

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PARMA
Dottorato di ricerca in Scienze e Tecnologie Alimentari

Ciclo XXIII

Strumenti per l'innovazione di processo nel
settore dei formaggi a pasta cotta: image analysis
delle dimensioni dei granuli di cagliata e
predizione delle cinetiche di scambio termico per
raffreddamento convettivo della forma tramite
analisi FEM

Coordinatore:

Chiar.mo Prof. G. Mucchetti

Tutor:

Chiar.mo Prof. G. Mucchetti

Dottorando: Romina Iezzi

**ALLA MIA GRANDE
E MERAVIGLIOSA
FAMIGLIA**

**“Non esistono grandi scoperte né reale progresso
finché sulla terra esiste un bambino infelice”
(Albert Einstein)**

INDICE

Introduzione.....	1
Parte A.....	5
1 Background.....	7
<i>1.1 Il formaggio.....</i>	<i>7</i>
<i>1.2 La formazione del coagulo.....</i>	<i>9</i>
<i>1.3 La contrazione del coagulo e la separazione del siero.....</i>	<i>10</i>
La separazione del siero in seguito alle azioni meccaniche nella caseificazione: la rottura e l'agitazione.....	11
La separazione del siero in seguito alle azioni termiche e chimico-fisiche nella caseificazione: la cottura e l'acidificazione.....	14
<i>1.4 Metodi di stima della separazione del siero.....</i>	<i>15</i>
<i>1.5 Image Analysis e settore lattiero-caseario.....</i>	<i>17</i>
Analisi d'immagine e sineresi del siero.....	19
Analisi d'immagine e distribuzione delle dimensioni dei granuli.....	21
2 Materiali e metodi.....	25
<i>2.1 Disegno sperimentale.....</i>	<i>25</i>
<i>2.2 Prelievo dei granuli di cagliata.....</i>	<i>25</i>
<i>2.3 L'acquisizione dell'immagine e l'analisi.....</i>	<i>26</i>
Le distribuzioni delle dimensioni dei granuli.....	28
<i>2.4 Le analisi chimiche.....</i>	<i>28</i>
<i>2.5 Le analisi statistiche.....</i>	<i>28</i>
3 Risultati e discussione.....	29
<i>3.1 Le produzioni dei formaggi: parametri tecnologici caratteristici.....</i>	<i>29</i>
Le analisi chimiche di latte e siero.....	29
I parametri principali di produzione.....	30
<i>3.2 Le dimensioni dei granuli di cagliata dopo rottura del coagulo e dopo cottura....</i>	<i>33</i>
I granuli a fine rottura: i risultati dell'analisi d'immagine.....	33
I granuli a fine rottura: la variabilità intra-caseificio.....	35
I granuli a fine cottura: i risultati dell'analisi d'immagine.....	38

I granuli a fine cottura: la variabilità intra-caseificio.....	40
<i>3.3 Analisi della distribuzione dei granuli di cagliata dopo il taglio del coagulo e dopo la cottura.....</i>	<i>42</i>
Gli istogrammi delle distribuzioni di FCG e CCG.....	42
Le distribuzioni dei granuli dopo rottura e dopo cottura tramite la loro area cumulativa.....	45
<i>3.4 Relazione tra le dimensioni dei granuli ed il contenuto di solidi totali.....</i>	<i>48</i>
<i>3.5 Il rapporto di riduzione di dimensione (SRR) dei granuli dopo cottura ed il cambiamento nel contenuto di solidi totali.....</i>	<i>50</i>
4 Conclusioni.....	53
Parte B.....	57
1 Background.....	59
<i>1.1 Il trasporto di calore.....</i>	<i>63</i>
Lo scambio di calore per conduzione in regime variabile – L'equazione di Fourier.....	66
Il trasporto di calore per convezione.....	70
Le soluzioni dell'equazione di Fourier.....	72
<i>1.2 L'analisi tramite le differenze finite.....</i>	<i>72</i>
Metodo esplicito.....	73
Metodo implicito.....	74
<i>1.3 L'analisi tramite gli elementi finiti.....</i>	<i>75</i>
<i>1.4 Le proprietà termiche dei prodotti alimentari.....</i>	<i>79</i>
La conducibilità termica.....	79
Il calore specifico.....	81
La densità.....	83
La diffusività termica.....	83
2 Materiali e metodi.....	85
<i>2.1 La preparazione dei campioni e l'acquisizione dei dati di temperatura.....</i>	<i>85</i>
I campioni di cagliata.....	85
I campioni di formaggio.....	86
<i>2.2 L'acquisizione dei dati durante il raffreddamento per convezione naturale.....</i>	<i>87</i>
<i>2.3 Determinazione delle proprietà termo-fisiche dei campioni di formaggio e cagliata.....</i>	<i>89</i>
Determinazione delle proprietà termo-fisiche dei campioni di formaggio e cagliata.....	89
Le proprietà termo-fisiche degli stampi e dell'aria circostante.....	89
<i>2.4 Le analisi chimiche.....</i>	<i>89</i>

2.5 <i>Il modello matematico</i>	90
L'approccio di risoluzione.....	90
Le assunzioni adottate per la costruzione del modello.....	90
Il trasferimento transitorio di calore durante il raffreddamento per convezione naturale.....	91
Valutazione dei coefficienti di trasferimento di calore h	92
2.6 <i>L'analisi tramite gli elementi finiti</i>	93
2.7 <i>Le analisi statistiche</i>	93
3 Risultati e discussione	95
3.1 <i>Le proprietà termo-fisiche dei domini</i>	95
Le proprietà termiche dei campioni.....	95
3.2 <i>La lunghezza caratteristica e la convezione naturale</i>	96
3.3 <i>L'adattamento dell'equazione di Nusselt ed il calcolo del coefficiente di scambio termico h</i>	100
Il numero di Biot e la verifica della soluzione numerica.....	102
3.4 <i>La validazione del modello</i>	104
I campioni di formaggio.....	104
I campioni di cagliata.....	112
La valutazione del RMSE.....	113
3.5 <i>La scelta del materiale dello stampo: predizioni sugli andamenti dei raffreddamenti convettivi</i>	115
4 Conclusioni	119
5 Bibliografia	121

INDICE DELLE FIGURE

PARTE A

<i>Figura 1.1:</i> Effetto della durata e della velocità di taglio sulla % cumulativa di particelle con dimensione < di 7,5 mm (% CPS). Illustrazione tratta da Johnston et al. (1998).	13
<i>Figura 1.2:</i> Passaggi del processo di immagine: selezione dell'immagine (a), ingrandimenti (b) e maschera generata dall'ingrandimento (c). Tratto da Mateo et al. (2010b).	16
<i>Figura 1.3:</i> Immagine della miscela cagliata-siero da fotocamera a 5 min (a), 15 min (b), 35 min (c), 85 min (d) dopo il taglio. Tratto da Everard et al. (2007).	20
<i>Figura 1.4:</i> Parametri (volume del siero espulso a sinistra e area media dei granuli di cagliata a destra) in relazione al tempo attenuati da 250 ml di latte coagulato a 30 °C per differenti sezioni di taglio (12x12 mm, quadrato; 15x15 mm, circolo vuoto; 17x17 mm, circolo pieno). Tratto da Renault et al. (1997).	21
<i>Figura 1.5:</i> Curva granulometrica.	22
<i>Figura 1.6:</i> Effetto di "falling through" causato dalla gravità di una particella lunga attraverso l'apertura delle maglie del setaccio. Tratto da Igathinathane et al. (2009).	22
<i>Figura 2.1:</i> Granuli di cagliata dopo la rottura (sinistra) e dopo la cottura (destra).	27
<i>Figura 2.2:</i> Distribuzione normale in cui vengono idealmente indicati sull'ascissa i tre valori al di sotto dei quali si trovano il 10 % (D10), il 50 % (D50) ed il 90 % (D90) delle particelle.	28
<i>Figura 3.1:</i> Area proiettata dai granuli di cagliata dopo rottura (FCG) e dopo cottura (CCG). Analisi delle distribuzioni (%) del numero dei granuli. Gli oggetti sono stati raggruppati in 49 classi basati su una differenza di area di 0,5 mm ² da 0 a 24 mm ² , ad eccezione dell'ultima classe che contiene granuli con area maggiore di 24 mm ²	43
<i>Figura 3.2:</i> Area proiettata dai granuli di cagliata dopo rottura (FCG) e dopo cottura (CCG). Analisi delle distribuzioni (%) del numero dei granuli. Ingrandimento di classi di area maggiore o uguale a 12 mm ² , raggruppati in classi di area di 0,5 mm ² da 12 a 24 mm ² , ad eccezione dell'ultima classe che contiene granuli con area maggiore di 24 mm ²	43
<i>Figura 3.3:</i> Area proiettata dai granuli di cagliata dopo rottura (FCG) e dopo cottura (CCG). Analisi delle distribuzioni (%) dell'area occupata dai granuli. Gli oggetti sono stati raggruppati in 49 classi basati su una differenza di area di 0,5 mm ² da 0 a 24 mm ² , ad eccezione dell'ultima classe che contiene granuli con area maggiore di 24 mm ²	44
<i>Figura 3.4:</i> Area proiettata dai granuli di cagliata dopo rottura (FCG) e dopo cottura (CCG). Analisi delle distribuzioni cumulative di numero ed area dei granuli. Gli oggetti sono stati raggruppati in 49 classi basati su una differenza di area di 0,5 mm ² da 0 a 24 mm ² , ad eccezione dell'ultima classe che contiene granuli con area maggiore	

di 24 mm ²	45
<i>Figura 3.5:</i> Distribuzione delle dimensioni dei granuli di cagliata di formaggio Gouda. Tratto da Akkerman et al. (1996).....	47
<i>Figura 3.6:</i> Rapporto tra SRR delle aree medie (area granulo rotto/area granulo cotto) ed il rapporto tra i solidi totali (TS _{CCG} /TS _{FCG}) dei granuli cotti e rotti del caseificio C..	51
PARTE B	
<i>Figura 1.1:</i> Evoluzione delle temperature in una cagliata di Grana nelle zone centrali (simboli pieni) ed in quelle più esterne (simboli vuoti). Tratto da Giraffa et al. (1998)..	59
<i>Figura 1.2:</i> Condizioni al contorno (a = I tipo; b = II tipo; c = III tipo) coinvolte nel trasporto di calore alla superficie (x = 0). Immagine adattata da Incropera & De Witt, 2002.....	69
<i>Figura 1.3:</i> Strato limite dinamico e strato limite termico in una superficie piana caratterizzata da temperatura $T_s \neq T_\infty$ del fluido sovrastante che si muove con velocità u_∞	71
<i>Figura 1.4:</i> Nodo interno di un dominio bi-dimensionale discretizzato. Immagine adattata da Incropera & De Witt, 2002.....	73
<i>Figura 1.5:</i> Nodo sulla superficie di un dominio bi-dimensionale discretizzato con convezione. (Immagine adattata da Incropera & De Witt, 2002.).....	74
<i>Figura 1.6:</i> Nodo sul nodo esterno di un dominio bi-dimensionale discretizzato con convezione. (Immagine adattata da Incropera & De Witt, 2002.).....	74
<i>Figura 1.7:</i> Forme tipiche di elementi 2-D e 3-D per l'analisi FEM (Rinaldi, 2005).....	78
<i>Figura 1.8:</i> Struttura modulare del software Comsol Multiphysics (www.it.comsol.com).....	78
<i>Figura 1.9:</i> Conducibilità termica (W/m K) di quattro formaggi al variare della temperatura (°C). Illustrazione tratta da Tavman & Tavman (1999).....	80
<i>Figura 2.1:</i> Posizione delle termocoppie tipo K nei campioni di Montasio DOP (A). Viene raffigurato solo mezzo cilindro tagliato lungo la bisettrice verticale.....	87
<i>Figura 2.2:</i> Posizione delle termocoppie tipo K nei campioni di Edam (da B a D). Viene raffigurato solo mezzo cilindro tagliato lungo la bisettrice verticale.....	88
<i>Figura 2.3:</i> Posizione delle termocoppie tipo K nei campioni di Edam (da E a G). Viene raffigurato solo mezzo cilindro tagliato lungo la bisettrice verticale.....	88
<i>Figura 2.4:</i> Posizione delle termocoppie tipo K nei campioni di cagliata fresca (H). Viene raffigurato solo mezzo cilindro tagliato lungo la bisettrice verticale.....	88
<i>Figura 2.5:</i> Struttura dell'approccio risolutivo utilizzato.....	90
<i>Figura 2.6:</i> Rappresentazione (a) e discretizzazione (b) di tre domini (aria, stampo, campione) in 3-D ottenute tramite Comsol Multiphysics® 3.5a. Le coordinate cartesiane sono espresse in m.....	93
<i>Figura 3.1:</i> Finestra di impostazione dei parametri termici per due sotto-domini attivi del	

modulo General Heat Transfer – Transient Analysis di Comsol Multiphysics 3.5a...	95
<i>Figura 3.2:</i> Rette utilizzate per ricavare la densità ρ (kg/m^3), il coefficiente di espansione β ($1/\text{K}$) e la viscosità μ (N s/m^2) e la conducibilità termica (W/m K) dell'aria alla temperatura di T_{film} . Valori degli estremi tratti da Singh & Heldman (1984).....	99
<i>Figura 3.3:</i> Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Montasio A. La temperatura media iniziale T_0 è stata di $48\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di $20,1\text{ }^\circ\text{C}$. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.1: 1 = posizione M6, 2 = posizione M4, 3 = posizione M1, 4 = posizione M7.....	105
<i>Figura 3.4:</i> Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam B. La temperatura media iniziale T_0 è stata di $40\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di $22,4\text{ }^\circ\text{C}$. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.2: 1 = posizione EG4, 2 = posizione EG9, 3 = posizione EG6, 4 = posizione EG3.....	106
<i>Figura 3.5:</i> Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam C. La temperatura media iniziale T_0 è stata di $48\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di $22,1\text{ }^\circ\text{C}$. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.2: 1 = posizione EG4, 2 = posizione EG9, 3 = posizione EG6, 4 = posizione EG3.....	107
<i>Figura 3.6:</i> Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam D. La temperatura media iniziale T_0 è stata di $54\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di $22,7\text{ }^\circ\text{C}$. Posizioni delle sonde riferite ai punti di Figura 2.2: 1 = posizione EG4, 2 = posizione EG9, 3 = posizione EG6, 4 = posizione EG3.....	108
<i>Figura 3.7:</i> Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam E. La temperatura media iniziale T_0 è stata di $40\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di $26,1\text{ }^\circ\text{C}$. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.3: 1 = posizione EP4, 2 = posizione EP9, 3 = posizione EP6, 4 = posizione EP3.....	109
<i>Figura 3.8:</i> Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam F. La temperatura media iniziale T_0 è stata di $48\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di $25,8\text{ }^\circ\text{C}$. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.3: 1 = posizione EP4, 2 = posizione EP9, 3 = posizione EP6, 4 = posizione EP3.....	110
<i>Figura 3.9:</i> Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam G. La temperatura media iniziale T_0 è stata di $54\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura media dell'aria (T_{inf} ,	

linea blu) è stata di 24,9 °C. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.3: 1 = posizione EP4, 2 = posizione EP9, 3 = posizione EP6, 4 = posizione EP3.....	111
<i>Figura 3.10:</i> Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di cagliata H. La temperatura media iniziale T_0 è stata di 46 °C. La temperatura media dell'aria (non indicata) è stata di 22,4 °C. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.5: 1 = posizione C5, 2 = posizione C6, 3 = posizione C7, 4 = posizione C1.	112
<i>Figura 3.11:</i> Confronto, e relativi RMSE, tra temperature predette (linea rossa) e reali (linea nera) al centro dei campioni di Edam nelle diverse condizioni di temperature esterna (T_{inf} , linea blu). I campioni nella stessa colonna sono caratterizzati da dimensioni uguali e T_0 medie differenti; i campioni nella stessa riga sono caratterizzati da T_0 medie uguali e dimensioni differenti. I punti rappresentati hanno le seguenti posizioni: B = posizione EG4 di Figura 2.2 del campione B di Edam, C = posizione EG4 di Figura 2.2 del campione C di Edam, D = posizione EG4 di Figura 2.2 del campione D di Edam, E = posizione EP4 di Figura 2.3 del campione E di Edam, F = posizione EP4 di Figura 2.3 del campione F di Edam, G = posizione EP4 di Figura 2.3 del campione G di Edam.....	113
<i>Figura 3.12:</i> Raffreddamento al centro (1), a 0,5 cm dalla faccia inferiore (2) ed a 0,6 cm dallo scalzo (3) di un campione Edam tipo F in funzione della diversità di materiale dello stampo (polipropilene, polietilene alta densità, legno, acciaio inossidabile).....	117

INDICE DELLE TABELLE

PARTE A

<i>Tabella 1.1:</i> Classificazione dei formaggi secondo il Codex Alimentarius.....	8
<i>Tabella 3.1:</i> Composizione chimica media di latte e siero ottenuti dalla produzione di Parmigiano Reggiano e Grana Padano nei tre caseifici (n=93). Dati espressi in g/100g di latte. Se l'apice nella medesima riga è diverso allora le differenze sono statisticamente significative (P value < 0,05) secondo il test T-Student.....	29
<i>Tabella 3.2:</i> Principali parametri tecnologici utilizzati dai caseifici di Parmigiano Reggiano (A→ n=48) e Grana Padano (B→ n=25; C→ n=20). Nella colonna dei dati medi per ogni variabile di processo ad apice diverso corrisponde un risultato statisticamente differente (P value < 0,05) ottenuto tramite Anova univariata con test posthoc Tukey-b.....	31
<i>Tabella 3.3:</i> Statistiche descrittive delle dimensioni dei granuli di cagliata (FCG) campionati al termine della rottura. Dati totali per singoli caseifici. a n.d.=non disponibile.....	34
<i>Tabella 3.4:</i> Area (mm ²) dei granuli di cagliata (FCG) campionati al termine della rottura del caseificio A. Ad apice diverso corrisponde risultato differente (P value < 0,05)	

secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non differente (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.....	36
<i>Tabella 3.5:</i> Area (mm ²) dei granuli di cagliata (FCG) campionati al termine della rottura del caseificio B. Ad apice diverso corrisponde risultato differente (P value < 0,05) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non differente (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.....	37
<i>Tabella 3.6:</i> Area (mm ²) dei granuli di cagliata (FCG) campionati al termine della rottura del caseificio C. A lettere in apice diversa corrisponde risultato statisticamente differente (P value < 0,05) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non significativamente diversa (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.....	37
<i>Tabella 3.7:</i> Statistica descrittiva delle dimensioni dei granuli di cagliata (CCG) campionati al termine della cottura. a n.d.=non disponibile.....	39
<i>Tabella 3.8:</i> Area (mm ²) dei granuli di cagliata (CCG) campionati al termine della cottura del caseificio A. A lettere in apice diversa corrisponde risultato statisticamente differente (P value < 0,05) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non differente (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.....	41
<i>Tabella 3.9:</i> Area (mm ²) dei granuli di cagliata (CCG) campionati al termine della cottura del caseificio B. A lettere in apice diversa corrisponde risultato statisticamente differente (P value < 0,05) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non differente (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.....	41
<i>Tabella 3.10:</i> Area (mm ²) dei granuli di cagliata (CCG) campionati al termine della cottura del caseificio C. A lettere in apice diversa corrisponde risultato statisticamente differente (P value < 0,05) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non differente (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.....	42
<i>Tabella 3.11:</i> Distribuzione in funzione delle dimensioni (area proiettata - mm ²) dei granuli di cagliata di Parmigiano Reggiano e Grana Padano in funzione di differenti valori di DX. * DX descrive l'area degli oggetti al di sotto del cui valore, X % della distribuzione, presenta granuli con valori inferiori ed il restante complemento a 100 presenta valori superiori.....	46
<i>Tabella 3.12:</i> Cagliata trattenuta (%) dai setacci dopo cottura di cagliata e siero tramite vapore o tramite addizione di siero riscaldato con scambiatore a piastre. Tratto da Buescher & Metzger (2007).....	46
<i>Tabella 3.13:</i> Corrispondenza stimata tra apertura delle maglie dei setacci usati da Akkerman et al. (1996) ed area minima dei granuli di cagliata secondo gli assunti riportati nel testo.....	47

<i>Tabella 3.14:</i> Area media (mm ²), area mediana (mm ²) e solidi totali (TS) (g/100g) nei campioni di granuli estratti dopo rottura (FCG) e dopo cottura (CCG) nel caseificio C.	49
<i>Tabella 3.15:</i> Valutazione, sui parametri ottenuti tramite analisi d'immagine, dei rapporti di riduzione (SRR) dei granuli di cagliata in seguito a cottura.	50
<i>Tabella 3.16:</i> Rapporto di riduzione delle aree (SRR Area _{FCG} /Area _{CCG}) tra granuli rotti e granuli cotti e rapporto di riduzione tra i solidi totali dei granuli cotti ed i solidi totali di granuli rotti (TS _{CCG} /TS _{FCG}).	51
PARTE B	
<i>Tabella 1.1:</i> Conducibilità termica dei maggiori componenti in funzione della temperatura secondo Choi & Okos (1986). Range di applicazione: da -40 °C a 150 °C. La temperatura T è espressa in °C.	81
<i>Tabella 1.2:</i> Calore specifico dei maggiori componenti in funzione della temperatura secondo Choi & Okos (1986). aRange di applicazione: da 0 °C a 150 °C; bRange di applicazione: da -40 °C a 150 °C. La temperatura T è espressa in °C.	82
<i>Tabella 2.1:</i> Definizione delle condizioni sperimentali. T ₀ (°C) è la temperatura media ottenuta dalla misurazione di un massimo di 9 punti all'interno del formaggio/cagliata corrispondenti a diverse posizioni geometriche.	86
<i>Tabella 2.2:</i> Valori delle costanti a ed m per l'equazione generale di Nusselt (tratto da Perry et al., 1999).	92
<i>Tabella 3.1:</i> Composizione (g/100 g di campione) e proprietà fisiche (conducibilità termica, calore specifico calcolate a T = 20 °C) dei campioni di formaggio e cagliata (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata).	96
<i>Tabella 3.2:</i> Parametri dimensionali dei campioni (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata). L è la lunghezza caratteristica ottenuta come rapporto tra volume e area superficiale totale.	97
<i>Tabella 3.3:</i> Temperatura (°C) e velocità dell'aria (m/s) registrate nelle prove sperimentali di raffreddamento convettivo dei campioni (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata). A lettera uguale nella stessa colonna corrisponde valore statisticamente non differente (P value > 0,05) secondo il test posthoc LSD. n.d. = dato non disponibile.	98
<i>Tabella 3.4:</i> Numero di Grashof (Gr), numero di Reynolds (Re) e rapporto tra numero di Grashof ed il quadrato del numero di Reynolds (Gr/Re ²) per i rispettivi campioni (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata). n.d. = dato non disponibile.	100
<i>Tabella 3.5:</i> Lunghezza caratteristica L (m), costanti adimensionali dell'equazione generale di Nusselt (a, m) per le diverse superficie del campione (V.S. = vertical surface; H.F.S (F.U.) = horizontal flat surface facing upward; H.F.S (F.D.) = horizontal flat surface facing downward) e coefficiente di scambio termico h (W/m ² K) calcolato adattando l'equazione di Nusselt ad ogni prova sperimentale. (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata).	101
<i>Tabella 3.6:</i> Numeri di Biot (Bi) sulle tre superfici (V.S. = vertical surface; H.F.S (F.U.)	

= horizontal flat surface facing upward; H.F.S (F.D.) = horizontal flat surface facing downward) ottenuti dai coefficienti di scambio termico (h), dalle lunghezze caratteristiche (L) e dai coefficienti di conducibilità termica (k) valutati alla temperatura iniziale media del campione (T_0). (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata).....103

Tabella 3.7: Analisi descrittiva degli errori quadratici medi (RMSE) dei confronti tra temperature sperimentali e simulate. Campioni: A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata. A lettera in apice diverso corrisponde media statisticamente differente (P value < 0,05) secondo il test posthoc Tukey-b.....114

INTRODUZIONE

Il settore lattiero caseario ricopre il 12 % dell'intero fatturato dell'industria alimentare italiana stimato in circa 120 miliardi di euro e vale quasi il 10 % dell'export alimentare italiano (Forino, 2010). La produzione casearia utilizza quasi il 68 % della totalità del latte utilizzato in Italia per la trasformazione industriale (latte alimentare, yogurt, panna e formaggi). Grana Padano e Parmigiano Reggiano rappresentano a loro volta quasi il 28 % dell'intera produzione casearia, ma vista la loro bassa resa di produzione (circa 7 %) rispetto ad altri formaggi, utilizzano una quota molto più importante di latte che vale circa il 40 % (Assolatte, 2009).

Stimando un prezzo di mercato franco caseificio indicativamente di circa 6,6-10,2 €/kg (www.clal.it) il valore della produzione di Grana Padano e Parmigiano Reggiano assomma quindi a oltre 2 miliardi di euro.

Questo elevato valore economico è ottenuto da aziende che producono formaggio nel rispetto delle regole della DOP, secondo i rispettivi disciplinari di produzione al fine di garantire gli standard di prodotto (www.politicheagricole.gov.it).

Tali regole, volte a gestire la concorrenza tra produttori e garantire il consumatore secondo i dettami previsti dal regolamento CE 510/2006, rappresentano per molti aspetti un forte vincolo all'innovazione di processo e, quindi, alla messa in campo di strategie che consentano di ottimizzare i costi di produzione.

Considerando la limitata disponibilità di latte in Italia, causa il meccanismo delle "quote latte", i costi produttivi e la difficoltà ad introdurre innovazione, l'industria casearia dei formaggi Parmigiano Reggiano e Grana Padano si trova a dover sostenere una sfida importante che la porta a competere nel mercato globale, rivolgendosi preferenzialmente a quel segmento di consumatori che possono (scegliono di) spendere cifre importanti per l'acquisto di beni alimentari. La produzione di questi formaggi, tuttavia, non è una classica produzione di nicchia, ma richiama un grande bacino di consumatori, che per la gran parte è comunque in Italia.

Il confronto tra i prezzi del 2010 di Grana Padano di 9 mesi e Parmigiano Reggiano di 12 mesi (i prodotti con il livello minimo di stagionatura) posti rispettivamente a 6,6 e 9,1 €/kg, con quelli di formaggi considerati ormai "commodities" del mercato alimentare, quali l'Edamer (3,5 €/kg), dimostra le difficoltà che tali prodotti devono superare per operare nel mercato e, quindi, evidenzia la necessità di acquisire strumenti di conoscenza che possano tradursi in strumenti operativi utili per ridurre i costi di produzione, senza pagare un prezzo eccessivo in termini di qualità.

Fra i molti aspetti che girano attorno al binomio costi produttivi-qualità, due possono assumere un ruolo importante, non solo per i formaggi citati, ma per tutto il comparto caseario:

1) lo studio delle dimensioni dei granuli di cagliata come condizione per ottimizzare le operazioni di taglio del coagulo. Nel settore dei formaggi a pasta cotta le regole della DOP vincolano i produttori all'uso della tradizionale caldaia in rame tronco conica e finora il massimo possibile dell'innovazione è stato l'introduzione della spinatura meccanica a completamento della spinatura iniziata manualmente. L'uso della

sola spinatura meccanica è stato giudicato nella pratica non soddisfacente causa eccessive perdite di grasso nel siero (Zapparoli et al., 2007) e quindi diminuzioni di resa casearia, ma l'approccio al problema è stato finora di natura sostanzialmente empirica, mancando un parametro diretto per la misurazione della qualità della rottura del coagulo, ovvero la misura delle caratteristiche degli oggetti, i granuli di cagliata, risultanti dall'operazione unitaria di riduzione delle dimensioni.

Tale misura può essere conseguita con diverse metodiche, fra cui una di semplice esecuzione ed in grado di offrire dati oggettivi è *l'image analysis* bidimensionale, tecnica impiegata in molti settori dell'agro-alimentare, ma trascurata nel settore caseario o usata con altre finalità.

2) la previsione delle cinetiche di raffreddamento della cagliata in fascera in funzione di dimensioni, forma e condizioni esterne. Fra i parametri di qualità misurabile riconosciuti dai disciplinari di produzione uno dei più importanti è il quadro degli amminoacidi liberi ed alcuni loro rapporti. È noto che gli amminoacidi liberi sono la risultante dell'attività aminopeptidasi e carbossipeptidasi dei microrganismi presenti nella matrice e che la flora numericamente predominante nei formaggi Grana Padano e Parmigiano Reggiano (e quindi quella che potenzialmente contribuirà in misura maggiore in termini di quantità di attività enzimatica rilasciata nella matrice) è rappresentata dai batteri lattici termofili che provengono dal sieroinnesto naturale. È altrettanto noto che la popolazione microbica apportata dal sieroinnesto raggiunge il suo massimo di crescita nelle prime ore dalla caseificazione e che quindi va rapidamente a decrescere causa lisi ed autolisi (Mucchetti & Neviani, 2006). Le cinetiche di crescita dei batteri lattici (e quindi il valore del loro numero massimo e con essi quello della quantità di enzimi) dipendono dalla durata del tempo in cui permangono in prossimità o meno alle condizioni ottimali di temperatura di crescita che a loro volta dipenderanno dalla velocità di raffreddamento spontaneo della forma.

Una soluzione tentata più volte già in un lontano passato è stata quella di condizionare la velocità di raffreddamento della forma ponendola in ambienti a temperatura controllata ed utilizzando sieroinnesti coltivati a temperatura costante: in tal modo si poteva semplificare il numero di interazioni tra variabili (biodiversità microbica – gradiente di temperatura nella matrice), ma si riduceva anche, in misura non sempre accettabile, la complessità delle caratteristiche sensoriali del formaggio riconosciuto come tipico.

Uno strumento che si ritiene possa diventare molto utile per completare e dare applicabilità agli studi di caratterizzazione della flora microbica dei sieroinnesti è, quindi, quello di poter prevedere con buon grado di attendibilità il gradiente di temperatura all'interno della cagliata nelle prime 24-48 ore, in modo tale da poter in caso governare al meglio tale processo e favorire la crescita delle microflore desiderate.

Lo studio della velocità di raffreddamento delle forme di formaggio assume inoltre anche altri significati legati alla sicurezza alimentare o a modificazioni strutturali associate, ad esempio, alla cristallizzazione dei grassi.

L'approccio empirico della misura dell'evoluzione di temperatura all'interno di formaggi (Giraffa et al., 1998) ha offerto e offre sicuramente risultati importanti in termini di comprensione e spiegazione a posteriori del verificarsi di certi fenomeni, ma

richiede una continua ripetizione delle misure quando una qualsiasi delle variabili che influenza lo scambio termico viene a cambiare. Tali limiti di fatto rendono tali conoscenze uno strumento utile, ma non operativo per cercare di gestire al meglio la qualità. Per eliminare questo grande inconveniente diventa fondamentale scegliere un approccio preventivo che, attraverso l'uso di modelli matematici, simuli gli effetti dello scambio termico in funzione delle variabili di interesse.

La disponibilità di un modello validato consentirà, quindi, con tutti i limiti dati dalle particolari condizioni rappresentate dalle forme di Grana Padano e Parmigiano Reggiano (grandi dimensioni, bassa conducibilità termica, etc) di gestire meglio le condizioni ambientali dei locali di stufatura ove si compie, nelle prime 24 ore, la fermentazione lattica.

La possibilità di misurare le dimensioni dei granuli di cagliata e di predire l'evoluzione della temperatura della cagliata in funzione delle coordinate spaziali e nel tempo potrà offrire strumenti validi per favorire un'innovazione di processo rispettosa delle caratteristiche del prodotto e, quindi, contribuire a quella operazione di riduzione dei costi produttivi necessaria per assicurare una migliore competitività dei prodotti alimentari nazionali.

PARTE A

Effetto della rottura del coagulo e della cottura della cagliata sulla dimensione dei granuli¹

¹ Iezzi R. et al. (2010). Parmigiano Reggiano and Grana Padano Cheese Curd Grain Size Measurement by Bi-Dimensional Image Analysis. To be submitted.

1 BACKGROUND

La produzione del formaggio è un mezzo per determinare la concentrazione selettiva di alcuni componenti del latte (caseina e grasso) grazie alla separazione di una fase sierosa contenente i componenti solubili del latte (lattosio, sieroproteine e parte dei sali minerali). Le modalità di separazione del siero sono, quindi, fondamentali per comprendere la ripartizione dei componenti del latte tra le due fasi (cagliata e siero) e, di conseguenza, le caratteristiche future del formaggio.

Nella produzione del formaggio, la contrazione del coagulo che porta alla separazione del siero o sineresi è un fenomeno che avviene spontaneamente e che si accelera dopo la rottura in granuli del coagulo, grazie alla maggiore superficie di permeazione disponibile. La contrazione del coagulo è quindi la causa del rilascio del siero, che determina il conseguente aumento del contenuto di sostanza secca della cagliata. La sineresi è un passaggio chiave nella produzione del formaggio che influenza fortemente la resa casearia e la qualità del formaggio, dato che il grado di umidità residua della cagliata influenzerà le caratteristiche sensoriali e reologiche del futuro formaggio.

Poiché la produzione del formaggio è un processo complesso influenzato da una moltitudine di fattori, ogni intervento nella procedura, come ad esempio la modificazione della composizione del latte ai fini della standardizzazione, la fermentazione lattica e le applicazioni di tecnologie, non influenzerà solo lo spurgo quantitativo del siero, ma, con esso, anche la consistenza del coagulo al momento del taglio e dopo di esso.

La consistenza del coagulo al momento del taglio, data dal numero di legami tra le micelle di caseina, a sua volta influenza fortemente le caratteristiche del prodotto e l'efficienza del processo di produzione: le modalità di taglio devono essere specifiche per la specifica consistenza del coagulo e questa a sua volta è caratteristica per tipologia di formaggio. Il taglio di un coagulo caratterizzato da una consistenza insufficiente porta a granuli poco stabili e provoca perdite maggiori di grasso, ma è pratica comune e tradizionale della produzione dei formaggi italiani a pasta cotta; una struttura del coagulo molto organizzata al momento del taglio, conseguenza di un prolungato periodo di sosta in coagulazione prima del taglio, è tipica per la produzione dei formaggi a pasta molle, ma non è idonea per la produzione di formaggi a ridotto tenore di umidità in quanto l'ottenimento di granuli di piccole dimensioni necessarie per una sineresi veloce richiederebbe eccessiva energia meccanica con conseguenti importanti perdite nel siero non solo di grasso, ma anche dei cosiddetti “fini” di caseina, ovvero micro-granuli di cagliata (Mucchetti & Neviani, 2006).

1.1 Il formaggio

Secondo quanto stabilito dal *Codex Alimentarius* (General Standard for cheese. Codex Standard 283-1978) il formaggio è un prodotto, stagionato o fresco, morbido, semi-duro, duro o extra-duro, in cui il rapporto sieroproteine/caseina non eccede quello del latte; tale prodotto è ottenuto: 1) per coagulazione, anche parziale, delle proteine di

latte intero, latte parzialmente scremato o scremato, crema attraverso l'azione di caglio o altri agenti coagulanti, e per allontanamento di parte del siero, in modo tale che il contenuto di proteine sia maggiore di quello della materia prima con cui il formaggio è stato fatto; 2) tramite processi che coinvolgono la coagulazione delle proteine del latte e/o prodotti ottenuti dal latte che danno un risultato finale con caratteristiche fisiche, chimiche ed organolettiche simili ai prodotti ottenuti secondo il punto 1). Con il termine “formaggio”, quindi, si identifica un gruppo di prodotti a base di latte, nella maggior parte fermentati, caratterizzati da un ampissimo range di sapori e forme, il cui obiettivo è, prima di tutto, quello di preservare alcuni costituenti del latte.

La produzione di formaggio è fortemente diversificata e determinata dalle caratteristiche della materia prima e dalle condizioni di processo. Il Wisconsin Center of Dairy Research ha classificato in un database circa 1400 varietà di formaggi (www.cdr.wisc.edu). Nella sola Italia fra formaggi tutelati dalla Denominazione di Origine Protetta (DOP) o dall'inserimento nell'elenco dei prodotti agroalimentari tradizionali annualmente aggiornato dal Ministero delle Politiche Agricole (www.politicheagricole.gov.it) il numero dei formaggi supera abbondantemente la soglia di 400.

Il numero dipende ovviamente dai sistemi di classificazione usati. Fra questi è utile ricordare i criteri utilizzati dal *Codex Alimentarius* (General Standard for cheese. Codex Standard 283-1978). Secondo il *Codex Alimentarius* i criteri di classificazione dei formaggi sono principalmente tre (Tabella 1.1): la consistenza (% *Moisture Fat Free Basis*, MFFB, ovvero il rapporto tra il contenuto di umidità ed il residuo secco magro), il tipo di maturazione ed il contenuto di grasso espresso sulla sostanza secca (% *Fat Dry Basis*, FDB).

According to firmness		According to principal ripening	Declaration of Milk Fat Content	
MFFB	Term 1	Term 2	FDB	Term
<51%	Extra hard	Ripened	>60	High fat
49-56	Hard	Mould ripened	45-60	Full fat
54-69	Firm/semihard	Unripened/Fresh	25-45	Medium fat
>67	Soft	In brine	10-25	Partially Skimmed
			<10	Skim

Tabella 1.1: Classificazione dei formaggi secondo il *Codex Alimentarius*.

La classificazione è naturalmente indirizzata al formaggio pronto per il consumo, ma i formaggi sono sistemi dinamici dal punto di vista biologico e biochimico e quindi intrinsecamente tendenzialmente instabili. L'instabilità delle caratteristiche dei formaggi (e quindi la durata della *shelf-life*) è in stretta relazione con il loro contenuto d'acqua che, come detto, dipende in gran parte, direttamente o indirettamente, dalla gestione dello spurgo del siero. La realizzazione del formaggio, sia durante la produzione che durante la stagionatura, rappresenta dunque una serie di processi biochimici e tecnologici consecutivi e concomitanti che, se correttamente bilanciati, portano ad

ottenere un prodotto caratterizzato dall'aroma, dal sapore e dalla *texture* desiderati. Studi relativi ai vari *steps* del processo di produzione sono dunque necessari al fine di controllare ed ottimizzare le procedure.

Lo studio si concentra particolarmente sulla valutazione delle dimensioni dei granuli di cagliata e sulla loro variazione in seguito alla rottura e cottura del coagulo nei due maggiori formaggi della produzione italiana, ossia Parmigiano Reggiano e Grana Padano, formaggi a pasta extra-dura, semigrassi ed a lunga stagionatura, secondo la classificazione del *Codex Alimentarius* (Tabella 1.1). Tale misura potrà a sua volta essere collegata alla comprensione dei fenomeni che intercorrono nella separazione del siero che è parte fondamentale del processo di produzione di questi formaggi. L'insieme di queste conoscenze potrà diventare uno strumento affinché questi formaggi possano avere in modo maggiormente riproducibile e controllato le qualità richieste, definite dalle regole comunitarie della Denominazione di Origine Protetta (DOP).

1.2 La formazione del coagulo

La coagulazione del latte, operazione di passaggio del latte dallo stato di liquido a quello di gel, può avvenire per azione degli enzimi coagulanti del caglio (coagulazione presamica) o per destabilizzazione della caseina a seguito della sua demineralizzazione dovuta ad acidificazione per addizione di acidi o per fermentazione lattica del lattosio (coagulazione acida). Aggiungendo caglio (animale o vegetale) o altri enzimi coagulanti al latte la frazione caseinica, che costituisce circa il 75-78 % delle proteine totali del latte (Walstra & Jenness, 1984) forma il gel in grado di intrappolare il grasso. Le caseine sono una famiglia di fosfoproteine organizzate in micelle dal diametro di 20-300 nm che si trovano in sospensione colloidale nel latte. Tali micelle sono a loro volta costituite da submicelle, aventi diametro medio è di circa 15-20 nm, formate da quattro tipi principali di caseine (α_{S1} -, α_{S2} -, β - e k-caseina). Le submicelle sono legate tra loro da legami covalenti e dai legami dei gruppi fosforici di serina con il calcio, che a sua volta interagisce con altro fosforo e calcio colloidale. La loro organizzazione è tale da esporre la frazione k, unica glicolisata e quindi idrofila (grazie ai glucidi ed alla ricchezza in amminoacidi basici), all'esterno della micella così da mantenere la caseina in sospensione colloidale (“colloide protettore”). La carica elettrica netta negativa delle micelle determinata dall'idratazione mantiene stabile la dispersione colloidale; l'aggiunta di caglio, causando l'idrolisi di k-CN e la solubilizzazione nel siero del peptide glicosilato, comporta necessariamente un cambiamento del potenziale Z e, di conseguenza, della stabilità della sospensione. Il ruolo primario della chimosina e del caglio in generale è infatti quello di idrolizzare la k-caseina (Horne & Banks, 2004). La coagulazione del latte per aggiunta di caglio è dunque il risultato principalmente di due fasi: la fase enzimatica o primaria e la fase aggregativa o secondaria. La fase primaria è caratterizzata dall'idrolisi del legame Phe105-Met106 della k-caseina (k-CN), in seguito alla quale il peptide 1-105 k-CN (para-k-caseina) resterà nel coagulo, mentre il peptide 106-169 k-CN (caseinomacropptide, CMP), si solubilizzerà nel siero. La fase secondaria, invece, riguarda l'avvicinamento e l'aggregazione delle micelle, come conseguenza sia della modificazione della carica elettrica delle micelle stesse (il potenziale Z passa da -20mV a -7 mV) – conseguenza della diminuzione dell'idratazione della k-caseina in seguito all'idrolisi del CMP – sia della formazione di

legami salini tra Ca ionico e P legato alla serina, interazioni idrofobiche, forze di Van der Waals (Rampilli, 1993). L'aumento del numero di legami tra le micelle ne determina l'avvicinamento e la progressiva sineresi del coagulo espelle il siero ed avvicina ulteriormente le micelle, cambiando via via la regione di contatto delle particelle fino alla completa non distinzione delle stesse. Può essere utile ricordare che la fase primaria non è completata quando la secondaria ha inizio; se infatti è vero che se per l'inizio dell'aggregazione delle micelle caseiniche almeno il 75 % del CMP debba essere idrolizzato, è altrettanto vero che durante la fase aggregativa continua l'azione di idrolisi non solo della k-caseina, ma anche delle altre frazioni azotate.

1.3 La contrazione del coagulo e la separazione del siero

La separazione del siero dal coagulo è la risultante dell'interazione di fenomeni complessi legati alle caratteristiche del latte ed alle modalità con cui è gestito l'intero processo di caseificazione. Gli effetti dovuti al processo sono a loro volta riconducibili alle pratiche di gestione della coagulazione e alle operazioni di taglio del coagulo e quindi, quando praticata, di cottura dei granuli di cagliata derivanti dal taglio del coagulo.

La contrazione del coagulo è un fenomeno che porta all'espulsione di siero. Nella produzione di formaggio, a coagulo presamico, la sineresi è un passaggio fondamentale funzione sia delle proprietà del latte (che influenzano a loro volta le caratteristiche del coagulo) che delle condizioni applicate per la coagulazione (pH, temperatura, forza ionica, dose di caglio, etc). Tale fenomeno dunque riguarda diversi aspetti, come riportato da Dejmek & Walstra, 2004.

La maggiore o minore separazione del siero dal gel formatosi durante la coagulazione dipende da molti elementi, sia endogeni che esogeni. La sineresi endogena vede la sua "forza motrice" nella riorganizzazione attraverso moti Browniani e deformazione dei filamenti delle particelle di paracaseina (Walstra et al., 1985). Tale riorganizzazione avviene perché le particelle di paracaseina non ancora aggregate tendono ad attaccarsi alla matrice gel, divenendo dei punti di attacco a loro volta per filamenti pendenti o in movimento. Ciò porta ad avere una matrice più compatta caratterizzata da una minor energia libera totale (Dejmek & Walstra, 2004).

A seconda della tipologia di coagulo ottenuto la separazione del siero è influenzata in misura e tempi diversi dalle sue caratteristiche di contrattilità e permeabilità (Mucchetti & Neviani, 2006):

- il coagulo acido non ha capacità spontanea di contrazione e la scarsa separazione di siero (70-85 % di umidità residua) è regolata dalle proprietà di permeabilità di una struttura molto demineralizzata;
- il coagulo presamico è dotato di capacità di contrazione, in quanto dotato di una struttura fortemente mineralizzata grazie alla quale aumentano progressivamente i legami tra le micelle di caseina nella fase aggregativa della coagulazione e la liberazione del siero;
- il coagulo presamico-lattico o lattico-presamico è caratterizzato dall'equilibrio tra i meccanismi di contrazione e permeabilità. Di quest'ultima categoria fanno

parte la gran parte dei formaggi ed anche quelli oggetto dello studio.

Diversi sono gli studi (Picque et al., 2004; Piyasena & Chambers, 2003; Daviau et al., 2000a; Daviau et al., 2000b; Daviau et al., 2000c; Daviau et al., 2000d; Kandarakis et al., 2001; Grundelius et al., 2000; Yun et al., 1995; Kaytanly et al., 1994; Patel et al., 1972) relativi alle molte variabili che contribuiscono alla formazione del coagulo prima ed alla successiva sineresi (la composizione del latte, gli equilibri minerali, la concentrazione delle caseine, il tipo di innesto utilizzato, il pH, la temperatura, le caratteristiche di contrattilità e/o permeabilità del coagulo, la consistenza del coagulo al momento del taglio, le dimensioni dei granuli rotti di cagliata, l'agitazione e la cottura dei granuli).

Grana Padano e Parmigiano Reggiano, sono formaggi extra-duri con un'umidità inferiore al 35 %. Il loro coagulo è definito di tipo lattico-presamico, perché l'addizione di siero-innesto al latte ne abbassa il pH a valori intorno a 6,40. La separazione del siero avviene spontaneamente sia per contrazione del coagulo che per permeabilità, ma tale separazione è a sua volta influenzata dalle modalità di taglio del coagulo e della successiva cottura. Inizialmente infatti buona parte del siero viene separata per contrattilità dei singoli granuli di cagliata che si trovano dispersi nella massa del siero: la fase aggregativa della coagulazione esercita una pressione che determina la contrazione del granulo e costringe la lassa matrice proteica del coagulo, che prima del taglio inglobava la totalità del siero, a riorganizzarsi continuamente. Come già detto, l'incremento progressivo del numero di legami tra le micelle di caseina, durante il procedere della fase secondaria della coagulazione, aumenta la contrazione del coagulo; di conseguenza la pressione esercitata tende a liberare il siero contenuto. L'espulsione del liquido, a sua volta, avvicina ulteriormente le micelle diminuendo la porosità dei granuli stessi. La separazione del siero, che tenderebbe a cessare in seguito all'esaurirsi dell'effetto di sineresi spontanea prosegue anche se con velocità inferiore grazie alla permeabilità della cagliata favorita dal progredire dell'acidificazione.

È comunque noto che la pressione esercitata dalla sineresi endogena (o micro-sineresi secondo la definizione di Tijskens & De Baerdemaeker, 2004) in un coagulo presamico è di circa 1 Pa (Walstra et al., 1985) ed è molto inferiore rispetto a quella esercitata dai successivi trattamenti meccanici e/o fisico-chimici indotti dalla pratica casearia. Il taglio, l'agitazione e la cottura della cagliata favoriscono ulteriormente e prevalentemente l'espulsione del siero.

La separazione del siero in seguito alle azioni meccaniche nella caseificazione: la rottura e l'agitazione

Dopo che il gel ha assunto la consistenza desiderata durante la sosta in coagulazione, si procede al taglio del coagulo al fine di favorire l'allontanamento del siero aumentando la superficie di permeazione e riducendo il percorso che il siero stesso deve compiere per separarsi dal coagulo. Nei Grana le azioni esogene che maggiormente influenzano la separazione del siero e, di conseguenza, le caratteristiche di umidità e mineralizzazione del prodotto finito, sono la rottura fine della cagliata, la sua cottura e la giacenza sotto siero alla temperatura di cottura. Uno studio sulla cinetica di separazione del siero di un formaggio Grana e di uno a pasta molle tipo Caciotta ha dimostrato che oltre il 90 % del siero si separa dalla cagliata già prima che

venga messa in fascera, mentre la successiva fase di spurgo durante l'acidificazione della cagliata posta in fascera contribuisce solo in piccola parte a determinare la quantità di siero residuo (Mucchetti & Neviani, 2006). Grundelius et al., 2000, studiando l'influenza di parametri come pH, concentrazione di caglio e dimensione dei granuli di cagliata, hanno evidenziato come quest'ultima risulti essere il fattore che maggiormente influenza il restringimento dei granuli soprattutto nei primi momenti della sineresi: granuli di cagliata più piccoli corrispondono a una separazione del siero più intensa. La medesima conclusione è stata dimostrata anche da Thomann et al., 2006: gli Autori, nello studio dei parametri cinetici della sineresi relativa a due granuli di lato 4 e 11mm ottenuti da latte di capra, hanno verificato che la sineresi è proporzionale all'area del granulo, ossia minori sono le dimensioni del granulo di cagliata maggiore è il rapporto superficie volume; quindi grazie alle operazioni di taglio aumenta la permeabilità. Infatti secondo la legge di Darcy¹ la velocità di migrazione alla superficie di un liquido attraverso un materiale poroso non dipende solamente dalla permeabilità del sistema, ma anche dalla distanza che il liquido si trova a dover percorrere. Tagliando quindi la cagliata in piccoli granuli si riduce il percorso di fuoriuscita del siero, accelerando in questo modo la sineresi.

La rottura del coagulo è la principale azione che determina la qualità (contenuto in grasso e in parti fini di cagliata) e la quantità di siero separabile, nonché la cinetica della sua separazione. La rottura consiste nel cercare di dividere il coagulo in pezzi di cagliata della dimensione voluta al fine di aumentare in modo controllato la superficie utile alla separazione del siero e minimizzando le perdite nel siero dei costituenti del latte che dovrebbero concentrarsi nella cagliata (grasso e caseine). In genere per i formaggi a pasta molle e quindi ricchi di umidità la rottura originerà grani di cagliata con dimensioni medio-grandi, mentre per quelli a pasta extra-dura sarà molto fine (Mucchetti & Neviani, 2006). Quale sia il contenuto di umidità previsto per la cagliata ed il futuro formaggio, una rottura eseguita in modo corretto dovrebbe generare granuli di cagliata con dimensioni il meno variabili possibile: in tal modo la separazione del siero per sineresi/permeabilità sarà comparabile per tutti i granuli e la cagliata risultante avrà caratteristiche di omogeneità. È evidente che se dal medesimo coagulo si originano granuli con dimensioni eccessivamente variabili, la velocità di separazione del siero da ciascun granulo sarà diversa. Tale diversità potrebbe far risultare disomogenea la distribuzione dell'umidità nella cagliata spurgata ed anche le caratteristiche successive del formaggio, fra cui la consistenza, potrebbero risultare irregolari. Poiché la maggior parte del siero viene comunque espulso in caldaia, prima quindi che i granuli tendano a fondersi tra di loro per originare la cagliata, la tecnica di taglio diventa fondamentale per determinare la distribuzione delle dimensioni dei granuli e con essa quella dell'umidità della cagliata spurgata. L'umidità finale del formaggio, e la sua distribuzione, dipenderà poi da altri fenomeni (salatura, durata e condizioni di

1 La legge di Darcy (Henry Darcy, "Les fontaines publiques de la ville de Dijon: exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau", Parigi, 1856) descrive il moto di un fluido in un mezzo poroso. Secondo tale legge la portata di un fluido attraverso un

mezzo poroso completamente saturo è definita dalla seguente equazione: $Q_x = -\frac{k}{\eta} \frac{\partial P}{\partial x}$. Q_x è la

portata del fluido secondo la direzione x, k è la permeabilità del mezzo poroso, η è il coefficiente di viscosità del fluido e $\partial P/\partial x$ è il gradiente di pressione del liquido (siero). La pressione del siero nella cagliata ha diverse origini (Lodaite et. al., 2000): la contrazione della matrice proteica in una cagliata presamica, la gravità, stress meccanici esterni.

maturazione), ma la distribuzione dell'umidità nella cagliata è da ritenersi un fattore che può influenzare le modalità con cui si raggiungeranno le caratteristiche finali del prodotto.

La scelta degli attrezzi da usare per rompere la cagliata assume un ruolo importante: mentre “spada” e “lira” servono per ottenere granuli di dimensioni medio-grandi, lo “spino” viene impiegato per avere una granulometria fine, come nel caso dei Grana. Quando tuttavia non si disponga di attrezzature specifiche per il tipo di formaggio, si possono comunque ottenere le dimensioni e le caratteristiche chimico-fisiche desiderate del granulo modulando velocità e durata del taglio; è stato infatti dimostrato (Johnston et al., 1991) che la variazione di durata e/o velocità del taglio del coagulo con lira azionata meccanicamente (sintetizzata nel numero totale di rotazioni della lira) ha effetto sia sulle dimensioni dei granuli che sulle perdite di grasso e fini nel siero. Gli Autori hanno concluso che brevi durate del taglio eseguito in caldaia Damrow con lira a velocità moderata producono una percentuale importante di granuli piccoli con alte perdite di grasso nel siero, mentre aumentando i giri totali (fino a circa 37) la dimensione media dei granuli aumenta e le perdite di grasso diminuiscono (Figura 1.1) restando circa costanti anche oltre i 37 giri, mentre la percentuale dei granuli con dimensioni inferiori a 7,5 mm torna ad aumentare quando aumenta il numero totale delle rotazioni della lira. Si deve, comunque, considerare che nella pratica casearia l'operazione di taglio viene ripetuta più volte e che le lame colpiscono in posizioni diverse lo stesso granulo riducendone quindi le dimensioni non in modo ordinato, ma colpiscono di fatto in modo casuale i granuli, ragione questa alla base della disomogeneità delle loro dimensioni.

