

Processi di congelamento di ricotte: valutazione della conservabilità e criteri di modellazione matematica

M. Di Matteo¹, G. Donsi², G. Ferrari², B. Mincione³, M. Sidari³, S. Spagna Musso⁴

Riassunto

Sono state effettuate delle prove di congelamento della ricotta di bufala a diverse velocità di raffreddamento utilizzando, come fluidi refrigeranti, azoto liquido, etanolo + ghiaccio secco ed aria a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le indagini analitiche sui campioni conservati a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 1, 4 e 10 mesi hanno evidenziato l'efficacia della tecnica di congelamento.

La valutazione sperimentale e modellistica dei tempi e delle velocità medie di congelamento ha consentito di trarre delle utili informazioni sull'applicabilità, su scala industriale, delle tecniche a maggiori velocità di congelamento.

Summary

The ricotta cheese freezing: evaluation of the preservation parameters and criteria of mathematical modelling - In this work results of freezing tests on buffalo ricotta cheese are reported.

As freezing media liquid nitrogen, carbon dioxide in ethyl alcohol and refrigerated ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) air were alternatively used.

The efficiency of liquid nitrogen freezing technique was essayed by chemical analysis on samples stored at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to 10 months.

The freezing times and rates were evaluated even by a simple mathematical model which gives results in accordance with the experimental measurements.

Introduzione

La conservazione di alimenti mediante congelamento è tra i processi attualmente di maggiore interesse dell'industria alimentare. Infatti l'atteggiamento del consumatore verso tecnologie «pulite», prive cioè di ogni additivazione chimica, è particolarmente favorevole. Se poi il processo è realizzato in modo rapido (surgelazione) e tale da garantire il mantenimento delle proprietà fisico-strutturali, organolettiche e nutritive del prodotto fresco, il livello qualitativo raggiunto rende l'operazione competitiva con altre tecniche di conservazione.

Nel ciclo di utilizzazione del latte, esistono prodotti tipicamente stagionali, la cui conservazione a medio termine è stata finora esclusa a causa della loro elevata deperibilità e di vincoli legislativi riguardanti l'impossibilità di additivazioni di qualunque tipo di conservante.

Un esempio in tal senso è rappresentato dalle ricotte che possono essere riguardate come un prodotto intermedio della lavorazione del latte, collocandosi tra formaggi e sottoprodotti. Esse, oltre a costituire un ottimo alimento di largo consumo per le caratteristiche di facile digeribilità ed elevato valore nutritivo, trovano un impiego sempre più diffuso sia in preparazioni gastronomiche che nel più vasto settore dell'industria dolciaria. Le ricotte dunque, opportunamente conservate mediante idonee tecnologie, perderebbero tali caratteristiche di stagionalità e potrebbero costituire un valido mezzo per il recupero di proteine. Lo scopo di questo lavoro è quello di dimostrare la perfetta conservabilità delle ricotte con metodi di congelamento rapido, nonostante che la struttura incoerente e l'alto contenuto d'acqua ne possano far prevedere il decadimento, quanto meno strutturale, in presenza di fenomeni di cristallizzazione diffusa tipici del congelamento.

Sono stati condotti pertanto una serie di esperimenti di congelamento a diverse velocità di raffreddamento (ovvero con diversi mezzi refrigeranti) e diversa dimensione dei provini. La successiva valutazione analitica delle proprietà delle ricotte, a 10 mesi di distanza dalle prove di congelamento effettuate, ha dimostrato l'efficacia della tecnica in particolare in corrispondenza delle più alte velocità di congelamento.

La valutazione sperimentale e modellistica dei tempi e delle velocità medie di congelamento ha consentito di trarre utili indicazioni circa l'estensione su scala industriale del processo in esame.

