



Azione 1.1.5 “Sostegno all’avanzamento tecnologico delle imprese attraverso il finanziamento di linee pilota e azioni di valutazioni su larga scala”
PO FESR Sicilia 2014-2020

Progetto di ricerca
“Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di
frutti da colture mediterranee e gestione sostenibile dei
sottoprodotti - MedFruit”

Relazione finale

Luglio 2023



INDICE

1. Premessa

2. Articolazione del progetto

- 2.1 Obiettivi del progetto
- 2.2 Soggetti attuatori
- 2.3 Luoghi di realizzazione delle attività
- 2.4 Team di progetto

3. Attività svolte e risultati

- 3.1 Valutazione di specie e cultivar di ficodindia, melograno e arancia rossa
- 3.2 Progettazione delle modifiche alle macchine agrumarie per la lavorazione del ficodindia e del melograno
- 3.3 Realizzazione dell'impianto di estrazione del succo di ficodindia e melograno
- 3.4 Installazione e prove dei nuovi impianti presso l'Azienda Citrofood
- 3.5 Valutazione dell'attività antiossidante dei succhi
- 3.6 Prove di concentrazione dei succhi su membrane e impianti pilota
- 3.7 Prove per la formulazione di nuove bevande con succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia
- 3.8 Prove per la formulazione di gel e confetture a base di succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia
- 3.9 Concentrazione dei succhi per distillazione osmotica e packaging per il confezionamento dei nuovi prodotti
- 3.10 Caratterizzazione del melasso di arancia e verifica dei sistemi di chiarificazione
- 3.11 Ottimizzazione del sistema di deionizzazione per l'estrazione degli zuccheri dal melasso di arancia
- 3.12 Prove di laboratorio sul residuo solido dei depolpati
- 3.13 Progettazione e realizzazione del sistema di estrazione e recupero dei polifenoli estratti dal residuo solido dei depolpatori
- 3.14 Caratterizzazione degli oli essenziali per la verifica del carico inquinante
- 3.15 Test preliminari dei trattamenti finalizzati alla eliminazione dei fitofarmaci dagli oli essenziali
- 3.16 Prove del sistema di trattamento degli oli essenziali in laboratorio
- 3.17 Prove di trattamento naturale per la depurazione di acque reflue agrumarie
- 3.18 Prove di riuso di acque agrumarie su colture erbacee

4. Attività di diffusione dei risultati

- 4.1 Primo seminario
- 4.2 Secondo seminario
- 4.3 Seminario conclusivo di presentazione dei risultati finali
- 4.4 Predisposizione di un volumetto divulgativo a stampa
- 4.5 Predisposizione di un volume a stampa con i risultati finali

4 Stato di avanzamento finanziario

4.2 Spese sostenute

4.3 Richiesta di saldo

ALLEGATI

1. Valutazione di specie e varietà di arance presenti in Sicilia da utilizzare per l'ottenimento di succhi
2. Valutazione di specie e varietà di melograno e ficodindia presenti in Sicilia da utilizzare per l'ottenimento di succhi
3. Progettazione delle modifiche da apportare alle macchine agrumarie per adattare alla trasformazione in succhi di ficodindia e melograno
4. Principali modifiche da apportare alle macchine agrumarie per l'adattamento alla trasformazione del ficodindia
5. Verifiche di funzionamento e modifiche da effettuare atte al miglioramento della qualità e della resa del succo di melograno
6. Verifiche di funzionamento e modifiche da effettuare atte al miglioramento della qualità e della resa del succo di ficodindia
7. Valutazione dell'attività antiossidante dei succhi
8. Relazione sulle Prove di Laboratorio con Impianto a Membrana Koch "Labcell" per l'individuazione delle membrane più idonee alla produzione del Superfood
9. Analisi di mercato e trend nel comparto bibite
10. Formulazione di nuove bevande ad alto potere antiossidante con succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia
11. Individualizzazione delle nuove formulazioni di confetture e gelatine
12. Valutazione della qualità microbiologica di confetture e studio di shel-life
13. Analisi di mercato su nuovi prodotti superfood a base di arancia rossa, melograno e ficodindia
14. Studio e prove preliminari di concentrazione e di packaging funzionale per il confezionamento dei nuovi prodotti
15. Prove di laboratorio relative ai pretrattamenti necessari per la trasformazione del melasso di arancia in zucchero di arancia
16. Prove di laboratorio relative all'ottimizzazione del sistema di deionizzazione necessario per la produzione dello zucchero di arancia
17. Prove di laboratorio per l'utilizzazione di campionature di estratti di polifenoli nella formulazione di mangimi avicoli
18. Progettazione e realizzazione del sistema di estrazione e recupero dei polifenoli dal residuo dei depolpati
19. Prove sperimentali per la produzione del mangime modello arricchito di polifenoli estratti del residuo solido dei depolpati
20. Caratterizzazione degli oli essenziali e prove di laboratorio per il disinquinamento da pesticidi su oli essenziali mediante l'uso di resine e membrane semipermeabili
21. Studi chemometrici sulla formazione di eventuali complessi di inclusione "HOST-GUEST" per l'eliminazione di pesticidi dagli oli essenziali agrumari

22. Indagini sperimentali sugli impianti di /Prove di trattamenti naturali per la depurazione e il riuso delle acque reflue agroindustriali
23. Progettazione dell'impianto sperimentale di microirrigazione
24. Programma ed elenco partecipanti al primo seminario di divulgazione
25. Programma ed elenco partecipanti al secondo seminario di divulgazione
26. Progettazione e disegno degli impianti in prova e assistenza durante le prove di produzione
27. Prove Pilota e di Laboratorio per la Produzione del SUPERFOOD
28. Prove per la formulazione definitiva di nuove bevande con succhi di arancia rossa, melagrana e ficodindia concentrati a freddo
29. Concentrazione di succhi e packaging funzionale per il confezionamento di nuovi prodotti a base di melograno ficodindia e arancia Rossa
30. Prove per la formulazione di gel e confetture a base di succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia
31. Prove di concentrazione di succhi di arancia Rossa, melograno e fico d'india
32. Prove Finali per la formulazione di nuove bevande con una miscela di succhi di arancia rossa, melagrana e ficodindia ottenuta mediante tecniche a membrana
33. Programma ed elenco partecipanti al seminario conclusivo
34. Copia del volumetto divulgativo a stampa
35. Copia del volume a stampa contenente i risultati finali

1. Premessa

Con Decreto del D.D.G. n. 3429/5.S del 12.11.2019 è stato concesso il finanziamento del Progetto n. 08ME1032000221 nell'ambito della Misura 1.1.5 del PO FESR 2014/2020 dal titolo "Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di frutti da colture mediterranee e gestione sostenibile dei sottoprodotti" Medfruit.

Il Capofila del progetto è la Citrofoodsrl; al progetto partecipano quali partner altre quattro aziende, l'Università di Catania, l'Università di Palermo e il CNR.

La presente relazione riferisce sullo stato di avanzamento del Progetto sia sotto il profilo tecnico che sotto il profilo economico.

2. Organizzazione del progetto

2.1 Obiettivi

Il progetto è finalizzato a:

- valorizzare la trasformazione industriale di succhi da colture mediterranee (arancia rossa, melograno e ficodindia) attraverso la realizzazione di nuovi prodotti (bibite, gel/confetture) ad elevato valore nutrizionale e salutistico;
- sviluppare nuovi sistemi di packaging per la commercializzazione dei nuovi prodotti derivati dai succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia;
- sviluppare e realizzare nuove macchine per l'estrazione di succhi di ficodindia e melograno attraverso adattamento e modifiche a macchine già in commercio per la trasformazione degli agrumi;

- mettere a punto tecniche per l'estrazione di zuccheri dal sottoprodotto "melasso di arancia" da impiegare nella produzione di alimenti (industrie dolciarie e gelatiere, bibite, ecc:);
- eliminare la presenza di fitofarmaci dagli oli essenziali agrumari per estendere la quota di mercato nei paesi più industrializzati;
- recuperare dallo scarto solido dei depolpatori (sottoprodotto della lavorazione industriale degli agrumi) estratti di polifenoli per l'arricchimento di mangime da impiegare in particolare nel settore avicolo;
- offrire alle industrie di trasformazione agrumaria soluzioni economicamente sostenibili per il trattamento naturale e il riuso delle acque reflue.

2.2 Soggetti attuatori

Il Progetto è realizzato da cinque imprese in partenariato con tre Enti di ricerca. Le imprese sono la CitrofoodSrl, in qualità di Capofila, la Bibite PolaraSrl, l'impresa Speciale F. & C. Srl, l'impresa Giuseppe Rosso e la Made Fruit. Per quanto concerne gli Enti di ricerca, fanno parte del partenariato di Progetto l'Università di Catania - Dipartimento di Agricoltura, Alimentazione e Ambiente, l'Università di Palermo - Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali ed il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) - Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali, sezione di Catania.

Di seguito sono riportate informazioni sintetiche sui soggetti attuatori.

La **CitrofoodSrl** di Milazzo (ME) produce succhi ed essenze estratti da limoni, arance e mandarini.

Originariamente rivolta unicamente alla trasformazione industriale dei limoni, la struttura è stata, in un breve lasso di tempo, organizzata anche per la lavorazione delle arance pigmentate, arance a polpa bionda e mandarini, al fine di dare maggiore impulso al proprio mercato ed intensificare pienamente le proprie capacità produttive. Con l'applicazione della tecnologia di cui già disponeva, l'azienda ha potuto facilmente dedicarsi alla trasformazione di una gamma più completa di frutti italiani, offrendo differenti opportunità per la preparazione di prodotti finiti adatti ad una vasta gamma di utilizzatori. Mantenendo sempre come obiettivo il raggiungimento dell'eccellenza attraverso il continuo miglioramento tecnologico, la Citrofood vanta oggi una clientela tra le più ragguardevoli in diversi settori quali quello dei succhi, dei nettari, delle bevande alla frutta, degli aromi, della cosmesi e dei prodotti farmaceutici.

La **Bibite PolaraSrl**, con sede a Modica (RG), è stata fondata nel 1953 quando Peppino Polara avviò, nel sud est della Sicilia, la sua azienda dedicandosi alla produzione di gassosa. L'azienda oggi ha ampliato i confini della propria distribuzione, presidiando i vari segmenti del mercato dei soft drink, fino a diventare

una delle più importanti realtà nel campo del beverage in Sicilia, nel sud Italia e nell'area del Mediterraneo.

Nel rinnovato stabilimento ubicato a Modica, l'azienda Polara continua a produrre bibite con metodi artigianali ma con attrezzature moderne, sicure ed in grado di offrire la più elevata qualità ai consumatori.^{[1][1]} Così, alla già vasta gamma produttiva, destinata alla GdO e Horeca, si è aggiunta recentemente la linea vintage: le bibite di una volta, quelle degli esordi degli Anni '50, nate da un'Antica Ricetta, custodita e tramandata di generazione in generazione.

L'impresa **Giuseppe Rosso**, nota sotto il marchio di Conserve di Sicilia, è stata costituita nel 2011 e svolge la propria attività presso la zona industriale di Ragusa. L'impresa Giuseppe Rosso integra l'essenza dell'azienda agroindustriale. Lavora pertanto prodotti agricoli freschi e li trasforma in conservati, utilizzando contenitori in vetro ovvero in polipropilene, di diversa dimensione e forma, con una scadenza che può variare da uno a due anni. La produzione avviene nel rispetto rigoroso dei sistemi di controllo previsti dalla legge, nonché dai codici di autoregolamentazione delle certificazioni di qualità BRC.

L'impresa **Speciale F. & C. Srl**, con sede a Giarre (CT), è stata fondata nel 1924 e si occupa della costruzione di macchinari per la trasformazione degli agrumi. Le richieste di succo sempre più puro, fresco e a volte biologico o con la presenza di quantità elevate di olio essenziale, ha portato l'azienda Speciale a produrre modelli di macchinari diversificati per rispondere in modo preciso alle esigenze del cliente. Per questo motivo oggi l'azienda garantisce macchinari con: 1) un alto rendimento in grado di estrarre succo ed olio essenziale di alta qualità; 2) una durata pressoché illimitata, poiché le macchine sono fabbricate interamente in acciaio inossidabile, eccettuate alcune parti meccaniche interne; 3) una affidabilità meccanica elevata di tutte le parti. L'impresa Speciale offre inoltre al cliente una consulenza tecnica specifica finalizzata alla scelta di acquisto del macchinario più idoneo, una qualificata e rapida assistenza post-vendita, nonché una disponibilità immediata delle parti di ricambio.

L'impresa **Made Fruit Srl**, fondata nel 2010 e con sede operativa localizzata a Campobello di Mazara (TP), svolge la propria attività nel campo della trasformazione di prodotti agroalimentari. In particolare, Made Fruit produce Zucchero di Uva Bio, Zucchero di Carruba Bio, Zucchero di Mela, Zucchero di Dattero, Topping al Cioccolato, Caramello, Nocciola, Amarena, Frutti di bosco e Fragola. Inoltre Made Fruit produce, per il Settore Alimentare, Succo d'uva NFC, Succo di mela concentrato deionizzato, Succo d'uva concentrato bianco e rosso, Zucchero d'uva – Succo d'uva concentrato e Zucchero di frutta, mentre per il Settore Vinicolo realizza il Mosto d'uva bianco e rosso, il Mosto d'uva concentrato bianco e rosso e Mosto concentrato rettificato (MCR).

Made Fruit opera sui mercati nazionali ed internazionali soddisfacendo, con una vasta gamma di prodotti, le diverse esigenze della propria clientela, grazie a continui investimenti in ricerca e nell'acquisizione delle migliori tecnologie industriali.

L'Università di Catania - Dipartimento di Agricoltura, Alimentazione e Ambiente (Di3A) raggruppa professori e ricercatori afferenti a diversi settori scientifico-disciplinari dell'area scientifica 07 - Scienze agrarie e veterinarie. La "mission" del Dipartimento è quella di contribuire al miglioramento della formazione e della ricerca nell'ambito dell'agricoltura, delle produzioni agroindustriali e della tutela dell'ambiente nel Bacino del Mediterraneo e preparare i futuri professionisti che promuoveranno le conoscenze in questi campi. Il Dipartimento riunisce in sé gruppi di ricerca comprendenti diversi settori scientifico-disciplinari che svolgono attività di ricerca nell'ambito della Gestione dell'agroecosistema, Colture alimentari e non alimentari, Biotecnologie vegetali, Ingegneria, Chimica, Economia Agro-alimentare, Entomologia applicata, Tecnologie alimentari, Biotecnologie animali. Il Dipartimento ha numerosi laboratori a supporto delle attività di ricerca e di didattica. I ricercatori del Di3A attraggono finanziamenti da enti pubblici nazionali e internazionali nonché attraverso contratti e convenzioni con imprese private, a testimonianza di una fervente attività di trasferimento delle innovazioni e della capacità maturate all'interno del Dipartimento.

Il Di3A dispone di idonee strutture didattiche, di attrezzati e moderni laboratori e di ricche biblioteche.

Il Di3A è attualmente coinvolto, in qualità di consulente scientifico, in un Progetto di ricerca finanziato dal Ministero dello Sviluppo Economico e finalizzato all'individuazione di tecniche innovative per l'utilizzo degli scarti prodotti dalla lavorazione degli agrumi.

L'Università di Palermo - Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Forestali (SAAF) è stato istituito con D.R. 4807/2012 e attivato il 1 gennaio 2013.

Le tematiche di ricerca del Dipartimento SAAF rientrano nell'ambito più generale delle scienze agrarie, agro-alimentari, forestali ed ambientali. In particolare, il Dipartimento SAAF ha lo scopo di promuovere, organizzare e coordinare le linee di ricerca di base ed applicativa dei sistemi produttivi agrari, agro-zootecnici, agro-forestali, forestali e dei relativi prodotti nei diversi ambienti in cui essi si realizzano; le interazioni che in tali contesti si determinano, a diverso livello, tra le diverse componenti botaniche, agronomiche, pedologiche, biologiche, climatologiche, naturali, faunistiche, microbiologiche, patologiche e della difesa; gli aspetti relativi alla tutela ed alla valorizzazione del territorio e dei paesaggi agrari e forestali, alla progettazione di opere di sistemazione idraulico forestale e di captazione, alla messa a punto di criteri per la gestione delle risorse idriche territoriali; gli ambiti legati all'economia e politica agraria, all'estimo, al mercato e marketing dei beni agro-alimentari, forestali ed ambientali, alle macchine e agli impianti per il comparto agricolo e forestale, per il verde e per l'agroindustria.

Il **CNR** - Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali (IPCB), sezione di Catania nasce nel 1981 come ICTMP (Istituto per la chimica e la tecnologia dei materiali polimerici) ed è diretta, fino al 2002, dal Prof. Giorgio Montaudo. In seguito alla fusione dell'Istituto di Ricerca e Tecnologia delle Materie Plastiche (IRTeMP) di Pozzuoli (NA) e dell'ICTMP, nell'Ottobre del 2002 viene istituito dal CNR l'ICTP. Nel febbraio del 2014 nasce l'Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali (IPCB)

del CNR, e la sezione di Catania dell'ICTP viene accorpata ad esso.

Il Direttore dell'Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali (IPCB) è il Prof. Cosimo Carfagna, ordinario di Chimica presso l'Università "Federico II" di Napoli. Il Responsabile della Sezione di Catania è il Dr. Concetto Puglisi, Dirigente di Ricerca del CNR.

La missione dell'IPCB è sviluppare ricerca nel settore dei Materiali Polimerici, dei Compositi e Biomateriali al fine di rendere applicabili le innovazioni proposte e successivamente industrializzabili presso aziende e distretti. Le attività di ricerca confluiscono in tre grandi aree: materiali innovativi, salute e nanomedicina, sostenibilità. Le attività sono frutto del patrimonio di conoscenze dei ricercatori, maturate in quasi 50 anni di attività con collaborazioni nazionali ed internazionali, con finanziamenti industriali e con la partecipazione a progetti europei, molte volte con compiti di direzione.

2.3 Luoghi di realizzazione delle attività

Il Progetto è stato realizzato presso le strutture di seguito elencate.

La Citrofood ha messo a disposizione lo stabilimento ubicato presso la zona industriale di Capo d'Orlando (ME). All'interno dello stabilimento vengono prodotti principalmente succhi e oli essenziali. Ogni processo avviene nel rispetto delle più importanti norme igieniche di fabbricazione e standard alimentari, per cui l'azienda ha ottenuto le idonee certificazioni. Il processo produttivo, all'interno dello stabilimento, si articola sinteticamente nel seguente modo: i frutti degli agrumi provenienti dall'accettazione, vengono opportunamente trattati prima di passare all'estrazione con il sistema FMC "in line", che consente l'istantanea separazione dei succhi dagli oli essenziali e dalla scorza; seguono quindi la raffinazione, la depolpazione e l'eventuale concentrazione del succo, fino al confezionamento finale, che può essere effettuato anche in asettico.

L'azienda Bibite Polara ha messo a disposizione il proprio stabilimento situato nel territorio del comune di Modica (RG). Presso la propria struttura produttiva, l'azienda Polara produce soft drink come, ad esempio, gassosa, spuma, chinotto, acqua tonica ed altre bibite agli agrumi di Sicilia. Il processo produttivo si avvale di due linee di produzione che permettono di confezionare giornalmente fino a 500.000 bottiglie. Tutto questo è stato reso possibile grazie all'ampliamento degli impianti, pensati con l'obiettivo di raggiungere la massima flessibilità e per consentire produzioni multiple in un'ottica di assoluta efficienza. Oggi il nuovo stabilimento modicano può contare su 2500 mq dedicati alla produzione e all'imbottigliamento di tutti i principali formati in PET e in vetro.

L'impresa Giuseppe Rosso ha messo a disposizione, per la realizzazione delle attività progettuali, lo stabilimento localizzato presso la zona industriale di Ragusa. L'impresa produce conserve salate, ma sta facendo investimenti per produrre anche

una linea di conservati dolci, marmellate e confetture. Il processo di produzione del prodotto finale, che può essere crudo o cotto, avviene all'interno di uno stabilimento dotato di moderne attrezzature e macchinari. I processi di confezionamento in vasi di vetro, ad esempio, sono completamente automatizzati fino all'etichettatura del prodotto. Il vaso di vetro scorre su appositi binari in linea ed attraversa i vari macchinari che di seguito elenchiamo: soffiatrice, riempitrice, colmatrice, metaldetector, tappatrice, prelavaggio, pastorizzatore, lavaggio vasi, etichettatura, controllo peso in linea, fardellatrice manuale, pellettizzazione manuale.

L'impresa Speciale ha messo a disposizione il proprio stabilimento ubicato nel territorio del Comune di Giarre (CT). All'interno dello stabilimento, l'impresa Speciale realizza macchinari finalizzati ai processi di trasformazione degli agrumi. In particolare, le macchine prodotte sono suddivise, a seconda della tecnologia adottata per la lavorazione degli agrumi, in due tipologie: 1) macchinari che sfruttano il processo di lavorazione "in-line"; 2) macchinari a "tecnologia tradizionale".

Grazie al "Sistema In-Line", il più adottato oggi a livello mondiale, i macchinari effettuano l'estrazione di olio essenziale e succo in contemporanea. Durante l'estrazione del frutto, preventivamente calibrato, le scorze non entrano mai in contatto con il succo. Questo fa sì che la qualità del succo sia estremamente elevata, ideale anche per la richiesta di succo fresco bevibile.

Con il "Sistema Tradizionale Speciale", l'azienda propone una serie di macchinari brevettati dalla stessa impresa. Nel dettaglio, l'olio essenziale viene recuperato attraverso un processo di pelatura; quindi, i frutti disoleati entrano nell'estrattore di succo a rulli. Questo sistema, a differenza di quello In-Line, non richiede una preventiva calibratura e può lavorare qualsiasi dimensione del frutto. Inoltre con questo sistema, le scorze possono essere utilizzate per una successiva canditura. I costi di lavorazione con questo tipo di impianto sono estremamente vantaggiosi.

L'impresa Made Fruit ha messo a disposizione le strutture del proprio stabilimento localizzato nel territorio del Comune di Campobello di Mazara (TP). Il processo di trasformazione dei prodotti agroalimentari avviene attraverso un sistema di lavorazione ecologicamente sostenibile, che riduce al minimo l'impatto ambientale, osservando rigidi controlli di sicurezza alimentare. Le materie prime, accuratamente selezionate, sono costantemente monitorate con sofisticati sistemi computerizzati. Il sistema di Gestione della Qualità Made Fruit assicura il corretto svolgimento delle fasi produttive con sistematiche analisi chimiche, fisiche ed organolettiche, realizzate con strumentazioni di altissima precisione.

Il Dipartimento Di3A dell'Università di Catania ha messo a disposizione i laboratori ubicati presso la propria sede. In particolare, sono stati messi a disposizione i laboratori di microbiologia agroalimentare e tecnologia alimentare. Per quanto concerne il laboratorio di Microbiologia Agroalimentare, questo è composto da due spazi: uno al piano terra dedicato alle analisi convenzionali e uno al piano interrato riservato alle analisi di biologia molecolare. Il laboratorio di Microbiologia Agroalimentare dispone di tutte le attrezzature necessarie per l'isolamento, l'identificazione tassonomica e la caratterizzazione tecnologica di microrganismi isolati da diverse matrici. Sono presenti: microscopi ottici, di cui uno a contrasto di

fase dotato di sistema di acquisizione di immagine e di strumentazione per la fluorescenza; autoclavi per la sterilizzazione; un sistema per la produzione di acqua ultrapure Direct-Q Millipore; cappe a flusso laminare; bead-beater; microonde; termociclatori; pHmetri, uno spettrofotometro da banco; un CHEF mapper per elettroforesi di cromosomi in campo pulsato; un DCode System per elettroforesi in gradiente denaturante (DGGE); un trasilluminatore; celle per elettroforesi orizzontale; un elettroporatore; un sistema per Southern blotting, un ibridizzatore di DNA; centrifughe refrigerate e da banco; giare per anaerobiosi; bilance semi-analitiche; termostati; una cella frigorifera; frigoriferi; un frigorifero - 80° C; una macchina produttrice di ghiaccio; bagnetti termostatati; agitatori magnetici; un microplates reader; un Thermomixer per eppendorf; un dansensor (misuratore gas); un igrometro; un campionatore d'aria; un campionatore d'acqua portatile; un quantificatore DNA/RNA QBit.

Il Dipartimento SAAF dell'Università di Palermo ha messo a disposizione i laboratori di tecnologie alimentari utilizzati per lo studio e l'applicazione di tecnologie ai processi di trasformazione degli alimenti. Presso i laboratori sono presenti strumentazioni per la preparazione del campione, impianti pilota per bevande alcoliche fermentate e strumentazioni analitiche per la caratterizzazione di alimenti e sottoprodotti dell'industria alimentare.

Il CNR, mediante la sezione di Catania dell'IPCB, ha messo a disposizione i propri laboratori di Catania. I laboratori dell'IPCB sono dotati di strumentazioni ad alte prestazioni. Esse consentono di eseguire analisi con tecniche avanzate e di realizzare facility di spettrometria di massa (Spettrometria di massa MALDI-TOF, analisi dei polimeri SEC-MALDI, proteolisi ed identificazione di proteine da gel SDS-PAGE, spettrometria di massa elettrospray). La strumentazione è utilizzata da giovani laureati e ricercatori dell'Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali del CNR (IPCB), ma è disponibile anche per lavori all'esterno. Al progetto partecipano anche ricercatori del CNR di Cosenza per alcune attività specifiche.

2.4 Team di Progetto

Il Progetto è stato coordinato, sia sotto il profilo scientifico che amministrativo, dal prof. Ing. Salvatore Barbagallo dell'Università di Catania, già Preside della Facoltà di Agraria dell'Università di Catania e già Direttore Generale del Dipartimento Regionale Interventi Infrastrutturali per l'Agricoltura.

La gestione amministrativa del Progetto è stata curata dall'Impresa Capofila con il supporto tecnico di un gruppo di lavoro del Centro Studi di Economia applicata all'Ingegneria di Catania, che possiede una comprovata esperienza nella gestione tecnico-amministrativa di progetti finanziati con fondi pubblici e con l'apporto tecnico della Cartabianca s.r.l..

Ciascun partner di Progetto ha designato un responsabile scientifico ed amministrativo che si è interfacciato con il Coordinatore del Progetto al fine di realizzare le attività tecniche ed amministrative nel rispetto delle scadenze previste dal Progetto.

Il Coordinatore di Progetto, secondo le necessità, ha convocato i meeting di Progetto cui hanno partecipato i rappresentanti di ciascun partner. Durante i meeting sono state illustrate le attività realizzate e sono state pianificate le attività future secondo quanto previsto da Progetto. Attraverso questi incontri, sono state individuate eventuali criticità nell'avanzamento del Progetto sia da un punto di vista tecnico che amministrativo e, conseguentemente, sono stati adottati gli opportuni interventi volti a far sì che il Progetto procedesse in linea con quanto previsto nella proposta progettuale.

La Citrofood è l'impresa Capofila del Progetto e ha avuto il ruolo principale di produrre i succhi per la realizzazione dei nuovi prodotti ad elevato valore nutrizionale e salutistico, mettere a punto un prototipo per la eliminazione dei fitofarmaci dagli oli essenziali, sperimentare gli adattamenti alle macchine esistenti per la trasformazione degli agrumi ai fini della lavorazione del ficodindia e del melograno, sperimentare tecniche per il recupero di polifenoli dallo scarto solido dei depolpatori (sottoprodotto della lavorazione degli agrumi) ai fini della produzione di nuovi e innovativi mangimi. A livello più elevato, sono impegnati i dottori Carmelo Caratozzolo e Giovanni Di Giacomo.

Le Imprese Bibite Polara e Rosso di Sicilia hanno utilizzato i succhi prodotti da Citrofood per sviluppare rispettivamente nuove bevande e confetture /gel ad elevato potere salutistico. Il CNR di Catania e l'Università di Catania si sono occupati della messa a punto del packaging di tali nuovi prodotti. Per Bibite Polara l'attività è stata coordinata dal dott. Giuseppe Polara, mentre per la Rosso Conserve di Sicilia le attività sono state coordinate dal dott. Benedetto Rosso.

L'Impresa Speciale, nota industria meccanica che produce macchine per la trasformazione degli agrumi, si è occupata della progettazione, sviluppo e realizzazione delle modifiche alle macchine agrumarie esistenti ai fini della applicazione e utilizzazione per l'estrazione di succhi dal ficodindia e dal melograno. L'attività è stata coordinata dal Sig. Salvatore Vitale.

L'Impresa Made Fruit si è occupata della messa a punto e della realizzazione di un prototipo per l'estrazione di zuccheri dal melasso di arancia(sottoprodotto della trasformazione industriale) da impiegare sia per la preparazione di basi per gelati sia per la realizzazione di nuove bibite (svilupate dall'Industria Polara). L'attività è stata coordinata dal dott. Francesco Bono.

Le attività delle Imprese sono state integrate e coordinate con le attività scientifiche affidate agli Enti di Ricerca.

L'Università di Catania si è occupata in particolare di: valutazione di specie e cultivar di ficodindia e melograno da avviare alla trasformazione; valutazione dell'attività antiossidante dei succhi; determinazione analitiche di concentrati dei succhi di arancia, ficodindia e melograno da impiegare per lo sviluppo dei nuovi prodotti; formulazione e caratterizzazione qualitativa dei nuovi prodotti gel/marmellate; valutazione della shelf-life dei nuovi prodotti; caratterizzazione e valutazione del potere antiossidante dei polifenoli per l'uso mangimistico; caratterizzazione degli oli essenziali per la verifica del carico inquinante; test per la

scelta delle resine e delle membrane da impiegare per la eliminazione degli inquinanti dagli oli essenziali; prove del sistema di trattamento sugli oli essenziali; trattamenti naturali di depurazione delle acque reflue agrumarie e riuso agricolo delle acque trattate. Inoltre l'Università di Catania è stata responsabile della realizzazione del Piano di diffusione dei risultati del Progetto.

Le attività sono state svolte prevalentemente dai prof. Giuseppe Cirelli, Antonio Barbera, Simona Consoli, Cinzia Caggia, Cinzia Randazzo, Giuseppe Muratore, Rosa Palmeri, Alessandra Gentile, Alberto Continella, Mirco Milani e dai dott.ri Nello Pappalardo e Angela Trovato (assegnisti di ricerca).

L'Università di Palermo si è occupata in particolare della determinazione delle caratteristiche nutrizionali dei succhi per la formulazione delle nuove bibite e della analisi sensoriale della formulazione delle bevande sviluppate dall'Impresa Polara. L'attività è stata realizzata dal Prof. Aldo Todaro.

Il CNR- sede di Catania- si è occupato in particolare di: realizzazione di un prototipo per la concentrazione dei succhi di arancia, melograno e ficodindia; sviluppo e realizzazione di packaging funzionale per il confezionamento di bevande e prodotti a cucchiaio realizzate dalle Aziende Rosso e Polara. L'attività è stata coordinata dai dirigenti di ricerca dott. Concetto Puglisi e dott. Sandro Dattilo.

Il progetto si avvalso della consulenza per lo svolgimento di numerose attività delle seguenti Società e Laboratori: Citrech snc(dott. Massimo Davella e Rosario Timpone); CSEI Catania (ing. Patrizia Moschetto), Cartabianca s.r.l.(ing. Andrea Barbagallo).

Inoltre servizi di consulenza occasionali sono stati commissionati ad altri Enti e professionisti.