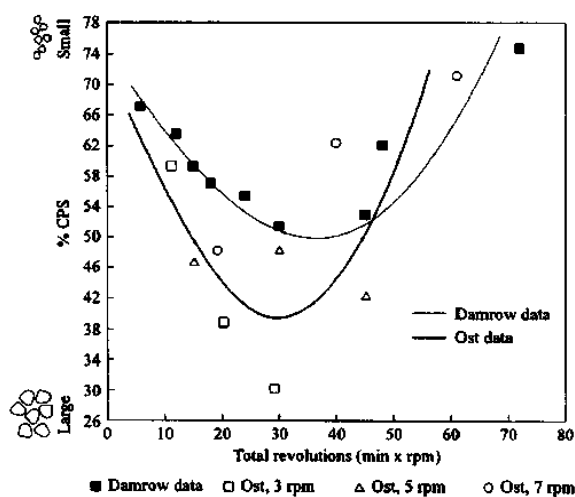


Figura 1.1: Effetto della durata e della velocità di taglio sulla % cumulativa di particelle con dimensione < di 7,5 mm (% CPS). Illustrazione tratta da Johnston et al. (1998).

Inoltre la dimensione dei granuli di cagliata non dipende solamente dal numero totale di rotazioni della lira, ma anche dalla combinazione di velocità (costante o accelerata) e durata del taglio stesso e dalla successiva fase di agitazione prima della cottura (Johnston et al., 1998). Gli stessi Autori hanno concluso che una lenta velocità di agitazione ha portato a diminuire la percentuale di granuli di dimensione inferiore a 7,5 mm; ciò è dovuto probabilmente al fatto che una rotazione insufficiente dei granuli potrebbe favorire la loro aggregazione. L'agitazione dei granuli di cagliata nel siero ha infatti lo scopo di impedire l'aggregazione dei granuli rotti, favorendo la prosecuzione della sineresi. Tale operazione, nei limiti del possibile, non dovrebbe comportare una prosecuzione della rottura: l'inevitabile diminuzione delle dimensioni del granulo di

cagliata che si ha durante l'agitazione dovrebbe essere causata solamente dal fatto che continua l'espulsione del siero per sineresi. Ciononostante è stato evidenziato (Johnston et al., 1998) come un taglio insufficiente porti ad avere granuli di dimensioni maggiori e più umidi che, nella successiva fase di agitazione, tendono inevitabilmente ad essere rotti e ad avere perdite di grasso più cospicue. Nel caso di Grana Padano e Parmigiano Reggiano l'agitazione coincide con l'inizio della cottura.

La separazione del siero in seguito alle azioni termiche e chimico-fisiche nella caseificazione: la cottura e l'acidificazione

La cottura della cagliata ha un effetto diretto sulla separazione del siero in quanto permette di aumentare sensibilmente la capacità di contrazione dei granuli di cagliata accelerando la velocità delle reazioni aggregative tra le micelle e aumentando la permeabilità dei granuli di cagliata. Una cottura troppo intensa potrebbe tuttavia disidratare parzialmente la superficie dei granuli creando una "pelle" più spessa che ostacola la successiva permeazione del siero e la fusione medesima dei granuli, alla base dell'ottenimento della massa di cagliata cotta. L'intensità del trattamento termico è generalmente in relazione con il tenore residuo di umidità previsto per il formaggio, che come detto è in accordo con il tipo di rottura.

La cottura dei granuli di cagliata non ha tuttavia solo il ruolo di regolare l'umidità, ma, quando la temperatura supera 50 °C e la durata della permanenza della cagliata a tali temperature è sufficiente per causare letalità o stress per i microrganismi, ha anche un ruolo fondamentale di selezione della microflora. Nel caso di Parmigiano Reggiano e Grana Padano la cottura della cagliata fino a 55-56 °C da un lato contribuisce ad impedire la sopravvivenza di *Salmonella* spp., *Escherichia coli* O157H:H7, *Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes* (Mucchetti, 2005; Ercolini et al., 2005; Panari et al., 2004), dall'altro svolge un ruolo chiave per le caratteristiche del formaggio in quanto seleziona la microflora lattica che acidificherà la cagliata ed allo stesso tempo anche la flora lattica termofila residua del siero, che dopo incubazione in condizioni di lento raffreddamento spontaneo diventerà sieroinnesto. I batteri lattici termofili del sieroinnesto naturale garantiscono una rapida acidificazione della cagliata (Pecorari et al., 2003; Giraffa et al., 1998; Addeo et al., 1997), che contribuirà ad ostacolare la crescita di eventuali patogeni, comunque stressati dalla cottura.

La cottura dei granuli a 55-56 °C favorisce inoltre la loro aggregazione non appena cessa l'agitazione ed i granuli sedimentano sul fondo della caldaia. La "fusione" parziale dei granuli determina a sua volta un nuovo scenario per la separazione del siero in quanto il siero che esce dal singolo granulo prima di poter uscire dalla cagliata dovrà attraversarla, originando il cosiddetto siero interstiziale.

La successiva fase di acidificazione, diminuendo l'idratazione delle micelle di caseina e demineralizzandole progressivamente, favorisce la permeabilità del siero dalla cagliata, anche se la maggiore quantità di siero (circa il 90 % come già affermato) è già stato sottratto alla cagliata nelle fasi precedenti ed i ribaltamenti che si eseguono a tempi distanziati al raddoppio consentono per lo più l'allontanamento del siero interstiziale.

1.4 Metodi di stima della separazione del siero

Quando l'agitazione e la cottura dei granuli di cagliata sono terminate, i granuli tendono a sedimentare e, quindi, una volta avvicinati, a fondersi. La fusione è data da due processi: (1) la deformazione dei granuli di cagliata con un aumento conseguente dell'area di contatto tra granuli e (2) l'effettiva formazione di legami tra granuli adiacenti (Lodaite et al., 2002). La fusione dei granuli di cagliata cambia la sineresi, dato che una volta che il siero è uscito dal singolo granulo si trova a dover attraversare un mezzo poroso formato dall'insieme dei granuli stessi. Qui i canali disponibili per il flusso del siero sono molto più ampi di quelli presenti all'interno del singolo granulo, ma subito dopo che la cagliata è stata versata negli stampi la frazione di volume di questi canali diviene velocemente molto piccola (Akkerman et al., 1993).

Sono diversi i metodi proposti per misurare la cinetica di separazione del siero, classificabili come segue (Dejmek & Walstra, 2004):

1. Misurazione del restringimento della cagliata, solitamente considerando o l'altezza di una lastra oppure il volume o massa di una lastra (in aria o siero). Questo metodo è tipicamente applicato negli esperimenti da laboratorio;
2. Determinazione della quantità di siero espulso. Questo metodo può essere approcciato in due modi:
 - a. determinazione del volume di siero drenato. I risultati risentono fortemente delle condizioni esterne, particolarmente della pressione esercitata, e dell'incertezza della quantità di siero interstiziale residuo nella cagliata, dovuta alle caratteristiche specifiche di ogni coagulo;
 - b. determinazione del grado di diluizione di un marcatore aggiunto. Questa metodologia ha un'incertezza propria dovuta al fatto che il marcatore oltre ad essere solubile nel siero possa aderire alla cagliata o diffondersi in essa;
3. Determinazione della variazione del contenuto di sostanza secca della cagliata;
4. Determinazione della densità dei granuli di cagliata, collegata a sua volta al suo contenuto in umidità e grasso, ponendoli in soluzioni di densità nota variabile.

Gli studi relativi al restringimento della cagliata si focalizzano spesso sullo sviluppo di modelli di previsioni della sineresi mono-direzionali (Tijskens & De Baerdemaeker, 2004; Lodaite et al., 2000) che, date le complicità dello studio, sono applicabili solo a livello di laboratorio. Le ragioni della difficoltà nel modellare la sineresi della cagliata sono ben spiegate da Tijskens & De Baerdemaeker, 2004. Prima di tutto la struttura stessa della matrice proteica che, come rilevato dalle immagini a livello microscopico, è simile ad una spugna in continua riorganizzazione caratterizzata da canali del diametro di circa 5 μm (circa 10000 canali/cm² secondo Bylund, 1995); questo "movimento" esercita una pressione sul siero contenuto che, di conseguenza, tende a fuoriuscire dalla matrice. Un'ulteriore problematica, sempre secondo Tijskens & De Baerdemaeker, 2004, consiste nel fatto che la cagliata sia un mezzo altamente poroso (all'inizio circa il 90 %) e deformabile; tale porosità per effetto della contrazione spontanea del coagulo scende al 45 % implicando una riduzione di volume di circa il 50 %. Il problema quindi non risulta essere solamente di tipo fluidodinamico, ma anche un problema di deformazione. Le equazioni che lo governano dovrebbero essere costituite

dall'accoppiamento di fluidodinamica con confini mobili (*free moving boundary*), con l'ulteriore incertezza delle equazioni che descrivono le proprietà fisiche del mezzo.

Come già indicato, Grundelius et al., 2000, hanno studiato la sineresi dei granuli di cagliata immersi nel permeato di un latte ultrafiltrato attraverso il metodo del tracciante (blu destrano, BD, 0,2 % w/w), evitandone l'assorbimento e la diffusione nel permeato grazie all'elevato peso molecolare (2000 kDa). La quantità di siero espulso dalla cagliata è basata sulla misura della diluizione progressiva del BD nel “siero blu”. Il volume totale di siero espulso dalla cagliata è calcolato secondo la formula

$$V_{whey,t} = V_{BW}(A_0/A_t - 1)$$

dove $V_{whey,t}$ è il volume totale (ml) di siero espulso dalla cagliata al tempo t , V_{BW} è il volume iniziale (ml) del “siero blu”, A_0 è l'assorbanza iniziale del permeato di latte UF con BD a 620 nm prima della sineresi e A_t è l'assorbanza del campione a 620 nm al tempo t . Secondo gli Autori, soprattutto all'inizio, è la dimensione del granulo che influenza la sineresi, mentre pH e concentrazione di caglio influenzano principalmente l'ultima parte. Gli Autori non segnalano problematiche di assorbimento o diffusione del tracciante come possibilità suggerita da Dejmek & Walstra, 2004; tuttavia questa metodologia, che a livello di laboratorio ha dato risultati scientifici rilevanti, risulterebbe difficilmente applicabile al di fuori del laboratorio.

I metodi classici, suggeriti da Dejmek & Walstra, 2004, sono stati recentemente affiancati da sistemi predittivi applicati alla valutazione della coagulazione e della sineresi del coagulo (Mateo et al., 2010a; Everard et al., 2009; Fagan et al., 2009; Mateo et al., 2009; Fagan et al., 2008; Everard et al., 2007; Fagan et al., 2007a; Fagan et al., 2007b; Huber et al., 2001), finalizzati alla predizione della variazione del contenuto di umidità della cagliata nel tempo come indice dello spurgo del siero. Tali ricerche sono basate sull'uso di metodiche di analisi dell'immagine che, misurando la variazione di differenza di colore delle aree occupate dai granuli e dal siero in funzione del progredire della sineresi, collegano tale misura alla diminuzione del contenuto di umidità della cagliata. Tali metodi, tuttavia non considerano la distribuzione della dimensione dei granuli derivanti dall'operazione di taglio, ma solo la variazione complessiva dell'area dei granuli compresi nell'immagine in rapporto all'area totale della medesima, valutata come rapporto tra valori di nero e di bianco (Mateo et al., 2010b, Figura 1.2).

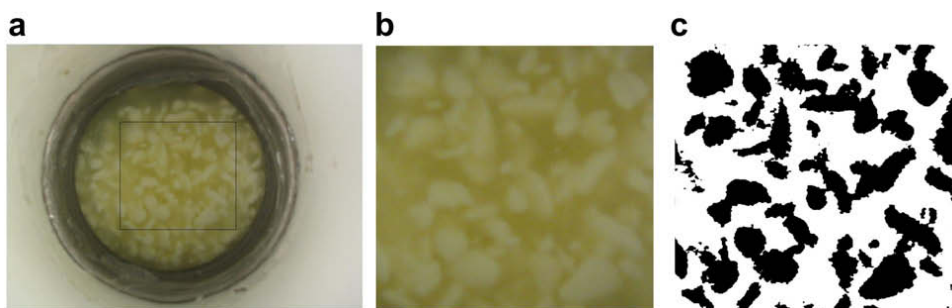


Figura 1.2: Passaggi del processo di immagine: selezione dell'immagine (a), ingrandimenti (b) e maschera generata dall'ingrandimento (c). Tratto da Mateo et al. (2010b).

La misura della dimensione dei granuli di cagliata, invece, finora non ha ricevuto eccessiva attenzione. Per la sua determinazione sono stati usati principalmente due approcci: la classificazione delle dimensioni e l'analisi della distribuzione per passaggio

dei granuli di cagliata attraverso setacci (Buescher & Metzger, 2007; Johnston et al., 1998; Akkerman et al., 1996; Johnston et al., 1991) e l'analisi dell'immagine (Renault et al., 1997).

1.5 Image Analysis e settore lattiero-caseario

Le tecniche di analisi dell'immagine hanno uno spazio crescente nell'industria alimentare ed anche nel settore lattiero-caseario.

Un'immagine è una rappresentazione secondo coordinate spaziali indipendenti di un oggetto o di una scena. Le immagini sono generate dalla combinazione di una sorgente di energia e dalla riflessione (per immagini a raggi X: assorbimento) dell'energia emessa dalla sorgente da parte di oggetti. L'energia coinvolta nella formazione dell'immagine è energia radiante che si propaga nello spazio mediante onde di lunghezza variabile (elettromagnetiche). Le condizioni tipiche necessarie affinché una scena sia rappresentabile da un'immagine sono date dall'interazione della scena con le radiazioni elettromagnetiche, da un sensore che raccolga la radiazione riflessa dalle superfici degli oggetti e la proietti sul piano immagine.

Secondo quanto affermato da M. Riva (<http://www.distam.unimi.it>) "...le tecniche di analisi d'immagine hanno come obiettivo la quantificazione delle caratteristiche geometriche e densitometriche d'immagini, acquisite in forma tale da rappresentare elementi "significativi" (a livello macro o microscopico) dell'aspetto di un oggetto. L'aspetto di un prodotto alimentare contiene e trasmette una molteplicità di informazioni qualitative, difficilmente parametrizzabili con metodi classici d'indagine e sovente direttamente correlate alle prestazioni sensoriali. Accanto alle applicazioni intuitive di controllo di qualità, le tecniche d'analisi dell'immagine, utilizzate in tempo reale ed integrate sulle linee di processo, consentono il controllo *on-line* piuttosto che l'automazione delle operazioni d'ispezione...La visione "assistita" dal computer è molto più accurata della visione umana. Il suo principale vantaggio è l'oggettività e la continuità nel tempo. Infatti la visione umana: (1) è limitata alle lunghezze d'onda comprese fra 380 e 700 nm, con una maggiore sensibilità intorno ai 550 nm; (2) riesce a discriminare poco più che un centinaio di gradazioni di grigio; (3) interpreta in maniera nient'affatto lineare la relazione fra intensità della luce riflessa e brillantezza (intensità percepita) di un oggetto; (4) tende a sopravvalutare o sottovalutare le informazioni al confine fra oggetti di differente intensità (effetto Mach Band); (5) è influenzata dalla luminosità dello sfondo (effetto di contrasto simultaneo). Nonostante ciò, la visione umana è supportata da un processo ricognitivo ed interpretativo estremamente sofisticato, che consente di prendere rapidamente delle decisioni di differenziazione o catalogazione degli oggetti".

La *computer vision technology* sta avendo un crescente utilizzo nel settore alimentare. La garanzia di qualità è uno dei più importanti obiettivi dell'industria alimentare, e la capacità di assicurarne un alto livello è alla base del successo in un mondo altamente competitivo quale l'industria alimentare. Fino ad alcuni anni fa il metodo più comune per la valutazione qualitativa degli alimenti era affidato all'occhio umano. In seguito a leggi sempre più severe e ad obiettivi indirizzati al continuo miglioramento qualitativo, questi metodi piuttosto laboriosi e non del tutto oggettivi

sono stati definitivamente sostituiti da più recenti tecnologie (Gunasekaran, 1996). In una recente *review* (Brosnan & Sun, 2004) si afferma che la *computer vision* è diventata una tecnica alternativa automatica, non distruttiva ed efficiente. Per queste ragioni ha trovato diverse applicazioni nel settore alimentare: è stata adottata per l'ispezione di frutta e verdura, per l'analisi qualitativa di carne e pesce, pizza, formaggi e pane, per la caratterizzazione delle sementi. Infatti, i sensori visivi vengono utilizzati per misurare alcuni aspetti del processo produttivo, come ad esempio il colore, la forma, la dimensione, etc. Tali parametri sono considerati come indicativi dell'accuratezza, dell'efficienza e della qualità del processo. Gli stessi possono poi essere utilizzati come *feed-back* durante la normale ispezione del processo produttivo, e quindi servire alla correzione in tempo reale di alcune condizioni, quali la temperatura, la velocità di avanzamento, l'umidità, etc.

Le immagini possono essere acquisite con differenti dispositivi. Nello studio delle proprietà macroscopiche si utilizzano solitamente scanner, fotocamere e videocamere; a livello microscopico invece l'immagine può derivare da microfotografia o da interfacce collegate ad attrezzature capaci di dare ingrandimenti progressivamente superiori, quali la microscopia e la microscopia elettronica a scansione o a trasmissione (Russ, 2005). Le tecniche di microscopia confocale, che permettono di associare colori diversi a componenti differenti (es. grasso e proteine) offrono ulteriori possibilità di avere immagini la cui analisi darà informazioni sempre più accurate (Lopez et al., 2007).

Per poter utilizzare la fotocamera digitale, è consigliata una risoluzione minima di 1600×1200 pixel², equivalenti a 2,1 megapixel (Yam et al., 2003). In molti casi le immagini acquisite attraverso fotocamera digitale sono rappresentate secondo il modello di colorazione RGB (*Red-Green-Blue*) o secondo il modello HSL e HSB (*Hue-Saturation-Lightness*, *Hue-Saturation-Brightness*). Nel primo caso i 3 colori corrispondono a forme d'onda di periodo fissato (Rosso: 700 nm; Verde: 546,1 nm; Blu: 455,8 nm). L'RGB è un modello additivo: unendo i tre colori con la loro intensità massima si ottiene il bianco (tutta la luce viene riflessa). La combinazione delle coppie di colori dà il ciano, il magenta e il giallo. Quando tutti i 3 colori valgono 0, il colore dell'oggetto è nero; quando tutti i 3 colori sono al valore massimo, il colore dell'oggetto è bianco; livelli uguali di R, G e B generano il grigio. I modelli HSL e HSB, invece, rappresentano due variazioni di uno sistema utilizzato oggi come standard per la rappresentazione digitale del colore. Entrambi individuano il colore in tre coordinate (assi): l'asse corrispondente alla tonalità va da 0° a 360°, comincia e finisce con il colore rosso e comprende verde, blu e tutti i colori intermedi; il secondo asse individua la saturazione e viene rappresentato in scala percentuale da 0 (colore privo di saturazione) a 100 (colore con il più alto grado di saturazione a un certo grado di tonalità e una certa percentuale di illuminazione); il terzo asse, rappresentativo della luminosità, è anch'esso espresso in scala percentuale e va da 0 (nero) a 100 (bianco).

Nella maggior parte dei casi, le fotocamere/videocamere digitali sono state utilizzate come strumento di analisi d'immagine con due obiettivi principali: l'analisi

2 Con il termine pixel si indica ciascuno degli elementi puntiformi che compongono la rappresentazione di un'immagine. Ciascun pixel, rappresentante il più piccolo elemento autonomo dell'immagine, è caratterizzato dalla propria posizione e da valori quali colore e intensità, variabili in funzione del sistema di rappresentazione adottato.

del colore delle superfici degli alimenti (ed es. Everard et al., 2007, Yam & Papadakis, 2004; Wang & Sun, 2003; Wang & Sun, 2001) e la determinazione delle dimensioni degli oggetti (ad es. Wang & Sun, 2002a; Wang & Sun, 2002b; Ni & Gunasekaran, 1998). Dalle ricerche eseguite, Wang e Sun (2003) hanno dedotto che utilizzando un sistema di analisi d'immagine al computer è possibile ottenere informazioni accurate ed oggettive relative alle fusione ed al grado di imbrunimento di vari formaggi. Inoltre, sempre secondo gli Autori, l'analisi d'immagine risulta essere uno strumento dall'enorme potenziale, in quanto, può essere utilizzato indipendentemente dalla temperatura e dalle dimensioni del campione, non comporta alcun contatto col campione stesso e permette un'analisi non distruttiva ed in tempo reale, il tutto senza dover impiegare ingenti somme di denaro.

L'analisi dell'immagine tuttavia non è sempre di tipo non distruttivo, se si vogliono misurare caratteristiche quali l'occhiatura della pasta di un formaggio, usando strumenti, come la fotocamera, che non possono ovviamente riprendere l'interno dell'oggetto. Caccamo et al., 2004 hanno misurato all'interno di fette dei formaggi Cheddar, Ragusano ed Emmental, l'area occupata dalle occhiature dovute a fermentazioni gassogene e a difetti di tecnologia casearia. Le fette di formaggio, tutte di medesime dimensioni e spessori, sono state fotografate con fotocamera digitale ed importate su PC in formato RGB per poter procedere con la fase analitica. Selezionando il canale RGB che desse il miglior contrasto tra le occhiature ed il resto della fetta di formaggio, sono state escluse le crepe date da difetti tecnologici portando tali aree ad intensità massima (255, corrispondente a quella dell'impasto del formaggio). Si è ottenuta per ogni fetta di formaggio un'immagine in bianco e nero composta dalle occhiature di colore nero e dal resto del formaggio in colore bianco, e che fosse confrontabile con l'originale immagine a colori per poter escludere qualsiasi variazione dovuta alle modifiche di contrasto. Quindi è stato possibile trovare la percentuale di pixel neri (quindi all'interno delle occhiature) sulla percentuale di pixel totale, ed è anche stato possibile calcolare l'area di ogni singola occhiatura. Il metodo è stato validato anche tramite misura diretta delle occhiature con calibro. Il limite di questo approccio è tuttavia dato dal fatto che l'analisi è di tipo distruttivo, eseguibile solo su fette di formaggio e quindi non può sostituirsi alla prova eseguita dal battitore esperto.

Un approccio non distruttivo all'analisi dell'occhiatura del formaggio è dato dall'utilizzo di tecniche radiografiche che permettono di ottenere immagini singole bidimensionali (Zapparoli et al., 2007) o tridimensionali grazie alla ricostruzione con sistemi di *rendering* dell'immagine ottenuta con strumentazione ai raggi X (Kraggerud et al., 2009).

Analisi d'immagine e sineresi del siero

Più strettamente legati alla relazione che c'è tra *computer vision* e valutazione della coagulazione e della sineresi sono i ricercatori irlandesi di Cork, come già precedentemente introdotto. Come riportato da Mateo et al., 2010a - riprendendo lavori di Lodaite et al., 2000, Taifi et al., 2006, Talens et al., 2009 - sono diverse le tecniche ottiche ed ad ultrasuoni che sono state utilizzate a livello di laboratorio per monitorare la sineresi. Gli Autori confermano che sono state differenti anche le ricerche relative al monitoraggio *on-line* della sineresi in caldaia: (i) un sensore tipo NIR, il cui

spettro di applicazione è stato fatto variare tra 300 e 1100 nm, utilizzato per la predizione della sineresi in cubetti di cagliata di circa 1 cm³ (Fagan et al., 2009; Mateo et al., 2009). Un sensore NIR ad alta risoluzione con LED emittente a 700 nm immerso in una miscela di siero e particelle di caseina di dimensione nota è stato messo a punto da Guillemain et al., 2006; (ii) tecniche colorimetriche e di *image processing*: un sensore a fibra ottica con ampia finestra di visione (20 mm di diametro) è stato utilizzato da Everard et al., 2009, per valutare i parametri CIE L , a^* , b^* e *Whiteness* e monitorare, a seconda del rispettivo cambiamento, gli effetti della quantità di grasso e del livello di consistenza del coagulo sulla sineresi della cagliata. Infatti il sensore, immerso nella miscela siero-cagliata, ha registrato cambiamenti di colore significativi dovuti alla diminuzione delle particelle di cagliata bianche ed all'aumento della percentuale di volume di giallo del siero in conseguenza alla sineresi. Everard et al., 2007, si erano già occupati di monitorare la sineresi del siero tramite *computer vision* e misurazione del colore, riuscendo a distinguere la cagliata dal siero in condizioni diverse di pH ed agitazione e correlando significativamente i risultati ottenuti dalla tecnica di immagine con quelli classici. In questo caso, però, anziché un sensore direttamente immerso nella miscela, era stata utilizzata una videocamera in grado di catturare un'immagine di circa 100 mm² della superficie della miscela, molto ampia quindi rispetto al solo utilizzo del colorimetro; le analisi del colore, eseguite tramite colorimetro CR300 (Minolta Limited, Milton Keynes, UK) e tramite software di analisi d'immagine (Imaging Technology, Billerica, MA), hanno portato ad un decremento del rapporto bianco/giallo di cagliata e siero (Figura 1.3) a causa di tre fattori intrinseci alla sineresi: il restringimento dei granuli di cagliata, l'espulsione del siero dagli stessi e la loro sedimentazione sul fondo.

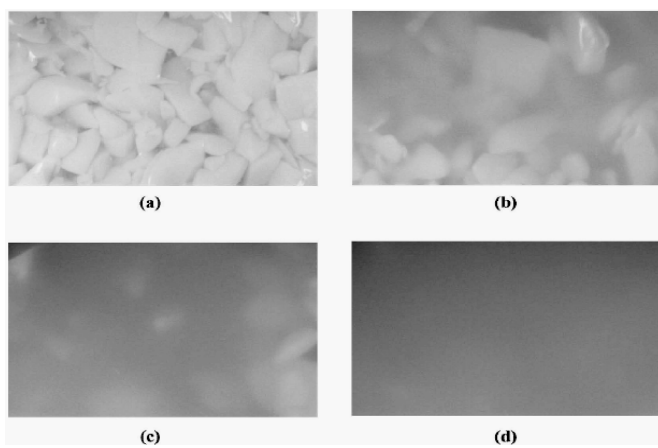


Figura 1.3: Immagine della miscela cagliata-siero da fotocamera a 5 min (a), 15 min (b), 35 min (c), 85 min (d) dopo il taglio. Tratto da Everard et al. (2007).

I maggiori vantaggi di queste tecniche consistono nel fatto che, oltre a non essere distruttive come detto, consentono di ottenere informazioni in tempo reale. Tali tecniche tuttavia non danno informazioni sulla distribuzione delle dimensioni dei singoli granuli di cagliata e quindi non permettono una valutazione dettagliata dell'efficienza dell'operazione di taglio del coagulo.

Renault et al., 1997, hanno misurato il restringimento nel tempo di granuli di cagliata a dimensione iniziale nota analizzando attraverso un software di analisi immagine bidimensionale (OPTILAB PRO, Graftek, Aix-en Provence, Francia), sulla base dell'equivalenza pixel/mm, la superficie media dei granuli. Utilizzando anche il metodo

del tracciante (blu destrano, 1,4 % w/v) gli Autori hanno trovato una buona correlazione ($R^2 > 0,87$) tra il volume del siero espulso dalle cagliate determinato tramite blu destrano e l'area valutata tramite analisi d'immagine (Figura 1.4).

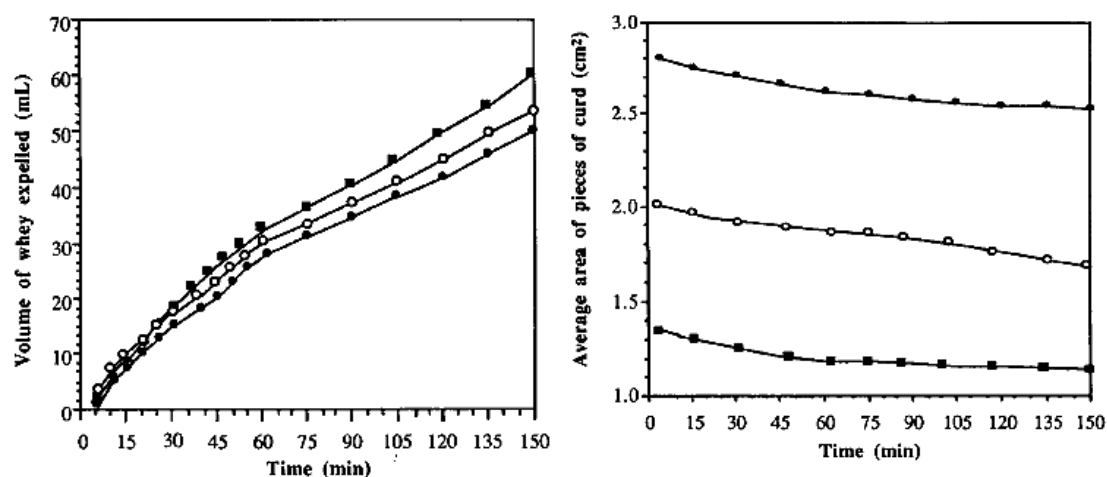


Figura 1.4: Parametri (volume del siero espulso a sinistra e area media dei granuli di cagliata a destra) in relazione al tempo ottenuti da 250 ml di latte coagulato a 30 °C per differenti sezioni di taglio (12x12 mm, quadrato; 15x15 mm, circolo vuoto; 17x17 mm, circolo pieno). Tratto da Renault et al. (1997).

Analisi d'immagine e distribuzione delle dimensioni dei granuli

La dimensione dei granuli è correlata alla sineresi e al contenuto di umidità finale del prodotto (granuli più grandi implicano maggiore umidità iniziale e quindi cinetiche diverse di espulsione del siero). L'abilità di ottenere granuli di dimensione voluta con una distribuzione più stretta potrebbe quindi diventare uno strumento valido di aiuto per ottenere una cagliata con non solo un grado di umidità totale più prossimo alle previsioni, ma con una distribuzione ancor più omogenea che riduca quindi l'effetto di possibili ristagni localizzati di siero dovuti alla presenza di granuli con dimensioni eccessive. Tuttavia, come detto, sono pochi i contributi relativi alla valutazione ed alla misura diretta della dimensione e della distribuzione dei granuli di cagliata.

Johnston et al., 1998, hanno campionato granuli di cagliata di formaggio Cheddar separandole in cinque classi di dimensione attraverso l'utilizzo di cinque setacci con aperture differenti (12, 7,5, 5, 3 e < 3mm), come prevede la metodologia standard. Nella discussione dei risultati, però, le categorie sono state raccolte in due categorie cumulative (maggiore o minore di 7,5 mm) e non è stata studiata la relazione esistente tra dimensione dei granuli e sineresi.

La setacciatura è un'operazione di separazione gravitazionale di una miscela di solidi in due o più frazioni dimensionali. In questa operazione può essere trascurato il fluido (generalmente aria). L'utilizzo di setacci standard per la separazione meccanica dei particolati è il metodo standard per l'analisi della distribuzione delle dimensioni delle particelle (analisi granulometrica). Nell'analisi granulometrica per setacciatura si fa uso di appositi setacci disposti in serie, ognuno dei quali trattiene la frazione di solido i cui granuli hanno dimensioni maggiori dei fori del setaccio. Dopo avere impilato i setacci, un campione pesato di solido viene adagiato sul piatto superiore, che è rappresentato dal setaccio a maglia più larga. I piatti inferiori sono costituiti da setacci a maglia via via più fine, e il piatto alla base della colonna è costituito da una scodella piana, in cui

vengono raccolti tutti i granuli con diametro minore dell'apertura della maglia del setaccio più basso. La colonna di setacci viene generalmente appoggiata su uno scuotitore meccanico (vibrovaglio) che scuote la colonna per un determinato lasso di tempo, passato il quale si procede alla pesatura delle frazioni di solido trattenute in ciascun setaccio. Il peso di ciascuna frazione solida, rapportato al peso totale dei solidi, determina la percentuale (in massa) di solido trattenuto in ciascun piatto. È così possibile costruire la curva granulometrica (Figura 1.5) riportando in ascissa il diametro dei grani (ossia a larghezza minima della maglia del setaccio in caso di maglia rettangolare, o diametro in caso di fori circolari) e in ordinata la percentuale massica di solido trattenuto avente tale diametro dei grani³.

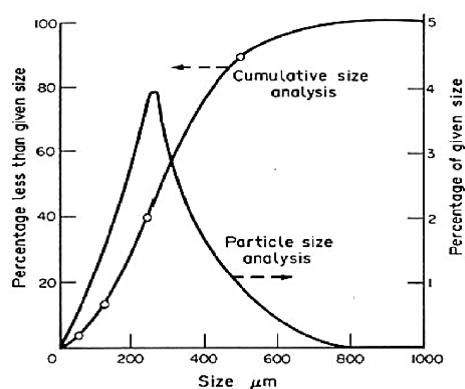


Figura 1.5: Curva granulometrica.

Come affermato da Igathinathane et al., 2009, l'analisi della distribuzione dei particolati (*Particle Size Distribution*) realizzata mediante setacci meccanici necessita di costosi macchinari, richiede tempo e ipotesi nella scelta dei setacci che, comunque, sono in numero limitato ed una complessa elaborazione dei dati. L'*image analysis* può essere considerata, sempre secondo gli Autori, come un'alternativa o un sostituto dell'analisi tramite setacci. Infatti il metodo standard di analisi dei particolati risulterebbe inconsistente ed inadeguato in quanto non in grado di evitare il "falling through" (o "nose diving") di particelle più lunghe della più piccola sezione di apertura delle maglie del setaccio (Figura 1.6).

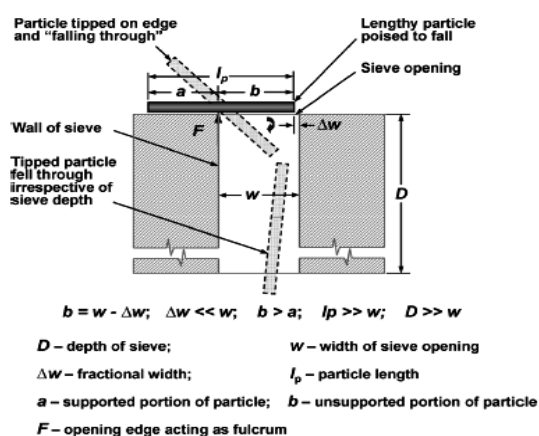


Figura 1.6: Effetto di "falling through" causato dalla gravità di una particella lunga attraverso l'apertura delle maglie del setaccio. Tratto da Igathinathane et al. (2009).

L'utilizzo di setacci per l'analisi della dimensione dei granuli di cagliata è stato proposto anche da Buescher & Metzger, 2007; nello studio delle dimensioni dei granuli

3 La procedura completa viene descritta dall'*American Society for Testing and Materials* (ASTM) C 136 e dall'*American Association and State Highway and Transportation Officials* (AASHTO) T 27.

di cagliata del formaggio Cottage, con cinque setacci di apertura variabile tra 12,5 e 1,0 mm senza, però, definire una dimensione discreta dei granuli stessi, quanto piuttosto una distribuzione delle percentuali trattenute da ciascun setaccio. L'operazione di sbattimento necessaria per far cadere i granuli tra un setaccio e l'altro, inoltre, oltre al già citato rischio di *falling through* (Figura 1.6), aumenta anche quello che l'inevitabile avvicinamento dei granuli porti ad una loro fusione, senza più la possibilità di distinzione tra uno e l'altro. Anche per questo motivo l'analisi dell'immagine risulta essere più immediata, dando un'istantanea della situazione, bloccando il momento prima che il granulo continui naturalmente a spurgare.

I numerosi vantaggi nell'utilizzo dell'analisi d'immagine sono ben espressi nel lavoro di Shahin & Simons, 2005, i quali hanno testato l'*image analysis* su quattro tipologie di semi (piselli verdi e gialli, soia e ceci Kabuli) differenti per colore, forma e dimensione. Applicando sia il metodo standard (setacciamento) che l'analisi d'immagine hanno concluso quest'ultimo è molto più ripetibile e molto più veloce rispetto al metodo tradizionale.

L'analisi d'immagine è stata impiegata in uno studio realizzato presso ERSAF di Mantova da Zapparoli et al., 2007, i quali hanno abbinato analisi chimiche e fotografie al microscopio stereoscopico di granuli di cagliata per valutare l'effetto della rottura meccanica del coagulo basandosi sulle caratteristiche fisiche dei granuli di cagliata (definiti qualitativamente come piccoli, medi, e grossi, spigolosi o arrotondati) e sul contenuto di grasso nel siero cotto. Gli Autori hanno supposto che un parametro di rilevante importanza, ai fini della velocità di spurgo del granulo, fosse rappresentato dalla geometria del granulo stesso e che quindi, una buona sfaccettatura fosse da preferire a forme arrotondate e globose, ritenute meno funzionali allo sgrondo. Ciononostante la valutazione che viene data della granulometria della cagliata è ancora solo una valutazione qualitativa.

Per quanto riguarda lo studio delle dimensioni dei granuli di cagliata di Parmigiano Reggiano e Grana Padano, esse sono stati tradizionalmente definite usando il settore sementiero come paragone: semi di sorgo (Triulzi, 1966), semi di grano o canapa (Quadri, 1949). Più in generale si può affermare che nella tecnologia casearia non è stata ancora considerata una descrizione oggettiva della dimensione dei granuli, sebbene se ne colga l'importanza. La descrizione è sempre stata basata su definizioni comparative (noce, pisello, etc) ed anche quando sono dati riferimenti propri di un sistema di misure, questi sono derivati non da misure realizzate sul campo ma dalla traduzione arbitraria delle definizioni comparative. La descrizione oggettiva non è di fatto presente in letteratura, se non nei limiti delle misure ottenute per setacciamento di cagliate differenti da Parmigiano Reggiano e Grana Padano.

Lo scopo dello studio è stato dunque quello di misurare la dimensione e la distribuzione dei granuli di cagliata di Parmigiano Reggiano e Grana Padano immediatamente dopo la rottura e la cottura mediante analisi bidimensionale dell'immagine e di relazionare la riduzione delle dimensioni dei granuli dopo cottura con la diminuzione di umidità della cagliata.

2 MATERIALI E METODI

2.1 Disegno sperimentale

Sono state misurate le dimensioni dei granuli di cagliata prelevati subito dopo la rottura (granuli cagliata freschi FCG) e immediatamente dopo cottura (granuli cagliata cotti CCG). I campioni estratti provengono da tre caseifici differenti appartenenti rispettivamente al comprensorio di produzione del Parmigiano Reggiano (caseificio A, provincia di Parma) e del Grana Padano (caseifici B, provincia di Brescia e C, provincia di Mantova).

Si è proceduto al monitoraggio della tecnologia di produzione adottata dalle tre aziende e delle condizioni di caseificazione applicate al fine di ottenere le informazioni necessarie per eventualmente correlare le differenze nelle dimensioni dei granuli di cagliata alle pratiche usate o escludere che tali differenze siano dovute a differenze di procedure di caseificazione o di composizione del latte che influenzerebbero a loro volta le condizioni di coagulazione.

A tal fine sono stati quindi prelevati campioni di latte, siero e cagliata dopo rottura e dopo cottura provenienti da 93 caldaie. Le prove sono state eseguite in ogni caseificio in un periodo limitato di tempo di circa 40 giorni, al fine di evitare o quantomeno ridurre l'influenza della stagionalità sulla composizione del latte e quindi l'influenza di questa sulla coagulazione (Formaggioni et al., 2004). I tre caseifici hanno fornito rispettivamente 48 campioni (caseificio A), prelevati in 16 giornate di lavorazione, 25 campioni (caseificio B) e 20 campioni (caseificio C), prelevati in 10 giornate di lavorazione ciascuno. È stata infine eseguita l'analisi del contenuto di sostanza secca dei campioni di cagliata FCG e CCG del caseificio C al fine di correlare la diminuzione di umidità (o l'incremento di sostanza secca) alla riduzione di dimensioni dei granuli determinata dalla cottura.

2.2 Prelievo dei granuli di cagliata

I granuli di cagliata sono stati fotografati subito dopo il loro prelievo dalla caldaia. I campioni sono stati prelevati tramite un setaccio in maglia metallica caratterizzato da un'apertura delle maglie di 0,30 mm. La procedura adottata è stata la seguente: il setaccio, del diametro di 0,30 m, veniva sommerso immediatamente al di sotto del pelo della miscela di siero e cagliata subito dopo la fine della rottura con spino appena prima che iniziasse l'agitazione con rotella (per FCG) e immediatamente dopo la fine della cottura, appena chiusa la valvola del vapore e quindi appena prima che iniziasse la sedimentazione (per CCG). Il prelievo è stato eseguito in modo tale che i granuli di cagliata formassero uno strato non compatto alla superficie del setaccio, restando tra loro distinti o comunque distinguibili. È da considerare, soprattutto per i granuli cotti la tendenza naturale a legarsi reciprocamente e quindi come l'immersione del setaccio, e soprattutto la sua estrazione, debba essere fatta in modo da non favorire il contatto tra i granuli. Questo ha obbligato a non immergere a fondo il setaccio ed a prelevare

quantità ridotte di campione, con l'obbligo tuttavia di campionare una aliquota rappresentativa dell'intera massa. A tal fine i campioni sono sempre stati prelevati mentre la massa di granuli di cagliata e siero era in stato di agitazione. Il campione veniva considerato idoneo *ex post* solo se erano presenti almeno 100 granuli distinguibili o gruppi di granuli facilmente separabili nella successiva fase di analisi dell'immagine.

Il prelievo dei campioni dalla stessa unica caldaia non poteva e non può in ogni caso essere ripetuto (e quindi non è possibile eseguire un prelievo in doppio) a causa della tecnologia stessa di produzione: subito dopo il taglio con spino, infatti, inizia la cottura dei granuli, parallelamente alla loro agitazione, con conseguente cambiamento della temperatura e dell'umidità residua di ogni granulo. Analogamente terminata la cottura inizia la sedimentazione e quindi proprio perché la sedimentazione obbedisce alla legge di Stokes¹, la ripetizione del prelievo avrebbe aumentato le probabilità di non avere la stessa distribuzione di granuli in quanto quelli con le maggiori dimensioni sono caratterizzati da maggiore velocità di sedimentazione.

Per ovviare a tale problematica, ogni giorno i campioni venivano prelevati da almeno due caldaie e si è ripetuta l'analisi per un numero importante di caldaie per ognuno dei 3 caseifici.

Il setaccio portante i granuli di cagliata veniva quindi immediatamente fotografato al fine di evitare l'ulteriore riduzione di dimensione dovuta alla sineresi spontanea del siero.

In particolare, nel caso del caseificio C, subito dopo la fotografia i granuli sono stati spatolati gentilmente dal setaccio, raccolti in una busta di plastica e congelati immediatamente a -18 °C per le successive analisi della sostanza secca.

2.3 L'acquisizione dell'immagine e l'analisi

Le immagini dei campioni di granuli di cagliata prelevati tramite setaccio sono state ottenute tramite l'impiego di una macchina fotografica digitale (Sony, DCS-W5) con una risoluzione di 2952x1944 pixel ed analizzati tramite il software di analisi d'immagine Image ProPlus[®] versione 5.1 (Media Cybernetics Inc., USA). Prima di scattare la fotografia il siero coeso alle maglie della rete del setaccio è stato cautamente allontanato a fine di evitare riflessi che potessero disturbare il software e/o influenzare l'operatore durante l'analisi dell'immagine. Per il medesimo motivo l'immagine è stata acquisita in un luogo dotato di un'illuminazione adatta, lontano dalle luci artificiali dirette, ma sufficientemente luminoso al fine di evitare l'utilizzo del flash della macchina fotografica, in quanto il riflesso avrebbe reso la fotografia inaccettabile per l'analisi tramite software. Inoltre il setaccio contenente la cagliata è stato posto su di uno sfondo nero opaco idrorepellente che consentisse di migliorare il contrasto facendo risaltare i granuli chiari di cagliata. Ogni fotografia è stata dotata di un riferimento dimensionale necessario per la valutazione delle dimensioni dei granuli

¹ Secondo la Legge di Stokes la velocità di sedimentazione di una particella, considerata sferica e distinta, immersa in un fluido è direttamente proporzionale al quadrato del diametro della particella, alla differenza di densità del fluido e delle particelle ed all'accelerazione di gravità, mentre è inversamente proporzionale alla viscosità della fase continua.

indipendentemente dalla distanza dell'operatore al campione nell'atto della fotografia (Figura 2.1).

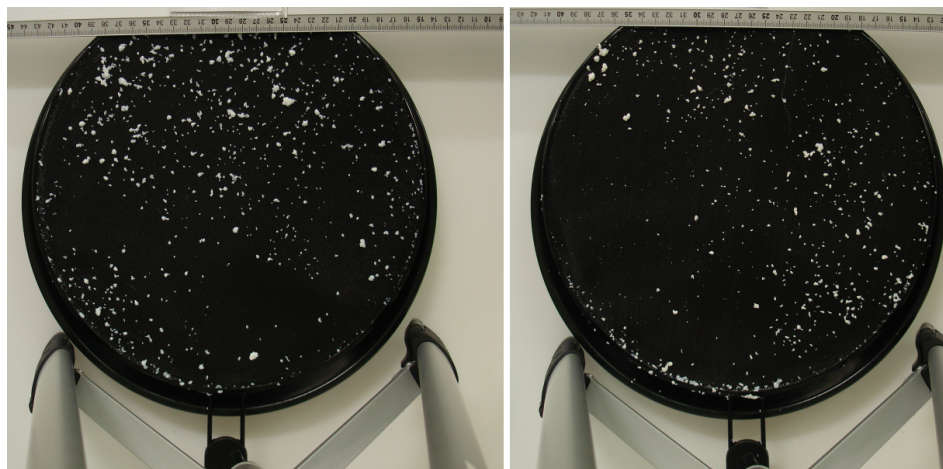


Figura 2.1: Granuli di cagliata dopo la rottura (sinistra) e dopo la cottura (destra).

Su ogni immagine relativa all'intero setaccio è quindi stata selezionata un'area di interesse (AOI) caratterizzata dalla miglior dispersione dei granuli di cagliata.

L'immagine ottenuta, o meglio l'area di interesse (AOI) dell'immagine, è stata convertita in scala di grigio 8 bit e modificata in luminosità e contrasto al fine di migliorare la definizione dei contorni dei granuli di cagliata (oggetti bianchi) rispetto allo sfondo, alle maglie del setaccio ed agli eventuali riflessi del siero residuo.

La forma e dimensioni dei granuli di cagliata sono state caratterizzate dalle seguenti misure:

- area (mm^2) intesa come la proiezione dell'area del granulo in un piano;
- perimetro (mm), ossia la lunghezza del perimetro dell'immagine bidimensionale del granulo;
- raggio massimo (mm) ossia la massima distanza tra il baricentro (o centroide) dell'oggetto ed i suo perimetro;
- raggio minimo (mm) ossia la minima distanza tra il baricentro (o centroide) dell'oggetto ed i suo perimetro;
- *radius ratio* definito come il rapporto tra raggio massimo e raggio minimo;
- *roundness*, parametro che esprime la “rotondità” di un oggetto. È calcolato come $(\text{perimetro})^2 / (4\pi \text{ area})$, quindi un oggetto perfettamente tondo avrà valore di roundness pari a 1, tutte le altre forme avranno roundness maggiore di 1.

Una volta impostati i parametri menzionati ed i rispettivi limiti, prima del conteggio automatico degli oggetti chiari nell'AOI, l'operatore ha accuratamente suddiviso, ove visibile, i granuli che si erano naturalmente fusi al momento del prelievo, ovvero ha escluso dall'analisi quei granuli che erano obiettivamente costituiti da più granuli per i quali la segmentazione manuale non era possibile o comunque soggettiva. I dati ottenuti sono stati esportati su foglio elettronico di calcolo (Excel 2003, Microsoft, USA).

Le distribuzioni delle dimensioni dei granuli

L'analisi delle dimensioni dei granuli permette di definire qual è la grandezza delle particelle. La valutazione della distribuzione implica di conoscere, oltre al valore medio, almeno anche il valore mediano e l'ampiezza della distribuzione stessa. Quando si descrive la distribuzione delle dimensioni di una particella solitamente ci si riferisce ad un diametro equivalente (D) sull'ascissa e ad una percentuale sull'ordinata. Una pratica generalmente accettata prevede di includere nella descrizione i punti D90, D50 e D10 (Figura 2.2).

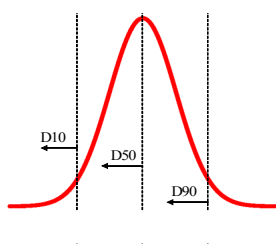


Figura 2.2: Distribuzione normale in cui vengono idealmente indicati sull'ascissa i tre valori al di sotto dei quali si trovano il 10 % (D10), il 50 % (D50) ed il 90 % (D90) delle particelle.

In generale il DX rappresenta la dimensione al di sotto della quale si trova l'X % delle particelle: 90 % per il D90, 50 % per il D50 (che quindi ha come risultato il valore mediano) ed il 10 % per il D10.

A tal fine i granuli sono stati ordinati in ordine crescente secondo le dimensioni, e in una seconda colonna è stata calcolata l'area cumulativa corrispondente. In tal modo è stato possibile verificare il valore di dimensioni corrispondenti al valore soglia DX, e valutare sia la distribuzione delle particelle in classi di appartenenza sia la loro distribuzione cumulativa.

2.4 Le analisi chimiche

Sono state eseguite le analisi per la determinazione di grasso e proteine del latte e del siero mediante MilkoScan (Mod. 133, Foss Electric, Hillerod, Danimarca), mentre il contenuto di solidi totali dei granuli di cagliata FCG e CCG è stato determinato seguendo il Metodo Standard IDF, 1982.

2.5 Le analisi statistiche

L'analisi statistica descrittiva e la significatività delle differenze tra i risultati sono state valutate tramite analisi della varianza ad una via (one way ANOVA) e test per le medie T di Student attraverso il software SPSS® versione 17.0 (IBM Company, USA).

Nell'analisi statistica della ripetibilità della dimensione dei granuli di cagliata i dati (93 caldaie) sono stati raggruppati per singole giornate di prova e per singolo caseificio.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Le produzioni dei formaggi: parametri tecnologici caratteristici

Tutte le caseificazioni sono state seguite al fine di registrare i dati tecnologici caratteristici di ognuna. La tecnologia di produzione di Grana Padano e Parmigiano Reggiano è caratterizzata da un moderato livello di meccanizzazione, essendo i produttori obbligati a rispettare le procedure stabilite dalle regole della DOP. Questo blocco all'innovazione di processo costringe di fatto i produttori a seguire un processo produttivo tendenzialmente riproducibile e abbastanza simile nelle giornate, con la sola necessità di adeguare i parametri tecnologici prescelti da ogni azienda alla naturale variabilità di composizione del latte.

Le analisi chimiche di latte e siero

In generale la tecnologia di produzione di ognuno dei tre caseifici non è stata modificata dai produttori durante il periodo di campionamento in quanto la composizione del latte (Tabella 3.1) non è sostanzialmente mutata (si notino i bassi valori di deviazione standard, soprattutto per le proteine e per il rapporto grasso/proteine) data la brevità del periodo della sperimentazione, non generando quindi condizioni di variabilità che richiedessero mutazioni delle pratiche produttive di ciascun caseificio nelle diverse giornate.

Caseificio	A		B		C		Totale	
	Media	Dev. st	Media	Dev. st	Media	Dev. st	Media	Dev. st
<i>latte</i>								
Grasso	2,84 ^a	0,13	2,63 ^b	0,10	2,72 ^c	0,11	2,74	0,15
Proteine	3,31 ^a	0,04	3,40 ^b	0,06	3,40 ^b	0,02	3,36	0,06
Grasso/Proteine	0,86 ^a	0,04	0,77 ^b	0,02	0,80 ^c	0,03	0,81	0,05
<i>siero</i>								
Grasso	0,42 ^a	0,03	0,43 ^a	0,01	0,49 ^b	0,08	0,44	0,06

Tabella 3.1: Composizione chimica media di latte e siero ottenuti dalla produzione di Parmigiano Reggiano e Grana Padano nei tre caseifici (n=93). Dati espressi in g/100g di latte. Se l'apice nella medesima riga è diverso allora le differenze sono statisticamente significative (P value < 0,05) secondo il test T-Student.

I valori della composizione chimica del latte delle tre aziende risultano invece in maggior parte statisticamente differenti (P value < 0,05), ad eccezione della quantità di proteine dei caseifici B e C. Ipotizzando che la percentuale di caseine sia del 78 % sulle proteine misurate come evidenziato dai dati dell'Istituto Sperimentale Zooprofilattico di Brescia relativamente alle annate 2002-2009 (www.izsler.it) il rapporto grasso/caseine ha un valore medio totale di $1,05 \pm 0,06$, non considerando le perdite di grasso nel siero. Più dettagliatamente il caseificio A ha contribuito al valore medio con un rapporto grasso/caseine di $1,10 \pm 0,05$, in linea con quanto riscontrato da

Malacarne et al., 2004. I caseifici di Grana Padano, invece, hanno evidenziato un rapporto minore ($1,00\pm 0,02$ e $1,03\pm 0,04$ per i caseifici B e C rispettivamente, con un *P value* di 0,01 dovuto alla diversità di percentuale di grasso presente nel latte), ma comunque conforme al range di $0,80\div 1,05$ definito nello standard di produzione (2005) del formaggio. Il più alto rapporto grasso/caseine può aver influenzato la maggiore perdita di grasso nel siero del caseificio C rispetto al B: come riportato da Malacarne et al., 2006, infatti, un minor rapporto grasso/caseine ha portato ad ottenere una minore percentuale di grasso perso nel siero. Tuttavia, mentre nello studio di Malacarne et al., 2006, tale risultato è dovuto ad una differenza significativa nel contenuto di caseine (2,71 g/100g di latte per la razza Bruna e 2,37 g/100g di latte per la Frisona) ed al contenuto di grasso (per il quale le differenze tra le razze risultano non significative), in questo studio l'esito potrebbe essere collegato al superiore contenuto di grasso nel latte del caseificio C rispetto al B. Non è possibile fare ulteriori correlazioni tra perdite di grasso nel siero e rapporto grasso/caseine, dato che le differenze sia del contenuto di grasso che di proteine sono state sempre significative. L'uso del condizionale è in ogni caso d'obbligo in quanto la percentuale di grasso nel siero dipende anche da altri fattori (caratteristiche del coagulo, modalità di rottura, etc).