Sperimentazione

La sperimentazione è stata condotta su ricotta di bufala ottenuta da siero residuo da un'unica lavorazione di mozza-

¹ Istituto di Microbiologia e Tecnologia Agraria e Forestale, Università della Basilicata

² Istituto di Ingegneria Chimico-Alimentare, Università di Salerno

³ Istituto di Microbiologia e Tecnologia Agraria e Forestale, Università di Reggio Calabria

⁴ Istituto di Industrie Agrarie, Università di Napoli

rella con aggiunta del 4% di latte intero. Per le prove di congelamento sono stati utilizzati provini cilindrici ottenuti immettendo la ricotta in contenitori metallici del diametro di 30, 45 e 60 mm (indicati rispettivamente con le sigle S, M e L) e di lunghezza tale da assicurare un rapporto lunghezza/diametro pari almeno a 5. Ciò ha consentito una corretta modellazione termica del processo in esame. Le estremità dei contenitori, assicuratisi del loro perfetto riempimento, erano chiuse mediante retine metalliche per impedire la fuoriuscita del prodotto. Per seguire l'evoluzione termica del processo in ogni provino, in posizione assiale, è stata introdotta una termocoppia Ni-Costantana. Nei provini di maggiore diametro è stata occasionalmente introdotta una seconda termocoppia a distanza intermedia tra l'asse e la parete. Le prove di congelamento per la valutazione della conservabilità sono state condotte per immersione dei contenitori in azoto liquido, mentre alcune prove di riscontro per le valutazioni termiche sono state condotte in freezer a -30°C e in bagno di etanolo- CO_2 solida. Tutti i provini, indipendentemente dal metodo con cui si è proceduto al congelamento, sono stati conservati in freezer per tempi variabili da 1 a 10 mesi dalla sperimentazione.

Anche lo scongelamento è stato eseguito termicamente, utilizzando un termostato a 20°C .

Le determinazioni analitiche sono state effettuate sia sul prodotto fresco che sui provini dopo 1, 4 e 10 mesi di conservazione. Queste ultime hanno consentito di evidenziare le eventuali variazioni delle proprietà chimiche delle ricotte verificatesi durante la conservazione.

Per l'analisi centesimale sono stati determinati, sia per il prodotto fresco che per quello congelato nei diversi stadi di conservazione: il grasso, l'umidità, il lattosio, l'azoto totale e l'azoto non proteico (1).

Una maggiore attenzione è stata ovviamente rivolta alla determinazione delle frazioni proteiche, la cui eventuale demolizione è stata valutata sia mediante elettroforesi che attraverso la determinazione della frazione aminoacidica libera. L'elettroforesi è stata effettuata utilizzando la tecnica PAGE-IF (2) in un intervallo di pH pari a 3.5-10.

La determinazione degli aminoacidi liberi è stata effettuata con un analizzatore aminoanalyser. 30 g di campione sono stati dispersi in 250 ml di acqua distillata e sottoposti a filtrazione. Successivamente 50 ml di filtrato sono stati diluiti in etanolo fino ad ottenere un volume di 250 ml. La soluzione così otte-

nuta è stata sottoposta a filtrazione. 100 ml di filtrato sono stati portati a seccchezza in un evaporatore rotante e successivamente ripresi con 10 ml di tampone citrato, pH 2.2. L'analisi aminoacidica è stata condotta iniettando nell'analizzatore $40\ \mu\text{l}$ del campione così ottenuto.

Modellazione termica del processo

Numerose indagini sono già state condotte sul processo di congelamento. Tuttavia una sua descrizione in termini modellistici è piuttosto complessa. L'avanzamento del fronte di congelamento all'interno del corpo è, infatti, descritto mediante un sistema di equazioni differenziali non stazionarie, con condizioni al contorno mobili. La soluzione analitica di tale sistema di equazioni è pertanto possibile solo per geometrie molto semplici (3). La determinazione dei profili di temperatura nel caso di problemi di interesse pratico può essere effettuata unicamente con metodi numerici.

Sono stati messi a punto, tuttavia, approcci calcolativi semplificati che, pur non consentendo la valutazione dei profili di temperatura istantanei, permettono comunque di valutare i tempi di congelamento di corpi aventi geometrie di pratico interesse, come, ad esempio, i cilindri (4, 5). Tali metodi approssimati consentono, inoltre, di valutare le velocità medie di congelamento, grandezze di immediato significato tecnologico (6). Una caratterizzazione efficace del processo proposto, è stata ottenuta utilizzando il metodo semplificato di Plank. Utilizzando tale metodo è stato possibile ottenere una valutazione comparativa tra i provini di diversa dimensione, e di stimare con una accettabile approssimazione i tempi di congelamento. Non disponendo attualmente di stime accurate dei parametri fisici (calori specifici, conducibilità termiche, calori latenti) della sostanza trattata, non si è ritenuto significativo utilizzare metodi di calcolo più sofisticati, i cui risultati sarebbero stati comunque affetti da notevoli errori a causa delle imprecisioni dei valori assegnati ai parametri fisici. Una più precisa determinazione sperimentale dei dati fisici di ingresso del modello consentirà, in una fase successiva del lavoro, di utilizzare metodi di calcolo più complessi mediante i quali pervenire ad una stima più accurata dei tempi di congelamento e dei profili termici in transitorio, dalla cui conoscenza sarà possi-

bile proporre lo sviluppo su scala industriale del processo.