3. Attività svolte e primi risultati

3.1 Valutazione di specie e cultivar di ficodindia, melograno e arancia rossa

L'Università degli studi di Catania ha svolto, con la consulenza dell'Accademia Mediterranea, l'attività di ricerca sulla valutazione delle specie e cultivar di arancia rossa, melograno e ficodindia ai fini della trasformazione in succhi per la realizzazione di nuovi prodotti ad elevato potere nutrizionale.

Il lavoro di ricerca si è incentrato sulla caratterizzazione delle tre specie definendo, per ciascuna di esse, l'inquadramento tassonomico, gli aspetti botanici, il panorama varietale, le caratteristiche qualitative dei singoli frutti e le caratteristiche qualitative della composizione chimica dei succhi. La caratterizzazione è avvenuta tramite analisi di laboratorio e si sono valutati i principali parametri che caratterizzano i singoli frutti ed i succhi.

I valori ottenuti delle analisi effettuate sono stati confrontati con i dati presenti in letteratura, e dal confronto sono emersi gli elementi tipici che caratterizzano queste tre differenti specie del territorio del bacino del mediterraneo. Gli elementi caratteristici di queste specie sono peculiari e vengono conferiti dalla zona di

produzione che li rende unici nella loro composizione.

Inoltre delle tre specie di arancia rossa, melograno e ficodindia sono state analizzate anche gli aspetti della coltivazione e della distribuzione territoriale, sia all'interno del territorio italiano che all'interno del panorama mondiale, andando così ad evidenziare quali sono le zone particolarmente vocate per la loro produzione.

La caratterizzazione delle materie prime e la valutazione funzionale d'uso per la realizzazione di nuovi prodotti ad elevato potere nutrizionale, sono state differenti per le tre specie. Nel caso delle arance, si è effettuata una valutazione della rispondenza d'uso, ai fini dell'ottenimento di succo, da nuove selezioni di tarocco e di ibridi mandarino-similia polpa pigmentata, in quanto una quota di produzione non destinabile al consumo fresco potrebbe essere utilizzata ai fini dell'ottenimento di un succo commercializzabile. Inoltre è stata effettuata anche una valutazione sulla qualità d'uso delle diverse accessioni con riferimento al portainnesto per determinare nuovi portainnesti che possano evidenziare parametri di interesse ai fini della trasformazione industriale e della commercializzazione, come la resa in succo ed il contenuto di antociani.

Nel caso del melograno invece si sono definiti gli standard qualitativi ponendo maggiore attenzione alla componente chimica e al potere antiossidante, con particolare riferimento alla componente acida del frutto che potrebbe porre vincoli rispetto all'accettabilità del prodotto al consumatore.

Per il ficodindia si è posta attenzione alla valutazione delle principali cultivar diffuse, distinguibili per colore dei frutti. In particolare, per quanto riguarda il succo della cultivar rossa, è stata valutata la resa e la stabilità del succo in combinazione con le altre matrici. Inoltre del ficodindia sono state analizzate e valutate le differenze dei parametri tra i frutti della prima e della seconda fioritura.

La valutazione delle tre specie è servita quindi, a fornire le indicazioni ed i parametri utili per la creazione di un nuovo prodotto che può essere riconducibile a produzioni tipiche siciliane evidenziando così tratti specifici che vengono conferiti proprio dalla zona di coltivazione.

Negli allegati 1 e 2 vengono riportati i risultati dettagliati delle attività sopra descritte.

3.2 Progettazione delle modifiche alle macchine agrumarie per la lavorazione del ficodindia e del melograno

L'Impresa Speciale, anche con l'apporto specialistico della Società Cartabianca, ha curato la progettazione delle modifiche da apportare alle macchine agrumarie per adattarle alla trasformazione industriale per la produzione di succhi di ficodindia e melograno.

Nella prima fase dello studio si è proceduto con la caratterizzazione delle differenze morfologiche che presentano i frutti di arancia, ficodindia e di melograno. Dallo studio di questa fase si sono evidenziate le differenze che caratterizzano i singoli frutti così da poter progettare le modifiche strumentali da apportare ai macchinari che vengono utilizzati per la produzione di succhi di arancia. Allo stato attuale non esistono macchine estrattrici di succo di ficodindia a livello industriale; si è quindi

ritenuto opportuno studiare la possibilità dell'adattamento di macchine già esistenti nel campo agrumario, tenendo conto dell'esigenza di estrarre succo solo dall'interno del frutto per non intaccare le caratteristiche del prodotto finale.

Con questo riadattamento dei macchinari si possono creare nuovi prodotti da immettere nell'ambito delle trasformazioni agroindustriali di qualità.

L'attività è stata svolta dall'Azienda Speciale in sinergia con la società di consulenza Cartabianca ed ha portato alla realizzazione delle modifiche tecniche sulle macchine agrumarie (allegato 3) con la realizzazione di un prototipo per la produzione di succhi che verranno effettuate dall'impresa Citrofood.

La progettazione del riadattamento, nel caso del ficodindia, è stata effettuata prendendo in considerazione gli aspetti morfologici del frutto quali lunghezza e larghezza, peso, resa del succo, spessore della buccia esterna, consistenza e numero di semi. Le modifiche per il riadattamento sono state progettate per l'estrattore di succo e di scorze degli agrumi "Spellalbedo" mod. RS-D, andando a modificare la forma e lo spazio fra i rulli poiché il ficodindia ha una forma più allungata. Inoltre è stata progettata la modifica della presa dell'estrattore, visto la differenza di spessore e di consistenza della buccia dei due frutti. Altra modifica da effettuare sull'estrattore è quella di accentuare maggiormente la forata interna per adattarsi meglio alle nuove caratteristiche del frutto. La forata inoltre dovrà essere anche modificata ridimensionando i fori con delle dimensioni tali da lasciar passare i semi del ficodindia. Infine la separazione dei semi dal succo avverrà tramite un Finischer, anch'esso riadattato alle caratteristiche del ficodindia, che andrà ad utilizzare una pressione minore rispetto a quella utilizzata per gli agrumi.

Nel caso del riadattamento dei macchinari ai frutti di melograno il discorso è più complesso proprio per le caratteristiche intrinseche del frutto stesso.

Le modifiche da attuare ai macchinari sono state proposte a partire dagli arilli invece del frutto intero, per l'impossibilità e la non convenienza economica ad adattare le macchine agrumarie per la lavorazione del frutto fresco.

L'estrazione del succo avviene con il Finischermod.FF di derivazione agrumaria che dovrà essere modificato nel sistema di pressione interno per garantire l'ottenimento del succo ma senza rompere i semi degli arilli trovando la giusta pressione da esercitare, affinché il sistema sia efficiente. Altra modifica da effettuare è sulla dimensione dei fori della foratura che sarà proporzionata ai semi contenuti negli arilli.

3.3 Realizzazione dell'impianto di estrazione del succo di ficodindia e del succo di melograno

La realizzazione dell'impianto di estrazione dei succhi di ficodindia e melograno è stata effettuata dall'Azienda Speciale con la consulenza di Citrech, anche a seguito delle proposte tecniche formulate dalla Società Cartabianca. Tali realizzazioni hanno riguardato la valutazione delle modifiche da effettuare sugli impianti già esistenti per la trasformazione degli agrumi, macchine in produzione industriale presso la ditta

Speciale F&C s.r.l. .

Le modifiche sono state sviluppate e valutate sull'impianto "Estrattore di Succo e di Scorze degli Agrumi- 'Spellalbedo' mod. RS200D" ed hanno riguardato il "Riposizionamento dei due cilindri controrotanti" in quanto il ficodindia ha una forma, una lunghezza ed una larghezza diversa rispetto all'agrume. La modifica quindi è stata eseguita allo spazio fra i due cilindri controrotanti e la tramoggia di carico. Altra modifica effettuata è stata quella sul "sistema di raspa", in quanto la differenza dello spessore della buccia rispetto all'agrume determina un disgregamento della buccia stessa del ficodindia, perciò i rulli di estrazione devono avere una minore diffusione di punti di raspa ed una minore dimensione e anche un'inferiore velocità di rotazione. Ulteriori modifiche sono state effettuate con la costruzione di una nuova forata interna, che si adatta alla conformazione oblunga del mezzo frutto di ficodindia, ed è stata modificata anche nella dimensione dei fori per far passare i semi di ficodindia, in modo da non farli occludere e permettere così lo scorrimento della parte liquida.

In riferimento alle proposte tecniche formulate e prima citate assieme al personale della "Speciale F. & C. s.r.l." sono state eseguite numerose prove di rotolamento del ficodindia sul canale di alimentazione, per rendersi conto della posizione del frutto nel momento dell'introduzione all'interno del macchinario, e creare così un sistema standard di alimentazione del frutto all'interno del macchinario. Inoltre è stato anche rivisto il posizionamento del coltello presente all'interno dell'estrattore, vista la differenza di forma rispetto all'agrume, ed è stata modificata la distanza tra il rullo rivestito con punte sagomate e la forata sottostante al fine di ottenere una maggiore resa in succo. Per quanto riguarda la lamiera inox a raspa ne è stata utilizzata una con tre punte e dal diametro di 6,5mm ed è stato associato inoltre un sistema per la pulizia dei rulli rivestiti con le punte sagomate, per evitare che le scorze rimanessero fissate al rullo. Il succo ottenuto durante le prove è stato poi fatto passare da un separatore con lo scopo di allontanare i semi presenti in esso. Il separatore scelto alla fine delle varie prove è stato il "Finitore per emulsione acqua-olio essenziale di agrumi mod. FF50E", in quanto grazie alla vite elicoidale a passo variabile, ha una maggiore possibilità di scarico per pressione dei semi di ficodindia. L'azienda Citrech in concomitanza alle verifiche effettuate sul succo di ficodindia, ha eseguito anche le prove delle modifiche alle macchine agrumarie per l'adattamento alla trasformazione del melograno. Per l'ottenimento del succo dagli arilli del melograno è stato utilizzato il Finitore per emulsione acqua-olio essenziale di agrumi mod. FF50E, lo stesso separatore che è stato preso in considerazione per la lavorazione del ficodindia. Il vantaggio di questo macchinario è che il succo estratto, è obbligato ad uscire per pressione, evitando lo sbattimento contro le pareti del macchinario, scongiurando l'emulsione con l'aria, a vantaggio della qualità e dell'inalterabilità delle sostanze contenute nel succo stesso. Dalle prove effettuate sul succo di melagrana l'azienda Citrech ha potuto scegliere le modifiche più idonee da effettuare, in quanto il succo di melograno contiene semi dalle notevoli dimensioni (tra i 6 ed i 10 mm di lunghezza e tra i 2 ed i 3 mm di larghezza), ha quindi progettato la costruzione fra la gabbia e la lamiera forata con fori del diametro di Ø mm 0,8 (o Ø mm 1,0, Ø mm

1,2 e Ø mm 1,5), una ulteriore lamiera forata con fori del diametro di Ø mm 6, saldata alla gabbia, ad irrobustire le altre lamiere forate con fori di diametro minore, altresì soggette a danneggiamenti dovute ai semi in oggetto. L'azienda Citrech ha confermato la reale validità del macchinario e del processo di trasformazione. Nell'allegato 4 vengono dettagliatamente descritte le principali modifiche apportate alle macchine agrumarie per adattarle all'estrazione del succo di ficodindia.

3.4 Installazione e prove dei nuovi impianti presso l'azienda Citrofood

La ditta Speciale di Giarre, in seguito allo studio sulle modifiche da effettuare sulle attuali macchine di estrazione agrumaria per il loro adeguamento alla lavorazione del ficodindia e della melagrana, ha proceduto alla realizzazione di un prototipo modificato di un estrattore a rulli e di un finitore tipo "finisher" mod.FF anch'esso modificato, che sono stati installati presso lo stabilimento della Citrofood di Capo d'Orlando per la prova industriale (allegato 5). Le prove per la verifica del funzionamento dell'impianto per la produzione del succo di ficodindia sono state svolte, con la collaborazione sia del personale di Citrofood che della stessa ditta Speciale, nel periodo di fine settembre 2020; periodo di piena campagna di raccolta del ficodindia, in coincidenza con la piena maturazione di questo frutto. Le modifiche, che la ditta Speciale ha effettuato sull'estrattore per la creazione del prototipo, hanno riguardato il riposizionamento dei cilindri controrotanti, la rimodulazione del sistema di raspa, la costruzione di una nuova forata interna e la variazione nella dimensione dei fori della forata. Infine la separazione dei semi dal succo è avvenuta mediante un Finitore per succo di agrume "finisher" mod.FF, sempre prodotto dall'Impresa Speciale, anch'esso opportunamente modificato. I semi fra l'altro non devono rompersi o frazionarsi all'interno della macchina e quindi è stato realizzato un sistema ancora più delicato di pressioni interne ed una forata adatta allo scopo. Le prove sono state effettuate in due giornate ed è stato utilizzato un quantitativo di frutto pari a circa kg 28000, contenuto in 100 bins da kg 300 circa cadauno. La frutta si presentava molto matura, ma ancora sufficientemente consistente da poter eseguire le prove. È stata introdotta mediante un carrello ribaltatore di bins, con scarico diretto all'interno della tramoggia ed il personale Citrofood, posto nelle vicinanze della tramoggia, si è occupato di eliminare gli eventuali corpi estranei. L'estrattore è stato alimentato nella sua regolazione più "stretta", ovvero con la minima distanza fra i due cilindri controrotanti e la forata di estrazione (posizione 13). Inoltre la macchina è stata predisposta nella versione "spellalbedo", con i coltelli supplementari che hanno avuto la funzione di eliminare la parte più esterna della buccia dopo la separazione della stessa dalla polpa. In questa regolazione si è ottenuto un residuo di espulsione estremamente "pulito", e quindi una massima resa di estrazione della polpa. A questa regolazione ha corrisposto una produzione di liquido, il quale è stato immediatamente inviato al separatore finitore a rete sottostante; tuttavia questa regolazione ha avuto una capacità di estrazione bassa, riuscendo a svuotare un bins da kg 300 ogni 10 min, un dato basso per la produzione

industriale. È stato deciso allora di eliminare il sistema di coltelli, riportando l'estrattore nella sua funzione semplice di spremitura ed inoltre è stata regolata la distanza fra rulli e forata interna in posizione 5, ovvero di massima distanza fra gli stessi. A questa regolazione è avvenuta una immediata risposta dell'estrattore sulla sua capacità di trasformazione, che si è posta a livelli 3 volte superiori, con un tempo di svuotamento del contenitore di appena 3 minuti. Successivamente a queste modifiche sono avvenute le campionature del succo prodotto, che ha cominciato ad uscire copioso dal fondo della macchina e contemporaneamente lo scarto veniva diviso e raccolto sempre in contenitori da kg 300.

L'effettiva separazione fra uno scarto solido costituito quasi esclusivamente dalla buccia esterna, da frammenti di semi neri e da parti minori di polpa, ed un liquido perfettamente pompabile costituito solo dalla polpa del frutto e da quella parte dei semi che effettivamente passano attraverso la forata di fondo dell'estrattore, hanno costituito il fulcro della verifica del funzionamento industriale del prototipo. Le prove sono proseguite con la campionatura del prodotto liquido, in quanto presentava ancora impurezze quali piccoli pezzi di buccia esterna e semi, ed è stato sottoposto alla fase di sgrossatura sul finitore speciale facendolo passare sul massimo numero di forate a corredo, quali 0,8-1,0 e 1,5mm. I risultati migliori si sono ottenuti con la forata di medie dimensioni in quanto è il giusto compromesso per i parametri di viscosità, accettabilità del gusto e colore.

Successivamente è stata valutata come la regolazione interna della distanza fra i rulli controrotanti e la forata sottostante possano influenzare la resa di estrazione; e dalle prove effettuate, dai calcoli per valutare la resa di estrazione e dalla valutazione dei parametri organolettici si è evidenziato come una distanza intermedia (posizione 9) possa essere un parametro ottimale.

Inoltre sono anche state effettuate ulteriori prove sui succhi ottenuti con le differenti concentrazioni di polpa per valutare se all'aumentare della pressione di estrazione e quindi all'incremento della viscosità, corrispondesse un incremento delle concentrazioni delle sostanze funzionali con valenza antiossidante e nello specifico sono state valutate le due categorie di betalaine quali le betacianine e le betaxantine. Dai risultati ottenuti è emerso che i campioni con la maggiore presenza di polpa erano quelli con la maggiore concentrazione di betalaine, questo significa che un prodotto più grezzo ha una concentrazione più elevata di molecole a valenza funzionale, ma il tutto va anche visto nell'ottica della qualità più generale e nella gradevolezza del prodotto industriale.

La ditta Speciale, oltre ad aver effettuato le modifiche per la creazione di un prototipo per la trasformazione del ficodindia (allegato 6), ha realizzato un altro prototipo per la produzione dei succhi di melograno. Le prove sono state svolte nel dicembre del 2020, sempre con la collaborazione del personale sia della ditta Citrofood che della ditta Speciale. L'azienda Speciale ha acquisito gli arili provenienti da precedenti fasi estrattive, e li ha trattati con un Finitore per succo di agrume "Finisher" mod.FF, di derivazione agrumaria e modificato in alcune parti. Le modifiche sono state effettuate al sistema delle pressioni interne, così da garantire una

pressione sufficiente (ma non eccessiva) per l'ottenimento del succo senza la rottura dei semi degli arilli, con conseguente passaggio attraverso i fori del finitore, e alla variazione delle dimensioni dei fori della forata, in funzione della dimensione dei semi. Le prove effettuate riguardavano esclusivamente il finitore estrattore e quindi gli arilli sono stati estratti dal frutto in un'altra azienda ed inviati presso la Citrofood in secchielli da Kg 20 cadauno; per il loro ottenimento è stata usata una macchina "sgranatrice", ovvero un frantumatore del frutto con conseguente separazione per maglia della parte edibile. Il sistema di distribuzione del finitore, costituito dalla parte finale della stessa vite elicoidale sporge in un settore libero dove è stato effettivamente distribuito il prodotto versandolo direttamente dal secchiello. Il separatore è stato posto ad una certa altezza, in modo da poter disporre alla fine della macchina di un bins di raccolta del prodotto solido spremuto, mentre il liquido è stato allontanato direttamente per pompa attraverso un tubo collettore.

Il finitore ha un sistema di contro pressione interna, mediante il quale si può incrementare la pressione di aria compressa in modo da ottenere una maggiore o minore resistenza da parte del gruppo troncoconico finale di chiusura e quindi un maggiore o minore effetto di spremitura finale. Le prove sono state condotte suddividendo il campione fra le tre forate e le tre pressioni differenti. Per ognuno dei momenti di estrazione è stato prelevato dal campione il residuo solido finale per determinare la quantità di liquido ancora presente e quindi l'efficienza di spremitura, mentre per quanto riguarda il liquido è stato campionato e pesato per ogni singola porzione corrispondente ad ogni singola regolazione. È stato deciso di provare tre forate differenti, in particolare 0,8-1,2 e 1,5 mm ed ognuna di esse è stata posta ad una contropressione a valori crescenti pari a 1,0- 1,5 e 2,2 bar.

I risultati ottenuti con la forata da 0,8 sono stati che utilizzando le massime contropressioni si è ottenuto un prodotto con una elevata % di polpa, tanto da modificarne anche le caratteristiche organolettiche, con un'elevata astringenza data dalla presenza dei tannini, i quali sono concentrati proprio nella polpa. Successivamente si è proceduto ad una riduzione della contropressione a 1,5 e 1,0 e si è ottenuta una riduzione della polpa ed un ottimo livello di lavoro dello strumento.

Le analisi sono proseguite con la prova della forata a 1,2 mm, con questa forata posta alle varie contropressioni non si sono ottenuti dei risultati diversi dalla prova precedente, l'unico parametro però che è migliorato è stato il sapore, in quanto era diminuito il senso di astringenza.

Le ultime prove effettuate, ed anche quelle più significative, sono state quelle con la forata da 1,5mm.

La resa di estrazione è stata direttamente proporzionale alla contropressione applicata, con variazioni della resa fra il 15-20% a seconda della variazione della contropressione da 1,0 e 2,2 bar. Da queste prove il miglior risultato si è ottenuto con la coppia di regolazione della forata 1,5 mm e pressione 1,5 bar, dalla quale si è ottenuto un succo di grande qualità. Alla fine della sperimentazione, i succhi ottenuti dalle migliori prove di estrazione, sono stati analizzati da un punto di vista chimico analitico per verificare quali fra i succhi avesse il maggiore contenuto di sostanze antiossidanti. I succhi presi in esame sono stati due, il succo estratto con la forata da

0,8 e la pressione di 2,2 ed il succo estratto con la forata da 1,5 e la pressione di 1,5. Sono stati analizzati all'HPLC ricercando i principali composti fenolici presenti nellamelagrana ed il risultato ottenuto è stato che il succo estratto con una pressione maggiore ha un contenuto maggiore di sostanze fenoliche ma è anche vero che questo succo sembra essere leggermente più tannico e meno gradevole al gusto.

In generale le prove di estrazione hanno quindi evidenziato come questo estrattore è una macchina versatile e regolabile e che ben si presta alla lavorazione industriale della melagrana.

3.5 Valutazione dell'attività antiossidante dei succhi

Nell'ambito del progetto Medfruit nel laboratorio Tecnologie Alimentari del Dipartimento di Agricoltura, Alimentazione ed Ambiente dell'Università degli studi di Catania sono state svolte delle prove per la determinazione del contenuto in composti antiossidanti di puree e concentrati da melagrana e ficodindia e per la caratterizzazione dei succhi concentrati e sciroppi da melagrana, arancia e ficodindia per la formulazione di una bibita funzionale. La determinazione del contenuto antiossidante è stata effettuata su puree e succhi prodotti utilizzando circa 20 tonnellate di frutta. La valutazione dell'attività antiossidante è stata determinata attraverso il metodo DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) che prevede la misurazione spettrofotometrica della variazione di assorbanza della soluzione di DPPH dopo la reazione con un composto antiossidante. Quando un composto antiossidante trasferisce un atomo di idrogeno al radicale, causa una decolorazione della soluzione. Questa diminuzione di colore è proporzionale alla carica antiossidante presente nel campione. Le analisi hanno dimostrato che i concentrati limpidi hanno registrato un valore antiossidante più basso di 0,60 mg trolox/L, mentre quello più alto è di 1,23 mg trolox/L. I concentrati limpidi hanno dimostrato maggiore capacità antiossidante, le puree invece, come per il contenuto di polifenoli, hanno riportato valori molto più bassi rispetto ai concentrati limpidi, dovuto ad un maggior contenuto in fibre ed altri composti. I succhi di melograno, hanno registrato valori di attività antiossidante nettamente superiori in confronto a quelli di ficodindia. Il valore di attività antiossidante più basso dei succhi di melograno è stato di 5,1 mg trolox/L, mentre quello più alto è stato di 27,1 mg trolox/L. Per i succhi di ficodindia il valore di attività antiossidante più basso è stato di 0,22 mg trolox/L ed il valore più alto di 0,52 mg trolox/L.

Sui diversi campioni allo studio è stato eseguito il test ORAC, che misura l'inibizione delle ossidazioni indotte dai radicali perossilici e riflette la misura di attività antiossidante mediante trasferimento di atomi di H. I radicali perossilici, generati dal 2,2- azobis (amidinopropano) diidro-cloruro (AAPH), reagiscono con una sonda fluorescente per formare un prodotto non fluorescente, che può essere facilmente quantificato mediante fluorescenza. Dai risultati emerge che nei succhi di ficodindia, i ritentati hanno valori più elevati rispetto al permeato e al feed. I succhi di melagrana invece mostrano valori più elevati nella frazione feed e nel ritentato.

Inoltre l'Università degli Studi di Catania ha effettuato delle prove per la determinazione del contenuto in composti bioattivi, attività antiossidante e vitamina C dei succhi di concentrati di arancia rossa, melagrana e ficodindia. I succhi concentrati, forniti da Citrech, sono stati caratterizzati e utilizzati per la preparazione di una bibita funzionale. Il contenuto di polifenoli totali è stato determinato utilizzando il metodo Folin-Ciocalteu e si è evidenziato che il succo concentrato di melograno, in confronto ai succhi concentrati di ficodindia ed arancia rossa presentava il maggior contenuto di polifenoli. I valori rilevati nel succo concentrato di melograno sono stati di 12.45 ± 1.17 mg di acido gallico equivalenti/mL di campione (mg GAE/mL), mentre i succhi concentrati di arancia rossa e ficodindia hanno rivelato rispettivamente valori di 4.84 ± 0.42 e 2.97 ± 0.14 (mg GAE/mL). La tecnologia di concentrazione ha permesso di ottenere dei succhi con contenuto in polifenoli totali superiore in confronto ai succhi non concentrati. Per il succo di arancia rossa e melograno la determinazione delle antocianine è stata condotta mediante il metodo del pH differenziale. Il contenuto in antocianine nei campioni di succhi di arancia rossa è stato di 80.5 ± 20 mg/L, mentre quello rivelato nel succo di melograno è pari a 1585.14 ± 441 mg/L. Per il succo di ficodindia le betacianine e le betaxantine sono state valutate con un'analisi spettrofotometrica ed il contenuto di betacianine è risultato di 200 mg/L e quello delle betaxantine è risultato di 50 mg/L. Per l'attività antiossidante i succhi concentrati sono stati analizzati e presentavano valori molto variabili tra loro. Il succo concentrato di melograno ha rivelato la più alta attività antiossidante con un valore pari a 6.22 ± 0.09 (mg trolox/L), il succo di arancia rossa ha presentato un valore pari a 3.40 ± 0.17 (mg trolox/L), mentre il succo concentrato di ficodindia ha presentato la più bassa attività antiossidante con un valore pari a 0.59 ± 0.27 (mg trolox/L).

La quantità di vitamina C è stata determinata per ogni succo mediante una titolazione iodimetrica diretta. Il succo concentrato di arancia rossa è quello che rivela il più alto contenuto di vitamina C, pari al $0.69 \pm 0.02\%$, mentre i succhi concentrati di ficodindia e di melograno presentano un contenuto in vitamina C simile tra loro e pari a $0.11 \pm 0.00\%$ e $0.12 \pm 0.01\%$, rispettivamente per il ficodindia ed il melograno.

Inoltre l'Università degli Studi di Catania ha effettuato delle analisi sui diversi formulati creati dall'azienda Polara. Sono state formulate tre bevande contenenti le stesse quantità di succo di melograno, ficodindia ed arancia rossa, ma un diverso dolcificante. Nella prima formulazione è stato utilizzato solo il saccarosio, nella seconda saccarosio e zucchero di arancia e nella terza saccarosio, zucchero di arancia e maltitolo. In tutti e tre i formulati è stata utilizzata la medesima quantità di acido citrico, sodio benzoato, coloranti ed aromi. La preparazione delle bibite ha previsto due fasi principali: nella prima fase si è preparato uno sciroppo di 200 mL, mentre nella seconda è stato realizzato, diluendo lo sciroppo con acqua, un litro di bevanda. Sui tre formulati ottenuti sono state effettuate le valutazioni di diversi parametri, quali la determinazione della percentuale della sostanza secca che è risultata essere simile per tutti e tre i succhi, sebbene la formulazione numero tre è quella che presenta il valore più elevato; la determinazione dei gradi Brix dove la prima formulazione presenta valori leggermente inferiori in confronto alle altre due.

È stato determinato il pH delle formulazioni ottenute che si è mantenuto pressoché stabile fino a cinque giorni di conservazione, mentre dopo dieci giorni di conservazione tutte le bibite hanno evidenziato un lieve abbassamento dei valori ed un conseguente modesto aumento dell'acidità percentuale.

È stato valutato anche il contenuto di polifenoli e la concentrazione più alta è nella prima formulazione con un valore pari a 0.32 (mg di acido gallico/mL di campione). La seconda e la terza formulazione presentano valori pressoché simili, rispettivamente pari a 0.22 e 0.24 (mg di acido gallico/mL di campione).

Tra le tre formulazioni la seconda risulta essere quella con la più alta concentrazione di antocianine con un valore pari a 33(mg GAE/mL), seguita dalla terza formulazione con un valore pari a 29 (mg GAE/mL).

L'attività antiossidante è stata valuta in diversi tempi dal giorno di produzione e precisamente al 3°, 5° e 10° giorno. Dopo tre giorni di conservazione la seconda formulazione mostra la più alta attività antiossidante con un valore pari a 0.64(mg trolox/L campione), seguita dalla terza e dalla prima. I valori dopo dieci giorni di conservazione si riducono.

Per quanto riguarda la vitamina C le formulazioni contenenti lo zucchero di arancia evidenziano valori più alti, 0.53 ± 0.01 per la seconda e 0.47 ± 0.07 per la terza formulazione.

Il colore è stato valutato secondo il sistema CIELAB, che prende in considerazione diversi parametri quali, la coordinata *L* che indica la luminosità, la coordinata *a* che indica la tendenza del colore che va del verde al rosso e la coordinata *b* che indica la tendenza del colore che va del blu al giallo. Per tutte tre le formulazioni è stata svolta l'analisi immediatamente dopo la produzione e dopo dieci giorni di conservazione. Per la coordinata *L* i valori più alti sono stati registrati per la prima e la terza formulazione al giorno zero, i quali però subiscono una variazione al decimo giorno, la prima formulazione aumenta mentre la terza diminuisce. Il valore più alto di *a* si è riscontrato nella prima e nella terza formulazione registrando un lieve aumento al decimo giorno; mentre per la seconda formulazione si nota un evidente intensificarsi del colore rosso. Per la coordinata *b* il valore più alto si registra per la prima formulazione che si mantiene nel tempo. Invece per la seconda e terza formulazione si è riscontrato un evidente aumento.

Nell'allegato numero 7 sono riportati nel dettaglio i primi risultati ottenuti.

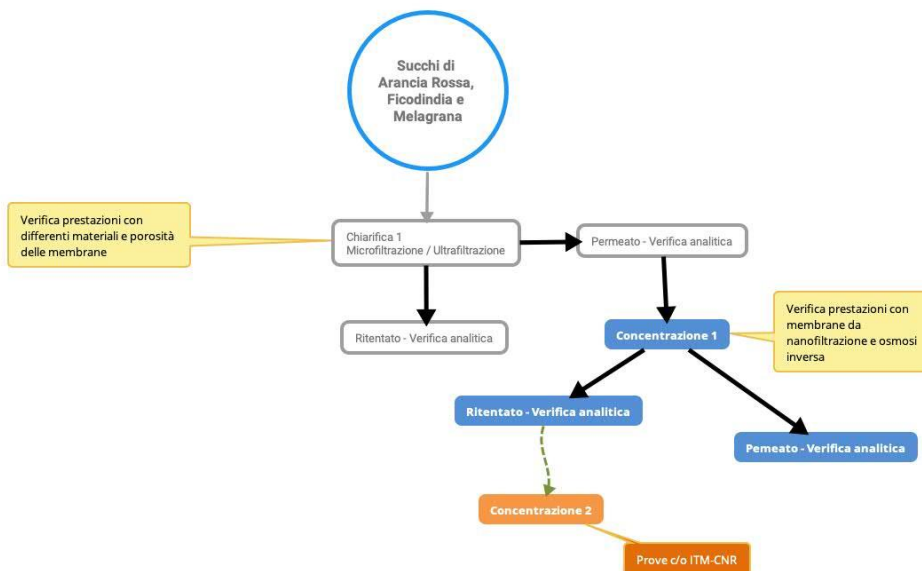
3.6 Prove di concentrazione dei succhi su membrane e impianti pilota

L'Università di Catania, con la consulenza della Citrech, ha effettuato prove di laboratorio per la creazione di "Nuovi succhi Superfood", ottenuti incrementando la naturale concentrazione vitaminica e di antiossidanti, per aumentare così la loro valenza salutistica. L'attività prevede la creazione di un nuovo prodotto "Superfood" nell'ambito della trasformazione agroindustriale di qualità di Arancia Rossa, Ficodindia e Melograno ottenuto incrementando in modo commercialmente significativo la concentrazione naturale di sostanze ad elevata valenza salutistica,

vitaminica ed antiossidante mediante tecniche innovative su membrane semipermeabili realizzate rigidamente a freddo.