Confrontando le perdite di grasso nel siero con il valore del grasso contenuto nel latte, il caseificio A ha riportato la percentuale minore di perdita (15 ± 1 %), mentre per i caseifici di Grana Padano il risultato ottenuto è cresciuto a 17 ± 1 % per B e 18 ± 3 % per C. Queste ultime percentuali sono maggiori rispetto a quanto riportato da Masotti & Stroppa (2006), anche se non infrequenti ed in linea con quelle riportate da Zapparoli et al., 2007.

I parametri principali di produzione

I principali parametri di produzione che sono stati registrati per il caseificio A (Parmigiano Reggiano), per il caseificio B (Grana Padano) e per quello C (Grana Padano) sono riassunti nella Tabella 3.2. Si può notare che ogni singolo caseificio segue un proprio specifico sistema di produzione con parametri caratteristici, come risulta dall'analisi della varianza. I tre caseifici hanno usato tecnologie tra loro significativamente differenti (*P value* < 0,05), con le sole eccezioni per la quantità di sieroinnesto aggiunto al latte e per la temperatura di coagulazione tra i caseifici A e C.

Tuttavia la ripetibilità delle pratiche tecnologiche all'interno di ogni caseificio è invece risultata ottimale, come evidenziato dal basso valore di coefficiente di variazione percentuale osservato per la maggior parte delle variabili misurate.

	Caseificio	Media	cv (%)	Min	Max	Intervallo confidenza (95%) min	Intervallo confidenza (95%) max
Quantità di latte (kg)	A	982,53 ^a	0,88	971,04	1000,40	978,46	986,60
	B	958,76 ^b	1,33	943,00	980,00	953,42	964,10
	C	969,87 ^c	0,92	948,41	980,40	965,72	974,02
Acidità sieroinnesto (°SH/50ml)	A	32,60 ^a	4,33	30,00	35,00	32,19	33,02
	B	30,32 ^b	4,01	29,00	32,50	29,81	30,83
	C	32,95 ^a	1,47	32,00	33,50	32,72	33,18
Rapporto sieroinnesto/latte (kg/100 kg latte)	A	3,50 ^a	4,18	3,22	3,79	3,43	3,57
	B	3,41 ^b	3,77	3,20	3,60	3,36	3,46
	C	2,68 ^c	2,53	2,56	2,76	2,65	2,71
Caglio di vitello in polvere (g/100 kg latte)	A	2,27 ^a	8,22	1,94	2,52	2,19	2,36
	B	4,72 ^b	1,33	4,62	4,81	4,70	4,75
	C	4,49 ^c	0,60	4,46	4,56	4,47	4,50
Temperatura di coagulazione (°C)	A	33,63 ^a	1,24	33,38	34,38	33,19	34,07
	B	33,95 ^b	0,53	33,50	34,20	33,88	34,03
	C	33,51 ^a	0,43	33,30	33,80	33,44	33,58
Tempo di coagulazione (sec)	A	854,22 ^a	6,01	737,00	965,00	838,87	869,58
	B	694,80 ^b	4,21	630,00	750,00	682,56	707,04
	C	649,20 ^c	5,05	596,00	712,00	633,89	664,51
Durata del taglio (sec)	A	181,82 ^a	1,89	170,00	188,00	180,79	182,84
	B	194,80 ^b	8,43	165,00	240,00	187,93	201,67
	C	160,50 ^c	16,22	127,00	218,00	148,34	172,66
Durata della cottura (sec)	A	343,18 ^a	20,02	236,00	459,00	322,64	363,72
	B	207,80 ^b	7,80	180,00	250,00	201,03	214,57
	C	296,25 ^c	29,29	234,00	652,00	255,69	336,81
Temperatura di cottura (°C)	A	55,29 ^a	0,37	55,00	55,75	55,23	55,36
	B	54,08 ^b	0,38	53,80	54,50	53,99	54,17
	C	53,54 ^c	0,34	53,10	54,00	53,45	53,62
Velocità di incremento temperatura (°C/min)	A	3,63 ^a	12,75	3,11	4,34	3,14	4,12
	B	5,85 ^b	7,80	4,80	6,90	5,65	6,04
	C	4,24 ^c	16,15	1,83	5,13	3,92	4,56

Tabella 3.2: Principali parametri tecnologici utilizzati dai caseifici di Parmigiano Reggiano (A → n=48) e Grana Padano (B → n=25; C → n=20). Nella colonna dei dati medi per ogni variabile di processo ad apice diverso corrisponde un risultato statisticamente differente (P value < 0,05) ottenuto tramite Anova univariata con test posthoc Tukey-b.

La durata del taglio è noto essere una fase correlata inversamente alle dimensioni dei granuli. La durata del taglio del coagulo per Parmigiano Reggiano è stata descritta variabile tra 3 e 5 min (Mucchetti & Neviani, 2006). Il trend attuale è quello di diminuire il tempo dedicato alla rottura. Nello studio eseguito la durata delle operazioni di taglio è variata da 160 a 195 sec con differenze statisticamente significative tra le tre

aziende. Inoltre i tre caseifici hanno usato tecniche diverse:

- il caseificio A ha rotto il coagulo con spinatura completamente manuale e, nonostante questo, risulta essere quello meno soggetto a variabilità;
- il caseificio B, ed in parte il C, hanno iniziato con spinatura manuale ed hanno completato la rottura con spino meccanico (spinatura “mista”). Il caseificio B è quello che ha presentato il maggior valore medio di durata del taglio, ma come si vedrà successivamente, l'area proiettata media dei granuli dopo rottura è risultata maggiore.

Oltre alla rottura, l'altra fase del processo che fortemente influenza la dimensione dei granuli e quindi l'umidità residua della cagliata è la cottura. La temperatura di cottura del Grana Padano è risultata essere conforme a quanto stabilito (massimo 56 °C) nell'ultima modifica del Disciplinare di produzione in esame presso l'UE che ha ottenuto la protezione transitoria a livello nazionale con DM del 18.03.2009 delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali (www.politecheagricole.gov.it). Nulla in merito si può invece affermare per il Parmigiano Reggiano, in quanto il Disciplinare non prevede una temperatura massima di cottura. Nonostante le temperature di cottura registrate siano significativamente differenti ($P\text{ value} < 0,05$) tra i caseifici, la differenza più elevata tra valore massimo e minimo è stata di 0,90 °C per il caseificio C, evidenziando un passaggio fortemente riproducibile all'interno di ogni caseificio. La cottura ad elevata temperatura (la media totale in questo studio è stata di $54,59 \pm 0,79$ °C) incrementa l'aggregazione delle micelle di caseina e la sineresi del siero dalle particelle di cagliata: è noto infatti che, insieme all'acidità, la temperatura di cottura è correlata positivamente al grado di drenaggio del siero dalla cagliata (Resmini et al., 1982), oltre ad influenzarne la velocità di raffreddamento una volta messa in fascera. Inoltre lo spurgo del siero è favorito da temperature più elevate di cottura della cagliata: come mostrato da Pecorari et al., 2003, la cottura del Parmigiano Reggiano a 55,6 °C anziché a 54,7 °C ha ridotto l'umidità della cagliata alle 24 ore da 40,7 a 39,8 %.

Uno dei passaggi che, invece, è maggiormente soggetto a variabilità per ognuno dei tre caseifici è la durata della cottura della cagliata, variabile da 208 a 343 sec a seconda dell'azienda. Nei caseifici A e C, in particolare, si ha un elevato valore del coefficiente di variazione che supera il 20 %: questo probabilmente è dovuto al fatto che nel doppiofondo la gestione dell'apertura e chiusura della valvola del vapore è tutt'oggi un'operazione manuale eseguita dal casaro. Il grado di apertura della valvola del vapore, per quanto il casaro sia aiutato da un manometro, è valutato spesso soggettivamente e quindi il flusso di calore fornito non è né ripetibile né riproducibile al massimo grado. Il casaro controlla efficacemente la temperatura massima di cottura grazie all'uso del termometro, ma la conseguenza dell'assenza di un rigoroso controllo dell'apertura della valvola del vapore è che la velocità di incremento di temperatura è alquanto variabile, con una media sui tre caseifici di $4,95 \pm 1,06$ °C/min, ma con un valore medio massimo di $5,85 \pm 0,46$ °C/min per il caseificio B ed un valore medio minimo di $3,63 \pm 0,46$ °C/min per il caseificio di Parmigiano Reggiano.

Il caseificio del Parmigiano Reggiano si caratterizza per l'uso di una minore quantità di caglio ($2,27 \pm 0,19$ g/100 kg latte), a cui corrisponde un maggior tempo totale di coagulazione (circa 14 min rispetto agli 11 min del Grana Padano) non proporzionale

comunque alla differenza di quantità di caglio usata (non è noto, infatti, il titolo dell'attività del caglio) e da una temperatura più alta di cottura (sempre superiore ai 55 °C) che determina il già citato minor incremento di velocità di risalita di temperatura.

Tutti quanti i dati mostrati, sia per Parmigiano Reggiano sia per Grana Padano, concordano a livello di tecnologia con la tendenza corrente caratterizzata da procedure di produzione più veloci dovute principalmente al fatto che si sono accorciati i tempi di cottura rispetto a quelli utilizzati in un recente passato (Malacarne et al., 2006).

3.2 Le dimensioni dei granuli di cagliata dopo rottura del coagulo e dopo cottura

Come già introdotto, le modalità di rottura del coagulo e la successiva cottura hanno un impatto rilevante sul contenuto di umidità residua del prodotto finito. Al fine di misurare le dimensioni dei granuli immediatamente dopo rottura (FCG) ed appena terminata la cottura (CCG) lo studio ha previsto l'utilizzo dell'analisi d'immagine bidimensionale. È evidente che dall'analisi dell'immagine vengono estratti i dati relativi ad ogni singolo granulo; è quindi necessario usufruire degli esiti della statistica descrittiva per ottenere informazioni utili sulla distribuzione dei dati collezionati, così come sostenuto da Impoco et al. (2007).

I granuli a fine rottura: i risultati dell'analisi d'immagine

I risultati dei descrittori scelti (area, raggio massimo, raggio minimo, perimetro, *roundness* e *radius ratio*) delle dimensioni dei granuli di cagliata estratti appena terminata la rottura del coagulo nei tre caseifici sono mostrati in Tabella 3.3. Si può notare che il numero di granuli contati in ogni caseificio è sufficientemente alto per considerare l'esame effettuato sufficientemente robusto.

L'area proiettata media dei granuli di cagliata è risultata pari a $2,80 \pm 4,10 \text{ mm}^2$; tale valore è, tuttavia, il risultato di tre situazioni abbastanza diverse: il caseificio A, caratterizzato da una spinatura solamente manuale, ha riportato infatti un'area proiettata media di $2,12 \pm 2,01 \text{ mm}^2$, mentre i granuli di cagliata del caseificio B, caratterizzato da spinatura mista, hanno mostrato un'area media di $4,76 \pm 7,39 \text{ mm}^2$. Tale valore appare fortemente influenzato dalla presenza di granuli molto grandi (valore massimo riscontrato di $95,61 \text{ mm}^2$). Tutte le misure indicate sono relative all'immagine che ogni granulo ha proiettato sul piano rappresentato dal setaccio grazie al quale i granuli sono stati estratti (Figura 2.1). È utile ricordare che l'area misurata non rappresenta la superficie totale della particella, ma la misura dell'area proiettata sul piano e che i granuli di cagliata non sono assimilabili ad alcun corpo regolare della geometria solida.

Il valore medio dell'area dei FCG relativo alla totalità degli oggetti misurati per ogni caseificio varia tra 2,12 e 4,76 mm^2 , mentre la mediana tra 1,45 e 2,08 mm^2 . Il medesimo comportamento, con valore mediano diverso dal valore medio, si riscontra anche negli altri parametri misurati, indicando una distribuzione delle dimensioni analizzate non simmetrica.

	Area (mm ²)	Raggio max (mm)	Raggio min (mm)	Perimetro (mm)	Roundness	Radius ratio
<i>Caseificio A (n = 11668)</i>						
Media	2,12	1,04	0,50	5,29	1,20	2,35
Mediana	1,45	0,92	0,44	4,65	1,14	1,99
Moda	0,58	1,44	0,31	4,84	1,00	n.d. ^a
Dev. st	2,01	0,46	0,24	2,40	0,24	2,37
Minimo	0,10	0,19	0,01	0,97	1,00	1,19
Massimo	28,88	4,52	2,16	21,88	5,30	95,47
<i>Caseificio B (n = 4719)</i>						
Media	4,76	1,35	0,64	6,88	1,13	2,47
Mediana	2,08	1,04	0,51	5,29	1,04	1,98
Moda	1,92	0,30	0,17	1,56	1,00	1,73
Dev. st	7,39	1,02	0,49	5,47	0,24	6,06
Minimo	0,11	0,20	0,01	0,85	1,00	1,23
Massimo	95,61	8,70	4,48	56,83	5,15	401,99
<i>Caseificio C (n = 9822)</i>						
Media	2,64	1,02	0,50	5,05	1,04	2,35
Mediana	1,53	0,87	0,42	4,22	1,00	1,99
Moda	0,53	0,37	0,25	2,24	1,00	1,61
Dev. st	3,30	0,57	0,31	2,98	0,11	1,96
Minimo	0,21	0,30	0,01	1,20	1,00	1,12
Massimo	61,81	5,74	3,63	28,79	3,29	103,26
<i>Totale caseifici (n = 26209)</i>						
Media	2,80	1,09	0,53	5,50	1,13	2,38
Mediana	1,54	0,92	0,44	4,57	1,04	1,99
Moda	0,53	0,37	0,25	2,24	1,00	1,37
Dev. st	4,10	0,65	0,33	3,46	0,21	3,29
Minimo	0,10	0,19	0,01	0,85	1,00	1,12
Massimo	95,61	8,70	4,48	56,83	5,30	401,99

Tabella 3.3: *Statistiche descrittive delle dimensioni dei granuli di cagliata (FCG) campionati al termine della rottura. Dati totali per singoli caseifici. ^an.d.=non disponibile.*

Le differenze tra tutti i valori ottenuti riferiti alle diverse grandezze, eccezione fatta per i valori di raggio massimo e raggio minimo tra i caseifici A e C, sono risultate statisticamente molto significative ($P\text{ value} < 0,01$) tra le tre aziende. I risultati ottenuti, che non hanno ovviamente alcuna pretesa di descrivere l'intero comparto del Grana Padano e del Parmigiano Reggiano, non hanno tuttavia dimostrato una differenza robusta tra le due tipologie di formaggio, considerando il fatto che le maggiori diversità si sono riscontrate proprio tra i due caseifici produttori di Grana Padano.

I descrittori *roundness* e *radius ratio* quantificano di quanto il granulo si discosti dal concetto di “rotondità”: maggiore è la differenza che la *roundness* ha dal valore 1 e maggiore sarà la tendenza del granulo ad essere considerato un poligono allungato e, di conseguenza, non ipotizzabile come sferico nelle 3 dimensioni. I caseifici analizzati hanno riportato una *roundness* media di $1,13 \pm 0,21$, con un valore medio massimo di 1,20 del caseificio a spinatura manuale. Anche per questo parametro hanno pesato fortemente le presenze di granuli con *roundness* molto elevata, oltre 5 per i caseifici A e B; quindi, nonostante il valore mediano si avvicini all'unità, la media è stata comunque

influenzata dai valori alti. I valori di *roundness* dei granuli misurati dall'immagine bidimensionale sono paragonabili a quelli riscontrati da Medina et al., 2010, per i semi di *Chenopodium quinoa*, il cui valore medio è stato di 1,15, ed a quelli di colza studiati da Tańska et al., 2005, il cui valore medio era compreso tra 1,02 ed 1,04. Il valore massimo riscontrato dal caseificio C, invece, è paragonabile a quanto riportato da van Dalen (2004) relativamente ai chicchi interi di riso di varietà Basmati e Jasmine.

Anche nel rapporto tra raggio massimo e raggio minimo (*radius ratio*) il caseificio B mostra la maggiore estensione delle differenze tra valore minimo e massimo, che è risultato superiore a 400.

Non è stato fatto alcune tentativo, tuttavia, di trasformare l'immagine bidimensionale in una tridimensionale, dato che, come evidenziato dai parametri *roundness* e *radius ratio*, gli oggetti non possono essere considerati come sfere, ma piuttosto come poligoni leggermente allungati. Inoltre, l'elevato numero di oggetti contati, ma soprattutto l'impossibilità di misurare il medesimo oggetto da almeno due prospettive rende impossibile il *rendering* di un'immagine 3-D attraverso l'utilizzo di altri software di *image processing* come descritto da Medina et al., 2010, o da Eskelinen et al., 2007.

L'irregolarità delle forme dei granuli di cagliata, e quindi la forzatura di volerli assimilare ad uno sferoide, è stata descritta dalla ricerca di Zapparoli et al., 2007, i quali hanno osservato allo stereoscopio le caratteristiche dei granuli dopo il taglio (definiti come arrotondati e globosi, intermedi, spigolosi e sfaccettati) e ne hanno valutato empiricamente le dimensioni (piccoli, medi e grossi) e l'omogeneità della distribuzione (scarsa, discreta e buona).

I granuli a fine rottura: la variabilità intra-caseificio

I risultati complessivi presentati in Tabella 3.3 non spiegano la variabilità riscontrabile all'interno di ogni caseificio nelle diverse giornate di produzione.

Al fine di verificare la variabilità intra-caseificio, sono state analizzate più dettagliatamente anche le singole giornate di prova. Nonostante l'analisi sia stata effettuata considerando tutti i descrittori indicati nei Materiali e Metodi e discussi in precedenza, verranno mostrate solamente le tabelle specifiche relative all'area proiettata delle singole giornate di campionamento, in quanto ritenuta la variabile maggiormente rappresentativa della granulometria e della possibile relazione con lo spurgo del siero (Tabella 3.4, Tabella 3.5 e Tabella 3.6 per i caseifici A, B e C rispettivamente).

	Giornata di prova	N	Media	Dev. std.	Intervallo di confidenza 95% per la media		Min	Max	% prove statisticamente non differenti*	
					Limite inf.	Limite sup.				
Area (mm ²)	1	615	2,26 ^{bc}	1,91	2,10	2,41	0,50	11,91	60,0	
	2	1395	2,73 ^a	2,73	2,59	2,88	0,50	21,62	0,0	
	3	1253	2,34 ^b	2,15	2,22	2,46	0,50	22,79	46,7	
	4	800	2,28 ^c	2,30	2,12	2,44	0,10	28,88	60,0	
	5	453	1,92 ^{cde}	1,70	1,76	2,08	0,50	11,83	80,0	
	6	593	1,64 ^{ef}	1,40	1,52	1,75	0,50	14,40	40,0	
	7	656	1,74 ^{def}	1,43	1,63	1,85	0,50	11,33	46,7	
	8	574	1,76 ^{def}	1,44	1,65	1,88	0,50	13,86	46,7	
	9	232	1,55 ^f	0,99	1,42	1,68	0,50	5,93	26,7	
	10	782	1,65 ^{ef}	1,32	1,56	1,75	0,50	13,92	40,0	
	11	872	2,02 ^{bcd}	1,70	1,91	2,13	0,50	13,83	73,3	
	12	613	2,14 ^{bc}	1,90	1,99	2,30	0,50	17,50	60,0	
	13	782	2,25 ^{bc}	2,15	2,10	2,41	0,50	22,60	60,0	
	14	693	2,13 ^{bc}	2,09	1,97	2,28	0,50	18,85	60,0	
	15	676	1,94 ^{cde}	1,83	1,80	2,08	0,50	15,35	80,0	
	16	679	2,25 ^{bc}	2,07	2,09	2,40	0,51	16,72	60,0	
									<i>Media</i>	52,5
									<i>Dev. std</i>	20,2

Tabella 3.4: Area (mm²) dei granuli di cagliata (FCG) campionati al termine della rottura del caseificio A. Ad apice diverso corrisponde risultato differente (P value < 0,05) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non differente (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.

	Giornata di prova	N	Media	Dev. std.	Intervallo di confidenza 95% per la media		Min	Max	% prove statisticamente non differenti*
					Limite inf.	Limite sup.			
Area (mm ²)	1	190	4,08 ^{cd}	5,23	3,33	4,82	0,21	31,84	77,8
	2	652	3,89 ^{cd}	5,19	3,49	4,29	0,16	38,40	77,8
	3	745	6,64 ^{ab}	10,87	5,86	7,42	0,12	95,61	22,2
	4	470	4,78 ^c	6,93	4,15	5,40	0,12	62,48	66,7
	5	310	3,68 ^{cd}	5,23	3,09	4,26	0,14	41,96	77,8
	6	320	7,58 ^a	10,23	6,46	8,71	0,21	65,16	11,1
	7	391	2,79 ^d	4,32	2,36	3,22	0,11	40,80	44,4
	8	1063	4,59 ^c	6,78	4,18	5,00	0,14	89,85	66,7
	9	330	3,97 ^{cd}	5,74	3,35	4,60	0,11	33,36	77,8
	10	248	5,33 ^{bc}	7,13	4,44	6,22	0,17	46,40	77,8
<i>Media</i>									60,0
<i>Dev. std</i>									25,2

Tabella 3.5: Area (mm²) dei granuli di cagliata (FCG) campionati al termine della rottura del caseificio B. Ad apice diverso corrisponde risultato differente (P value < 0,05) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non differente (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.

	Giornata di prova	N	Media	Dev. std.	Intervallo di confidenza 95% per la media		Min	Max	% prove statisticamente non differenti*
					Limite inf.	Limite sup.			
Area (mm ²)	1	707	2,72 ^{cd}	2,74	2,52	2,92	0,25	18,11	22,2
	2	970	3,96 ^a	5,62	3,61	4,32	0,21	61,81	0,0
	3	1193	3,10 ^{bc}	3,96	2,87	3,32	0,24	52,26	22,2
	4	1268	3,33 ^b	3,78	3,12	3,54	0,24	34,96	11,1
	5	1044	2,26 ^{ef}	2,22	2,13	2,40	0,25	19,89	44,4
	6	839	2,59 ^{de}	2,83	2,40	2,78	0,21	22,06	33,3
	7	990	2,15 ^{fg}	2,13	2,02	2,28	0,30	16,00	44,4
	8	1093	1,79 ^g	2,16	1,66	1,92	0,28	22,66	22,2
	9	952	2,02 ^{fg}	1,98	1,90	2,15	0,37	14,06	44,4
	10	766	2,24 ^{ef}	2,55	2,06	2,42	0,38	22,02	44,4
<i>Media</i>									28,9
<i>Dev. std</i>									15,9

Tabella 3.6: Area (mm²) dei granuli di cagliata (FCG) campionati al termine della rottura del caseificio C. A lettere in apice diversa corrisponde risultato statisticamente differente (P value < 0,05) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non significativamente diversa (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.

Dalle tabelle 3.4, 3.5 e 3.6 si evidenziano dispersioni importanti dei valori medi di

dimensione del granulo attorno alla media anche nelle singole giornate di prova. Come si può osservare i granuli di cagliata del caseificio A sono quelli che manifestano la minor dispersione (valore massimo-valore minimo), essendo il valore massimo dell'area proiettata inferiore a 30 mm². In 12 giornate di prova su 16 il valore massimo è inferiore a 20 mm². Anche in 7 su 10 giornate di prova nel caseificio C il valore massimo è inferiore a 30 mm², mentre nel caseificio B, nonostante l'elevato grado di meccanizzazione, si è osservata la dispersione maggiore, con valori massimi sempre superiori al valore indicato.

Le dimensioni del granulo di cagliata non dipendono, infatti, solo dalle modalità di rottura del coagulo, ma anche da altre variabili tecnologiche. Supponendo in via di ipotesi di avere la massima riproducibilità delle condizioni di taglio, cosa per altro non reale, sono numerose le altre variabili che interferiscono a monte e a valle sulla riuscita dell'operazione di rottura (temperatura di coagulazione, proprietà del caglio stesso, acidità della miscela latte e sieroinnesto, caratteristiche quali-quantitative di composizione del latte, in particolare il contenuto quali-quantitativo di caseina, il tenore in grasso, piuttosto che il rapporto tra grasso e caseina, fattori che insieme determinano un coagulo più o meno resistente alla rottura).

I dati raccolti, come detto, non hanno evidenziato differenze importanti nei principali parametri tecnologici adottati da ogni caseificio tra le prove quotidiane di lavorazione. I risultati dell'analisi dell'immagine relativi al caseificio di Grana Padano B indicano, invece, che lo stesso risulta essere quello caratterizzato, oltre che da una maggiore dispersione delle dimensioni dei granuli, anche da una maggiore ripetibilità di lavorazione, avendo presentato una media del 60 % di prove delle singole giornate non differenti ($P\text{ value} > 0,05$) dalle restanti altre (Tabella 3.5). È possibile ipotizzare che le differenze di dimensione dei granuli di cagliata osservabili nelle diverse giornate di prova di ognuno dei tre caseifici siano probabilmente imputabili a quel complesso di variabili coinvolte nella fase di spinatura non descritte dalla semplice misura del tempo complessivo di taglio. Tra queste, ad esempio, l'intensità con la quale l'operatore porta a termine il colpo, estremamente influenzata dalla stanchezza fisica dello stesso quando deve operare su decine di caldaie; la pressione del vapore entrante nell'intercapedine potrebbe anche esser soggetta a perdite di carico o a riduzione legate alla lunghezza della tubatura; l'angolazione con cui viene portato a termine il colpo, ricordando che lo spino manuale presenta un telaio che mantiene assieme le lame, la componente strutturale, e le lame stesse, la componente tagliente: se utilizzato con inclinazioni differenti, si ottengono anche differenti potenzialità di taglio, in quanto le lame tendono a tagliare il coagulo, mentre il telaio tende a romperlo.

Il confronto tra la ripetibilità dei 3 caseifici rispetto alla capacità di produrre granuli di cagliata non diversi tra loro nelle diverse giornate di prova ha evidenziato che il caseificio B, con il già citato 60 % di non diversità, è quello con risultati più ripetibili, seguito dal caseificio A e quindi dal C, che mostra la maggiore variabilità.

I granuli a fine cottura: i risultati dell'analisi d'immagine

Analogamente a quanto descritto in precedenza è stata eseguita la descrizione dell'analisi statistica dei granuli di cagliata (Tabella 3.7) campionati immediatamente alla fine della cottura (CCG), quando cioè il vapore era appena stato chiuso ma i

granuli erano ancora mantenuti in movimento dalla spinta imposta dell'agitatore e, quindi, ancora separati.

	Area (mm ²)	Raggio max (mm)	Raggio min (mm)	Perimetro (mm)	Roundness	Radius ratio
<i>Caseificio A (n = 7872)</i>						
Media	1,31	0,83	0,41	4,19	1,16	2,26
Mediana	1,05	0,76	0,38	3,83	1,08	1,93
Moda	0,70	1,18	0,25	3,07	1,00	n.d. ^a
Dev. st	0,93	0,29	0,15	1,47	0,29	2,17
Minimo	0,50	0,42	0,01	2,32	1,00	1,21
Massimo	14,23	3,24	1,62	21,18	7,20	100,94
<i>Caseificio B (n = 5985)</i>						
Media	2,69	1,04	0,50	5,27	1,10	2,37
Mediana	1,43	0,85	0,41	4,27	1,00	1,95
Moda	0,11	0,05	0,13	2,09	1,00	2,07
Dev. st	3,62	0,71	0,33	3,76	0,22	3,04
Minimo	0,10	0,05	0,01	0,64	1,00	0,30
Massimo	48,14	6,85	2,79	42,98	4,68	175,29
<i>Caseificio C (n = 11176)</i>						
Media	1,49	0,80	0,37	3,83	1,02	2,38
Mediana	1,07	0,70	0,33	3,37	1,00	2,05
Moda	0,75	0,34	0,26	1,48	1,00	4,12
Dev. st	1,35	0,36	0,18	1,80	0,09	1,76
Minimo	0,15	0,29	0,02	1,32	1,00	1,12
Massimo	20,43	3,48	2,00	17,61	2,59	71,91
<i>Totale caseifici (n = 25033)</i>						
Media	1,72	0,86	0,41	4,29	1,08	2,34
Mediana	1,10	0,75	0,36	3,68	1,00	1,98
Moda	0,75	0,34	0,26	1,48	1,00	4,12
Dev. st	2,12	0,47	0,23	2,44	0,21	2,25
Minimo	0,10	0,05	0,01	0,64	1,00	0,30
Massimo	48,14	6,85	2,79	42,98	7,20	175,29

Tabella 3.7: Statistica descrittiva delle dimensioni dei granuli di cagliata (CCG) campionati al termine della cottura. ^a n.d.=non disponibile.

L'andamento mostra l'attesa riduzione dei valori di tutti i parametri ed è simile a quanto mostrato precedentemente. Infatti la cottura dei granuli ha proprio lo scopo di accelerare la separazione del siero dai granuli, con una conseguente riduzione di dimensioni degli stessi. Tale riduzione di dimensioni verrà discussa nel prossimo paragrafo e confrontata con il cambiamento nel contenuto di umidità dei granuli.

Il valore medio dell'area di CCG (Tabella 3.7) è stato pari a 1,72 mm² ed è passato da un *range* compreso tra 2,12 e 4,76 mm² ad uno compreso tra 1,31 e 2,69 mm² con una riduzione media del 61,8, 56,5 e 56,4 % per i caseifici A, B e C rispettivamente. Il valore mediano dell'area dei CCG relativo alla totalità degli oggetti misurati, invece, è stato pari a 1,10 mm² e compreso tra 1,05 e 1,43 mm² a seconda del caseificio. La non simmetria della distribuzione dei valori di area riscontrata dopo rottura è stata mantenuta come prevedibile anche dopo la cottura.

Le differenze tra tutti i valori relativi alle dimensioni dei granuli cotti ottenuti nei tre caseifici presentano un'alta significatività (*P value* < 0,01), ad eccezione del *radius ratio* tra i caseifici A e C e tra B e C. Anche il risultato della *roundness* media è passato da 1,13±0,21 a 1,08±0,21, con un valore medio massimo di 1,16 sempre del

caseificio A. Questo dato può sostenere l'ipotesi che la cottura non ha effetto solamente sulla superficie totale, intesa come area del granulo disponibile allo spurgo, ma anche sulla sua tendenza a contrarsi per disporsi in una configurazione a minor energia potenziale: la moda ha infatti valore unitario.

Come già osservato, i granuli di cagliata di Parmigiano Reggiano e Grana Padano sono stati spesso descritti con paragoni a sementi come sorgo o frumento (Quadri, 1949; Triulzi, 1966). Ipotizzando di avere granuli circolari sulla base del valore medio dell'area riferito a tutti e tre i caseifici, si otterrebbe un diametro di 1,48 mm; inoltre i risultati medi dei raggi massimo e minimo dei granuli CCG sono stati misurati essere rispettivamente 0,86 e 0,41 mm, con un *range* di variazione di raggio massimo e raggio minimo tra 1,04 mm per il caseificio B e 0,37 mm per il caseificio C. Le dimensioni riscontrate in questa ricerca risultano, quindi, essere generalmente più basse, ma comunque paragonabili a quanto riscontrato da altri Autori relativamente alla misurazione tramite analisi d'immagine di sementi. In particolare Pedersen et al., 1996, hanno misurato 16 linee di sorgo, di varietà non specificata e probabilmente diverse da quelle autoctone nazionali cui si riferivano Quadro o Triulzi, riscontrando un diametro variabile tra 1,83 mm e 3,06 mm. Sacilik et al., 2003, hanno calcolato un diametro medio compreso tra 3,01 e 3,30 mm per i semi di canapa, quindi decisamente maggiore rispetto a quanto visto finora. Così come è stata decisamente maggiore rispetto a quanto ricavato da questo studio l'area media ottenuta da 15 varietà di frumento indiano ad opera di Shouche et al., 2001.

I granuli a fine cottura: la variabilità intra-caseificio

Analizzando la variabilità intra-aziendale anche nel caso dell'area misurata dei granuli dopo cottura (Tabella 3.8, Tabella 3.9 e Tabella 3.10), si può notare che la variabilità della dimensione dei granuli è decisamente diminuita in tutti e tre i caseifici: il CV è sceso dal 94,8 % dei granuli dopo rottura al 71 % per quelli dopo cottura nel caseificio A, dal 155,4 % al 132,7 % per il caseificio B e dal 125 % al 90,6 % per il caseificio C.

Tale attenuazione contribuisce solo in parte a spiegare anche l'incremento di ripetibilità delle dimensioni dei granuli cotti ottenuti nelle diverse giornate di produzione. La percentuale media di non diversità ($P\ value > 0,05$) riscontrata sale infatti nei caseifici A e C, ma inaspettatamente scende nel caseificio B, l'azienda caratterizzata dai granuli di cagliata con le maggiori dimensioni.

Giornata di prova	N	Media	Dev. Std.	Intervallo di confidenza 95% per la media		Min	Max	%prove statisticamente non differenti*	
				Limite inf.	Limite sup.				
Area (mm ²)	1	233	1,18 ^{cd}	0,67	1,09	1,26	0,50	3,92	80,0
	2	1026	1,58 ^a	1,30	1,50	1,65	0,50	14,23	13,3
	3	941	1,58 ^a	1,23	1,50	1,66	0,50	11,57	13,3
	4	415	1,35 ^{bc}	1,00	1,25	1,44	0,50	8,28	80,0
	5	361	1,49 ^{ab}	1,09	1,37	1,60	0,50	6,51	26,7
	6	443	1,34 ^{bc}	0,84	1,26	1,41	0,50	9,04	80,0
	7	592	1,27 ^{cd}	0,98	1,19	1,35	0,50	12,31	80,0
	8	305	1,19 ^{cd}	0,65	1,12	1,26	0,50	4,72	80,0
	9	106	1,10 ^d	0,46	1,01	1,19	0,51	2,46	66,7
	10	382	1,13 ^{cd}	0,57	1,07	1,18	0,50	5,28	80,0
	11	659	1,15 ^{cd}	0,57	1,11	1,19	0,50	4,10	80,0
	12	559	1,13 ^{cd}	0,56	1,09	1,18	0,51	3,76	80,0
	13	409	1,26 ^{cd}	0,84	1,17	1,34	0,50	7,83	80,0
	14	607	1,14 ^{cd}	0,69	1,08	1,19	0,50	6,59	80,0
	15	381	1,23 ^{cd}	0,72	1,15	1,30	0,50	4,79	80,0
	16	453	1,20 ^{cd}	0,67	1,13	1,26	0,50	4,99	80,0
								Media	67,5
								Dev. st	25,0

Tabella 3.8: Area (mm²) dei granuli di cagliata (CCG) campionati al termine della cottura del caseificio A. A lettere in apice diversa corrisponde risultato statisticamente differente (P value < 0,05) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non differente (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.

Giornata di prova	N	Media	Dev. std.	Intervallo di confidenza 95% per la media		Min	Max	%prove statisticamente non differenti*	
				Limite inf.	Limite sup.				
Area (mm ²)	1	240	2,58 ^{cd}	2,73	2,23	2,93	0,15	25,11	55,6
	2	781	2,77 ^{bcd}	3,34	2,53	3,00	0,14	27,18	66,7
	3	1050	3,69 ^a	5,71	3,34	4,04	0,10	48,14	22,2
	4	580	3,40 ^{ab}	3,70	3,10	3,71	0,12	23,86	33,3
	5	336	1,71 ^e	1,80	1,52	1,90	0,19	14,46	22,2
	6	356	2,28 ^{de}	2,65	2,00	2,56	0,15	20,67	66,7
	7	505	1,67 ^e	1,66	1,53	1,82	0,12	10,69	22,2
	8	1482	2,41 ^d	2,89	2,27	2,56	0,13	41,22	44,4
	9	314	2,41 ^d	2,35	2,15	2,67	0,12	12,81	44,4
	10	341	3,14 ^{abc}	3,39	2,78	3,50	0,18	24,96	44,4
								Media	42,2
								Dev. st.	17,2

Tabella 3.9: Area (mm²) dei granuli di cagliata (CCG) campionati al termine della cottura del caseificio B. A lettere in apice diversa corrisponde risultato statisticamente differente (P value < 0,05) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non differente (P value > 0,05) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.

Giornata di prova	N	Media	Dev. std.	Intervallo di confidenza 95% per la media		Min	Max	% prove statisticamente non differenti*	
				Limite inf.	Limite sup.				
Area (mm ²)	1	970	1,69 ^a	1,82	1,58	1,81	0,22	17,33	44,4
	2	781	1,80 ^a	2,04	1,65	1,94	0,15	20,43	44,4
	3	1134	1,82 ^a	1,57	1,73	1,91	0,23	14,31	44,4
	4	1338	1,79 ^a	1,40	1,72	1,87	0,31	13,92	44,4
	5	1718	1,25 ^b	0,92	1,21	1,29	0,16	13,46	44,4
	6	1162	1,20 ^b	0,90	1,15	1,25	0,27	8,90	44,4
	7	1153	1,25 ^b	0,92	1,20	1,30	0,34	16,40	44,4
	8	939	1,18 ^b	0,77	1,13	1,23	0,32	8,35	44,4
	9	820	1,12 ^b	0,68	1,07	1,17	0,36	6,23	44,4
	10	1161	1,86 ^a	1,70	1,76	1,95	0,32	16,41	44,4
								Media	44,4
								Dev. st.	0,0

Tabella 3.10: Area (mm²) dei granuli di cagliata (CCG) campionati al termine della cottura del caseificio C. A lettere in apice diversa corrisponde risultato statisticamente differente (P value $< 0,05$) secondo Tukey-b. * Indica la percentuale di giornate di prova che risulta essere statisticamente non differente (P value $> 0,05$) da quella indicata nella medesima riga secondo il test posthoc Tukey-b.

3.3 Analisi della distribuzione dei granuli di cagliata dopo il taglio del coagulo e dopo la cottura

Poiché l'area proiettata dei granuli di cagliata rappresenta il dato più importante, verrà presentata e discussa solamente l'analisi della distribuzione di questa grandezza, considerando la totalità degli oggetti misurati, senza differenziarli in funzione del caseificio.

Gli istogrammi delle distribuzioni di FCG e CCG

Sia per FCG che per CCG gli oggetti sono stati raggruppati in 49 classi da 0 a 24 mm² con un valore di area crescente di 0,5 mm², ad eccezione dell'ultima classe che contiene tutti i granuli rimanenti con un'area superiore a 24 mm².

Gli istogrammi della suddivisione dei granuli di cagliata in classi di differente area in funzione del numero di oggetti aventi una data area (Figura 3.1 ed il relativo ingrandimento in Figura 3.2) ed in funzione della percentuale di area rispetto all'area totale (Figura 3.3), permettono di notare che per FCG la classe contenente il maggior numero di granuli misurati è quella che varia tra 1,0 e 1,5 mm², ossia quella corrispondente ai valori mediani delle aree riscontrate, con una frequenza di oltre il 25 % (Figura 3.1). Ciononostante, sebbene sia la classe più numerosa, essa ricopre un'area minore rispetto ai granuli appartenenti alla classe successiva (1,5-2,0 mm², Figura 3.3).

Gli istogrammi evidenziano in modo immediato la non simmetria della distribuzione delle classi attorno al valore medio dei risultati riscontrati e la grande eterogeneità di

dimensioni dei granuli dopo rottura, da mettere in relazione al fatto che i singoli granuli hanno inevitabilmente elevate differenti probabilità di essere colpiti.

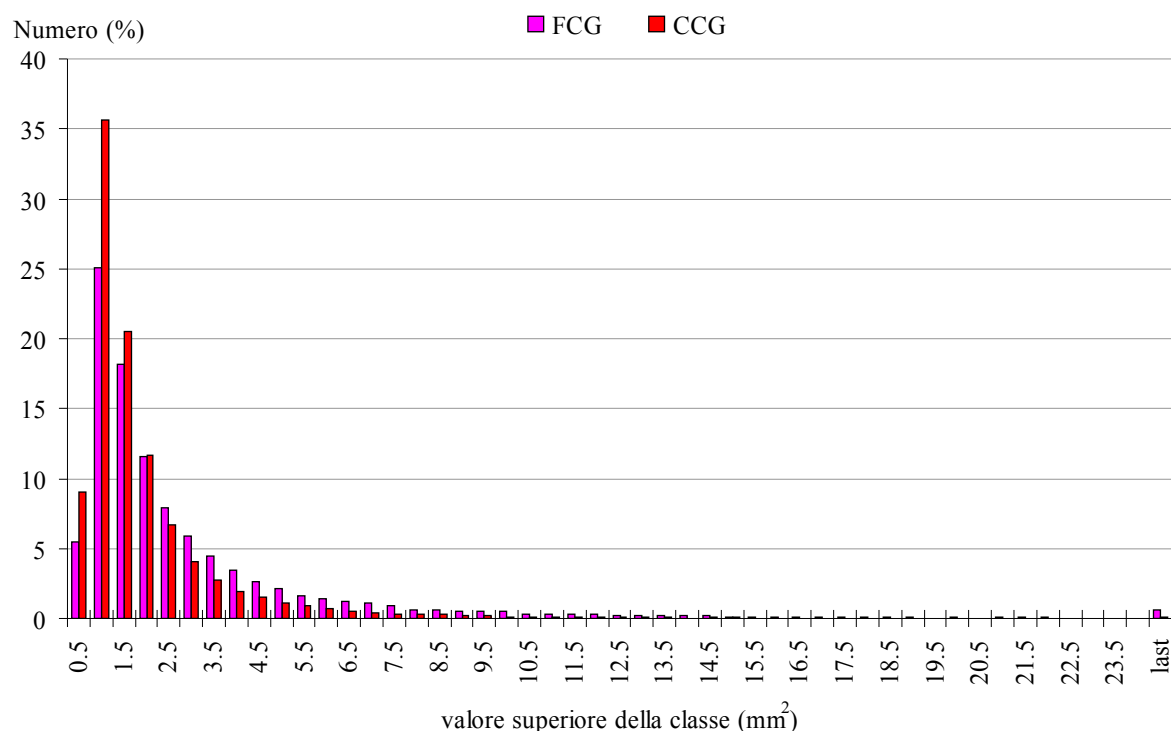


Figura 3.1: Area proiettata dai granuli di cagliata dopo rottura (FCG) e dopo cottura (CCG). Analisi delle distribuzioni (%) del numero dei granuli. Gli oggetti sono stati raggruppati in 49 classi basati su una differenza di area di 0,5 mm² da 0 a 24 mm², ad eccezione dell'ultima classe che contiene granuli con area maggiore di 24 mm².

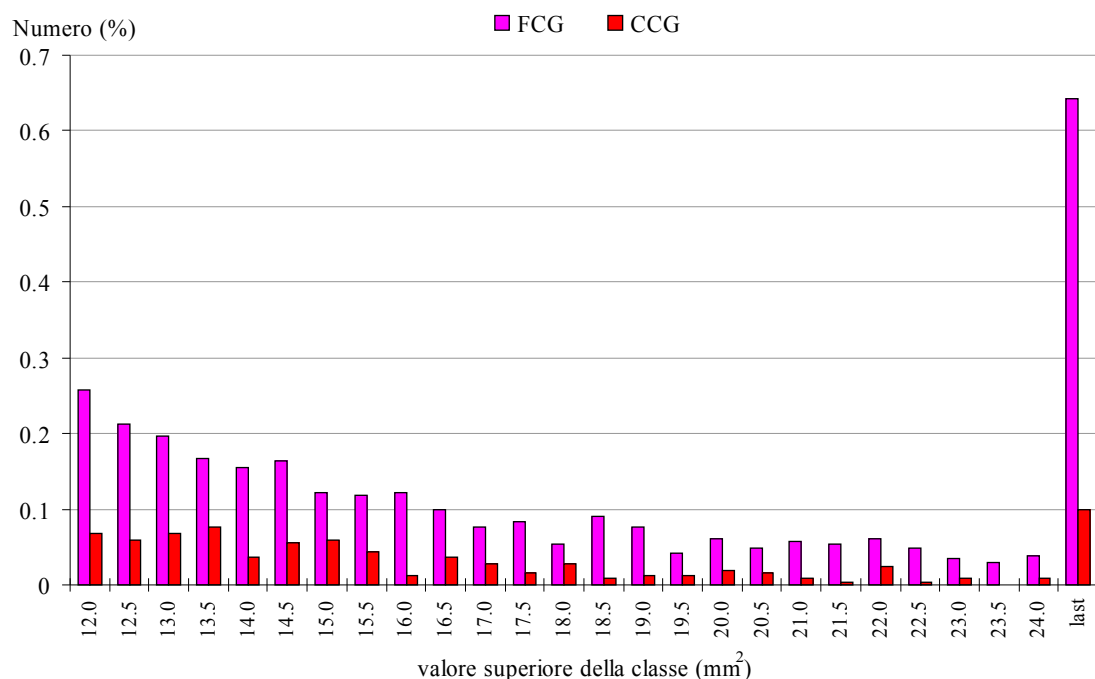


Figura 3.2: Area proiettata dai granuli di cagliata dopo rottura (FCG) e dopo cottura (CCG). Analisi delle distribuzioni (%) del numero dei granuli. Ingrandimento di classi di area maggiore o uguale a 12 mm², raggruppati in classi di area di 0,5 mm² da 12 a 24 mm², ad eccezione dell'ultima classe che contiene granuli con area maggiore di 24 mm².

La misura dell'area dei granuli eseguita con il metodo 2-D utilizzato offre tuttavia la possibilità di quantificare tale variabilità ed è quindi uno strumento, indispensabile e migliorabile, per pensare di gestire la rottura del coagulo in modo più finalizzato ad obiettivi mirati.

La dimensione dei granuli dopo spinatura subisce un'importante riduzione in seguito alla sineresi spontanea del siero, accelerata ed implementata dalla cottura. Questo è evidente dagli istogrammi riportanti le distribuzioni di CCG; è nettamente aumentato il numero di granuli appartenenti alla classe 1,0-1,5 mm², passando da una percentuale poco superiore al 25 % ad una di circa il 36 % (Figura 3.1), mentre è diminuito quello delle classi di area da 2,5 mm² in poi. La riduzione di dimensioni dei granuli è il risultato della maggior contrazione del coagulo dato dall'innalzamento di temperatura. Tale riduzione di dimensioni favorirà inoltre la prosecuzione della separazione del siero nelle fasi successive alla cottura, in quanto è noto che granuli aventi un rapporto area/volume minore tendano a spurgare di più.

Tale andamento si è tradotto anche in un deciso ampliamento della percentuale (41 % di CCG a fronte di un 22 % di FCG) di area ricoperta dai granuli aventi area compresa tra 1,0 e 3 mm² (Figura 3.3); inoltre la percentuale di area ricoperta dai granuli oltre i 24 mm² che, sebbene in numero esiguo, partecipano con oltre l'8 % all'area totale al momento della rottura, ha avuto un decremento sostanziale fino ad un valore inferiore al 2 %, a sottolineare ancora una volta l'importanza che la cottura ha sulla granulometria e sulla sineresi del siero. Come si vedrà nel paragrafo successivo, infatti, è stata riscontrata una relazione tra il rapporto di riduzione dei granuli e la quantità di solidi totali misurati all'interno dei granuli a cottura avvenuta.

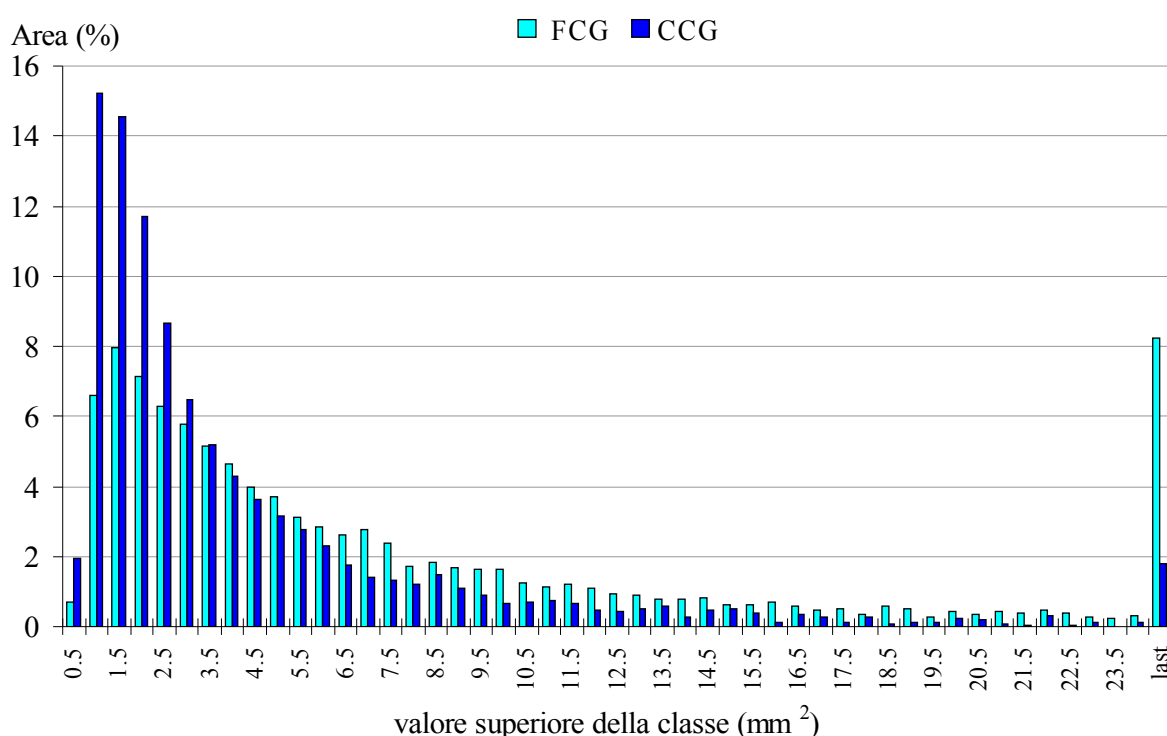


Figura 3.3: Area proiettata dai granuli di cagliata dopo rottura (FCG) e dopo cottura (CCG). Analisi delle distribuzioni (%) dell'area occupata dai granuli. Gli oggetti sono stati raggruppati in 49 classi basati su una differenza di area di 0,5 mm² da 0 a 24 mm², ad eccezione dell'ultima classe che contiene granuli con area maggiore di 24 mm².

Le distribuzioni dei granuli dopo rottura e dopo cottura tramite la loro area cumulativa

La distribuzione dei granuli di cagliata FCG tramite la loro area cumulativa mostra (Figura 3.4) che l'area rappresentata dai granuli aventi valore inferiore alla mediana ($1,54 \text{ mm}^2$) ed alla media ($2,80 \text{ mm}^2$) è stata rispettivamente del 16 % e del 32 % dell'area totale. Il numero totale di granuli la cui area è inferiore al valore medio invece è stato del 72 %. Il limite superiore del 90 % dei granuli FCG (valore D90) ha un'area inferiore a $6,02 \text{ mm}^2$, l'area che rappresenta il limite inferiore (D10) è stata di $0,58 \text{ mm}^2$; l'area cumulativa rappresentata dalla somma dei granuli aventi area inferiore a D90 ($6,02 \text{ mm}^2$) ed a D10 ($0,58 \text{ mm}^2$) è stata del 58 % e dello 0,8 % rispettivamente.

Ripetendo le medesime osservazioni anche per i granuli dopo la cottura (CCG) si può notare (Figura 3.4) un'attesa riduzione di dimensione degli stessi che risulta evidente dall'incremento dal 16 al 33 % dell'area cumulativa rappresentata dai granuli aventi area individuale inferiore a $1,54 \text{ mm}^2$, ossia inferiore al valore mediano di FCG. Il valore di D90 per i CCG (Figura 3.4 e Tabella 3.11) è sceso a $3,42 \text{ mm}^2$, che corrisponde ad un'area cumulativa di poco inferiore al 63 %, mentre i valori di D50 e D10 si sono abbassati a $1,10 \text{ mm}^2$ e $0,51 \text{ mm}^2$ rispettivamente, che corrispondono ad una percentuale di area cumulativa del 20 e del 2%.

