errori invece sono connessi ad esso è definita "*problema della valutazione*". Il modello reale non corrisponderà quindi né ad un unico modello stimato, né a quello da noi identificato.

2) Il passaggio successivo è quello di riconoscere gli errori del modello stimato in base a quello reale. Senza questa fase, infatti, non avrebbe senso dare un'interpretazione fisica del modello costruito con i dati sperimentali.

Si può affermare che sono due le ragioni per le quali il modello stimato e quello reale risultano essere differenti: in primo luogo la non unicità del problema inverso può generare modelli capaci di correlare in modo egualmente soddisfacente i dati; in più i dati sperimentali di partenza sono caratterizzati da errori che il modello stimato conserva.

Per questo motivo il “*problema di valutazione*” rivela due aspetti importanti del metodo: la propagazione degli errori e la non unicità della risoluzione. Quest'ultimo aspetto costituisce sicuramente il problema di maggiore entità per il metodo in esame: da qui la necessità di riferirsi ad un criterio di selezione adeguato per la scelta del modello migliore, che sarà poi in grado di soddisfare appieno la relazione tra modello stimato e modello reale. Per fare questo, solitamente si tende a prediligere le combinazioni di parametri più probabili.

Dunque, l'approccio nei confronti di un metodo inverso potrebbe essere organizzato come segue:

- determinazione dei dati sperimentali in condizioni tali da facilitare la misura (es. in condizioni stazionarie);
- sviluppo di un modello parametrico in grado di riprodurre il sistema in osservazione;
- determinazione dei parametri del modello in condizioni tali da ottenere una minima distanza tra dati calcolati e dati osservati.

2.3 Metodi inversi per la determinazione del coefficiente di diffusione

A nostra conoscenza, il numero di studi riguardanti la determinazione del coefficiente di diffusione dell'umidità nei prodotti alimentari con metodi inversi è piuttosto limitato e quasi tutti si basano sull'inversione di modelli a differenze finite.

Nguyen et al. (2003) hanno messo a punto una procedura per la stima del coefficiente di diffusione in campioni di pera basata sull'inversione di un modello numerico in

grado di descrivere la perdita di acqua durante la conservazione a lungo termine. La relazione tra umidità, temperatura e coefficiente di diffusione non è stata presa in considerazione. Mariani et al. (2008) hanno proposto un metodo stocastico chiamato *Differential Evolution* in grado di ottimizzare i parametri diffusivi in funzione della temperatura e dell'umidità. Questa procedura è stata utilizzata anche da Silva et al. (2009, 2010) per determinare il coefficiente di diffusione durante l'essiccazione ad aria calda di funghi e riso e da Silva et al. (2012) per stimare il coefficiente di umidità durante la disidratazione osmotica di ciliege (*acerola*).

Fabbri et al. (2011) hanno proposto un metodo basato sulla semplice determinazione in laboratorio della concentrazione media di anidride carbonica e sull'inversione di un modello ad elementi finiti per stimare la diffusività dell'anidride carbonica nelle varie componenti dell'uovo. In questo studio è stato utilizzato l'algoritmo di ottimizzazione Nelder-Mead Simplex.

Più recentemente, sempre Fabbri et al. (2014) hanno pubblicato uno studio il cui scopo riguardava lo sviluppo di un metodo basato sull'inversione di un modello ad elementi finiti per stimare la diffusività dell'umidità in diversi prodotti alimentari. Come esempio della tecnica sono stati utilizzati campioni di salami, biscotti e piadina.

Il lavoro di ricerca è stato suddiviso in tre fasi:

- 1) determinazione sperimentale della concentrazione di umidità nei vari prodotti alimentari conservati in atmosfera satura d'acqua in funzione del tempo;
- 2) sviluppo di un modello numerico di trasferimento dell'acqua all'interno del prodotto alimentare per la determinazione numerica del contenuto di umidità rispetto al tempo;
- 3) stima di parametri di diffusione dell'umidità, minimizzando la distanza tra il modello numerico e i risultati sperimentali utilizzando l'algoritmo Levenberg-Marquardt.

Nel recente lavoro di Balzarini et al. (2018), la diffusività in cubetti di radice di cicoria è stata stimata tramite l'inversione di un modello ad elementi finiti abile a descrivere il trasporto di massa e di calore durante il trattamento di essiccazione. La diffusività è stata implementata in funzione della temperatura del prodotto e del contenuto di umidità.

PARTE SPERIMENTALE

Capitolo 3

Materiali e Metodi

3.1 Organizzazione generale del lavoro

Al fine di determinare il coefficiente di diffusione dell'acqua durante l'essiccazione di diverse tipologie di frutta, sono stati utilizzati due differenti metodi: il metodo classico, definito dello *slope*, ed un metodo innovativo basato sull'inversione di un modello numerico ad elementi finiti. Le determinazioni sono state effettuate per tre differenti temperature di cottura (50, 60 e 70 °C). I valori ottenuti sono stati comparati e confrontati con i dati presenti in letteratura relativi a prodotti simili.

3.2 Misure sperimentali di essiccazione

3.2.1 Preparazione dei campioni

Campioni di banane mature (varietà *Cavendish*) e mele (varietà *Golden Delicious*) sono state acquistate in un supermercato locale (Cesena, FC, Italia).

I frutti sono stati tagliati in fette da 3 mm di spessore, utilizzando un'affettatrice manuale, trasversalmente alla dimensione prevalente; successivamente sono stati ottenuti dei campioni cilindrici (diametro di 30 mm).



Figura 3.1. Campioni di mela e banana utilizzati durante le prove.

3.2.2 Prove di disidratazione tramite essiccatore

Per l'esperimento di essiccazione sono stati utilizzati venti campioni per ciascun tipo di frutta, il cui contenuto di umidità iniziale è stato determinato mediante il metodo AOAC, (2000). Per le prove è stato utilizzato un essiccatore convettivo domestico; sono state testate tre diverse temperature dell'aria (50, 60 e 70 °C, velocità dell'aria: 0,2 m s⁻¹). I campioni sono stati posti nell'essiccatore dopo 30 minuti dall'accensione e sono stati pesati prima di iniziare l'esperimento ed a intervalli di circa 15 minuti, fino a peso costante. Successivamente, è stato calcolato il contenuto di umidità su base secca in funzione dell'umidità iniziale. Agli stessi tempi di campionamento, utilizzando un calibro digitale (CDJB15 Borletti, Italia), è stato misurato anche lo spessore (l) ed il diametro (d).