Il tempo di congelamento (τ) e la velocità media di avanzamento del fronte di congelamento (σ), per il caso di provini cilindrici ad elevato rapporto L/D, sono state valutate dalle formule di Plank (7).

Tempo di congelamento

Il tempo di congelamento può essere valutato dalla trattazione di Plank come segue:

$$\tau = \frac{\lambda}{T_c - T_o} \left[\frac{D}{4h} + \frac{D^2}{16k} \right] \quad (1)$$

dove λ è il calore latente di congelamento per unità di volume, T_o la temperatura del mezzo refrigerante, T_c quella di congelamento, D il diametro del provino, h il coefficiente di scambio convettivo con il mezzo refrigerante e k la conduttività termica del provino allo stato congelato.

L'espressione utilizzata si basa sull'ipotesi che al tempo $t = 0$ il provino si trovi già alla temperatura di inizio congelamento e che il trasporto termico nello strato congelato raggiunga un regime stazionario durante il processo.

Quest'ultima ipotesi è da mettere in relazione con gli elevati valori della conduttività termica dello strato di prodotto congelato rispetto a quello non congelato.

Una utilizzazione predittiva della formula è possibile conoscendo unicamente i valori delle grandezze fisiche coinvolte.

Velocità di congelamento

Può essere stimata come valore medio della velocità di avanzamento del fronte di congelamento dalla trattazione di Plank, come segue:

$$\sigma = \frac{4(T_c - T_o)}{\lambda} \left[\frac{1}{2/h + D/2k} \right] \quad (2)$$

con la medesima simbologia della (1).

Valutazioni calcolative

Utilizzando le formule precedenti si è effettuata la valutazione dei tempi di congelamento e delle velocità medie di avanzamento del fronte di congelamento per i provini impiegati durante la sperimentazione. Il calore latente di congelamento è stato stimato nell'ipotesi che esso sia esclusivamente legato al passaggio di stato dell'acqua contenuta nel prodotto,

Tab. 1. - Dati fisici utilizzati per la valutazione teorica dei tempi e delle velocità di congelamento della ricotta per i diversi sistemi di congelamento.

calore latente di congelamento	$\lambda = 34000 \text{ J/kg}$
densità	$\rho = 990 \text{ kg/m}^3$
coefficiente di scambio termico convettivo in aria	$h_{\text{aria}} = 10 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$
coefficiente di scambio termico convettivo in azoto	$h_{\text{N}_2} = 200 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$
coefficiente di scambio termico convettivo in etanolo-CO ₂ solida	$h_{\text{CO}_2} = 200 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$
conducibilità termica allo stato congelato	$k = 1.35 \text{ W/m }^\circ\text{C}$

tempi di congelamento, inteso come passaggio di stato, calcolati e misurati. Si evidenzia un sufficiente accordo tra i dati, specie in considerazione della scarsa precisione con cui sono stati stimati i parametri fisici di partenza. Per una stima più precisa della durata complessiva del processo di congelamento sono stati presi in esame anche i tempi di raffreddamento del provino dalla temperatura ambiente a quella di congelamento (tempo di preraffreddamento) e dalla tempe-

mentre la conducibilità termica è stata stimata come media pesata delle conducibilità termiche dei principali costituenti della ricotta. La temperatura di congelamento, determinata sperimentalmente nel corso delle prove di congelamento, ha un valore pari a $-6 \text{ }^\circ\text{C}$ e si è ritenuta ovviamente costante durante il passaggio di stato. Il coefficiente di scambio termico esterno è quello per convezione libera calcolato attraverso le appropriate relazioni di letteratura per cilindri disposti verticalmente in aria, in azoto liquido e in etanolo-CO₂ solida. I valori dei dati fisici utilizzati nella valutazione dei tempi e della velocità di avanzamento del fronte di congelamento sono riportati nella tabella 1. I risultati delle valutazioni teoriche effettuate utilizzando le relazioni (1) e (2) per i tre diversi metodi di congelamento adottati durante la sperimentazione sono riportati nel seguito per le diverse dimensioni dei provini impiegati.