I tre succhi di frutta sono stati trattati a freddo su diverse tipologie di membrane per giungere a concentrazioni elevate di attivi che permettano di ottenere un alimento funzionale (functional food) che abbia proprietà benefiche per la dieta alimentare.

La logica delle prove che sono state effettuate è schematizzata di seguito:



In sostanza, si prevedeva di chiarificare i succhi con tecniche a membrana e di concentrare, senza applicazione di calore, i permeati limpidi, esenti da colloidali, dapprima con membrane da nanofiltrazione o osmosi inversa e,

infine, mediante tecniche di distillazione su membrana o distillazione osmotica da effettuarsi presso l'Istituto di Tecnologie delle Membrane del CNR.

Le prove sono state eseguite con un impianto a membrana da laboratorio di costruzione della Koch Separation Solution denominato Labcell. Questa unità utilizza membrane piane e permette di valutare, su scala di laboratorio, il comportamento di specifici alimenti rispetto a membrane differenti per materiale di costruzione e capacità filtrante.

Con questa unità è stato possibile valutare non solo la permeabilità di membrane differenti rispetto a succhi differenti ma anche la maggiore o minore facilità di concentrare le sostanze colloidali contenute nei succhi di partenza; inoltre, essa ha permesso di valutare la reiezione di membrane differenti rispetto a sostanze specifiche contenute nei succhi.

Relativamente al succo di arancia rossa abbiamo notato che le membrane da microfiltrazione sono decisamente troppo "larghe"; il permeato che si ottiene è, inizialmente, torbido e solo dopo prolungati ricicli su se stesso del prodotto è possibile ottenere permeati limpidi.

Con le membrane da ultrafiltrazione "larghe" (ovvero NMWCO pari a 100.000 / 150.000 Dalton) i flussi medi di permeato sono simili alla microfiltrazione; essi variano tra 150 e 170 ml/h, equivalenti a flussi specifici di 5,9 – 6,4 ml/cm²h ma con



VRF variabili tra 5,8 e 9,8.

Le membrane da ultrafiltrazione più “strette” (ovvero NMWCO pari a 10.000 / 50.000 Dalton) danno flussi medi di permeato che variano tra 160 e 215 ml/h, equivalenti a flussi specifici di 6,3 – 8,2 ml/cm²h ma con VRF variabili tra 3,5 e 10,0; relativamente ai materiali, il PP (polipropilene) garantisce i flussi maggiori, seguito dal PESH e dal PES.

Per quanto attiene alle prove di concentrazione; si sono usate membrane da nanofiltrazione in PES e materiale composito con NMWCO variabili tra 200 e 550 Dalton; il risultato migliore si è ottenuto con la membrana in composito che ha permesso flussi medi di permeazione di 96 ml/h (pari a 3,64 ml/cm²h) con VRF di 2,8.

L'unica membrana di osmosi inversa provata ha dato flusso medio di permeazione di 77,4 ml/h (pari a 2,93 ml/cm²h) con VRF di 2,4.

Relativamente al ficodindia, La prima osservazione da fare è che la permeabilità del succo di ficodindia naturale polposo è estremamente bassa; per ottenere flussi apprezzabili non è sufficiente eliminare i solidi sospesi ma bisogna diminuire la viscosità intrinseca mediante un idoneo enzima. La seconda osservazione è che i flussi di permeazione sono bassi anche con il trattamento enzimatico e le membrane da microfiltrazione, di conseguenza, con questo succo di frutta abbiamo utilizzato solo membrane da microfiltrazione e abbiamo utilizzato le membrane da ultrafiltrazione solo per filtrare il permeato limpido da microfiltrazione prima di usare le membrane per concentrare il succo.

Le membrane da microfiltrazione hanno permesso, con succo depulpato ed enzimato, flussi medi di 113 – 140 ml/h (corrispondenti a 4,3 -5,3 ml/cm²h con VRF superiori tra 3 e 4.

Riguardo alla concentrazione, i risultati migliori si sono ottenuti con le membrane da nanofiltrazione in poliestere che hanno fornito flussi medi di circa 80 ml/h corrispondenti a 3,0 ml/cm²h con VRF di circa 3; la membrana da nanofiltrazione in composito utilizzata ha dato un flusso medio di permeazione di 56 ml/h (2,1 ml/cm²h) con VRF di 4.

Abbiamo testato anche una membrana di osmosi inversa in materiale composito che ha dato flussi medi di 77 ml/h (2,9 ml/cm²h) con VRF di 2,4.

Relativamente al succo di melagrana la sua permeabilità verso le membrane da ultrafiltrazione è risultata bassa (flusso medio di permeazione di 45 ml/h con VRF=1,3) già utilizzando una membrana avente 50.000 Dalton di NMWCO. La concentrazione in nanofiltrazione con membrane in poliestere ha garantito flussi medi tra 95 e 140 ml/h (equivalenti a 3,6 – 5,4 ml/cm²h) con VRF tra 4,0 e 5,9; la membrana in materiale composito provata in alternativa ha dato un flusso medio di 77 ml/h con VRF di 5,8.

A livello analitico con il succo di arancia rossa Le membrane da ultrafiltrazione utilizzate sul succo di arancia rossa sembrano, fondamentalmente trattenere i colloidali (pectine, soprattutto) e lasciano passare zuccheri, acidi organici e antociani.

Le membrane in PES (polietersolfone), più o meno indipendentemente dal cut-off molecolare nominale “trasportano” circa il 75% in massa degli antociani sul permeato

e mostrano una reiezione leggermente superiore (67% circa) sui solidi solubili e gli acidi organici.

La membrana in PVDF controllata (150.000 Dalton) “trasporta” in massa sul permeato il 76% dei solidi solubili e il 83% degli antociani.

La membrana in PP (polipropilene) da 10.000 Dalton usata per “ripulire” i permeati derivanti da membrane più larghe praticamente non trattiene né solidi solubili, né acidi né antociani.

Le membrane da nanofiltrazione che abbiamo controllato mostrano di essere più selettive: quella in poliestere da 300 Dalton di cut-off molecolare nominale trattiene il 96% dei solidi solubili, il 79% degli acidi organici e tutti gli antociani; la membrana in PES da 550 Dalton di cut-off molecolare nominale trattiene il 91% dei solidi solubili, il 88% degli acidi organici e il 96% degli antociani.

Riguardo il succo di ficodindia le membrane da microfiltrazione utilizzate sul succo di ficodindia sembrano, fondamentalmente trattenere i colloidi e lasciano passare zuccheri, acidi organici e antociani, in funzione del VRF. Anche il trasporto attraverso una membrana da ultrafiltrazione in PES del permeato della microfiltrazione sembra essere congruo e non dare problemi, così come la concentrazione che sembra essere più semplice in nanofiltrazione che in osmosi inversa.

Il succo di melograno si comporta in modo parecchio differente rispetto al succo di arancia rossa ove trattato su membrane. Intanto, il materiale con cui la membrana è costruita sembra essere il fattore principale che influenza i risultati analitici e l'influenza riguarda sia i solidi solubili che gli acidi e gli antociani.

A titolo di esempio, una membrana da ultrafiltrazione in PVDF da 150.000 Dalton di cut-off molecolare nominale “trasporta” sul permeato il 50% dei solidi solubili, il 40% degli acidi organici e il 43% degli antociani; questi dati diventano, rispettivamente, 70%, 72% e 71% con una membrana in polisolfone da 100.000 Dalton. Il PES dà risultati nettamente peggiori: solo il 44% dei solidi, il 42% degli acidi organici e il 20% degli antociani è trasferito nel permeato.

Anche la membrana in polipropilene utilizzata per “ripulire” i permeati derivanti da membrane larghe prima della concentrazione in nanofiltrazione ha trattenuto il 55% degli antociani!

L'unico modo per chiarificare il succo lasciando passare gli antociani e le altre sostanze importanti sul permeato è stato usare una membrana da microfiltrazione su succo decantato e centrifugato e aggiungendo un basso dosaggio di enzima (100 ppm) al succo preriscaldato a 32°C immediatamente prima di lavorare sul Labcell. La membrana utilizzata è stata la Nadir MV020T in PVDF avente una dimensione dei pori da 0,2 μ m. La membrana ha restituito succo limpido e colorato trattenendo fondamentalmente i colloidi. La concentrazione in nanofiltrazione è stata effettuata con la membrana NF99 di Alfa-Laval che con un VRF basso (2,06) comunque lascia passare praticamente solo acqua.

Nell'allegato8 vengono riportati i risultati di dettaglio delle prove effettuate dall'Università di Catania con la consulenza della Citrech.

3.7 Prove per la formulazione di nuove bevande con succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia

L'azienda Polara si è occupata della produzione di nuove bevande ad alto potere antiossidante con i succhi di arance rosse, melograno e ficodindia. L'obiettivo della Società Polara è quello di realizzare una linea specifica costruendo il brand che contraddistingue queste bevande ad alto potere antiossidante. Il lavoro dell'azienda è cominciato con un'analisi di mercato (allegato 9), che è uno strumento fondamentale per valutare ed elaborare la giusta strategia di marketing. Dagli studi di settore e dalla targetizzazione dei clienti è emerso che i consumatori sono alla ricerca di nuove bevande che siano anche funzionali, perché oltre ad appagare il bisogno di idratazione vogliono un prodotto ricco di vitamine e sali minerali, per aiutare il corpo durante lo stress della giornata. Inoltre dallo studio è emerso che il consumatore è sempre più consapevole e sempre più alla ricerca di prodotti provenienti da filiere sostenibili, premiando le aziende che agiscono con una economia circolare diminuendo così l'impatto ambientale dei materiali, dei processi e dei trasporti. Così l'azienda Polara ha deciso di costruire il brand di queste nuove bibite su quattro pilastri, quali: Salute, Funzionalità, Origine ed Etica.

Nella fase iniziale l'Azienda Polara ha realizzato campioni in modo tale che uno dei tre succhi predominasse sugli altri e, in base poi ai risultati ottenuti, operare modificando la formulazione, di volta in volta, variando il rapporto tra i succhi e la concentrazione di zucchero totale. Il lavoro è stato lungo e particolarmente impegnativo; sono state infatti svariate le prove eseguite prima di trovare un prodotto che soddisfacesse le nostre esigenze, ma allo stesso tempo è stato un lavoro piacevole che ha permesso di conoscere nuovi prodotti e nuovi sapori che potranno fare da apripista per altri ulteriori progetti.

Di seguito riportiamo l'elenco delle prove effettuate:

% in peso					
	Cont. Succo	Arancia Rossa	Melagrana	Fico d'india	Zucchero
1	22,0%	10,0	70,0	20,0	12,5
2	22,0%	10,0	20,0	70,0	12,0
3	22,0%	70,0	15,0	15,0	12,0
4	22,0%	65,0	20,0	15,0	11,5
5	22,0%	15,0	65,0	20,0	11,0
6	22,0%	15,0	20,0	65,0	11,0
7	22,0%	20,0	20,0	60,0	10,5
8	22,0%	20,0	60,0	20,0	10,5
9	22,0%	60,0	20,0	20,0	10,5
10	22,0%	25,0	20,0	55,0	10,0
11	22,0%	25,0	55,0	20,0	10,0
12	22,0%	55,0	25,0	20,0	10,0
13	22,0%	25,0	25,0	50,0	9,5
14	22,0%	25,0	50,0	25,0	9,5
15	22,0%	50,0	25,0	25,0	9,5

Il quindicesimo campione prodotto è stato finalmente approvato dopo valutazione organolettica effettuata da un panel di assaggiatori interno all'Azienda che ha evidenziato le seguenti caratteristiche:

Colore: il campione (come si può vedere dalla foto sottostante) presenta una colorazione rossa naturale e molto invitante, data dalla presenza di pigmenti antocianici e carotenoidi presenti in tutte e tre le tipologie di succo. Tale colorazione risulta essere leggermente più accesa e più brillante rispetto alle precedenti e per questo conforme alle nostre esigenze di creare un prodotto che esaltasse i colori tipici dell'arancia rossa.



Odore: piacevole, in esso è distinguibile l'odore tipico degli agrumi di Sicilia, a cui si contrappone quello più dolce della melagrana e l'odore delicato caratteristico del fico d'india.

Sapore: la bibita risulta essere gradevole e bilanciata; il sapore accomuna le intense note dell'agrumato a quelle più delicate tipiche del melagrana e del fico d'india, creando un gusto veramente unico.

In definitiva dopo varie prove il campione che è stato accettato interamente, presenta le seguenti componenti:

**Acqua, succo di frutta 22% (da concentrati)
50% arancia, 25% melagrano e 25% ficodindia**

zucchero (9,5%), anidride carbonica, acido citrico.

In una fase successiva, circa la metà del saccarosio utilizzato è stato sostituito con zucchero d'arancia, uno sciroppo ottenuto da prove di laboratorio dal melasso di arancio e fornito dall'azienda Citrech. Questo zucchero ha un potere dolcificante minore rispetto al saccarosio per cui si è cercato di variarne le quantità al fine di ottenere un prodotto ben bilanciato. Allo scopo di migliorare le caratteristiche organolettiche della bevanda è stato anche utilizzato del maltitolo, ma le prove fatte finora, purtroppo, non hanno portato a dei risultati accettabili.

Allo stato attuale la formulazione accettata prevede l'utilizzo sia di saccarosio che di zucchero d'arancia; i due zuccheri in associazione e con determinati rapporti danno vita a un prodotto ben bilanciato e delicato, dal sapore gradevole e dolce, aspetto favorito anche dall'uso di aromi specifici di melagrana e arancio rosso a concentrazioni variabili che hanno reso la bevanda maggiormente apprezzabile. Riteniamo che quando dal campione di laboratorio di zucchero di arancia si passerà al prototipo definitivo, le caratteristiche organolettiche miglioreranno con effetto benefico sulla qualità finale della bevanda.

Relativamente al colore, parametro fondamentale in una bevanda, con i concentrati ottenuti termicamente finora utilizzati il risultato ottenuto potrebbe non essere stabile nel tempo e potrebbe richiedere l'uso di un colorante naturale per garantirne la durata. Questo aspetto, però, sarà preso in considerazione più avanti quando saranno disponibili i prototipi finali concentrati a membrana e a temperatura ambiente.

Dal punto di vista della stabilità, essendo il prodotto ancora allo stato iniziale, è stato stabilizzato con un conservante (il benzoato di sodio) al fine di prevenire qualsivoglia contaminazione batterica o fungina, ma questo è un aspetto che risolveremo nel prosieguo del lavoro.

Nell'allegato 10 sono riportati nel dettaglio i primi risultati ottenuti.

Il progetto continuerà provando succhi concentrati a membrana con i quali verranno eseguite le prove definitive e che potrebbero consentire di modificare la formulazione finora preferita; con essi tenteremo di realizzare un prodotto privo di conservanti ma microbiologicamente stabile grazie ad un processo di pastorizzazione.

3.8 Prove per la formulazione di gel e confetture a base di succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia

L'azienda Giuseppe Rosso (Conserve di Sicilia), con la consulenza della Citrech, ha avviato l'attività per la formulazione di nuovi prodotti, confetture e gel, a base di succhi di arancia rossa, melagrana e ficodindia. Nell'allegato 11 vengono riportati i risultati raggiunti.

L'Azienda Rosso si è occupata di studiare e realizzare un primo prototipo di prodotto finale in forma di confettura e/o in gelatina, un prodotto da consumare "a cucchiaino". Questo tipo di formulazione, proveniente dalle matrici in studio, costituisce una novità in quanto non esistono ancora prodotti e/o formulazioni da succhi liquidi agrumari caratterizzati da tali viscosità. In questa prima fase sono stati utilizzati succhi concentrati già disponibili in commercio e l'azienda ha effettuato le prove necessarie all'individuazione delle caratteristiche chimico-fisiche dei differenti succhi concentrati e dei dosaggi di vari tipi di addensanti che sono stati utilizzati nei prodotti finiti ad alto contenuto in antiossidanti dell'attività Citrofood.

In questa prima fase del progetto, l'Azienda Rosso ha curato lo studio dei rapporti di miscelazione fra i succhi concentrati di arancia rossa, melograno e ficodindia, sia dal punto di vista organolettico, che di un futuro utilizzo nelle proprie linee di produzione, valutando così le eventuali modifiche da attuare alla linea di processo per mantenere il più possibile le proprie caratteristiche nutritive e salutari dei succhi. La Società Citrech si è occupata del reperimento delle campionature dei succhi concentrati di arancia rossa, melagrana e ficodindia, provenienti dall'azienda Citrofood e da altre aziende del settore specializzate nella produzione di succhi non citrici.

In particolare sono stati prodotti da personale Citrech le seguenti campionature, successivamente inviate alla ditta Rosso di Sicilia:

- ***Succo Arancia Rossa Limpido Bx 65***
- ***Succo Melograno Concentrato Bx 65***
- ***Succo di Fico d'India Concentrato Bx 65***

Ragioni formulistiche, merceologiche e, non ultime, valutazioni oggettive sulle produzioni ponderali che la Sicilia può e potrà mettere a disposizione, portano a immaginare il rapporto di mescolanza fra i tre prodotti decisamente a favore dell'Arancia Rossa. In linea di massima si è ipotizzata una percentuale del 60-65% di Arancia Rossa ed il resto equamente suddiviso fra succo di ficodindia e succo di melograno; questa formula potrebbe essere una base di partenza per i futuri sviluppi delle formulazioni.

Pertanto, in futuro, dalle attività progettuali sarà disponibile il ritentato del trattamento di ultrafiltrazione primaria che sicuramente conterrà una buona parte delle sostanze pectiche e dei colloidi naturalmente contenuti nei succhi naturali; questa frazione potrà aiutare nell'addensamento del prodotto finito a cucchiaino senza necessariamente ricorrere ad addensanti esterni o almeno ridurne l'utilizzo.

A questo stadio di progetto, si può ipotizzare che fra i tre concentrati utilizzati quello con un maggior contenuto pectico è il succo concentrato di melograno 65°Bx che non è stato limpidizzato, seguito dal succo di arancia; la pectina è certamente presente in tutti e tre i succhi utilizzati ma, al momento, la sua concentrazione è molto bassa soprattutto nel succo di ficodindia.

Le pectine sono polisaccaridi strutturali presenti nella maggior parte delle pareti cellulari vegetali e concorrono a formare la fibra alimentare che influenza il metabolismo del glucosio e diminuisce la quantità di colesterolo nel siero del sangue.

Ad oggi le principali fonti di pectine sono la polpa della mela e la buccia del limone e dell'arancia, con contenuti intorno all'1%. La struttura della pectina dipende dalla fonte, compresa la fase di sviluppo del frutto da cui proviene.

Una molecola di pectina è costituita da polisaccaridi tenuti insieme da legami covalenti, fra i quali il preponderante è costituito da omogalatturonani: la struttura di base consiste in un polimero chiamato spesso acido poligalatturonico formato da una catena lineare di 25-100 unità di acido D-galatturonico legate con legami α -(1→4). Le unità di acido galatturonico possono essere metilate, con percentuali di esterificazione medie del 70%. Le unità esterificate non presentano carica elettrica, mentre le rimanenti unità contengono gruppi carbossilici dissociati ed hanno carica negativa; tramite legami con ioni Ca^{+2} , le unità cariche negativamente che appartengono a catene diverse si interconnettono generando catene ramificate. Inoltre, le singole unità di galatturonani possono essere acetilate in posizione C2 o C3, con aumento del grado di idrofobicità; tuttavia, il grado di acetilazione è generalmente basso.

Di seguito si riassumono alcune delle principali proprietà delle pectine.

- solubilità: la pectina è insolubile in molti solventi organici e solubile in acqua con solubilità che diminuisce con l'aumentare del peso molecolare e con il grado di esterificazione dei gruppi carbossilici;
- viscosità: essa forma soluzioni viscosi, e la sua viscosità è aumentata dall'aggiunta di saccarosio in pectine ad alto grado di esterificazione, e dalla presenza di ioni Ca^{+2} in pectine a basso grado di esterificazione.
- formazione di gel: l'importanza delle pectine nell'industria alimentare è dovuta alla sua capacità di formare gel in presenza di ioni Ca^{+2} e un soluto a pH basso. Il potere gelificante della pectina è dovuto a una serie di fattori come pH, dimensioni molecolari, grado di esterificazione, numero e disposizione delle catene laterali, densità di carica della molecola. Ad esempio, le pectine ad alto grado di esterificazione formano gel con zuccheri in soluzioni acide, in quanto gli zuccheri si legano all'acqua, diminuendo il grado di idratazione delle pectine e l'acidità sopprime la dissociazione dei gruppi carbossilici acidi; di conseguenza, maggiore è il grado di esterificazione che la pectina presenta, minore è l'acidità necessaria, e quindi, all'estremo, pectine completamente esterificate formano gel con solo zucchero. Le pectine a basso grado di esterificazione formano gel solamente in presenza di ioni Ca^{+2} . I gel sono comunque termo-reversibili.
- gel termo reversibili più solidi si formano in presenza di alginato di sodio in condizioni acide, in presenza di piccole quantità di zucchero e assenza di ioni calcio. Le proprietà meccaniche di questi gel dipendono dal grado di esterificazione delle pectine e dal rapporto pectina/alginato. Gel stabili si formano da alginati con alto contenuto di acido glucuronico e pectine con grado di esterificazione intorno al 70%.

- interazione con proteine. Le molecole di pectine hanno una carica elettrica negativa in ambiente neutro ($pK_a = 3,5$), e perciò reagiscono con polimeri che hanno cariche positive, come le proteine (in soluzioni con $pH < pK$). Ad esempio, in condizioni acide, la pectina stabilizza la caseina, permettendo il trattamento termico di prodotti caseari fermentati. Inoltre, l'interazione proteina-pectina influenza la consistenza di derivati della frutta.
- Idrolisi: le pectine sono idrolizzate in soluzioni acide o basiche e in presenza di specifici enzimi, quali pectinesterasi, che catalizzano l'idrolisi dei metilesteri, pectindepolimerasi, pectinacetilesterasi, che idrolizzano i gruppi acetili e ramnogalatturonasi, che insieme alle pectinacetilesterasi, spostano oligosaccaridi contenenti ramnosio.
- l'idrolisi degli esteri metilici delle pectine a basso grado di esterificazione ad opera di pectinesterasi presenti ad esempio in ciliegie, agrumi, pomodori e carote porta all'interazione degli acidi liberi formatisi con gli ioni bivalenti presenti, e ciò può portare alla gelificazione spontanea (nei succhi della frutta) o all'indurimento (nella lavorazione di patate o cavolfiore).

Risulta quindi evidente da quanto sopra riportato che la pectina presente naturalmente potrebbe essere in grado di gelificare una composizione zuccherina ed acida ad un determinato pH ed in presenza di ioni Ca^{+2} , anche in funzione del grado di esterificazione della stessa. Il problema quindi nel dovere utilizzare in questo momento iniziale del progetto di ricerca delle sostanze addensanti esterne è unicamente dovuto al fatto che il contenuto di pectina naturale è al momento basso. Nella ricerca di cui si occuperà l'azienda Rosso di Sicilia esisterà necessariamente in futuro una seconda parte in cui si valuterà l'utilizzo del ritentato dell'ultrafiltrazione, altamente concentrato in pectine e colloidali, per verificare se esso sarà sufficiente ad addensare ed in maniera naturale ed endogena le composizioni finali.

Ne consegue che in questa fase iniziale saranno portate avanti le prove relative all'utilizzo di addensanti esogeni che, in futuro, potranno essere eventualmente accantonati, oppure, utilizzati in concentrazioni inferiori.

La ditta Rosso ha verificato, anche in questo stadio iniziale del progetto, la consistenza del prodotto finale per comprendere come questo possa essere trattato in futuro impiegato nelle proprie linee di produzione.



La fotografia accanto mostra l'evidenza di una delle prove effettuate aggiungendo lo 0,6% di un prodotto commerciale denominato P.S Solmix LC 38 (a base di pectina a basso grado di esterificazione) su una miscela preparata con il 50% di Succo di Arancia

Limpido 65°Bx, il 30 % di Succo di melograno 65°Bx ed il 20% di Succo di Fico d'India 65°Bx. L'addensante è stato prima disciolto in un volume pari a 40 volte il suo peso di acqua calda a 85C° e quindi mescolato con il prodotto. Vi è stata, certamente, una apprezzabile diluizione, con il °Bx della massa che è sceso sotto 50, a fronte di un chiaro addensamento; il prodotto si versa con difficoltà e la consistenza è quella di una marmellata non molto densa. In una seconda prova, quantità dell'addensante è stata raddoppiata a parità di condizioni operative e di composizione della mescolanza dei succhi; è stato aggiunto l'1,2% disciolto in 20 volte il suo peso in acqua ad 85 C°, mescolato successivamente in maniera molto efficiente con la massa dei concentrati. Il risultato è evidente, ovvero si raggiunge una vera e propria gelificazione come si può notare dalla forma del prodotto appena versato dal cucchiaino.

Tuttavia ben presto è risultato evidente che di mescolanze fra i tre succhi se ne potevano fare molteplici, e che per ognuna di queste si sarebbe dovuta trovare una propria ricetta visto che il contenuto naturale di pectina e quindi la viscosità iniziale intrinseca delle differenti mescolanze sarebbe stata ogni volta diversa . Il metodo che si è quindi pensato di adottare è quello di portare a termine le prove sia su questo specifico addensante che su altri di diversa natura ma a partire dai singoli succhi concentrati , in modo poi da effettuare una sintesi una volta stabilita la mescolanza più opportuna .

In questa ottica sono stati anche provati i seguenti additivi :

- Farina di semi di Guar
- Gomma Acacia

Fico d'India	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Prova 7	Prova 8	Prova 9	Prova 10	Prova 11	Prova 12
% Concentrato	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
% Acqua	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
% Zucchero	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ph Finale	4,21	4,15	4,13	4,13	3,92	4,06	4	4	4,04	4	4	4
Bx Finale	52	55	51,5	53	50,8	52	50	53	51	50	51	50
sol. a freddo	si	si										
sol.a caldo			si	si	si	si	si	Si	si	si	si	si
Solmix 32									1,00%		1,20%	
Solmix 35										1,00%		0,80%

Solmix 38					0,50%	1,00%	1,00%	1,20%				
XP-SFD 0091	1,00%	1,20%	1,00%	1,20%	0,50%							
Giudizio Finale	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	Neg	pos.+	pos.++	pos.+	pos.+

- Farina di semi di Guar + Carraggenina

I primi due si sono rilevati quasi subito non in linea con le aspettative in quanto conferivano consistenze gommose filamentose e/o eccessiva palatabilità, mentre si è voluto continuare a provare invece sul prodotto commerciale a base di Gomma Guar + Destrosio+ Carragenina, da solo o in mescolanza con il precedente additivo della linea Solmix. Infine le prove di cui alle tabelle seguenti sono state eseguite su una preventiva diluizione dei singoli concentrati con acqua ed aggiunta di saccarosio a compensazione del residuo secco mancante, in quanto questo ci è sembrato un modello che più si prestava allo studio della gelificazione.

Risulta evidente che due Solmix, specificatamente LC 32 e LA 35 funzionano bene e comunque meglio del Solmix LA38 usato in precedenza; le comparazioni fra i tre additivi sono mostrate dalle relative schede tecniche da dove si evince che esiste una grande differenza proprio sul grado di metossilazione, dato fortemente legato alla capacità di gelificare di una pectina.

Additivo	Tipo	% Metossilazione	Ph sol 1%	% Acido poligaratturonico
Solmix LC 38	Pectina Basso metossile	37-41	3,5- 4,5	65 min
Solmix LA 32	Pectina basso metossile	29-33	3,5- 4,5	65 min
Solmix LA 35	Pectina basso metossile amidata	20-25	4,0-5,0	65 min

Sono state eseguite quindi le prove sia sul concentrato di Arancio che di Melograno, verificando in generale una maggiore reattività e quindi migliori tendenze alla gelificazione. Nel caso del Succo di Arancio infatti le gelificazioni avvengono in maniera indifferente con entrambi gli additivi Solmix e non specificatamente con il tipo LA32 come nel caso del Fico d'India; nel caso del Melograno inoltre abbiamo addirittura verificato lo stesso grado di gelificazione utilizzando percentuali di Solmix inferiori del 10%. La spiegazione logica sta probabilmente nel fatto che questi ultimi due sono succhi più acidi, verificato da valori medi di Ph delle varie prove di gran lunga inferiore a quello superiore a 4,0 registrato sul Fico d'India, e contemporaneamente sono due prodotti caratterizzati comunque da una maggiore concentrazione di sostanze pectiche e colloidali naturali. La combinazione della stessa concentrazione zuccherina con una maggior presenza di pectina ad un pH inferiore crea in generale un miglior substrato perchè avvenga una gelificazione la più pronta possibile.

Arancio	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Prova 7	Prova 8	Prova 9	Prova 10	Prova 11	Prova 12
% Concentrato	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
% Acqua	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
% Zucchero	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ph Finale	3,81	3,75	3,61	3,6	3,58	2,72	3,75	3,65	3,72	3,75	3,68	3,73
Bx Finale	51,5	52,5	52	52	51,5	51,4	50,6	53,3	51,4	49,8	50,6	50,5
sol. a freddo	si	si										
sol.a caldo			si	si	si	si	si	Si	si	si	si	si
Solmix 32									1,00%		1,20%	
Solmix 35										1,00%		0,80%
Solmix 38					0,50%	1,00%	1,00%	1,20%				
XP-SFD 0091	1,00%	1,20%	1,00%	1,20%	0,50%							
Giudizio Finale	neg	neg	neg	neg	neg	pos	pos	Pos	pos.+	pos.++	pos.+	pos.+

Melograno	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Prova 7	Prova 8	Prova 9	Prova 10	Prova 11	Prova 12
% Concentrato	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
% Acqua	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
% Zucchero	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ph Finale	3,76	3,7	3,56	3,6	3,55	3,65	3,7	3,65	3,7	3,68	3,65	3,68
Bx Finale	51,8	52,2	51,8	52,5	52	51	50,5	52,8	51,2	50,2	50,8	50,3

sol. a freddo	si	si										
sol.a caldo			si	si	si	si	si	Si	si	si	si	si
Solmix 32									0,90%		1,10%	
Solmix 35										0,90%		0,75%
Solmix 38					0,50%	0,90%	1,00%	1,10%				
XP-SFD 0091	1,00%	1,20%	1,00%	1,20%	0,50%							
Giudizio Final	neg	neg	neg	neg	neg	pos	pos +	pos +	pos.++	pos.++	pos.++	pos.++

Un aspetto di una certa importanza riveste anche la fase di pastorizzazione , che in questo caso viene effettuata in modo “ statico “ , ovvero il prodotto viene portato alla temperatura di 90 C° all’interno del barattolo di vetro entro il quale è stato colato e successivamente raffreddato con relativa formazione di vuoto auto conservante . L’industria conserviera è abituata ad usate temperature ma soprattutto tempi di esposizione alle temperature di gran lunga superiori a quelle normalmente in uso nell’industria di trasformazione di prodotti citrici ; cicli di 80-100 minuti dal momento in cui il vasetto entra nel tunnel di pastorizzazione fino all’uscita del tunnel di reffreddamento sono da considerarsi normali nel campo della sterilizzazione di salse e/o mescolanze di vegetali . Lo stesso non è applicabile nel campo citrico e soprattutto nel nostro caso dove i tre succhi concentrati sono caratterizzati da una forte colorazione dovuta ad una classe di pigmenti naturali , ovvero gli antociani , che sono notoriamente termo labili e dove già sappiamo di dovere preservare al massimo la componente antiossidante arricchita in seguito al trattamento che questi stessi succhi subiranno con il proseguo del progetto . Abbiamo quindi chiesto che tempi e temperature fossero compatibili con il differente settore merceologico , verificando che tutte le prove sono state effettivamente pastorizzate e raffreddate in tempi inclusi entro 10-15 minuti totali .