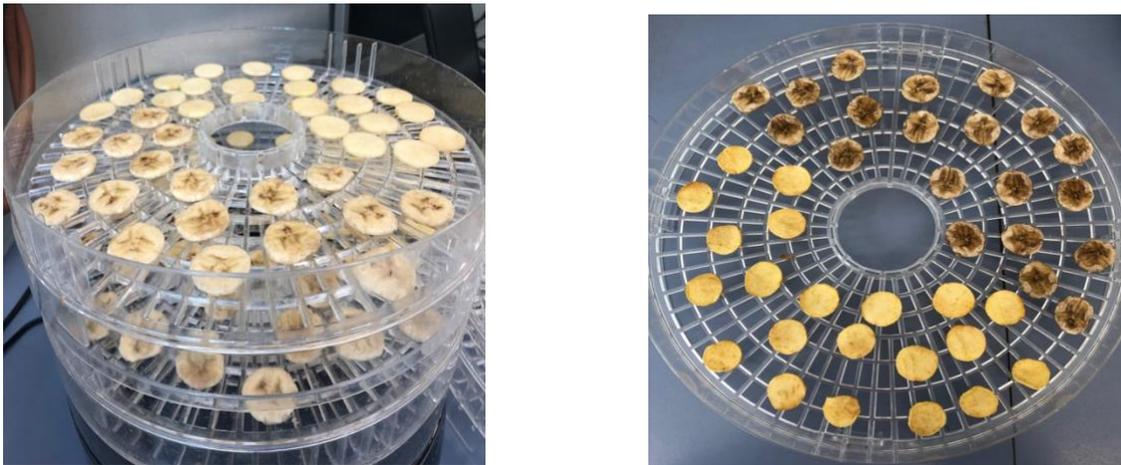


Figura 3.2. Campioni di mela e banana in essiccatore.

3.2.3 Prove di disidratazione tramite termobilancia

Per l'esperimento di disidratazione in termobilancia è stato analizzato un campione alla volta per ciascuna tipologia di frutta. In particolare il campione è stato posto al centro del piattino porta campione allocato nella camera preriscaldata della termobilancia (i-Thermo 163M, Exacta-Optech, Italy). Anche in questo caso sono state testate tre temperature (50, 60 e 70 °C) ed ogni 5 minuti è stato rilevato il calo peso del campione utile a calcolare la percentuale di umidità a diversi tempi di disidratazione.

Per ogni temperatura e tipologia di frutta, la procedura è stata eseguita tre volte.



Figura 3.3. Campione di banana in termobilancia.

3.3 Metodo dello slope

Il metodo dello *slope* è stato applicato ai dati di umidità ottenuti tramite entrambi i metodi di disidratazione. I campioni di frutta sono stati associati ad una superficie infinita in quanto lo spessore (l) della fetta (3 mm) era molto inferiore al diametro iniziale (30 mm). La diffusività dell'umidità è stata quindi calcolata utilizzando la seconda legge di Fick monodimensionale:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X}{\partial x^2}$$

Considerando le condizioni sperimentali, l'effetto del gradiente termico sull'umidità è stato ignorato, il trasferimento dell'umidità è stato definito monodimensionale (trasferimento di massa considerato simmetrico rispetto al centro) e il contenuto di umidità iniziale (X_0) è stato considerato uniforme. In tal caso, la soluzione può essere determinata tramite l'equazione proposta Crank (1975):

$$\frac{\bar{X} - X_\infty}{X_0 - X_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}\right) \right]$$

Considerando un unico termine della serie ($n=1$), l'equazione può essere linearizzata e D può essere determinato dalla pendenza di $[(\ln[(\bar{X} - X_\infty)/(X_0 - X_\infty)]]$ vs il tempo di essiccazione:

$$D = 4 \text{ slope} \frac{l^2}{\pi^2}$$

Per i dati ottenuti tramite disidratazione in essiccatore lo spessore da considerare è $l/2$ in quanto l'evaporazione avviene su entrambe le facce del cilindro.

3.4 Metodo inverso

Fase 1 - Determinazione sperimentale della concentrazione media di umidità nei cilindretti di frutta durante l'essiccazione (\bar{C}_{exp}).

I dati utilizzati sono i medesimi derivanti dalle prove sperimentali descritte nel paragrafo 3.2.2 (disidratazione tramite essiccatore).

Fase 2 - Sviluppo di un modello ad elementi finiti in grado di riprodurre ciò che avviene nei campioni di frutta durante l'essiccazione ed utile a calcolare un valore di umidità media (\bar{C}_{num}) in funzione del tempo e di un determinato valore del coefficiente di diffusione D .

Il modello diffusivo è stato sviluppato utilizzando il software Comsol Multiphysics (COMSOL Inc., Burlington, MA). Il modello geometrico utilizzato è bidimensionale ed assialsimmetrico e rispecchia le dimensioni dei cilindri di frutta (altezza: 3 mm; diametro: 30 mm).

Il fenomeno della diffusione è governato dalle leggi di Fick, quindi il problema è stato descritto tramite la seconda legge di Fick (bidimensionale):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C)$$

dove C è la concentrazione di umidità calcolata (mol m^{-3}) nella posizione x,y (m) al tempo t (s).

Il trasferimento di calore è descritto invece dalla legge di Fourier:

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T)$$

dove C_p ($\text{J K}^{-1}\text{kg}^{-1}$), k ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) and ρ (kg m^{-3}) sono il calore specifico, la conducibilità termica e la densità dei frutti (vedi tabella 3.1).

Per quanto riguarda le condizioni al contorno, flussi di calore e di massa sono stati imposti sulle diverse interfaccia tra prodotto ed aria.

Flusso di massa

$$n \cdot (-D \nabla C) = N = h_m \left(\frac{P_\infty}{RT_\infty} - \frac{P_s}{RT_s} \right)$$

dove N ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) è il flusso molare di acqua, R ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) è la costante universale dei gas, e h_m (m s^{-1}) è il coefficiente di trasferimento di massa calcolato sulla base dell'analogia tra numero di Nusselt (Nu) e numero di Sherwood (Sh):

$$h_m = \frac{Sh D_a}{L}$$

$$Sh_t = 0.54 (Gr_m Sc)^{1/4} \text{ superficie superiore}$$

$$Sh_b = 0.27 (Gr_m Sc)^{1/4} \text{ superficie inferiore}$$

$$Sc = \frac{\mu_a}{\rho_a D_a}: \text{ numero di Schmidt}$$

$$Gr_m = \frac{g L^3 \rho_a (\rho_{as} - \rho_{a\infty})}{\mu_a^2}: \text{ numero di Grashof per il flusso di massa}$$

$$\rho_{as} = X_s \rho_a: \text{ densità di aria umida sulla superficie del frutto (kg m}^{-3}\text{)}$$

$$\rho_{a\infty} = X_\infty \rho_a: \text{ densità di aria umida lontano dalla superficie del frutto (kg m}^{-3}\text{)}$$

La pressione di vapore lontano dalla superficie del prodotto (P_∞) e la pressione di vapore vicino ai campioni (P_s), sono stati determinati sulla base dell'umidità relativa nell' essiccatore lontano dalla superficie del prodotto (RH_∞) e dell'attività dell'acqua all'interfaccia (a_w), tramite sulla base dalla legge di Antoine:

$$P_{sat}(T) = \left[10^{\left(8.07131 - \frac{1730.63}{233.426 + T} \right)} \frac{10^5}{760} \right]$$

$$P_\infty = RH_\infty P_{sat}(T_\infty)$$

$$RH_\infty = \left(\frac{X_\infty P_{atm}}{0.622 P_{sat}(T_\infty) + P_{sat}(T_\infty) X_\infty} \right)$$