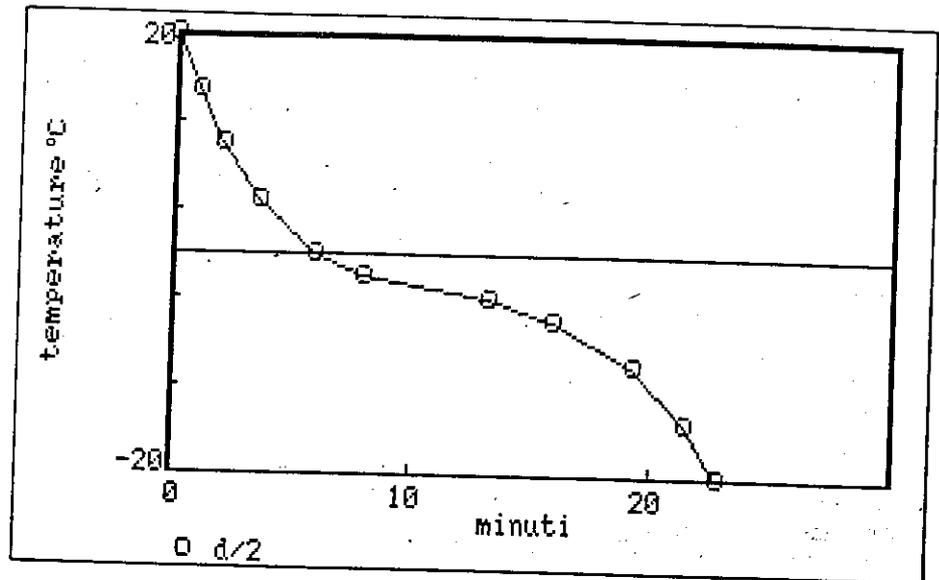


Fig. 1 - Andamento delle temperature in asse in funzione del tempo per un provino da 60 mm trattato in miscela frigorifera etanolo-anidride carbonica solida.

Risultati sperimentali e discussione

Sperimentazione termica

Nelle figure 1 e 2 sono riportati gli andamenti tipici della temperatura del provino nel tempo, per una prova di congelamento rapido nella miscela etanolo-CO₂ solida e in freezer, rispettivamente. Per il trattamento in freezer è possibile valutare direttamente sia il tempo di congelamento che l'intervallo di temperatura di passaggio di stato in cui si registrano modeste variazioni di temperatura. Per il congelamento in etanolo-CO₂ solida il passaggio di stato è meno rilevabile in termini quantitativi a causa della rapidità con cui tale fenomeno avviene. Il tempo di congelamento può quindi essere stimato con minore approssimazione. Tale comportamento è maggiormente accentuato nel caso di congelamento in azoto liquido. L'elaborazione dei dati ricavati da diagrammi del tipo di quelli riportati in fi-