Sono state quindi continuate le prove questa volta sulla mescolanza di pari proporzione fra i tre prodotti , sia nella forma diluita e zuccherata e sia nella forma di concentrati puri senza zucchero aggiunto , utilizzando il Solmix LC 32 ed il Solmix LA 35

PROVA 1

SOLUZIONE PREPARATA : 500 mL

ADDENSANTE: 1,2% *SOLMIX LC32*

BASE FRUTTA: 45% (ARANCIA, MELOGRANO E FICO D’INDIA 1:1:1)

ZUCCHERO AGGIUNTO: 18,8%

ACQUA: 36%

Procedimento:

- 1) Prelevare la base frutta
 - 2) Misurato il pH e °Bx di ciascun succo: ARANCIA pH3,63 °Bx 65
 MELOGRANO pH3,41 °Bx 65
 FICO D'INDIA Ph 4,04 °Bx 55
 - 3) Miscelare la base frutta
 - 4) pH 3,76 °Bx 59
 - 5) Miscelare la base frutta a 80°C con la totalità dello zucchero
 - 6) pH 3,48 °Bx 74
 - 7) Prelevare l'1,2% di addensante *SOLMIX LC32* e disperderlo sotto forte agitazione in acqua riscaldata a 70°C circa, fino ad ottenere una soluzione omogenea
 - 8) Aggiungere la soluzione ottenuta alla base frutta mescolando moderatamente e con velocità costante
 - 9) Colaggio
 - 10) pH 3,87 °Bx 53
- Pastorizzazione: velocità del nastro 6; Temperatura 90°C

Note: la soluzione si presenta corposa e non vi è schiuma. Il prodotto ha un aspetto fortemente viscoso tendente al gel.

PROVA 2

SOLUZIONE PREPARATA : 500 mL

ADDENSANTE: 0,8% *SOLMIX LA35*

BASE FRUTTA: 45% (ARANCIA, MELOGRANO E FICO D'INDIA
1:1:1)

ZUCCHERO AGGIUNTO: 19,2%

ACQUA: 36%

Procedimento:

- 1) Prelevare la base frutta
 - 2) Misurato il pH e °Bx di ciascun succo: ARANCIA pH3,63 °Bx 65
 MELOGRANO pH3,41 °Bx 65
 FICO D'INDIA Ph 4,04 °Bx 55
 - 3) Miscelare la base frutta
 - 4) pH 3,76 °Bx 59
 - 5) Miscelare la base frutta a 80°C con la totalità dello zucchero
 - 6) pH 3,48 °Bx 74
 - 7) Prelevare l'0,8% di addensante *SOLMIX LA35* e disperderlo sotto forte agitazione in acqua riscaldata a 70°C circa, fino ad ottenere una soluzione omogenea
 - 8) Aggiungere la soluzione ottenuta alla base frutta mescolando moderatamente e con velocità costante
 - 9) Colaggio
 - 10) pH 3,50 °Bx 51,5
- Pastorizzazione: velocità del nastro 6; Temperatura 90°C

Note: la soluzione si presenta corposa senza grumi ne schiuma. Il prodotto ha un aspetto fortemente viscoso tendente al gel. Il colore della soluzione è rosso intenso.

PROVE DI ADDENSAMENTO SULLA MISCELA DEI TRE SUCCHI IN RAPPORTO 1:1:1

PROVA 3

SOLUZIONE PREPARATA : 500 mL

ADDENSANTE: 1,2% *SOLMIX LC32*

BASE FRUTTA: 70% (ARANCIA, MELOGRANO E FICO D'INDIA 1:1:1)

ACQUA: 28,8%

Procedimento:

1) Prelevare la base frutta

2) Misurato il pH e °Bx di ciascun succo: ARANCIA pH3,63 °Bx 65

MELOGRANO pH3,41 °Bx 65

FICO D'INDIA Ph 4,04 °Bx 55

3) Miscelare la base frutta e scaldare la base frutta a 50°C circa

4) pH 3,55 °Bx 62

5) Prelevare l'1,2% di addensante *SOLMIX LC32* e disperderlo sotto forte agitazione in acqua riscaldata a 70°C circa, fino ad ottenere una soluzione omogenea

6) Aggiungere la soluzione ottenuta alla base frutta mescolando moderatamente e con velocità costante

7) Colaggio

8) pH 3,54 °Bx 50

→ Pastorizzazione: velocità del nastro 6; Temperatura 90°C

Note: la soluzione si presenta corposa, fortemente viscosa tendente al gel. Non vi è la presenza di schiuma . Il colore della soluzione è rosso intenso.

PROVA 4

SOLUZIONE PREPARATA : 500 mL

ADDENSANTE: 0,8% *SOLMIX LA35*

BASE FRUTTA: 70% (ARANCIA, MELOGRANO E FICO D'INDIA 1:1:1)

ACQUA: 29,2%

Procedimento:

1) Prelevare la base frutta

2) Misurato il pH e °Bx di ciascun succo: ARANCIA pH3,63 °Bx 65

MELOGRANO pH3,41 °Bx 65

FICO D'INDIA Ph 4,04 °Bx 55

3) Miscelare la base frutta e scaldare la base frutta a 50°C circa

4) pH 3,55 °Bx 62

5) Prelevare l'0,8% di addensante *SOLMIX LA35* e disperderlo sotto forte agitazione in acqua riscaldata a 70°C circa, fino ad ottenere una soluzione omogenea

6) Aggiungere la soluzione ottenuta alla base frutta mescolando moderatamente e con velocità costante

7) Colaggio

8) pH 3,42 °Bx 50

→ Pastorizzazione: velocità del nastro 6; Temperatura 90°C

Note: il prodotto appare sin da subito corposo e tendente alla gelificazione e in pochi minuti passa da viscoso a gelificato. L'aspetto della soluzione è corposo; non vi è la presenza di schiuma ne di grumi. Il colore della soluzione è rosso intenso.

Quest'ultima formulazione costituisce quindi un primo risultato nell'ottica della scelta del miglior additivo e della sua concentrazione ottimale , così come riassunto nella tabella sottostante:

Mix 33:33:33	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4
% Concentrato	45	45	70	70
% Acqua	36	36	30	30
% Zuccheri	19	19	0	0
Ph Finale	3,67	3,5	3,54	3,42
Bx Finale	52	51,5	50	50
sol.a caldo	si	si	si	si
Solmix 32	1,20%		1,20%	
Solmix 35		0,80%		0,80%
Giudizio Finale	pos +	pos++	pos++	pos+++

Nell'ambito delle attività sopra descritte, presso il Dipartimento di Agricoltura,

Alimentazione ed Ambiente dell'Università di Catania sono state svolte analisi microbiologiche su campioni di confettura prodotta presso l'azienda Giuseppe Rosso (allegato 12). La confettura esaminata è composta da: 1000 ml di acqua e 1000 ml di base frutta (succhi di arancia rossa, melograno e fico d'india miscelati in rapporto 1:1:1), pH 3.46; Brix = 33.6, con aggiunta al 50% di zucchero e al 20% di pectina AMIDATA LA35 al 2%. La confettura è caratterizzata da un colore rosso scuro tendente al viola, da una consistenza uniforme e da un sapore ed aroma gradevoli. I vasetti di confettura analizzati sono stati sottoposti ad un processo di pastorizzazione per un'ora e dopo il trattamento termico il prodotto non ha evidenziato variazioni di pH e gradi Brix; ha, tuttavia, presentato sapore e odore non conformi ai parametri prefissati. Successivamente sui campioni di confettura sono state svolte le analisi microbiologiche e prove di shelf-life. Le prove microbiologiche sono state effettuate tramite diluizioni seriali inoculate in piastre, contenenti dei terreni selettivi per la ricerca degli indicatori della sicurezza alimentare e di igiene di processo, proposti dalla normativa nazionale (Reg. CE n. 2073/2005), quali: *Enterobacteriaceae*, Coliformi fecali, *Escherichia coli*, conta della Carica Mesofila aerobia Totale (CMT), conta della popolazione Micetica, conta dei solfito-riduttori, *Clostridium perfringens* e Salmonella. Per le prove di shelf-life si è valutata la durata della vita commerciale del prodotto, attraverso prove di *shelf-life* accelerata, mediante conservazione del campione appena prodotto (t0) e del campione a tre mesi dalla produzione (t3) conservato in condizioni di abuso termico (37 °C) per un mese. I risultati delle prove microbiologiche effettuate sui campioni, analizzati al tempo di produzione (t0) e (t3), hanno evidenziato valori al di sotto del limite di rilevabilità. In particolare, per il campione analizzato a t0 solo la carica mesofila aerobia totale ha presentato un valore inferiore ai limiti previsti dalla legislazione. Al contrario, il campione di confettura analizzato a tre mesi dalla produzione (t3) ha evidenziato la presenza di stafilococchi, carica mesofila aerobia totale, muffe e lieviti. Per quanto riguarda i risultati delle analisi di shelf-life accelerata, i campioni hanno mostrato un andamento variabile. In dettaglio, il campione (t0) ha presentato un aumento della densità di tutti i gruppi microbici ricercati, superando i limiti previsti dalla legislazione vigente, mentre il campione (t3) ha evidenziato la sola persistenza della popolazione micetica, con valori al di sotto di quelli previsti dalla legge. Infine, dall'esame ispettivo nessuna modifica sostanziale dell'aspetto, del colore e della consistenza è stata apprezzata, fino a tre mesi dalla data di produzione. In conclusione, i risultati ottenuti hanno messo in evidenza alcuni problemi legati all'aumento della densità dei gruppi microbici ricercati, soprattutto nelle prime fasi di conservazione. Per questo motivo si rendono necessari approfondimenti sul processo di produzione e sulla qualità delle materie prime, con l'obiettivo di stabilire la corretta *shelf-life* del prodotto.

Sempre nell'ambito dell'attività sopra descritta, l'Azienda Rosso, attraverso uno studio commissionato alla Società Cartabianca, ha effettuato un'analisi di mercato con l'obiettivo di valutare se i prodotti oggetto di studio a base di arancia, di melograno e di ficodindia possano essere accettati e graditi dai potenziali clienti. Lo

studio è stato avviato analizzando il percorso dalla nascita dei prodotti Superfood alla loro trasformazione in ingredienti funzionali, fino ad imporsi come “farmaci” per la salute dell’uomo. I Superfood possono essere appellati Alimenti Funzionali cioè che hanno un effetto benefico su una o più funzioni dell’organismo per il miglioramento dello stato di salute e per ridurre il rischio di malattie. I Superfood sono stati valutati dall’Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA) ed hanno mostrato solidi fondamenti scientifici nei risultati, che attestano benefici per la salute.

Il rapido incremento dei Superfood nel mercato degli alimenti è dovuto al fatto che il concetto di “alimentazione funzionale” si è imposto come una vera e propria tendenza sul piano globale, creando un trend riguardante la salute e il benessere dell’individuo.

I progressi fatti dalla scienza e dalla tecnologia negli ultimi decenni hanno notevolmente incrementato il livello di benessere dell’individuo, innalzando fra l’altro l’aspettativa di vita. La consapevolezza dell’elevato livello di benessere raggiunto dalla società moderna rende le persone più coscienti dell’importanza dello stile di vita e della corretta nutrizione nel mantenimento di tale benessere. Questo ha condotto i consumatori a cercare delle soluzioni in ambito nutrizionale per prevenire o contenere gli effetti negativi delle malattie legate allo stile di vita sedentario ed alla dieta ipocalorica. Il cibo fino a pochi decenni fa era sempre consumato secondo la stagionalità, da qui comincia il grande sviluppo dei cibi funzionali, attraverso la raccolta di erbe, di spezie e di frutti che erano già allora il vero nutrimento della civiltà contadina. I cibi funzionali già allora riuscivano a garantire all’uomo, la buona sopravvivenza attraverso le loro vitamine, i sali minerali, le fibre e gli antiossidanti. Quindi bisogna trasformare semplicemente la materia prima del Superfood in prodotto gradito al consumatore, attraverso processi il più possibile naturali.

Nell’analisi del contesto attuale, e con l’aumento delle “chiusure” e del “lockdown” per causa del Covid19, si è notato un aumento delle vendite dei prodotti di origine vegetale, delle proteine alternative, della coltivazione indoor e dell’utilizzo del cibo come farmaco.

Il trend del cibo come fattore di “salute e immunità” sta aumentando notevolmente creando una nuova era basata sulla microbiologia degli alimenti, ingredienti funzionali, nutrizione personalizzata e alimenti medicali. Il cibo quindi è inteso con un potere immunizzante, puntando così sul trattamento di specifiche malattie croniche legate alla nutrizione. Sta avvenendo l’aumento della consapevolezza del ruolo dell’alimentazione nel mantenimento della salute e nella prevenzione di specifiche patologie. Così, in questo contesto i consumatori si sono dimostrati sempre più curiosi verso il consumo dei Superfood e le vendite si sono incrementate sempre di più. A confermare il periodo d’oro di questi alimenti è la Grande Distribuzione, che attesta il notevole tasso di crescita delle vendite di questi prodotti, non solo delle singole materie prime ma anche di tutti i prodotti che le contengono. Come ad esempio, i mirtilli, che sono dei potenti antiossidanti trainano anche le vendite di succo, yogurt, biscotti ed altri simili. Il giro d’affari dei nutraceutici, cioè gli alimenti a metà tra cibo e medicinali, è cresciuto del 2% rispetto al 2018, un mercato che vale oltre 82 milioni di euro.

La società Cartabianca ha eseguito un sondaggio su un campione di consumatori

attraverso un questionario. Ha analizzato un campione di intervistati nel Nord Italia ed in particolare nella città metropolitana di Bologna. Il sondaggio si è incentrato prevalentemente sulla fascia di età tra i 40 ed i 60, in quanto rappresentano i futuri anziani e sono le generazioni più attente al proprio stato di salute ed a quello dei loro figli. Il campione intervistato era di entrambi i sessi, aveva un grado di istruzione abbastanza eterogeneo ed una occupazione che variava maggiormente tra impiegati, liberi professionisti e pensionati. I nuclei familiari erano molto eterogenei, con una maggioranza di famiglie costituita da 4 componenti. Alla prima domanda se conoscevano gli alimenti funzionali il risultato è stato paritetico, e chi dichiarava di conoscerli ha saputo dare una corretta definizione di alimento funzionale. Chi ha dichiarato di non conoscerli però poi ha capito di cosa si trattava e in molti casi ha poi dichiarato di farne uso. Le aspettative della maggior parte delle persone intervistate sono state che gli alimenti funzionali aiutano a migliorare la salute e alla domanda di qual' erano le patologie più temute, le maggiori risposte sono state per le malattie tumorali, le cardiovascolari e l'abbassamento delle difese immunitarie. Quasi la maggioranza degli intervistati ha almeno un familiare che soffre di malattie croniche, e questo è un dato molto significativo da tenere in considerazione per lo sviluppo dei prodotti funzionali. Altro dato importante che emerge dal sondaggio è che il 75% ha modificato le proprie abitudini alimentari, nel tempo, andando verso un modello più salutistico. Questo dato delinea un contesto molto favorevole allo sviluppo di prodotti funzionali che portino ad un miglioramento e/o mantenimento dello stato di salute. Inoltre emerge la predisposizione che, la quasi totalità dei consumatori, è disposta ad investire più denaro su un prodotto che contenga un alimento funzionale che possa aiutare a mantenere lo stato di salute, come il succo di arancia, il succo di melograno e succo di ficodindia. Dalle risposte date, il frutto preferito dai consumatori è l'arancia, però bisogna tenere in considerazione che le interviste sono state fatte nel Nord Italia. Per la maggior parte non ci sono stati pareri negativi, tranne in qualche caso particolare per il ficodindia, anche qui probabilmente non per un fatto di gusto, ma di non conoscenza del frutto, in quanto il 35% dichiara di non averlo mai mangiato. Si immagina che forse la cosa fastidiosa per alcuni consumatori potrebbero essere le spine ed i semi all'interno del frutto. Quindi nel caso del ficodindia c'è da verificare il gradimento del consumatore che potrebbero preferire una mousse, una gelatina o un succo rispetto al frutto stesso. Il 75% ritiene non importante che l'alimento funzionale sia di una marca conosciuta ma ritiene importante che l'alimento derivi da processi di produzione semplice. Un'altra domanda molto importante alla quale hanno risposto sì per l'87% è stata se i prodotti funzionali aiutano ad assumere meno farmaci. Questa è una risposta molto importante da tenere in considerazione per una proposta di alimenti funzionali derivanti dalla frutta. La frutta infatti è l'alimento funzionale preferito dai consumatori. Per l'acquisto di prodotti funzionali, i consumatori preferiscono trovarli al supermercato probabilmente perché li vogliono acquistare con la spesa di tutti i giorni, solo una parte minore nelle parafarmacie, farmacie ed internet. Si è inoltre valutato se i responsabili degli acquisti hanno in famiglia un animale d'affetto, perché si è voluto capire anche l'utilizzo dei Superfood all'interno di crocchette o di umido e per la

maggior parte delle famiglie è importante poter trovare l'alimento funzionale all'interno di queste categorie di prodotti.

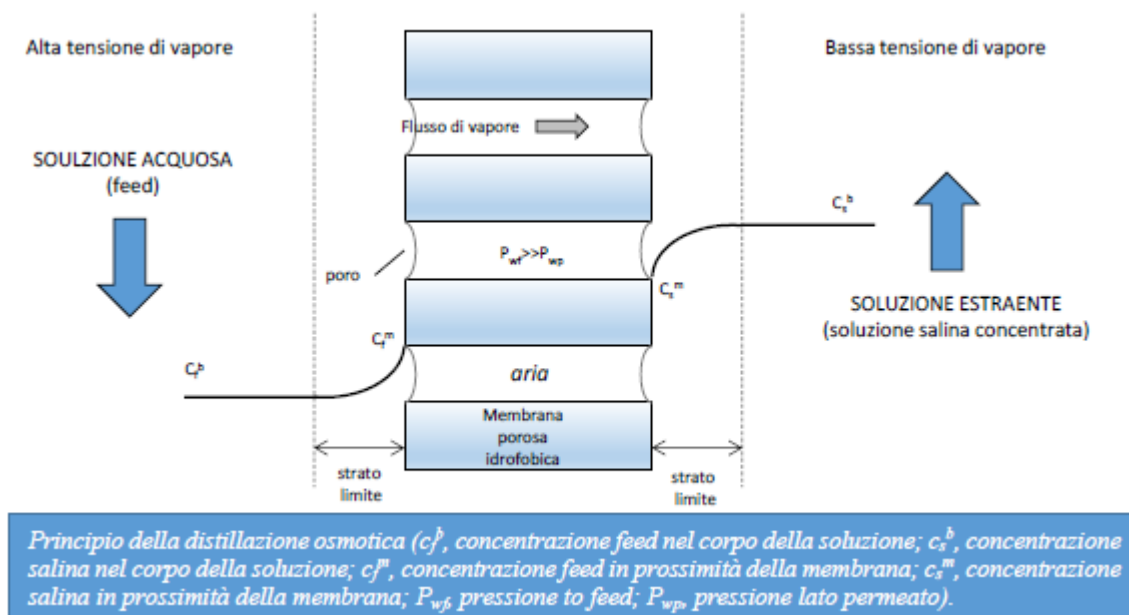
Nell'allegato 13 sono riportati in dettaglio i risultati dell'analisi di mercato effettuata.

3.9 Concentrazione dei succhi per distillazione osmotica e packaging per il confezionamento dei nuovi prodotti

La distillazione osmotica (DO) è un processo innovativo a membrana che può essere usato come valida alternativa ad altre tecniche di concentrazione, soprattutto quando sono richieste elevate concentrazioni e qualità del prodotto. Operativa a temperatura molto prossima a quella ambiente ed a pressione generalmente atmosferica, la DO consente di estrarre selettivamente l'acqua da soluzioni diluite evitando che l'alimento trattato possa incorrere in degradazioni di natura termica o meccanica che ne alterino le qualità organolettiche.

La forza spingente del processo che promuove il flusso è riconducibile a una differenza di tensione di vapore, generata a sua volta da una differenza di potenziale chimico tra due soluzioni a diversa concentrazione, una ipertonica e l'altra ipotonica, separate da una membrana idrofobica microporosa.

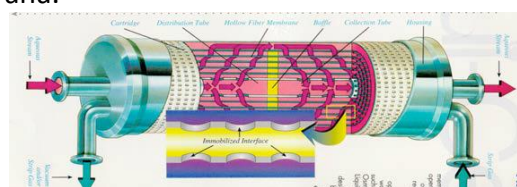
La natura idrofobica della membrana determina l'insorgere di tensioni superficiali che impediscono al liquido di penetrare all'interno dei pori della stessa. Si crea così un'interfaccia ove si realizza l'equilibrio termodinamico liquido-vapore della specie trasportata. La membrana, pertanto, non si comporta come un "setaccio" per la separazione ma costituisce il supporto per la creazione e il sostentamento dell'interfaccia stessa. L'acqua evapora dall'interfaccia liquido-vapore sul lato di alimentazione della membrana ed è trasportata attraverso i pori della membrana per diffusione. Infine, essa è condensata all'interfaccia membrana-soluzione estraente.





L'utilizzo di soluzioni estraenti rende infatti possibile la concentrazione del succo a temperatura ambiente preservandone i componenti termolabili. Tipiche soluzioni estraenti utilizzate in DO per la concentrazione di succhi contengono CaCl_2 in quantità elevate (ad es. 45% in peso) a causa dell'elevata pressione osmotica ottenibile e, quindi, dell'elevata forza motrice per l'evaporazione dell'acqua. Le prove di distillazione osmotica sono state condotte sull'impianto da laboratorio mostrato qui accanto; esso risulta costituito essenzialmente da un quadro elettrico di comando e da due sezioni, una adibita alla ricircolazione del succo da concentrare nel modulo a membrana e l'altra per la ricircolazione della soluzione estraente nello stesso modulo. Ciascuna sezione risulta costituita a sua volta da una pompa a trascinamento magnetico, uno scambiatore di calore a fascio tubiero, alimentato con acqua di rete, per il controllo della temperatura del liquido trattato ed un flussimetro digitale per la misura della portata assiale dello stesso. Il pannello di controllo consente di monitorare la pressione in ingresso e in uscita dal modulo a membrana e le portate assiali di ciascuna corrente. Tali parametri possono essere opportunamente regolati agendo sul numero di giri della pompa o su opportune valvole di riduzione collocate su ciascuna delle due sezioni.

L'impianto è stato equipaggiato con un modulo a membrana a fibra cava di tipo idrofobico (Liqui-Cel® Extra-Flow 2.5x8 in., 3M, USA) predisposto per l'alimentazione della soluzione salina estraente all'interno delle fibre (lumen side) mentre la soluzione da concentrare (succo) è stata fatta ricircolare, controcorrente, all'esterno delle fibre, nel mantello (shell side) del modulo a membrana. Quest'ultimo è dotato di una serie di promotori di turbolenza opportunamente progettati per ridurre la formazione di uno strato polarizzato o, nel caso si alimenti una soluzione torbida, per ridurre la deposizione di solidi sulla membrana.



L'area complessiva della membrana è di 1.4 m².
 Uno schema del modulo è illustrato nella Figura
 adiacente mentre le caratteristiche dello stesso sono
 riportate nella tabella seguente:

Caratteristiche delle fibre	
Tipo	Fibre cave microporose in polipropilene
Diametro esterno	300 µm
Diametro interno	220 µm
Lunghezza	0.16 m
Limiti operativi del modulo	
Massima pressione differenziale transmembrana	4.2 kg/cm ² (60 psi)
Massima temperatura operativa	40°C (104°F)
Caratteristiche del modulo	
Dimensioni (DxL)	8x28 cm
Superficie di membrane effettiva	1.4 m ² (15.2 ft ²)
Area/Volume effettivo	29.3 cm ² /cm ³
Materiale di contenimento delle fibre	Polietilene

Nelle prove di concentrazione il succo è stato fatto ricircolare nel lato shell del modulo a membrana sino al raggiungimento del valore di concentrazione desiderato (50 o 60 °Brix). Come soluzione estraente è stata impiegata una soluzione di calcio cloruro biidrato al 60 %(p/p). Durante le prove sono stati monitorati il flusso di evaporazione, nonché la concentrazione dei solidi solubili del succo e la concentrazione della soluzione estraente. Il flusso di evaporazione è stato determinato misurando la perdita in peso del succo, dovuta alla rimozione di vapore acqueo, mediante bilancia digitale posta sotto il serbatoio del succo stesso.

In particolare, il flusso di evaporazione (J) è stato ottenuto attraverso la relazione:

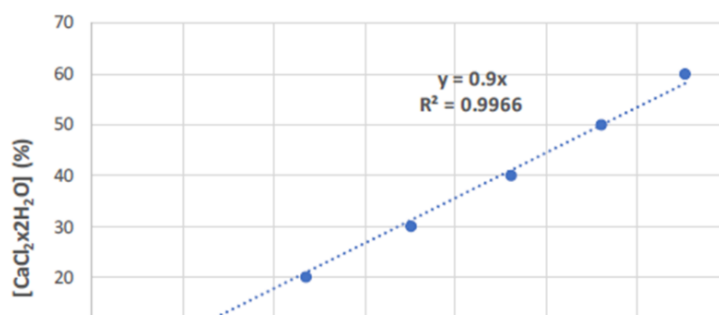
$$j = (\Delta V / A) \Delta t$$

in cui DV rappresenta il volume di acqua (in L) perduto dal succo nell'intervallo di tempo Dt attraverso la superficie di membrana A (in m²).

La concentrazione dei solidi solubili del succo e quella della soluzione estraente sono state misurate mediante rifrattometri.

La concentrazione della soluzione estraente in diverse fasi del processo è stata determinata attraverso la relazione: $[CaCl_2 \cdot 2H_2O] = TSS \cdot 0.9$ in cui TSS rappresenta la concentrazione dei solidi solubili espressa in °Brix della soluzione estraente. In media per ogni prova sono stati impiegati da 6 a 11 kg di succo preconcentrato e circa 8 kg di soluzione estraente.

L'utilizzo di un maggiore quantitativo di soluzione estraente è stato sfruttato per limitare il fenomeno della diluizione della soluzione stessa con conseguente riduzione della forza spingente del processo e, di conseguenza, dei flussi di evaporazione.



La figura seguente mostra il dettaglio del modulo a membrana, del serbatoio del succo e di quello della soluzione estraente per uno dei test di concentrazione effettuati.



Al termine di ciascuna prova il modulo a membrana è stato sottoposto ad un lavaggio con acqua di rete per circa 10-15 minuti, e quindi asciugato insufflando aria sia nel lumen che nel mantello da ciascuna delle quattro vie di ingresso/uscita del modulo. Periodicamente, in media una volta a settimana, il modulo è stato sottoposto ad una procedura di lavaggio basata sull'impiego di idrossido di potassio e acido citrico, ricircolati nel lato shell del modulo e acqua di rete ricircolata nel lumen delle fibre. La procedura è descritta in dettaglio nella tabella seguente:

Lato shell	Lato lumen
KOH 2% (p/p), 40 °C, 40 min	Acqua di rete, 40 °C, 40 min
Risciacquo con acqua di rete	Risciacquo con acqua di rete
Acido citrico 2% (p/p), 40 °C, 40 min	Acqua di rete, 40 °C, 40 min
Risciacquo con acqua di rete	Risciacquo con acqua di rete

Al termine di ogni prova sperimentale la soluzione estraente è stata riconcentrata mediante

evaporazione termica sino al valore iniziale (60%) in modo da consentirne il reimpiego per la prova successiva. Periodicamente si è provveduto a sostituire la soluzione estraente con soluzioni preparate di fresco. Complessivamente sono state eseguite n. 35 prove sperimentali attraverso le quali è stato prodotto, a partire da 304 kg di succo preconcentrato, un congruo quantitativo di succo concentrato a 55°Brix sufficiente alla prosecuzione delle prove previste nel Progetto MedFruit.

Il mercato nazionale e internazionale delle bevande analcoliche funzionali è in rapida crescita. I consumatori hanno riscoperto le tradizionali bevande a base di frutta del territorio, riscontrando in esse le caratteristiche positive e salutari della frutta, a cui sempre più spesso vengono aggiunti nuovi componenti per sviluppare un effetto antiossidante, anti-tensione e antitumorale.

Di conseguenza, nell'ottica di preservare nel tempo le caratteristiche chimico-fisiche di una bevanda ad alto valore nutritivo a base di frutta siciliana, quali l'arancia rossa (*Citrus sinensis*), il melograno (*Punica Granatum*), fico d'india (*Opuntia ficus-indica*), è necessario individuare, attraverso ricerche sperimentali, il packaging più idoneo e nel contempo rispondere agli obiettivi fissati dall'ONU nell'Agenda 2030 in termini di sostanziale riduzione dei rifiuti attraverso attività di prevenzione, riciclo e riuso.

In quest'ottica sono stati scelti anche degli indicatori TTI idonei all'applicazione diretta sui packaging selezionati ed è stato studiato e realizzato un indicatore per la presenza di ossigeno.



Le confezioni che sono state analizzate per il confezionamento sono del tipo multistrato per riempimento a caldo (successivo a processo di pastorizzazione) metallizzato e presentano un elevato effetto barriera e quindi una garanzia sui prodotti a base di succhi di frutta. Oltre a questi imballaggi, anche altri tipi di campioni, tra cui un modello di pouch trasparente, dove l'effetto barriera è dato da uno strato di poliammide intermedia (la trasparenza potrebbe far vedere il materiale in esso contenuto) e un modello di pouch immesso recentemente sul mercato e che rappresenta il primo modello di pouch interamente costituito da polipropilene (ma comunque con un elevato effetto barriera e di conseguenza con un elevato grado di riciclabilità).

Le buste stand-up testate sono state: pouch a barriera trasparente (PET/OPA/PE), che permette al consumatore di vedere il prodotto, pouch metallizzato a barriera totale (PET/ALU/PET/PE), e pouch totalmente riciclabile monomateriale (OPP/OPP/PP).

Sui pouch sono state eseguite sia le prove meccaniche che i test a barriera dei gas.