$X_{\infty} = 0.622 \left(\frac{RH_{amb} P_{sat}(T_{amb})}{P_{atm} - RH_{amb} P_{sat}(T_{amb})} \right)$: contenuto d'acqua lontano dalla superficie
($\text{kg}_{\text{water}} \text{kg}^{-1}_{\text{solid}}$)

$$P_s = a_w P_{sat}(T_s)$$

Flusso di calore

$$n \cdot (-k \nabla T) = q = h_c (T_{\infty} - T) - N [C_{pv} (T - T_{ref}) + L_v] P M_{H_2O}$$

dove q (W m^{-2}) è il flusso di calore, T_{∞} (K) è la temperatura di essiccazione, C_{pv} ($1000 \text{ J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) è il calore specifico del vapore acqueo, L_v è il calore latente di evaporazione (2256 kJ kg^{-1}) e T_{ref} è la temperatura di riferimento pari a 273.15 K .

Considerando la bassa velocità dell'aria all'interno dell'essiccatore, è stata presa in considerazione solo la convezione naturale. Il coefficiente di trasferimento termico convettivo h_c ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$) in base alla geometria del prodotto e alle condizioni di flusso ambientale, è stato ottenuto dal numero di Nusselt (Nu) con la seguente equazione:

$$h_c = \frac{Nu k_a}{L}$$

essendo

$$Nu_t = 0.27 Ra^{1/4} \text{ superficie superiore}$$

$$Nu_b = 0.54 Ra^{1/4} \text{ superficie inferiore}$$

$$Nu_w = \frac{0.67 Ra^{1/4}}{[1 + (0.492/Pr)^{9/16}]^{4/9}} \text{ superficie laterale}$$

$Ra = Gr Pr$: numero di Rayleigh

$$Gr = \frac{g \beta L^3 \rho_a^2 (T_s - T_{\infty})}{\mu_a^2}$$
: numero Grashof

$$Pr = \frac{c_{pa} \mu_a}{k_a}$$
: numero Prandtl

La mesh era costituita da 1406 triangoli e 6 strati di elementi quadrilateri al contorno caratterizzati da un fattore di allungamento di 1.2 (aumento dello spessore tra due strati limite consecutivi). L'approccio Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) è stato implementato nel modello per tenere conto sia delle contrazioni radiali che assiali che si sono verificate durante l'essiccazione. Il restringimento è stato incorporato nel modello in funzione del contenuto di umidità (relazione sperimentale).

PROPRIETA'	MELA	BANANA	ARIA
Conducibilità termica k ($Wm^{-1}K^{-1}$)	0.490-0.443exp(-0.206X) (Lonzano et al., 1979)	0.0065X _w +0.126 (Bart-Plange et al., 2012)	-2.28E-3+1.155E-4T-7.9E-8T ² +4.12E-11T ³ -7.44E-15T ⁴
Densità ρ (kgm^{-3})	0.636+0.102ln(X) (Lonzano et al., 1979)	980 (Khan et al., 2017)	346.52/T
Calore specifico C_p ($Jkg^{-1}K^{-1}$)	1000(1.4+3.22X) (Bialobrzewski, 2006)	0.811X ² _w -4.72X _w +1742 (Bart-Plange et al., 2012)	1.05E+3-3.73E-1T+9.45E-4T ² -6.02E-7T ³ +1.28E-10T ⁴
Coefficiente di diffusione D (m^2s^{-1})	-	-	-2.775E-6+4.479E-8T+1.656E-10T ²
Viscosità dinamica μ_a (Pas)	-	-	-75.20E-10+4.427E-8T-7.887E-12T ²
Attività dell'acqua a_w	X=0.098(aw/(1-aw)) ^{0.65} (Iguedjtal et al., 2007)	1/aw=[16.63-0.1212(T+273)/X] ^{0.902} +1 (Phounghandang et al., 2000)	-
Contenuto iniziale di umidità ($kgkg^{-1}$ solido)	5.66	3.55	-

Tabella 3.1. Proprietà dei materiali implementati nel modello.

Fase 3 - Convergenza tra funzione numerica (\bar{C}_{num}) e sperimentale (\bar{C}_{exp}) e determinazione del coefficiente di diffusione (D).

Al fine di stimare il coefficiente di diffusione dell'acqua nelle diverse tipologie di frutta (D) tramite metodo inverso, è necessario determinare i parametri del modello in modo da forzare la funzione numerica (\bar{C}_{num}) ad avere un andamento il più possibile simile a quello della funzione sperimentale (\bar{C}_{exp}). Si tratta dunque di un procedimento di parameter estimation, ottenuto per inversione: a tale scopo è stato utilizzato il modulo di ottimizzazione presente in Comsol Multiphysics.

Un indice di distanza tra il valore ottenuto tramite simulazione e il valore ottenuto sperimentalmente, è stato considerato come una *funzione obiettivo* (OF).

$$OF(D) = \int [\bar{C}_{exp}(t) - \bar{C}_{num}(t, D)]^2 dt \approx \sum_i [\bar{C}_{exp}(t_i) - \bar{C}_{num}(t, D)]^2$$

Il valore ottimale di D corrisponde al minimo della funzione obiettivo.

Per minimizzare la OF il modello è stato combinato con un algoritmo di ottimizzazione globale. In particolare è stato utilizzato il metodo di *Levenberg-Marquardt* basato sul gradiente. Tale metodo minimizza la somma dei quadrati delle distanze tra i dati sperimentali e quelli calcolati tramite il modello.

La dipendenza dalla temperatura e dal contenuto di umidità della diffusività è stata implementata nel modello tramite una relazione di tipo esponenziale (Balzarini et al., 2018):

$$D(T, C) = A \times \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \times \exp(E \times C).$$

Capitolo 4

Risultati

4.1 Metodo dello slope

4.1.1 Disidratazione in essiccatore

In figura 4.1 sono riportati i valori di $\ln(X - X_\infty)/(X_0 - X_\infty)$ rispetto al tempo, ottenuti tramite disidratazione in essiccatore, successivamente utilizzati per determinare il valore del coefficiente angolare (*slope*). Per tutte e tre le temperature prese in esame e per entrambe le tipologie di frutta (mela e banana) è possibile osservare che la relazione lineare è piuttosto accentuata, infatti i coefficienti di determinazione (R^2) variano da 0.948 a 0.995.

I valori del coefficiente di diffusione calcolati utilizzando il coefficiente angolare sono riportati in tabella 4.1. In generale, i valori associati ai campioni di mela risultano essere più elevati. Si osserva un aumento del coefficiente di diffusione all'aumentare della temperatura di essiccazione, che è stato descritto utilizzando la seguente equazione esponenziale: $D = a \exp(-b/T)$, i cui parametri sono riportati in tabella 4.1.