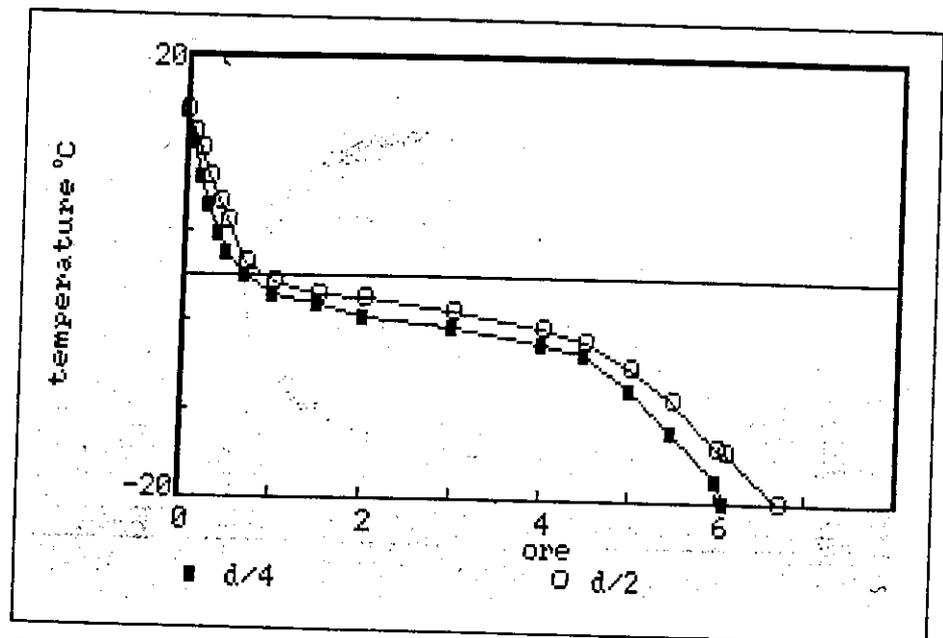


Fig. 2 - Andamento delle temperature in asse (□) ed in posizione intermedia tra l'asse e la superficie (■) per un provino da 60 mm trattato in freezer ad aria a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$.

gura 1 e 2 ha consentito di ricavare valori medi dei tempi di congelamento da confrontare con quelli calcolati. In tabella 2 viene presentato il confronto tra

temperatura di congelamento a quella finale (tempo di sottoraffreddamento). I valori teorici di tali tempi sono stati valutati a partire dal calore specifico del materia-

Tab. 2 - Tempi di congelamento (passaggio di stato) e velocità di avanzamento del fronte di congelamento teorici e sperimentali per i diversi sistemi di congelamento utilizzati e per le diverse dimensioni dei provini.

Sistema di congelamento	Provino	Tempi teorici (h)	Tempi sperimentali (h)	Velocità teoriche (cm/h)	Velocità sperimentali (cm/h)
Azoto liquido (-196 °C)	S	2.3E-2	3.9E-3	64	385
	M	4.4E-2	6.6E-3	51	225
	L	7.1E-2	1.1E-2	42	142
Etanolo CO ₂ solida (-78 °C)	S	9.0E-2	8.1E-2	17	18
	M	1.6E-1	1.4E-1	14	16
	L	2.5E-1	2.2E-1	12	14
Freezer (-30°C)	S	1.84	1.60	.82	.94
	M	2.80	2.95	.80	.77
	L	3.90	4.00	.77	.75

tempi e delle velocità medie di congelamento per valutare la fattibilità tecnica del processo.

Sperimentazione sulla conservabilità del prodotto

Sono state al momento condotte prove sistematiche ed esaustive sullo stato di conservazione di ricotte sottoposte a congelamento in azoto liquido, a 1, 4 e 10 mesi dal congelamento. Una simile sperimentazione è attualmente in corso per i provini sottoposti a congelamento in freezer.

I risultati ottenuti sono presentati in dettaglio nelle tabelle 4 e 5. Da un esame

le nello stato fisico pertinente ed i dati sperimentali e teorici relativi a tali stime sono riportati in tabella 3.

I tempi di congelamento nei due casi di congelamento in azoto liquido e nella miscela etanolo-CO₂ solida sono ben inferiori al limite di 4 ore previsto dalla legislazione per il «congelamento rapido», anche per i provini aventi un diametro di 60 mm. Per il congelamento in freezer, i tempi calcolati sono nell'intorno del valore limite. Dall'analisi dei dati sperimentali è possibile affermare che provini di diametro fino a 30 mm hanno tempi di congelamento inferiori ai valori limite. Una più accurata sperimentazione consentirà di valutare la fattibilità del processo di congelamento in freezer, eventualmente con aria a circolazione forzata, processo certamente più economico e prevedibilmente più estensibile su scala industriale.

Le velocità medie di avanzamento del fronte di congelamento, i cui valori sono riportati in tabella 2, sono scarsamente dipendenti dalle dimensioni dei provini, come prevedibile dall'analisi teorica, mentre dipendono fortemente dal mezzo refrigerante. Tale risultato

Tab. 3 - Tempi di preraffreddamento t_p, tempi di sottoraffreddamento t_s e tempi complessivi di congelamento t_c teorici e sperimentali per i diversi sistemi di congelamento utilizzati e per le diverse dimensioni dei provini.