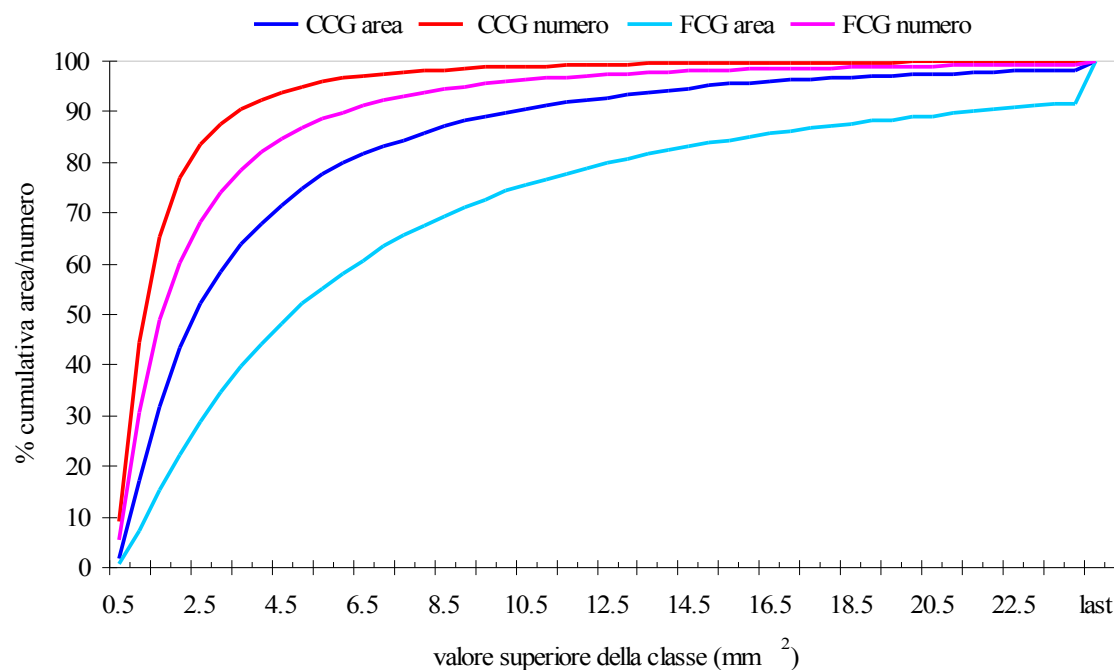


Figura 3.4: Area proiettata dai granuli di cagliata dopo rottura (FCG) e dopo cottura (CCG). Analisi delle distribuzioni cumulative di numero ed area dei granuli. Gli oggetti sono stati raggruppati in 49 classi basati su una differenza di area di $0,5 \text{ mm}^2$ da 0 a 24 mm^2 , ad eccezione dell'ultima classe che contiene granuli con area maggiore di 24 mm^2 .

I valori di D10, D25, D50 (mediana), D75 e D90 delle aree trovate, nonché la corrispondente area cumulativa sia per FCG che per CCG sono riassunti in Tabella 3.11.

DX*	FCG		CCG	
	Area del granulo corrispondente a Dx	Area cumulativa dei granuli con area <DX	Area del granulo corrispondente a DX	Area cumulativa dei granuli con area <DX
D10	0,58	1,57	0,51	2,21
D25	0,87	5,43	0,70	7,50
D50	1,54	15,97	1,10	20,40
D75	3,09	35,48	1,90	41,32
D90	6,02	58,11	3,42	62,94

Tabella 3.11: Distribuzione in funzione delle dimensioni (area proiettata - mm²) dei granuli di cagliata di Parmigiano Reggiano e Grana Padano in funzione di differenti valori di DX. * DX descrive l'area degli oggetti al di sotto del cui valore, X % della distribuzione, presenta granuli con valori inferiori ed il restante complemento a 100 presenta valori superiori.

L'analisi della distribuzione delle dimensioni dei granuli evidenzia che il 10 % dei granuli con le maggiori dimensioni (superiori a D90) copre ancora poco meno del 40 % dell'area totale anche dopo cottura e che, quindi, una riduzione dell'ampiezza della distribuzione medesima, che favorirebbe anche lo spurgo del siero, sarebbe probabilmente auspicabile. Ottenere, tuttavia, questo obiettivo solo aumentando la durata del taglio tramite spino non è operazione senza conseguenze, in quanto se da un lato ridurrebbe il numero dei granuli di grandi dimensioni, dall'altro accrescerebbe anche il numero dei granuli troppo piccoli, con potenziale minor capacità di reciproca fusione, causa eccessiva disidratazione, ed aumenterebbe le perdite di grasso nel siero.

La distribuzione dei granuli della cagliata di Parmigiano Reggiano e Grana Padano dopo cottura in funzione dell'area risulta abbastanza diversa da quella riportata da Buescher & Metzger, 2007, i quali hanno studiato l'effetto di due diverse modalità di cottura sulla distribuzione delle dimensioni dei granuli di cagliata di formaggio Cottage. Il Cottage è un formaggio fresco, caratterizzato dalla cottura del granulo a temperatura compresa tra 52 e 60 °C (Farkye, 2004) proprio al fine di disidratare parzialmente i granuli mantenendone una certa individualità fino al momento del consumo.

Gli Autori hanno utilizzato il metodo convenzionale di frazionamento dei granuli tramite l'utilizzo di 5 setacci impilati con maglie di aperture decrescenti da 12,5 a 1,0 mm (Tabella 3.12).

Setaccio (apertura maglia in mm)	Camicia	Piastre
1 (12,5 mm)	10,3	15,7
2	29,8	31,2
3	27,9	24,3
4	19,5	17,1
5 (1,0 mm)	12,5	11,8

Tabella 3.12: Cagliata trattenuta (%) dai setacci dopo cottura di cagliata e siero tramite vapore o tramite addizione di siero riscaldato con scambiatore a piastre. Tratto da Buescher & Metzger (2007).

Le percentuali riportate in Tabella 3.12 indicano una ripartizione basata sul peso

delle singole frazioni, ma non danno purtroppo alcuna informazione sulle dimensioni dei granuli trattenuti dal primo setaccio, né specificano esattamente le aperture delle maglie dei setacci 2, 3 e 4.

Un altro esempio di analisi della distribuzione di particelle di cagliata di formaggio Gouda è riportato da Akkerman et al. (1996) (Figura 3.5). Il tipo di setaccio usato è stato analogo al precedente, composto quindi da 5 setacci, con l'apertura delle maglie del primo setaccio pari a 11 mm.

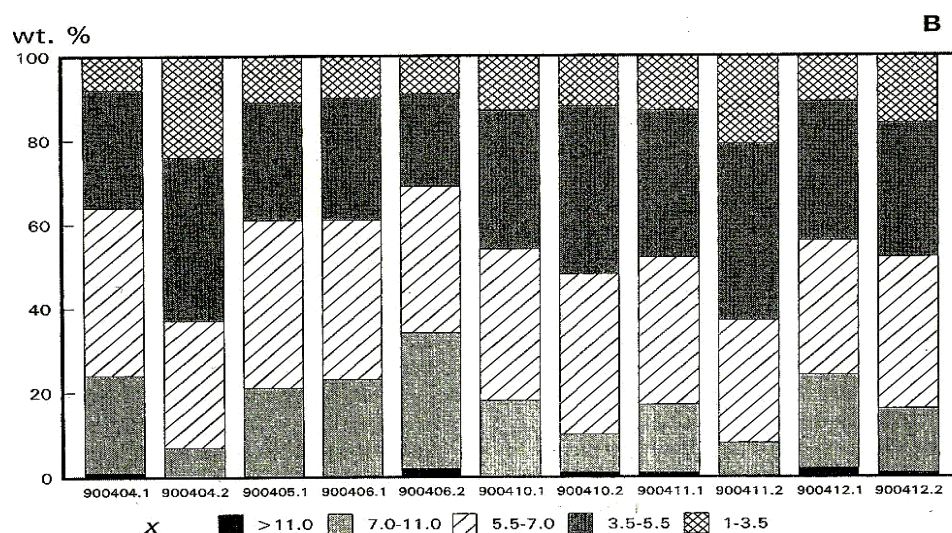


Figure 23. Variability of curd grains obtained in NIZO's plant.
 A. Weight frequency distribution (%) of the curd grain density (ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).
 B. Weight frequency distribution (%) of the curd grain size, according to Schaap's method. x is the mesh size (mm) of the sieves.
 The labels below the columns give date and batch number before and after the dot, respectively.

Figura 3.5: Distribuzione delle dimensioni dei granuli di cagliata di formaggio Gouda. Tratto da Akkerman et al. (1996).

Ipotizzando una perfetta corrispondenza tra dimensione dell'apertura delle maglie del setaccio e diametro minimo dei granuli di cagliata ritenibili (escludendo quindi il contributo di "falling through" indicato da Igathinathane et al., 2009) e nell'ipotesi di perfetta circolarità dei granuli ($\text{roundness} = 1,0$), l'area minima proiettata dei granuli ritenuti da ciascun setaccio sarebbe compresa tra valori di 94,98 e 0,78 mm^2 (Tabella 3.13).

Setaccio	Apertura maglia setaccio (mm)	Area minima particella (mm^2)
1	11	94,98
2	7	38,46
3	5	19,62
4	3	7,06
5	1	0,78

Tabella 3.13: Corrispondenza stimata tra apertura delle maglie dei setacci usati da Akkerman et al. (1996) ed area minima dei granuli di cagliata secondo gli assunti riportati nel testo.

Le particelle con area stimata superiore a 7 mm^2 (setacci 1-4), quindi superiori all'area corrispondente al valore di D90 (6,02 mm^2) dei granuli di cagliata freschi (FCG) di Grana Padano e Parmigiano, rappresentano generalmente nel Gouda ben oltre l'80 % in peso del totale dei granuli di cagliata (Figura 3.5).

Accettando in grande approssimazione che le informazioni derivanti dai due metodi di analisi della distribuzione delle dimensioni dei granuli di cagliata (analisi d'immagine 2-D e setacciamento) siano confrontabili, se ne deduce la grande differenza di dimensioni dei granuli delle cagliate dei formaggi italiani a pasta dura (i granuli di cagliata prima della cottura) rispetto al Gouda.

Nonostante la cottura, o a causa della medesima che può comunque favorire aggregazioni, si può anche osservare, confrontando i dati ricavabili dalla Figura 3.5 (Gouda) con quelli di Tabella 3.12 (Cottage), come nella prima classe sia presente una percentuale in peso maggiore di granuli nel caso del Cottage, formaggio fresco, rispetto al Gouda.

In ogni caso, quale sia il metodo usato si nota una grande eterogeneità di dimensioni dei granuli di cagliata, che forse è minore nel caso dei formaggi italiani proprio a causa del fatto che volendo ottenere formaggi a pasta dura con ridotto tenore in umidità si spinge molto la rottura riducendo quindi la differenza tra valore minimo e massimo delle dimensioni dei granuli.

3.4 Relazione tra le dimensioni dei granuli ed il contenuto di solidi totali

Dai paragrafi precedenti si evince che i granuli hanno avuto una diminuzione delle dimensioni (area proiettata) in conseguenza ad un restringimento del granulo stesso, determinato sia dall'aumento di temperatura da 33,8 a 54,6 °C durante la cottura che ha favorito la separazione del siero, sia dal fattore tempo trascorso tra la fase di taglio e quella di cottura, che è elemento altrettanto indispensabile per la sineresi.

Prendendo in considerazione il caseificio C, per il quale è stato possibile effettuare l'analisi del contenuto di solidi totali (TS) dei granuli estratti sia dopo rottura che dopo cottura, sono mostrati in Tabella 3.14 i valori medi dell'area dei granuli rotti e cotti e dei relativi solidi totali (TS) misurati in ognuna delle giornate di prova.

La differenza tra i valori di solidi totali dei 10 campioni di granuli cotti e rotti risulta, ovviamente, essere statisticamente molto significativa ($P\ value < 0,01$), con una media di $21,7 \pm 0,9$ g/100g per i granuli rotti e $36,5 \pm 1,8$ g/100g per i cotti.

Giornata di prova	Area media (mm ²)		Area mediana (mm ²)		TS (g/100 g)	
	FCG	CCG	FCG	CCG	FCG	CCG
1	2,72	1,69	1,75	1,06	20,80	33,38
2	3,96	1,80	1,98	1,09	22,61	36,81
3	3,10	1,82	1,75	1,31	21,72	34,03
4	3,33	1,79	2,04	1,34	22,68	37,51
5	2,26	1,25	1,50	0,99	22,86	36,86
6	2,59	1,20	1,66	0,91	21,90	36,71
7	2,15	1,25	1,39	1,01	21,98	39,01
8	1,79	1,18	1,13	0,96	21,38	37,53
9	2,02	1,12	1,34	0,93	20,00	35,56
10	2,24	1,86	1,37	1,28	20,78	38,07

Tabella 3.14: Area media (mm²), area mediana (mm²) e solidi totali (TS) (g/100g) nei campioni di granuli estratti dopo rottura (FCG) e dopo cottura (CCG) nel caseificio C.

Sono pochi i contributi in letteratura che descrivono il contenuto in solidi totali dei granuli di cagliata prima che si siano fusi in un'unica massa ed ancora meno sono quelli relativi a Parmigiano Reggiano e Grana Padano. Resmini et al., 1982, avevano misurato il contenuto di umidità dei granuli FCG e CCG, valutandolo compreso tra il 77 ed il 66 % nel caso di granuli rotti e tra il 66 ed il 57 % per i granuli che avevano subito la cottura. Si può osservare che il confronto tra i dati ottenuti in questo studio e quelli di Resmini et al., 1982, riferiti ai granuli dopo rottura e cottura, sono solo in parte confrontabili in quanto mostrano una variabilità molto più elevata. Contestualizzando lo studio degli Autori citati, tuttavia, è necessario riferire che nel periodo di valutazione di tali percentuali (primi anni '80) la modalità di produzione del Grana Padano prevedeva spesso ancora la doppia cottura della cagliata con sosta intermedia a temperatura di 44-48 °C. Tale pratica evidentemente poteva incidere maggiormente sulla riduzione del contenuto di umidità. Più recentemente, Zapparoli et al. (dati non pubblicati, 2006) ha mostrato che i valori di umidità dei granuli di FCG e CCG di formaggi tipo Grana erano rispettivamente di circa 74 e 60 %.

Come detto in introduzione una delle modalità più usate di studio della sineresi del siero è la misura della massa di siero separata rispetto alla quantità di latte iniziale. Tale studio può dare solo informazioni indirette sull'umidità della cagliata. Solo recentemente Fagan et al., 2007a, hanno sviluppato un'equazione di predizione del contenuto di umidità della cagliata in funzione del tempo che intercorre tra il taglio ed i 90 min successivi a diverse temperature. Gli Autori hanno verificato, per esempio, che il contenuto di solidi totali di un cubo di cagliata di circa 1 cm³ ottenuto da latte coagulato a 32,0 o 40,4 °C e mantenuto in agitazione era del 73 e 58 % rispettivamente dopo 25 minuti dal taglio.

L'effetto della cottura sul contenuto di solidi totali nelle cagliate era stato precedentemente valutato anche da Patel et al., 1972; analizzando campioni di cagliata 5 minuti dopo l'aggiunta del caglio, gli Autori hanno mostrato un abbassamento del contenuto di umidità dal 79 al 68 % dovuto ad un innalzamento della cottura della cagliata da 35 a 57,2° C.

I contenuti di solidi totali dei granuli di cagliata di Grana Padano rilevati in questa

sezione (21,7 % dopo rottura e 36,5 % dopo cottura) risultano essere confrontabili a quelli indicati da Lopez et al., 2007, nello studio del contenuto di solidi totali di cagliate di Emmental dopo rottura (21 %) e dopo cottura (32 %).

Per verificare se esiste infine una relazione tra area misurata dei granuli cotti e loro contenuto in solidi totali è stata calcolata la correlazione di Pearson. Dall'analisi è stata ricavata una correlazione negativa, ma non significativa, tra l'area proiettata ed il contenuto di solidi per i granuli cotti.

3.5 Il rapporto di riduzione di dimensione (SRR) dei granuli dopo cottura ed il cambiamento nel contenuto di solidi totali

Si definisce il rapporto di riduzione di dimensioni (*Size Reduction Ratio*, SRR) dei granuli di cagliata come il rapporto dei parametri dimensionali valutati (area proiettata, raggio massimo e minimo, *roundness*, perimetro) di FCG e CCG. Il valore di SRR, come mostrato in Tabella 3.15, risulta essere ovviamente diverso per ogni parametro valutato tramite analisi d'immagine, ma non è risultato significativamente diverso tra i tre caseifici.

Caseificio		Area (mm ²)	Raggio max (mm)	Raggio min (mm)	Perimetro (mm)	Roundness
A	Media	1,62	1,27	1,22	1,27	1,04
	Dev. st	0,23	0,09	0,09	0,09	0,09
B	Media	1,69	1,25	1,24	1,26	1,03
	Dev. st	0,24	0,08	0,10	0,09	0,02
C	Media	1,76	1,28	1,34	1,32	1,01
	Dev. st	0,29	0,11	0,13	0,11	0,02
Totale	Media	1,68	1,27	1,26	1,28	1,03
	Dev. st	0,25	0,09	0,11	0,10	0,06

Tabella 3.15: Valutazione, sui parametri ottenuti tramite analisi d'immagine, dei rapporti di riduzione (SRR) dei granuli di cagliata in seguito a cottura.

Sempre relativamente al parametro che si è ritenuto essere il più significativo (area proiettata) tra quelli valutati dall'analisi d'immagine, sono stati anche confrontati i valori di SRR (Area FCG/Area CCG) con quelli del rapporto tra il contenuto di solidi totali dei granuli cotti (CCG) e prelevati immediatamente dopo la fine della rottura (FCG). Tale rapporto esprime la variazione del contenuto di TS imputabile alla cottura. Come già detto è stata effettuata quest'analisi solamente con i campioni del caseificio C. È stato riscontrato che il valore medio del rapporto tra TS di CCG e FCG è risultato essere $1,69 \pm 0,09$, molto vicino quindi al valore medio di $1,76 \pm 0,29$ di SRR (Tabella 3.16).

Giornata di prova	SRR	TS_{CCG}/TS_{FCG}
	$Area_{FCG}/Area_{CCG}$	
1	1,60	1,60
2	2,21	1,63
3	1,70	1,57
4	1,86	1,65
5	1,81	1,61
6	2,15	1,68
7	1,72	1,77
8	1,52	1,76
9	1,81	1,78
10	1,20	1,84
<i>Media</i>	<i>1,76</i>	<i>1,69</i>
<i>Dev std</i>	<i>0,29</i>	<i>0,09</i>

Tabella 3.16: Rapporto di riduzione delle aree (SRR $Area_{FCG}/Area_{CCG}$) tra granuli rotti e granuli cotti e rapporto di riduzione tra i solidi totali dei granuli cotti ed i solidi totali di granuli rotti (TS_{CCG}/TS_{FCG}).

La similarità dei valori ha indotto a verificare se esistesse una correlazione tra le due grandezze. Si può osservare una distribuzione caratterizzata da una correlazione di Pearson negativa ma non significativa, con un R di regressione lineare di 0,48 (Figura 3.6).

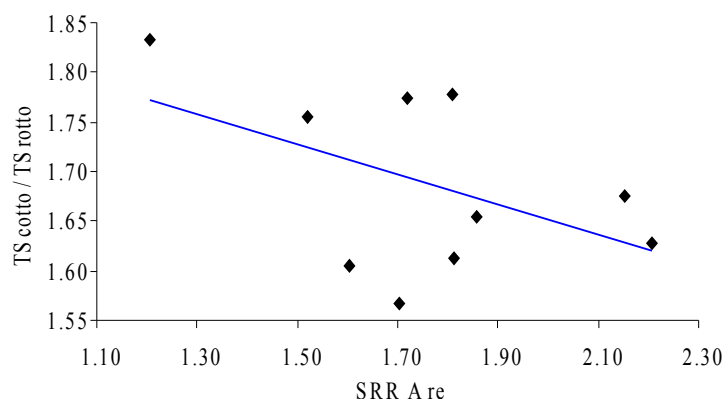


Figura 3.6: Rapporto tra SRR delle aree medie (area granulo rotto/area granulo cotto) ed il rapporto tra i solidi totali (TS_{CCG}/TS_{FCG}) dei granuli cotti e rotti del caseificio C.

La mancanza di significatività della correlazione tra SRR e rapporto tra TS di CCG e FCG potrebbe essere dipesa dal fatto che nell'operazione di analisi d'immagine sono stati valutati solamente i granuli obiettivamente già separati o comunque identificabili, scartando invece quelli che risultavano, all'analizzatore, "clusterizzati" a causa della manovra di estrazione. Per l'analisi del contenuto di TS si è invece prelevato l'insieme dei granuli presenti sul setaccio, ivi compresi quelli fusi tra loro e non computati nell'analisi dell'immagine. Allo stato attuale, quindi, non è possibile considerare l'analisi d'immagine e/o il metodo di campionamento così come è stato eseguito presso i caseifici sufficientemente robusti da permettere di predire con la necessaria significatività la variazione del contenuto di umidità della cagliata imputabile alla cottura. L'elevato grado di similitudine tra valore di rapporto di contenuto di TS dei granuli e quello di SRR suggerisce, tuttavia, che il parametro dell'area proiettata descrive, in modo sufficientemente accettabile, il restringimento dei granuli di cagliata

causato dalla cottura. Sicuramente, esiste una relazione tra volume del siero espulso e area 2-D dei granuli di cagliata catturata tramite analisi d'immagine come già mostrato da Renault et al., 1997 (Figura 1.4).

4 CONCLUSIONI

Il controllo delle dimensioni dei granuli di cagliata, come determinate dalle modalità di rottura del coagulo con spino e della loro cottura, è fondamentale perché legato alla cinetica di separazione del siero e diventa quindi a sua volta cruciale per la determinazione del contenuto di umidità della cagliata, la sua distribuzione omogenea nella cagliata ed in generale per la conseguente qualità del Parmigiano Reggiano e del Grana Padano. La dimensione dei granuli di cagliata dopo le fasi di rottura e di cottura può essere considerata uno dei più importanti e meno noti parametri che influenzano la separazione del siero. Non sono infatti noti studi di letteratura che si riferiscano ad esse se non con paragoni al settore sementiero.

La possibilità di misurare efficacemente le dimensioni dei granuli di cagliata dei due maggiori formaggi italiani attraverso l'utilizzo di un metodo di analisi d'immagine bidimensionale ha permesso di evidenziare che l'area proiettata media dei granuli di cagliata risultanti dalla spinatura è pari a $2,80 \pm 4,10 \text{ mm}^2$, e che la cottura riduce di circa il 38,6 % tale area, portandola a $1,72 \pm 2,12 \text{ mm}^2$.

L'analisi statistica descrittiva ha evidenziato una distribuzione non simmetrica delle dimensioni attorno al valore medio e valori importanti di differenza tra le dimensioni maggiori e minori dei granuli, differenze queste anche molto variabili a seconda dei caseifici.

Lo studio della distribuzione delle dimensioni dei granuli (subito dopo rottura e cottura) in classi di frequenza progressivamente crescente da 0,1 a 24 mm^2 ha evidenziato, come prevedibile, la maggiore numerosità dei granuli di ridotte dimensioni, ma anche come questi granuli ricoprano un valore molto ridotto dell'intera area proiettata. Tale comportamento è reso più facilmente evidenziabile dall'uso di grafici cumulativi che mettono in relazione le classi di frequenza con l'area cumulativa o il numero cumulativo degli oggetti.

Considerando infine che il numero di granuli non dovrebbe cambiare in misura importante in seguito all'agitazione durante la cottura, la riduzione del valore di area proiettata potrebbe essere un indice della quantità di siero espulso. È stata infatti osservata una concordanza nel valore medio tra il rapporto di contenuto di solidi totali TS di CCG e FCG ed i rispettivi valori di SRR. Tale concordanza non si è tradotta tuttavia in una correlazione significativa, probabilmente per motivi di diversità di campionamento.

La possibilità di misurare la dimensione dei granuli di cagliata ha, quindi, due potenziali finalità: 1) può essere considerata uno strumento complementare ai metodi classici di valutazione del contenuto di umidità, come indicato dalla recente letteratura sull'argomento, anche se in questo caso quello che sembra contare non è tanto la misura dei singoli granuli quanto l'area complessiva dei granuli di cagliata rispetto a quella del siero (Mateo et al., 2010a); 2) potrà diventare, opportunamente implementato ad esempio attraverso misurazioni dirette con sistemi sommersi *waterproof* di acquisizione dell'immagine, un mezzo utile per misurare e, quindi, implementare l'efficienza della fase di taglio. L'analisi della distribuzione delle dimensioni dei granuli è, infatti, necessaria qualora si voglia migliorare la funzionalità degli organi di taglio, se

tale funzionalità è valutata non solo in termini di “pulizia” dei contorni del granulo ma anche e soprattutto in termini di ampiezza del *range* di distribuzione delle dimensioni dei granuli.

Si ritiene che questo primo approccio abbia dimostrato la fattibilità della misura e che possa essere implementato tramite l'inserimento a tutt'oggi non esistente di un sistema di controllo in linea, consentendo di razionalizzare il processo di taglio ed agitazione durante la cottura in modo da ridurre la variabilità del processo stesso.

PARTE B

Predizione delle cinetiche di scambio termico convettivo della forma tramite analisi FEM¹

¹ Iezzi R. et al. (2010). Natural convective cooling of cheese: predictive model and validation of heat exchange simulation. Submitted.

1 BACKGROUND

Nella tecnologia di produzione di tutti i formaggi, sia a pasta cotta che cruda, si hanno sempre fasi di raffreddamento della cagliata funzionali a garantire condizioni ottimali di crescita microbica nel caso delle paste cotte e/o a rallentare fino a bloccare la crescita microbica negli altri casi. Il raffreddamento progressivo della cagliata è, quindi, una fase tipica della stufatura immediatamente dopo la formatura, della modificazione di consistenza delle paste filate dopo la formatura o effetto collaterale della salatura in salamoia prima della stagionatura.

La cinetica di raffreddamento della cagliata dipende dalle caratteristiche della medesima (dimensioni, forma, composizione) e dalle condizioni esterne al contorno e ha velocità diverse.

La diminuzione di temperatura contribuisce inoltre a modificare le condizioni di permeazione del siero dalla matrice casearia e quindi influenza le cinetiche di separazione del siero, per una somma di molteplici effetti che sono riconducibili alla riduzione di viscosità del siero e della fase grassa ed alla contemporanea diminuzione della velocità di aggregazione delle micelle di caseina che porta ad una ulteriore riduzione della velocità di separazione del siero.

Il lento abbassamento della temperatura, specialmente per le cagliate di grande pezzatura come Parmigiano Reggiano e Grana Padano, comporta la creazione delle corrette condizioni per il drenaggio del siero e per l'acidificazione della matrice. Le situazioni ottimali di raffreddamento vengono spesso raggiunte condizionando l'ambiente esterno in funzione della temperatura e dell'umidità che si vogliono ottenere nel prodotto (Picque et al., 2009). È tuttavia noto che all'interno della matrice si crei un gradiente termico centripeto che porta ad avere una differenza tra superficie e cuore del prodotto anche di 20 °C (in cagliate tipo Grana), gradiente che si va attenuando per poi annullarsi entro le 48 ore, ma che comunque favorisce o inibisce lo sviluppo di specie microbiche nelle varie zone della forma e, quindi, l'abbassamento di pH (Mucchetti et al., 1995; si veda anche Figura 1.1).

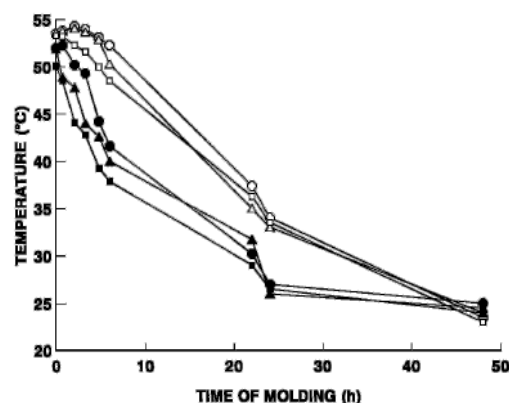


Figura 1.1: Evoluzione delle temperature in una cagliata di Grana nelle zone centrali (simboli pieni) ed in quelle più esterne (simboli vuoti). Tratto da Giraffa et al. (1998).

I batteri lattici termofili aggiunti con il sieroinnesto e selezionatisi con la cottura e la sosta sotto siero della cagliata, durante il raffreddamento iniziano la loro fase di crescita, che però risulta essere non omogenea in termini quantitativi né qualitativi.

Dallo studio di Giraffa et al., 1998, ad esempio, è emerso che dopo 6 ore dalla messa in fascera, nelle zone più esterne della cagliata, dove la temperatura (Figura 1.1) ha raggiunto più rapidamente i valori ottimali per la crescita (37-42 °C), la presenza di batteri lattici è risultata da 10 a 100 volte superiore rispetto a quella misurata al centro della forma dove, data la scarsa conducibilità termica che caratterizza i prodotti alimentari, la temperatura si è mantenuta superiore ai 50 °C, ma non oltre i 55 °C, per almeno 10 ore. Il valore massimo di crescita microbica è stato raggiunto dopo 7-12 ore, per poi stabilizzarsi o ridursi nelle successive 24-48 ore. Sia Giraffa et al., 1998, che Pecorari et al., 2003, hanno tuttavia evidenziato che al centro della forma il valore massimo di presenza dei batteri lattici termofili è stato conseguito dopo circa 23-24 ore, a testimonianza delle condizioni di stress cui erano sottoposti i batteri stessi. Sempre secondo Giraffa et al., 1998, l'azione selettiva della temperatura sulla crescita dei LAB¹ del sieroinnesto non si è manifestata solamente in termini numerici, ma anche in una selezione di specie: il *L. helveticus*, specie maggiormente presente (oltre 93 %) nel sieroinnesto utilizzato per le prove, dopo 6 ore dalla messa in fascera era ancora predominante (77-80 %) rispetto agli altri LAB; dopo 48 ore di raffreddamento, mentre nelle zone esterne soggette ad un abbassamento più veloce della temperatura il *L. helveticus* continuava a costituire il 50 % della flora totale, nelle altre zone il *L. delbrueckii* ssp., minoritario nel sieroinnesto, era diventato la microflora maggioritaria, probabilmente grazie alla migliore termotolleranza che la caratterizza (Gousbet et al., 2002). Parallelamente le differenze di crescita microbica “zonale” si sono tradotte in un diverso abbassamento di pH: dopo 6 ore dalla messa in fascera, infatti, il lattosio era completamente metabolizzato, e non è stato riscontrato alcun accumulo di galattosio nelle zone più esterne ed intermedie, dove l'abbassamento rapido della temperatura ha favorito la crescita in particolare del *L. helveticus*. Nelle zone centrali, invece, dove come già detto la temperatura si è mantenuta più alta ritardando la crescita dei batteri lattici termofili, è stata riscontrata la presenza di lattosio residuo e di un accumulo, sebbene parziale, di galattosio, confermato anche da Pecorari et al., 2003.

Il gradiente termico che si viene a formare nel raffreddamento dei formaggi, specie se di grande pezzatura, non influenza solamente la crescita dei LAB, apportati tramite innesto o autoctoni e selezionatisi durante le fasi di lavorazione del coagulo, ma potrebbe avere effetto anche sui patogeni. In un recente studio di Ercolini et al., 2005, gli Autori hanno evidenziato che il raffreddamento a 25 °C della cagliata di Grana Padano cotta a 55 °C, stimato tramite lo sviluppo di un modello di simulazione di fluidodinamica computazionale (CFD) 3-D, possa influenzare la sopravvivenza di quattro patogeni selezionati (*Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella* Typhimurium e *Staphylococcus aureus*). Infatti, al centro della forma la temperatura si mantiene superiore a 50 °C per almeno 4 ore, come riscontrabile anche nei dati di Giraffa et al., 1998, risultando in questo modo favorevole per l'eliminazione efficace dei patogeni contaminanti; sulla superficie e nella zona immediatamente al di sotto di essa (non meglio specificate in termini di coordinate spaziali), invece, dove secondo gli Autori la temperatura scende rapidamente vicino ai 30 °C già nella prima ora, si potrebbe favorire lo sviluppo dei patogeni se non dovesse intervenire una corretta acidificazione della cagliata. I limiti approssimativi di crescita per *E. coli* (T = 7,5 ÷ 49 °C; pH = 3,9 ÷ 10; a_w = 0,95 ÷ > 0,998) e *L. monocytogenes* (T = 0 ÷ 45 °C; pH = 4,2 ÷ 9,6; a_w = 0,92 ÷ > 0,998), come riportati da Zhang et al. (2010), prevedono

1 LAB equivale a Lactic Acid Bacteria

un *range* di temperatura ampiamente ricoperto nel periodo di raffreddamento dei formaggi. I risultati di Zhang et al. (2010), hanno inoltre supportato l'ipotesi che la temperatura non-letale sia indipendente dalla specie patogena e, soprattutto, sia il fattore chiave che governa il grado di inattivazione dei batteri quando altri “ostacoli”, come pH e a_w , prevengono la loro crescita.

Un'altra misura degli effetti del gradiente termico centripeto che si determina nei formaggi a pasta cotta di grande pezzatura (Grana Padano, Parmigiano Reggiano, Emmental, Gruyere, Sbrinz etc) è la differente inattivazione della fosfatasi alcalina a seconda della distanza dalla superficie (Pellegrino et al., 1997).

Già negli anni '80, Reinbold & Ernstrom (1988) avevano valutato l'effetto della non omogeneità della temperatura di blocchi di cagliate di *Cheddar* da 290 kg pressate dovuta a raffreddamento conseguente alla permanenza per 7 giorni a 5 e 22 °C in stampi di acciaio. La non uniformità di temperatura, determinata dalla lentezza dello scambio termico, ha avuto un impatto significativo sui valori di pH, di distribuzione del contenuto di sale e di umidità delle stesse. Secondo gli Autori la maggiore velocità di raffreddamento superficiale, corrispondente ad una maggiore differenza di temperatura tra centro ed esterno (27 °C dopo un giorno di raffreddamento a 5 °C e 13 °C dopo un giorno di raffreddamento a 22 °C), ha determinato la formazione di una matrice più porosa in cui i granuli non erano completamente fusi; la differenza di porosità ha favorito di conseguenza la migrazione di umidità dalla regione a maggiore temperatura a quella minore (termo-osmosi²). Il raffreddamento veloce ha determinato anche una maggiore variabilità della distribuzione dei valori di pH cui è corrisposta anche una minore capacità di trattenere l'umidità. In particolare, quindi, un raffreddamento più lento con una distribuzione di temperature più uniforme potevano contribuire ad ottenere un pH più omogeneo nelle forme.

La velocità del raffreddamento ha effetto significativo anche sulle proprietà reologiche dei formaggi fusi secondo Piska & Štětina (2004), riducendo il modulo di rigidità G, lo sforzo di taglio soglia, la durezza, l'adesività e la gommosità.

Più recentemente Richoux et al. (2008), hanno verificato l'influenza delle temperature esterne, mantenute costanti tra 30 e 48 °C, su pH, galattosio e lattato residui in formaggi tipo Emmental da 2 e 0,5 kg. Richoux et al. (2009), hanno anche studiato l'influenza sulla qualità e sulla resa di cagliate di formaggio semi-duro (tipo Trappista) di un raffreddamento criogenico a 20 °C prima della pressatura; gli Autori hanno verificato che l'operazione aggiunta ha leggermente ritardato l'acidificazione, mentre ha significativamente ridotto la sineresi. Questo si è tradotto in un aumento di resa relativa del 3,8 % alla fine della stagionatura (la resa è passata da $11,8 \pm 0,15$ kg formaggio/100 kg latte a $12,2 \pm 0,39$ kg formaggio/100 kg latte) dovuto essenzialmente alla maggiore ritenzione di umidità.

Al fine di ottenere il tipico profilo fermentativo del formaggio Pannerone, Mucchetti et al. (2009), hanno dimostrato l'importanza della stufatura della cagliata a 30 °C per 5-6 giorni e, quindi, come l'anticipo della fase di raffreddamento modificerebbe profondamente le caratteristiche del prodotto, inibendo la fermentazione butirrica e propionica.

2 Collins, R. E. (1961). *Flow of fluids through porous materials*. Reinhold Publishing Corporation, New York, NY.

Il raffreddamento della cagliata immediatamente successivo alla messa in stampo è, come già detto, uno *step* comune a tutti i formaggi in cui scambio di calore e scambio di massa sono spesso caratterizzati da contemporaneità e correlazione: l'acidificazione della cagliata, favorita dal raggiungimento di temperature favorevoli allo sviluppo microbico, incrementa a sua volta la permeabilità della cagliata e favorisce lo sgrondo del siero, diminuendo l'idratazione delle micelle di caseina e demineralizzandole progressivamente.

Generalmente, nei formaggi duri come Parmigiano Reggiano e Grana Padano l'allontanamento di gran parte del siero (circa il 90 %) avviene in caldaia grazie ai processi di rottura e cottura dei granuli e termina prima della fine del processo di acidificazione; nei formaggi molli, dove la quantità di siero da spurgare è maggiore, può anche accadere che la fase di acidificazione termini prima della fine dello spurgo (Mucchetti & Neviani, 2006). Esistono, tuttavia, diversi altri scenari in cui il fenomeno predominante risulta essere il trasferimento di calore, mentre può ritenersi trascurabile quello di massa. Tra questi, ad esempio, è possibile collocare il raffreddamento convettivo tramite immersione in acqua statica o corrente dei formaggi a pasta filata, tipicamente Mozzarelle e Provolone (Mucchetti & Neviani, 2006) o ad aria di alcune altre paste filate dalla tradizione siciliana come la Vastedda del Belice (Mucchetti et al., 2008) o il Caciocavallo (Marotta et al., 2007).

Il raffreddamento della Ricotta, del Mascarpone o dei Pizza-cheese pre-confezionati a caldo avviene per immersione in acqua e ghiaccio o per attraversamento di tunnel con aria raffreddata a temperature anche inferiori a 0 °C, in assenza di scambio di materia. In particolare nel caso della Ricotta e del Mascarpone preconfezionati, la velocità di raffreddamento risulta importante non solo per creare le condizioni che ostacolano lo sviluppo di microrganismi residuali o da postcontaminazione, soprattutto sporigeni, ma anche per influenzare la struttura dei prodotti in quanto incide sul tempo a disposizione per l'aggregazione delle proteine (granulosità della Ricotta) e sulle modalità di cristallizzazione dei trigliceridi (Ricotta e Mascarpone).

Da quanto precedentemente esposto risulta evidente l'importanza che la fase di raffreddamento riveste nell'ambito della tecnologia casearia.

Data, quindi, l'influenza che le temperature raggiunte e raggiungibili hanno sui fenomeni temperatura-dipendenti, è importante poter prevedere gli effetti dello scambio di calore tra cagliata ed ambiente e la distribuzione spazio-temporale della temperatura in funzione di diverse condizioni (forma, dimensioni, composizione, temperatura ambientale, velocità dell'aria).

La cognizione di questi fenomeni, le cui conseguenze dal punto di vista microbiologico e fisico-chimico sono ben note (Milesi et al., 2008; Sanchez et al., 1994; Hui, 1993; Reinbold & Ernstrom, 1988), sono tuttavia di difficile predizione proprio per la natura di correlazione e concomitanza degli eventi, soprattutto nella fase di stufatura, e per la complessità di risoluzione, come si vedrà nel capitolo successivo, delle equazioni di trasporto di calore (e/o materia) nei sistemi.

Allo stato attuale si è a conoscenza di poche ricerche relative alla modellazione del trasporto di calore e di massa applicato al settore caseario (Chang et al., 2009; Pajonk et al., 2003; Zhong, 2003; Reinbold et al., 1992; Luna & Bressan, 1986; Luna & Bressan, 1985), mentre è più ricca la letteratura relativa allo studio di questi fenomeni

di trasporto quando applicati alla cottura degli alimenti, fra cui, ad esempio, la carne (Goñi & Salvadori, 2010; Siripon et al., 2007; Trujillo & Pham, 2006; Purlis & Salvadori, 2005; Obuz et al., 2002; Wang & Sun, 2002c; Zhang et al., 2002; Hu & Sun, 2000; Chen et al., 1999) ed i prodotti da forno (Purlis & Salvadori, 2009a; Purlis & Salvadori, 2009b; Sakin et al., 2007; Broyart & Trystram, 2002; Özilgen & Heil, 1993) oppure all'essiccamento di alimenti non fluidi, quali frutta e verdura (Lespinard et al., 2009; Curcio et al., 2008). Eppure, il controllo delle temperature può essere considerato uno strumento valido sia per la crescita/inattivazione microbica che per la struttura del prodotto finito (Zhong, 2003).

Gli scopi del lavoro sono dunque stati:

1. sviluppare un modello predittivo di scambio termico da applicare al raffreddamento di formaggi che sia in grado di considerare le variazioni delle proprietà termo-fisiche (conduttività termica e calore specifico) del formaggio medesimo e le caratteristiche di ambiente e stampo;
2. valutare i coefficienti di scambio termico adattando l'equazione generale di Nusselt tramite una definizione di lunghezza caratteristica;
3. validare il modello predittivo ottenuto anche grazie all'adattamento dell'equazione di Nusselt attraverso l'utilizzo di campioni cilindrici di formaggio qualificati da diverse composizioni e dimensioni.

1.1 Il trasporto di calore

Il trasporto di calore è definibile come un movimento di energia dovuto ad una differenza di temperatura (Incropera & De Witt, 2002). È un processo dinamico nel corso del quale una quantità di calore si trasferisce da un punto ad una temperatura T_1 ad un altro con temperatura T_2 diversa. In particolare se $T_1 > T_2$ il trasferimento di energia avviene spontaneamente, se $T_1 < T_2$ il trasferimento avviene solo a condizione di apportare lavoro al sistema (secondo l'enunciato di Clausius³ del secondo principio della termodinamica). Le temperature dei due corpi cambiano quindi continuamente (nel tempo e nello spazio) fin tanto che esiste una differenza di temperatura tra T_1 e T_2 ovvero fin tanto che le temperature dei due corpi non sono in equilibrio e si annulla quindi la “*driving force*” che determina lo scambio di energia termica. Quando la differenza di temperatura si annulla, allora si avrà equilibrio termico ed i due corpi avranno una T_3 intermedia tra T_1 e T_2 .

I meccanismi secondo cui il calore viene scambiato sono fondamentalmente tre:

1. Conduzione: trasmissione di calore che avviene in un mezzo solido, liquido o gassoso dalle regioni a più alta temperatura verso quelle con temperatura minore per contatto molecolare diretto. Il principio alla base della conduzione è diverso a seconda della struttura fisica del corpo: se la conduzione termica avviene nei gas è dovuta alla diffusione atomica e molecolare, se invece avviene nei liquidi e nei solidi è a causa di onde elastiche; nei materiali metallici il

3 Secondo l'enunciato di Clausius “È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo”.

fenomeno è principalmente dovuto alla diffusione degli elettroni liberi dato che è trascurabile il contributo dell'oscillazione elastica del reticolo cristallino. Lo studio delle caratteristiche della conduzione richiede in primo luogo la conoscenza del campo di temperatura all'interno del corpo: $T = f(x, y, z, t)$. Quando il campo termico è indipendente dal tempo la conduzione avviene in regime stazionario, se invece la temperatura è funzione anche del tempo il regime è transitorio.

2. Convezione: il trasporto di energia è causato da un gradiente di pressione e dalla forza di gravità, assente nei solidi e trascurabile per i fluidi molto viscosi, caratterizzato da moti di circolazione interni al fluido. Dalla legge di conservazione dell'energia discende che il calore che un sistema cede (ad altri sistemi, al suo interno o all'ambiente circostante) è uguale a quello che l'altro riceve, e per il secondo principio della termodinamica spontaneamente il calore viene ceduto dal sistema a maggior temperatura verso quello a minore temperatura. Il fenomeno della convezione termica si ha quando un fluido entra in contatto con un corpo la cui temperatura è maggiore di quella del fluido stesso. Aumentando di temperatura per conduzione, il fluido a contatto con l'oggetto si espande e diminuisce di densità, e a causa della spinta di Archimede sale essendo meno denso del fluido che lo circonda che è più freddo, generando così moti convettivi, in cui il fluido caldo sale verso l'alto e quello freddo scende verso il basso (convezione naturale). Si definisce invece la convezione come forzata se il flusso è causato da un agente esterno (pompa, ventilatore, etc). In entrambi i casi, comunque, il calore viene scambiato sia per movimento molecolare casuale (diffusione) sia per macroscopico moto del fluido. Indipendentemente dalla particolare natura della convezione, la legge che governa il flusso di calore è la Legge del raffreddamento di Newton, secondo la quale il flusso di calore è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura tra fluido e superficie del solido; la costante di proporzionalità h ($\text{W/m}^2 \text{ K}$), detta coefficiente convettivo di scambio termico, coefficiente liminare di scambio termico o coefficiente di film, comprende tutti gli effetti che influenzano lo scambio per convezione, come la geometria della superficie, la tipologia e le proprietà termodinamiche del fluido (Erdoğdu, 2008).
3. Irraggiamento: trasporto di energia (calore) attraverso onde elettromagnetiche. Al contrario della conduzione e della convezione, l'irraggiamento non prevede contatto diretto tra gli scambiatori, e non necessita di un mezzo per propagarsi. Quindi è un fenomeno che interessa ogni aggregato materiale, non importa se solido, liquido o gassoso, e avviene anche nel vuoto. La legge che governa l'irraggiamento è la legge di Stefan-Boltzmann⁴.

La legge fondamentale che governa lo scambio di calore è la prima legge della termodinamica⁵, comunemente chiamata principio di conservazione dell'energia. L'energia interna U , tuttavia, è una quantità scomoda da misurare; per questo la legge fondamentale della conservazione di energia è spesso riscritta in termini di temperatura

4 Secondo la legge di Stefan-Boltzmann il flusso di calore emesse da una superficie per radiazione è $\vec{q} = \epsilon \sigma T_s^4$ (W/m^2), dove ϵ è l'emissività della superficie, σ è la costante di Stefan-Boltzmann ($= 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$) e T è la temperatura assoluta (K).

5 Secondo il primo principio della termodinamica "L'energia di un sistema isolato rimane costante".

T. Per un fluido, l'equazione del calore risultante sarà:

$$\rho c_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) T \right] = -(\nabla \cdot \vec{q}) + \tau : \vec{S} - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \left[\frac{\partial P}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) P \right] + Q \quad (1) \text{ dove:}$$

- ρ è la densità (kg/m³);
- c_p è il calore specifico a pressione costante (J/kg K);
- T è la temperatura assoluta (K);
- \vec{u} è il vettore velocità (m/s);
- \vec{q} è il flusso di calore per conduzione (W/m²);
- ∇ è la divergenza di un vettore⁶ o il gradiente di un campo scalare⁷;
- P è la pressione (Pa);
- τ è il tensore di sforzo viscoso (Pa);
- S è il tensore di velocità di deformazione (1/s) pari a: $\vec{S} = \frac{1}{2} [\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T]$;
- l'operatore “:” è una contrazione che può essere riscritta come $\vec{a} : \vec{b} = \sum_n \sum_m a_{nm} b_{nm}$
- Q contiene tutte le fonti di calore diverse dal riscaldamento viscoso (W/m³).

L'equazione del calore sovraesposta (1) ha come implicazione la conservazione della massa, intesa come relazione tra densità e velocità attraverso la relazione

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (2).$$

Analizzando i termini costitutivi dell'equazione (1), il primo valore che si riscontra riguarda il flusso di calore scambiato per conduzione. La legge di Fourier per la conduzione stabilisce che il flusso di calore conduttivo, \vec{q} (W/m²), sia proporzionale al gradiente di temperatura secondo la relazione $q_i = -k \frac{\partial T}{\partial x_i}$, definendo con k la

conduttività termica (W/m K), con $\frac{\partial T}{\partial x_i}$ il gradiente di temperatura in direzione x_i e con il segno negativo come conseguenza del fatto che il flusso di calore si trasferisce nella direzione della diminuzione di temperatura. In un solido la conduttività termica potrebbe essere diversa a seconda della direzione, implicando dunque che k diventi un

6 Definendo x, y, z le variabili che rappresentano le coordinate di uno spazio euclideo a tre dimensioni e definiti $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ i corrispettivi versori, allora la divergenza di un campo vettoriale continuo e differenziabile $\vec{F} = F_1 \vec{i} + F_2 \vec{j} + F_3 \vec{k}$ è rappresentata come la funzione scalare

$$\nabla \cdot \vec{F} = \frac{\partial F_1}{\partial x} + \frac{\partial F_2}{\partial y} + \frac{\partial F_3}{\partial z} .$$

7 Si definisce gradiente di una funzione il vettore che ha per componenti cartesiane le derivate parziali della funzione. Dette x, y, z le variabili che rappresentano le coordinate di uno spazio euclideo a tre dimensioni e definiti $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ i corrispettivi versori, allora il gradiente di una funzione scalare derivabile f è:

$$\nabla f = \frac{\partial f}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{k} .$$

tensore e che il flusso di calore sia $q_i = -\sum_j k_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}$. Il secondo termine si riferisce al riscaldamento viscoso del fluido. Il terzo termine $(\frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} [\frac{\partial P}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) P])$ dell'equazione (1) rappresenta il lavoro dovuto alla pressione, responsabile del riscaldamento di un fluido per compressione adiabatica e per effetti termo-acustici. È generalmente piccolo per flusso con bassi valori di numero di Mach⁸.

Combinando conservazione della massa con equazione del calore e trascurando i termini relativi al riscaldamento viscoso e al lavoro della pressione, si ottiene l'equazione del calore nella sua forma più nota (3):

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q - \rho c_p \vec{u} \cdot \nabla T .$$

Se poi la velocità \vec{u} è nulla, allora si ottiene l'equazione che governa lo scambio di calore per pura conduzione di un solido: $\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q$. Data la definizione di diffusività termica α (m²/s) come il rapporto $\frac{k}{\rho c_p}$, allora l'equazione di Fourier può essere riscritta come $\frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\alpha \nabla T) = Q$.

Lo scambio di calore per conduzione in regime variabile – L'equazione di Fourier

La conduzione implica il trasferimento dell'energia (calore) per oscillazione delle molecole senza un movimento macroscopico della materia. Il problema fisico della conduzione termica è retto da un'equazione differenziale lineare alle derivate parziali non omogenea che si ottiene a partire da una legge generale e da un'equazione costitutiva: la prima è ottenuta a partire dal primo principio della termodinamica e la seconda, invece, è ottenuta dall'osservazione fisica del fenomeno ed è poi avvalorata dal postulato di produzione entropica.

Il procedimento logico che porta alla derivazione dell'equazione generale della conduzione è basato sull'applicazione del primo principio ad un volume di controllo che sia interessato da soli scambi termici conduttivi; considerando un elemento arbitrario di volume Ω delimitato dalla superficie S si deduce, dal primo principio della termodinamica, che deve essere (adattato da Wang et al., 2008): Flusso termico conduttivo attraverso S + Generazione interna di calore in V = Variazione nel tempo dell'energia interna in V .

Si ottiene così che $-\iint_{\partial\Omega} \vec{\Phi} \cdot \vec{n} dS + \iiint_{\Omega} G(\vec{r}, t) d\Omega = \rho c_p \iiint_{\Omega} \frac{\partial u}{\partial t}(\vec{r}, t) d\Omega$, dove il primo addendo al primo membro rappresenta la potenza termica netta scambiata per conduzione attraverso il volume di controllo fissato, essendo $\vec{\Phi}$ il vettore flusso

8 Il numero di Mach (Ma) è un gruppo adimensionale definito come il rapporto tra la velocità di un oggetto considerato e la velocità del suono nel fluido considerato. Permette di stabilire quanto siano importanti gli effetti di comprimibilità del fluido in esame. Quando Ma è minore di 0,2-0,3 si commette un errore trascurabile considerando il valore della densità costante.

termico funzione di \vec{r} e t ed \vec{n} il vettore unitario normale alla superficie dS ed orientato sempre verso l'esterna di essa; il secondo addendo è il termine rappresentativo della generazione interna di potenza termica; al secondo membro è indicata la variazione di energia interna nel tempo all'interno del volume di controllo, indicando con ρ e c_p rispettivamente la densità ed il calore specifico dell'alimento. Applicando il teorema di Gauss-Green⁹ alla precedente equazione si ottiene che

$$-\iiint_{\Omega} (\nabla \cdot \vec{\Phi}) d\Omega + \iiint_{\Omega} G(\vec{r}, t) d\Omega = \rho c_p \iiint_{\Omega} \frac{\partial u}{\partial t}(\vec{r}, t) d\Omega$$

da cui si ottiene che
$$\iiint_{\Omega} [-\nabla \cdot \vec{\Phi} + G(\vec{r}, t) - \rho c_p \frac{\partial u}{\partial t}(\vec{r}, t)] d\Omega = 0$$
. Poiché l'integrale è nullo qualunque sia il dominio di integrazione, allora il campo scalare integrando deve essere necessariamente nullo per cui:
$$-\nabla \cdot \vec{\Phi} + G(\vec{r}, t) = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t}(\vec{r}, t)$$
.

Dal postulato di Fourier nell'ipotesi di mezzo isotropo $\vec{\Phi}(\vec{r}, t) = -k \nabla T(\vec{r}, t)$; per cui se il mezzo è omogeneo $\nabla^2 T(\vec{r}, t) + \frac{1}{k} G(\vec{r}, t) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}(\vec{r}, t)$. Quest'ultima è l'equazione fondamentale della conduzione termica, nota come equazione di Fourier nel caso in cui la generazione di calore G sia assente. Nell'ottenere quest'ultima equazione è stata utilizzata la legge della conduzione di Fourier ($\vec{\Phi}(\vec{r}, t) = -k \nabla T(\vec{r}, t)$), indicando con \vec{r} la posizione, con t il tempo, con T la temperatura e con k la conducibilità termica. Quest'ultimo parametro dovrebbe essere funzione normalmente di pressione e temperatura (Cengel & Boles, 2006).