	<i>MELA</i>	<i>BANANA</i>
Temperatura (°C)	D (m² s⁻¹)	D (m² s⁻¹)
50	9.36E-11	6.23E-11
60	1.16E-10	7.78E-11
70	1.41E-10	1.06E-10
Parametri equazione		
<i>a</i>	3.94 E-10	4.16 E-10
<i>b</i>	-72.43	-97.083
R^2	0.995	0.966

Tabella 4.1. Valori del coefficiente di diffusione ottenuti utilizzando il metodo dello slope e parametri dell'equazione $D = a \exp(-b/T)$ (disidratazione in essiccatore).

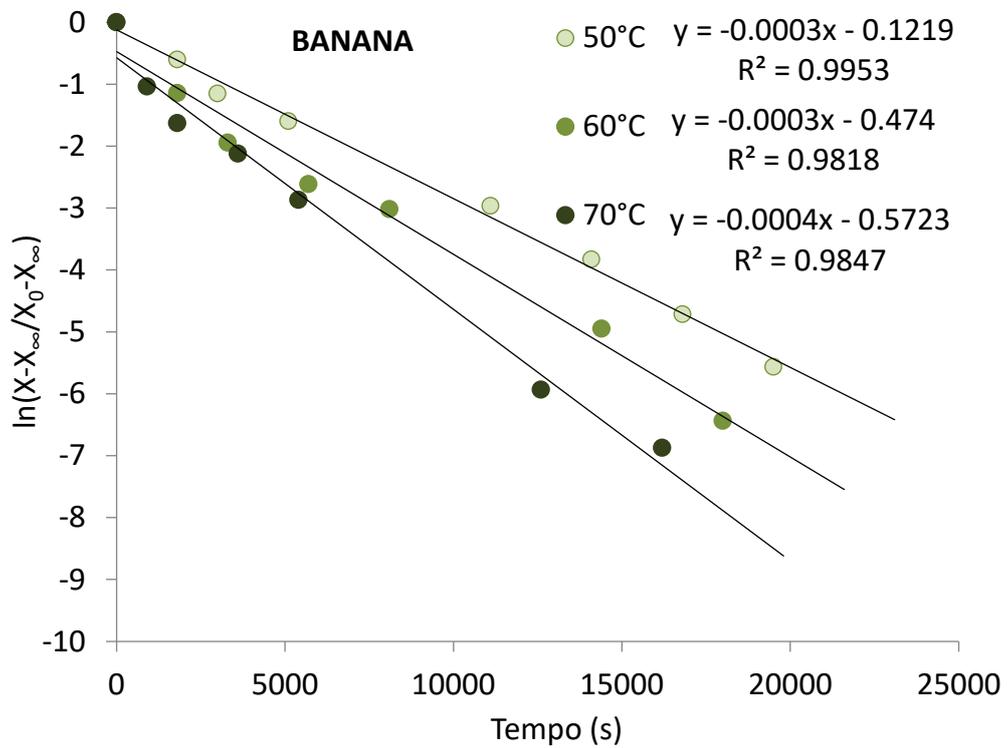
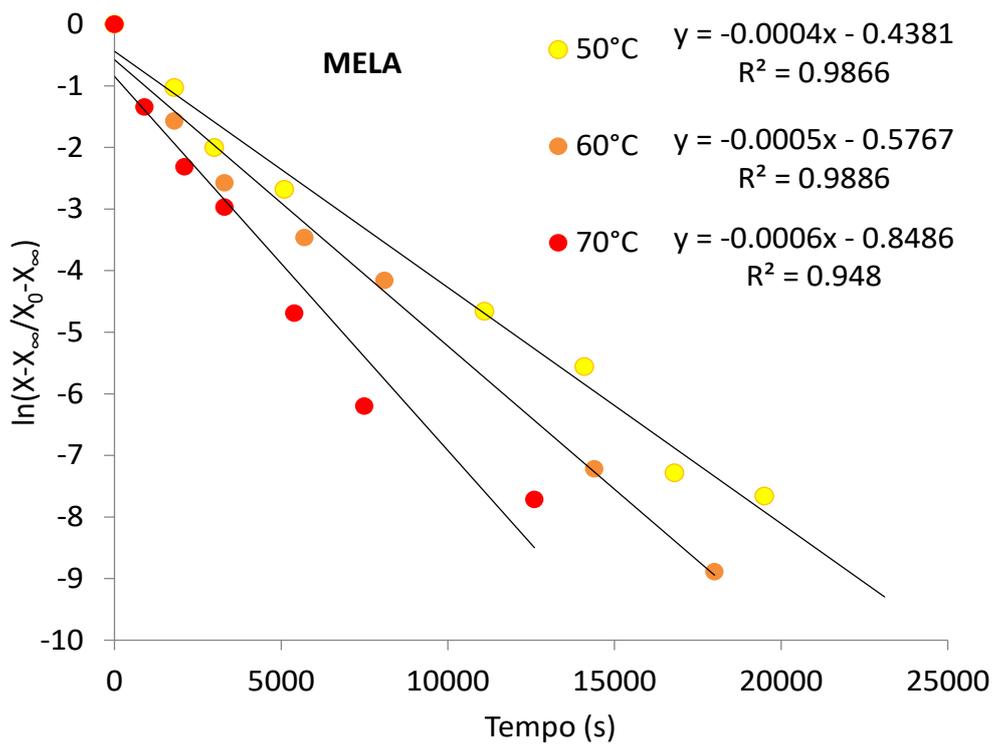


Figura 4.1. Valori di disidratazione ottenuti tramite essiccatore.

4.1.2 Disidratazione in termobilancia

In figura 4.3 sono riportati i valori di $\ln(X - X_\infty)/(X_0 - X_\infty)$ rispetto al tempo, ottenuti tramite disidratazione in termobilancia, successivamente utilizzati per determinare il valore del coefficiente angolare (*slope*). Per tutte e tre le temperature prese in esame e per entrambe le tipologie di frutta (mela e banana) è possibile osservare che la relazione lineare è piuttosto accentuata, infatti i coefficienti di determinazione (R^2) variano da 0.968 a 0.989.

I valori del coefficiente di diffusione calcolati utilizzando il coefficiente angolare sono riportati in tabella 4.2. Anche in questo caso, i valori associati ai campioni di mela risultano essere più elevati e la dipendenza di D dalla temperatura è stata descritta tramite l'equazione esponenziale: $D = a \exp(-b/T)$. I valori di R^2 mettono in luce che, nel caso della disidratazione in termobilancia, la relazione tra D e temperatura è meno robusta rispetto a quella riscontrata elaborando i dati ottenuti dalla disidratazione in essiccatore. Tale risultato si evince anche dal fatto che le curve di disidratazione ottenute a 60 e 70°C (figura 4.2) sono molto simili. Probabilmente ciò è dovuto al riscaldamento per irraggiamento causato della lampada ad infrarossi posta nella parte superiore della camera.