I tre packaging selezionati sono stati sottoposti ad analisi meccaniche in trazione in una sola direzione. I risultati dei test di trazione sono stati riassunti in tabella 1

Tabella 1

Nome	Spessore	σ max	ϵ (σ max)	σ at break	ϵ at break
	μm	MPa	%	MPa	%
Monomateriale	145 (4)	79,9 (7,4)	26,5 (4,8)	78,9 (7,4)	26,5 (4,8)
Barriera Trasparente	132(6)	50,5 (2,9)	83,5 (11,2)	39,5 (7,5)	94,6 (12,8)
Barriera Totale	116 (3)	60,2 (2,5)	77,7 (10,2)	58,4 (2,1)	78,0 (10,1)

È stato effettuato anche il test di punturazione e i risultati sono riportati in tabella 2

Tabella 2

Nome	Spessore	F max	$E_{F\text{ Max}}$	F at break	ϵ at break	E_s
	μm	N	mm	N	mm	mJ
Monomateriale	143(3)	13,9 (0,4)	1,70 (0,08)	13,3 (0,08)	1,70 (0,08)	9,7 (0,6)
Barriera Trasparente	130(0,3)	11,6 (0,4)	1,78 (0,10)	11,5 (0,42)	1,79 (0,08)	10,2 (1,1)
Barriera Totale	113 (3,7)	13,9 (0,2)	1,76 (0,05)	13,6 (0,50)	1,78 (0,06)	11,5 (0,4)

E' stato eseguito il test di barriera all'ossigeno OTR alla temperatura di 23°C con una concentrazione di umidità pari al 50%.

I risultati sono riportati in tabella 3.

Tabella 3

Nome	Spessore	OTR cc / (m ² · 24h)		Permeation cc μm / (m ² · 24h)	
	μm	Sample 1	Sample 2	Sample 1	Sample 2
Monomateriale	150/150	9,5	10	1425	1500
Barriera Trasparente	145/136	7,5	8,5	1088	1156
Barriera Totale	113	-	-	-	-

In questo caso il campione a barriera totale, avente un liner in alluminio non ha evidenziato passaggio di ossigeno nel tempo di esecuzione del test.

È stato effettuato anche il test barriera all'umidità WTR a una temperatura di 23°C con una umidità relativa dell'85%. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 4

Tabella 4

Nome	Spessore	Permeance [g/(m ² · 24h · mmHg)]		Permeability [(g · mm)/(m ² · 24h · mmHg)]	
	μm	Sample 1	Sample 2	Sample 1	Sample 2
Monomateriale	136	0,33	0,21	0,05	0,03
Barriera Trasparente	136	0,19	0,49	0,03	0,07
Barriera Totale	113	-	-	-	-

La presenza di alluminio nel pouch ad alta barriera favorisce la resistenza meccanica al test di punturazione, si nota infatti che il materiale pur avendo uno spessore inferiore rispetto alla soluzione monomateriale, resiste ad una forza massima della stessa entità. Il materiale con minore resistenza alla punturazione è la barriera “trasparente”. Dal punto di vista delle performance tutti e tre i materiali risultano avere delle buone performance sia dal punto di vista meccanico che di effetto barriera all'ossigeno e al vapor d'acqua. A seguito delle buone performance dei packaging è stata pertanto valutata la shelf life della bevanda ad alto valore nutrizionale confrontando le performance di tre tipologie di packaging innovativo con diversa composizione polimerica in condizioni critiche di conservazione (+ 45°C).

I risultati hanno indicato il materiale totalmente riciclabile come la migliore soluzione di imballaggio con le migliori prestazioni e caratteristiche qualitative più elevate mantenute sulla bevanda testata. La pouch stand-up offre sicuramente una valida alternativa in termini di performance rispetto al packaging tradizionale (vetro), rappresentando quindi una scelta più sostenibile, pratica e innovativa.

I campioni sono stati preparati eseguendo la miscelazione degli ingredienti (H₂O, Saccarosio, Succo concentrato e acido citrico) in una tanica in acciaio inox della capacità di 30 litri (*Superfustinox Mod. Milano – 18/10*). Per lo studio di shelf-life in condizioni critiche, le bottiglie e le pouch sono stati prelevati con cadenza temporale periodica pari a T=10 giorni a partire dal 1° giorno di conservazione in incubatore a 45°C, ottenendo così campioni dal tempo T0 fino all'ultimo prelievo a tempo T5, pari a 50gg di conservazione della bevanda.

Le determinazioni analitiche previste per valutare qualitativamente della bevanda dal presupposto elevato potere nutrizionale hanno riguardato:

- ❖ Determinazione del calo peso delle confezioni;
- ❖ Valutazione del pH e della temperatura;
- ❖ Misurazione della viscosità del concentrato iniziale;
- ❖ Valutazione del colore e del grado di imbrunimento;
- ❖ Concentrazione zuccherina (°Brix);
- ❖ Valutazione degli zuccheri riducenti attraverso il saggio di Fehling;
- ❖ Contenuto in Antocianine totali;
- ❖ Presenza di Polifenoli totali attraverso il saggio di Folin-Ciocalteu.
- ❖ Attività antiossidante valutata attraverso il metodo del DPPH;
- ❖ Contenuto in Flavonoidi totali;
- ❖ Analisi sensoriale

Per la conservazione dei campioni sono stati utilizzati i packaging costituiti dai seguenti materiali: **Bottiglie in vetro trasparenti**, utilizzate per il campione “controllo” (**Figura**), sigillate con tappi a corona idonei al contatto con matrici alimentari; e **pouch** in 3 materiali differenti (**Figura**), distinguibili macroscopicamente di seguito come:

- a) **Pouch metallizzate; PM**
- b) **Pouch verdi; PV**
- c) **Pouch trasparenti; PT**



Bottiglia in vetro (C) e le differenti tipologie di pouch utilizzate (PM, PV, PT).

Dal monitoraggio effettuato mediante pesate su bilancia di precisione, sono state rilevate le variazioni di peso dei campioni rispetto al peso al tempo T0, in funzione del tipo di packaging utilizzato; si evidenzia come il packaging metallico abbia consentito una perdita meno rilevante. La bevanda confezionata negli altri materiali ha avuto le maggiori variazioni in peso nel packaging trasparente, e ridotte allo 0.1% nella pouch monomateriale riciclabile.

Tale risultato può essere giustificato probabilmente dalla composizione del packaging stesso, in quanto la pouch metallica presenta al suo interno uno strato in alluminio che le consente di avere un più elevato effetto barriera e dunque un maggiore isolamento del campione dall'ambiente esterno. Mentre per quanto riguarda gli altri due packaging si evidenzia come il packaging verde monomateriale (PV) presenti una

permeabilità ed una permeanza al vapore acqueo ridotta rispetto a quanto avviene nel packaging trasparente (PT) che dunque risulta essere il peggiore (+0.3%).

La viscosità è stata misurata sul concentrato al fine di caratterizzarne e predirne i comportamenti del fluido. A parità di RPM (60) il concentrato ha evidenziato un valore di viscosità decrescente in funzione del diametro della rotante adoperata, nello specifico la viscosità è stata 71, 50 e 30 cp con le rotanti R2, R3 e R4. Tale indicazione è importante per le aziende produttrici, che in base alla viscosità del fluido, dimensionano di conseguenza le velocità a cui impostare i diversi macchinari.

Per la valutazione degli zuccheri riducenti i campioni presi in esame hanno dato risultati pressoché paragonabili nell'arco di tempo di conservazione su cui è stato realizzato lo studio, sono stati pertanto riportati come media delle misurazioni eseguite che sono state pari a $45,17 \pm 8,91$ (PV) $48,48 \pm 12,08$ (PM) e $44,00 \pm 4,80$ (PT). La bevanda in vetro ha riportato $49,11 \pm 7,86$ g/L.

Per la valutazione del colore dai campioni di bevanda conservati a 45°C sono state seguite le cinetiche delle assorbanze registrate alle lunghezze d'onda di 420, 520 e 620 nm, indicanti rispettivamente la colorazione giallo-bruna, il rosso e la componente del blu.

Il colore è definito come l'impatto delle lunghezze d'onda della luce nello spettro visibile (380–760 nm) che possono essere rilevate dall'occhio umano e questo è uno degli attributi principali che è fortemente associato al concetto di qualità di un prodotto alimentare. Alcuni studi (Wibowo et al., 2015) hanno rivelato che il colore del succo d'arancia è correlato alla percezione da parte del consumatore del sapore, del gusto (dolcezza, acidità) e, quindi, dell'accettabilità generale.

La componente del giallo-bruno evidenzia le prime variazioni per tutte le pouch già dopo 10 giorni di conservazione; il valore di assorbanza più elevato a 420 nm viene rilevato dopo 20 giorni, e si mantiene costante anche dopo 30 giorni per il campione PT. In generale per tutti i campioni si nota una diminuzione dell'assorbanza nel tempo, ciò a riprova di una degradazione dei composti responsabili del colore giallo per via della prevalenza del colore brunastro-marrone, in quanto come confermato da Wibowo et al., (2015), la conservazione prolungata a temperatura di stress è una delle variabili influenti su tale fenomeno.

Per quanto riguarda il colore rosso, si è registrato il valore massimo nel prodotto appena confezionato, ed un decremento pressoché simile per tutte le pouch; come noto, tale misurazione è correlata alla presenza in antocianine monomeriche totali (Martin-Gomez et al., 2021; Roidoung et al., 2017) ed è altresì noto che tali composti durante il periodo di conservazione si degradano evidenziando una certa riduzione della colorazione rossa dei campioni.

L'angolo della tinta o tonalità (Hue) indica il maggior contributo dei composti rossi (a 520 nm) o giallo-marroni (a 420 nm) nei campioni oggetto dello studio. La cinetica indica un costante incremento a partire dal tempo T0 (Hue= 0,98) per tutti i campioni presi in esame fino al tempo T5 (50 giorni). Ciò è in linea con quanto già evidenziato in altri studi (Martin-Gomez et al., 2021) ed è spiegabile con l'incremento nel tempo dei composti responsabili della colorazione marrone (bruni) rispetto a quelli responsabili della colorazione rossastra, individuabili principalmente nelle antocianine monomeriche totali.

Anche il grado di imbrunimento è crescente nel tempo per quasi tutti i campioni sempre in accordo con quanto riportato in letteratura (Roidoung et al., 2016). Ciò avviene poiché al protrarsi della conservazione si incrementano le reazioni di degradazione biochimiche a carico dei composti bioattivi quali per esempio le antocianine, riconducibili soprattutto allo stress termico (Vegara et al., 2013). In particolare, si può osservare come nel caso del campione conservato in pouch metallizzata (PM) e del vetro (controllo), si raggiungano valori di imbrunimento leggermente inferiori, probabilmente queste minime variazioni sono legate al maggiore effetto barriera rispetto agli altri due materiali oggetto di studio.

I risultati del contenuto in antocianine totali hanno evidenziato un'elevata riduzione di tali composti già nei primi 10 giorni di conservazione dei campioni, in particolare si nota che la quantità si riduce drasticamente nei campioni PM e PT e nel controllo, mentre risulta meno evidente nella pouch riciclabile.

Successivamente, in corrispondenza del periodo di conservazione di 20 e 30 giorni è stata osservata una maggiore stabilità di tali composti, che nelle fasi finali, cioè tra 40 e 50 giorni di conservazione, tendono nuovamente a decrescere fino quasi ad annullarsi o comunque a non essere rilevabili dal metodo analitico adoperato.

È noto che la presenza di antocianine in bevande a base di frutta come agrumi (es: arance rosse) dipenda da fattori come: pH, associazione e copigmentazione con composti fenolici o con metalli. È stato già dimostrato come gli antociani subiscano una degradazione durante il tempo di conservazione, reazione fortemente dipendente dalla temperatura (Licciardello et al., 2018). Dalla letteratura è noto (Türkyılmaz et al., 2022), come soprattutto nelle fasi iniziali di conservazione vi sia una maggiore degradazione delle antocianine nei campioni, in particolare della cianidina-3-glucoside (più presente), poiché si ritiene che in tali fasi le bevande presentino una quantità più elevata acido ascorbico. Si è visto infatti, come la vitamina C ed i suoi prodotti di degradazione possano influenzare negativamente nel tempo la presenza di tali pigmenti e dunque ridurre progressivamente il contenuto. Anche altri studi eseguiti su bevande a base di melograno ci suggeriscono che la componente di antociani si degradi a causa di reazioni di idrolisi e di polimerizzazione (Kalantari et al., 2021).

I polifenoli totali nei campioni conservati nelle pouch (PM, PV, PT) presentano un andamento pressoché costante fino al 20esimo giorno di conservazione; successivamente si nota un incremento di tali composti, una stabilizzazione intorno al 30esimo giorno ed in seguito si osservano piccoli decrementi a fine shelf life (50 giorni di conservazione). È importante notare come nel controllo (vetro), i polifenoli totali si mantengano più stabili per 10 giorni in più rispetto ai materiali polimerici, per subire poi un incremento dal 30esimo giorno di conservazione ed allinearsi agli altri materiali testati in fase finale di monitoraggio. Tale andamento è in linea con quanto verificato da Klimczak et al. (2007) e da Cruz-Cansino et al. (2015), studi eseguiti su succo d'arancia e di fico d'India rispettivamente, e secondo cui ciò potrebbe essere legato alla metodica utilizzata, ovvero al saggio del Folin-Ciocalteu, poiché è possibile che durante il periodo di conservazione si formino alcuni composti che possano in qualche modo interagire con il reagente del metodo, incrementando significativamente il contenuto di polifenoli totali. Un'altra spiegazione indica come, secondo Cruz-Cansino et al. (2015), tale andamento nel tempo di conservazione potrebbe essere causato dalla formazione di acidi fenolici e amminoacidi liberi, i quali contribuiscono a detto incremento.

L'attività antiossidante (AA%) mostra un trend decrescente per tutti i campioni fino al 20esimo giorno di conservazione, seppur meno rilevante per il campione in pouch monomateriale/riciclabile. Successivamente, si registra un significativo incremento in tutti i campioni, in corrispondenza rispettivamente del 30esimo e 50esimo giorno di conservazione a 45°C. Tale andamento è risultato essere in parte coerente, nella fase iniziale di conservazione, a quanto osservato da Klimczak et al. (2007) mentre nella seconda parte in disaccordo con gli stessi autori, ma tale incremento dell'AA% sembrerebbe essere correlato ad un aumento dei prodotti derivanti dalla reazione di Maillard, dovuta nel nostro caso, allo stress termico, nonché relazionabile all'incremento osservato nello studio dei polifenoli totali.

Il contenuto in flavonoidi totali, inizialmente, dopo 10 giorni di conservazione evidenzia una leggera riduzione in tutti i campioni esaminati. Tali valori tendono nei successivi giorni di conservazione a rimanere circa costanti (considerate le deviazioni standard calcolate sulle repliche). L'unico campione in cui i flavonoidi si sono ridotti rispetto al valore iniziale al giorno 0, è il campione conservato nella pouch metallica (PM). È noto dalla letteratura (Klimczak et al., 2007; Lu et al., 2018) che, negli agrumi, i flavonoidi sono rappresentati soprattutto da flavanoni glicosidici (narirutina, esperidina, didimina, apigenina); tali composti sembrano essere abbastanza stabili alle varie condizioni di conservazione, in particolare alla temperatura di stoccaggio, ma più suscettibili alla durata della conservazione.

Un'altra analisi che è stata condotta, è stata la valutazione sensoriale. Si è infatti deciso di preparare la bevanda in due formulazioni, variando la fonte di zucchero. Su queste è stata eseguita l'analisi sensoriale

con l'obiettivo di fare emergere un profilo di preferenza in funzione delle caratteristiche dei 2 tipi di formulazione posti a confronto. È noto come gli organi di senso reagiscono a stimoli di origine chimico-fisica, e la risposta agli stimoli sono le sensazioni che noi percepiamo. L'analisi sensoriale è stata condotta nel laboratorio di Analisi sensoriale del Di3A utilizzando un panel addestrato (n=18). I campioni sono stati somministrati in bicchieri di plastica trasparente (20 ml) codificati con un codice a tre cifre e presentati in ordine randomizzato. Ai panelisti sono stati presentati contemporaneamente tre campioni, due dei quali uguali, ed è stato chiesto di individuare il campione differente.

Il metodo triangolare (UNI EN ISO 4120:2021) è un metodo discriminante, che consente di individuare se esiste una differenza sensoriale percepibile tra due campioni, ma non permette di conoscere quali sono le caratteristiche che differenziano i campioni. I dati ottenuti sono stati elaborati considerando il numero di risposte corrette e totali e confrontando il dato ottenuto con quello riportato nelle tabelle statistiche.

I risultati del test triangolare hanno mostrato che tra i due campioni di bevande esiste una differenza percepibile ($\alpha=0.05$). Considerato il risultato ottenuto, si è deciso di proseguire lo studio ed eseguire un test di gradimento, coinvolgendo 93 giudici. I risultati ottenuti hanno evidenziato differenze significative in merito ai seguenti parametri: dolcezza, sapore, gradimento e disponibilità all'acquisto, tutti a favore della formulazione originaria con saccarosio.

In conclusione possiamo affermare che i risultati ottenuti dalla sperimentazione eseguita ci hanno consentito di valutare sia i parametri monitorati che le prestazioni dei materiali testati.

Secondo quanto riportato anche da altri Autori, possiamo affermare che il pH, il contenuto in solidi solubili totali e la concentrazione degli zuccheri semplici sono praticamente costanti. I parametri del colore ed i polifenoli totali crescono evidenziando il degrado della bevanda, così come le antocianine decrescono in funzione del tempo e della temperatura applicata, al contrario i flavonoidi risultano essere dei composti più stabili.

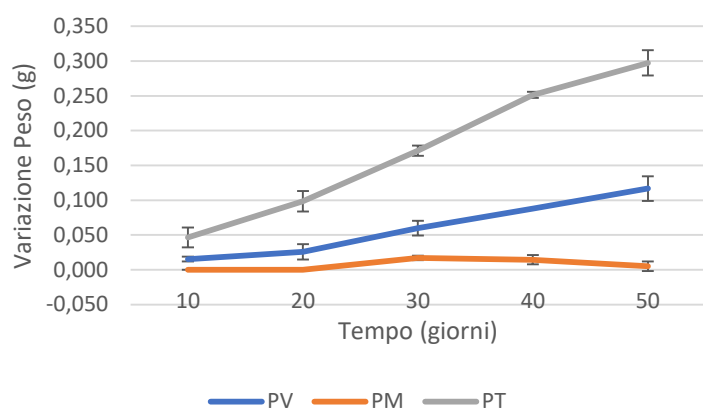
Dal punto di vista dei materiali testati in condizioni di conservazione a +45°C la pouch monomateriale totalmente riciclabile offre le migliori performance rispetto ai parametri monitorati. Nello specifico è soggetta ad una limitata variazione in peso (+0.1%), considerato che, come atteso la pouch metallizzata presenta una variazione pari circa a zero; mantiene una quantità di antocianine paragonabili a quelle del controllo (vetro), ha un'attività antiossidante percentuale che si conserva nel tempo.

In conclusione, è possibile affermare che la pouch in materiale riciclabile offre sicuramente un'ottima alternativa di stabilità nei confronti del classico vetro, maggiormente adoperato per questa tipologia di bevande, rappresentando invece una scelta più sostenibile, pratica ed innovativa. Inoltre, proprio in un'ottica di consumo e produzione e gestione, tale packaging sarebbe in linea con gli obiettivi stabiliti dall'ONU con l'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile, con particolare riguardo all'obiettivo numero 12, riguardante la riduzione sostanziale di rifiuti attraverso le attività di prevenzione, riduzione, riciclaggio e riutilizzo.

Una parte dei risultati ottenuti sono stati presentati con relazione orale dal titolo "Packaging Effects on Highly Nutritional Value Beverage Obtained by a Mix of Typical Sicilian Fruits" al 10th Shelf life International Meeting – Bogotá – Colombia (28/11 – 1/12/2022) organizzato dal Gruppo Scientifico Italiano di Confezionamento Alimentare GSICA e da Universidad De La Salle ed Universidad Nacional de Colombia. Il lavoro esteso è stato sottomesso per la pubblicazione nel SLIM 2022 Special Issue of Food Packaging and Shelf Life (Elsevier, 10.8 CiteScore / 8.749 Impact Factor).

GRAFICI

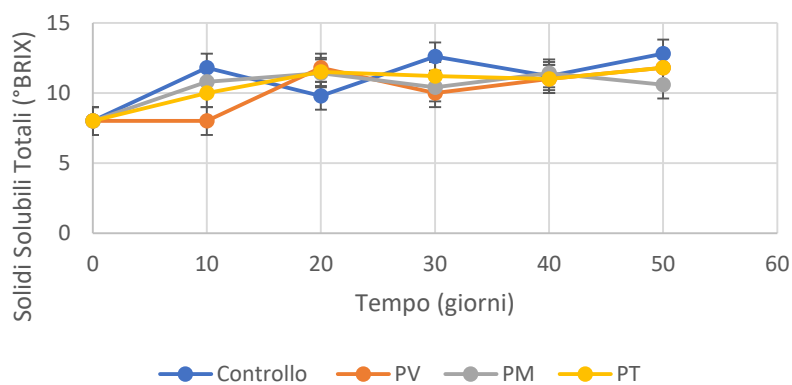
PERDITA DI PESO



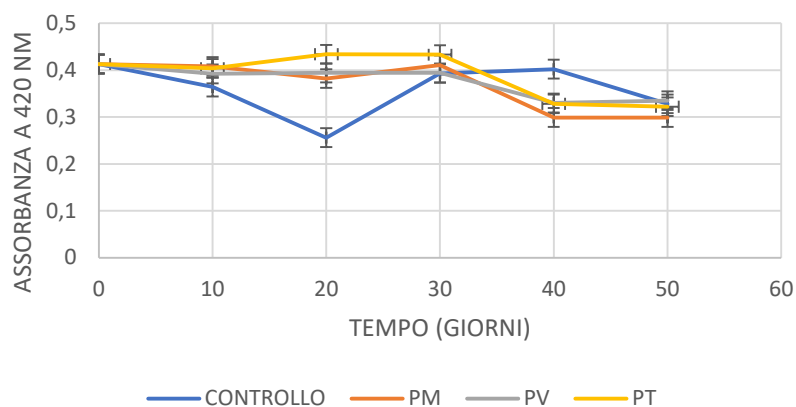
pH

Tipologia campione	0 giorni	10 giorni	20 giorni	30 giorni	40 giorni	50 giorni
Controllo	2,98 ± 0,004	2,98 ± 0,004	2,98 ± 0,004	2,98 ± 0,004	2,98 ± 0,004	2,97 ± 0,004
PV	2,98 ± 0,026	2,99 ± 0,026	3,00 ± 0,026	2,98 ± 0,026	3,01 ± 0,026	3,05 ± 0,026
PM	2,98 ± 0,019	3,03 ± 0,019	3,00 ± 0,019	3,00 ± 0,019	2,99 ± 0,019	2,98 ± 0,019
PT	2,98 ± 0,006	2,99 ± 0,006	2,98 ± 0,006	2,98 ± 0,006	2,98 ± 0,006	2,97 ± 0,006

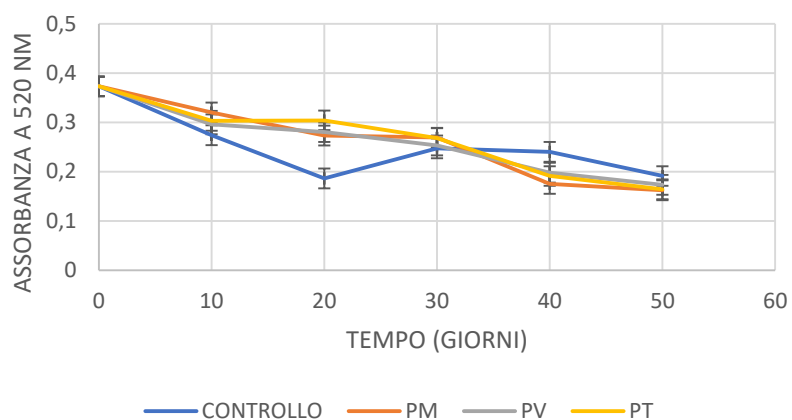
SOLIDI SOLUBILI TOTALI (°BRIX)



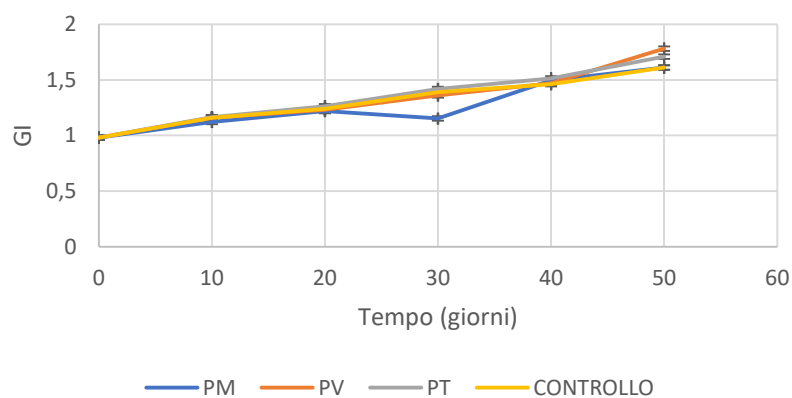
COLORE GIALLO-BRUNO



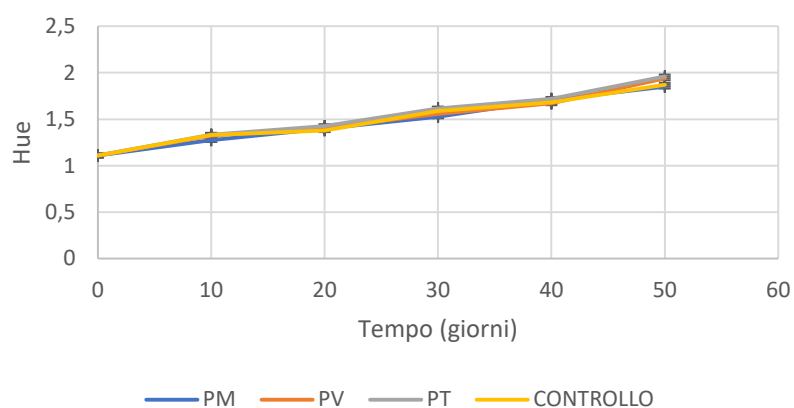
COLORE ROSSO



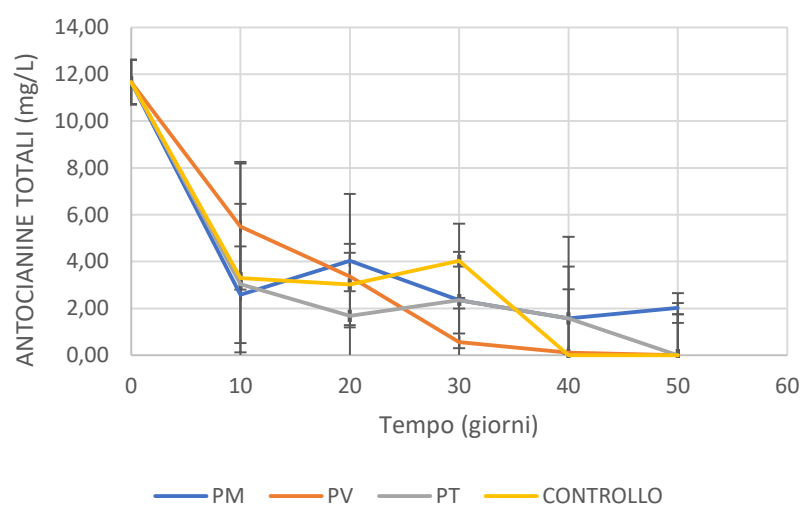
GRADO DI IMBRUNIMENTO A 45°C



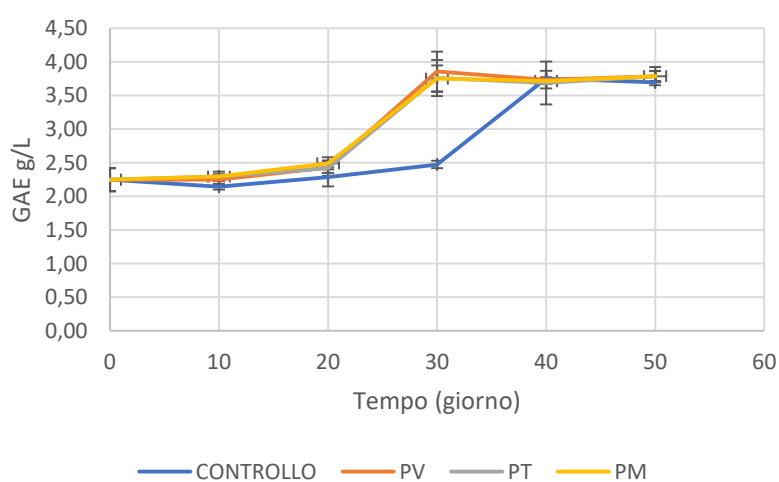
HUE a 45°C

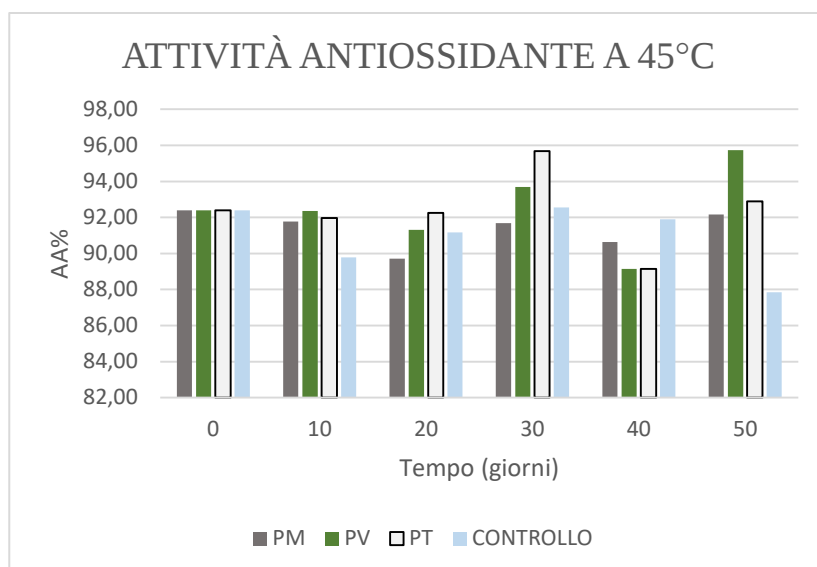


ANTOCIANINE TOTALI A 45°C



POLIFENOLI TOTALI A 45°C





3.10 Caratterizzazione del melasso di arancia e verifica dei sistemi di chiarificazione

L'azienda Made Fruit si è occupata della caratterizzazione e dell'individuazione dei pretrattamenti necessari per la trasformazione del melasso di agrumi in zucchero di arancia, ai fini dell'impiego in ambito alimentare. I primi risultati dell'attività sono riportati nell'allegato 15.

Nella prima fase della realizzazione progettuale, l'azienda ha effettuato uno screening delle differenti campionature in modo da comprendere quali siano i fenomeni degradativi che coinvolgono questo prodotto e come porvi rimedio nell'ottica del recupero degli zuccheri in esso presenti. La Made Fruit ha studiato, con la consulenza di Citrech, i comportamenti nel tempo delle varie campionature di melasso di agrumi, tramite l'analisi di una serie di parametri descritti nel seguito.