La soluzione dell'equazione di Fourier consente di determinare il campo termico all'interno del dominio in esame e di calcolare, quindi, il flusso attraverso le superfici. L'equazione può essere riscritta come $\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T$, dove ∇^2 è l'operatore

Laplaciano $\sum_i^n \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$. Quest'ultimo operatore ha espressioni differenti a seconda del tipo di coordinate con cui viene espresso nelle tre dimensioni:

- in coordinate cartesiane: $\nabla^2 f = \Delta f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$;
- in coordinate cilindriche: $\nabla^2 f = \Delta f = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial f}{\partial r}) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$, con $r =$ raggio e $\theta =$ angolo che si forma tra il vettore r ed il verso positivo dell'asse X di un normale sistema ortogonale. Infatti $x = r \cos \theta$ e $y = r \sin \theta$;

in coordinate sferiche:

$$\nabla^2 f = \Delta f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial f}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}$$
, derivate da $x = r$

⁹ Il teorema di Gauss-Green (o teorema della divergenza) afferma che "Il flusso di un campo vettoriale Φ attraverso una superficie chiusa S , appartenente al dominio Ω di definizione del campo, è pari all'integrale della divergenza del campo stesso esteso al volume V racchiuso dalla superficie S ". Ossia:

$$-\oiint_{\partial \Omega} \vec{\Phi} \cdot \vec{n} dS = \iiint_{\Omega} (\nabla \cdot \vec{\Phi}) d\Omega$$

$$\sin\phi \cos\theta, y = r \sin\phi \sin\theta \text{ e } z = r \cos\phi.$$

Si vedrà in seguito che, in generale, trovare la soluzione esatta per l'equazione di Fourier è possibile solo per geometrie semplici come la lastra o il cilindro infiniti o la sfera e per condizioni al contorno ed iniziali uniformi. In genere, infatti, per le equazioni a derivate parziali e, quindi, anche per l'equazione della conduzione, non è possibile ricavare una soluzione per via analitica ed i metodi di integrazione analitica disponibili (come la tecnica di separazione delle variabili) sono di limitata applicabilità. Peraltro, anche in casi in cui si conosca un'integrale generale, non è detto che si riesca a determinare l'integrale particolare. Per ottenere quest'ultimo, infatti, bisognerà assegnare opportune condizioni al contorno sulla temperatura (e/o sulle sue derivate) alla frontiera del dominio. L'integrale generale, inoltre, dipende da funzioni arbitrarie (e non da costanti arbitrarie, come accade per le equazioni differenziali ordinarie), di modo che l'imposizione delle condizioni comporterà la risoluzione di problemi matematici, in generale, estremamente complicati. Di conseguenza, dal punto di vista teorico, ci si deve accontentare di studiare solamente l'esistenza e l'unicità della soluzione di una equazione a derivate parziali.

Le condizioni al contorno che si possono porre per un problema differenziale come quello della conduzione termica sono essenzialmente di 3 tipi (Figura 1.2) e, nell'ambito della Trasmissione del Calore, si classificano come segue:

1. Condizioni al contorno del primo tipo (o di *Dirichlet*). Si ha quando è fissata la temperatura sulla superficie del dominio: $T_s = f(\vec{r}, t)$.
2. Condizioni al contorno del secondo tipo (o di *Neumann*). Si ha quando è fissata la derivata normale della temperatura sulla superficie del dominio: $\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_s = f(\vec{r}, t)$. Tale condizione al contorno equivale a fissare il flusso termico attraverso la superficie del dominio di integrazione dell'equazione.
3. Condizione al contorno di terzo tipo (o di *Robin*). Si ha quando è fissata una combinazione lineare fra la temperatura della superficie e la derivata normale alla superficie stessa: $\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_s + T_s = f(\vec{r}, t)$. Questo implica che vi sia trasmissione di calore per convezione, in accordo con la legge di Newton, fra le superfici del corpo e il mezzo esterno (fluido) la cui temperatura può variare sia con il tempo sia la posizione lungo la superficie.

I tre tipi di condizioni al contorno di cui si è appena detto coprono la maggior parte delle possibili casistiche associate agli scambi termici conduttivi e hanno la fondamentale proprietà di essere condizioni al contorno lineari.

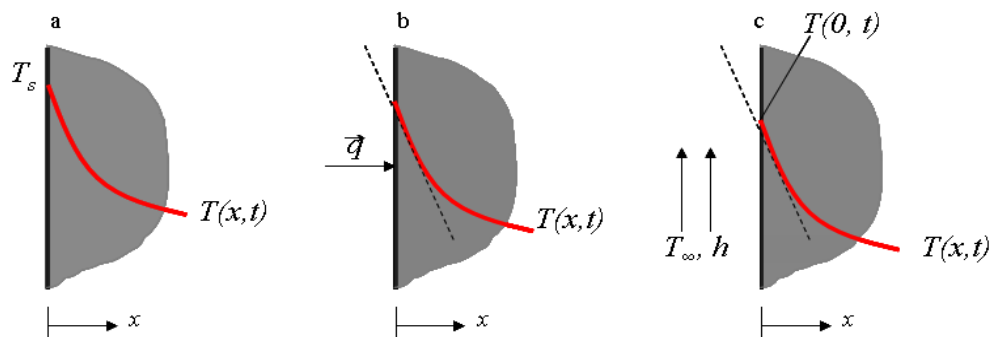


Figura 1.2: Condizioni al contorno (a = I tipo; b = II tipo; c = III tipo) coinvolte nel trasporto di calore alla superficie ($x = 0$). Immagine adattata da Incropera & De Witt, 2002.

Parametri adimensionali nello studio della conduzione termica

Nei problemi di trasmissione del calore è spesso utile ricorrere all'introduzione di gruppi adimensionali, tramite l'applicazione del teorema di Buckingham¹⁰, in modo da ridurre il numero di variabili considerate. Nell'ambito della conduzione termica si possono definire le seguenti variabili adimensionali:

- Coordinata adimensionale: $X = \frac{\bar{x}}{L}$, dove x è la coordinata e L è la lunghezza caratteristica.
- Temperatura adimensionale: $\Theta = \frac{T - T_\infty}{T_i - T_\infty}$, dove T_∞ è la temperatura del fluido esterno e T_i è la temperatura iniziale del mezzo
- Numero di Biot: $Bi = \frac{hL}{k}$, con h = coefficiente liminare di scambio termico, L = lunghezza caratteristica e k = conducibilità termica del mezzo.
- Numero di Fourier o tempo adimensionale: $Fo = \frac{\alpha t}{L^2}$, dove α rappresenta la diffusività termica e t il tempo.

Dalla combinazione di queste variabili adimensionali è possibile stabilire che in un qualsiasi problema di conduzione con condizioni al contorno di tipo convettivo la temperatura adimensionale è funzione di Bi , Fo ed X , cioè $\Theta = f(Bi, Fo, X)$.

È possibile descrivere Fo come il rapporto fra la quantità di calore trasmessa per conduzione nel tempo t attraverso lo strato di spessore L e volume L^3 per una differenza di temperatura unitaria e la capacità termica dello strato stesso; maggiore è Fo maggiore è la penetrazione di calore nel corpo in un determinato intervallo di tempo. Allo stesso modo è possibile ottenere il significato fisico del numero di Biot: esprime il rapporto fra la resistenza interna al trasferimento di calore e quella esterna. Per numeri di Biot maggiori di 40, il coefficiente di scambio termico h è

¹⁰ Noto anche come "teorema pi greco", afferma che dato un problema descritto da un certo numero di equazioni in cui siano presenti n variabili indipendenti, se le dimensioni fondamentali di queste n variabili sono k ; allora il problema può essere completamente descritto, in genere, da $n-k$ variabili adimensionali. Cioè è possibile studiare il medesimo problema usando un numero inferiore di variabili purché le grandezze secondarie siano state ridotte alle essenziali grandezze numeriche.

considerevolmente più grande della conducibilità termica k ; se $Bi < 0,1$, la resistenza interna al trasferimento di calore è trascurabile. In particolare quest'ultima condizione è spesso utilizzata come criterio per stabilire fino a che punto sia lecito considerare la distribuzione di temperatura uniforme in un corpo nei problemi di scambio termico in regime variabile; essa, infatti, determina il campo di applicabilità dell'approccio a parametri concentrati (*lumped capacitance method*¹¹). Come affermato da Singh & Heldman (1984) la condizione di $Bi < 0,1$ non è mai rispettata nel caso di prodotti alimentari, dato il loro basso valore di conducibilità termica. Da qui l'importanza dell'approccio numerico per la risoluzione di problematiche relative al trasferimento transitorio di calore nei prodotti alimentari.

Il trasporto di calore per convezione

Come precedentemente esposto, lo scambio di calore per convezione è definibile come un trasporto di energia causato dalla presenza di un gradiente di pressione e dalla forza di gravità caratterizzato da moti di circolazione interni al fluido.

Considerando un corpo con forma generica di superficie A_s e temperatura T_s posto in un fluido di temperatura $T_\infty \neq T_s$ che si muove con velocità u_∞ sulla superficie del corpo, allora lo scambio termico avviene per convezione. Il flusso di calore scambiato tra il corpo ed il fluido è $q = \int_{A_s} h(T_s - T_\infty) dA_s$, con h coefficiente di convezione locale. Assumendo un coefficiente medio di convezione \bar{h} sulla superficie totale, allora il flusso di calore diventa $q = \bar{h} A_s (T_s - T_\infty)$.

Quando il fluido, caratterizzato da $T_\infty \neq T_s$, si muove sulla superficie del corpo, su di essa si crea lo strato limite termico. Le particelle di fluido che si trovano a contatto con la superficie sono in equilibrio con la temperatura della superficie stessa, mentre scambiano energia con le particelle sovrastanti, creando un gradiente termico nel fluido. La regione di fluido in cui esiste questo gradiente è per l'appunto lo strato limite termico, il cui spessore δ_t è tipicamente definito come lo spazio in cui $\frac{T_s - T}{T_s - T_\infty} = 0,99$.

La relazione che esiste tra lo strato limite di altezza y di una superficie piana estesa orizzontalmente lungo x (Figura 1.3) ed il coefficiente di scambio termico h è

$$h = \frac{-k_f \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0}}{T_s - T_\infty};$$

sulla superficie ($y = 0$), infatti, dove non c'è movimento di fluido

dato che il piano è fermo quindi anche la velocità del fluido è nulla, il trasferimento di energia avviene solo per conduzione. Dato poi che $(T_s - T_\infty)$ è una costante indipendente da x mentre δ_t aumenta al crescere di x , allora il gradiente di temperatura nello strato limite deve decrescere al crescere di x ; allo stesso modo $\frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0}$ diminuisce con x e quindi anche h deve diminuire lungo x .

¹¹ L'assunzione fondamentale per l'utilizzo del metodo a parametri concentrati è che la temperatura nel solido sia spazialmente uniforme ad ogni istante del processo di raffreddamento transitorio. Questo implica quindi che il gradiente di temperatura possa essere considerato trascurabile. Se tale assunzione è valida risulta che

$$\frac{T - T_\infty}{T_{initial} - T_\infty} = \exp\left[-\left(\frac{h A_s}{\rho V c_p}\right)t\right] = \exp(-Bi \cdot Fo) \quad (\text{Incropera \& De Witt, 2002}).$$

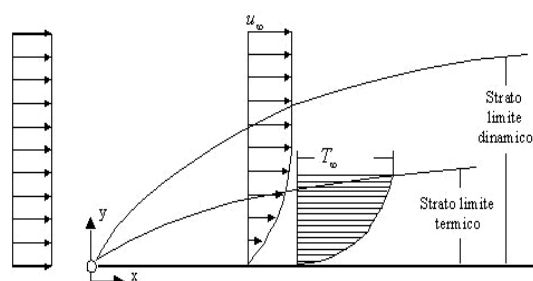


Figura 1.3: Strato limite dinamico e strato limite termico in una superficie piana caratterizzata da temperatura $T_s \neq T_\infty$ del fluido sovrastante che si muove con velocità u_∞ .

Le equazioni che governano il moto dei fluidi in cui coesistono gradienti di velocità, temperatura e concentrazione sono basate sulle equazioni di Navier-Stokes, cioè le equazioni che descrivono il moto di un fluido reale. Esse contemplano il contributo di tutte le forze agenti su di un elemento infinitesimo di volume e sulla sua superficie e comprendono l'equazione di conservazione della massa, di conservazione della quantità di moto (o momento) e di conservazione dell'energia, rispettivamente (Comsol, 2008):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0$$

$$\rho \frac{D\vec{u}}{Dt} = \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \nabla \cdot [-P\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}] + \vec{F}$$

$$\rho c_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) T \right] = -(\nabla \cdot \vec{q}) + \boldsymbol{\tau} : \vec{S} - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \left[\frac{\partial P}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) P \right] + Q$$

dove:

- ρ è la densità (kg/m^3);
- c_p è il calore specifico a pressione costante (J/kg K);
- T è la temperatura assoluta (K);
- D è la derivata sostanziale¹²;
- \vec{u} è il vettore velocità (m/s);
- \vec{q} è il flusso di calore per conduzione (W/m^2);
- P è la pressione (Pa);
- \mathbf{I} è la matrice identità¹³;
- $\boldsymbol{\tau}$ è il tensore di sforzo viscoso (Pa);
- \vec{F} è il vettore delle forze di volume (N/m^3);
- S è il tensore di velocità di deformazione ($1/\text{s}$) pari a: $\vec{S} = \frac{1}{2} [\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T]$, con apice T inteso come trasposta;
- l'operatore “:” è una contrazione che può essere riscritta come

12 Considerata una certa proprietà M di un fluido ed indicando con \vec{u} il vettore velocità, allora si definisce accelerazione Lagrangiana o sostanziale la quantità $\frac{DM}{Dt} = \frac{\partial M}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \text{grad}) M$

13 Si definisce matrice identità una matrice quadrata in cui tutti gli elementi della diagonale principale sono costituiti dal numero 1, mentre i restanti elementi sono costituiti dal numero 0.

$$\vec{a} : \vec{b} = \sum_n \sum_m a_{nm} b_{nm}$$

- Q contiene tutte le fonti di calore diverse dal riscaldamento viscoso (W/m^3).

La risoluzione delle equazioni di Navier-Stokes, a parte casi semplicissimi, non è effettuabile per via diretta a causa della non linearità dei termini che compaiono in esse. Si è sviluppata in proposito una branca della fluidodinamica detta fluidodinamica numerica o anche CFD (*Computational Fluid Dynamics*) il cui scopo è quello di risolvere tali equazioni per via numerica. I metodi comunemente impiegati allo scopo sono il Metodo delle Differenze Finite (FDM), il Metodo dei Volumi Finiti (FVM) ed il Metodo degli Elementi Finiti (FEM). La CFD rappresenta un vastissimo argomento che, tuttavia, esula lo scopo della presente tesi e quindi non sarà ulteriormente trattato sebbene siano numerosi nel settore alimentare gli esempi in letteratura relativi all'argomento (Curcio et al., 2008; Denys et al., 2004; Lacasse et al., 2004; Hu & Sun, 2000; Verboven et al., 2000).

Le soluzioni dell'equazione di Fourier

Negli ultimi anni sono stati diversi gli studi che hanno affrontato la risoluzione dell'equazione di Fourier, alcuni basati sull'approccio analitico (ad esempio il metodo di separazione delle variabili o la trasformata di Laplace) altri su quello numerico (metodo alle differenze finite – FDM - o metodo agli elementi finiti – FEM). Per una consultazione più approfondita delle soluzioni analitiche si veda Incropera & De Witt, 2002 e Rinaldi, 2005.

In questo studio, anziché trovare le soluzioni esatte tramite l'analisi analitica, l'attenzione sarà rivolta all'analisi numerica in quanto sempre più utilizzata per risolvere problemi in cui le proprietà fisiche, come le proprietà termiche e le condizioni al contorno, non sono lineari o costanti nel tempo e nello spazio, in cui la temperatura iniziale non è uniforme o in cui l'alimento è caratterizzato da una geometria irregolare (Wang & Sun, 2003b).

1.2 L'analisi tramite le differenze finite

A differenza delle soluzioni analitiche, con le quali è possibile determinare la distribuzione delle temperature in qualsiasi punto del corpo, la soluzione numerica permette di definire la soluzione solo in punti discreti. Quindi il primo passaggio fondamentale per questo approccio consiste proprio nello scegliere i punti, dividendo il dominio in un numero di piccole regioni ed assegnando ad ognuna come punto di riferimento il proprio centro, detto nodo (Figura 1.4). Ogni nodo rappresenta una regione e la sua temperatura dipende dalle aree circostanti. La scelta dei nodi non è arbitraria, ma dipende dalla geometria studiata e dell'accuratezza di calcolo che si vuole ottenere: infatti se il numero di nodi è basso (*coarse mesh*) l'accuratezza sarà limitata, mentre se è alto (*fine mesh*) si otterrà un'accuratezza molto più elevata. In particolare l'analisi tramite FDM può sfruttare il metodo esplicito o quello implicito.

Metodo esplicito

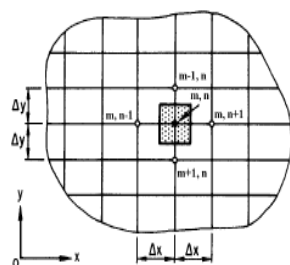


Figura 1.4: Nodo interno di un dominio bi-dimensionale discretizzato. Immagine adattata da Incropera & De Witt, 2002.

Considerando lo scambio di calore per conduzione non stazionario in un sistema bidimensionale (Figura 1.4) caratterizzato da proprietà termiche costanti e assenza di calore interno generato, allora l'equazione di Fourier può essere scritta $\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$, dove i termini $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ e $\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$ possono essere approssimati rispettivamente per un nodo interno al dominio nel seguente modo:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}_{m,n} \approx \frac{\frac{\partial T}{\partial x}_{m+\frac{1}{2},n} - \frac{\partial T}{\partial x}_{m-\frac{1}{2},n}}{\Delta x} \approx \frac{T_{m+1,n} + T_{m-1,n} - 2T_{m,n}}{(\Delta x)^2}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}_{m,n} \approx \frac{\frac{\partial T}{\partial y}_{m,\frac{1}{2},n} - \frac{\partial T}{\partial y}_{m,-\frac{1}{2},n}}{\Delta y} \approx \frac{T_{m,n+1} + T_{m,n-1} - 2T_{m,n}}{(\Delta y)^2} .$$

m ed n sono utilizzati per identificare le coordinate x ed y del nodo.

Oltre ad essere discretizzato nello spazio, però, un problema di conduzione non stazionario deve essere discretizzato anche nel tempo, sostituendo a t il termine $p \Delta t$. Si ottiene quindi che il termine dell'equazione di Fourier $\frac{\partial T}{\partial t}$ in (m,n) possa essere approssimato come $\frac{T_{m,n}^{p+1} - T_{m,n}^p}{\Delta t}$, definendo con p e $p+1$ due istanti successivi dell'intervallo di tempo Δt .

Nel metodo esplicito la temperatura viene valutata all'istante successivo ($p+1$) in funzione dell'istante precedente (p); l'equazione di Fourier in termini discreti diventa $\frac{1}{\alpha} \frac{T_{m,n}^{p+1} - T_{m,n}^p}{\Delta t} = \frac{T_{m+1,n}^p + T_{m-1,n}^p - 2T_{m,n}^p}{(\Delta x)^2} + \frac{T_{m,n+1}^p + T_{m,n-1}^p - 2T_{m,n}^p}{(\Delta y)^2}$. Assumendo poi che $\Delta x = \Delta y$ e che $\frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2} = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta y)^2} = \Delta Fo$, ossia è il numero di Fourier discreto, si trova

che la temperatura del nodo (m,n) all'istante $(p+1)$ ha la seguente forma: $T_{m,n}^{p+1} = \Delta Fo (T_{m+1,n}^p + T_{m-1,n}^p + T_{m,n+1}^p + T_{m,n-1}^p) + (1 - 4 \Delta Fo) T_{m,n}^p$.

L'equazione che si ottiene è definita esplicita perché la temperatura sconosciuta del nodo all'istante successivo ($p+1$) dipende dalla temperatura nota del nodo all'istante precedente (p); per tale motivo questo approccio è conosciuto anche come *forward-difference form*.

Se invece si considera un nodo sulla superficie del dominio (Figura 1.5 e Figura 1.6)

le equazioni del dominio 2-D diventano rispettivamente:
 $T_{m,n}^{p+1} = \Delta Fo (2 T_{m-1,n}^p + T_{m,n+1}^p + T_{m,n-1}^p + 2 Bi T_\infty) + (1 - 4 \Delta Fo - 2 Bi \Delta Fo) T_{m,n}^p$ se riferito al caso illustrato in Figura 1.5;
 $T_{m,n}^{p+1} = 2 \Delta Fo (T_{m-1,n}^p + T_{m,n-1}^p + 2 Bi T_\infty) + (1 - 4 \Delta Fo - 4 Bi \Delta Fo) T_{m,n}^p$ se riferito al caso illustrato in Figura 1.6.

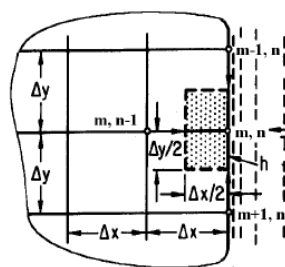


Figura 1.5: Nodo sulla superficie di un dominio bi-dimensionale discretizzato con convezione. (Immagine adattata da Incropera & De Witt, 2002.).

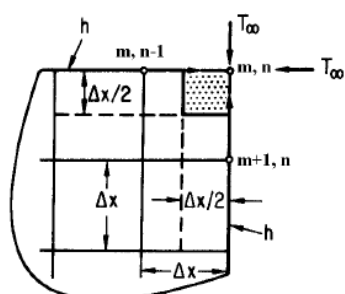


Figura 1.6: Nodo sul nodo esterno di un dominio bi-dimensionale discretizzato con convezione. (Immagine adattata da Incropera & De Witt, 2002.).

Ovviamente l'accuratezza della soluzione numerica può essere implementata restringendo gli intervalli Δx e Δt , ma facendo aumentare, di contro, il tempo computazionale e le necessità di potenza di calcolo disponibile.

Il limite di questa metodologia consiste nel fatto che non sia incondizionatamente stabile, ma debba sottostare ad un criterio di stabilità secondo il quale "il coefficiente associato al nodo di interesse al tempo precedente sia maggiore o uguale a zero" (Incropera & De Witt, 2002). Nel caso bi-dimensionale dunque $\Delta Fo \leq 1/4$ se il punto è interno al dominio, $\Delta Fo (2 + Bi) \leq 1/2$ se si trova sulla superficie e scambia convettivamente calore con un fluido esterno, $\Delta Fo (1 + Bi) \leq 1/4$ se si trova su un angolo della superficie e scambia convettivamente calore con un fluido esterno.

Metodo implicito

In questa metodologia è possibile definire Δx , Δy e Δt indipendentemente l'uno dall'altro, aumentando tuttavia il tempo computazionale. Infatti la forma implicita di una equazione alle differenze finite può essere derivata dall'equazione

$$\frac{\partial T}{\partial t}_{m,n} \approx \frac{T_{m,n}^p - T_{m,n}^{p-1}}{\Delta t} \quad \text{valutando la temperatura } T \text{ al tempo precedente } (p-1) \text{ invece}$$

che a quello successivo (p); per questo motivo il metodo implicito è anche definito *backward-difference form*. Facendo sempre riferimento ad un punto interno di un dominio 2-D (Figura 1.4) l'equazione FDM in forma implicita diventa

$$\frac{1}{\alpha} \frac{T_{m,n}^p - T_{m,n}^{p-1}}{\Delta t} = \frac{T_{m+1,n}^p + T_{m-1,n}^p - 2 T_{m,n}^p}{(\Delta x)^2} + \frac{T_{m,n+1}^p + T_{m,n-1}^p - 2 T_{m,n}^p}{(\Delta y)^2}, \quad \text{dalla quale si ottiene,}$$

ipotizzando $\Delta x = \Delta y$, la temperatura del nodo interno di coordinate (m,n) all'istante precedente $T_{m,n}^{p-1} = (1 + 4 \Delta Fo) T_{m,n}^p - \Delta Fo (T_{m+1,n}^p + T_{m-1,n}^p + T_{m,n+1}^p + T_{m,n-1}^p)$.

Similmente, per i punti esterni (Figura 1.5 e Figura 1.6) le temperature saranno rispettivamente:

$$T_{m,n}^{p-1} + 2 Bi \Delta Fo T_{\infty} = [1 + 2 \Delta Fo (2 + Bi)] T_{m,n}^p - \Delta Fo (2 T_{m-1,n}^p + T_{m,n+1}^p + T_{m,n-1}^p)$$

$$T_{m,n}^{p-1} + 4 Bi \Delta Fo T_{\infty} = [1 + 4 \Delta Fo (2 + Bi)] T_{m,n}^p - 2 \Delta Fo (T_{m-1,n}^p + T_{m,n-1}^p) .$$

Risulta quindi evidente che la nuova temperatura del nodo (m,n) dipenda dalle temperature dei nodi circostanti all'istante successivo che sono, ovviamente, sconosciute. Quindi per determinare la temperatura all'istante $t + \Delta t$ è necessario risolvere le equazioni simultaneamente. Sebbene il tempo computazionale necessariamente aumenti, il vantaggio rispetto al metodo esplicito sta nel fatto che questa sistema è incondizionatamente stabile, cioè la soluzione è stabile per qualsiasi intervallo di tempo e spazio, senza restrizioni nella scelta di Δx e Δt .

Indipendentemente, comunque, dal tipo di metodo adottato la discretizzazione delle equazioni differenziali alle derivate parziali avviene per “sostituzione” dell'operatore differenziale con il suo equivalente discreto. Tale procedimento meccanico perde le sue potenzialità se applicato a domini aventi forme irregolari.

1.3 L'analisi tramite gli elementi finiti

Come già introdotto precedentemente, le equazioni che governano lo scambio di calore sono generalmente equazioni differenziali non lineari alle derivate parziali (*Partial Differential Equations*, PDEs¹⁴). Di fatto, solo per certe situazioni semplificate si possono ottenere soluzioni analitiche. Fra i metodi analitici più usati per la risoluzione di una PDE vi sono quelli basati sulle Trasformate di Fourier e di Laplace, il cui procedimento consiste nel ridurre la PDE in una equazione ordinaria della trasformata di Fourier o di Laplace della funzione incognita. Risolta quest'ultima equazione, l'incognita viene determinata mediante un'antitrasformazione. Per i problemi fisici reali (che implicano complesse proprietà dei materiali, condizioni di carico e

14 Una equazione differenziale è un'equazione che coinvolge una o più derivate di una funzione incognita. Se tutte le derivate sono calcolate rispetto ad una sola variabile indipendente, l'equazione si dirà equazione differenziale ordinaria (*ODE*). Quando sono presenti derivate rispetto a più variabili indipendenti, avremo invece una equazione differenziale alle derivate parziali (*PDE*). Una equazione differenziale avrà ordine n , se n è l'ordine massimo delle derivate che vi compaiono (<http://www.dmi.unict.it/~rosa/ode.pdf>). “Le variabili dipendenti ed indipendenti possono non apparire esplicitamente; tuttavia una PDE deve contenere almeno una derivata parziale della variabile dipendente. È possibile inoltre definire le PDE come *lineare* se è lineare nella funzione incognita ed in tutte le sue derivate. In alternativa l'equazione sarà *non lineare*. Un'equazione non lineare si definisce *quasi-lineare* se è lineare in tutte le derivate di più alto grado della funzione incognita. Inoltre una PDE è detta *omogenea* se il termine noto (termine che non contiene la funzione incognita né le sue derivate) è uguale a zero; in caso contrario la PDE è detta *non omogenea*. L'equazione di trasmissione del calore di Fourier nelle tre dimensioni con generazione di calore è un PDE del secondo ordine lineare non omogenea dove la variabile dipendente “temperatura” è funzione delle variabili indipendenti “spazio” e “tempo”. Se il mezzo è caratterizzato da una conducibilità termica uniforme e non c'è calore interno generato, allora l'equazione del trasferimento del calore diventa una PDE del secondo ordine lineare omogenea” (Wang et al., 2008)

condizioni al contorno), invece, quello che si tenta di fare è di introdurre ipotesi ed idealizzazioni necessarie per rendere il problema matematicamente più facile, ma ancora capaci di fornire soluzioni sufficientemente approssimate e risultati abbastanza soddisfacenti. Il legame tra il reale sistema fisico e la soluzione matematica è fornito dal modello matematico del sistema idealizzato, che include tutte le ipotesi ritenute significative per il sistema reale.

Il Metodo agli Elementi Finiti (*Finite Element Method*, FEM) ha origini nei primi anni del '900, anche se il termine "elementi finiti" viene utilizzato per la prima volta nel 1960 da Clough¹⁵; durante gli anni Sessanta i ricercatori iniziarono ad applicare il metodo anche a campi dell'ingegneria quali fluidodinamica e trasferimento termico ed a qualsiasi sistema di equazioni differenziali in qualità di tecnica numerica generale.

Il Metodo degli Elementi Finiti, è una tecnica dell'Analisi Numerica volta ad ottenere soluzioni approssimate per una molteplicità di problemi che non troverebbero una soluzione esatta. Poiché è sempre possibile (sotto certe ipotesi) scrivere le equazioni differenziali e le condizioni al contorno anche di problemi complessi, si può riscontrare tuttavia come non sia sempre possibile trovare una soluzione analitica in forma chiusa, a causa della irregolarità della geometria. Una possibilità per superare questa difficoltà è quella di fare ipotesi semplificative per ridurre il problema dato ad uno possibile da trattare. Cronologicamente, il primo metodo di Analisi Numerica sviluppato è stato il Metodo delle Differenze Finite (*Finite Differences Method*, FDM). Tale metodo lascia inalterato il modello fisico e discretizza le equazioni differenziali del problema. L'algoritmo delle equazioni alle differenze finite aumenta di efficacia al crescere del numero dei punti (dove la funzione è incognita) di intersezione della griglia, che si sovrappone al dominio di definizione della funzione incognita. Con il FDM si possono trattare problemi anche molto complessi; se tuttavia subentrano geometrie irregolari o particolari condizioni al contorno, tale metodo diventa di difficile applicazione. Più recentemente il FEM è stato preferito al FDM: contrariamente a quest'ultimo metodo, che vede il dominio da analizzare come una serie di punti di un reticolo, il FEM vede il dominio come l'unione di tanti sotto-domini di forma elementare. Le equazioni differenziali vengono lasciate inalterate (relativamente a ciascun elemento finito) mentre il dominio viene discretizzato. In un problema al continuo, cioè in un corpo o in una regione dello spazio in cui abbia luogo un particolare fenomeno, la variabile di campo, come la pressione, lo spostamento, la temperatura, la velocità o la densità, è funzione di ciascun generico punto del dominio di definizione. Di conseguenza il problema presenta un numero infinito di incognite. La procedura di discretizzazione agli elementi finiti lo riduce ad un problema con un numero finito di incognite, suddividendo il dominio in elementi finiti ed esprimendo il campo incognito in termini di funzioni approssimanti, definite all'interno di ogni elemento. Le funzioni approssimanti, chiamate anche funzioni di forma, vengono individuate mediante i valori che la variabile dipendente assume in punti specifici detti nodi. I nodi sono posti di solito sul contorno degli elementi, in punti comuni a due o più elementi. Oltre ai nodi sul contorno un elemento può presentare dei nodi al suo interno. I valori che la variabile di campo assume sui nodi, ne definiscono univocamente l'andamento all'interno dell'elemento. Nella rappresentazione agli elementi finiti di un problema, i valori nodali della variabile di campo rappresentano le nuove incognite. In questo modo possono

15 R. W. Clough, "The Finite Element Method in Plane Stress Analysis," *Proceedings of 2nd ASCE Conference on Electronic Computation*, Pittsburgh, PA, September 8-9, 1960

essere studiate anche le geometrie complesse ed irregolari, o costituite da materiali diversi (come ad esempio un alimento dentro al proprio contenitore) dato che ogni elemento costitutivo il dominio potrebbe essere diverso (Bona et al., 2007).

Come riportato da Rinaldi, 2005, riprendendo una *review* di Puri & Anantheswaran (1993), l'utilizzo degli elementi finiti nei processi alimentari ha introdotto una sequenza di vantaggi chiave rispetto all'FDM, tra cui:

- le variazioni spaziali delle proprietà dei materiali possono essere più facilmente affrontate;
- i domini irregolari possono essere modellati più accuratamente;
- miglior adattamento ai problemi non lineari;
- le dimensioni degli elementi possono essere più facilmente variate;
- è possibile trattare problemi con condizioni al contorno differenti.

Tra gli svantaggi segnalati nell'uso del FEM piuttosto che dell'FDM sono stati riscontrati:

- le equazioni sono matematicamente più complesse;
- è necessaria una maggiore potenza di calcolo.

Recentemente Wang & Sun, 2003b, hanno analizzato gli sviluppi della modellazione numerica per i processi di riscaldamento e raffreddamento nell'industria alimentare, riportando numerosi esempi tratti dalla letteratura. In particolare è possibile osservare come, tra gli esempi riportati dagli Autori, prevalgano gli sviluppi di modelli 1-D e 2-D nel caso del FDM, mentre sia possibile modellare in 2-D e 3-D con il FEM.

Il metodo FEM può essere riassunto nei seguenti passaggi fondamentali:

1. divisione dell'intero dominio in parti dette "elementi finiti"
2. descrizione su ciascun elemento delle relazioni tra variabili
3. assemblaggio degli elementi per ottenere le relazioni tra variabili su tutto il dominio

La caratteristica principale è la discretizzazione del dominio continuo di partenza, in un dominio discreto (*mesh*) mediante l'uso di elementi di forma differente, come suggeriti in Figura 1.7, cosa non possibile, invece, con le differenze finite.

Per il presente studio è stato utilizzato il software Comsol Multiphysics® (versione 3.5a), e in particolare il modulo generale di trasferimento di calore in analisi non stazionaria. Rispetto ad altri tipi di software per l'analisi FEM, la caratteristica importante del Comsol è la possibilità di poter implementare le analisi multifisiche grazie alla sua composizione in moduli, corrispondenti ai vari fenomeni fisici che possono essere combinati tra loro (Figura 1.8).

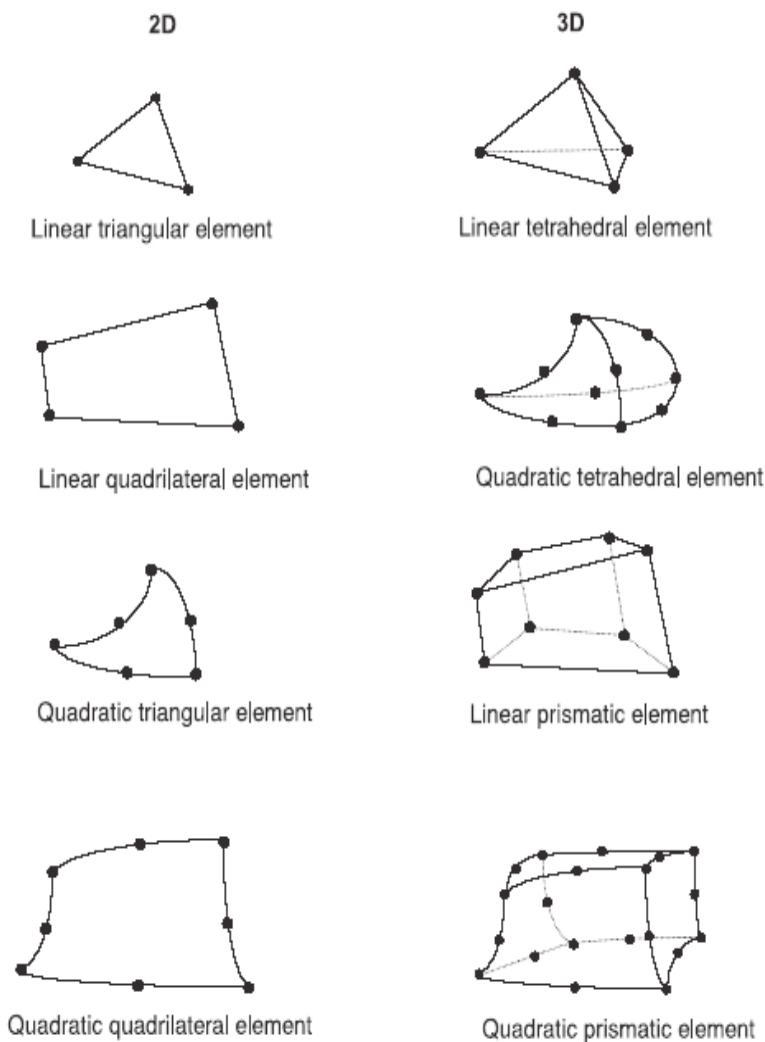


Figura 1.7: Forme tipiche di elementi 2-D e 3-D per l'analisi FEM (Rinaldi, 2005).

La fase di discretizzazione viene gestita completamente all'interno del software. COMSOL è in grado infatti di creare *mesh* libere (*free mesh*), che possono essere usate su oggetti di qualsiasi geometria, in quanto si tratta di *mesh* che non hanno restrizioni in termini di distribuzione degli elementi. I lati degli elementi sono detti spigoli (*edges*) della *mesh*, mentre i loro angoli vertici della *mesh*; uno spigolo della *mesh* non contiene al suo interno vertici. Se nella *mesh* sono presenti punti isolati, questi diventano automaticamente vertici della *mesh*. In geometrie 3-D gli elementi, in cui vengono suddivisi i sottodomini, sono tipicamente i tetraedri, le cui facce, spigoli e vertici sono detti rispettivamente facce, spigoli e vertici della *mesh*. I contorni sono suddivisi in triangoli o quadrilateri. Analogamente alle geometrie 2-D, i punti isolati diventano vertici della *mesh*.

Ultimata la fase di discretizzazione del modello (*meshing*), si procede alla definizione dei parametri caratteristici del materiale, definendo le caratteristiche termiche e le condizioni al contorno del problema su tutto il dominio, sui sotto-domini, sui contorni, sui punti o sugli spigoli della geometria.

L'ultima fase per arrivare alla soluzione del problema, riguarda la scelta dell'opportuno risolutore (*solver*) tra quelli messi a disposizione, tenendo conto che il metodo degli elementi finiti è comunque un metodo non esatto ma approssimato. In

particolare in Comsol sono presenti i seguenti risolutori che devono essere scelti in funzione delle caratteristiche del problema in esame:

- UMFPACK Diretto per problemi non-simmetrici
- SPOOLES Diretto per problemi simmetrici e non-simmetrici; utilizza spesso meno memoria rispetto a UMFPACK
- PARDISO Diretto per problemi non-simmetrici; utilizza spesso meno memoria rispetto a UMFPACK
- Cholesky (TAUCS) Diretto per problemi simmetrici e positivi
- GMRES Iterativo per problemi non-simmetrici
- Gradienti Coniugati Iterativo per problemi simmetrici e positivi
- Multigriglia geometrica Iterativo per problemi ellittici e parabolici

I *solver* UMFPACK, SPOOLES, PARDISO e Cholesky (TAUCS) sono migliori per i modelli 1D e 2-D, e per modelli 3-D con pochi gradi di libertà. Per modelli con molti gradi di libertà sono necessari *solver* che richiedono molta memoria, e in questi casi i più efficienti sono i risolutori iterativi, quali GMRES, gradienti coniugati e multigriglia geometrica (Comsol, 2008). Tuttavia i *solver* di tipo iterativo sono meno stabili di quelli lineari e non sempre arrivano a convergenza (cioè arrivano ad una soluzione del problema); per migliorare la convergenza di un risolutore iterativo è possibile selezionare delle appropriate precondizioni. Per questo studio è stato scelto di utilizzare il risolutore GMRES.

1.4 Le proprietà termiche dei prodotti alimentari

Mentre le caratteristiche termiche del materiale di contenimento possono essere considerate con buona approssimazione invariate, almeno nel *range* di temperatura considerato per il raffreddamento nell'ambito delle prove eseguite, non si può affermare altrettanto per l'alimento. Le proprietà termiche dell'alimento cambiano sia in funzione della variazione di temperatura anche senza il passaggio di stato (nelle prove di raffreddamento effettuate non è stata mai raggiunta la temperatura di congelamento), sia in funzione di cambiamenti chimico-fisici che ne possono modificare la composizione (come ad esempio il contenuto di umidità). Il risultato è che non è possibile impiegare solamente le conoscenze di base dello scambio di calore nei solidi. In letteratura esistono diversi modelli per prevedere il cambiamento della capacità termica e del calore specifico in funzione del cambiamento della composizione chimica e/o della temperatura.

La conducibilità termica

La conducibilità o conduttività termica (indicata con λ o k , W/m K) è il rapporto, in condizioni stazionarie, fra il flusso di calore e il gradiente di temperatura che provoca il passaggio del calore¹⁶. È una misura, dipendente solo dalla natura dell'alimento e, quindi, della sua attitudine a trasmettere il calore.

¹⁶ Il flusso di calore che si trasmette per conduzione attraverso un materiale segue la legge di Fourier.

Relativamente alla conducibilità termica k (W/m K) degli alimenti sono numerosi i modelli empirici presenti in letteratura ed i modelli predittivi basati sulla composizione dell'alimento stesso, pochi quelli specifici per i prodotti lattiero-caseari (Marschoun et al., 2001). Rahman, 1995, ha riportato i modelli predittivi, distinguendoli tra modelli teorici ed empirici. Come affermato dall'Autore stesso “la conducibilità termica varia con la composizione chimica, la distribuzione delle fasi, la densità o porosità, la temperatura e la pressione”, anche se l'effetto di quest'ultima sui valori di k può essere trascurato per alimenti solidi e liquidi. L'effetto della composizione, in particolare, sulla proprietà termica risulta avere un notevole impatto: la determinazione della quantità d'acqua presente nell'alimento, essendo essa il costituente con più elevato valore di k , risulta essere il fattore di maggiore importanza nel calcolo della conducibilità termica. Infatti come riportato nello studio di 16 prodotti lattiero-caseari posti a 15 °C e 30 °C, la conducibilità termica cresce linearmente all'aumentare della quantità d'acqua (R di 0,99 e 0,97 a 15 °C e 30 °C rispettivamente), mentre decresce al crescere delle quantità di grasso (R di 0,79 a 15 °C e 30 °C) e proteine (R di 0,73 e 0,69 a 15 °C e 30 °C rispettivamente) (Tavman & Tavman, 1999). Risultato simile ma in parte discordante è stato quello trovato da Marschoun et al., 2001, nello studio delle proprietà termiche del formaggio *Cheddar*: la conducibilità termica è aumentata linearmente all'aumento della quantità d'acqua e diminuita con l'incremento della quantità di grasso, ma a differenza di Tavman & Tavman (1999), le proteine hanno influenzato positivamente l'aumento di k . Gli Autori hanno inoltre osservato, in accordo con quanto precedentemente dimostrato da Sweat & Parmelee, 1978, l'esistenza di una correlazione negativa tra contenuto d'umidità e grasso ($R^2 = 0,86$), con conseguenze sul fatto che il cambiamento di un componente porti ripercussioni sugli altri.

L'effetto della temperatura sulla conduttività termica non è stato enfatizzato nel lavoro di Tavman & Tavman, 1999, avendo gli stessi incluso, come già anticipato, solamente due livelli di temperatura (15 °C e 30 °C), ad eccezione dell'analisi di k di quattro formaggi (*hamburger cheese*, *Cheddar cheese*, *Tulum cheese* e *old Kashkaval*) fatti variare tra 4 e 44 °C (Figura 1.9). Ciò che si è riscontrato è stato un lieve aumento di conducibilità termica all'aumentare della temperatura, come d'altronde era attendibile soprattutto per formaggi con alto contenuto d'umidità.

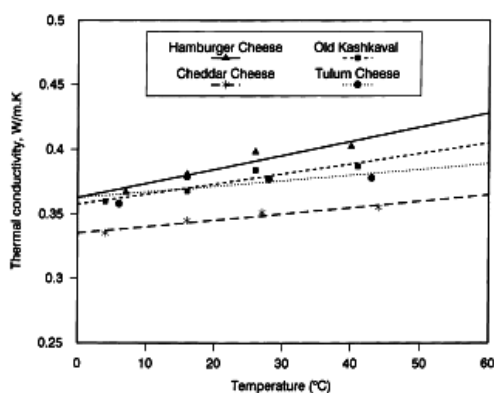


Figura 1.9: Conducibilità termica (W/m K) di quattro formaggi al variare della temperatura (°C).

Illustrazione tratta da Tavman & Tavman (1999).

È da sottolineare comunque che i dati riscontrati da Tavman & Tavman (1999) sono stati, come gli Autori stessi concludono, in accordo con quelli di Sweat & Parmelee, 1978, e con il modello predittivo suggerito da Choi & Okos nel 1986. Secondo tale modello, detto anche Modello in Parallelo, è possibile prevedere la conducibilità termica di un mezzo come somma della media pesata delle conducibilità dei singoli

costituenti: $k = \sum_{i=1}^n X_i k_i$, dove X_i rappresenta la percentuale dell' i -esimo componente e k_i la sua conducibilità termica (Choi & Okos, 1986). Come dimostrato anche da Marschoun et al., 2001 il modello in parallelo è migliore rispetto a quello in serie¹⁷, avendo ottenuto una differenza percentuale media tra predetto e sperimentale molto minore. Le equazioni predittive della conducibilità termica dei maggiori componenti secondo Choi & Okos (1986) sono riassunte in Tabella 1.1.

Nonostante il modello di Choi & Okos sia stato sviluppato per alimenti liquidi, data la natura dei formaggi utilizzati nella sperimentazione e dati i risultati di Tavman & Tavman (1999), si è ritenuto di utilizzare tale modello per la simulazione degli scambi termici in raffreddamento convettivo naturale.

Materiale	Equazione
Acqua	$k_w = 5,71 \times 10^{-1} + 1,76 \times 10^{-3}T - 6,70 \times 10^{-6}T^2$
Proteine	$k_p = 1,79 \times 10^{-1} + 1,20 \times 10^{-3}T - 2,72 \times 10^{-6}T^2$
Carboidrati	$k_c = 2,01 \times 10^{-1} + 1,39 \times 10^{-3}T - 4,33 \times 10^{-6}T^2$
Grasso	$k_f = 1,81 \times 10^{-1} - 2,76 \times 10^{-3}T - 1,77 \times 10^{-7}T^2$
Fibre	$k_{fi} = 1,83 \times 10^{-1} + 1,25 \times 10^{-3}T - 3,17 \times 10^{-6}T^2$
Ceneri	$k_a = 3,30 \times 10^{-1} + 1,40 \times 10^{-3}T - 2,91 \times 10^{-6}T^2$

Tabella 1.1: Conducibilità termica dei maggiori componenti in funzione della temperatura secondo Choi & Okos (1986). Range di applicazione: da -40 °C a 150 °C. La temperatura T è espressa in °C.

Il calore specifico

Il calore specifico c (J/kg K) di una sostanza è definito come la quantità di energia (calore) necessaria per innalzare la temperatura di una unità di massa di 1 K. La sua definizione dipende dalle modalità di addizione del calore, che possono avvenire a volume (c_v) o pressione (c_p) costante. Dato che la maggior parte dei processi che riguardano gli alimenti avvengono a pressione atmosferica (Rahman, 1995), allora il calore specifico è spesso considerato a pressione costante (c_p).

Come nel caso della conducibilità termica, anche il calore specifico può essere approssimato con modelli teorici ed empirici. Considerando solo i modelli di alimenti con temperatura superiore a quella di congelamento (come nella sperimentazione di questa tesi), il primo presente in letteratura (Siebel, 1982¹⁸) ha predetto il calore specifico come somma del calore specifico dell'acqua e dei solidi totali; tuttavia la linearità dell'equazione è stata successivamente modificata verificando la dipendenza del c_p sia dalla temperatura che dalla quantità d'acqua presente nell'alimento. Come riportato da Rahman, 1995, nel 1985 Thomareis & Hardy¹⁹ svilupparono due modelli di predizione del calore specifico dei formaggi; il primo relativo a formaggi fusi e relativo ad una temperatura costante di 40 °C aveva la seguente forma:

17 Secondo il Modello in Serie la predizione teorica della conducibilità termica è $\frac{1}{k} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{k_i}$, con X_i percentuale dell' i -esimo componente e k_i conducibilità termica corrispondente.

18 Siebel, E.(1892). Specific Heat of Various Products, *Ice and Refrigeration*, 2, 256.

19 Thomareis, A. S., & Hardy, J. (1985). Evolution de la chaleur spécifique apparente des fromages fondus entre 40 et 100 C. Influence de leur composition. *Journal of Food Engineering*, 4(2), 117–134.

$c_p = 4,149 X_w + 2,475 X_{Fa} + 1,447 X_{ns}$, dove X_w rappresenta la frazione di massa dell'acqua, X_{Fa} la frazione di massa del grasso ed X_{ns} la frazione di massa dei solidi non grassi. Il secondo modello, più generale, ha introdotto anche la temperatura T (°C) in un *range* variabile tra 40 °C e 100 °C, assumendo la seguente forma: $c_p = 4,101 + 1,2 \times 10^{-3} T - (1,673 + 2,7 \times 10^{-4} T) X_{Fa} - (2,716 - 1,1 \times 10^{-3} T) X_{ns}$, le cui espressioni specifiche per temperatura e composizione sono consultabili in Rahman, 1995 (pag. 258).

In letteratura è possibile trovare anche altri modelli basati su una composizione maggiormente dettagliata, anche se non specifici per i formaggi; tra questi vengono ricordati il modello di Heldman & Singh²⁰ e quello di Choi & Okos, 1986.

Secondo i primi Autori $c_p = 1,675 X_{Fa} + 1,549 X_{pr} + 1,424 X_{Ca} + 0,837 X_{As} + 4,187 X_w$, dove i predici Fa , Pr , Ca , As e w rappresentano rispettivamente grasso, proteine, carboidrati, ceneri ed acqua.

Il modello presentato da Choi & Okos, ha successivamente introdotto anche il contributo delle fibre e la dipendenza del calore specifico di ogni componente dalla temperatura. Così come per il modello della conducibilità termica, anche in quello del calore specifico vengono considerati i contributi in parallelo dei calori specifici dei singoli costituenti (c_{pi}) pesati secondo la loro frazione di massa X_i . Si ottiene dunque un modello in cui $c_p = \sum_{i=1}^n c_{pi} X_i$ ed i calori specifici dipendono dalla temperatura come mostrato in Tabella 1.2.

Materiali	Equazione
Acqua ^a	$c_{pw} = 4,1762 - 9,0864 \times 10^{-5} T + 5,4731 \times 10^{-6} T^2$
Proteine ^b	$c_{pp} = 2,0082 + 1,2089 \times 10^{-3} T - 1,3129 \times 10^{-6} T^2$
Carboidrati ^b	$c_{pc} = 1,5488 + 1,9625 \times 10^{-3} T - 5,9299 \times 10^{-6} T^2$
Grasso ^b	$c_{pf} = 1,9842 + 1,4733 \times 10^{-3} T - 4,8008 \times 10^{-6} T^2$
Fibre ^b	$c_{pfi} = 1,8459 + 1,8306 \times 10^{-3} T - 4,6509 \times 10^{-6} T^2$
Ceneri ^b	$c_{pa} = 1,0926 + 1,8896 \times 10^{-3} T - 3,6817 \times 10^{-6} T^2$

Tabella 1.2: Calore specifico dei maggiori componenti in funzione della temperatura secondo Choi & Okos (1986). ^aRange di applicazione: da 0 °C a 150 °C; ^bRange di applicazione: da -40 °C a 150 °C. La temperatura T è espressa in °C.

La capacità di predizione dei modelli basati sulla composizione risente fortemente del calore specifico delle singole componenti, in particolar modo dell'acqua quando questa risulti essere piuttosto bassa come percentuale come nel caso del Parmigiano Reggiano (Heidenreich et al., 2007), e delle possibili interazioni tra le fasi (Rahman, 1995). Marschoun et al., 2001, hanno dimostrato che il modello di Choi & Okos (1986) sovrastimava di circa il 5,1 % il valore di c_p del formaggio Cheddar misurato tramite analisi DSC, mentre il modello di Heldman & Singh (1981) lo sottostimava del 3,5 %, ritenendo quindi quest'ultimo preferibile. Ciononostante, per le simulazioni oggetto di questa tesi, si è preferito inserire nel modello le equazioni di Choi & Okos (1986), principalmente per due motivazioni: 1 - allo stato attuale non si è a conoscenza di studi relativi all'importanza di includere o meno un parametro come la temperatura nella predizione del calore specifico, si è quindi ritenuto più ragionevole non escluderla;

20 Heldman, D. R., & Singh, R. P. (1981). *Food Process Engineering*, AVI Publications, Westport.

2 – in un recente lavoro di Heidenreich et al., 2007, nello studio di 22 campioni di formaggi diversi nella composizione, sia per tipologia che per posizione di prelievo (crosta o interno), è stato dimostrato che la predizione di tale modello è quella che meglio si avvicina al dato sperimentale tramite DSC tradizionale.

La densità

La densità ρ (kg/m³) è definita la massa per unità di volume. Tuttavia, è necessario specificare almeno due densità differenti: la densità reale e quella apparente. La differenza tra le due è determinata dal metodo di misura del volume: la densità reale è calcolata escludendo che esistano porosità interne o esterne all'alimento. Come suggerito da Barbosa-Cánovas et al., 2004, il volume reale può essere misurato stimando le dimensioni geometriche del materiale o tramite altre metodologie (spostamento con solidi, liquidi o gas, assorbimento di gas, forze di galleggiamento).

Anche per la determinazione della densità esistono modelli predittivi, sia empirici che teorici, che considerano le caratteristiche compositive e termiche dell'alimento (Rahman, 1995). Ciononostante, si è preferito procedere alla definizione diretta della densità tramite misurazione di volume e massa, date sia la natura delle prove sperimentali sia la mancanza, a conoscenza dell'Autore, di letteratura relativa all'applicazione di tali modelli nel settore lattiero-caseario.