	MELA	BANANA
Temperatura (°C)	D (m² s⁻¹)	D (m² s⁻¹)
50	4.56E-10	1.83E-10
60	8.22E-10	2.74E-10
70	9.13E-10	2.92E-10
Parametri equazione		
a	6.1E-09	1.0E-09
b	-124.8	-84.78
R^2	0.920	0.912

Tabella 4.2. Valori del coefficiente di diffusione ottenuti utilizzando il metodo dello *slope* e parametri dell'equazione $D = a \exp(-b/T)$ (disidratazione in termobilancia).

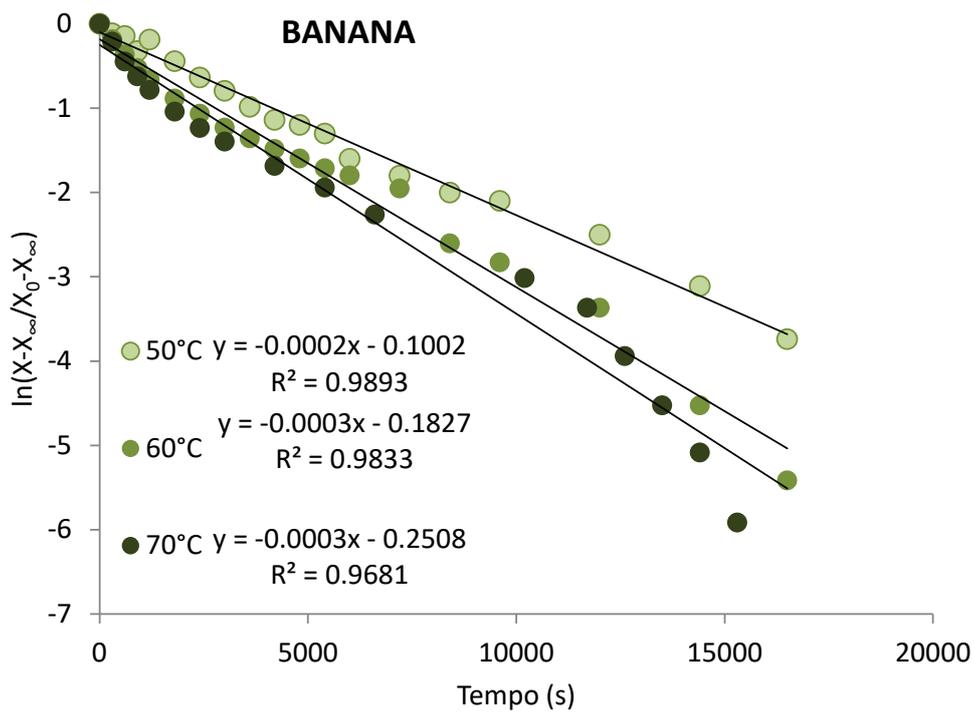
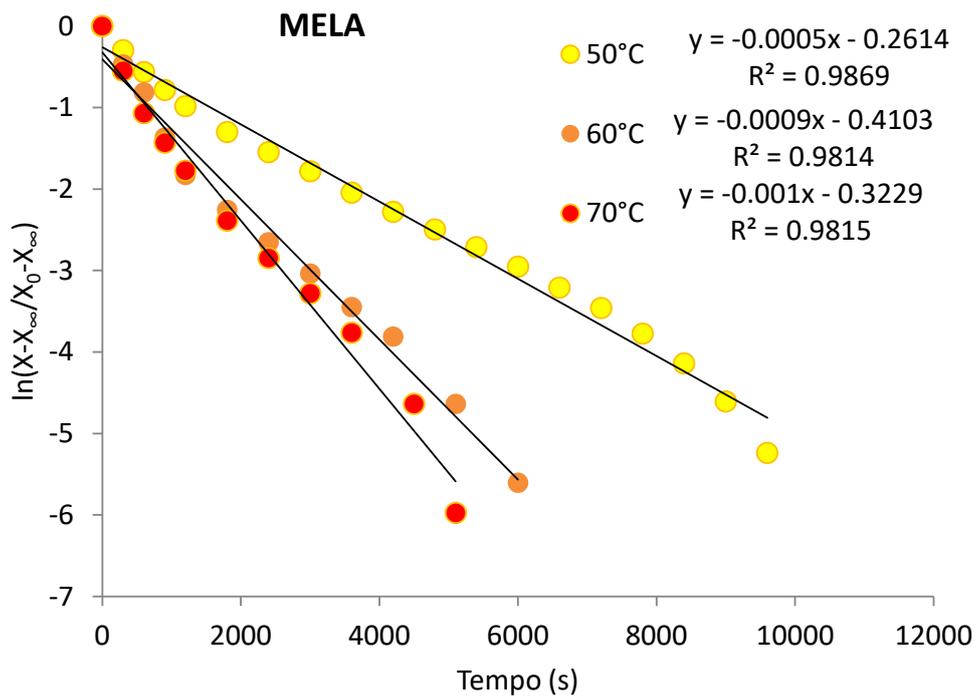


Figura 4.2. Valori di disidratazione ottenuti tramite termobilancia.

4.2 Metodo inverso

I risultati del metodo inverso sono stati ottenuti utilizzando un PC dotato di 24 CPU (Xeon5675 64 bit 3,07 GHz) e 24 GB di RAM; il tempo di calcolo era di circa 10 minuti. Per entrambe le tipologie di frutta, il coefficiente di diffusione dipende dall'umidità e dalla temperatura del campione secondo l'equazione:

$$D(T, C) = A \times \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \times \exp(E \times C)$$

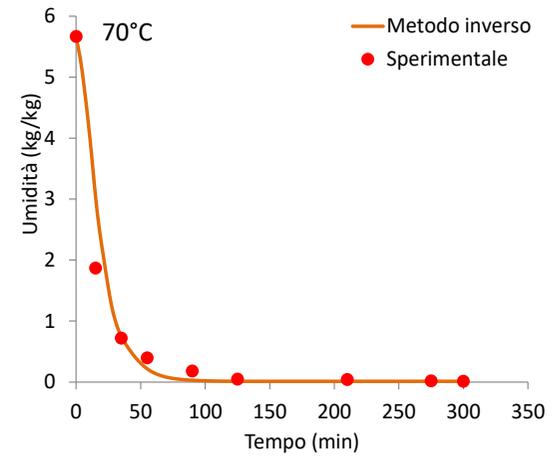
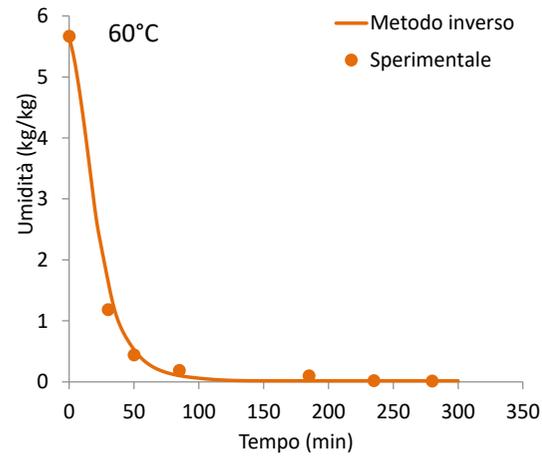
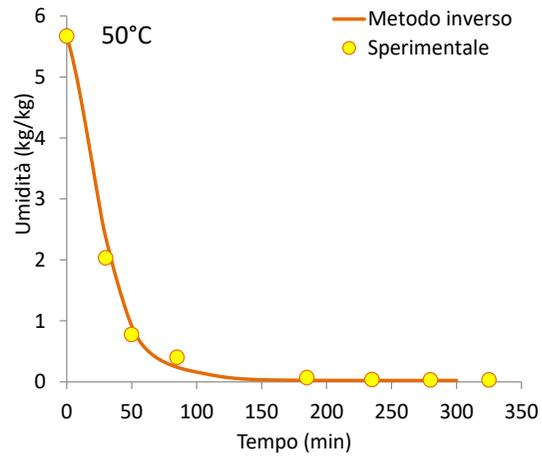
I parametri ottenuti sono $A = 0.01$, $B = 6002$ ed $E = 2,1$ per la mela e $A = 0.03$, $B = 7203$ ed $E = 3.5$ per la banana. Il coefficiente di diffusione diminuisce durante il processo di essiccazione come conseguenza della riduzione temporale dell'umidità. Dopo circa 180 min (mela) e 250 min (banana), la diffusività assume valori costanti in corrispondenza del valore all'equilibrio di umidità.