Il melasso grezzo non pastorizzato al pH alcalino di produzione dopo alcuni giorni pur se addizionato di conservante, presenta un cambiamento di aspetto evidente con un incremento della sua opalescenza e limacciosità; addirittura il prodotto chiarificato lo stesso giorno di produzione, qualora venga lasciato a sé in deposito, dopo alcuni giorni ritorna ad essere torbido verificandosi una copiosa precipitazione di una sostanza bianco-giallastra che rende difficile la sua filtrazione e che agisce negativamente sulla qualità generale. Nell'ambito della ricerca progettuale abbiamo effettuato uno screening di differenti campionature e abbiamo finalmente compreso quali siano i fenomeni degradativi che coinvolgono questo prodotto e come sia eventualmente possibile porvi rimedio nell'ottica del recupero degli zuccheri in esso presenti.

Sono stati studiati i comportamenti nel tempo delle molteplici campionature ricevute tramite la Citrech Snc, focalizzandosi sulla conservazione nel tempo (almeno quello connesso ad una normale attività industriale) sulle variazioni del contenuto

zuccherino naturale che si pone a livelli medio alti, raggiungendo quasi stabilmente una concentrazione compresa fra i 60 e gli 85 g/l. I parametri che sono stati presi in considerazione sono i seguenti:

- Brixrifrattometrico
- Residuo Secco %
- Temperatura
- pH
- Zuccheri
- Solidi sospesi
- Acidi organici

e hanno dato, alla fine, un quadro completo della situazione ed una chiara direzione di come il melasso dovrebbe essere richiesto alle aziende agrumarie per garantire la massima concentrazione di zuccheri nel tempo e, nel contempo, tempi rapidi di lavorazione presso la nostra azienda.

Dopo 4 giorni di osservazione sul prodotto non conservato e non pastorizzato si nota una evidente e marcata diminuzione del pH, che da 10,33 scende improvvisamente a 5,72, per poi continuare a discendere più gradualmente fino a pH 4,80. Contemporaneamente il prodotto si ispessisce a causa della formazione di una copiosa precipitazione di una sostanza bianco-giallastra che, opportunamente isolata, è stata identificata come una precipitazione di Flavonoidi (principalmente esperidina), notoriamente insolubili in acidi, che, originariamente, erano solubilizzate proprio a causa del pH alcalino; è da mettere in evidenza il grande incremento dei solidi sospesi che, in seguito alla precipitazione dei flavonoidi, raggiungono un valore sette volte la partenza. Dopo il salto di pH, il Brix ed il relativo RS% (residuo secco) subiscono una flessione, intorno al 10%, mentre il totale degli zuccheri diminuisce di circa il 25%; tuttavia il prodotto non dà luogo ad una chiara ed evidente fermentazione di tipo alcolico, sia dal punto di vista organolettico (non c'è evidenza di produzione né di alcol e né di CO₂) e sia dal punto di vista analitico, visto che solo una minore parte di zuccheri si consuma ed il residuo secco del prodotto si mantiene. Trattandosi di un fenomeno degradativo di origine probabilmente microbiologica si è prima di tutto pensato se l'utilizzo dell'SO₂, il conservante più usato in ambito sia agrumario che enologico, potesse in qualche modo contrastare il problema; tuttavia questo conservante non esercita la sua funzione al pH alcalino di origine del melasso, e questo perché la SO₂ che si sviluppa dal metabisolfito di potassio viene immediatamente trasformata in solfito nel mezzo alcalino e risulta inefficace come conservante. Abbiamo quindi aggiunto il conservativo appena possibile, ovvero una volta che il pH del prodotto si è trovato già in ambiente acido. Anche a pH acidi l'SO₂ non inibisce il fenomeno fermentativo ed il pH ha comunque continuato a scendere; dopo una ventina di giorni di osservazione a temperatura ambiente all'iniziale processo degradativo susseguente alla caduta di pH si è probabilmente aggiunta una classica fermentazione di tipo alcolico, espressa dal dimezzamento del valore del RS e degli stessi zuccheri totali.

Mediante l'utilizzo di kit enzimatici per la ricerca degli acidi organici, abbiamo

voluto determinare quale fra quelli più noti incrementasse di molto il suo valore, in modo da caratterizzare il tipo di fermentazione; per questo motivo si è ripetuta l'osservazione del prodotto grezzo non pastorizzato fino al salto di pH, anche in questo caso notando solo una parziale riduzione degli zuccheri e del residuo secco a fronte di una modifica del pH dal valore iniziale di 10,30 a 5,03.

Non vi sono sostanziali variazioni delle concentrazioni di acido L-malico, di acido D-lattico o di acido piruvico, mentre risulta un evidente incremento dell'acido L-lattico fino ad 8,7 gr/lit! Questa è una concentrazione di almeno 40-50 volte superiore a quella naturalmente presente nel Melasso agrumario e di per se giustifica l'affermazione che il melasso è soggetto a subire una fermentazione lattica; in questo tipo di fermentazione il glucosio, sia la quantità direttamente presente che quella derivante dal saccarosio, si trasforma prima in acido piruvico e successivamente in acido lattico, e questo causa indubbiamente la caduta verticale del pH.

Abbiamo, quindi, provato ad acidificare il melasso grezzo con HCL fino al pH di 4,21, prima che avvenisse spontaneamente il salto di pH; questo procedimento ha avuto come risultato una stabilizzazione nel tempo del prodotto, con mantenimento per i quasi 20 giorni del controllo sia del valore del RS% che del contenuto degli zuccheri nella loro totalità.

L'acidificazione preventiva del prodotto riporta sotto condizioni di controllo la degradazione microbiologica rendendo possibile tutto il processo, infatti si salvaguerebbe il contenuto zuccherino da recuperare; qualora si pensasse ad una fornitura di prodotto grezzo non pastorizzato tuttavia l'acidificazione andrebbe eseguita direttamente al momento della produzione del Melasso nell'azienda agrumaria in quanto la caduta di pH e la conseguente parziale trasformazione degli zuccheri avverrebbe durante lo stoccaggio e il trasporto del prodotto. La stabilizzazione del prodotto per acidificazione funziona anche con altri acidi inorganici (vedi acido solforico) ed a maggiore ragione anche in accoppiamento con l'SO₂, la quale a quelle condizioni di pH effettua sicuramente un'azione sinergica. Un altro set di prove è stato condotto usando il melasso pastorizzato all'origine campionato da Citrech Snc. Anche in questo caso si verifica il salto di pH ma esso è ritardato nel tempo, e continua dopo la filtrazione e lo stoccaggio in frigorifero fino a valori inferiori a pH 5,0; alla diminuzione del pH si verifica anche la solita parziale riduzione percentuale del contenuto zuccherino (circa il 20%) mentre il residuo secco si mantiene inalterato. E' quindi evidente che una certa stabilizzazione dei lieviti e microorganismi responsabili della fermentazione lattica è avvenuta con l'esposizione alla temperatura, la quale tuttavia non è stata sufficiente alla totale inattivazione degli stessi. E' stata anche effettuata una pastorizzazione all'interno del laboratorio Made Fruit a temperature molto più elevate, sottoponendo il prodotto grezzo ad una bollitura ma, purtroppo, non ottenendo un buon risultato.

Abbiamo anche aggiunto l'SO₂ sul prodotto pastorizzato in Made Fruit usando condizioni più severe e abbiamo notato che a distanza di 10 giorni a temperatura ambiente il decremento del contenuto zuccherino è più contenuto dopo che si è verificata la fermentazione lattica, come se, comunque, una pastorizzazione più drastica possa almeno agire positivamente sui microorganismi che causano la

fermentazione alcolica.

L'ultima parte della nostra ricerca è stata effettuata sul prodotto concentrato così come campionato da Citrech Snc; ebbene, partendo da un pH di 9,73 possiamo affermare che questo dato tende a scendere in maniera molto più lenta anche se costante, raggiungendo un valore di pH di 8,81 dopo quasi un mese di osservazione a temperatura ambiente. Il contenuto zuccherino viene leggermente consumato, con riduzioni finali inferiori al 10-15%; un quadro decisamente migliore, probabilmente dovuto al fatto che l'aumento della pressione osmotica interna e la riduzione dell'attività dell'acqua tendono a sfavorire degradazioni microbiologiche di qualsiasi tipo, rendendole presenti ma con pochi effetti sul quadro analitico globale.

L'aggiunta di SO₂ sul concentrato al pH originario, questa volta sembra dare i suoi effetti, con una maggiore stabilizzazione del contenuto zuccherino che quasi non cambia a temperatura ambiente nell'arco temporale di quasi 10 giorni.

Al termine quindi della parte sperimentale appare chiaro sia il quadro analitico del prodotto che il suo comportamento nel tempo; gli unici trattamenti utili al futuro processo sono legati ad una preventiva acidificazione con HCl concentrato del prodotto all'atto della sua produzione con la funzione di stabilizzare sia la prima fermentazione acido lattica che la successiva di tipo alcolico. In seguito l'azienda agrumaria potrebbe concentrare il melasso di 3-4 volte in modo da risparmiare sui costi di trasporto e consegnare finalmente il prodotto alla Made Fruit. Ovviamente sul prodotto acidificato avverrebbe fatalmente la precipitazione dell'esperidina; bisogna, infatti, mettere in evidenza i dati dei solidi sospesi ottenuti durante la ricerca, che mostrano un incremento dei solidi sospesi da circa il 10% (1,0 gr/10 gr prodotto) iniziale fino al 35% o più in seguito all'acidificazione ed alla precipitazione dei flavonoidi. Richiedere quindi all'azienda di produzione anche la filtrazione sotto vuoto su filtro rotativo prima della concentrazione sarebbe la chiusura perfetta del pretrattamento, anche se tutti questi passaggi genereranno aggravii di costo.

Nell'allegato 15 sono riportati nel dettaglio i risultati dello studio svolto.

3.11 Ottimizzazione del sistema di deionizzazione per l'estrazione degli zuccheri dal melasso di arancia

La realizzazione di un prodotto semi-industriale di zucchero liquido estratto dal melasso di agrumi è cominciata con uno studio della matrice, con l'obiettivo di ottenere una soluzione zuccherina di colore chiaro e priva di sapori estranei. Il melasso di arancia è un prodotto complesso, in quanto è molto ricco di flavonoidi, che nelle condizioni di pH alcalino, necessario alla sua produzione, si degradano con la formazione di sostanze che gli impartiscono un cattivo sapore ed un colore scuro. Affinchè il melasso di arancia possa essere, efficacemente, trasformato in zucchero di arancia è necessario che il sistema di rettifica, oltre a deionizzare, sia capace di "purificare" il melasso da prodotti di degradazione. I risultati preliminari dell'attività sono riportati nell'allegato 16.

In questa fase è stato provato un numero considerevole di resine a scambio ionico per

la demineralizzazione completa del melasso di arancia chiarificato con le modalità di cui si è riferito in precedenza.

Da un punto di vista generale, essendo il melasso un prodotto citrico e, quindi, almeno in partenza naturalmente acido, ci aspettiamo un maggior contenuto di anioni rispetto ai cationi e, quindi, di dover usare un volume maggiore di resine anioniche rispetto alle cationiche. Inoltre, ci sono due possibili sequenze:

Resina Cationica → Resina Anionica 1 → Resina Anionica 2

Resina Anionica 1 → Resina Cationica → Resina Anionica 2

Che dovrebbero restituire zuccheri con contenuti di saccarosio differenti; molto basso nel primo caso e più alto nel secondo a causa del differente impatto sull'inversione del saccarosio dello scambio di ioni H^+ su una soluzione già debolmente acida o su una soluzione già decisamente alcalina.

In una prima fase abbiamo testato il comportamento di alcune resine cationiche forti (resine solfoniche in forma H^+) nei confronti del melasso chiarificato.

Premesso che nessuna delle resine testate ha avuto alcun potere decolorante nei confronti del melasso, quelle che hanno dato i risultati migliori in termini di volume alimentato sono state la Purolite C160 e la ResindionRelite RPS che decationizzano efficacemente 6-7 BV di alimento.

I cicli di decationizzazione sono stati ripetuti varie volte per ottenere una massa di melasso decationizzato da utilizzare nella valutazione delle resine anioniche da inserire nel sistema.

Sono stati valutati sia scambiatori deboli che forti ed abbiamo verificato non solo il volume di esaurimento delle varie resine ma anche e soprattutto il colore del melasso in uscita in quanto dal punto di vista strettamente organolettico il melasso è, decisamente, un prodotto scuro e amaro a causa del suo contenuto in sostanze polifenoliche degradate. Le resine anioniche che saranno, infine, utilizzate devono garantire oltre alla eliminazione degli anioni anche quella di queste sostanze.

Abbiamo, purtroppo, dovuto constatare che la stragrande maggioranza delle resine provate ha mostrato, sì, la capacità di scambiare anioni ma l'incapacità di decolorare il prodotto in alimento. Solo la Relite RAM1/M e la Relite RAP1 di Resindion e le resine A860S, A502PS, A103SPlus di Purolite hanno mostrato delle capacità decolorante ma, tutte, a fronte di circa 2 BV di prodotto alimentato. Si tratta, ovviamente, di volumi largamente insufficienti a fronte della capacità delle resine cationiche ma le resine summenzionate sono le uniche, tra quelle provate, che riescono a decolorare in modo soddisfacente il prodotto. Tra esse, la migliore è

senz'altro la Relite RAM1/M di Resindion. Questa resina permette di decolorare efficacemente 2 BV di alimento decationizzato come dimostrato dal valore dell'assorbanza a 420 nm letta a 5°Bx che passa da 0,563 a 0,116, una diminuzione di circa l'80%. In pratica ciò significa passare da un colore bruno rossastro ad un giallo non particolarmente intenso.



Nella fotografia adiacente, da sinistra, abbiamo l'alimento, la massa dei primi 1,5 BV recuperati, la massa degli ulteriori 0,5 BV recuperati e la massa di ulteriori 0,5 BV di recupero (desucraggio) con acqua.

Come si può vedere, il recupero massimo possibile è proprio di 2 BV.

3.12 Prove di laboratorio sul residuo dei solidi dei depolpati

L'attività di valorizzazione dello scarto solido dei depolpati, provenienti dall'industria di trasformazione agrumaria, è avvenuta tramite il recupero delle sostanze antiossidanti per utilizzarle nella produzione di mangimi avicoli, per creare un nuovo mangime ad alto valore aggiunto. L'impresa Citrofood, che ha creato la matrice agrumaria, ha conferito l'incarico di consulenza all'azienda In4Tech BioprocessSrl, per effettuare delle prove di laboratorio per l'estrazione della componente fenolica.

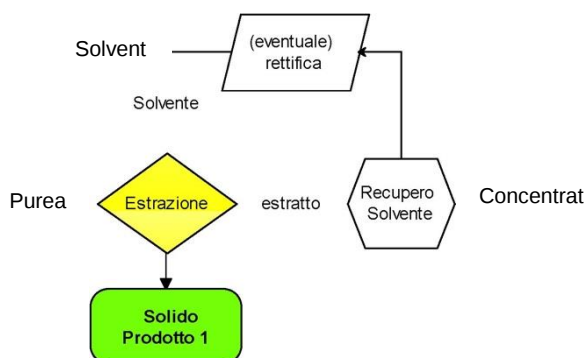
L'azienda In4Tech Bioprocess ha effettuato varie prove al fine di poter determinare quale sia il giusto solvente di estrazione, il giusto rapporto di miscelazione solido/liquido ed il tempo di contatto necessario tra il solvente e la miscela affinché si abbia un recupero ottimale della componente fenolica.

Lo svolgimento delle prove ha previsto l'analisi di una matrice di partenza, formata da bucce di agrume (albedo e flavedo) omogeneizzate in acqua calda con enzimi e separate con un decanter industriale, creando così un residuo solido, il quale è stato caratterizzato quantificando il contenuto di umidità, di ceneri, di polifenoli ed il contenuto di fibra e lignina.

In questa fase sono state condotte le attività di estrazione dei polifenoli d'agrumi su uno scarto dei depolpatori industriali (decanter) fornito da Citrofood. Si tratta di una matrice a base di bucce di agrume (albedo e flavedo); omogeneizzate con un mulino a martelli in acqua calda con enzimi e separate con un decanter industriale. Il prodotto ha circa l'84% di umidità e contiene 1,1 % di polifenoli, 9,2 % di fibre e 4,7% di lignina.

Lo scarto è stato trattato con alcool metilico scelto metanolo per l'efficacia di estrazione e la facilità di recupero in un eventuale processo industriale.

Di sotto lo schema del procedimento:



Il rapporto solido-liquido utilizzato è stato 1:1 con un tempo di contatto di 15 minuti. La soluzione viene quindi filtrata, sotto vuoto, attraverso un filtro Gooch fino ad eliminare la maggior parte del solvente e separare il solido.

Il processo è stato ripetuto tre volte fino ad ottenere un solido "bagnato" di metanolo che viene essiccato sottovuoto ad una temperatura di 50°C, fino a ridurlo ad una polvere fine.

Si sono ottenuti 6,2 g di polvere secca.

La ripetizione delle prove ha confermato la resa ottenuta.

Le prove confermano che il residuo insolubile in soluzione idroalcolica è ca. il 6% in massa sul totale. Le prove inoltre confermano che le fibre possono essere rimosse lasciando in soluzione i polifenoli d'interesse e le frazioni di carboidrati idrosolubili.

La caratterizzazione del prodotto ottenuto in polvere è riportata nella tabella seguente. Estruendo con metanolo, od altro solvente idoneo, la purea di decanter, è possibile ottenere un concentrato al 50% di sostanza secca, costituito interamente da composti idrosolubili a basso tenore di fibre (meno del 2,5% sul t.q.) ed al 10% di polifenoli rispetto al secco. La restante frazione è probabilmente costituita da carboidrati e proteine idrosolubili.

Parametro	U.M	Valore	LoQ
Descrizione	Polifenoli estratti B730/011		

Umidità <i>Rapporti ISTISAN 1996/34 pag 7 MetB</i>	% su TQ	7,1	0,1
Ceneri <i>Rapporti ISTISAN 1996/34 pag 77</i>	% su TQ	3,4	0,01
Polifenoli <i>Vd. metodo allegato</i>	% su TQ	10,0	0,1
NDF - Fibra al detergente neutro <i>CNR IPRA N°12.2 Q8/87</i>	% su TQ	6,8	0,01
ADF - Fibra al detergente <i>CNR IPRA N°13.2 Q8/87</i>	% su TQ	3,9	00,1
ADL - Lignina al detergente <i>CNR IPRA N°14.2 Q8/8</i>	% su TQ	0,9	0,01

Nell'allegato 17 sono riportati i risultati dell'attività svolta.

3.13 Progettazione e realizzazione del sistema di estrazione e recupero dei polifenoli estratti dal residuo solido dei depolpatori

Nell'ambito del progetto Citrofood ha svolto, con la consulenza di Citrech, le attività per la progettazione e la realizzazione del sistema di estrazione e recupero dei polifenoli dal residuo solido dei depolpati. L'ingegnerizzazione dell'impianto, i cui dettagli sono riportati nell'allegato 18, è stata curata dalla In4Tech BioprocessSrl. Sulla base dei risultati ottenuti dalle prove di laboratorio svolte, l'azienda ha potuto creare schemi di lavorazione, andando così a definire le caratteristiche dell'impianto pilota che serve per l'estrazione dei polifenoli, necessari per la produzione di mangimi avicoli.

La matrice vegetale è stata fornita da Citrofoodeha dato ottimi risultati all'estrazione, ma ha presentato caratteristiche reologiche che hanno reso necessarie scelte impiantistiche dedicate. La matrice, a base di buccia di agrume, è stata omogenizzata con un mulinello a martelli, in acqua calda con enzimi e separata con un decanter industriale, formando così un residuo "solido", che tuttavia si presenta come una sorta di mousse, estremamente cremosa e difficile da pompare.

Dallo studio della composizione della matrice e dalle prove di laboratorio, è stato dimostrato che le classi di polisaccaridi e polifenoli precipitano in soluzioni idroalcoliche al 50%, gli oligosaccaridi precipitano se la matrice è concentrata a 30° Brix o più, ed la classe dei flavoni e flavonoidi per separarli occorre portare a secco tutta la matrice. Sulla base dello studio effettuato l'azienda In4Tech BioprocessSrl ha quindi creato un flow-sheet di produzione definendo le caratteristiche dell'impianto pilota.

Le fasi di lavorazione hanno previsto che la purea subisse una prima fase di anidrifazione dove è stata destrutturata, grazie all'uso del metanolo, e

successivamente filtrata per allontanare le fibre che si sono liberate dal processo. Il processo di anidrificazione si è svolto all'interno del dissolutore Triblander, che è un serbatoio di grande volume dove viene posto il prodotto da disciogliere, aspirato da una pompa centrifuga montata verticalmente. Il fluido è entrato a grande velocità nel corpo di miscelazione creando un vuoto nel centro che ha provocato l'aspirazione dei solidi (principio di Venturi). La caduta dei solidi è stata regolata attraverso una valvola situata nella parte inferiore della tramoggia, mentre un tubo a doppia parete interna mantiene separati l'entrata dei solidi e del liquido, evitando così la formazione di grumi prima di entrare nel corpo pompa.

Il fluido passa così alla successiva fase di concentrazione, che oltre a concentrare a 45 °Brix, prevede anche il recupero del solvente utilizzato durante la fase di anidrificazione, recuperando l'etanolo. Lo studio della progettazione dell'impianto pilota è stato utile al fine di evidenziare le criticità di realizzazione. Le criticità emerse riguardano la separazione delle fibre e la qualità del concentrato, quest'ultima sarà oggetto delle successive prove del progetto. Per quanto riguarda il problema della separazione delle fibre è stato risolto noleggiando, dalla ditta Naiad Biotech Srl di Lodi, un reattore chimico pilota che è stato riadattato allo scopo, con la realizzazione di un cestello in acciaio inox con rete da 200 mesh. Il reattore è stato collaudato con successo, e si è pertanto avviata la successiva fase che prevede la produzione di un quantitativo sufficiente di concentrato.

L'attività svolta (allegato 19) dall'azienda In4Tech Bioprocess per la produzione del mangime modello arricchito di polifenoli estratti dal residuo solido dei depolpatori ha avuto inizio con la scelta dell'allevamento idoneo per l'esecuzione delle prove sperimentali del mangime. L'azienda ha scelto di collaborare con la "Fattoria Sociale Sirio Lupo Celeste" di Fratta Polesine (RO), che è gestita da imprenditori laureati in Agraria e quindi interessati e competenti per l'esecuzione dei test. La fattoria si occupa di addestramento cinofilo, didattica per l'infanzia e prima infanzia di servizi sociali per disabili, ed a tale scopo dispone di diversi animali che vengono utilizzati per interagire con gli utenti. Per l'esecuzione dei test è stato scelto un gruppo di otto coniglietti cincillà nati ad ottobre 2020 e che alla data di avvio del test avevano circa 50 giorni. La prova sperimentale è stata basata sulla verifica del tasso di crescita di un gruppo di 4 conigli contro un gruppo di controllo equivalente. Per l'esecuzione dei test si è utilizzato un protocollo fornito dalla Facoltà di Veterinaria dell'Università di Bologna, ed ai due gruppi di conigli è stato somministrato allo stesso modo una miscela di erba medica secca, cruschetto e farina di soia. L'unica differenza nell'alimentazione dei due gruppi è stato l'utilizzo del prodotto in esame, che è stato somministrato nell'acqua di uno solo dei due gruppi, ed i conigli potevano bere a piacere. Il prodotto in oggetto è stato ottenuto dalla purea di decanter fornita da Citrofood che è stata estratta con etanolo e successivamente concentrata. Del prodotto in esame è stato valutato anche il potere antiossidante, che è risultato essere sei volte più attivo dei migliori prodotti commerciali. L'azienda ha quindi deciso di utilizzarne solo 2 gocce per litro d'acqua. La sperimentazione è durata sette settimane, durante le quali i conigli sono stati pesati ogni settimana. Il peso medio dei due gruppi presi in

esame, all'inizio della prova, era equivalente ed i due gruppi erano composti entrambi da 3 maschi ed 1 femmina. Alla fine della prova si è riscontrato un peso di crescita ponderale del 6% del gruppo in esame rispetto al gruppo controllo, e questo è risultato un dato significativo. L'aumento ponderale medio giornaliero è stato di 34 gr per i conigli allevati con il prodotto in esame contro i 30,6 gr del gruppo di controllo. Nel corso della prova si è evidenziato il problema che l'estratto idroalcolico necessiterebbe di un'area idonea alle produzioni in atmosfera potenzialmente esplosive (Aree ATEX). Si è quindi ipotizzato di spostare la purea di decanter in un sito idoneo ed effettuare delle operazioni di conservazione, aggiungendo 2 g/Kg di metabisolfito come conservante. Questa ipotesi è stata quindi verificata tramite test di conservabilità su tre matrici di agrumi (due di arance e una di limone), conservate in vasi di vetro non sterili in doppio campione, uno trattato con metabisolfito ed uno utilizzato come riferimento. Il prodotto oggetto della sperimentazione risulta quindi essere il migliore in confronto ai più pregiati prodotti commerciali, in quanto migliora il benessere animale grazie al potere antiossidante dei polifenoli di agrume contenute nell'estratto.

3.14 Caratterizzazione degli oli essenziali per la verifica del carico inquinanti

Durante i primi mesi del 2020, in particolare nel periodo coincidente con il pieno sviluppo della campagna agrumaria del limone, l'Università di Catania con la consulenza di Citrech ha avviato l'attività prevista in progetto finalizzata alla determinazione del carico inquinante presente negli oli essenziali estratti dagli agrumi. Nel corso dell'attività sono state prelevate, presso lo stabilimento della Citrofood di Capo d'Orlando, sufficienti campionature di olio essenziale. Tra Gennaio ed Aprile ed a cadenza di 3 campionature settimanali, si è potuto costituire una vera e propria campionatura, statisticamente significativa, su questo importante derivato. Di tutte queste campionature è stata effettuata una analisi chimico analitica completa e della maggior parte di queste, accorpendo i vari campioni settimanali, è stata richiesta presso un laboratorio esterno accreditato l'analisi multiresiduale completa per i residui di pesticidi eventualmente presenti (allegato 20). Queste hanno dato un quadro chiaro del tipo di inquinamento presente. L'obiettivo è stato quello di costituire, una volta determinati i principali pesticidi presenti, un "Lotto modello" costituito dalla miscelazione degli oli più inquinati sul quale lavorare in seguito sui sistemi possibili per il suo disinquinamento.

Nella tabella seguente sono riportate alcune caratteristiche degli inquinanti riscontrati nei campioni analizzati.

Camp	Data	Clorpirifos	Exitiazox	Fludioxonil	Pyriproxyfen	Acrinatrina	OPP	Phosmet	Imazalil	Pyrimethanil
------	------	-------------	-----------	-------------	--------------	-------------	-----	---------	----------	--------------

Camp Est		0,060	0,025	0,000	0,073	0,000	6,300	0,217	0,161	3,280
E10970	13-15-17/01	0,040	0,008	0,395	0,080	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E11012	06-09-14/04	0,120	0,000	0,000	0,012	0,045	0,000	0,000	0,000	0,000
E11014	24-27-29/04	0,888	0,011	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Media		0,277	0,011	0,099	0,048	0,011	1,575	0,054	0,040	0,820

Analizzando le formule di struttura , molte di queste molecole possiedono delle cariche elettriche delocalizzate o localizzate su singoli atomi costituenti o, alternativamente , delle zone di maggiore elettronegatività ; alcune tuttavia sono decisamente apolari . L'idea base è quindi quella di verificare se la parte carica delle singole molecole dei principi attivi disciolte nell'olio essenziale possa essere “ scambiata” e quindi trattenuta dalla resina durante il trattamento .Un esempio di pesticida acido che potrebbe essere rimosso per scambio ionico è costituito ad esempio dal Pyrimetanil , mentre un pesticida basico possibile di rimozione per scambio ionico potrebbe essere l'Imazalil .

Per quanto riguarda l'analisi chimica sono stati presi in considerazione i seguenti parametri :

ALDEIDI PER VIA CHIMICA
INDICE RIFRAZIONE (20°C)
ROTAZIONE OTTICA (20°C)
PESO SPECIFICO (20°C)
CD

Aldeidi per via chimica (%Citral)

Si tratta di una analisi titrimetrica che quantizza il totale delle aldeidi presenti , nel caso del limone coincidenti in maggior misura con le aldeidi nerale e geraniale , ma anche decanale ed altre minori ; le aldeidi costituiscono infatti il “ bouquet “ caratteristico dell'olio di limone ed in generale di tutti gli oli essenziali di derivazione citrus , essendo i principali costituenti odorosi del derivato unitamente ad alte minori classi di sostanze ossigenate (esteri-eteri-chetoni) . Con questa metodologia viene determinata la percentuale di aldeidi espresse come citral ; questo valore riveste grande importanza , tanto che il valore commerciale di un olio viene stabilito , in molti casi , proprio in base al tenore di Citral

Indice di rifrazione

E' il valore specifico ed adimensionale di rifrazione della luce nell'attraversare un sottile strato di olio essenziale ; diventa quindi un parametro di riconoscimento dell'olio stesso e del complesso dei suoi costituenti . Questo risulta sempre compreso fra 1,47 ed 1,48 .

Rotazione Ottica

Il potere rotatorio è la misura quantitativa dell'attività ottica di una sostanza, caratteristica quest'ultima che rappresenta la proprietà di ruotare il piano di rotazione della [luce polarizzata](#) posseduta dai [composti otticamente attivi](#). Dal punto di vista [ottico](#) rappresenta un caso particolare di [birifrangenza](#) della luce linearmente polarizzata dovuta al diverso [indice di rifrazione](#) delle componenti destrogiro e levogiro ed in particolare nell'olio di limone rappresenta la combinazione finale delle capacità di ruotare il piano della luce polarizzata esercitato dalle differenti sostanze otticamente attive, e viene determinata tramite lettura su polarimetro. Il valore ottimale della rotazione ottica per un olio di limone è compreso fra + 57 e + 65, ed i valori che si avvicinano al massimo si riferiscono ad oli di particolare alta qualità

Peso Specifico

Il peso specifico di un olio di limone è un parametro caratteristico ed è sempre compreso fra 0,849 e 0,859

Indice dei carbonili o CD

Alla lunghezza d'onda compresa tra 200 e 400 nm molti dei costituenti non volatili e facenti parte del generale residuo fisso negli oli essenziali presentano i massimi di assorbimento dello spettro UV. Il metodo consiste nel fare una scansione UV e dalla curva di assorbimento totale determinare graficamente il valore CD come distanza fra il massimo dell'assorbimento e la linea di base; questo numero esprime il totale delle sostanze cumariniche e psoraleniche presenti nell'olio essenziale.

OLIO ESSENZIALE DI LIMONE PRODUZIONE 13/15/17 GENNAIO 2020	
ALDEIDI PER VIA CHIMICA	2,95%
INDICE RIFRATTOMETRICO (20°C)	1,4746
ROTAZIONE OTTICA (20°C)	+65°12'
PESO SPECIFICO (20°C)	0,8498
CD	0,50

OLIO ESSENZIALE DI LIMONE PRODUZIONE 21/23 GENNAIO 2020	
ALDEIDI PER VIA CHIMICA	2,94%
INDICE RIFRATTOMETRICO (20°C)	1,4746
ROTAZIONE OTTICA (20°C)	+64°54'
PESO SPECIFICO (20°C)	0,8497
CD	0,48

In questa tabella generale vengono riportate le variazioni dell'analitica di base dell'olio in esame in quanto non è possibile valutare il beneficio posto in essere nella riduzione dei pesticidi senza contemporaneamente considerare il quadro analitico generale .