La diffusività termica

La diffusività termica α (m²/s) è definita come il rapporto tra la conducibilità termica (k) del materiale e la sua capacità termica (ρc_p). Definisce dunque la capacità del mezzo di trasmettere energia termica rispetto alla sua tendenza ad accumularla. Nei prodotti alimentari il valore della diffusività termica dipende dal contenuto di aria o acqua, dalla temperatura, dall'anisotropia ed eterogeneità del prodotto.

Sweat (1986) ha raccomandato di calcolare α inserendo direttamente nell'equazione di riferimento i dati sperimentali della conducibilità termica, della densità e del calore specifico. Tuttavia, nell'impossibilità di trovare anche solo uno di questi parametri, la diffusività termica può essere determinata dalla soluzione analitica o numerica dell'equazione di Fourier che meglio simula l'andamento reale della curva di temperatura del prodotto. In particolare diversi Autori (Betta et al., 2009; Mariani et al., 2008; Huang, 2007; Kubasek et al., 2006; Carbonera et al., 2004; Zhang et al., 2002) hanno visto nella soluzione numerica il metodo migliore per ottenere la diffusività termica dai dati sperimentali. In questo caso però sarebbe più corretto parlare di diffusività termica apparente o effettiva (Markowski et al., 2004).

Oltre alla determinazione diretta, esistono anche per la diffusività termica modelli predittivi, sia empirici che teorici, che considerano le caratteristiche compositive e termiche dell'alimento, come riportato da Rahman, 1995.

2 MATERIALI E METODI

2.1 La preparazione dei campioni e l'acquisizione dei dati di temperatura

Al fine di acquisire i dati sperimentali tramite i quali poter successivamente validare il modello di scambio di calore, sono state eseguite diverse prove che hanno coinvolto sia cagliate fresche di formaggi a pasta cotta, per le quali è intervenuto ancora una certa separazione di siero e quindi lo scambio di calore è stato in qualche misura influenzato dalla variazione di massa e composizione chimica, sia formaggi maturi pronti per il consumo (Montasio DOP e Edam), per i quali invece allo scambio termico (nelle condizioni praticate) non è associato uno scambio di massa rilevante.

I campioni di cagliata

Le cagliate sono state prodotte presso il Centro di Ricerca per le produzioni Foraggere e Lattiero casearie CRA-FLC di Lodi. Al fine di limitare, quanto più possibile, la perdita di siero durante la fase di raffreddamento in stampo è stata seguita la tecnologia di produzione dei formaggi semicotti descritta da Mucchetti & Neviani, 2006. Per ogni prova sono stati utilizzati 200 l di latte intero di vacca di razza frisona, riscaldati a temperatura di coagulazione per scambio di calore indiretto in doppifondi di rame con camicia. Il latte crudo è stato innestato di culture di batteri lattici termofili CO03 di Chr Hansen® e la coagulazione è avvenuta tramite l'aggiunta di 83 ml di caglio liquido di vitello (titolo 1:10000) alla temperatura di $36 \pm 0,5$ °C. La rottura è stata effettuata manualmente tramite lira ed è stata seguita da una agitazione manuale tramite rotella. La cottura dei granuli di cagliata così ottenuti è stata eseguita in agitazione fino al raggiungimento della temperatura massima di $50 \pm 0,5$ °C, alla quale sono seguite la sedimentazione dei granuli ed una sosta sotto siero protrattasi per circa 60 min. Immediatamente dopo l'estrazione dalla caldaia, la cagliata è stata formata in due stampi in PE micro-forato cilindrici caratterizzati da un'altezza di 16 cm e da un diametro interno di 28 cm e pressata manualmente; le forme ottenute sono state rivoltate almeno due volte nell'arco di 20 min al fine di regolarizzare la superficie e di favorire un percorso omogeneo per il drenaggio del siero. Concluse tali operazioni, si è considerata iniziata la fase di raffreddamento, che avviene per scambio di calore contro aria in convezione naturale, e si è iniziato ad acquisire i dati di temperatura tramite l'inserimento di sonde come verrà descritto nei paragrafi successivi. Al fine di verificare la riduzione di massa dovuta al drenaggio del siero, con conseguente riduzione di volume, le cagliate sono state pesate all'inizio ed alla fine del raffreddamento tramite una bilancia (Mettler Toledo, Milano, Italia) con una precisione di ± 1 g.

Importante è sottolineare che durante le fasi preliminari di rivoltamento delle cagliate a temperatura ambiente, si è già formato un gradiente di temperatura, che determina una disuniformità nella distribuzione della temperatura della cagliata al momento dell'inizio del monitoraggio della temperatura medesima.

I campioni di formaggio

Al fine di eliminare l'influenza del trasferimento di massa sullo scambio di calore e ridurre la non uniformità della temperatura iniziale, si è deciso di ricorrere a campioni di formaggio pronti per il consumo che sono stati “fusi” per portarli in condizioni di temperatura iniziale uniforme.

È stata scelta la forma cilindrica per limitare l'effetto “spigolo” tipico dei parallelepipedi, ed anche in quanto era tecnicamente più complicato la realizzazione di una forma perfettamente sferica.

Sono stati scelti come campioni di riferimento il formaggio Montasio DOP, formaggio semicotto tipico, ed il formaggio Edam, un formaggio a larga diffusione europea diventato ormai una *commodity* nel mercato lattiero-caseario, in quanto aventi un contenuto proteico simile, ma contenuti di grasso ed umidità diversi. I campioni cilindrici dei formaggi sono stati estratti da parti di Montasio DOP ed Edam comprati presso un supermercato locale.

Le dimensioni dei campioni ottenuti sia di formaggio che di cagliata con le caratteristiche dei relativi stampi di contenimento sono riassunti in Tabella 2.1.

I campioni cilindrici di formaggio sono stati ottenuti per fusione di una quantità consona di formaggio, preliminarmente tagliato a cubetti, attraverso l'immersione in un bagno termostatico (MPM Instruments, Bernareggio, Milano, Italia) per un tempo variabile utile al raggiungimento della temperatura iniziale T_0 , misurata tramite l'inserimento preventivo di termocoppie in posizione nota e fissa, i cui dettagli vengono descritti nei paragrafi successivi. È stato ritenuto accettabile un coefficiente di variazione massimo del 3 % sulla T_0 stabilita come obiettivo.

Inoltre, al fine di quantificare le eventuali perdite di umidità per evaporazione durante la fusione, soprattutto quando effettuata alla temperatura massima di 54 °C, i campioni prima e dopo la fusione sono stati pesati tramite una bilancia elettronica (mod. EL2000, ORMA Scientific Instruments S.r.l., Milano, Italia) con una precisione di $\pm 0,01$ g.

Campione	Tipologia di formaggio	T_0 media (°C)	Diametro campione (m)	Altezza campione (m)	Materiale stampo	Spessore stampo (m)
A	Montasio	48±0,2	0,10	0,07	PVC	0,001
B	Edam	40±0,8	0,11	0,13	PE	0,003
C	Edam	48±0,8	0,11	0,13	PE	0,003
D	Edam	54±1,5	0,11	0,13	PE	0,003
E	Edam	40±0,3	0,11	0,05	PE	0,003
F	Edam	48±0,4	0,11	0,05	PE	0,003
G	Edam	54±0,5	0,11	0,05	PE	0,003
H	Cagliata	46±2,8	0,28	0,14	PE	0,002

Tabella 2.1: Definizione delle condizioni sperimentali. T_0 (°C) è la temperatura media ottenuta dalla misurazione di un massimo di 9 punti all'interno del formaggio/cagliata corrispondenti a diverse posizioni geometriche.

2.2 L'acquisizione dei dati durante il raffreddamento per convezione naturale

Come mostrato in Tabella 2.1, i campioni di formaggio e cagliate sono stati definiti da diverse combinazioni di dimensioni e temperatura iniziale (T_0). Ogni campione di formaggio, nel rispettivo stampo, dopo aver raggiunto T_0 , è stato subito posto su di una rete di plastica caratterizzata da un'apertura quadrata di lato di 0,02 m e lasciato raffreddare a temperatura ambiente, completamente circondato da aria.

La velocità e la temperatura dell'aria sono state misurate tramite una sonda anemometrica (mod. 0635-1535 Testo S.p.a., Settimo Milanese, Milano, Italia) collegata ad un datalogger (mod. 435-1 Testo S.p.a., Settimo Milanese, Milano, Italia).

I cambiamenti radiali ed assiali di temperatura all'interno dei campioni sono stati monitorati tramite l'utilizzo di un massimo di 9 termocoppie di tipo K (Ni/Cr-Ni/Al) (HF/D-30-KK, Tersid, Milano, Italy) collegate ad un datalogger multicanale (mod. HD32.8.16, Delta OHM S.r.l., Caselle di Selvazzano, Padova, Italia). La precisa posizione delle termocoppie era nota e decisa a priori, avendole introdotte e fissate ai rispettivi sostegni prima della fusione del campione di formaggio (Figura 2.1, Figura 2.2 e Figura 2.3). Nel caso della cagliata, invece, l'inserimento delle sonde tramite barre di alluminio, cui le termocoppie erano solidali, è potuto avvenire solamente a rivoltamenti conclusi (Figura 2.4).

La frequenza di acquisizione degli input nei data logger è stata settata a 30 sec. Ogni esperimento è stato replicato almeno in doppio. Il processo di raffreddamento dei formaggi ha avuto durate diverse ed è stato protratto fintanto che il punto più caldo (centro) del campione non avesse raggiunto l'equilibrio con la temperatura ambiente. La durata del monitoraggio del raffreddamento delle cagliate è stata limitata invece a 5 ore, per necessità tecniche legate poi alle procedure di salatura delle cagliate medesime.

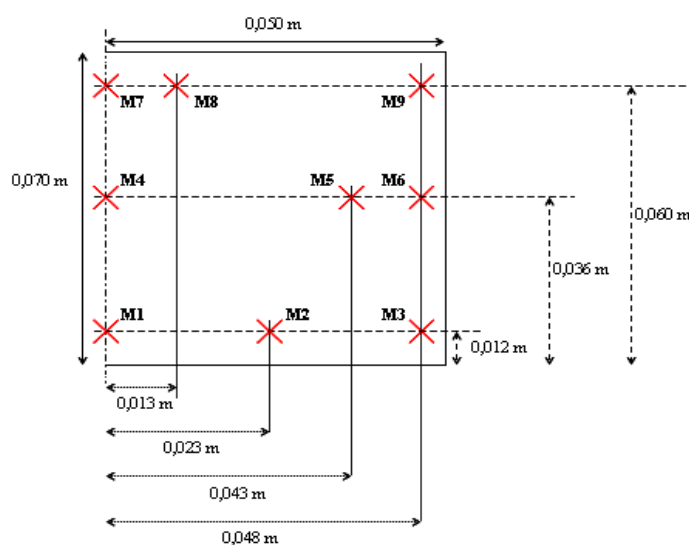


Figura 2.1: Posizione delle termocoppie tipo K nei campioni di Montasio DOP (A). Viene raffigurato solo mezzo cilindro tagliato lungo la bisettrice verticale.

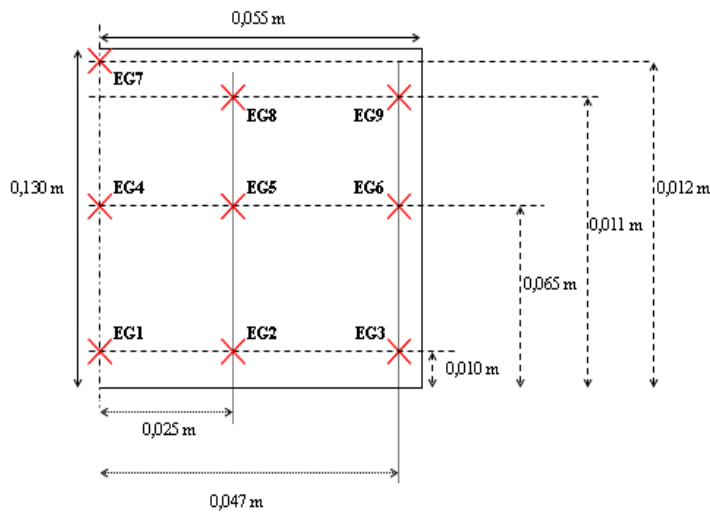


Figura 2.2: Posizione delle termocoppie tipo K nei campioni di Edam (da B a D). Viene raffigurato solo mezzo cilindro tagliato lungo la bisettrice verticale.

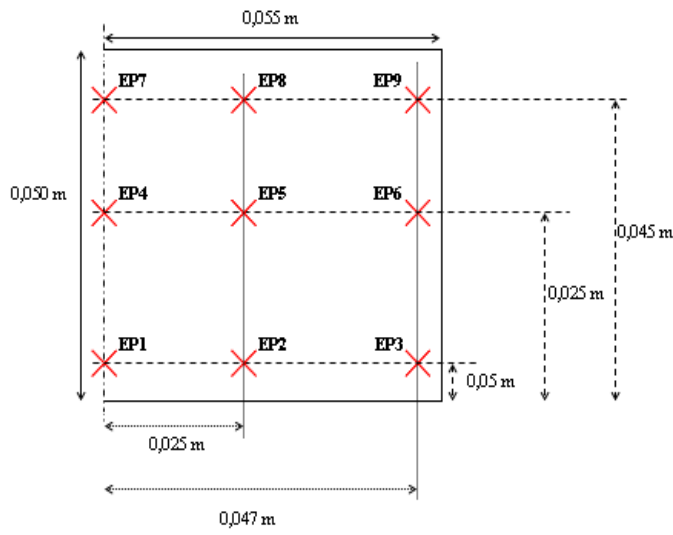


Figura 2.3: Posizione delle termocoppie tipo K nei campioni di Edam (da E a G). Viene raffigurato solo mezzo cilindro tagliato lungo la bisettrice verticale.

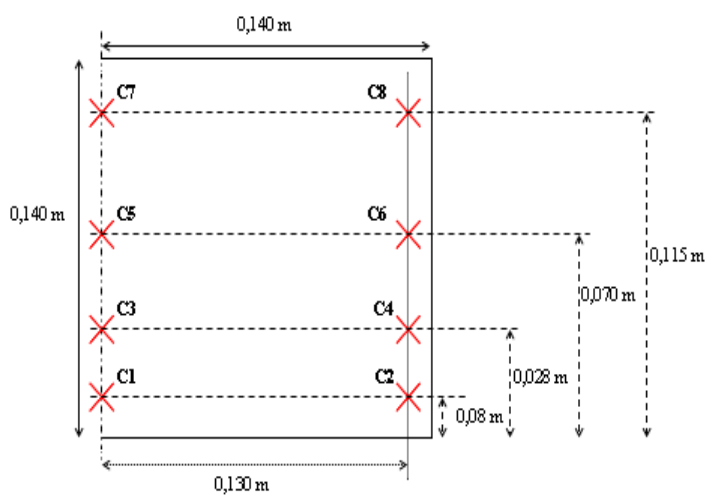


Figura 2.4: Posizione delle termocoppie tipo K nei campioni di cagliata fresca (H). Viene raffigurato solo mezzo cilindro tagliato lungo la bisettrice verticale.

2.3 Determinazione delle proprietà termo-fisiche dei campioni di formaggio e cagliata

Determinazione delle proprietà termo-fisiche dei campioni di formaggio e cagliata

Le densità dei formaggi e delle cagliate (ρ_{ch}) sono state calcolate come rapporto massa su volume, secondo quanto precedentemente discusso nell'introduzione. Il peso del campione è stato determinato mediante l'utilizzo di una bilancia elettronica (mod. EL2000, ORMA Scientific Instruments S.r.l., Milano, Italia) con una precisione di $\pm 0,01$ g; il volume è stato determinato mediante misurazione tramite calibro del diametro e dell'altezza della forma cilindrica ottenuta dopo fusione al termine del raffreddamento. La misurazione è stata effettuata in triplo.

La conducibilità termica (k_{ch}) ed il calore specifico (c_{pch}) dei campioni sono stati calcolati mediante le equazioni di Choi & Okos, 1986; dunque è stato necessario determinare le composizioni chimiche dei campioni (vedi sezione dedicata per i metodi di analisi utilizzati). Queste equazioni sono state anche introdotte nel modello FEM, in quanto in grado di adattare il valore della variabile in funzione del mutamento della temperatura del dominio ad ogni *step* temporale della simulazione.

Le proprietà termo-fisiche degli stampi e dell'aria circostante

Nelle simulazioni è stato necessario introdurre anche i parametri relativi alle caratteristiche degli stampi utilizzati nel raffreddamento sperimentale e all'aria circostante. Per tale motivo si sono ricavati nel primo caso dati da letteratura (Saechtling, 2006), introducendo dunque i seguenti parametri:

$$\text{PE: } k = 0,47 \text{ W/m K; } c_p = 1925 \text{ J/kg/K; } \rho = 1070 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{PVC: } k = 0,10 \text{ W/m K; } c_p = 2100 \text{ J/kg/K; } \rho = 1760 \text{ kg/m}^3$$

Relativamente al dominio aria sono stati introdotte le funzioni disponibili nella libreria di Comsol (2008).

2.4 Le analisi chimiche

Per i campioni di formaggio e di cagliate sono stati determinati i contenuti di solidi totali, ceneri, grasso e proteine secondo quanto stabilito rispettivamente dagli Standard IDF 4A (1982), IDF 27 (1964), IDF 105 (1981) e IDF 25 (1964). I carboidrati sono stati determinati tramite HPLC come descritto da Bouzas et al. (1991). I campioni utilizzati non contengono fibre e quindi, ovviamente, questa grandezza è stata eliminata dalle equazioni di Choi & Okos (1986).

2.5 Il modello matematico

L'approccio di risoluzione

L'approccio utilizzato nello studio è quello rappresentato in Figura 2.5, come indicato da Bottani & Volpi (2009). Prima di tutto si sviluppa un modello matematico che riproduca il processo di raffreddamento di un campione di formaggio o cagliata lasciato a temperatura ambiente, secondo precise assunzioni adottate. Tale modello viene poi risolto numericamente tramite gli Elementi Finiti, come verrà descritto successivamente, per diverse combinazioni di composizione-forma-temperatura iniziale ed i risultati sono poi confrontati con i dati sperimentali. In questo modo si hanno la validazione del modello stesso e delle assunzioni adottate.

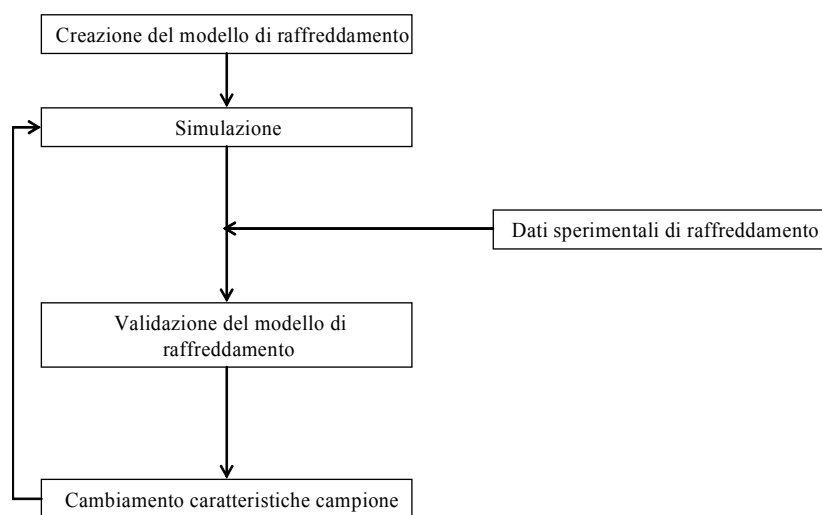


Figura 2.5: *Struttura dell'approccio risolutivo utilizzato*

Le assunzioni adottate per la costruzione del modello

Al fine di costruire il modello matematico con la migliore adattabilità ai dati sperimentali, sono state adottate delle assunzioni attraverso le quali descrivere lo scambio di calore per convezione e le relative condizioni al contorno:

1. i campioni (formaggio e cagliata) sono considerati continui, omogenei ed isotropi;
2. la temperatura iniziale all'interno dei campioni è considerata omogenea ed uguale a T_0 ;
3. i cambiamenti di volume dovuti alla perdita di siero (per le cagliate) non sono considerati dal modello. Come tale il volume è costante;
4. il trasferimento di calore e di massa dovuto all'evaporazione superficiale non è preso in considerazione, essendo considerato trascurabile viste le temperature adottate;
5. il calore generato dalla fermentazione lattica, quando presente, non viene in ogni caso valutato;

6. il trasferimento di calore all'interno dei campioni e degli stampi avviene solo per conduzione. Nel dominio dell'aria, invece, viene considerata anche la componente convettiva;
7. il trasferimento di calore tra campioni ed aria circostante avviene per convezione naturale.

Il trasferimento transitorio di calore durante il raffreddamento per convezione naturale

Per la costruzione del modello matematico di scambio di calore è necessario impostare sia le equazioni di scambio di calore per conduzione/convezione di ogni sotto-dominio, con i relativi parametri fisici (densità calore specifico, conducibilità termica, velocità dell'aria, etc), sia le condizioni ai rispettivi contorni. Al fine di predire il trasferimento di calore sono state utilizzate le seguenti equazioni per ogni sotto-dominio:

$$\rho_{ch} c_{pch} \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-k_{ch} \vec{\nabla} T) = 0 \quad (3)$$

$$\rho_{mo} c_{pmo} \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-k_{mo} \vec{\nabla} T) = 0 \quad (4)$$

$$\rho_{ai} c_{pai} \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-k_{ai} \nabla T) + \rho_{ai} c_{pai} \vec{u}_{ai} \cdot \vec{\nabla} T = 0 \quad (5)$$

Nelle equazioni da (3) a (5) e nella discussione dei dati di questa ricerca sono state utilizzate le seguenti simbologie:

- ρ indica la densità (kg/m³),
- c_p indica il calore specifico (J/kg K),
- T è la temperatura (°C),
- t è il tempo (sec),
- k è la conducibilità termica (W/m K)
- \vec{u} è il vettore velocità (m/s).

Inoltre i pedici *ch*, *mo* e *ai* si riferiscono rispettivamente al campione di formaggio o cagliata, allo stampo in plastica ed all'aria. La velocità e la temperatura dell'aria sono stati introdotti nel modello come costanti, assumendo come valore il loro valore medio.

Relativamente alle *boundary conditions* sono state definite le interfacce stampo-campione, stampo-aria e campione-aria, aria. All'interfaccia tra stampo e campione di formaggio/cagliata è stato ipotizzato che non vi sia stato accumulo di calore e come tale è stata imposta la continuità del flusso; tra le interfacce stampo-aria e campione-aria, invece, è stata imposta la condizione di Robin, dalla quale si è ottenuto che

$-\vec{n} \cdot (-k \frac{\partial T}{\partial n}) = h(T_{inf} - T)$, dove h indica il coefficiente di trasferimento di calore (W/m² K) e T_{inf} si riferisce alla temperatura dell'aria imperturbata, ossia considerata sufficientemente lontana da non risentire della presenza del corpo che si sta raffreddando. All'ultima interfaccia, ossia quella che confina tra l'aria ed il resto del

sistema, la condizione al contorno scelta è stata l'imposizione della temperatura, ovvero $T = T_{inf}$.

Nei modelli sviluppati per l'analisi del raffreddamento in convezione naturale di formaggi si è scelto di utilizzare il modulo di trasporto generale di calore per conduzione per l'alimento ed il suo stampo ed attivazione della convezione per il dominio relativo all'aria. Nei tre domini 3-D considerati è stato necessario definire le proprietà termiche (k , c_p e ρ), sfruttando quelle già presenti nella libreria del software quando possibile, o scegliendo, in caso contrario, nella letteratura i modelli che meglio descrivono tali proprietà, come precedentemente descritto.

Valutazione dei coefficienti di trasferimento di calore h

Il coefficiente di trasferimento di calore h è stato valutato adattando l'equazione generale di Nusselt: $Nu = a(Gr \cdot Pr)^m$.

Nell'equazione generale di Nusselt Nu indica il numero di Nusselt (hL/k_{ai}), Gr è il numero di Grashof ($L^3 \rho_{ai}^2 g \beta_{ai} \Delta T / \mu_{ai}^2$), Pr è il numero di Prandtl ($c_{pai} \mu_{ai} / k_{ai}$), L è la lunghezza caratteristica (m), g è l'accelerazione dovuta alla gravità (m/s^2), ΔT è la differenza di temperatura tra la superficie del campione e l'aria circostante ($^{\circ}C$), μ_{ai} è la viscosità dell'aria ($N \cdot s/m^2$). Il pedice ai anche in questo caso segnala un parametro riferito all'aria, le cui proprietà fisiche sono state valutate alla temperatura di film T_{film} (data dalla media matematica tra la temperatura iniziale del campione T_0 e la temperatura dell'aria imperturbata T_{inf}), come suggerito da Singh & Heldman (1984). I coefficienti a ed m (Tabella 2.2) necessari nell'equazione generale di Nusselt sono stati tratti da Incropera & De Witt, 2002 e da Perry et al., 1999.

Configurazione	Y = Gr x Pr	a	m
Superfici verticali	$< 10^4$	1,36	1/5
Lunghezza < 1 m	$10^4 < Y < 10^9$	0,59	1/4
	$> 10^9$	0,13	1/3
	$< 10^{-5}$	0,49	0
Cilindro orizzontale diametro < 0,2 m	$10^{-5} < Y < 10^{-3}$	0,71	1/25
	$10^{-3} < Y < 1$	1,09	1/10
	$1 < Y < 10^4$	1,09	1/5
	$10^4 < Y < 10^9$	0,53	1/4
Superfici piatte orizzontali	$> 10^9$	0,13	1/3
	$10^5 < Y < 2 \times 10^7$ (FU)	0,54	1/4
	$2 \times 10^7 < Y < 3 \times 10^{10}$ (FU)	0,14	1/3
	$3 \times 10^5 < Y < 3 \times 10^{10}$ (FD)	0,27	1/4

Tabella 2.2: Valori delle costanti a ed m per l'equazione generale di Nusselt (tratto da Perry et al., 1999).

2.6 L'analisi tramite gli elementi finiti

Per l'analisi FEM sono stati costruiti tre domini tridimensionali (Figura 2.6), rappresentanti il campione di formaggio/cagliata, lo stampo e l'aria circostante.

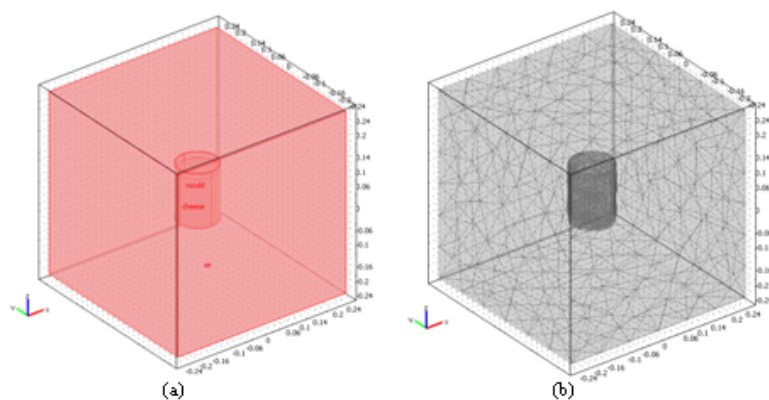


Figura 2.6: Rappresentazione (a) e discretizzazione (b) di tre domini (aria, stampo, campione) in 3-D ottenute tramite Comsol Multiphysics® 3.5a. Le coordinate cartesiane sono espresse in m.

Ogni dominio è stato discretizzato in un numero variabile di *mesh*, in accordo con le dimensioni dei sotto-domini e con la potenza computazionale. Nei tre domini sono stati utilizzati elementi Lagrangiani del secondo ordine. L'intervallo di simulazione è stato settato a 30 sec, così che la frequenza corrispondesse all'*input* di registrazione dei dati sperimentali.

Il sistema non lineare di equazioni differenziali alle derivate parziali, che si genera dal modello matematico adottato, è stato risolto con il metodo agli Elementi Finiti utilizzando il modulo generale del trasferimento di calore non stazionario di Comsol Multiphysics® 3.5a.

Il problema tempo-temperatura è stato risolto sfruttando il risolutore lineare GMRES (*Generalized Minimal Residual algorithm*) in quanto ritenuto il più idoneo per la risoluzione di un elevato numero di gradi di libertà ottenuti nella scelta di implementare domini tridimensionali, come precedentemente esposto in introduzione (paragrafo 1.3). Il *solver* è stato caratterizzato da una tolleranza relativa di 0,01 e da una tolleranza assoluta di 0,001.

La validazione della capacità del modello di predire correttamente l'evoluzione della temperatura del formaggio è stata fatta confrontando i dati di raffreddamento convettivo ottenuti tramite simulazione e sperimentalmente mediante il calcolo della radice quadrata dell'errore quadratico medio (*Root Mean Squared Error, RMSE*), in

accordo a Siripon et al., 2007:
$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_{e,i} - T_{s,i})^2}{n}}$$
, dove T_e indica la temperatura sperimentale, T_s indica la temperatura simulata e n il numero di dati in *input*.

2.7 Le analisi statistiche

La significatività delle differenze tra i risultati sono state valutate statisticamente

tramite calcolo della varianza ad una via (ANOVA) utilizzando il software SPSS® versione 17.0 (IBM Corporation, Armonk, NY, USA).

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Le proprietà termo-fisiche dei domini

Come mostrato in Figura 3.1, nella modellazione tramite elementi finiti il primo *step* riguarda l'assegnazione dei parametri caratteristici (k , c_p e ρ) di ogni sotto-dominio. Nel caso dello stampo e dell'aria circostante si sono utilizzati i dati di letteratura come già descritto (paragrafo “Le proprietà termo-fisiche degli stampi e dell'aria circostante”).

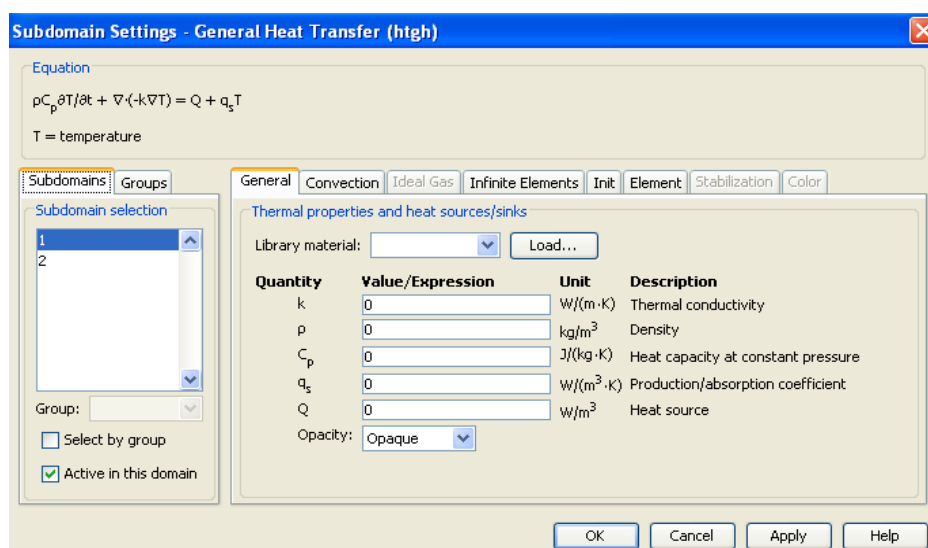


Figura 3.1: Finestra di impostazione dei parametri termici per due sotto-domini attivi del modulo General Heat Transfer – Transient Analysis di Comsol Multiphysics 3.5a.

Le proprietà termiche dei campioni

È stato precedentemente puntualizzato da Bottani & Volpi (2009), nello studio della cottura di cilindri di carne in forno ventilato, che “un approccio numerico di questo tipo richiede una definizione puntuale dei parametri termodinamici...che possono cambiare durante il processo e sono solitamente difficili da determinare”. In questo studio non si sono definiti, quindi, delle proprietà costanti per i campioni cagliata o formaggio, ma, come precedentemente introdotto, si sono sfruttate le equazioni di Choi & Okos, 1986, per k e c_p , mentre la densità è stata considerata costante avendo posto come assunto la costanza del volume del campione. Le equazioni di Choi & Okos per i parametri termodinamici sono basate sulla percentuale di ogni componente il formaggio (umidità, grasso, proteine, carboidrati e ceneri) e sulla conducibilità termica o sul calore specifico delle singole componenti in un *range* di temperatura compreso fra -40 °C e 150 °C (Tabella 1.1 e Tabella 1.2). I campioni presi in esame hanno avuto una temperatura iniziale massima di 54 °C quindi ben compresi nell'intervallo indicato dagli Autori. Le equazioni sono state direttamente introdotte nel modello FEM cosicché gli eventuali cambiamenti dei valori di k e c_p in funzione della temperatura fossero presi in considerazione in ogni passaggio della simulazione, superando in questo modo la problematica segnalata da Bottani & Volpi (2009). Proprio per la considerazione che il

modello di Choi & Okos fa del cambiamento di temperatura sui valori di k e c_p , è stato preferito ad altri modelli predittivi presenti e frequentemente utilizzati in letteratura (Sweat & Parmelee, 1978).

I dati delle composizioni chimiche ottenute per i campioni di formaggio e cagliata e i valori ricavati di k e c_p calcolati mediante il modello di Choi & Okos sono riassunti in Tabella 3.1.

Campione	Umidità	Grasso	Proteine	Carboidrati	Ceneri	k_{ch} (W/m K)	c_{pch} (J/kg K)
A	35,2±0,4	32,0±0,2	25,6±0,3	1,4±0,2	4,8±0,2	0,32	2710
da B a G	46,0±0,2	22,9±0,3	26,5±0,4	1,2±0,1	3,8±0,2	0,38	3003
H	41,6±0,2	29,9±0,2	24,6±0,3	1,3±0,2	2,6±0,3	0,35	2890

Tabella 3.1: *Composizione (g/100 g di campione) e proprietà fisiche (conducibilità termica, calore specifico calcolate a $T = 20$ °C) dei campioni di formaggio e cagliata (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata).*

I valori di conducibilità termica e di calore specifico riportati in Tabella 3.1, calcolati a $T = 20$ °C, sono concordi con quanto riportato da Willix et al. (1998), Tavman & Tavman (1999), Marschoun et al. (2001), e Pajonk et al. (2003) per Cheddar, Edam ed Emmental non ancora stagionato. Tali formaggi sono caratterizzati da una composizione confrontabile, ma le differenze di percentuali di umidità confermano la relazione positiva che esiste tra contenuto di umidità e valore di k o c_p del campione.

Le densità, calcolate come rapporto massa/volume, hanno mostrato i seguenti valori medi: 1108,3±10,6 kg/m³ per i campioni di Montasio, 1109,3±12,5 kg/m³ per i campioni di Edam da B a D, 1055,7±20,7 kg/m³ per i campioni di Edam da E a G e 1119,3±7,3 kg/m³ per i campioni delle cagliate. I risultati esposti sono comparabili con quanto riscontrato da Tavman & Tavman (1999): gli Autori, infatti, hanno riportato valori di densità compresi tra 1102,0 kg/m³ per formaggio Cheddar e 1181,7 kg/m³ per Fresh Kashkaval Cheese, anche se non è stata specificata la metodologia o la letteratura di estrazione di questi risultati.

Dalle medie dei dati così tabulati sono stati ricavati, anche se non strettamente necessari per il modello FEM, i valori di diffusività termica α a 20°C, dati dal rapporto tra la conducibilità termica ed il prodotto tra densità e calore specifico. I dati che si sono ottenuti sono stati di 0,10 mm²/s per i campioni di Montasio, 0,11 mm²/s per i campioni di Edam da B a D e per le cagliate (H) e 0,12 mm²/s per i campioni di Edam da E a G. Rientrano tutti nel *range* compreso tra 0,107 e 0,153 mm²/s riportato da Marschoun et al., 2001 per formaggio Cheddar, ad ulteriore conferma che i valori e le equazioni sfruttate nel FEM possono essere considerati attendibili e non alteranti il risultato finale della simulazione.

3.2 La lunghezza caratteristica e la convezione naturale

Il secondo *step* necessario per la modellazione è stato quello di assegnare i valori alle condizioni al contorno precedentemente descritte. Come già introdotti nei Materiali e Metodi all'interfaccia tra stampo e campione è stata imposta la continuità del flusso di calore, mentre alle interfacce stampo-aria e campione-aria sono state applicate le leggi

della convezione ($-k \frac{\partial T}{\partial n} = h(T - T_{inf})$). Per valutare il coefficiente di scambio di calore h , tra le tante equazioni di Nusselt che la letteratura fornisce (Incropera & De Witt, 2002; Perry et al., 1999) è stata adottata ed adattata quella secondo la quale

$$Nu = \frac{\text{scambio per convezione}}{\text{scambio per conduzione}} = \frac{hL}{k_{ai}} = a (Gr \cdot Pr)^m = a \left[\left(\frac{L^3 \rho_{ai}^2 g_{ai} \beta_{ai} \Delta T}{\mu_{ai}^2} \right) \left(\frac{c_{pai} \mu_{ai}}{k_{ai}} \right)^m \right] \quad \text{in}$$

quanto più generale e non strettamente geometria-dipendente. Dall'equazione esposta è facile notare che il parametro L , ossia la lunghezza caratteristica, è di fondamentale importanza sia per la valutazione del numero di Nusselt (Nu) che per quello di Grashof (Gr). È noto che in un cilindro infinito (ossia un cilindro in cui la lunghezza è molto maggiore rispetto al diametro) la lunghezza caratteristica è rappresentata dal raggio, mentre in una lastra infinita (ossia una parete in cui la lunghezza è molto maggiore rispetto allo spessore) è lo spessore. Nei cilindri campione diametro ed altezza sono paragonabili (Tabella 2.1), non è quindi possibile considerare gli stessi come dei cilindri infiniti, onde evitare di commettere errore nel successivo calcolo del numero di Biot, come mostrato da Turhan & Erdoğan (2003). Come tale la lunghezza caratteristica L di ogni campione è stata calcolata come rapporto tra il volume del campione e la sua area superficiale totale, non considerando che vi fosse, come nel caso delle forme note, una superficie “preferenziale” di scambio termico. Tale definizione di lunghezza caratteristica era stata precedentemente riscontrata anche da Lin & Akins (1986). Le lunghezze caratteristiche calcolate per ogni campione sono riportate in Tabella 3.2.

Campione	Diametro (m)	Altezza (m)	Volume (x10 ⁻³ m ³)	Area totale (x10 ⁻² m ²)	L (x10 ⁻² m)
A	0,10	0,07	51,7	3,61	1,4
B	0,11	0,13	1,13	6,02	1,9
C	0,11	0,13	1,13	6,02	1,9
D	0,11	0,13	1,13	6,02	1,9
E	0,11	0,05	45,0	3,45	1,3
F	0,11	0,05	45,0	3,45	1,3
G	0,11	0,05	43,3	3,38	1,3
H	0,28	0,14	8,31	24,0	3,5

Tabella 3.2: Parametri dimensionali dei campioni (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata). L è la lunghezza caratteristica ottenuta come rapporto tra volume e area superficiale totale.

Oltre alle lunghezze caratteristiche durante le prove sperimentali sono state misurate anche le velocità (u_{ai}) e le temperature (T_{inf}) dell'aria durante il raffreddamento a temperatura ambiente, in quanto parametri necessari non solo per la definizione di numeri adimensionali (Grashof, Reynolds e quindi Nusselt), ma anche in quanto utilizzati come valori iniziali riferiti all'aria nella simulazione Comsol. I risultati ottenuti per ogni sperimentazione sono riassunti in Tabella 3.3.

Campione	T_0 (media±ds) campione (°C)	Temperatura aria T_{inf} (°C)		Velocità aria (x 10 ⁻³ m/s)	
		Media	Dev. Std	Media	Dev. Std
A	48±0,2	20,13 ^g	0,66	1,9 ^d	8,8
B	40±0,8	22,43 ^e	0,94	0,6 ^e	3,6
C	48±0,8	22,11 ^f	0,96	4,3 ^c	9,6
D	54±1,5	22,71 ^d	1,02	1,0 ^e	3,6
E	40±0,3	26,08 ^a	0,16	12,0 ^a	13,8
F	48±0,4	25,76 ^b	0,19	10,4 ^b	4,9
G	54±0,5	24,94 ^c	0,61	10,1 ^b	5,3
H	46±2,8	22,41 ^e	0,29	n.d.	n.d.
Totale		22,85	1,98	4,5	8,3

Tabella 3.3: Temperatura (°C) e velocità dell'aria (m/s) registrate nelle prove sperimentali di raffreddamento convettivo dei campioni (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata). A lettera uguale nella stessa colonna corrisponde valore statisticamente non differente (P value > 0,05) secondo il test posthoc LSD. n.d. = dato non disponibile.

Il range di temperature è variato tra 20,13 e 26,08 °C, sufficientemente simili alle temperature riscontrabili in un comune caseificio durante la fase di stufatura. Il range di variazione delle velocità è stato compreso tra 0,6 e 12 mm/s, quindi velocità che possono essere considerate molto basse, come del resto era auspicabile per lo scopo di ottenere una convezione non forzata. Le temperature e le velocità dell'aria registrate sono statisticamente differenti (P value < 0,05), ad eccezione delle coppie di campioni B-H per le temperature, B-D e F-G per le velocità. La diversità di valori ha successivamente permesso di dare maggiore robustezza al modello proposto che, come si vedrà nei paragrafi successivi, risulta essere funzionale nonostante le diversità riscontrate nelle misure caratteristiche dell'ambiente circostante.

I parametri ottenuti sia per l'aria che per i campioni (lunghezza caratteristica dei campioni in Tabella 3.2; temperatura e velocità dell'aria in Tabella 3.3) sono stati utilizzati anche per determinare i numeri adimensionali di Grashof e Reynolds; i primi misurano gli effetti delle forze di galleggiamento di un fluido rispetto agli effetti viscosi, mentre il numero di Reynolds rappresenta il rapporto tra le forze di inerzia e le forze viscosi del fluido (Incropera & De Witt, 2002).

Il numero di Grashof è ottenuto dal seguente rapporto:

$$Gr = \frac{\text{forze di galleggiamento}}{\text{forze viscosi}} = \frac{g \beta_{ai} L^3 (T_s - T_{inf})}{\nu_{ai}^2} = \frac{g \rho_{ai}^2 \beta_{ai} L^3 (T_s - T_{inf})}{\mu_{ai}^2}$$
, dove g è

l'accelerazione di gravità (m/s²), β è il coefficiente di comprimibilità isobarica (1/K), T_{inf} è la temperatura del fluido sufficientemente lontano dalla sorgente di calore (K), T_s è la temperatura della sorgente di calore (K), L è la lunghezza caratteristica del corpo (m), ν è la viscosità cinematica del fluido (m²/s), μ è la viscosità cinematica del fluido (Pa s) e ρ è la densità del fluido (kg/m³).

Il numero di Reynolds, invece, è ottenuto dal seguente rapporto:

$$Re = \frac{\text{forze d'inerzia}}{\text{forze viscosi}} = \frac{\rho_{ai} u_{ai} L}{\mu_{ai}}$$
, dove ρ è la densità del fluido (kg/m³), L è la lunghezza caratteristica del corpo (m), μ è la viscosità cinematica del fluido (Pa s) e u

è la velocità del fluido (m/s). Per fluido ovviamente è sempre intesa l'aria circostante.

Per la valutazione dei parametri β , ρ e μ , e successivamente di k per la determinazione del numero di Nusselt, sono stati considerati i valori relativi all'aria riferiti alla temperatura di film (T_{film}), come suggerito da Singh & Heldman (1984), ossia al valore medio tra la temperatura dell'ambiente esterno e la temperatura iniziale del campione (T_0). Come ricavabile dai valori di temperature riportate in Tabella 3.3, le T_{film} delle prove sperimentali è sempre rimasta tra 30 e 40 °C, in quanto punti estremi più vicini all'intervallo di interesse. Di conseguenza, i valori di $\beta(T_{film})$, $\rho(T_{film})$, $\mu(T_{film})$ e $k(T_{film})$ dell'aria sono stati ottenuti tramite la costruzione della retta passante tra i punti relativi a 30 °C e 40 °C ed i rispettivi valori di β , ρ e μ , come mostrato in Figura 3.2.

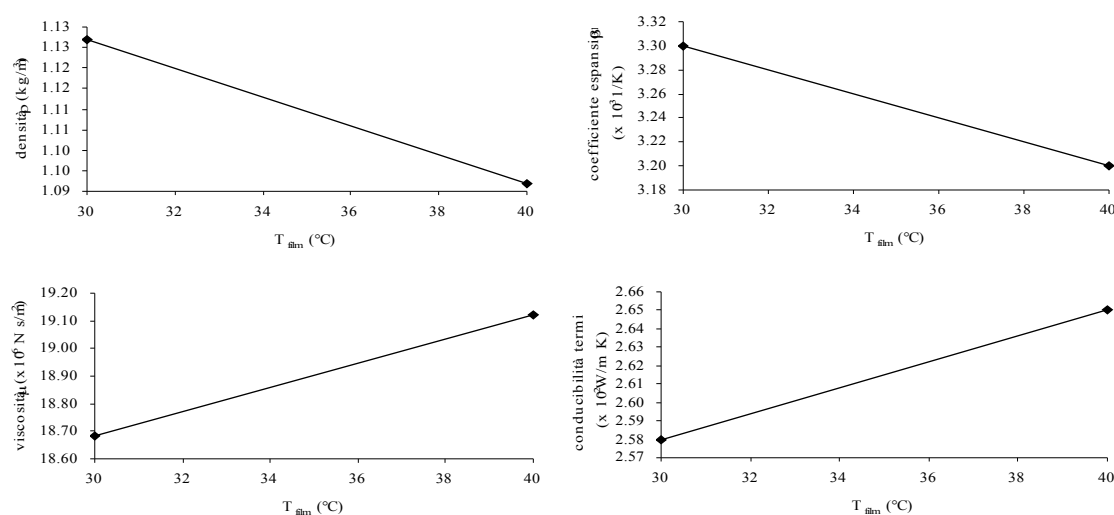


Figura 3.2: Rette utilizzate per ricavare la densità ρ (kg/m³), il coefficiente di espansione β (1/K) e la viscosità μ (N s/m²) e la conducibilità termica (W/m K) dell'aria alla temperatura di T_{film} . Valori degli estremi tratti da Singh & Heldman (1984).

Avendo, in questo modo, a disposizione tutti i parametri è stato possibile calcolare, per ogni campione, i numeri di Grashof e di Reynolds ed il rapporto tra il numero di Grashof ed il quadrato del numero di Reynolds, indice a sua volta del contributo della convezione forzata al trasporto convettivo generale. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 3.4.

Come è possibile notare dalla Tabella 3.4, il rapporto Gr/Re^2 è sempre stato molto maggiore 1. Ciò significa che la convezione forzata può essere trascurata, come ipotizzato dalle assunzioni del modello, a favore solamente della convezione naturale (Incropera & De Witt, 2002); inoltre il numero di Nusselt è funzione solamente del numero di Grashof e del numero di Prandtl e quindi la scelta dell'equazione generale

$$Nu = \frac{\text{scambio per convezione}}{\text{scambio per conduzione}} = \frac{hL}{k_{ai}} = a (Gr \cdot Pr)^m = a \left[\left(\frac{L^3 \rho_{ai}^2 g_{ai} \beta_{ai} \Delta T}{\mu_{ai}^2} \right) \left(\frac{c_{pai} \mu_{ai}}{k_{ai}} \right)^m \right] \text{ per la}$$

valutazione del parametro h risulta essere validata.

Campione	Gr (x 10 ⁴)	Re	Gr/Re ²
A	0,85	1,57	3456,76
B	1,68	0,75	29921,93
C	1,95	4,79	847,67
D	2,24	1,09	18743,04
E	0,34	9,24	40,21
F	0,52	7,85	84,46
G	0,66	7,52	11,48
H	11,18	n.d.	n.d.

Tabella 3.4: Numero di Grashof (Gr), numero di Reynolds (Re) e rapporto tra numero di Grashof ed il quadrato del numero di Reynolds (Gr/Re^2) per i rispettivi campioni (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata). n.d. = dato non disponibile.

3.3 L'adattamento dell'equazione di Nusselt ed il calcolo del coefficiente di scambio termico h

Dall'analisi condotta nei paragrafi precedenti si è evinto che il valore del coefficiente di scambio termico h , il cui riscontro è necessario in quanto facente parte delle condizioni al contorno imposte dal modello presentato, è ricavabile dall'equazione generale di Nusselt. Quest'ultima, infatti, è una funzione dei numeri di Grashof e Prandtl nella convezione naturale, condizione che è stata innanzi dimostrata essere coerente con le prove sperimentali. Al fine di ottenere quindi i valori di h da inserire nei modelli Comsol, sono state ricavate dalla letteratura (Perry et al., 1999) le costanti a ed m da inserire nell'equazione: per ricavare tali costanti è stato talvolta necessario estendere leggermente il *range* di applicazione indicato dagli Autori. I valori delle costanti sono stati scelti, per ogni campione, sia in funzione del risultato del prodotto Grashof x Prandtl, sia in funzione della configurazione, ossia è stato inserito nella simulazione un valore di coefficiente di scambio termico h differente a seconda che l'aria avvolgesse la superficie verticale (*vertical surface*, V.S.) del campione nel suo stampo, la superficie orizzontale rivolta verso l'alto (*horizontal flat surface facing upward*, H.F.S. (F.U.)) e quella orizzontale rivolta verso il basso (*horizontal flat surface facing downward*, H.F.S. (F.D.)). I numeri di Nusselt sono stati ottenuti applicando la relazione $Nu = a(Gr \cdot Pr)^m$ con i valori delle costanti tabulate. Dai valori di Nusselt ottenuti sono stati poi ricavati quelli di h , dati dalla definizione del numero di Nusselt come rapporto $Nu = \frac{h_{ai} L}{k_{ai}}$, in cui L rappresenta la lunghezza caratteristica (m) e k_{ai} è la conducibilità termica dell'aria (W/m K) valutata alla temperatura di film ed estrapolata, per ogni prova sperimentale, dalla costruzione della retta passante per i due punti noti più vicini al valore misurato, come precedentemente descritto e raffigurato in Figura 3.2. I risultati riscontrati per ogni campione nelle diverse condizioni di raffreddamento sono riassunti in Tabella 3.5.

Campione	L (m)	a			m			h (W/m ² K)		
		V.S.	H.F.S. (F.U.)	H.F.S. (F.D.)	V.S.	H.F.S. (F.U.)	H.F.S. (F.D.)	V.S.	H.F.S. (F.U.)	H.F.S. (F.D.)
A	0,014	1,36	0,54	0,27	0,20	0,25	0,25	14,51	8,91	4,45
B	0,019	0,59	0,54	0,27	0,25	0,25	0,25	8,43	7,71	3,86
C	0,019	0,59	0,54	0,27	0,25	0,25	0,25	8,84	8,09	4,04
D	0,019	0,59	0,54	0,27	0,25	0,25	0,25	9,24	8,46	4,23
E	0,013	1,36	0,54	0,27	0,20	0,25	0,25	12,98	7,62	3,81
F	0,013	1,36	0,54	0,27	0,20	0,25	0,25	14,26	8,55	4,27
G	0,013	1,36	0,54	0,27	0,20	0,25	0,25	15,11	9,16	4,58
H	0,035	0,59	0,54	0,27	0,25	0,25	0,25	7,41	6,78	3,39

Tabella 3.5: Lunghezza caratteristica L (m), costanti adimensionali dell'equazione generale di Nusselt (a, m) per le diverse superficie del campione (V.S. = vertical surface; H.F.S (F.U.) = horizontal flat surface facing upward; H.F.S (F.D.) = horizontal flat surface facing downward) e coefficiente di scambio termico h (W/m² K) calcolato adattando l'equazione di Nusselt ad ogni prova sperimentale. (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata).

Dalla Tabella 3.5 è possibile osservare che i valori calcolati di h variano tra 7,41 e 15,11 W/m² K per la superficie verticale, tra 6,78 e 9,16 W/m² K per la superficie orizzontale superiore e tra 3,39 e 4,58 W/m² K per quella inferiore: tutti i valori minimi corrispondono al campione H, mentre tutti i valori massimi al campione G. Gli altri campioni presentano valori intermedi. In particolare i risultati dei coefficienti di scambio termico ottenuti per le superficie orizzontali rivolte verso il basso (F.D.) sono sempre minori rispetto ai valori di h delle superficie orizzontali rivolte verso l'alto (F.U.). Tale risultato è in accordo con la teoria generale del raffreddamento di un corpo per convezione: è infatti noto (Incropera & De Witt, 2002; Bejan, 1993) che per una superficie calda rivolta verso il basso, o per una fredda rivolta verso l'alto, la tendenza del fluido a risalire, o a scendere, rispettivamente è ostacolata proprio dalla presenza della superficie. Il fluido deve muoversi orizzontalmente prima che possa sorpassare i confini della superficie. Di conseguenza il trasferimento convettivo di calore risulta meno efficiente rispetto, invece, ad una superficie calda rivolta verso l'alto, o fredda rivolta verso il basso, in cui il flusso del fluido è "agevolato" nella sua ascesa, o discesa rispettivamente, dalla "sostituzione", per il principio di conservazione della massa, di fluido più freddo, o più caldo, derivante dall'ambiente. È altrettanto osservabile che il valore di h diminuisce all'aumentare del valore della lunghezza caratteristica: confrontando, ad esempio, i campioni B ed E, entrambi derivanti dal medesimo formaggio Edam, caratterizzati dalla stessa temperatura media iniziale, stesso diametro, ma differenti L (0,019 vs 0,013 m rispettivamente) ottenute dalle diverse altezze (0,13 m vs 0,05 m rispettivamente), sono caratterizzati da valori di h inversamente proporzionali all'altezza. Stessa osservazione vale anche confrontando le coppie C-F e D-H, le cui diversità risiedono sempre nell'altezza e caratterizzate da valori di h minori se l'altezza è maggiore. Queste conclusioni risultano essere in accordo con quanto precedentemente valutato da Verboven et al. (2001), i quali avevano confermato che, a parità di velocità dell'aria, il coefficiente di trasferimento di calore decresceva al crescere delle dimensioni dei cilindri presi in esame.