Risultati analoghi sono stati ottenuti da Balzarini et al. (2018) che riporta che D è più elevato durante le prime fasi di disidratazione e si mantiene costante nel periodo finale del processo (essiccazione di cubetti di cicoria). Con l'aumento della temperatura di essiccazione è stato osservato un incremento del coefficiente di diffusione (all'equilibrio), come conseguenza di una maggiore mobilità dell'acqua indotta da una maggiore temperatura di essiccazione.

In figura 4.3 sono riportati i contenuti medi di umidità determinati sperimentalmente e calcolati tramite modello. I dati simulati sono stati ottenuti utilizzando il coefficiente di diffusione stimato con il metodo inverso, mentre quelli sperimentali sono corrispondenti ai valori del contenuto di umidità ottenuti durante la fase sperimentale.

La distanza tra valori simulati e sperimentali è rappresentata dal coefficiente di determinazione (R^2) di 0.903 (50°C), 0.992 (60°C) e 0.986 (70°C) per la mela e 0.993 (50°C), 0.999 (60°C) e 0.976 (70°C) per la banana.

MELA



BANANA

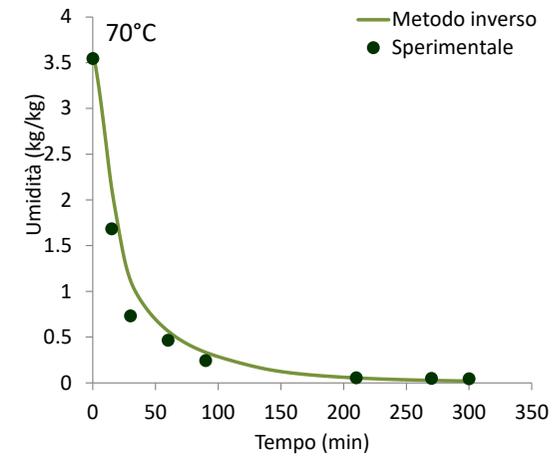
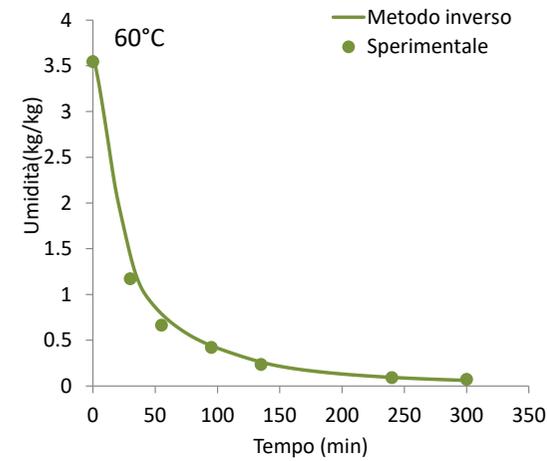
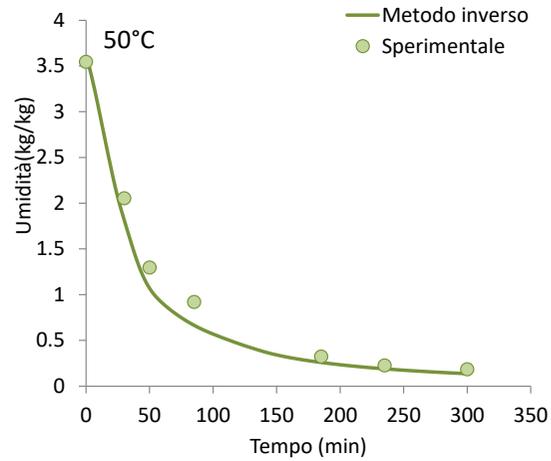


Figura 4.3. Contenuto di umidità determinata sperimentalmente e tramite modello.

A titolo di esempio, in figura 4.4 è riportata la distribuzione spaziale del contenuto di umidità e di temperatura in funzione del tempo di disidratazione, in riferimento all'essiccazione della mela a 70°C.

Si può osservare anche il restringimento del campione, in termini di riduzione dello spessore e del raggio. Dopo 180 minuti di essiccazione, il contenuto di umidità diminuisce molto lentamente e si può ritenere raggiunto l'equilibrio.

Un comportamento simile è stato osservato anche per i campioni di banana.