		2,5 B/V	4,0 B/V	2,5 B /V	4,0 B/V	2,5 B/V	2,5 B/V
TIPO	CAMPIONE	CITRAL	CITRAL	CD	CD	ROTAZIONE	IND. RIFR.
E. LIMONE	START	2,72	2,72	0,46	0,46	63°05'	1,4746
E. LIMONE	C 150 V1-2	2,56%	2,56%	0,34	0,34	63°15'	1,4744
E. LIMONE	C 150 V3-6	2,55%	2,56%	0,35	0,36	63°20'	1,4744
E. LIMONE	C 150 V7-12	2,58%	2,59%	0,36	0,37	63°20'	1,4744
E.LIMONE	C 150 V 13-16	2,62%	2,64%	0,39	0,4	63 20	1,4744
E. LIMONE	C 160 V1-2	2,61%	2,61%	0,36	0,36	62°45'	1,4744
E. LIMONE	C 160 V3-6	2,68%	2,70%	0,37	0,39	62°55'	1,4744
E. LIMONE	C 160 V7-12	2,70%	2,71%	0,38	0,4	63°05'	1,4744
E.LIMONE	C 160 V 13-16	2,72%	2,72%	0,40	0,42		
E. LIMONE	MN 200 V1-2	2,15%	2,18%	0,32	0,33	63°35'	1,4744
E. LIMONE	MN 200 V3-6	2,55%	2,58%	0,36	0,38	63°00'	1,4744

E. LIMONE	MN 200 V7-12	2,57%	2,63%	0,41	0,42	62°50	1,4744
E.LIMONE	MN 200 V 13-16	2,67%	2,70%	0,44	0,45		
E. LIMONE	C 140 E V1-2	2,56%	2,56%	0,40	0,40	63°10'	1,4744
E. LIMONE	C 140 E V3-6	2,58%	2,54%	0,41	0,38	63°15'	1,4744
E. LIMONE	C 140 E V7-12	2,63%	2,65%	0,41	0,41	63°20'	1,4744
E.LIMONE	C 140 E V 13-16	2,67%	2,71%	0,43	0,44		
E. LIMONE	A 510 V1-2	2,65%	2,67%	0,32	0,33	63°45'	1,4744
E. LIMONE	A 510 V3-6	2,67%	2,69%	0,33	0,35	63°30'	1,4744
E. LIMONE	A 510 V7-12	2,72%	2,72%	0,33	0,36	63°05'	1,4744
E.LIMONE	A 510 V 13-16	2,72%	2,74%	0,36	0,38		
E. LIMONE	A 513 V1-2	2,49%	2,51%	0,24	0,25	63°00'	1,4744
E. LIMONE	A 513 V3-6	2,54%	2,55%	0,27	0,3	63°05'	1,4744
E. LIMONE	A 513 V7-12	2,66%	2,66%	0,27	0,31	63°05'	1,4744
E.LIMONE	A 513 V 13-16	2,72%	2,70%	0,32	0,34		
E. LIMONE	A103P V1-2	2,47%	2,47%	0,35	0,35	63°30'	1,4746
E. LIMONE	A103P V3-6	2,51%	2,52%	0,38	0,39	63°35'	1,4746
E. LIMONE	A103P V7-12	2,59%	2,61%	0,40	0,41	63°25'	1,4746
E.LIMONE	A 103P V 13-16	2,63%	2,65%	0,42	0,42		
E. LIMONE	A847S V1-2	2,57%	2,57%	0,42	0,42	63°20'	1,4746
E. LIMONE	A847S V3-6	2,62%	2,62%	0,43	0,44	63°15'	1,4746
E.LIMONE	A 847S V 7-12	2,63%	2,65%	0,44	0,45	63°20'	1,4746
E.LIMONE	A 847SV13-16	2,64%	2,67%	0,44	0,46		

Nella tabella sopra riportata sono indicate le variazioni ottenute durante il trattamento, per singola resina utilizzata e per i due differenti flussi orari , soprattutto per quanto riguarda il CITRAL ed il CD , mentre gli altri dati vengono riportati solo al flusso di esercizio minore 2,5 B/V viste le minime variazioni durante tutte le prove effettuate .

3.15 Test preliminari dei trattamenti finalizzati alla eliminazione dei fitofarmaci dagli oli essenziali

L'obiettivo è stato quello di costituire , una volta determinati i principali pesticidi presenti , un “ Lotto modello “ costituito dalla mescolanza degli oli più inquinati sul quale lavorare in seguito sui sistemi possibili per il suo disinquinamento

Camp	Data	Clorpirifos	Exitiazox	Fludioxonil	Pyriproxyfen	Acrinatrina	OPP	Phosmet	Imazalil	Pyrimethanil
Camp Est		0,060	0,025	0,000	0,073	0,000	6,300	0,217	0,161	3,280
E10970	13-15-17/01	0,040	0,008	0,395	0,080	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E11012	06-09-14/04	0,120	0,000	0,000	0,012	0,045	0,000	0,000	0,000	0,000
E11014	24-27-29/04	0,888	0,011	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Media		0,277	0,011	0,099	0,048	0,011	1,575	0,054	0,040	0,820
-------	--	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Analizzando le formule di struttura , molte di queste molecole possiedono delle cariche elettriche delocalizzate o localizzate su singoli atomi costituenti o, alternativamente , delle zone di maggiore elettronegatività ; alcune tuttavia sono decisamente apolari .L'idea base è quindi quella di verificare se la parte carica delle singole molecole dei principi attivi disciolte nell'olio essenziale possa essere “ scambiata” e quindi trattenuta dalla resina durante il trattamento .Un esempio di pesticida acido che potrebbe essere rimosso per scambio ionico è costituito ad esempio dal Pyrimetanil , mentre un pesticida basico possibile di rimozione per scambio ionico potrebbe essere l'Imazalil .

Sono state da noi utilizzate un totale di 12 resine , scelte fra le più diffuse a livello commerciale in funzione delle loro caratteristiche intrinseche ; tutti i tipi di scambio sopra indicati sono stati provati e per ognuna di queste sono state eseguite 2 prove variando la velocità di flusso ma non il totale dei B/V di trattamento.

Ogni resina è stata posta in acqua per la fase di idratazione e di espansione dei granuli ; questa è una operazione essenziale soprattutto per le resine adsorbenti , le quali richiedono specificatamente questo pretrattamento . Successivamente le resine sono state caricate nella colonna cromatografica , provvista di setto poroso finale e rubinetto , ed anche in questo caso sciacquate con acqua demineralizzata per 3-4 volumi rispetto al volume di resina installata ; per tutte le prove sono state caricati all'interno delle colonne ml 120 di resina . Sono state utilizzate 2 colonne cromatografiche con sede smerigliata superiore , dove abbiamo innestato 2 contenitori in vetro da ml 500 cadauno , anch'essi provvisti di rubinetto ; in questo modo lasciando aperto il rubinetto superiore si è potuto regolare il flusso dal solo rubinetto sottostante della colonna . Due palloni , cui abbiamo connesso la parte finale delle colonne , avevano la funzione di raccogliere le frazioni ed il volume totale .



Per tutte le resine di tipo non adsorbente , ovvero contenente gruppi funzionali di

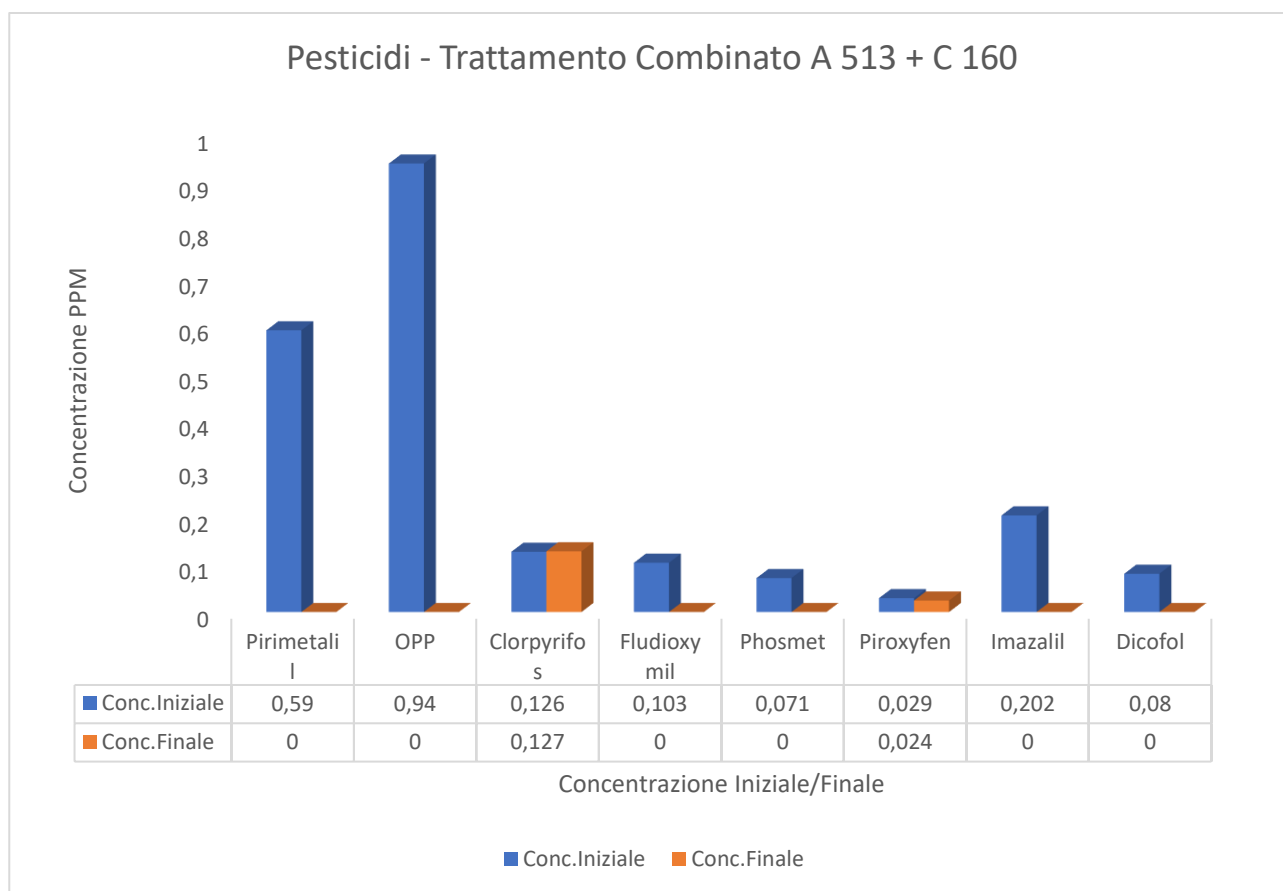
scambio , siano essi di tipo cationico o anionico , si è proceduto alla attivazione per sostituzione degli stessi con $--H^+ / -OH--$. La sostituzione dei gruppi funzionali viene effettuata facendo percolare 5 BV di HCL al 5% (nel caso delle resine cationiche deboli o forti) e/o 5 BV di $NaOH$ al 5% (nel caso di resine anioniche deboli o forti) ; si è mantenuta per questa operazione una velocità di flusso pari a 3 B/V H Infine le resine sono state risciacquate con 5 B/V di acqua demineralizzata , in modo da lasciarle pronte per il successivo trattamento . L'olio percola quindi su una resina precedentemente trattata con soluzioni acquose e quindi tende a formare una miscelanza di fasi le quali sono fra di loro immiscibili e questo significa che avremo nel corso delle prove sempre o quasi sempre una problematica relativa alla formazione di emulsioni più o meno di grado importante .Per tutte le prove e per tutte le resine utilizzate abbiamo prelevato un campione di massa relativo a 1-2 B/V , a 3-6 B/V a 7-12 B/V ed infine a 13-16 B/V ; queste campionature sono state sottoposte a centrifugazione in quanto tracce di acqua presenti nella resina , sebbene vengono sempre allontanati i primi 40 ml costituiti soprattutto da acqua , tendono a rendere leggermente torbida ed emulsionata l'essenza . Le prove sono state eseguite in doppio eseguendo un primo test alla velocità di flusso di 2,5 B/V H ed il secondo a 4,0 B/VH

Qui di seguito viene espressa la tabella generale di trattamento , con evidenza delle singole concentrazioni trovate all'analisi multiresiduale per ogni singolo pesticida costituente il lotto modello (identificato come START) e per ogni intervallo di campionatura (4 campioni per trattamento) , con il calcolo delle medie e della percentuale di riduzione sulla concentrazione START .

Resina	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
C 150 1-2	0	0,94	0,125	0,100	0,079	0,028	0	0	1,272
C 150 3-6	0	0,88	0,131	0,099	0,077	0,027	0	0	1,214
C 150 7-12	0	0,91	0,126	0,096	0,069	0,031	0	0	1,232
C 150 13-16	0	0,92	0,126	0,098	0,070	0,031	0	0	1,245
Media	0,000	0,909	0,127	0,098	0,073	0,030	0,000	0,000	1,236
Rid % su start	100,000	3,324	-0,893	5,097	-2,113	-2,155	100,000	100,000	42,282
C 160 1-2	0	0,9	0,132	0,103	0,08	0,027	0	0	1,242
C 160 3-6	0	0,78	0,127	0,093	0,07	0,031	0	0	1,101
C 160 7-12	0	0,92	0,139	0,100	0,082	0,03	0	0	1,271
C 160 13-16	0	0,92	0,141	0,095	0,078	0,029	0	0	1,263
Media	0,000	0,883	0,136	0,097	0,078	0,030	0,000	0,000	1,223
Var % su start	100,000	6,117	-7,639	5,461	-9,507	-2,155	100,000	100,000	42,883
MN 200 1-2	0,295	0,57	0,136	0,08	0,066	0,03	0	0	1,177
MN 200 3-6	0,44	0,68	0,133	0,103	0,077	0,027	0	0	1,46
MN 200 7-12	0,48	0,82	0,151	0,103	0,087	0,033	0	0	1,674
MN 200 13-16	0,51	0,82	0,126	0,104	0,075	0,03	0,045	0,022	1,732
Media	0,454	0,754	0,138	0,100	0,079	0,030	0,011	0,006	1,573
Rid % su start	22,987	19,814	-9,821	2,549	-11,092	-4,741	94,431	93,125	26,535
C 140 E 1-2	0,34	0,91	0,144	0,104	0,087	0,031	0	0	1,616
C 140 E 3-6	0,46	0,85	0,136	0,107	0,085	0,032	0	0	1,67
C 140 E 7-12	0,55	0,91	0,139	0,103	0,088	0,032	0	0	1,822
C 140 E 13-16	0,57	0,92	0,135	0,105	0,089	0,03	0,021	0,012	1,882
Media	0,506	0,898	0,138	0,105	0,087	0,031	0,005	0,003	1,773
Rid % su start	14,195	4,521	-9,425	-1,578	-23,063	-8,190	97,401	96,250	17,177
A 103 1-2	0,8	0,076	0,37	0,082	0,066	0,032	0,209	0,062	1,697
A 103 3-6	0,83	0,42	0,36	0,137	0,062	0,033	0,238	0,041	2,121
A 103 7-12	0,83	0,75	0,34	0,168	0,089	0,033	0,228	0,045	2,483
A 103 13-16	0,6	0,8	0,136	0,112	0,078	0,029	0,221	0,067	2,043
Media	0,769	0,596	0,298	0,136	0,077	0,032	0,226	0,052	2,184
Rid % su start	-30,297	36,622	-136,310	-31,553	-7,923	-9,914	-12,067	35,469	-2,020
A 847 1-2	0,78	0,63	0,27	0,202	0,08	0,032	0,076	0,057	2,127
A 847 3-6	0,91	1,55	0,293	0,212	0,105	0,032	0,094	0,057	3,253
A 847 7-12	0,83	1,42	0,283	0,223	0,104	0,03	0,096	0,047	3,033
A 847 13-16	0,66	1,05	0,187	0,167	0,085	0,031	0,156	0,052	2,388
Media	0,80	1,26	0,26	0,20	0,10	0,03	0,11	0,05	2,81
Rid % su start	-35,81	-34,18	-106,25	-97,69	-35,92	-6,90	46,53	35,00	-31,41
A 510 1-2	0,57	0	0,131	0	0	0,028	0,035	0	0,764
A 510 3-6	0,57	0	0,132	0	0	0,032	0,025	0	0,759
A 510 7-12	0,58	0	0,128	0	0	0,027	0,042	0	0,777
A 510 13-16	0,59	0	0,136	0	0	0,032	0,044	0	0,802
Media	0,58	0,00	0,13	0,00	0,00	0,030	0,037	0,00	0,78
Rid % su start	1,91	100,00	-4,27	100,00	100,00	-2,16	81,50	100,00	63,70
A 513 1-2	0,57	0	0,150	0	0	0,027	0	0	0,747
A 513 3-6	0,60	0	0,135	0	0	0,028	0	0	0,763
A 513 7-12	0,56	0	0,128	0	0	0,028	0	0	0,716
A 513 13-16	0,59	0	0,130	0	0	0,030	0	0	0,75
Media	0,579	0,000	0,133	0,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,740
Rid % su start	1,907	100,000	-5,556	100,000	100,000	2,155	100,000	100,000	65,431

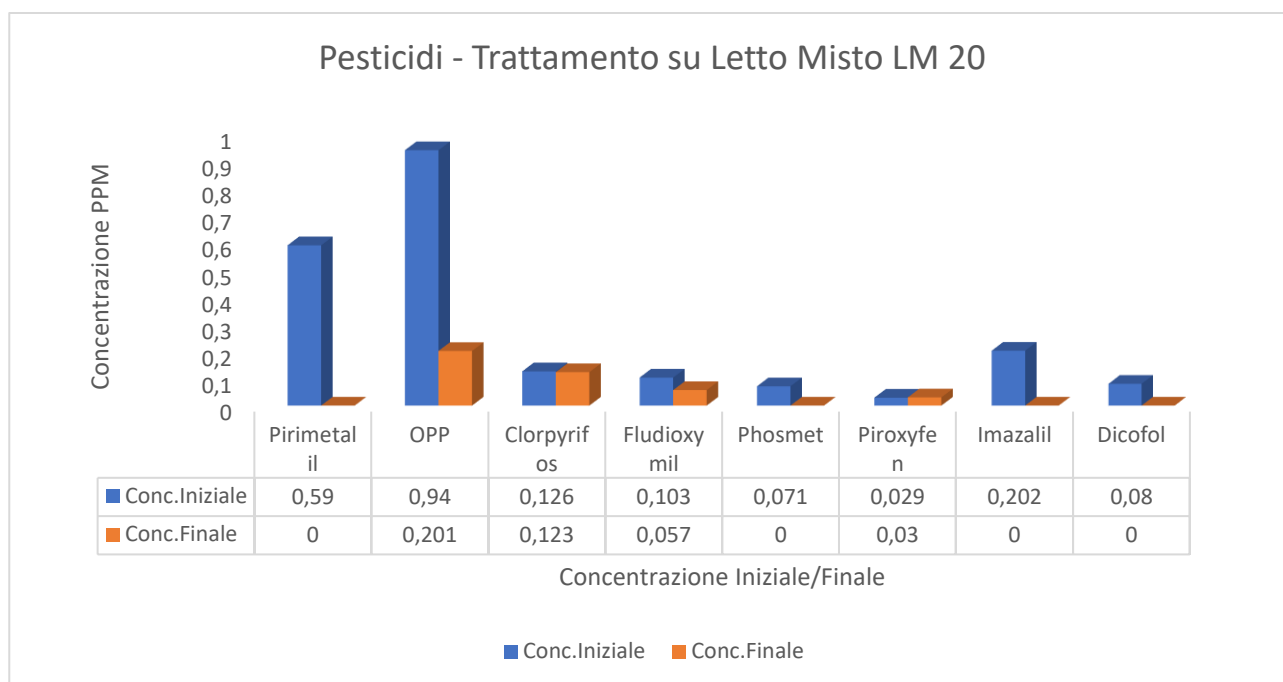
Alla fine di quanto esposto , possiamo notare che le resine funzionali di tipo cationico forte agiscono sulla totale ritenzione di tre principi attivi , mentre le resine funzionalizzate di tipo anionico forte ne eliminano totalmente altri cinque (di cui due comuni) ; risultati invece assolutamente negativi sulle resine di tipo ad interazione debole , sia di tipo cationico che maggiormente di tipo anionico . Ad essere totalmente esclusi dalla eventuale azione di ritenzione sono solo due pesticidi , ovvero il Clorpyrifos ed il Pyroxyfen , i quali hanno una formula di struttura completamente apolare e quindi senza alcuna possibilità di interagire con i gruppi funzionali carichi sia positivi che negativi . In particolare il Clorpyrifos è stato bandito dalla commercializzazione e dall'uso a partire dal 2020 e quindi in breve tempo non dovrebbe più porsi il problema della sua eliminazione , mentre resta ovviamente del Pyroxyfen e/o di altri principi attivi non polari , almeno con questo sistema a resina .

Tuttavia a questo punto della ricerca si apre la possibilità di finalizzare il lavoro ipotizzando un doppio passaggio , ovvero fare passare l'olio essenziale su entrambi i tipi di resina (sia cationiche che anioniche) in modo da compendiare e mediare le due attività per arrivare al quasi totale disinquinamento . Alternativamente si potrebbe pensare alla formazione di un “ letto misto “ contenente le due resine in forma già attivata mescolate insieme in modo accurato , sul quale fare passare l'olio essenziale con l'obiettivo di ottenere in un unico trattamento l'auspicabile risultato del totale disinquinamento . Si è deciso di procedere in entrambe le direzioni ; nel primo caso , avendo a disposizione tutte le campionature totali dei precedenti trattamenti , questo è stato fatto utilizzando la resina A 513 come prima e la C 160 come seconda , senza nulla variare rispetto a quanto fino ad ora fatto , ma utilizzando i due trattamenti in successione , avendo cura ovviamente di massificare tutti i 16 B/V del primo trattamento prima di alimentare il secondo .



Il risultato sopra indicato ci permette di dire che il trattamento combinato a resine funzionalizzate è sicuramente un sistema pratico ed utilizzabile per la risoluzione del problema del residuo dei pesticidi nell'olio essenziale ; vengono infatti totalmente eliminati dall'olio essenziale di partenza il Pirimetanil , l'OPP , il Fludioxymil , il Phosmet , l'Imazalil ed il Dicofol , praticamente azzerando la concentrazione iniziale di pesticidi

Con il sistema a letto misto invece (LM 20) , si è ottenuta una riduzione superiore all'80% del carico inquinante iniziale , ma questo solo se ci riferiamo al totale dei BV passati , ovvero 10 ; infatti fino al 4-5 B/V la riduzione era molto maggiore , pari a circa il 94% . A partire dal 5 B/V abbiamo cominciato a rivedere la presenza dell'OPP e del Fludioxomil che invece in precedenza venivano completamente eliminati dalle resine anioniche , mentre Pirimetanil , Phosmet , Imazalil e Dicofol vengono totalmente trattenuti ; notiamo ovviamente la presenza a partire già dall'inizio del trattamento sia del Clorpirifos che del Pyroxyfen , i quali , come già visto in precedenza nello studio analitico sulle singole resine , non vengono mai trattenuti a causa della loro formula di struttura non polare . Risulta quindi evidente che il sistema a letto misto funziona ma deve essere alimentato con pochi B/V e questo perché comunque ci si deve riferire alla quantità effettiva di resina funzionale di ciascun tipo presente nella miscelazione . Rispetto al doppio passaggio , sicuramente più complesso , più lungo e probabilmente operazione che genera una maggiore quantità di perdite e sfridi a livello industriale , il sistema a letto misto mostra un peggioramento della performance .



Trattamento combinato membrana ceramica NF + resina funzionalizzata

Una campionatura di olio essenziale inquinato da pesticidi è stata utilizzata per un trattamento su membrana semipermeabile di nanofiltrazione ; l'idea a monte di questo trattamento sarebbe quella di verificare se questa volta un frazionamento importante dei principi attivi presenti nell'olio potesse essere effettuato non per affinità di sostituzione con i gruppi acidi /basici delle resine funzionalizzate , ma piuttosto per le caratteristiche dimensionali delle molecole , attraverso un processo quindi esclusivamente fisico come rappresentato dai sistemi a membrane semipermeabili ; quasi tutti i pesticidi in esame hanno dei pesi molecolari molto bassi e le membrane di NF , caratterizzate da un cut off molecolare compreso fra 200 e 1000 Dalton , possono costituire una barriera fisica , e quindi trattenere i principi attivi dalla parte del retentato . Inoltre il meccanismo di separazione per nanofiltrazione non dipende solo esclusivamente dal cut off molecolare , ma anche da fenomeni di reiezione causati da interazioni deboli di tipo elettrico che possono avvenire fra la molecola del principio attivo e le due facce della stessa membrana. Infatti così procedendo avremo comunque già una parte delle sostanze costituenti il residuo non volatile e/o aldeidiche nel permeato del trattamento UF libere da pesticidi , mentre il resto di queste arriveranno dalla riconbinazione con il retentato dopo il trattamento sulle resine per la definitiva eliminazione del contenuto dei pesticidi ; attuando questo sistema combinato riteniamo di potere ottenere , a fronte di una importante e prevista riduzione/eliminazione del carico totale degli inquinanti , anche un migliore quadro analitico di base .

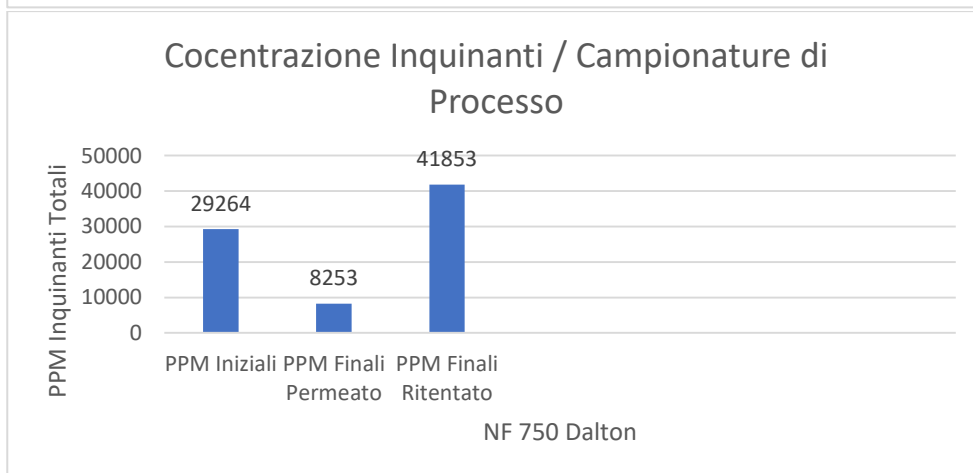
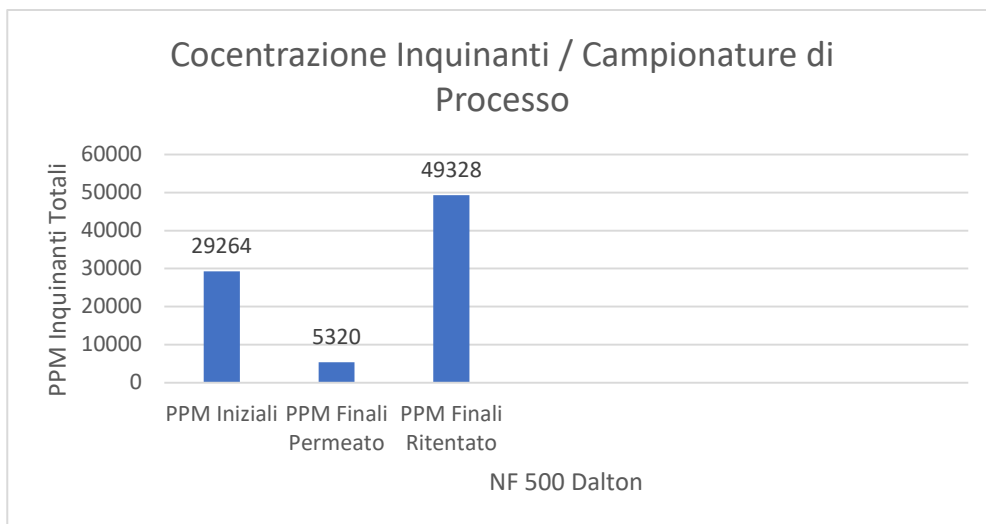
Di seguito viene riportato uno studio sperimentale effettuato sull'olio essenziale di limone utilizzando due membrane ceramiche tubolari con taglio molecolare di 500 e 750 dalton, rispettivamente.

Andando nei dettagli , per queste esperienze si è scelto un olio inquinato in maniera differente rispetto al precedente “ olio modello “ , e questo per allargare lo spettro dei

principi attivi passibili di reattività con il sistema ; fra l'altro la concentrazione totale degli inquinanti è di circa 10 volte superiore a quest'ultimo . L'olio è stato passato sulle due membrane secondo le condizioni operative sopra riportate e si è deciso di raccogliere come permeato esattamente il 50 % del feed , e questo per meglio facilitare i conteggi relativi ; infatti parimenti alla riduzione della concentrazione dei principi attivi dal lato del permeato (e quindi anche alla contemporanea riduzione del colore e della parte analitica di base) , si verifica un arricchimento di tutto quanto venga ritenuto sulla parte del ritentato .

NF 500 Dalton	Buprofezin	Fenamidophos	Fenprophatin	Fenpyroximate	Imazalil	Metala xyl	Pyrimet anil	Pyriprox yfen	TB Z	Tot ale
Feed	0,275	0,100	0,150	0,205	9,460	0,155	18,025	0,154	0,740	29,264
Permeate	0,255	0	0	0,08	1,47	0,12	3,249	0,146	0	5,32
Riduzione %	7,3	100,0	100,0	61,0	84,5	22,6	82,0	5,2	100,0	81,8
Ritentate	0,286	0,186	0,277	0,296	16,81	0,21	29,6	0,213	1,45	49,328
Incremento %	104	186	184,67	144,39	177,70	135,48	164,22	138,31	195,95	168,6
NF 750 Dalton	Buprofezin	Fenamidophos	Fenprophatin	Fenpyroximate	Imazalil	Metala xyl	Pyrimet anil	Pyriprox yfen	TB Z	Tot ale
Feed	0,275	0,100	0,150	0,205	9,460	0,155	18,025	0,154	0,740	29,264
Permeate	0,275	0	0	0,110	1,9	0,155	5,6	0,153	0,06	8,253
Riduzione %	0,0	100,0	100,0	46,3	79,9	0,0	68,9	0,6	91,9	71,8
Ritentate	0,265	0,160	0,245	0,237	14,300	0,170	25,060	0,186	1,230	41,853
Incremento %	96,36	160,00	163,33	115,61	151,16	109,68	139,03	120,78	166,22	143,02

Nel trattamento su membrana da 500 Dalton , a fronte delle iniziali 29264 ppm di inquinanti , si ottiene una riduzione nel permeato (50% del totale) pari all'81,8% , a cui corrisponde un contemporaneo incremento della concentrazione sul ritentato del 168,6% sul valore del feed . Risultati leggermente inferiori nel caso del trattamento su membrana da 750 Dalton , dove la riduzione sul permeato scende al 71,8% e di conseguenza l'incremento sul ritentato si ferma al 143,02% . Di seguito le figure per una più immediata comprensione



Appare quindi evidente che il frazionamento dei pesticidi nel caso della membrana da 500 Dalton avviene nell'ordine di una percentuale del 18,2% residuale nella fase del permeato (pari a 5320 ppm) , contro un incremento nella fase del ritentato che raggiunge la concentrazione di 49328 ppm . Nel contempo nel caso della membrana da 750 Dalton , il cut off più elevato fa sì che la concentrazione sul permeato sia maggiore e contemporaneamente si registra una minore concentrazione sul ritentato , pari a 41853 ppm .