I valori calcolati in questa analisi risultano in accordo con il limite riportato da Singh & Heldman (1984), i quali hanno definito un *range* compreso tra 5 e 25 W/m² K per i valori di h in convezione naturale. Ovviamente le diverse dimensioni hanno influenzato

la lunghezza caratteristica e , di conseguenza, anche il calcolo di h . Come mostrato da Kondjoyan (2006) la forma stessa del corpo, la velocità dell'aria, la turbolenza e la direzione del flusso d'aria influenzano il calcolo del coefficiente di scambio termico. In particolare i valori riscontrati dall'Autore per cilindri in cui il rapporto altezza/diametro era pari a 0,5 ($h \leq 4 \text{ W/m}^2 \text{ K}$), risultano essere inferiori rispetto a quanto qui calcolato per i campioni da E ad H con il medesimo valore di rapporto altezza/diametro; è tuttavia da sottolineare che le differenze di temperatura tra prodotto ed ambiente circostante ipotizzate da Kondjoyan sono inferiori rispetto a quelle utilizzate nei dati sperimentali (1-10 °C vs 14-28 °C) e questo potrebbe aver influenzato il calcolo di h , essendo tali differenze comprese nella definizione del numero di Grashof.

Sono scarsi in letteratura i contributi che hanno affrontato lo scambio termico di un prodotto come il formaggio per convezione, mostrando anche i valori di h . Pajonk et al., 2003, hanno studiato il riscaldamento dell'Emmental dovuto ad una duplice sosta in due camere calde poste a 16 o 24 °C al fine di favorire la fermentazione propionica, anche in questo caso con una differenza di temperatura tra prodotto ed ambiente di circa 10 °C in ogni passaggio ed un rapporto altezza/diametro della forma di 0,25. In particolare quest'ultimo parametro, ossia il rapporto altezza/diametro, è stato dimostrato da Ghisalberti & Kondjoyan (1999) essere, tra le proprietà di un corpo cilindrico, quello che maggiormente influenza il calcolo del coefficiente di scambio termico. I valori di h riscontrati da Pajonk et al. (2003), derivati dall'analogia tra coefficiente di scambio di massa e coefficiente di scambio termico, sono decisamente inferiori (fino a 3,3 W/m² K) a quanto qui esposto e minori anche rispetto ai valori riportati da Ghisalberti & Kondjoyan (1999) per cilindri col medesimo rapporto altezza/diametro ed all'intervallo riportato da Singh & Heldman (1984). E' tuttavia da sottolineare che le curve ottenute dalla simulazione fatta da Pajonk et al. (2003) non fittano in modo adeguato con le sperimentali, soprattutto nel passaggio da 16 a 24 °C: gli Autori non hanno discusso il valore di h usato per il loro modello ed imputano tale discordanza tra modello e curva misurata al fatto di non aver computato nel modello il contributo endotermico dovuto alla fusione dei trigliceridi.

In due recentissimi studi (Cronin et al., 2010; Caro-Corrales et al., 2010) è stato valutato il raffreddamento di uno stick di lunghezza pari a 12,5 cm e diametro di circa 1,5 cm di formaggio non precisato con temperatura iniziale di 40 °C posto in salamoia dinamica a 0 °C; essendo però la sua densità inferiore rispetto a quella della salamoia il formaggio galleggiava, risultando quindi specialmente in parte raffreddato anche per il contatto con l'aria esterna mantenuta a 18 °C. Gli Autori hanno trovato un coefficiente di scambio termico col gas pari a $24 \pm 1 \text{ W/m}^2\text{K}$, maggiore a quanto riscontrato in questo studio, ma comunque coerente col fatto che la salamoia, e quindi anche lo stick, si muovesse con velocità pari a 0,5 m/s e, di conseguenza, il coefficiente di scambio termico abbia risentito in parte anche della componente di convezione forzata, assente invece nei dati sperimentali qui presentati.

Il numero di Biot e la verifica della soluzione numerica

Come descritto in introduzione, molti problemi di flusso termico transitorio possono essere rapidamente risolti assumendo che la resistenza conduttiva interna del sistema sia piccola e, quindi, che istantaneamente la distribuzione di temperatura possa essere

considerata con accettabile precisione uniforme. Ciò significa infatti che il numero di Biot, definito come rapporto $Bi = \frac{\text{resistenza conduttiva interna}}{\text{resistenza conduttiva esterna}} = \frac{hL}{k_{\text{solido}}}$, è sufficientemente piccolo ($\ll 1$) per poter assumere come ragionevole l'uniformità della distribuzione delle temperature nel solido. In particolare, poi, se $Bi < 0,1$ è possibile valutare le temperature del solido semplicemente applicando il metodo della capacità concentrata come $\frac{T - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = \exp(-Bi \cdot Fo) = \exp(-\frac{h\alpha}{kL}t)$, dove $Fo = \frac{\alpha t}{L^2}$, α è la diffusività termica (m^2/s), L la lunghezza caratteristica (m) e t il tempo (sec).

Dai coefficienti di scambio termico h , dalla lunghezze caratteristiche e dai valori di conducibilità termica ottenuti a 20 °C sono stati ricavati i numeri di Biot riassunti in Tabella 3.6.

Campione	h (W/m ² K)	L (m)	k_{T_0} (W/m K)	Bi		
				V.S.	H.F.S. (F.U.)	H.F.S. (F.D.)
A	14,51	0,014	0,32	0,63	0,39	0,19
B	8,43	0,019	0,38	0,42	0,38	0,19
C	8,84	0,019	0,38	0,44	0,40	0,20
D	9,24	0,019	0,39	0,46	0,42	0,21
E	12,98	0,013	0,38	0,44	0,26	0,13
F	14,26	0,013	0,38	0,48	0,29	0,14
G	15,11	0,013	0,39	0,51	0,31	0,15
H	7,41	0,035	0,35	0,74	0,68	0,34

Tabella 3.6: Numeri di Biot (Bi) sulle tre superfici (V.S. = vertical surface; H.F.S (F.U.) = horizontal flat surface facing upward; H.F.S (F.D.) = horizontal flat surface facing downward) ottenuti dai coefficienti di scambio termico (h), dalle lunghezze caratteristiche (L) e dai coefficienti di conducibilità termica (k) valutati alla temperatura iniziale media del campione (T_0). (A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata).

Ciò che risulta evidente dalla tabella è che il numero di Bi risulta essere sempre maggiore del valore soglia di 0,1 imposto per applicare il metodo a capacità concentrata, necessitando quindi della soluzione numerica per risolvere il problema della previsione di scambio termico.

Dalla letteratura è possibile evincere (Incropera & De Witt, 2002; Singh & Heldman, 1984) che il problema della conduzione per figure regolari, come i cilindri rappresentanti i campioni oggetto di studio, potrebbe essere risolto applicando anche la soluzione analitica tramite il metodo della separazione delle variabili; un cilindro finito, infatti, può essere visto come il risultato dell'intersezione tra un cilindro infinito ed una lastra infinita, le cui soluzioni analitiche sono rispettivamente (Erdoğdu, 2005):

$$\frac{T(r, t) - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{2}{\lambda_n} \cdot \frac{J_1(\lambda_n)}{J_0^2(\lambda_n) + J_1^2(\lambda_n)} \cdot J_0\left(\lambda_n \cdot \frac{x}{L}\right) \cdot \exp(-\lambda_n^2 \cdot Fo) \right] \quad \text{e}$$

$$\frac{T(x, t) - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{2 \cdot \sin \lambda_n}{\lambda_n + \sin \lambda_n \cdot \cos \lambda_n} \cdot \cos\left(\lambda_n \cdot \frac{x}{L}\right) \cdot \exp(-\lambda_n^2 \cdot Fo) \right] \quad , \text{dove } Fo \text{ è il numero di}$$

Fourier, T_i è la temperatura iniziale del solido (°C), T_{∞} è la temperatura del fluido esterno (°C) e λ_n è la soluzione delle equazioni trascendenti $Bi = \lambda \cdot \frac{J_1(\lambda)}{J_0(\lambda)}$ per il cilindro infinito e $Bi = \lambda \cdot \tan \lambda$ per la lastra infinita, J_0 e J_1 sono le soluzioni di ordine

0 e 1 rispettivamente delle funzioni di Bessel del primo tipo.

Per il cilindro finito quindi la soluzione analitica sarebbe il prodotto delle due soluzioni sopra citate, ossia:

$$\frac{T(r, x, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} = \left[\frac{T(r, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \Big|_{cilinf} \right] \cdot \left[\frac{T(x, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \Big|_{lastrainf} \right]$$
. La serie infinita che caratterizza le soluzioni analitiche può essere approssimata al primo termine se vale la condizione per cui $Fo = \frac{\alpha t}{L^2} > 0,2$ (Incropera & De Witt, 2002). Nei campioni

oggetto di studio tale possibilità non è stata applicata in quanto la serie infinita si sarebbe potuta approssimare al primo termine solo dopo 38 minuti di raffreddamento (nel caso H). La soluzione numerica si è dimostrata, anche in questo caso, la scelta migliore, oltre al fatto che è applicabile solamente a forme regolari, come spesso invece gli alimenti non sono.

3.4 La validazione del modello

È stato simulato lo scambio termico transitorio di ogni campione e le curve ottenute dalla predizione sono state confrontate con i dati sperimentali, grazie alla conoscenza della posizione esatta delle termocoppie inserite nei campioni. L'affidabilità del modello è stata quindi valutata calcolando i valori di RMSE per ogni comparazione.

I campioni di formaggio

Per i campioni da A a G sia l'acquisizione dei dati sperimentali che, di conseguenza, la simulazione FEM hanno proseguito fino a che la temperatura del punto centrale non fosse in equilibrio con la temperatura esterna. Per ogni campione saranno mostrate, oltre alla simulazione FEM, gli andamenti ed i confronti tra predetto e sperimentale di tre punti, tra cui sempre quello centrale.

Formaggio Montasio, campione A

I campioni A di Montasio (altezza = 0,07 m e diametro = 0,10 m) sono stati portati ad una temperatura media iniziale T_0 di 48 °C e lasciati raffreddare ad una temperatura ambiente media T_{inf} di 20,1 °C. La Figura 3.3 mostra gli andamenti delle temperature simulate e reali al centro (2, posizione M4 della Figura 2.1), vicino alla superficie superiore (4, posizione M7 della Figura 2.1) ed inferiore (3, posizione M1 della Figura 2.1) dell'asse centrale verticale e vicino allo scalzo sull'asse mediano orizzontale (1, posizione M6 della Figura 2.1).

Nei quattro punti rappresentati i RMSE sono stati rispettivamente di 0,81 °C, 0,88 °C, 1,07 °C e 0,81 °C. Il valore medio di RMSE dato dalle misurazioni è stato di $0,95 \pm 0,16$ °C con un valore massimo di 1,23 °C.

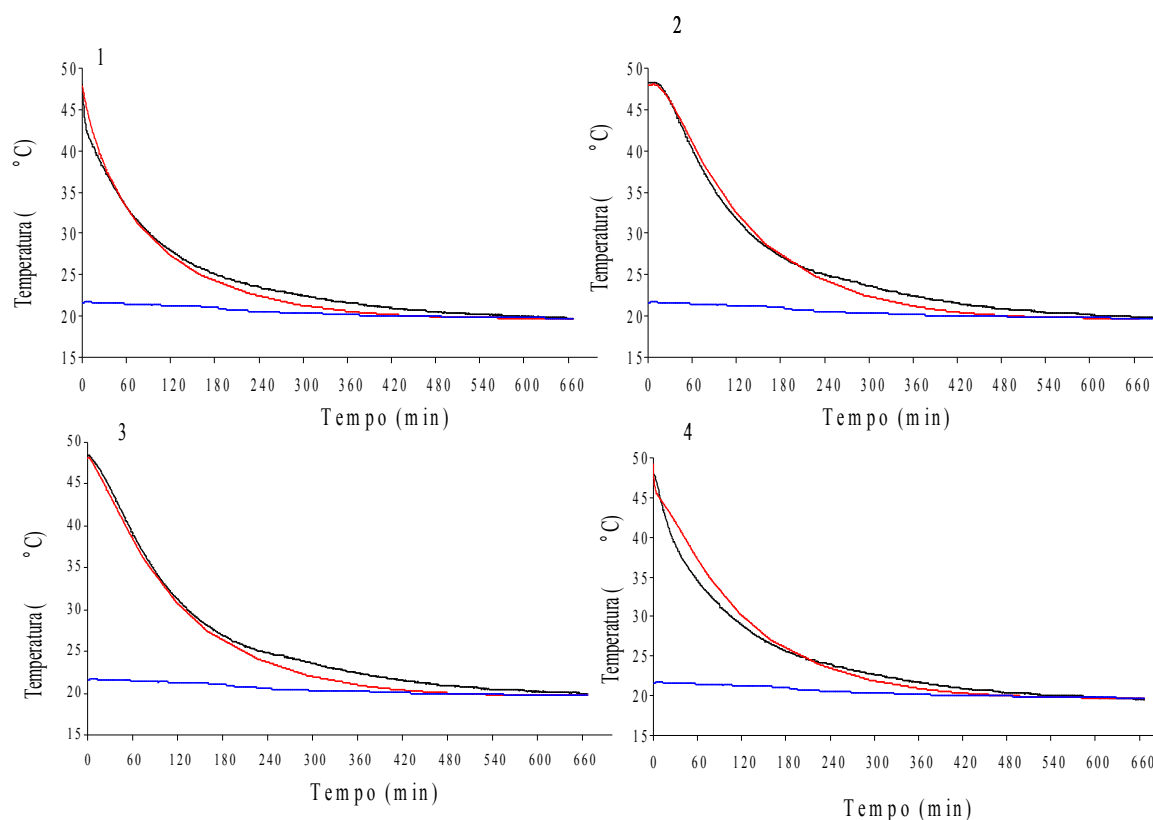


Figura 3.3: Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Montasio A. La temperatura media iniziale T_0 è stata di 48 °C. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di 20,1 °C. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.1: 1 = posizione M6, 2 = posizione M4, 3 = posizione M1, 4 = posizione M7.

Formaggio Edam, campione B

I campioni B di formaggio Edam (altezza = 0,13 m e diametro = 0,11 m) sono stati portati ad una temperatura media iniziale T_0 di 40 °C e lasciati raffreddare ad una temperatura ambiente media T_{inf} di 22,4 °C. La Figura 3.4 mostra gli andamenti delle temperature simulate e reali al centro (1, posizione EG4 della Figura 2.2), vicino alla superficie superiore in prossimità dello scalzo (2, posizione EG9 della Figura 2.2), sull'asse mediano orizzontale vicino allo scalzo (3, posizione EG6 della Figura 2.2) e vicino alla superficie inferiore in prossimità dello scalzo (4, posizione EG3 della Figura 2.2).

Nei quattro punti rappresentati i RMSE sono stati rispettivamente di 0,38 °C, 0,57 °C, 0,56 °C e 0,61 °C. Il valore medio di RMSE dato dalle misurazioni è stato di $0,58 \pm 0,20$ °C ed un valore massimo di 0,97 °C.

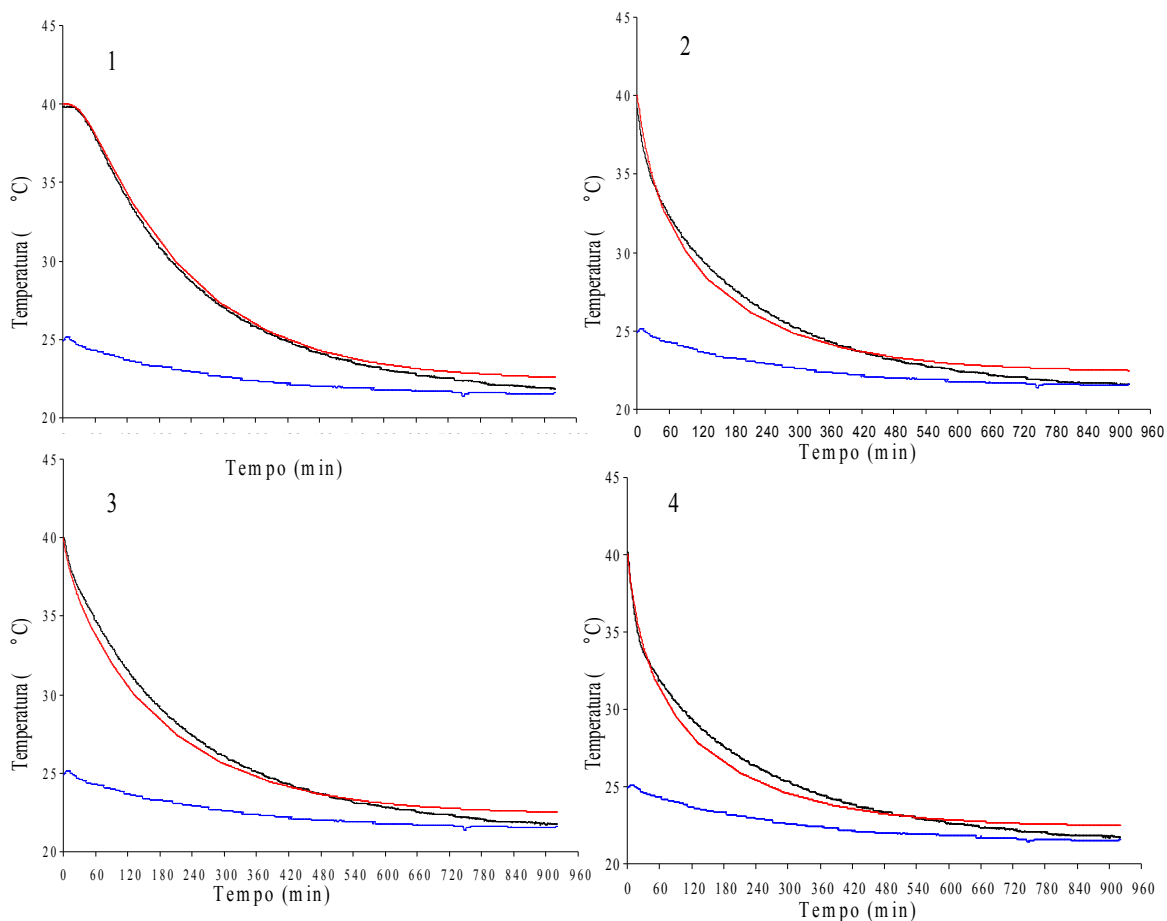


Figura 3.4: Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam B. La temperatura media iniziale T_0 è stata di 40 °C. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di 22,4 °C. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.2: 1 = posizione EG4, 2 = posizione EG9, 3 = posizione EG6, 4 = posizione EG3.

Formaggio Edam, campione C

I campioni C di formaggio Edam (altezza = 0,13 m e diametro = 0,11 m) sono stati portati ad una temperatura media iniziale T_0 di 48 °C e lasciati raffreddare ad una temperatura ambiente media T_{inf} di 22,1 °C. La Figura 3.5 mostra gli andamenti delle temperature simulate e reali al centro (1, posizione EG4 della Figura 2.2), vicino alla superficie superiore in prossimità dello scalzo (2, posizione EG9 della Figura 2.2), sull'asse mediano orizzontale vicino allo scalzo (3, posizione EG6 della Figura 2.2) e vicino alla superficie inferiore in prossimità dello scalzo (4, posizione EG3 della Figura 2.2).

Nei quattro punti rappresentati i RMSE sono stati rispettivamente di 0,39 °C, 0,71 °C, 0,73 °C e 1,18 °C. Il valore medio di RMSE dato dalle misurazioni è stato di $1,00 \pm 0,46$ °C ed un valore massimo di 1,68 °C.

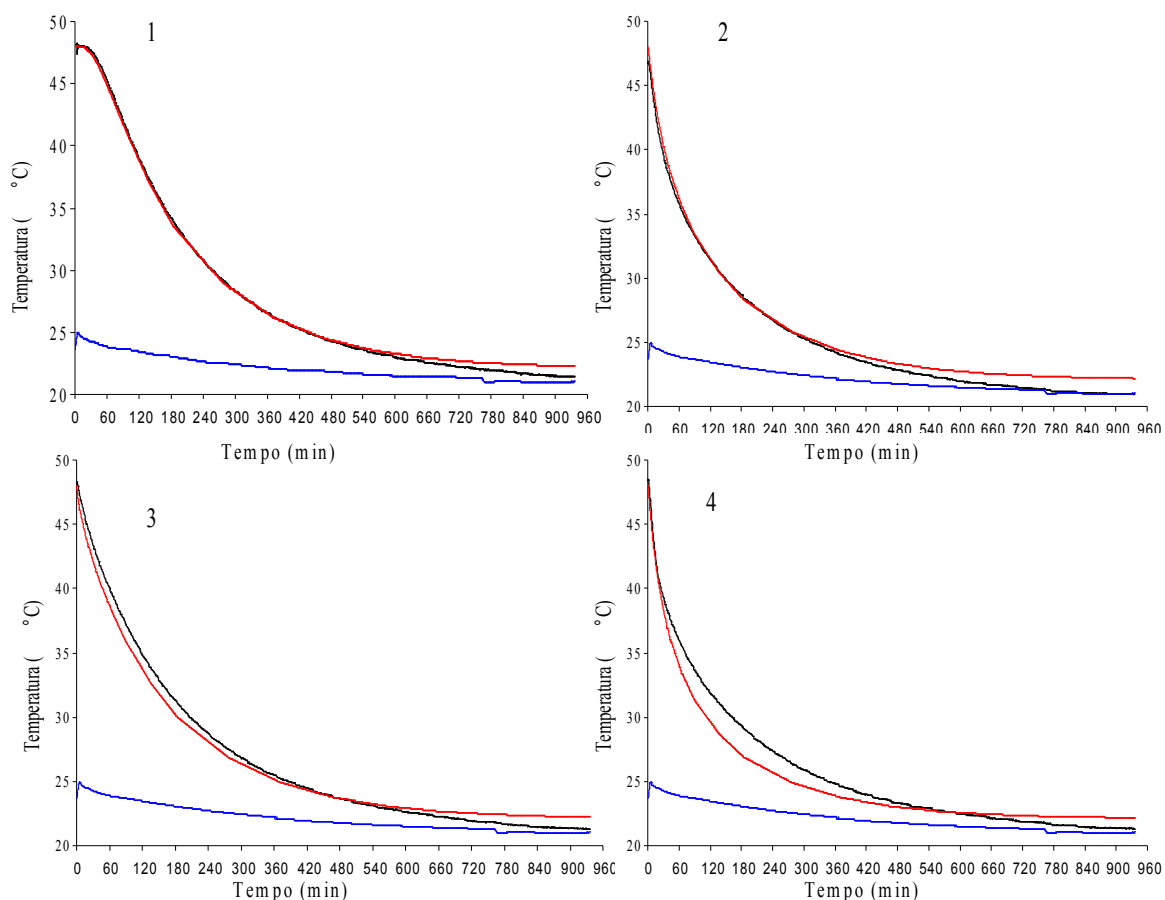


Figura 3.5: Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam C. La temperatura media iniziale T_0 è stata di 48 °C. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di 22,1 °C. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.2: 1 = posizione EG4, 2 = posizione EG9, 3 = posizione EG6, 4 = posizione EG3.

Formaggio Edam, campione D

I campioni D di formaggio Edam (altezza = 0,13 m e diametro = 0,11 m) sono stati portati ad una temperatura media iniziale T_0 di 54 °C e lasciati raffreddare ad una temperatura ambiente media T_{inf} di 22,7 °C. La Figura 3.6 mostra gli andamenti delle temperature simulate e reali al centro (1, posizione EG4 della Figura 2.2), vicino alla superficie superiore in prossimità dello scalzo (2, posizione EG9 della Figura 2.2), sull'asse mediano orizzontale vicino allo scalzo (3, posizione EG6 della Figura 2.2) e vicino alla superficie inferiore in prossimità dello scalzo (4, posizione EG3 della Figura 2.2).

Nei quattro punti rappresentati i RMSE sono stati rispettivamente di 0,67 °C, 0,66 °C, 0,81 °C e 1,08 °C. Il valore medio di RMSE dato dalle misurazioni è stato di $1,05 \pm 0,58$ °C ed un valore massimo di 2,29 °C dovuto a problemi di raggiungimento della temperatura stabilita come T_0 da parte dei campioni.

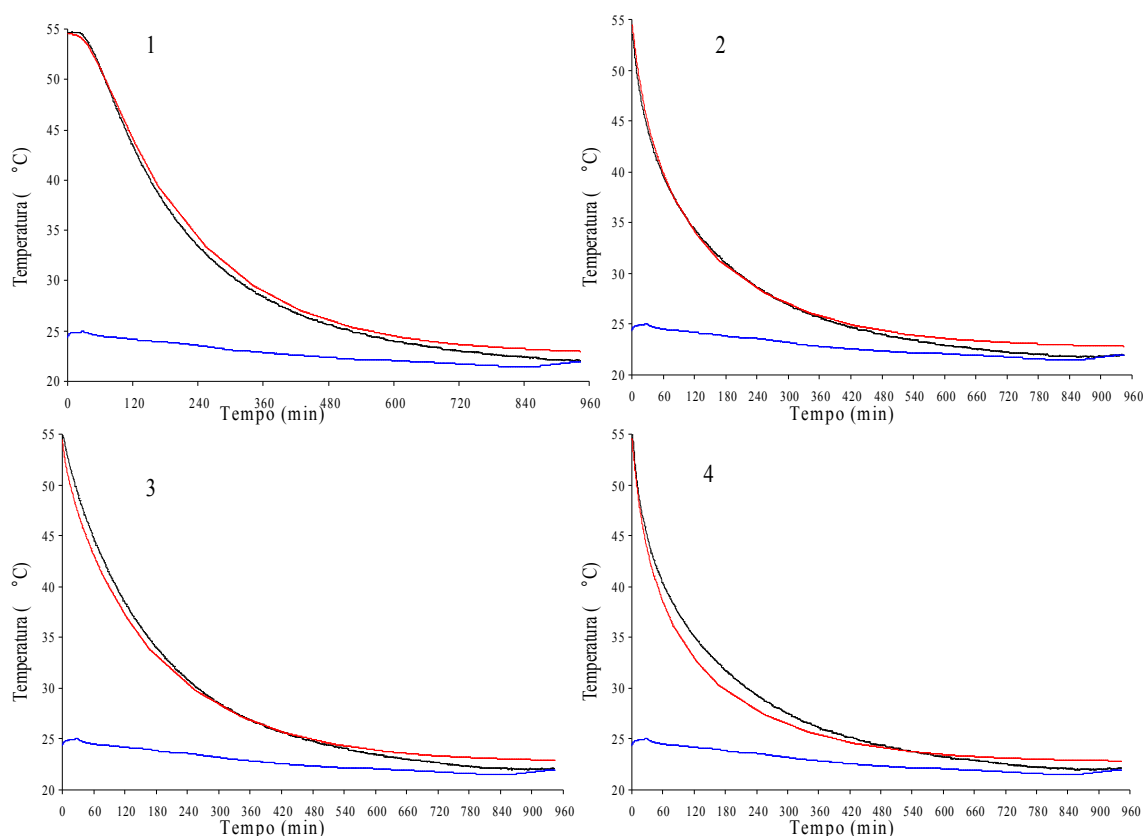


Figura 3.6: Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam D. La temperatura media iniziale T_0 è stata di 54 °C. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di 22,7 °C. Posizioni delle sonde riferite ai punti di Figura 2.2: 1 = posizione EG4, 2 = posizione EG9, 3 = posizione EG6, 4 = posizione EG3.

Formaggio Edam, campione E

I campioni E di formaggio Edam (altezza = 0,05 m e diametro = 0,11 m) sono stati portati ad una temperatura media iniziale T_0 di 40 °C e lasciati raffreddare ad una temperatura ambiente media T_{inf} di 26,1 °C. La Figura 3.7 mostra gli andamenti delle temperature simulate e reali al centro (1, posizione EP4 della Figura 2.3), vicino alla superficie superiore in prossimità dello scalzo (2, posizione EP9 della Figura 2.3), sull'asse mediano orizzontale vicino allo scalzo (3, posizione EP6 della Figura 2.3) e vicino alla superficie inferiore in prossimità dello scalzo (4, posizione EP3 della Figura 2.3).

Nei quattro punti rappresentati i RMSE sono stati rispettivamente di 0,34 °C, 0,50 °C, 0,34 °C e 0,63 °C. Il valore medio di RMSE dato dalle misurazioni è stato di $0,86 \pm 0,45$ °C ed un valore massimo di 1,37 °C.

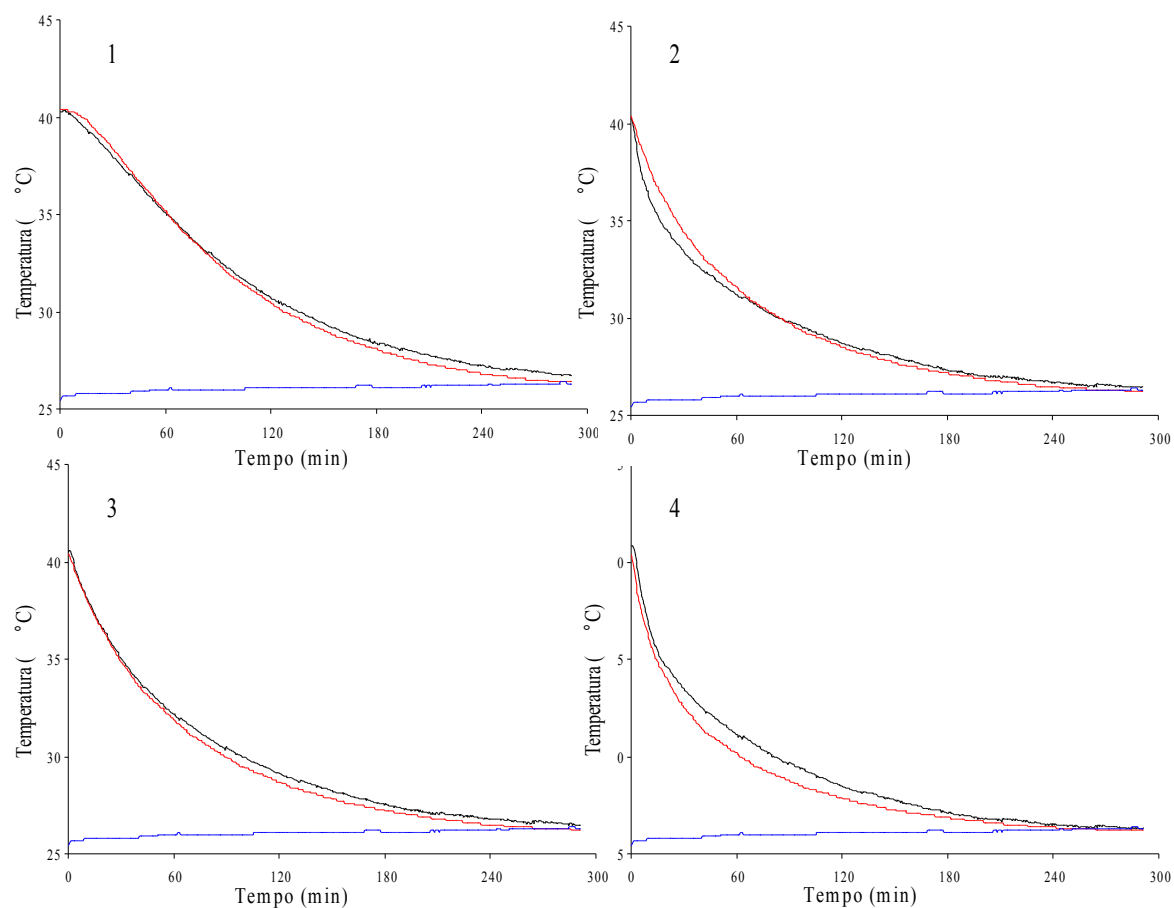


Figura 3.7: Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam E. La temperatura media iniziale T_0 è stata di 40 °C. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di 26,1 °C. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.3: 1 = posizione EP4, 2 = posizione EP9, 3 = posizione EP6, 4 = posizione EP3.

Formaggio Edam, campione F

I campioni F di formaggio Edam (altezza = 0,05 m e diametro = 0,11 m) sono stati portati ad una temperatura media iniziale T_0 di 48 °C e lasciati raffreddare ad una temperatura ambiente media T_{inf} di 25,8 °C. La Figura 3.8 mostra gli andamenti delle temperature simulate e reali al centro (1, posizione EP4 della Figura 2.3), vicino alla superficie superiore in prossimità dello scalzo (2, posizione EP9 della Figura 2.3), sull'asse mediano orizzontale vicino allo scalzo (3, posizione EP6 della Figura 2.3) e vicino alla superficie inferiore in prossimità dello scalzo (4, posizione EP3 della Figura 2.3).

Nei quattro punti rappresentati i RMSE sono stati rispettivamente di 0,47 °C, 0,63 °C, 0,76 °C e 1,22 °C. Il valore medio di RMSE dato dalle misurazioni è stato di $1,07 \pm 0,51$ °C ed un valore massimo di 1,73 °C.

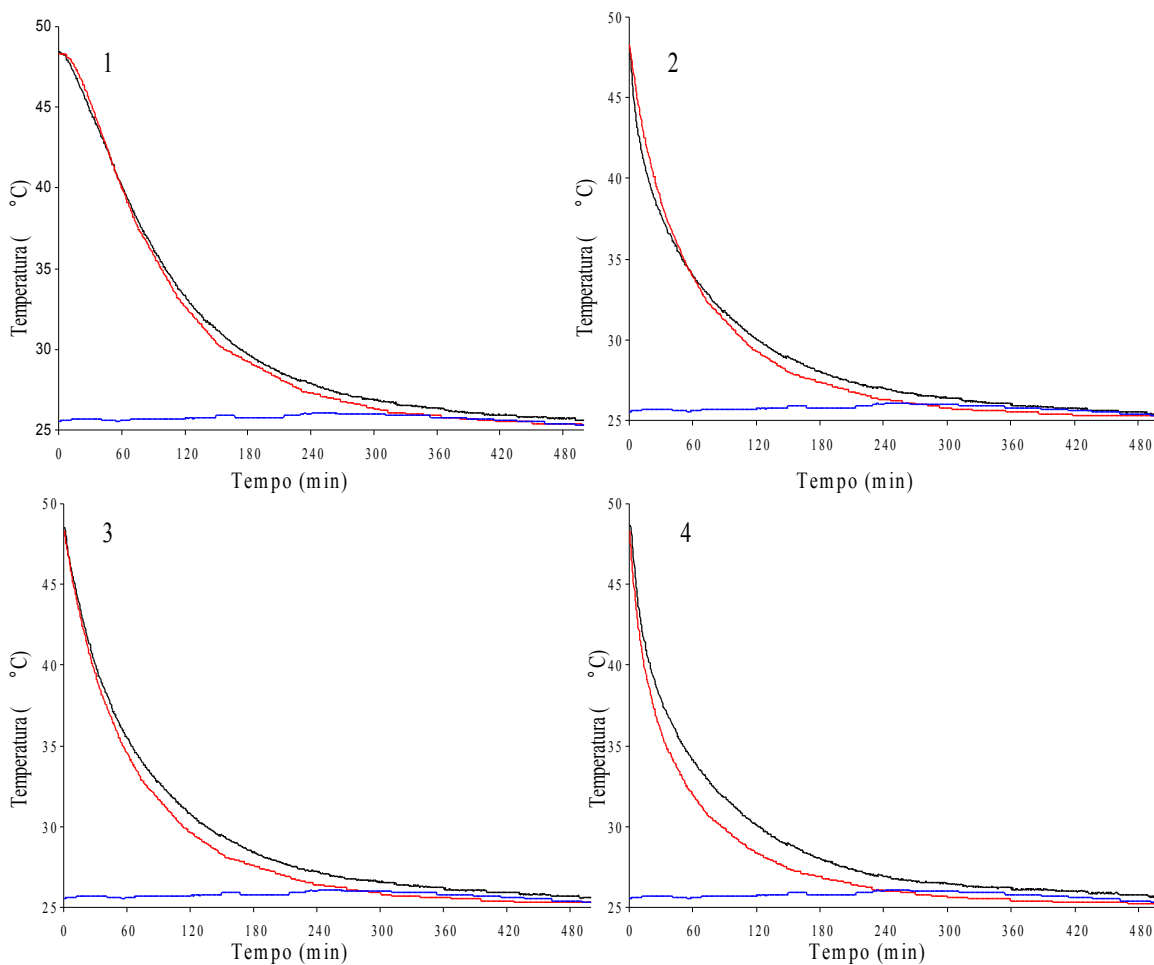


Figura 3.8: Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam F. La temperatura media iniziale T_0 è stata di 48 °C. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di 25,8 °C. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.3: 1 = posizione EP4, 2 = posizione EP9, 3 = posizione EP6, 4 = posizione EP3.

Formaggio Edam, campione G

I campioni G di formaggio Edam (altezza = 0,05 m e diametro = 0,11 m) sono stati portati ad una temperatura media iniziale T_0 di 54 °C e lasciati raffreddare ad una temperatura ambiente media T_{inf} di 24,9 °C. La Figura 3.9 mostra gli andamenti delle temperature simulate e reali al centro (1, posizione EP4 della Figura 2.3), vicino alla superficie superiore in prossimità dello scalzo (2, posizione EP9 della Figura 2.3), sull'asse mediano orizzontale vicino allo scalzo (3, posizione EP6 della Figura 2.3) e vicino alla superficie inferiore in prossimità dello scalzo (4, posizione EP3 della Figura 2.3).

Nei quattro punti rappresentati i RMSE sono stati rispettivamente di 1,00 °C, 1,08 °C, 1,16 °C e 1,37 °C. Il valore medio di RMSE dato dalle misurazioni è stato di $1,23 \pm 0,27$ °C ed un valore massimo di 1,74 °C.

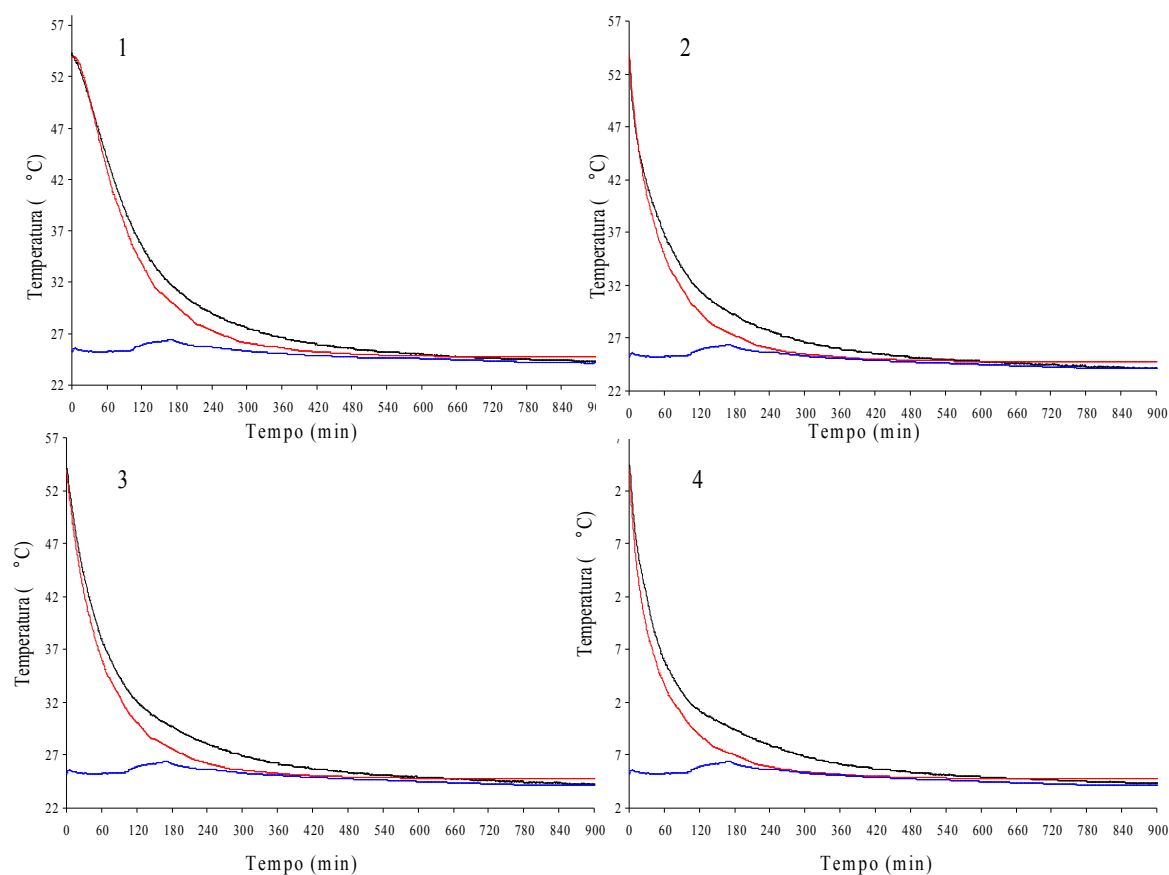


Figura 3.9: Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di Edam G. La temperatura media iniziale T_0 è stata di 54 °C. La temperatura media dell'aria (T_{inf} , linea blu) è stata di 24,9 °C. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.3: 1 = posizione EP4, 2 = posizione EP9, 3 = posizione EP6, 4 = posizione EP3.

I campioni di cagliata

Per i campioni di cagliata (altezza = 0,14 m a diametro = 0,28 m) l'acquisizione dei dati, come precedentemente spiegato, è terminata entro i 300 min dall'inizio del raffreddamento, non è stato quindi raggiunto al centro l'equilibrio termico con la temperatura esterna. In Figura 3.10 vengono mostrati gli andamenti del punto centrale (1, posizione C5 della Figura 2.4), del punto vicino allo scalzo sull'asse mediano orizzontale (2, posizione C6 della Figura 2.4), del punto sull'asse centrale verticale in prossimità della superficie superiore (3, posizione C7 della Figura 2.4) e della superficie inferiore (4, posizione C1 della Figura 2.4), partendo da una temperatura T_0 di simulazione di 48 °C, pari cioè alla media delle temperature iniziali registrate dalle varie sonde nella cagliata, e lasciati raffreddare ad una temperatura media ambiente di 22,4°C.

Nei quattro punti rappresentati i RMSE sono stati rispettivamente di 3,09 °C, 1,47 °C, 2,50 °C e 0,97 °C. Il valore medio di RMSE dato dalle misurazioni è stato di $2,07 \pm 0,94$ °C ed un valore massimo di 3,29 °C.

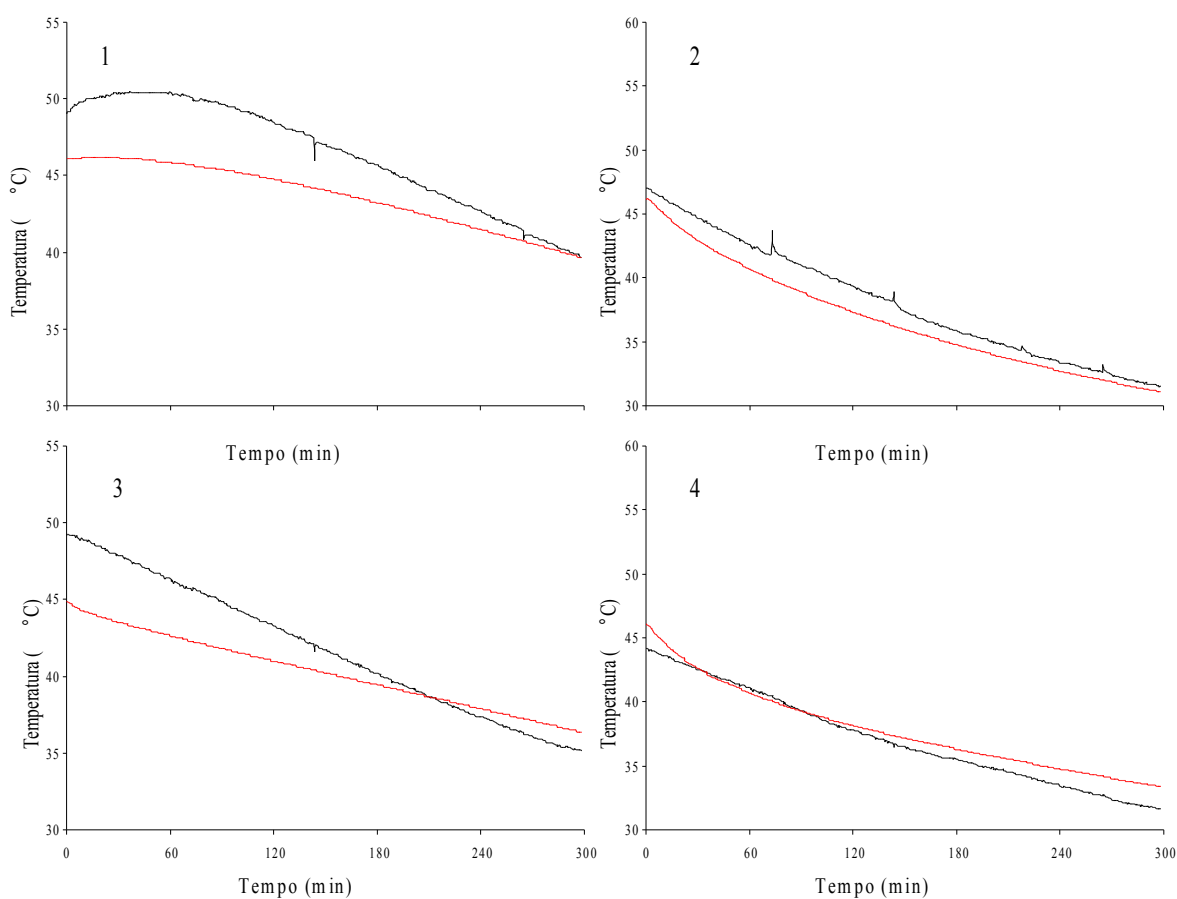


Figura 3.10: Confronto tra andamento della temperatura sperimentale (linea nera) e di quella simulata (linea rossa) del raffreddamento del campione di cagliata H. La temperatura media iniziale T_0 è stata di 46 °C. La temperatura media dell'aria (non indicata) è stata di 22,4 °C. Posizioni delle sonde riferite ai punti rappresentati in Figura 2.5: 1 = posizione C5, 2 = posizione C6, 3 = posizione C7, 4 = posizione C1.

La valutazione del RMSE

Per quantificare le differenze esistenti tra dati sperimentali e dati ottenuti tramite simulazione, sono stati calcolati i valori di RMSE di ogni caso. Com'è possibile anche notare dagli andamenti dei grafici di confronto tra le temperature predette tramite l'analisi FEM e le temperature sperimentali nei diversi campioni di formaggio presentati (da Figura 3.3 a Figura 3.9), i bassi valori di RMSE indicano che i modelli utilizzati predicono in modo accettabilmente corretto lo scambio termico transitorio di campioni di formaggio che meglio rispettano le assunzioni descritte nei Materiali e Metodi. In particolare, considerando i punti centrali dei campioni di formaggio Edam, caratterizzati dalla medesima composizione e, di conseguenza, dagli stessi parametri termici k e c_p , e dal medesimo stampo, ma anche da temperature iniziali e dimensioni differenti, i valori di RMSE calcolati variano tra un minimo di $0,34\text{ }^{\circ}\text{C}$ per i campioni E ed un massimo di $1,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ per i campioni G (Figura 3.11).

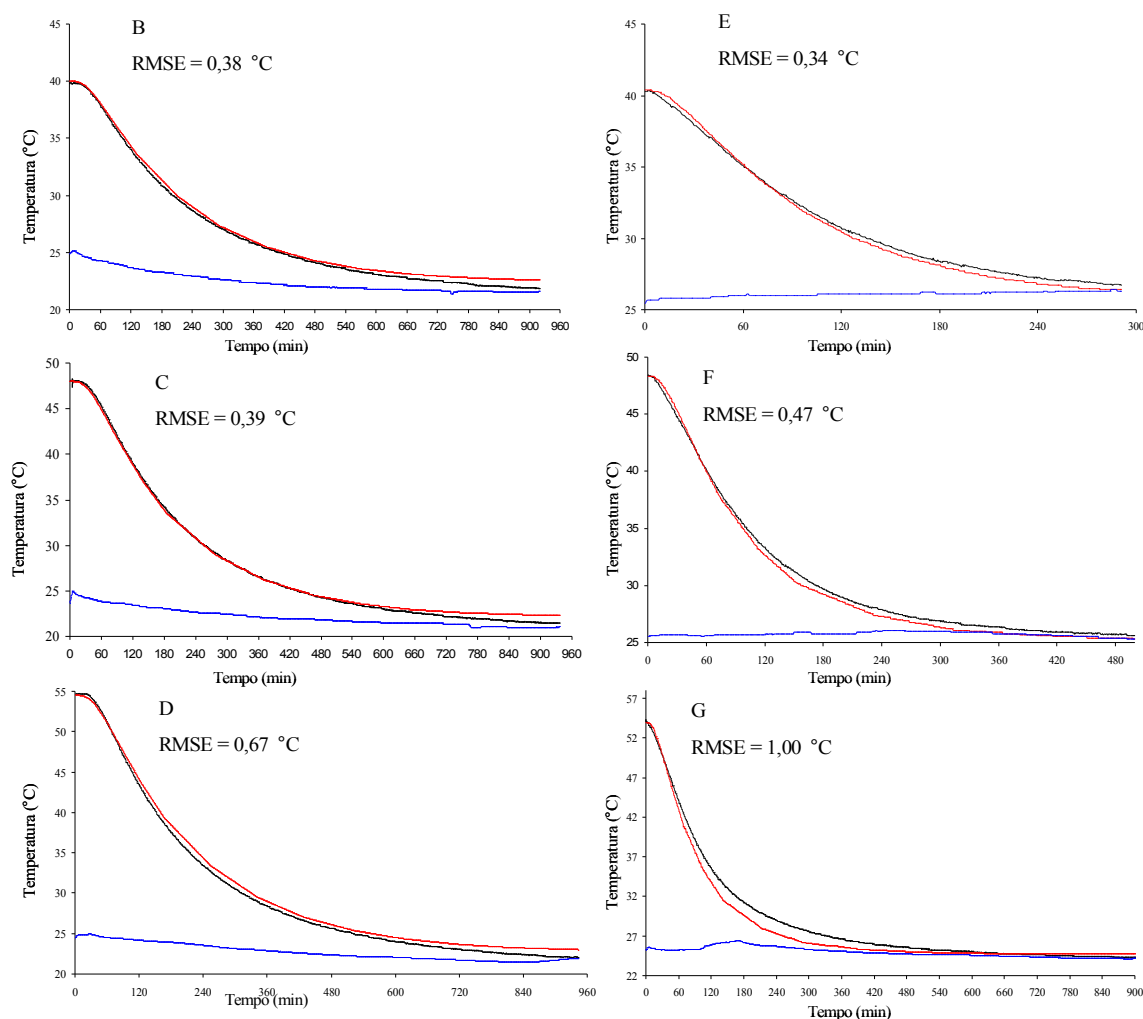


Figura 3.11: Confronto, e relativi RMSE, tra temperature predette (linea rossa) e reali (linea nera) al centro dei campioni di Edam nelle diverse condizioni di temperature esterna (T_{inf} , linea blu). I campioni nella stessa colonna sono caratterizzati da dimensioni uguali e T_0 medie differenti; i campioni nella stessa riga sono caratterizzati da T_0 medie uguali e dimensioni differenti. I punti rappresentati hanno le seguenti posizioni: B = posizione EG4 di Figura 2.2 del campione B di Edam, C = posizione EG4 di Figura 2.2 del campione C di Edam, D = posizione EG4 di Figura 2.2 del campione D di Edam, E = posizione EP4 di Figura 2.3 del campione E di Edam, F = posizione EP4 di Figura 2.3 del campione F di Edam, G = posizione EP4 di Figura 2.3 del campione G di Edam.

Considerando tutti i campioni di formaggio, i valori di RMSE sono tendenzialmente sempre bassi, avendo un valore massimo di 2,29 °C per il campione D, probabilmente dovuto ad un problema di raggiungimento della temperatura sperimentale T_0 che ha influenzato il calcolo dei valori medi di RMSE (Tabella 3.7). I valori medi trovati mostrano che il modello proposto ben simula gli andamenti reali delle temperature, essendo il valore massimo riscontrato pari a 1,23 °C per il campione G.