Sistema di congelamento	Provino	t _p teor. (h)	t _s teor. (h)	t _c teor. (h)	t _p sper. (h)	t _s sper. (h)	t _c sper. (h)
Azoto liquido (-196 °C)	S	—	—	2.3E-2	3.3E-3	2.7E-3	1.0E-2
	M	—	—	4.4E-2	3.8E-3	6.1E-3	1.6E-2
	L	—	—	7.1E-2	8.6E-3	1.1E-2	3.0E-2
Etanolo CO ₂ solida (-178 °C)	S	6.6E-2	5.1E-2	2.1E-1	3.5E-2	3.3E-2	1.5E-1
	M	1.3E-1	1.9E-1	4.8E-1	4.3E-2	5.6E-2	2.4E-1
	L	2.0E-1	2.4E-1	6.9E-1	6.0E-2	9.8E-2	3.8E-1
Freezer (-30 °C)	S	1.0	0.8	3.6	0.3	0.4	2.3
	M	1.5	2.0	6.3	0.4	0.6	4.0
	L	2.1	3.1	9.1	0.8	1.9	6.7

consente di affermare che un parametro più significativo per rappresentare la rapidità locale del processo è costituito dalla velocità media di avanzamento del fronte di congelamento piuttosto che dal tempo complessivo di congelamento. Una utilizzazione predittiva di formule semplificate è sicuramente consigliabile per valutazioni di massima su prodotti quali la ricotta, in quanto consente una stima sufficientemente accettabile dei

organolettico del prodotto e da una prova di assaggio non sono state evidenziati differenze rilevabili rispetto al prodotto fresco.

Lo stato di conservazione è risultato praticamente perfetto per tutte le dimensioni di provini anche per il massimo tempo di conservazione testato. Dalle analisi chimico-fisiche risultano infatti solo delle piccole variazioni a carico del lattosio e dell'acido lattico.

Tab. 4 - Principali caratteristiche chimiche della ricotta fresca (t=0) e della ricotta a 1, 4, 10 mesi di distanza dalla sperimentazione per le diverse dimensioni dei provini (Valori espressi in g/100 g di prodotto fresco).

Tempo (mesi)	Provino	Umidità	Sostanza secca	Grasso	Residuo magro	Lattosio	Acidità (Ac. lattico)	Azoto totale	Proteine totali	Ceneri
0	—	66.90	33.10	18.45	14.65	3.10	0.30	1.68	10.66	1.30
1	S	66.30	33.70	18.70	15.00	3.02	0.39	1.70	10.79	1.32
	M	67.05	32.95	18.40	14.55	3.07	0.41	1.68	10.66	1.30
	L	66.52	33.48	18.67	14.81	3.05	0.38	1.69	10.73	1.30
4	S	66.20	33.80	18.85	14.95	3.00	0.43	1.70	10.79	1.38
	M	66.21	33.79	18.84	14.95	2.98	0.42	1.71	10.85	1.32
	L	66.56	33.44	18.63	14.85	2.96	0.42	1.70	10.79	1.30
10	S	66.35	33.65	18.72	14.93	2.80	0.50	1.70	10.79	1.31
	M	66.28	33.72	18.78	14.94	2.79	0.48	1.72	10.92	1.30
	L	66.52	33.48	18.70	14.78	2.80	0.50	1.69	10.73	1.30

Tab. 5 - Composizione aminoacidica libera (mmoli/100 g di sostanza secca) e contenuti medi di NPN (mg/100 g di sostanza secca).

Forme azotate	0 mesi	1 mese	4 mesi	10 mesi
Acido aspartico	0.95	1.04	1.11	1.17
Treonina	0.47	0.45	0.47	0.49
Serina	0.58	0.55	0.58	0.57
Acido glutammico	3.43	4.11	5.73	6.37
Glicina	0.47	0.88	2.18	2.65
Alanina	1.60	1.56	1.57	1.68
Valina	0.26	0.27	0.37	0.46
Metionina	0.27	0.26	0.27	0.27
Isoleucina	0.22	0.21	0.26	0.24
Leucina	0.24	0.24	0.26	0.24
Tirosina	0.20	0.20	0.22	0.21
Fenilalanina	0.04	0.08	0.18	0.22
Istidina	0.45	0.54	0.60	0.66
Lisina	1.05	1.20	1.20	1.32
Arginina	—	0.04	0.12	1.50
NPN	96.07	96.26	101.19	109.51