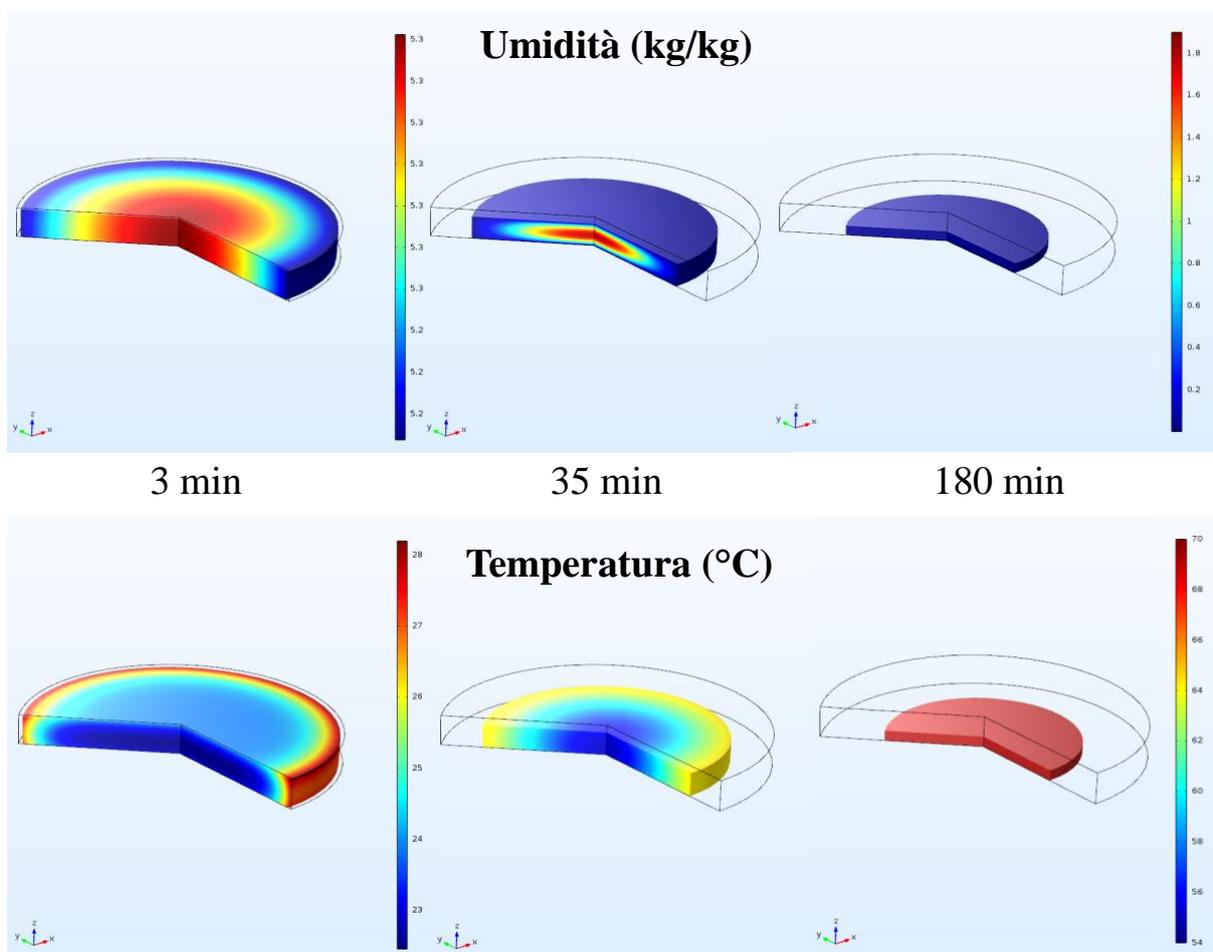


Figura 4.4. Distribuzione spaziale del contenuto di umidità e di temperatura in funzione del tempo di disidratazione, in riferimento al modello di mela.

4.3 Discussione dei risultati

Confrontando i dati ottenuti tramite il metodo dello *slope*, è possibile affermare che, a parità di temperatura e tipologia di frutta, i valori dei coefficienti di diffusione ottenuti elaborando i dati relativi alla disidratazione in termobilancia sono sostanzialmente più elevati di quelli relativi alla disidratazione in essiccatore. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che in termobilancia, a causa dell'effetto dell'irraggiamento provocato dalla lampada ad infrarossi, i campioni raggiungono temperature superiori.

Al fine di confrontare i dati ottenuti tramite le diverse tecniche, sono stati calcolati i valori medi di D utilizzando il metodo inverso per disidratazioni a 50, 60 e 70°C (9.72E-11, 1.59E-10 e 2.63E-10 m²s⁻¹ per la mela e 5.25E-11, 7.23E-11 e 9.98 E-11 m²s⁻¹ per la banana). Tali valori sono comparabili a quelli ottenuti con il metodo dello *slope* (essiccatore) e risultano essere in accordo con quelli riportati in letteratura per temperature di essiccazione simili. In particolare, per la banana, Joardder et a., (2014) ha riportato valori da 6.63E-10 a 1.03E-10 m²s⁻¹, per una temperatura di essiccazione di 70 °C, mentre Demirel e Turhan (2003) hanno ottenuto valori di D che variano da 3.8E-11 a 1.78E-10 m²s⁻¹ per campioni essiccati a temperatura da 40 a 80 °C. Per quanto riguarda la mela, i valori di D riportati da Beigi (2016) sono compresi tra 6.75E-10 e 9.93E-10 m²s⁻¹ ad una temperatura di essiccazione da 50 a 70 °C.

BIBLIOGRAFIA

Baik O.D., Marcotte M., 2002. Modeling the moisture diffusivity in a baking cake. *Journal of Food Engineering*, 52, pp. 27-36.

Balzarini M.F., Reinheimer M.A., Ciappini C.; Scienna N.J. 2028. Mathematical model, validation and analysis of the drying treatment on quality attributes of chicory root cubes considering variable properties and shrinkage. *Food Bioprod. Process.* 111, pp. 114-128.

Beigi M., 2016. Energy efficiency and moisture diffusivity of apple slices during convective drying. *Food Science Technology*, 36, pp. 145–150

Bruin S., Luyben K.C.A.M., 1980. Drying of Food Materials: a review of recent developments, in *advances in drying*, Vol.1, Mujumdar A.S. (ed). Hemisphere, McGrawHill, pp. 155-216.

Chirife J., 1971. Diffusional process in the drying of Tapioca Root, *J. Food Sci.*, 36, pp. 327-330.

Crank J., 1975. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Oxford Univ.Press, Oxford.

Crank J., Park G.S., 1968. *Diffusion in Polymers*, Academic Press, NY.

da Silva M.A., da Silva Z.E., Mariani V.C., & Darche, S., 2012. Mass transfer during the osmotic dehydration of West Indian cherry. *LWT–Food Science and Technology*, 45, pp. 246-252.

da Silva C.K.F., da Silva Z.E., & Mariani V.C., 2009. Determination of the diffusion coefficient of dry mushrooms using the inverse method. *Journal of Food Engineering*, 95, pp. 1-10.

Demirel D., and Turhan M., 2003. Air-drying behavior of Dwarf Cavendish and Gros Michel banana slices. *Journal of Food Engineering*, 59, pp. 1-11

Fabbri A., Cevoli C., Troncoso R., 2014. Moisture diffusivity coefficient estimation in solid food by inversion of a numerical model. *Food Research International*, 56, pp. 63-67.

Fabbri A., Cevoli C., Cocci E., & Rocculi P., 2011. Determination of the CO₂ mass diffusivity of egg components by finite element model inversion. *Food Research International*, 44, pp. 204–208.

Fortes M., Okos M.R., 1980. Drying theories: their bases and limitations as applied to foods and grains, in *Advances in Drying*, Vol. 1, Mujumdar A.S. (ed). Hemisphere, McGrawHill, pp. 119.

Fulford G.D., 1969. A survey of recent Soviet research on the drying of solids, *Can. J. Chem. Eng.*, 47, pp. 378.

Joardder M.U.H., Karim A., Kumar C., and Brown R.J., 2014. Determination of effective moisture diffusivity of banana using Thermogravimetric analysis. *International Conference on Mechanical Engineering 2013 (ICME2013) 20-21 June, 2014, Dhaka, Bangladesh.*

Geankoplis C.J., 1978. *Transport Processes and Unit Operations*, Allyn and Bacon, Boston.