Campione	Numero di sonde	RMSE Medio (°C)	Dev. St.	Mediana	Min	Max	95% C. I.
A	9	0,95 ^a	0,16	0,90	0,78	1,23	0,12
B	9	0,58 ^{ab}	0,20	0,56	0,38	0,97	0,15
C	9	1,00 ^a	0,46	0,94	0,39	1,68	0,36
D	9	1,05 ^a	0,58	0,81	0,60	2,29	0,44
E	8	0,86 ^a	0,45	0,89	0,34	1,37	0,37
F	9	1,07 ^a	0,51	1,22	0,40	1,73	0,39
G	9	1,23 ^{ac}	0,27	1,14	0,96	1,74	0,20
H	8	2,07 ^d	0,94	1,99	0,97	3,29	0,79

Tabella 3.7: *Analisi descrittiva degli errori quadratici medi (RMSE) dei confronti tra temperature sperimentali e simulate. Campioni: A = Montasio; da B a G = Edam; H = cagliata. A lettera in apice diverso corrisponde media statisticamente differente (P value < 0,05) secondo il test posthoc Tukey-b.*

Nel caso dei campioni di cagliata, invece, il valore medio di RMSE è stato di 2.07 ± 0.94 °C, con una differenza maggiore tra le curve simulate e quelle sperimentali, fino ad un valore massimo di 3,29 °C riscontrato per un punto esterno di una cagliata. Il risultato ottenuto per le cagliate è ancora accettabile, ma significativamente più alto (P value < 0,01) di quelli ottenuti per Edam e Montasio che, al contrario, non mostrano valori medi di RMSE significativamente diversi, ad eccezione dei campioni B e G.

Le differenze più marcate che esistono tra predizione e dato sperimentale delle cagliate possono essere in parte spiegate dal fatto che alcune assunzioni adottate per la definizione del modello matematico non sono state completamente rispettate nel caso delle cagliate. Prima di tutto l'assunzione di volume costante nel tempo: non è stata presa in considerazione nel modello FEM la variabilità di volume delle cagliate. Le cagliate, infatti, nonostante siano state prodotte in modo tale da limitare lo spurgo, hanno perso circa il 5 % del loro peso iniziale, riducendo la loro altezza di circa 1 cm, cosa che invece non è avvenuta per i campioni di formaggio, per i quali l'assunzione di volume costante può essere ritenuta sufficientemente valida e rispettata. Inoltre, l'ipotizzata assenza di calore generato dai batteri lattici degli starter, evidentemente, non può essere stata completamente rispettata: i batteri lattici aggiunti, infatti, hanno correttamente fermentato il lattosio in acido lattico ed è noto (Turner et al., 1983) che il processo di fermentazioni genera calore che solitamente è misurabile come un aumento di temperatura (immagine 1 di Figura 3.10) all'interno delle cagliate soprattutto di grande pezzatura. Nelle zone più esterne, vicino alla superficie, invece, l'effetto del raffreddamento è prevalente (Giraffa et al., 1998) e quindi questo innalzamento delle temperature non viene percepito. Infine, la distribuzione delle temperature iniziali nelle cagliate non è stata uniforme dato che all'inizio del raffreddamento in convezione naturale la cagliata ha già subito un serie di operazioni (ribaltamenti, contatti con superfici metalliche fredde, etc) necessari alla formatura, ma che hanno accelerato i processi di raffreddamento in modo non controllabile e diversificato per zona della cagliata, portando ad una differenza di temperatura fino ad 8 °C. Questa discrepanza

tra il valore iniziale di temperatura impostato come uniforme nelle simulazioni e quelli reali relativi alle cagliate ha decisamente influito sul calcolo del RMSE dei campioni H.

Le differenze riscontrate nei valori di RMSE dei campioni di formaggio rispetto alle cagliate sottolineano l'importanza quindi che ricoprono le assunzioni prese dal modello per assicurare la migliore predizione delle temperature ed in una certa misura la quantificano. L'errore tra predizione e reale avuto nel caso delle cagliate è infatti maggiore rispetto a quello ottenuto per i formaggi, ma potrebbe essere considerato ancora accettabile. Come già affermato, sono pochi i contributi in letteratura che trattano del raffreddamento della cagliata subito dopo la formatura. Alcuni studi si sono concentrati sul riscaldamento dell'Emmental dopo salatura (Pajonk et al., 2003) o sul raffreddamento del Cuartirolo Argentino durante l'immersione in salamoia (Luna & Bressan, 1985), ma ovviamente in questi casi le condizioni al contorno erano differenti. Durante il raffreddamento della cagliata, il trasferimento di massa è inizialmente controllato dalla sineresi del siero dovuta alla contrazione del coagulo e solo parzialmente all'evaporazione. La riduzione di massa ha contribuito giustamente sia al cambiamento delle proprietà termiche, dato che il contenuto di umidità, che rappresenta il maggior contribuente alla determinazione di k e c_p , è diminuito, sia, come conseguenza della riduzione di volume, al cambiamento delle coordinate dei punti rispetto al centro. Di conseguenza, per una migliore predizione dell'andamento delle temperature, dovrebbero essere incluse in un modello multifisico sia la riduzione di volume che il trasferimento di massa dovuti allo spurgo del siero.

3.5 La scelta del materiale dello stampo: predizioni sugli andamenti dei raffreddamenti convettivi

Il modello proposto si è dimostrato essere funzionale nella predizione delle temperature di raffreddamento dei campioni di formaggio che rispettano le assunzioni esposte, avendo ottenuto dei bassi valori di RMSE calcolati nel confronto tra dato sperimentale e dato simulato. Ciò premesso, è possibile utilizzare il medesimo modello per poter valutare quale sia l'impatto sul raffreddamento del formaggio della scelta del materiale dello stampo. Nel settore lattiero-caseario sicuramente le plastiche e l'acciaio sono le materie che maggiormente vengono impiegate, ma anche il legno trova ancora spazio soprattutto nelle produzioni artigianali. È stato quindi utilizzato il modello per simulare il raffreddamento del formaggio, mutando solamente le proprietà termofisiche dello stampo e mantenendo inalterate, invece, tutte le altre proprietà di aria e formaggio e di condizioni al contorno. Le simulazioni sono state fatte partendo dalle condizioni del campione Edam F, definito da un'altezza di 5 cm, un diametro di 11 cm, una temperatura $T_0 = 48$ °C ed una temperatura dell'aria $T_{inf} = 25,8$ °C.

I materiali costituenti lo stampo, di spessore costante pari a 0,3 cm, sono stati i seguenti: a) polipropilene, caratterizzato da $k = 0,22$ W/m K, $\rho = 900$ kg/m³, $c_p = 1850$ J/kg K, $\alpha = 0,132$ mm²/s; b) polietilene ad alta densità, caratterizzato da $k = 0,47$ W/m K, $\rho = 950$ kg/m³, $c_p = 2300$ J/kg K, $\alpha = 0,215$ mm²/s; c) legno (pino bianco), caratterizzato da $k = 0,12$ W/m K, $\rho = 400$ kg/m³, $c_p = 1700$ J/kg K, $\alpha = 0,176$ mm²/s; d) acciaio inossidabile (304L), caratterizzato da $k = 16,2$ W/m K, $\rho = 8000$ kg/m³, $c_p = 500$ J/kg K, $\alpha = 4,05$ mm²/s.

È stata quindi simulata la variazione di temperatura nel tempo relativamente a 3 punti della forma: centro (Figura 3.12, 1), fondo a 0,5 cm dalla superficie inferiore (Figura 3.12, 2), lato a 0,6 cm dallo scalzo (Figura 3.12, 3).

Dalle simulazioni appare evidente che, come era attendibile, anche la scelta del materiale dello stampo ha impatto sulla cinetica di raffreddamento della forma; in particolare il materiale con una conducibilità termica maggiore (acciaio) permette un raggiungimento più rapido di temperature inferiori, mentre dalle simulazioni non risulta una differenza evidente, soprattutto al centro, tra il legno ed il polipropilene con le caratteristiche descritte. Infatti in questi due materiali ad una conducibilità termica molto diversa non corrisponde, tuttavia, una diffusività termica altrettanto differente, dovuta proprio al fatto che il legno, nonostante abbia un k inferiore, non ha la stessa tendenza ad accumulare energia termica rispetto alla plastica: il prodotto $\rho \cdot c_p$ [$\text{J/m}^3 \text{K}$], che rappresenta il denominatore nella definizione di α e stabilisce la tendenza del materiale ad accumulare l'energia termica, vale circa $6,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3 \text{ K}$ per il legno e $1,67 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3 \text{ K}$ per il polipropilene. Il rapporto tra la tendenza del materiale a trasmettere calore e la sua tendenza ad accumulare energia, cioè la diffusività termica α del materiale, consente dunque di considerare il polipropilene come una valida alternativa al legno, così come anche evidenziato dalle simulazioni.

Nel caso del metallo, invece, risulta decisamente più marcata l'influenza del materiale sul raffreddamento, in particolare nelle parti esterne del formaggio, ovvero quelle che più risentono la vicinanza allo stampo: nella forma piccola presa in esame, ad esempio, a 0,5 cm dalla faccia inferiore la temperatura scende da 40 a 30 °C in circa 87 min, mentre occorrono ulteriori 20 min per avere lo stesso raffreddamento nello stampo di legno. Nella stessa posizione dalla temperatura iniziale di 48 °C con uno stampo di acciaio inox 304L con le caratteristiche termiche indicate occorrono circa 116 min per raggiungere i 30 °C; con lo stampo di legno invece occorrono circa 145 min. Al centro occorrono circa 150 min in stampo di metallo per passare da 48 a 30 °C, mentre con uno stampo di legno il ritardo di raffreddamento è stimabile intorno ai 30 min; in particolare col metallo occorrono circa 95 min per raffreddare il centro tra 40 e 30 °C, mentre occorrono circa 117 min nello stampo di legno. Tali differenze riscontrate in una forma piccola, tendono a aumentare se la forma del formaggio è maggiore a causa della bassa conducibilità che solitamente caratterizza l'alimento. Da ciò risulta evidente l'importanza che hanno, sulle cinetiche di raffreddamento, non solo la scelta del condizionamento dell'ambiente esterno ma anche quella dei materiali a stretto contatto con il formaggio che possono favorire o ritardare la discesa delle temperature mantenendo per un minore a maggiore tempo le condizioni di temperatura ottimali per la moltiplicazione dei microorganismi o le modificazioni strutturali dei componenti del formaggio medesimo (es. cristallizzazione dei trigliceridi). È chiaro che non sono solamente le temperature desiderate ad influenzare lo sviluppo della popolazione microbica, così come è ovvio che la scelta del materiale dello stampo non dipende solamente dalle temperature raggiungibili nell'unità di tempo, ma anche da costi, reperibilità ed igienicità dello stesso. Ciononostante lo sviluppo di modelli di simulazione degli scambi termici, come quello proposto, può diventare un valido strumento di previsione del parametro temperatura, attraverso il quale anche la scelta del materiale costituente lo stampo diventa predittiva anziché solamente sperimentale.

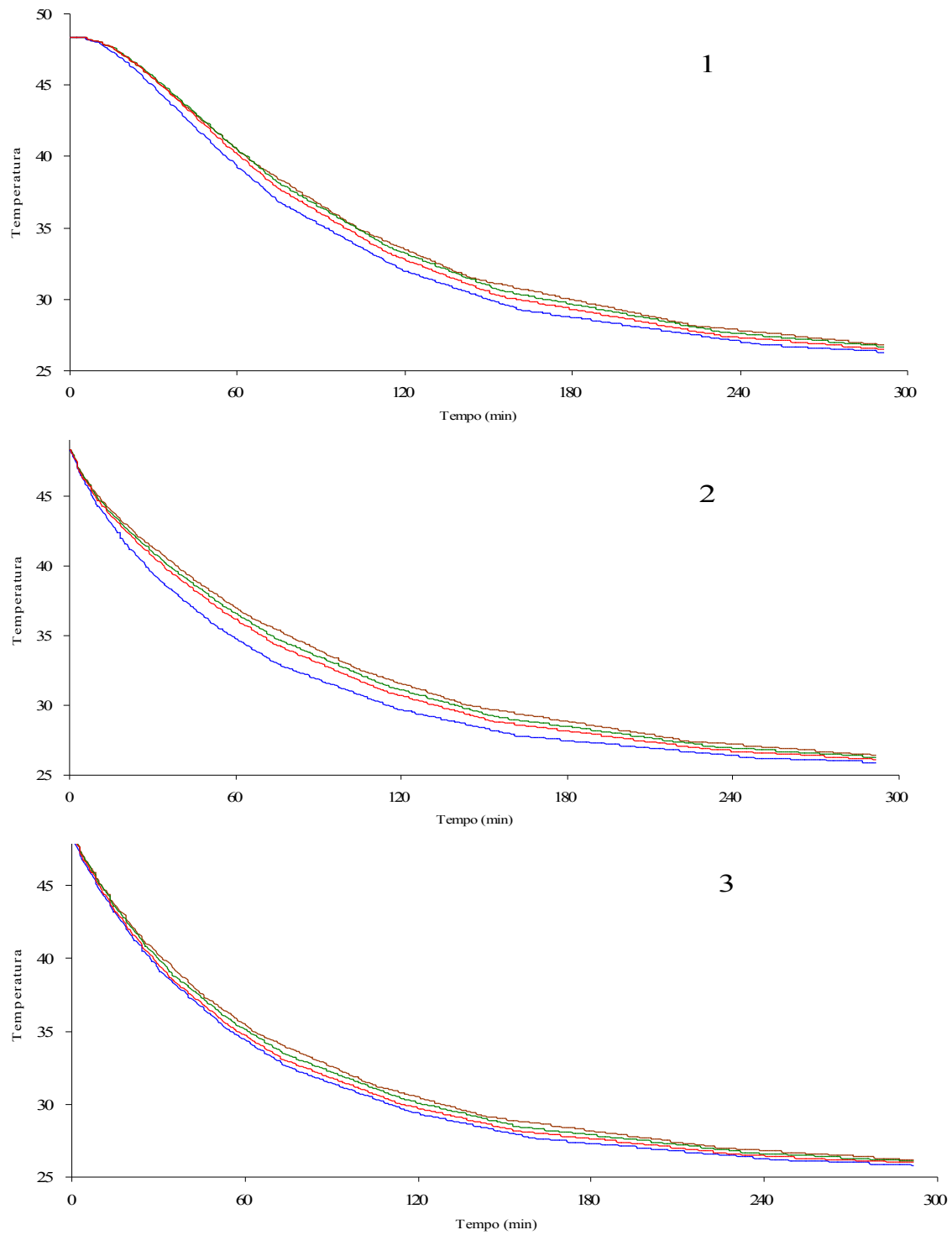


Figura 3.12: Raffreddamento al centro (1), a 0,5 cm dalla faccia inferiore (2) ed a 0,6 cm dallo scalzo (3) di un campione Edam tipo F in funzione della diversità di materiale dello stampo (polipropilene, polietilene alta densità, legno, acciaio inossidabile).

4 CONCLUSIONI

Nella tecnologia di produzione della maggior parte dei formaggi, la fase di raffreddamento della cagliata posta nello stampo permette di gestire le cinetiche di crescita microbica, prima mantenendo le condizioni ottimali di crescita per il tempo desiderato e quindi, una volta ottenuto il processo fermentativo richiesto nel grado previsto, allontanando la matrice da queste condizioni ottimali al fine di rallentare la crescita fino a bloccarla. Il raffreddamento progressivo della cagliata è quindi una fase tipica della stufatura immediatamente dopo la formatura, ma è anche uno strumento di modificazione di consistenza come avviene nel caso delle paste filate dopo la formatura o di Ricotta e Mascarpone dopo la coagulazione termica o ancora nel caso dei formaggi fusi dopo il trattamento termico di fusione. Il raffreddamento è, inoltre, effetto collaterale della salatura in salamoia prima della stagionatura.

La conoscenza a posteriori, tramite l'approccio empirico, dei cambiamenti di temperatura all'interno di formaggi permette sicuramente di spiegare i motivi di certi fenomeni, ma richiede una continua ripetizione delle misure se le variabili coinvolte nello scambio termico vengono mutate. L'approccio preventivo, invece, consente di conoscere a priori i comportamenti della matrice in funzione dei mutamenti delle variabili di interesse.

È stato quindi sviluppato un modello agli elementi finiti capace di descrivere con buona accuratezza il raffreddamento spontaneo di forme cilindriche di formaggio. Per aumentare la precisione della predizione, il modello ha incluso le funzioni temperatura-dipendenti (k e c_p) dell'alimento, le caratteristiche termo-fisiche degli stampi di contenimento ed i parametri dell'aria circostante.

Il confronto tra i risultati delle simulazioni ed i dati sperimentali è stato eseguito mediante il calcolo del valore di RMSE, come proposto dalla letteratura; i valori di RMSE ottenuti per i campioni di formaggio (valore medio massimo di 1,23 °C), caratterizzati da temperature iniziali, dimensioni e composizioni differenti, ha consentito di validare l'attendibilità del modello proposto, quando le assunzioni che lo caratterizzano vengono rispettate.

Nello stesso tempo ha consentito anche di valutare, tramite la validazione delle curve predette riferite ai campioni di cagliata, quale potrebbe invece essere l'ordine di grandezza dell'errore nel caso in cui le assunzioni esposte non siano completamente rispettate.

La validazione del modello ha, oltre sì, permesso di valutare l'impatto che la scelta dei materiali costituenti lo stampo può avere sulla velocità di raffreddamento della cagliata.

La disponibilità di un modello predittivo validato ha dunque consentito, nei limiti e/o semplificazioni che un modello matematico necessariamente deve imporre, di prevedere, con buon grado di attendibilità, il gradiente di temperatura all'interno di matrici casearie.

L'accuratezza del modello, soprattutto quando sono completamente rispettati gli assunti, ne potrà permettere l'applicazione in tutti quei settori in cui i fenomeni

temperatura-dipendenti influenzano il raggiungimento e/o il mantenimento dei requisiti di qualità, riducendo la necessità di ripetere sperimentazioni onerose.

L'integrazione di questo modello con i modelli di previsione della crescita microbica potrà rappresentare un passo avanti negli studi di previsione della crescita microbica stessa.

5 BIBLIOGRAFIA

- Addeo, F., Mucchetti, G., & Neviani, E. (1997). Gli aspetti biochimici della maturazione del formaggio con particolare riferimento alle varietà a pasta dura, *Scienze e Tecniche Lattiero Casearie*, 48, 7-20.
- Akkerman J.C., Lewis R.O., & Walstra, P. (1993). Fusion of curd grains, *Netherlands Milk Dairy Journal*, 47, 137–144.
- Akkerman, J. C., Fox, F. H. J., & Walstra, P. (1996). Drainage of curd: role of drainage equipment in relation to curd properties, *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 50, 371-406.
- Assolatte (2009). *Industria Lattiero Casearia*, Rapporto 2008, Editoriale Il Mondo del Latte.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Juliano, P., & Peleg, M. (2004). Engineering Properties of Foods, *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, Developed under the Auspices of the UNESCO, Eoloss Publishers, Oxford, UK (<http://www.eolss.net>).
- Bejan, A. (1993). *Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York.
- Betta, G., Rinaldi, M., Barbanti, D., & Massini, R. (2009). A quick method for thermal diffusivity estimation: Application to several foods, *Journal of Food Engineering*, 91, 34–41.
- Bona, E., da Silva, R. S. S. F., Borsato, D., Silva, L. H. M., & de Souza Fidelis, D. A. (2007). Multicomponent diffusion modeling and simulation in prato cheese salting using brine at rest: The finite element method approach, *Journal of Food Engineering*, 79, 771–778.
- Bottani, E., & Volpi, A. (2009). An analytical model for cooking automation in industrial steam ovens, *Journal of Food Engineering*, 90, 153–160.
- Bouzas, J., Kantt, C. A., Bodyfelt, F., & Torres, J. A. (1991). Simultaneous determination of sugar and organic acids in cheddar cheese by high performance liquid chromatography, *Journal of Food Science*, 56, 276-278.
- Brosnan, T., & Sun, D.-W. (2004). Improving quality inspection of food products by computer vision - a review, *Journal of Food Engineering*, 61, 3-16.
- Broyart, B., & Trystram, G. (2002). Modelling heat and mass transfer during the continuous baking of biscuits, *Journal of Food Engineering*, 51, 47-57.
- Buescher G., & Metzger, L. (2007). Production of Cottage Cheese in an Enclosed Vat, *Cornell Conference on Dairy Markets and Product Research 20th Annual Conference Syracuse*, NY, March 5, 2007, <http://www.cpdmp.cornell.edu/CPDMP/Pages/Workshops/Syracuse07/PDFs/Metzger.pdf>.

- Bylund, G. (1995). *Dairy processing handbook*, Tetra Pak Processing Systems AB, Lund, Sweden.
- Caccamo, M., Melilli, C., Barbano, D.M., Portelli, G., Marino, G., & Licitra, G. (2004). Measurement of gas holes and mechanical openness in cheese by image analysis, *Journal of Dairy Science*, 87, 739-748.
- Carbonera, L., Carciofi, B., Huber, E., & Laurindo, J. (2004). Experimental determination of thermal diffusivity in commercial tomato paste, *Brazilian Journal of Food Technology*, 6, 285–290.
- Caro-Corrales, J., Cronin, K., Gao, X., & Cregan, V. (2010). Heat transfer analysis of cheese cooling incorporating uncertainty in temperature measurement locations: Application to the industrial process, *Journal of Food Engineering*, 99, 159–165.
- Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2006). *Thermodynamics : an engineering approach (5th edition)*, McGraw-Hill, Boston.
- Chang, K., Ruan, R., & Chen, P. L. (2009). Simultaneous heat and moisture transfer in Cheddar cheese during cooling I. Numerical simulation, *Drying Technology*, 16, 1447-1458.
- Chen, H., Marls, B. P., & Murphy, R. Y. (1999). Modeling coupled heat and mass transfer for convection cooking of chicken patties, *Journal of Food Engineering*, 42, 139-146.
- Choi, Y., & Okos, M. R. (1986). *Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. In M. Le Maguer & P. Jelen, Food Engineering and Process Applications (vol. 1, pp.93-101)*, Elsevier, London.
- Comsolab (2008). *Heat Transfer Module User's Guide*, Model Library, Version 3.5a.
- Cronin, K., Caro-Corrales, J., & Gao, X. (2010). Heat transfer analysis of cheese cooling incorporating uncertainty in temperature measurement locations: Model development and validation, *Journal of Food Engineering*, 99, 175–183.
- Curcio, S., Aversa, M., Calabrò, V., & Iorio, G. (2008). Simulation of food drying: FEM analysis and experimental validation, *Journal of Food Engineering*, 87, 541-553.
- Dalen, G. (2004). Determination of the size distribution and percentage of broken kernels of rice using flatbed scanning and image analysis, *Food Research International*, 37, 51–58.
- Daviau, C., Famelart, M.H., Pierre, A., Gouedranche, H., & Maubois, J.L. (2000a). Rennet coagulation of skim milk and curd drainage: Effect of pH, casein concentration, ionic strength and heat treatment, *Lait*, 80, 397-415.
- Daviau, C., Pierre, A., Famelart, M.H., Gouedranche, H., Jacob, D., Garnier, M., & Maubois, J.L. (2000b). Characterisation of whey drainage kinetics during soft cheese manufacture in relation with the physicochemical and technological factors, pH at renneting, casein concentration and ionic strength of milk, *Lait*, 80, 417–432.

- Daviau, C., Pierre, A., Famelart, M.H., Gouedranche, H., Jacob, D., Garnier, M., & Maubois, J.L. (2000c). Residual amount of water in a drainage curd of Camambert cheese and physicochemical characteristics of the drained curd as modified by the pH at renneting, the casein concentration and the ionic strength, *Lait*, 80, 555-571.
- Daviau, C., Pierre, A., Famelart, M.H., Gouedranche, H., Jacob, D., Garnier, M., & Maubois, J.L. (2000d). Whey drainage during soft cheese manufacture and properties of drained curd as modified by casein concentration, whey protein to casein ratio, and pasteurisation of milk, *Lait*, 80, 573-587.
- Dejmek, P., & Walstra, P. (2004). *The Syneresis of Rennet-coagulated Curd*. In: Fox, P.F., McSweeney, P.L.H., Cogan, T.M. and Guinee, T.P. (Eds), *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology, Volume 1*, Elsevier, Amsterdam.
- Denys, S., Pieters, J. G., & Dewettinck, K. (2004). Computational fluid dynamics analysis of combined conductive and convective heat transfer in model eggs, *Journal of Food Engineering*, 63, 281-290.
- Ercolini, D., Fusco, V., Blaiotta, G., Sarghini, F., & Coppola, S. (2005). Response of Escherichia coli O157:H7, Listeria monocytogenes, Salmonella Typhimurium and Staphylococcus aureus to the thermal stress occurring in model manufactures of Grana Padano cheese, *Journal of Dairy Science*, 88, 3818-3825.
- Erdođdu, F. (2005). Mathematical approaches for use of analytical solutions in experimental determination of heat and mass transfer parameters, *Journal of Food Engineering*, 68, 233-238.
- Erdođdu, F. (2008). A review on simultaneous determination of thermal diffusivity and heat transfer coefficient, *Journal of Food Engineering*, 86, 453-459.
- Eskelinen, J. J., Alavuotunki, A. P., Hæggstrom, E., & Alatossava, T. (2007). Preliminary study of ultrasonic structural quality control of Swiss-type cheese, *Journal of Dairy Science*, 90, 4071-4077.
- Everard, C. D., O'Callaghan, D. J., & Mateo, M. J. (2009). The use of colour parameters derived from an online fibre-optic sensor to monitor curd syneresis during cheesemaking, *Journal of Food Engineering*, 94, 1-6.
- Everard, C. D., O'Callaghan, D. J., Fagan, C. C., O'Donnell, C. P., Castillo, M. & Payne, F. A. (2007). Computer Vision and Color Measurement Techniques for Inline Monitoring of Cheese Curd Syneresis, *Journal of Dairy Science*, 90, 3162-3170.
- Fagan, C. C., Castillo, M., O'Callaghan, D. J., Payne, F. A., & O'Donnell, C. P. (2009). Visible-near infrared spectroscopy sensor for predicting curd and whey composition during cheese processing, *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 3, 62-69.
- Fagan, C. C., Castillo, M., Payne, F. A., O'Donnell, C. P., Leedy, M., & O'Callaghan, D. J. (2007a). Novel Online Sensor Technology for Continuous Monitoring of Milk Coagulation and Whey Separation in Cheesemaking, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 8836-8844.

- Fagan, C. C., Du, C.-J., O'Donnell, C. P., Castillo, M., Everard, C. D., O'Callaghan, D. J., & Payne, F. A. (2008). Application of image texture analysis for online determination of curd moisture and whey solids in a laboratory-scale stirred cheese vat, *Journal of Food Science*, 73, 250-256.
- Fagan, C. C., Leedy, M., Castillo, M., Payne, F. A., O'Donnell, C. P., & O'Callaghan, D. J. (2007b). Development of a light scatter sensor technology for on-line monitoring of milk coagulation and whey separation, *Journal of Food Engineering*, 83, 61-67.
- Farkye, N. Y. (2004). *Acid- and Acid/Rennet-curd Cheeses Part B: Cottage Cheese. Tratto da Cheese - Chemistry, Physics and Microbiology 3rd Edition. Volume 2*, Elsevier.
- Forino (2010). Convegno LATTE ITALIA: economie, tecnologie e sostenibilità. L'evoluzione delle economie e delle tecnologie tra la sostenibilità delle produzioni e le esigenze del mercato, 8 ottobre 2010, Centro Congressi Palazzo delle Stelline, Milano.
- Formaggioni, P., Pecorari, M., Franceschini, P., Sabbioni, A., Malacarne, M., Summer, A., & Mariani, P. (2004). Chemical composition, rennet-coagulation properties and cheese yield of the milk for Parmigiano-Reggiano cheese production: seasonal variations (Emilia-Romagna; Lombardy), *Annali della Facoltà di Medicina Veterinaria - Università di Parma*, 24, 327-343.
- Ghisalberti, L., & Kondjoyan, A. (1999). Convective heat transfer coefficients between air flow and a short cylinder. Effect of air velocity and turbulence. Effect of body shape, dimensions and position in the flow, *Journal of Food Engineering*, 42, 33-44.
- Giraffa, G., Rossetti, L., Mucchetti, G., Addeo, F., & Neviani, E. (1998). Influence of the temperature gradient on the growth of thermophilic lactobacilli used as natural starters in Grana cheese, *Journal of Dairy Science*, 81, 31-36.
- Goñi, S. M., & Salvadori, V. O. (2010). Prediction of Cooking times and weight losses during meat roasting, *Journal of Food Engineering*, 100, 1-11.
- Goesbet, G., Jan, G., & Boyaval, P. (2002). Two-dimensional electrophoresis study of *Lactobacillus delbueckii* subsp. *bulgaricus* thermotolerance, *Applied and Environmental Microbiology*, 63, 1055-1063.
- Grundelius, A. U., Lodaite, K., Östergren, K., Paulsson, M., & Dejmek, P. (2000). Syneresis of submerged single curd grains and curd rheology, *International Dairy Journal*, 10, 489-496.
- Guillemin, H., Trelea, I. C., Picque, D., Perret, B., Cattenoz, T., & Corrieu, G. (2006). An optical method to monitor casein particle size distribution in whey, *Lait*, 86, 359-372.
- Gunasekaran, S. (1996). Computer vision technology for food quality assurance, *Trends in Food Science & Technology*, 7, 245-256.

- Heidenreich, S., Langner, T., & Rohm, H. (2007). Heat Capacity of Cheese Determination or calculation?, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89, 815–819.
- Horne, D. S., & Banks, J. M. (2004). *Rennet-induced coagulation of milk*. In: Fox, P.F., McSweeney, P.L.H., Cogan, T.M. and Guinee, T.P. (Eds). *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology, Volume 1*, Elsevier, Amsterdam.
- Hu, Z., & Sun, D. (2000). CDF simulation of heat and moisture transfer for predicting cooling rate and weight loss of cooked ham during air-blast chilling process, *Journal of Food Engineering*, 46, 189-197.
- Huang, L. (2007). Computer simulation of heat transfer during in-package pasteurization of beef frankfurters by hot water immersion, *Journal of Food Engineering*, 80, 839–849.
- Huber, P., Fertsch, B., Schreiber, R., & Hinrichs, J. (2001). Dynamic model system to study the kinetics of thermally-induced syneresis of cheese curd grains, *Milchwissenschaft*, 56, 549–552.
- Hui, Y. H. (1993). *Dairy Science and Technology Handbook*, Wiley-VCH, Inc..
- Igathinathane, C., Pordesimo, L. O., Columbus, E. P., Batchelor, W. D., & Sokhansanj, S. (2009). Sieveless particle size distribution analysis of particulate materials through computer vision, *Computers and Electronic in Agriculture*, 66, 147–158.
- Impoco, G., Carrato, S., Caccamo, M., Tuminello, L., & Licitra, G. (2007). Quantitative analysis of cheese microstructure using SEM imagery, *Communications to SIMAI Congress*, 2, DOI: 10.1685/CSC06096.
- Incropera, F. P., & De Witt, D.P. (2002). *Fundamentals of heat and mass transfer (5th ed.)*, John Wiley and Sons, Inc..
- International Dairy Federation (IDF) (1964). Determination of Ash Content of Processed Cheese Products, *IDF Standard 27*, International Dairy Federation, Brussel, Belgio.
- International Dairy Federation (IDF) (1964). Determination of Protein Content of Processed Cheese Products, *IDF Standard 25*, International Dairy Federation, Brussel, Belgio.
- International Dairy Federation (IDF) (1981). Milk – Determination of Fat content (Gerber Butyrometers), *IDF Standard 105*, International Dairy Federation, Brussel, Belgio.
- International Dairy Federation (IDF) (1982). Cheese and Processed Cheese – Determination of the total solids content (Reference Method), *IDF Standard 4A*, International Dairy Federation, Brussel, Belgio.

- Johnston, K. A., Dunlop, F. P., & Lawson, M. F. (1991). Effects of speed and duration of cutting in mechanized Cheddar cheesemaking on curd particle size and yield, *Journal of Dairy Research*, 58, 345-354.
- Johnston, K. A., Luckman, M. S., Lilley, H. G., & Smale, B. M. (1998). Effect of Various Cutting and Stirring Conditions on Curd Particle Size and Losses of Fat to the Whey during Cheddar Cheese Manufacture in Ost Vats, *International Dairy Journal*, 8, 281-288.
- Kandarakis, I., Moatsou, A.I.K., Georgala, S., Kaminarides, S., & Anifantakis E. (2001). Effect of draining temperature on the biochemical characteristics of Feta cheese, *Food Chemistry*, 72, 369-378.
- Kaytanli, M., Erdem, Y.K., & Tamae, I.M. (1994). Factors affecting whey drainage of renneted skim milk gels: a kinetic approach, *Milchwissenschaft*, 49, 197-200.
- Kondjoyan, A. (2006). A review on surface heat and mass transfer coefficients during air chilling and storage of food products, *International Journal of Refrigeration*, 29, 863-875.
- Kraggerud, H., Wold, J.P., Hoy, M., & Abrahamsen, R.K. (2009). X-ray images for the control of eye formation in cheese, *International Journal of Dairy Technology*, 62, 147-153.
- Kubasek, M., Houska, M., Landfeld, A., Strohaln, J., Kamarad, J., & Zitny, R. (2006). Thermal diffusivity estimation of the olive oil during its high-pressure treatment, *Journal of Food Engineering*, 74, 286-291.
- Lacasse, D., Turgeon, E., & Pelletier, D. (2004). On the judicious use of the $k-\epsilon$ model, wall functions and adaptivity, *International Journal of Thermal Sciences*, 43, 925-938.
- Lespinaud, A. R., Goni, S. M., Salgado, P. R., & Mascheroni, R. H. (2009). Experimental determination and modelling of size variation, heat transfer and quality indexes during mushroom blanching, *Journal of Food Engineering*, 92, 8-17.
- Lin, Y. S., & Akins, R. G. (1986). A suggested characteristic dimension for natural convection in enclosures, *Chemical Engineering Communications*, 49, 119-126.
- Lodaite, K., Ostergren, K., Paulsson, M., & Dejmek, P. (2000). One-dimensional syneresis of rennet-induced gels, *International Dairy Journal*, 10, 829-834.
- Lodaite, K., Ostergren, K., Santos, O., Archambault, E., Paulsson, M., & Dejmek, P. (2002). Fusion of skim milk cheese curd grains: Development of a method to measure the fracture stress of the bonds between fused curd grains, *International Dairy Journal*, 12, 455-462.
- Lopez, C., Camier, B. & Gassi, J.Y. (2007). Development of milk fat microstructure during the manufacture and ripening of Emmental cheese observed by confocal laser scanning microscopy, *International Dairy Journal*, 17, 235-247.

- Luna, J. A., & Bressan, J. A. (1985). Heat Transfer During Brining of Cuartirolo Argentino Cheese, *Journal of Food Science*, 50, 858.
- Luna, J. A., & Bressan, J. A. (1986). Mass Transfer During Brining of Cuartirolo Argentino Cheese, *Journal of Food Science*, 51, 829.
- Malacarne, M., Fossa, E., Sandri, S., Tosi, F., Formaggioni, P., Franceschi, P., & Summer, A. (2004). Variazioni stagionali delle caratteristiche del latte nella zona di produzione del Parmigiano-Reggiano durante gli anni 1990, *Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia*, 55, 63.
- Malacarne, M., Summer, A., Fossa, E., Formaggioni, P., Franceschi, P., Pecorari, M., & Mariani, P. (2006). Composition, coagulation properties and Parmigiano-Reggiano cheese yield of Italian Brown and Italian Friesian herd milks, *Journal of Dairy Research*, 73, 171-177.
- Mariani, V., de Lima, A., & Coelho, L. (2008). Apparent thermal diffusivity estimation of the banana during drying using inverse method, *Journal of Food Engineering*, 85, 569–579.
- Markowski, M., Bialobrzewski, I., Cierach, M., & Paulo, A. (2004). Determination of the thermal diffusivity of Lyoner type sausages during water bath cooking and cooling, *Journal of Food Engineering*, 65, 591–598.
- Marotta, M., De Rosa, M., Kilcawley, K. N., Sheehan, E. M., Delahunty, C. M., Uniacke-Lowe, T., & Fox, P. F. (2007). Comparative study on caciocavallo campano cheese, *Italian Journal of Food Science*, 19, 263-277.
- Marschoun, L. T., Muthukumarappan, K., & Gunasekaran, S. (2001). Thermal Properties of Cheddar Cheese: Experimental and Modeling, *International Journal of Food Properties*, 4, 383–403.
- Marschoun, L. T., Muthukumarappan, K., & Gunasekaran, S. (2001). Thermal Properties of Cheddar Cheese: Experimental and Modeling, *International Journal of Food Properties*, 4, 383–403.
- Masotti, F., & Stroppa, A. (2006). Predictive formula to calculate cheese yield for Grana Padano cheese: application at a small cheese factory (Lombardy), *Scienza e Tecnica Lattiero Casearia*, 57, 127-134.
- Mateo, M. J., O'Callaghan, D. J., Everard, C. D., Fagan, C. C., Castillo, M., Payne, F. A., & O'Donnell, C. P. (2009). Influence of curd cutting programme and stirring speed on the prediction of syneresis indices in cheese-making using NIR light backscatter, *Food Science and Technology*, 42, 950-955.
- Mateo, M. J., O'Callaghan, D. J., Gowen, A. A., & O'Donnell, C. P. (2010b). Evaluation of a vat wall-mounted image capture system using image processing techniques to monitor curd moisture during syneresis with temperature treatments, *Journal of Food Engineering*, 99, 257–262.

- Mateo, M. J., O'Callaghan, D.J. & O'Donnell, C. P. (2010a). Comparison between red-green-blue imaging and visible-near infrared reflectance as potential process analytical tools for monitoring syneresis, *Journal of Dairy Science*, 93, 1882–1889.
- Medina, W., Skurtys, O., & Aguilera, J. M. (2010). Study on image analysis application for identification Quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd) geographical provenance, *LWT - Food Science and Technology*, 43, 238-246.
- Milesi, M. M., McSweeney, P. L. H., & Hynes, E. R. (2008). Viability and contribution to proteolysis of an adjunct culture of *Lactobacillus plantarum* in two model cheese systems: Cheddar cheese-type and soft-cheese type, *Journal of Applied Microbiology*, 105, 884–892.
- Mucchetti, G. (2005). Relazione finale del Progetto CNR-MIUR "Siforti-Geforpasta", www.pnragrobio.unina.it.
- Mucchetti, G., & Neviani, E. (2006). *Microbiologia e tecnologia lattiero-casearia. Qualità e sicurezza*, Tecniche Nuove.
- Mucchetti, G., Bonvini, B., Remagni, M. C., Ghiglietti, R., Locci, F., Barzaghi, S., Francolino, S., Perrone, A., Rubiloni, A., Campo, P., Gatti, M., & Carminati, D. (2008). Influence of cheese-making technology on composition and microbiological characteristics of Vastedda cheese, *Food Control*, 19, 119-125.
- Mucchetti, G., Ghiglietti, R., Locci, F., Francolino, S., Bonvini, B., Remagni, M. C., Zago, M., Iezzi, R., & Carminati, D. (2009). Technological, microbiological and chemical characteristics of Pannerone, a traditional Italian raw milk cheese, *Dairy Science & Technology*, 89, 419–436.
- Mucchetti, G., Locci, F., Mazzucotelli, L., & Neviani, E. (1995). Evoluzione del processo di acidificazione del formaggio Grana nelle prime 24 ore: influenza delle differenti condizioni di temperatura misurate all'interno della forma, *In: Atti del II Congresso Italiano di Scienza e Tecnologia degli Alimenti (CISETA)*, (Cernobbio, 21-22 settembre 1995), Chiriotti, Pinerolo (To).
- Ni, H., & Gunasekaran, S. (1998). A Computer Vision Method for Determining Length of Cheese Shreds, *Artificial Intelligence Review*, 12, 27-37.
- Obuz, E., Powell, T. H., & Dikeman, M. E. (2002). Simulation of Cooking Cylindrical Beef Roast, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 35, 637-644.
- Özilgen, M., & Heil, J. R. (1993). Mathematical modeling of transient heat and mass transport in a baking biscuit, *Journal of Food Processing and Preservation*, 18, 133-148.
- Pajonk, A. S., Saurel, R., Andrieu, J., Laurent, P., & Blanc, D. (2003). Heat transfer study and modeling during Emmental ripening, *Journal of Food Engineering*, 57, 249-255.
- Panari, G., Pecorari, M., Merialdi, G., & Dottori, M. (2004). The behaviour of potentially pathogenic bacteria in the production of Parmigiano-Reggiano cheese, *Scienze e Tecniche Lattiero Casearie*, 55, 137-146.

- Patel, M. C., Lund, D. B., & Olson, N.F. (1972). Factors affecting syneresis of renneted milk gels, *Journal of Dairy Science*, 55, 913-918.
- Pecorari, M., Gambini, G., Reverberi, P., Caroli, A., & Panari, G. (2003). Andamento della glicolisi nelle prime fasi di maturazione del Parmigiano-Reggiano, *Scienze e Tecniche Lattiero Casearie*, 54, 149-162.
- Pedersen, J. F., Martin, R., Felker, C. & Steele, L. (1996). Application of the single kernel wheat characterization technology to sorghum grain, *Cereal Chemistry*, 73, 421-423.
- Pellegrino, L., Battelli, G., Resmini, P., Ferranti, P., Barone, F., & Addeo, F. (1997). Effects of heat load gradient occurring in moulding on characterization and ripening of Grana Padano, *Lait*, 77, 217-228.
- Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook – 7th edition*, The McGraw-Hill Companies, Inc..
- Picque, D., Guillemin, H., Mirade, P. S., Didienne, R., Lavigne, R., Perret, B., Montel, M. C., & Corrieu, G. (2009). Effect of sequential ventilation on cheese ripening and energy consumption in pilot ripening rooms, *International Dairy Journal*, 19, 489-497 .
- Picque, D., Trelea, I. C., Gauzere, Y., Mietton, B., & Corrieu, G. (2004). Modelling of pH, dry matter and mineral content of curds during soft cheese drainage, *Lait*, 84, 463-472.
- Piska, I., & Štětina, J. (2004). Influence of cheese ripening and rate of cooling of the processed cheese mixture on rheological properties of processed cheese, *Journal of Food Engineering*, 61, 551–555.
- Piyasena, P., & Chambers, J. (2003). Influence of whey protein on syneresis of raw milkcurds, *International Journal of Food Science and Technology*, 38, 669-675.
- Puri, V. M., & Anantheswaran, R. C. (1993). The finite-element method in food processing: a review, *Journal of Food Engineering*, 19, 247–274.
- Purlis, E., & Salvadori, V. O. (2005). Meat cooking simulation by Finite Elements, *Enpromer*, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process System Engineering.
- Purlis, E., & Salvadori, V. O. (2009). Bread baking as a moving boundary problem. Part 1: Mathematical modeling, *Journal of Food Engineering*, 91, 428-433.
- Purlis, E., & Salvadori, V. O. (2009). Bread baking as a moving boundary problem. Part 2: Model validation, *Journal of Food Engineering*, 91, 434-442.
- Quadri, P. (1949). La lavorazione del formaggio Grana, *Latte*, 23, 202, 217-218.
- Rahman, S. (1995). *Food Properties Handbook*, CNR Press, Inc..

- Rampilli, M. (1993). *La coagulazione del latte: aspetti chimico-fisici e tecnologici. In: Coagulando. Rassegna storica, scientifica e tecnologica della coagulazione del latte*, Gist-Brocades Spa, Casteggio (Pv).
- Reinbold, R. S., & Ernstrom, C. A. (1988). Effect of Nonuniform Cooling on Moisture, Salt, and pH Distribution in 290-Kilogram Blocks of Stirred-Curd Cheddar Cheese, *Journal of Dairy Science*, 71, 1499-1506.
- Reinbold, R. S., Ernstrom, C. A., & Hansen, C. L. (1992). Temperature, pH and Moisture Profiles During Cooling of 290-Kilogram Stirred-Curd Cheddar Cheese Blocks, *Journal of Dairy Science*, 75, 2071-2082.
- Renault, C., E. Gastaldi, A. Lagaude, J. L., Cuq, B. T., & Fuente, D. L. (1997). Mechanism of syneresis in rennet curd without mechanical treatment, *Journal of Food Science*, 62, 907–910.
- Resmini, P., Volonterio, G., Prati, F., Pazzaglia, C., & Motti, G. (1982). Caratteristiche del latte e fenomeni rilevati in caldaia nella lavorazione a formaggio Grana Padano, *Scienza Tecnica Lattiero Casearia*, 33, 229-264.
- Richoux, R., Aubert, L., Normand, M., & Privat, P. (2009). Influence of cryogenic cooling of cheese curd on yield and quality of semi-hard cheeses, *Dairy Science and Technology*, 89, 177–185.
- Richoux, R., Aubert, L., Roset, G., Briard-Bion, V., Kerjean, J.-R., & Lopez, C. (2008). Combined temperature–time parameters during the pressing of curd as a tool to modulate the oiling-off of Swiss cheese, *Food Research International*, 41, 1058-1064.
- Rinaldi, M. (2005). *Thermal diffusivity in foods: experimental estimation and its use in conductive heat exchange simulation*, Tesi di Dottorato in Scienze e Tecnologie Alimentari, Università degli Studi di Parma, Italy.
- Russ, J. C. (2005). *Image Analysis of Food Microstructure*, CRC Press.
- Sacilik, K., Ozturk, R., & Keskin, R. (2003). Some physical properties of hemp seed, *Biosystems Engineering*, 86, 191–198.
- Saechtling, H. (2006). *Manuale delle materie plastiche - 9ª Edizione*, Tecniche Nuove, Milano.
- Sakin, M., Kayman-Ertekin, F., & Ilicali, C. (2007). Simultaneous heat and mass transfer simulation applied to convective oven cup cake baking, *Journal of Food Engineering*, 83, 463-474.
- Sanchez, C., Beauregard, J.-L., Chassagne, M.-H., Duquenoy, A., & Hardy, J. (1994). Rheological and textural behaviour of double cream cheese. Part II: Effect of curd cooling rate, *Journal of Food Engineering*, 23, 595-608.
- Shahin, M. A., & Simons, S. J. (2005). Seed sizing from images of non-singulated grain samples, *Canadian Biosystems Engineering*, 47, 349 – 355.

- Shouche, S. P., Rastogi, R., Bhagwat, S. G., & Sainis, J. K. (2001). Shape analysis of grains of Indian wheat varieties, *Computers and Electronics in Agriculture*, 33, 55–76.
- Singh, R. P. & Heldman, D. R. (1984). *Introduction to Food Engineering*, Academic Press, Inc..
- Siripon, K., Tansakul, A., & Mittal, G. S. (2007). Heat transfer modeling of chicken in hot water, *Food Research International*, 40, 923-930.
- Sweat, V. (1986). *Thermal Properties of Foods*, Marcel Dekker, New York.
- Sweat, V.E., & Parmelee, C.E. (1978). Measurement of Thermal Conductivity of Dairy Products and Margarines, *Journal of Food Process Engineering*, 2, 187-197.
- Taifi, N., Bakkali, F., Faiz, B., Moudden, A., Maze, G., & Décultot, D. (2006). Characterization of the syneresis and the firmness of the milk gel using an ultrasonic technique, *Measurement Science and Technology*, 17, 281–287.
- Talens, C., O’Callaghan, D. J., Everard, C. D., Fagan, C. C., Castillo, M., Payne, F. A., & O’Donnell, C. P. (2009). Evaluation of an improved tracer method to monitor cheese curd syneresis at varying milk fat levels in a cheese vat, *Milchwissenschaft*, 64, 161-164.
- Tańska, M., Rotkiewicz, D., Kozirok, W., & Konopka, I. (2005). Measurement of the geometrical features and surface color of rapeseeds using digital image analysis, *Food Research International*, 38, 741–750.
- Tavman, I. H., & Tavman, S. (1999). Measurement of thermal conductivity of dairy products, *Journal of Food Engineering*, 41, 109-114.
- Thomann, S., Brechenmacher, A., & Hinrichs, J. (2006). Comparison of models for the kinetics of syneresis of curd grains made from goat’s milk, *Milchwissenschaft*, 61, 407-411.
- Tijsskens, E., & De Baerdemaeker, J. (2004). Mathematical modelling of syneresis of cheese curd, *Mathematics and Computers in Simulation*, 65, 165-175.
- Triulzi, G. A. (1966). Prime prove per una possibile tecnica di fabbricazione del Grana Lodigiano, *Rivista del Latte*, 23, 7-16.
- Trujillo, F.J., & Pham, Q.T. (). A computational fluid dynamic model of the heat and moisture transfer during beef chilling, *International Journal of Refrigeration*, 29, 998-1009.
- Turhan, M., & Erdoğdu, F. (2003). Error associated with assuming a finite regular geometry as an infinite one for modeling of transient heat and mass transfer processes, *Journal of Food Engineering*, 59, 291–296.
- Turner, K. W., Morris, H. A., & Martley, F. G. (1983). Swiss type cheese. II. The role of thermophilic lactobacilli in sugar fermentation, *New Zealand Journal of Dairy Science & Technology*, 18, 117-123.

- Verboven, P., Scheerlinck, N., De Baerdemaeker, J., & Nicolai, B. M. (2000). Computational fluid dynamics modelling and validation of the isothermal air flow in a forced convection oven, *Journal of Food Engineering*, 43, 41-53.
- Verboven, P., Scheerlinck, N., De Baerdemaeker, J., & Nicolai, B.M. (2001). Sensitivity of the food centre temperature with respect to the air velocity and the turbulence kinetic energy, *Journal of Food Engineering*, 48, 53-60.
- Walstra, P., & Jenness, R. (1984). *Dairy Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York.
- Walstra, P., Dijk, H. J. M., & Geurts, T.J. (1985). The syneresis of curd. 1. General considerations and literature review, *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 39, 209-246.
- Wang, H.-H. & Sun, (2001). Evaluation of functional properties of Cheddar cheese using a computer vision method, *Journal of food Engineering*, 49, 49-53.
- Wang, H.-H., & Sun, D.-W. (2002a). Melting characteristics of cheese: analysis of effect of cheese dimensions using computer vision techniques, *Journal of Food Engineering*, 52, 279-284.
- Wang, H.-H., & Sun, D.-W. (2002b). Melting Characteristics of cheese: analysis of effect of cooking conditions using computer vision technology, *Journal of Food Engineering*, 51, 305-310.
- Wang, H.-H., & Sun, D.-W. (2003). Assessment of cheese browning affected by baking conditions using computer vision, *Journal of Food Engineering*, 56, 339-345.
- Wang, H.-H., & Sun, D.-W. (2003b). Recent developments in numerical modelling of heating and cooling processes in the food industry—a review, *Trends in Food Science & Technology*, 14, 408–423.
- Wang, L., & Sun, D. (2002c). Modelling three-dimensional transient heat transfer of roasted meat during air blast cooling by the finite element method, *Journal of Food Engineering*, 51, 319-328.
- Wang, L., Zhou, X., & Wei, X. (2008). *Heat Conduction. Mathematical Models and Analytical Solutions*, Springer.
- Willix, J. Lovatt, S. J., & Amos, N. D. (1998). Additional Thermal Conductivity Values of Foods Measured by a Guarded Hot Plate, *Journal of Food Engineering*, 37, 159-174.
- Yam K.L., Papadakis S. E (2004). A simple digital imaging method for measuring and analyzing color of food surfaces, *Journal of Food Engineering*, 61, 137-142.
- Yun, J.J., Barbano, D.M., Kindstedt, P.S., & Larose, K.L. (1995). Mozzarella cheese, impact of whey pH at draining on the chemical composition, proteolysis, and functional properties, *Journal of Dairy Science*, 78, 1-7.

Zapparoli, G., Melani, D., Galassi, L., Pellegrino, L., Battelli, G., & Neviani, E. (2007). Miglioramento della qualità del formaggio Grana Padano nel rispetto della tradizione, *Regione Lombardia*, ERSAF, Consorzio Grana Padano.

Zhang, DL., McQuestin, O. J., Mellefont, L. A., & Ross, T. (2010). The influence of non-lethal temperature on the rate of inactivation of vegetative bacteria in inimical environments may be independent of bacterial species, *Food Microbiology*, 27, 453-459.

Zhang, J., Farkas, B., & Hale, S. (2002). Precooking and cooling of skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*): a numerical simulation, *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 35, 607–616.

Zhong, Q. (2003). *Cooling effect on functionality and microstructure of processed cheese*, PhD Thesis, Graduate Faculty of North Carolina State University.

RINGRAZIAMENTI

In questa sezione è giusto ricordare tutte le persone che hanno contribuito, con il loro lavoro quotidiano o semplicemente come parte del loro percorso di studi, alla realizzazione di queste pagine. Non è facile riassumere in poche righe tre anni di esperienze, ma ci provo.

Un ringraziamento davvero speciale va ovviamente al mio tutor, Prof. Germano Mucchetti. Grazie per le lunghe “discussioni”, per le spiegazioni date e ripetute più volte, per la pazienza nell'ascoltare le crisi scientifiche e non, per la passione verso la ricerca che trasuda e per il dubbio sempre presente. Ma soprattutto Grazie! per aver creduto fin dall'inizio, a torto o ragione, in un semplice gestionale.

E poi tutti i professionisti del CRA-FLC di Lodi: caro Salvatore, senza la tua abilità e conoscenza niente di questo si sarebbe mai potuto tradurre in pratica. Grazie al Dott. Domenico Carminati, alla Dott.ssa Roberta Ghiglietti ed al Dott. Francesco Locci per i Vostri apporti scientifici ed umani.

Un ringraziamento globale a tutti i tesisti che hanno contribuito alla scrittura di queste pagine ed hanno assecondato le mie “paranoie”.

Non può mancare anche un ringraziamento alla sezione di Tecnologia Alimentare della facoltà di Agraria, in ordine puramente alfabetico: Prof. Davide Barbanti, Prof.ssa Emma Chiavaro, Prof. Roberto Massini e Prof.ssa Elena Vittadini.

A tutti Voi... Grazie di cuore!