I risultati dell'indagine elettroforetica, riprodotti in figura 3, consentono di affermare che nel corso della conservazione non si sono verificate apprezzabili degradazioni proteiche o, quanto meno, non si è verificato il distacco di peptidi che avrebbe influenzato la mobilità elettroforetica delle proteine. Ciò è confermato, inoltre, dall'analisi della frazione aminoacidica libera e dell'NPN, valori anche essi riportati nella tabella 5. L'analisi dei risultati consente di affermare che l'incremento dell'azoto non proteico è da attribuire ad un aumento degli aminoacidi liberi. Non è stata riscontrata la presenza, se non in quantità scarsamente significative, di peptidi liberatisi durante la conservazione del prodotto. Si può, pertanto, confermare che durante la pur prolungata conservazione le ricotte sottoposte a processo di congelamento presentano degradazioni di trascurabile entità.

Conclusioni

I risultati ottenuti nel corso della sperimentazione condotta hanno consentito di pervenire alle seguenti conclusioni:

— Il processo di congelamento di ricotte consente una buona conservazione del prodotto per tempi medio-lunghi, sia dal punto di vista chimico che fisico-strutturale ed organolettico.

— È stato dimostrato sperimentalmente che velocità medie di avanzamento del fronte di congelamento superiori a 0.3 mm/s assicurano la perfetta conservazione del prodotto. Non si esclude che prove successive possano dimostrare che anche per velocità più basse il congelamento sia comunque pienamente valido.

— Dimensioni del prodotto fino a 60 mm di diametro sono quindi compatibili con il trattamento industriale per congelamento in azoto liquido e in etanolo - CO₂ solida, mentre è da verificare la dimensione massima compatibile con il trattamento in congelatori ad aria.

— Le valutazioni predittive necessarie per l'estensione industriale del processo possono essere effettuate con buona approssimazione anche con un approccio modellistico semplificato quale quello presentato in questo lavoro.

Una più completa definizione applicativa e teorica del processo sarà effettuata sulla base di una sperimentazione più estesa, attualmente in corso. Tale sperimentazione include una determinazione più precisa e affidabile dei parametri fisici che intervengono nella modellazione termica del processo di congelamento quali, ad esempio, le conduttività termiche del prodotto allo stato congelato e non, allo scopo di ottenere una più corretta simulazione del processo ed una più accurata valutazione dei tempi e delle velocità di congelamento.

Simbologia

- D diametro del provino cilindrico, m
- h coefficiente di scambio termico convettivo, W/m² °C
- k conducibilità termica, W/m °C
- T_c temperatura di congelamento, °C
- T_o temperatura del fluido refrigerante, °C
- λ calore latente di congelamento, J/kg
- ρ densità, kg/m³
- σ velocità di congelamento, m/h
- τ tempo di congelamento, h

Bibliografia

- [1] Mincione B. e S. Spagna Musso - *Guida alle esercitazioni di industrie agrarie*, Libreria s. Ciro, Portici, 1983.
- [2] Trieu Cuot P. e J.C. Gripon - *Electrofocusing and two dimensional electrophoresis of bovine caseins*, J. of Dairy Res., 48, 303 (1981).
- [3] Carslaw H.S. e J.C. Jaeger - *Conduction of heat in solids*, Clarendon Press, Oxford 1959.
- [4] Cleland A.C. e R.L. Earle - *A comparison of analytical and numerical methods of predicting the freezing times of foods*, J. of Food Science, 42, 1390, (1977).
- [5] Hayakawa K., Nonino C., Succar J., Comini G. e S. Del Giudice - *Two-dimensional heat conduction in food undergoing freezing: development of computerized model*, J. of Food Science, 48, 1849 (1983).
- [6] Monzini A. e E. Maltini - *Aspetti tecnici della congelazione e qualità dei prodotti*, Industrie Alimentari, 23, 749, (1984).
- [7] Plank R.Z., *Beih. Reihe, 1941 citato da A.J. Ede - The calculation of freezing and thawing of foodstuff*, Modern Refrigeration, 52, 152, (1949).

Fig. 3 - Profilo elettroforetico IF dei campioni di ricotta a 0 (a), 1 (b), 4 (c) e 10 (d) mesi di conservazione.