- Hopmans J. W., & Simunek J., 1999. Review of inverse estimation of soil hydraulic properties. In M. Th. van Genuchten, F. J. Leij, & L. Wu (Eds.), *Proceedings of the International Workshop, Characterization and Measurement of the Hydraulic Properties of Unsaturated Porous Media*, pp. 713-772.
- Kahveci K., & Cihan A., 2004. Transport phenomena during drying of food materials. In V. N. Pletney (Ed.), *Focus on food engineering research and developments*, pp. 13-163.
- Keey R.B., 1980. Theoretical Foundations of Drying Technology, in *Advances in Drying 80, Vol.1*, Mujumdar A.S. (ed), Hemisphere, McGraw-Hill, pp. 1-22.
- Kiranoudis C.T., Maroulis Z.B., Marinos-Kouris D., 1992a. Drying Kinetics of Onion and Green Pepper, *Drying Technology*, 10(4) pp. 995-1011.
- Kondratiev G.M., 1964. *Regular Thermal Regime*, Gostekhizdat, Moscow.
- Litchfield J.B., Okos M.R., 1992. Moisture Diffusivity in Pasta During Drying. *J. Food Eng.*, 17, pp. 117-142.
- Luikov A.V., 1968. *Analytical Heat Diffusion Theory*, Academic Press, New York.
- Luikov A.V., 1970. A Prognosis of the Development of Science of Drying Capillary-Porous Colloidal Materials, *Int.Chem. Eng.*, 10, pp. 599-604.
- Luyben K.C.A.M., Olieman J.J., Bruin S., 1980. Concentration Dependent Diffusion Coefficients Derived from Experimental Drying Curves, in *Drying 80, Vol.2*, Mujumdar A.S. (ed) pp. 233-243.
- Mariani V.C., Lima A.G.B., & Coelho L.S., 2008. Apparent thermal diffusivity estimation of the banana during drying using inverse method. *Journal of Food Engineering*, 85, pp. 569–579.
- Marinos-Kouris D., Maroulis Z.B., 1994. Thermophysical Properties for the Drying of Solids, in *Handbook of Industrial Drying*, A.Mujumdar ed., Marcel Dekker, N.Y.

Marousis S.N., Karathanos V.T., Saravacos G.D., 1991. Effect of Physical Structure of Starch Materials on Water Diffusivity, *Journal of Food Processing and Preservation*, 15, pp. 183-195.

Mendonça Stela L.R., Fihlo Celso R.B. & De Silva Z.E., 2005. Transient conduction in spherical fruits: method to estimate the thermal conductivity and volumetric thermal capacity. *Journal of food engineering*, 67, pp. 261-266.

Mohamed I.O., 2009. Simultaneous estimation of thermal conductivity and volumetric heat capacity using sequential parameter estimation technique. *Food Research International*, 42, pp. 231-236.

Mohamed, I.O., 2010. Development of a simple and robust inverse method for determination of thermal diffusivity of solid foods. *Journal of Food Engineering*, 101, pp. 1-7.

Moyne C., Roques M., Wolf W., 1987. A Collaborative Experiment on Drying Beds of Glass Spheres, in *Physical Properties of Foods-2*, R.Jowitt et al (eds), Elsevier, London, pp. 27-54.

Nguyen T.A., Verboven P., Scheerlincka N., Vandewalleb S., Nicolai, B.M. 2006. Estimation of effective diffusivity of pear tissue and cuticle by means of a numerical water diffusion model. *Journal of Food. Engineering*, 72, pp. 63-72.

Pakowski Z., Mujumdar A.S., 1987. Basic Process Calculations in Drying, in *Handbook of Industrial Drying*, A.Mujumdar (ed), 1st ed., pp. 82-129.

Perry R.H., Green D.R., 1984. *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 6th ed., McGrawHill, New York.

Rossen J.L., Hayakawa K., 1977. Simultaneous heat and moisture transfer in dehydrated food: a review of theoretical models, *AICHE Sym: Series*, 73, pp. 71-81.

Roussis P.P., 1981. Diffusion of Water Vapor in Cellulose Acetate: 2. Permeation and Integral Sorption Kinetics, *Polymer*, 22, pp. 1058-1063.

Sakin M., Kaymak-Ertekin F., Ilicali C. 2007. Modeling the moisture transfer during baking of white cake. *Journal of Food Engineering*, 80, pp. 822-831.

Saravacos G.D., Raouzeos G. S., 1984. Diffusivity of Moisture in Air Drying of Starch Gels, in "Engineering and Food", Vol.1, B.M. McKenna (ed), Elsevier, London, pp. 499-507.

Saravacos G.D., Raouzeos G.S., 1986. Diffusivity of Moisture in Air-Drying of Raisins, in *Drying 86*, Vol.2, Mujumdar, A.S. (ed), Hemisphere, McGrawHill, pp. 487-491.

Schoeber W.J.A.H., 1976. Regular Regimes in Sorption Processes, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands.

Silva M.A.C., da Correa J.L.G., & Silva Z. E., 2010. Application of inverse methods in the osmotic dehydration of acerola. *International Journal of Food Science and Technology*, 45, pp. 2477-2484.

Simpson R. & Cortes V. (2004). An inverse method to estimate thermophysical properties of foods at freezing temperatures: apparent volumetric specific heat. *Journal of Food Engineering*, 64, pp. 89-96.

Strumillo C., Kudra T., 1986. *Drying: Principles, Applications and Design*, Gordon and Breach, NY.

Toei R., 1983. Drying Mechanism of Capillary Porous Bodies, *Advances in Drying*, Mujumdar, A.S. (ed), Hemisphere, McGrawHill, Vol.2, pp. 269-297.

Vaccarezza L., Chirife J., 1975. On the mechanism of moisture transport during air drying of sugar root, *J. Food Sci.* 40, pp. 1286-1289.

Vaccarezza L., Chirife J., 1978. On the application of Fick's law for the kinetic analysis of air drying of foods, *J. Food Sci.*, 43, pp. 236-238.

Vagenas, G.K., Karathanos V.T., 1991. Prediction of Moisture Diffusivity in Granular Materials with Special Applications to Foods, *Biotechnol. Prog.* 7, 5, pp. 419.

Vagenas, G.K., Karathanos V.T., 1993. Prediction of the Effective Moisture Diffusivity in Gelatinized Food Systems, *J. Food Eng.*, 18, pp. 159-179.

Van Arsdel W.B., Copley M.J., 1963. *Food Dehydration*, Vol.1, AVI Publishing, Westport, Conn.

Van Brakel J., 1980. Mass Transfer in Convective Drying, in *Advances in Drying*, Vol.1, Mujumdar, A.S. (ed), Hemisphere, McGrawHill, pp. 217.

Xiong X., Narsimhan G., Okos, M.R., 1991. Effect of Composition and Pore Structure on Binding Energy and Effective Diffusivity of Moisture in Porous Food, *J. Food Eng.*, 15, 3, pp. 187-208.