Il passaggio successivo è stato quindi quello di isolare la parte del ritentato , in peso costituente il 50% del feed , e costruire una prova di passaggio su una resina funzionalizzata fra quelle già scelte in precedenza ; rispetto tuttavia alle prove precedenti ci troviamo di fronte ad un carico inquinante di gran lunga maggiore ed inoltre alla necessità di preservare il più possibile sia la parte analitica di base dell'olio stesso che la colorazione gialla intensa che caratterizza il ritentato .

Abbiamo quindi operato delle scelte :

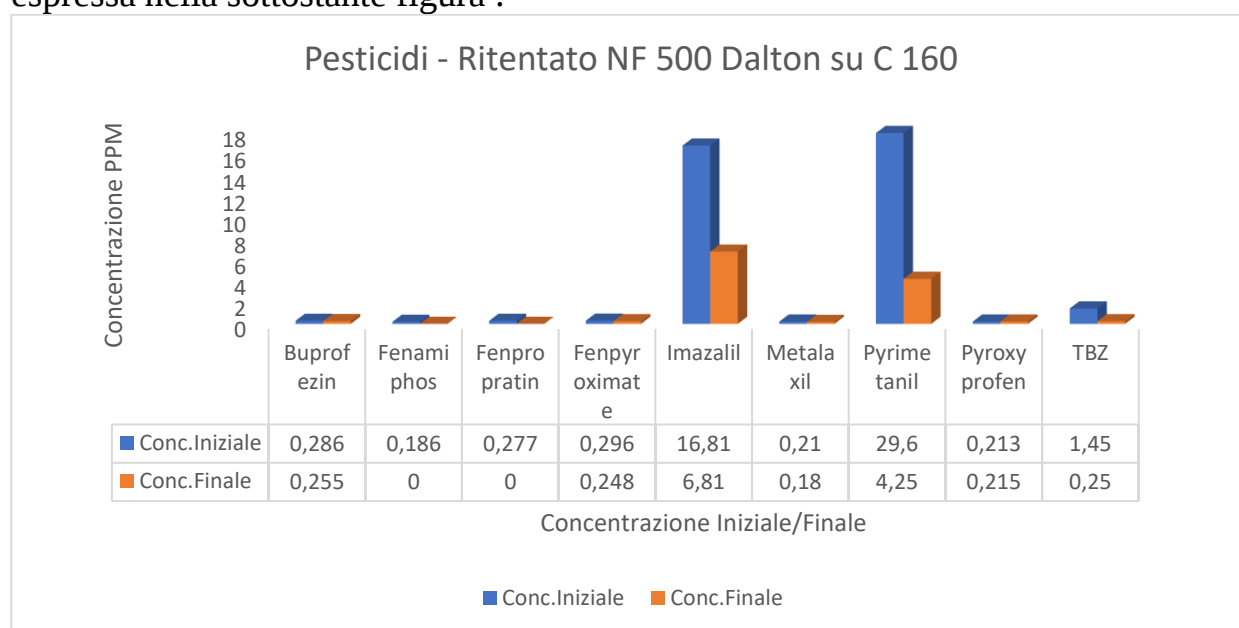
- Utilizzo di una resina cationica (C 160) la quale ci dà maggiore garanzia di un impatto quasi nullo sul contenuto delle aldeidi e sicuramente contenuto sull'indice dei carbonili , unitamente ad un generico comportamento “ indifferente “ al colore dell'olio , non altresì mostrato dalle resine di tipo anionico forte . Inoltre la presenza di abbondante concentrazione di Pyrimetanil , pesticida molto sensibile alla interazione di tipo cationico , ci conforta in questa scelta .

- Scelta di una coppia “ Ciclo Totale/ Flusso orario “ sicuramente più conservativa , visto l’elevatissimo carico inquinante ; invece di procedere con 14 B/V ed un flusso orario pari a 2,5 o 4,0 B/V , abbiamo scelto di alimentare la colonna con 7 B/V ad una velocità di flusso di 1,5 B/V
- Fra le due prove viene illustrata quella eseguita nelle condizioni indicate a partire dal ritentato ottenuto utilizzando la membrana con Cut off 500 Dalton , la quale ha prodotto un permeato più pulito .
- Utilizzo delle stesse colonne in vetro precedentemente utilizzate con la stessa carica di ml 120 di resina .

La prova è stata effettuata secondo le modalità sopra riportate ; particolare attenzione è stata posta nel verificare eventuali variazioni di colore fra il feed e l’uscita della colonna , in quanto se questo dovesse porre un serio problema di fattibilità dell’intero processo . In effetti , come già mostrato nelle prove presendenti , le resine di tipo cationico non agiscono sulla colorazione dell’essenza . La massa finale del ritentato è stata quindi analizzata per il contenuto di pesticidi , riassunto in questa tabella :

Pesticidi	Conc.Iniziale	Conc.Finale
Buprofezin	0,286	0,255
Fenamiphos	0,186	0
Fenpropratin	0,277	0
Fenpyroximate	0,296	0,248
Imazalil	16,81	6,81
Metalaxil	0,21	0,18
Pirimetanil	29,6	4,25
Pyroxyprofen	0,213	0,215
TBZ	1,45	0,25

Come si può notare dalla tabella sopra a fronte di un totale di 49328 ppm di inquinanti totali , in seguito al trattamento su resina cationica C 160 , il carico totale si riduce a 12189 ppm , mostrando una concentrazione residua percentuale espressa nella sottostante figura :



Avendo quindi a disposizione entrambe le analisi multiresiduali delle fasi e conoscendo la percentuale di mescolamento del permeato da NF 500 Dalton con il

Ritentato NF 500 Dalton alimentato sulla resina cationica C 160 (appositamente scelto in 50:50) , l'olio di limone ricostituito presenta una colorazione analoga a quella iniziale e dati analitici di base che verranno in seguito esplicitati ; per quanto riguarda i risultati ottenuti sulla riduzione dei pesticidi in relazione al feed , questi vengono espressi dalla seguente tabella :

NF 500 + C 160	Fenamiphos	Fenpropratin	Fenpyroximate	IMZ	Metalaxyl	Pyrimetanil	Pyriproxyfen	TBZ	Totale
Feed	0,100	0,150	0,205	9,460	0,155	18,025	0,154	0,740	29,264
Tratt.Comb.Totale	0	0	0,164	4,14	0,15	3,74	0,18	0,125	8,754
Riduz.% effettuata	100,00	100,00	20,00	56,24	3,23	79,25	-16,88	83,11	70,09

Da dove si evince che il trattamento combinato membrana + resina porta ad una riduzione sostanziale dei pesticidi del 70% , quasi tutta espressa da riduzioni dei singoli componenti piuttosto che da vera e propria eliminazione di sostanze attive .

3.16 Prove del sistema di trattamento degli oli essenziali in laboratorio

L'Università di Catania, con la consulenza della Citrech, ha effettuato lo studio per il controllo e l'eliminazione dell'inquinamento da pesticidi sugli oli essenziali. Per poter svolgere l'attività di ricerca l'azienda Citrech ha prelevato presso lo stabilimento di Citrofood con sede a Capo d'Orlando i campioni di olio essenziale. I campioni sono stati prelevati con cadenze di tre volte a settimana dal periodo fra Gennaio ed Aprile costituendo così un campione a carattere scientifico e statistico. Sui campioni sono state effettuate analisi chimiche, prendendo in considerazione i parametri degli aldeidi per via chimica, l'indice di rifrazione, la rotazione ottica, il peso specifico ed l'indice dei carbonili, e sono state anche effettuate le analisi multiresiduali per valutare il quadro degli inquinanti presenti negli oli essenziali. Una volta determinato il quadro dei pesticidi presenti, l'azienda Citrech ha potuto costituire così un "lotto modello", formato dalla mescolanza degli oli più inquinati contenenti i pesticidi: Imazalil, OPP, Clorpyrifos, Pirimetanil, Fludioxymil, Phosmet, Piroxyfen e Dicofol, sul quale operare il disinquinamento. Le prove di rimozione sono state effettuate con dodici resine scelte per le loro caratteristiche intrinseche, con azione adsorbente e con azione a scambio ionico. Delle resine a scambio ionico sono state utilizzate sia quelle cationiche che quelle anioniche e sia quelle deboli che quelle forti, e tutte le prove sono state eseguite in doppio, variando la velocità di flusso. Per la resina adsorbente si è ottenuta una riduzione degli inquinanti del -26,54% riuscendo ad eliminare solo due (Imazalil e Dicofol) degli otto inquinanti, mentre per le resine cationiche ed anioniche si sono avuti risultati migliori. In particolar modo per le resine cationiche, quelle deboli non hanno portato a risultati importanti, poiché hanno ridotto solo del -17,17%, mentre per quelle forti si è avuta una riduzione degli inquinanti del -42,58%, riuscendo ad eliminare tre fitofarmaci quali Pirimetanil, Imazalil e Dicofol. Invece i risultati delle resine anioniche sono stati, che le resine anioniche deboli hanno ottenuto una riduzione pressochè nulla

quasi dello 0%, mentre si sono avuti dei risultati estremamente più significativi con le resine anioniche forti, le quali hanno portato ad una riduzione del contenuto degli inquinanti del -65% ed eliminando completamente cinque (OPP, Fludioxymil, Phosmet, Dicofol ed Imazalil) degli otto pesticidi. L'azienda Citrech ha quindi continuato ad effettuare nuove prove per cercare di eliminare totalmente la presenza di tutti i pesticidi presenti negli oli essenziali, quindi anche dei due composti che non era riuscita ad eliminare quali il Clorpyrifos ed il Pyroxyfen. In particolar modo l'azienda si è focalizzata sull'eliminazione del Pyroxyfen in quanto il Clorpyrifos è stato bandito dal commercio a partire dal 2020 e quindi non dovrebbe essere più un problema nel giro di breve tempo. L'azienda ha perciò proseguito le prove di eliminazione effettuando nuove ipotesi, la prima creando un "doppio passaggio" delle due resine (sia cationiche che anioniche) in modo da sfruttare l'azione di entrambe, o in alternativa, creando un "letto misto", contenente le due resine mescolate in modo accurato. I risultati ottenuti sono stati che nel caso del "doppio passaggio", si è avuta una rimozione di circa -70% dei pesticidi azzerando le concentrazioni iniziali di Imazalil, OPP, Pirimetilil, Fludioxymil, Phosmet e Dicofol. Questo sistema è risultato pratico ed utilizzabile per la risoluzione dei problemi della rimozione dei pesticidi. Invece nella prova con il "letto misto", si è ottenuta una riduzione superiore all'80% del carico degli inquinanti iniziali ma questo tipo di sistema rispetto al "doppio passaggio" è risultato più complesso e genera una maggiore quantità di perdite e sfidri a livello industriale. L'azienda Citrech ha continuato le prove per l'eliminazione totale dei pesticidi su una nuova campionatura di oli essenziali inquinati, trattandoli questa volta con una membrana semipermeabile di nanofiltrazione. Questo tipo di sistema sfrutta l'azione fisica di trattenere gli inquinanti grazie al cut-off della membrana che va dai 200 a 1000 Dalton, ed inoltre il sistema a membrana sfrutta anche i fenomeni di reiezione causati da interazioni deboli di tipo elettrico che possono avvenire fra le molecole del principio attivo e la membrana. Questo tipo di sistema però, cattura anche una buona parte delle sostanze degli oli essenziali che resterebbero nel ritentato. L'azienda ha quindi utilizzato un sistema a resine funzionalizzate per eliminare il carico inquinante trattando proprio il ritentato, il quale, raccolto dopo il passaggio su resina, potrà essere ricombinato con la parte del permeato già libera da pesticidi.

Attuando questo sistema combinato si è potuto operare una riduzione del carico organico degli inquinanti. Il polimero scelto per il sistema a membrana di nanofiltrazione è stata la ceramica poiché resistente alla forte componente aggressiva dei composti degli oli (come il Limonene).

Sono state effettuate due prove utilizzando due membrane ceramiche tubolari con taglio molecolare da 500 e 750 Dalton rispettivamente. I risultati ottenuti sono stati che, per la membrana a 500 Dalton si è ottenuta una riduzione del -81,8%, mentre si sono avuti risultati leggermente inferiori nel caso del trattamento con la membrana a 750 Dalton con una riduzione del -71,8%. La membrana a 500 Dalton ha dato dei risultati migliori e quindi il suo ritentato è stato fatto passare sulla resina funzionalizzata cationica forte, e così si è avuta una riduzione molto importante dei pesticidi ma non si è riuscito ad azzerare il contenuto del Pyrimetanil. Per questo

motivo questo sistema combinato risulta essere troppo complesso dal punto di vista industriale e la riduzione del carico inquinante comunque non è risolutiva. Alla fine delle varie prove effettuate, il “doppio passaggio” fra le due resine (cationiche ed anioniche), risulta essere un buon sistema in quanto ha portato ad una riduzione del 90% circa dei pesticidi e ad una più semplice realizzazione industriale del sistema.

Nell’ambito del progetto Medfruit l’azienda Citrech ha svolto studi chemometrici sulla formazione di eventuali complessi di inclusione “Host-guest” per l’eliminazione di pesticidi dagli oli essenziali agrumari. L’azienda ha utilizzato gli studi nell’ambito della chimica computazionale per caratterizzare la struttura e la stabilità dei sistemi chimici, stimare le differenze di energie tra stadi differenti e spiegare le modalità ed i meccanismi delle reazioni a livello atomico. Nello specifico l’azienda ha utilizzato tecniche di chimica supramolecolare per la rimozione selettiva dei presidi fitosanitari dagli oli essenziali agrumari. Grazie ad essa si possono prendere in esame le strutture e le funzioni di nuove entità chimiche che si formano in seguito all’associazione tra due o più specie chimiche diverse. Inoltre la chimica supramolecolare definisce le interazioni intermolecolari deboli quali interazioni elettrostatiche, idrofobe, legami a idrogeno, tra nuvole π , di coordinazione che hanno la caratteristica di essere reversibili. Per la realizzazione del progetto l’azienda ha preferito usare le molecole di ciclodestrine, in quanto sono le uniche, tra le possibili molecole ospiti, che sono adatte al fine ultimo degli oli essenziali, cioè quello di alimento o cosmetico. Le ciclodestrine sono oligomeri ciclici costituiti da 6-8 unità di glucosio; sono dei derivati degli zuccheri e sono solubili in acqua ed hanno la caratteristica di presentare al loro interno una cavità poco polare, all’interno della quale possono ospitare una molecola idrofoba. L’azienda ha quindi voluto sfruttare la caratteristica cruciale di questa classe di molecole per verificare la possibilità di “bloccare” le molecole target, rimuovendole selettivamente dall’olio essenziale e, trasferendole in acqua o soluzione acquosa sfruttando la solubilità intrinseca delle ciclodestrine. Definiti questi parametri iniziali, lo studio è proseguito con la simulazione della costruzione delle varie molecole coinvolte nelle prove, e ricercando così, le conformazioni più stabili per mezzo di tecniche combinate di meccanica e dinamica molecolare, con l’impiego di un protocollo del tipo “simulated annealing”, equilibrando le loro strutture dapprima “in vacuo” e quindi in condizioni di solvatazione in celle cubiche (periodic box). I vari sistemi sono stati minimizzati, gradualmente riscaldati (300 -310°K) ed equilibrati a queste temperature. Dal comportamento dei sistemi molecolari in queste condizioni è stato possibile, per l’azienda Citrech predire il comportamento dei sistemi ciclodestrina-pesticida e scegliere le ciclodestrine più idonee, cioè quelle che danno luogo ad addotti o complessi più stabili con le varie molecole di pesticidi. Le molecole di pesticidi scelte per le prove sono state tiabendazolo, imazalyl, fentoato, ortofenilfenolo, methidation, bromopropilato, chlorpyrifos, dicofol, fenson e parathion metile. Esse sono state “costruite” mediante un software di modellazione molecolare, e sono state sottoposte, sfruttando le caratteristiche del software stesso, a calcoli di meccanica quantistica dei seguenti tipi: “single point”, minimizzazione (od ottimizzazione delle geometrie), dinamica molecolare e Monte Carlo. Il calcolo

“single point” è servito a fornire le proprietà statiche di una molecola, proprietà che includono energia potenziale e sua derivata, potenziale elettrostatico, energie degli orbitali molecolari ed i coefficienti degli stessi orbitali molecolari per lo stato fondamentale e gli stati eccitati. L'esecuzione della minimizzazione, invece, è avvenuta tramite software, il quale ha iniziato con un set di coordinate cartesiane per una molecola e alla fine ha trovato un nuovo set di coordinate con un minimo di energia potenziale, cioè il minimo più vicino alla struttura iniziale della molecola. Con la simulazione dinamica molecolare si sono campionati fasi di spazio, cioè regioni definite da posizioni e velocità atomiche, integrando numericamente le equazioni newtoniane del moto. A differenza dei calcoli “single point” e della minimizzazione, i calcoli di dinamica molecolare tengono in considerazione i moti termici; le molecole possono contenere abbastanza energia termica per attraversare barriere di potenziale, per cui è così possibile ottenere informazioni sulle possibili conformazioni, sulle proprietà termodinamiche e sul comportamento dinamico delle molecole. Con le simulazioni Monte Carlo, invece, si sono campionate fasi di spazio generando configurazioni casuali per mezzo di una distribuzione di Boltzmann ad una data temperatura; le medie calcolate corrispondono ad un insieme di medie termodinamiche per cui il metodo Monte Carlo è stato utilizzato per trovare energie medie e proprietà di equilibrio strutturale in sistemi che interagiscono in modo complesso. La metodologia di calcolo utilizzata con questo software è stata quella della meccanica molecolare, che utilizza le equazioni della meccanica classica per descrivere le superfici di energia potenziale e le proprietà fisiche delle molecole che, quindi, vengono descritte come una collezione di atomi che interagiscono gli uni con gli altri mediante semplici funzioni analitiche. Questo tipo di descrizione è chiamata a “campi di forza” ed una sua componente è l'energia derivante dalla compressione e l'allungamento di un legame che può essere calcolata con la legge di Hooke. L'energia potenziale di un sistema molecolare in un campo di forza è la somma dei singoli componenti del potenziale quali i legami, gli angoli di legame e i potenziali di Van der Waals. Le energie dei singoli componenti dei legami sono funzione della deviazione di una molecola rispetto ad una condizione ipotetica che ha le varie interazioni di legame ad un valore minimo. Inoltre l'azienda Citrech ha tenuto in considerazione l'aspetto della solvatazione, tramite la verifica dei risultati dei calcoli chemometrici in presenza di solvatazione, in quanto essa è particolarmente importante, quando soluto e solvente sono polari o quando possono essere coinvolti legami ad idrogeno. Il solvente, infatti, può fortemente influenzare le energie di conformazioni differenti del soluto o configurazioni di atomi, la natura delle interazioni soluto-soluto e soluto-solvente dipendono dall’“ambiente solvente” e, infine, perché il solvente influenza le caratteristiche del legame a idrogeno, l'area superficiale del soluto e l'esposizione di eventuali gruppi idrofobi. Il software di modellazione molecolare che è stato utilizzato, usa un modello di solvatazione chiamato “TIP3P”. I risultati finali ottenuti, della simulazione al computer, specificano che la formazione dei complessi e/o addotti dipende, innanzitutto, dalla solubilità in acqua dei vari presidi fitosanitari. In quanto, se prima il principio fitosanitario non si scioglie in acqua non è possibile che venga in contatto con le

ciclodestrine e si formi il complesso. Sulla base delle solubilità dei pesticidi selezionati, l'azienda ritiene, più probabile che si verifichino situazioni positive soprattutto con tiabendazolo, imazalyl, ortofenilfenolo e meno probabilmente con fentoato e parathion metile.

Per le analisi chimico analitiche dell'olio sono stati presi in considerazione i seguenti parametri :

ALDEIDI PER VIA CHIMICA
INDICE RIFRAZIONE (20°C)
ROTAZIONE OTTICA (20°C)
PESO SPECIFICO (20°C)
CD

Aldeidi per via chimica (%Cital)

Si tratta di una analisi titrimetrica che quantizza il totale delle aldeidi presenti , nel caso del limone coincidenti in maggior misura con le aldeidi nerale e geraniale , ma anche decanale ed altre minori ; le aldeidi costituiscono infatti il “ bouquet “ caratteristico dell'olio di limone ed in generale di tutti gli oli essenziali di derivazione citrus , essendo i principali costituenti odorosi del derivato unitamente ad alte minori classi di sostanze ossigenate (esteri-eteri-chetoni) . Con questa metodologia viene determinata la percentuale di aldeidi espresse come citral ; questo valore riveste grande importanza , tanto che il valore commerciale di un olio viene stabilito , in molti casi , proprio in base al tenore di Citral

Indice di rifrazione

E' il valore specifico ed adimensionale di rifrazione della luce nell'attraversare un sottile strato di olio essenziale ; diventa quindi un parametro di riconoscimento dell'olio stesso e del complesso dei suoi costituenti . Questo risulta sempre compreso fra 1,47 ed 1,48 .

Rotazione Ottica

Il potere rotatorio è la misura quantitativa dell'attività ottica di una sostanza, caratteristica quest'ultima che rappresenta la proprietà di ruotare il piano di rotazione della [luce polarizzata](#) posseduta dai [composti otticamente attivi](#). Dal punto di vista [ottico](#) rappresenta un caso particolare di [birifrangenza](#) della luce linearmente polarizzata dovuta al diverso [indice di rifrazione](#) delle componenti destrorotatoria e levorotatoria ed in particolare nell'olio di limone rappresenta la combinazione finale delle capacità di ruotare il piano della luce polarizzata esercitata dalle differenti sostanze otticamente attive , e viene determinata tramite lettura su polarimetro . Il valore ottimale della rotazione ottica per un olio di limone è compreso fra + 57 e + 65 , ed i valori che si avvicinano al massimo si riferiscono ad oli di particolare alta qualità

Peso Specifico

Il peso specifico di un olio di limone è un parametro caratteristico ed è sempre compreso fra 0,849 e 0,859

Indice dei carbonili o CD

Alla lunghezza d'onda compresa tra 200 e 400 nm molti dei costituenti non volatili e facenti parte del generale residuo fisso negli oli essenziali presentano i massimi di assorbimento dello spettro UV. Il metodo consiste nel fare una scansione UV e dalla curva di assorbimento totale determinare graficamente il valore CD come distanza fra il massimo dell'assorbimento e la linea di base; questo numero esprime il totale delle sostanze cumariniche e psoraleniche presenti nell'olio essenziale.

Riportiamo qui di seguito alcune delle analisi eseguite nei primi due mesi del 2020

OLIO ESSENZIALE DI LIMONE PRODUZIONE 13/15/17 GENNAIO 2020	
ALDEIDI PER VIA CHIMICA	2,95%
INDICE RIFRATTOMETRICO (20°C)	1,4746
ROTAZIONE OTTICA (20°C)	+65°12'
PESO SPECIFICO (20°C)	0,8498
CD	0,50

OLIO ESSENZIALE DI LIMONE PRODUZIONE 21/23 GENNAIO 2020	
ALDEIDI PER VIA CHIMICA	2,94%
INDICE RIFRATTOMETRICO (20°C)	1,4746
ROTAZIONE OTTICA (20°C)	+64°54'
PESO SPECIFICO (20°C)	0,8497
CD	0,48

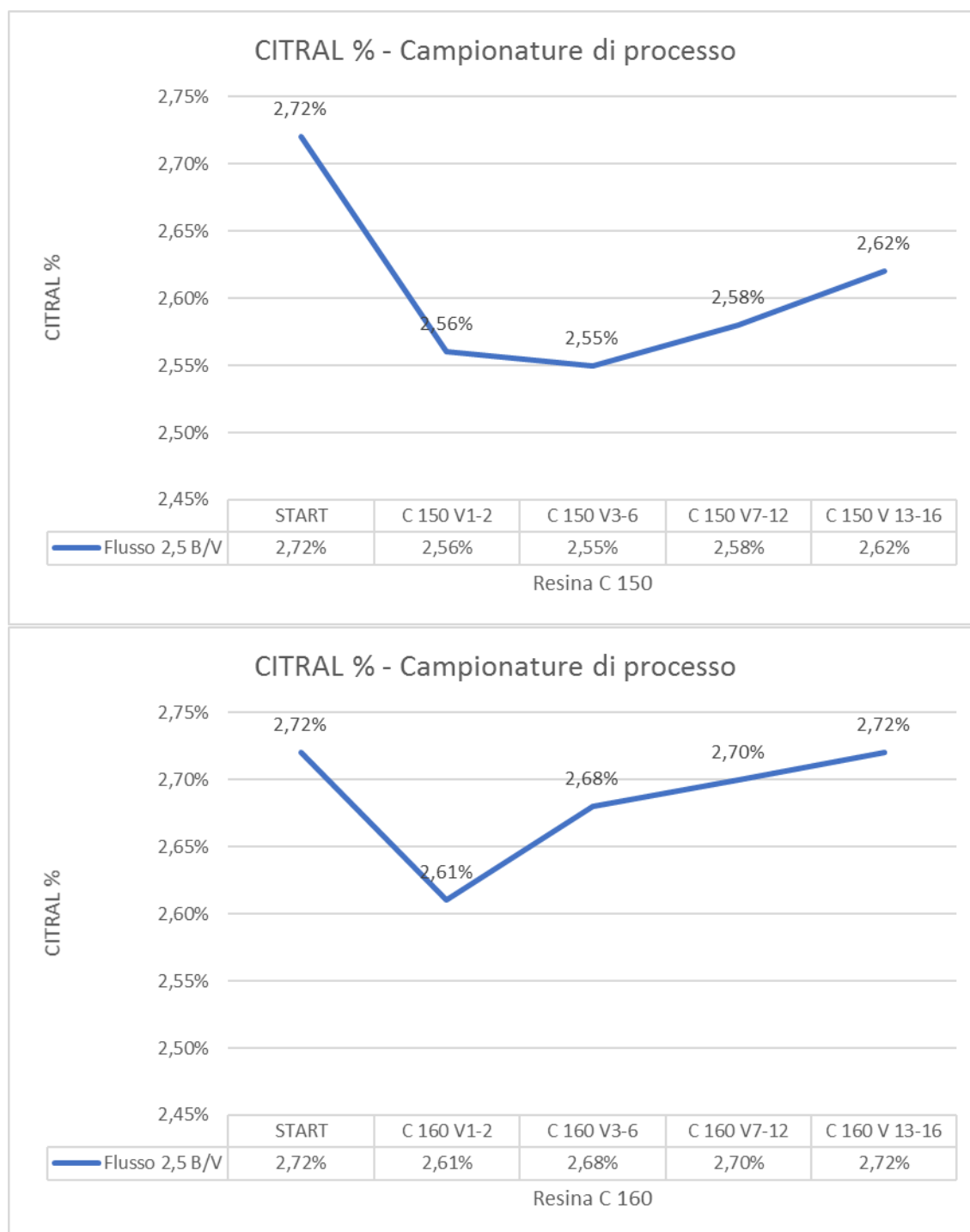
In questa tabella generale riportiamo le variazioni dell'analitica di base dell'olio in esame in quanto non è possibile valutare il beneficio posto in essere nella riduzione dei pesticidi senza contemporaneamente considerare il quadro analitico generale.

		2,5 B/V	4,0 B/V	2,5 B/V	4,0 B/V	2,5 B/V	2,5 B/V
TIPO	CAMPIONE	CITRAL	CITRAL	CD	CD	ROTAZIONE	IND. RIFR.
E. LIMONE	START	2,72	2,72	0,46	0,46	63°05'	1,4746

E. LIMONE	C 150 V1-2	2,56%	2,56%	0,34	0,34	63°15'	1,4744
E. LIMONE	C 150 V3-6	2,55%	2,56%	0,35	0,36	63°20'	1,4744
E. LIMONE	C 150 V7-12	2,58%	2,59%	0,36	0,37	63°20'	1,4744
E.LIMONE	C 150 V 13-16	2,62%	2,64%	0,39	0,4	63 20	1,4744
E. LIMONE	C 160 V1-2	2,61%	2,61%	0,36	0,36	62°45'	1,4744
E. LIMONE	C 160 V3-6	2,68%	2,70%	0,37	0,39	62°55'	1,4744
E. LIMONE	C 160 V7-12	2,70%	2,71%	0,38	0,4	63°05'	1,4744
E.LIMONE	C 160 V 13-16	2,72%	2,72%	0,40	0,42		
E. LIMONE	MN 200 V1-2	2,15%	2,18%	0,32	0,33	63°35'	1,4744
E. LIMONE	MN 200 V3-6	2,55%	2,58%	0,36	0,38	63°00'	1,4744
E. LIMONE	MN 200 V7-12	2,57%	2,63%	0,41	0,42	62°50'	1,4744
E.LIMONE	MN 200 V 13-16	2,67%	2,70%	0,44	0,45		
E. LIMONE	C 140 E V1-2	2,56%	2,56%	0,40	0,40	63°10'	1,4744
E. LIMONE	C 140 E V3-6	2,58%	2,54%	0,41	0,38	63°15'	1,4744
E. LIMONE	C 140 E V7-12	2,63%	2,65%	0,41	0,41	63°20'	1,4744
E.LIMONE	C 140 E V 13-16	2,67%	2,71%	0,43	0,44		
E. LIMONE	A 510 V1-2	2,65%	2,67%	0,32	0,33	63°45'	1,4744
E. LIMONE	A 510 V3-6	2,67%	2,69%	0,33	0,35	63°30'	1,4744
E. LIMONE	A 510 V7-12	2,72%	2,72%	0,33	0,36	63°05'	1,4744
E.LIMONE	A 510 V 13-16	2,72%	2,74%	0,36	0,38		
E. LIMONE	A 513 V1-2	2,49%	2,51%	0,24	0,25	63°00'	1,4744
E. LIMONE	A 513 V3-6	2,54%	2,55%	0,27	0,3	63°05'	1,4744
E. LIMONE	A 513 V7-12	2,66%	2,66%	0,27	0,31	63°05'	1,4744
E.LIMONE	A 513 V 13-16	2,72%	2,70%	0,32	0,34		
E. LIMONE	A103P V1-2	2,47%	2,47%	0,35	0,35	63°30'	1,4746
E. LIMONE	A103P V3-6	2,51%	2,52%	0,38	0,39	63°35'	1,4746
E. LIMONE	A103P V7-12	2,59%	2,61%	0,40	0,41	63°25'	1,4746
E.LIMONE	A 103P V 13-16	2,63%	2,65%	0,42	0,42		
E. LIMONE	A847S V1-2	2,57%	2,57%	0,42	0,42	63°20'	1,4746
E. LIMONE	A847S V3-6	2,62%	2,62%	0,43	0,44	63°15'	1,4746
E.LIMONE	A 847S V 7-12	2,63%	2,65%	0,44	0,45	63°20'	1,4746
E.LIMONE	A 847SV13-16	2,64%	2,67%	0,44	0,46		

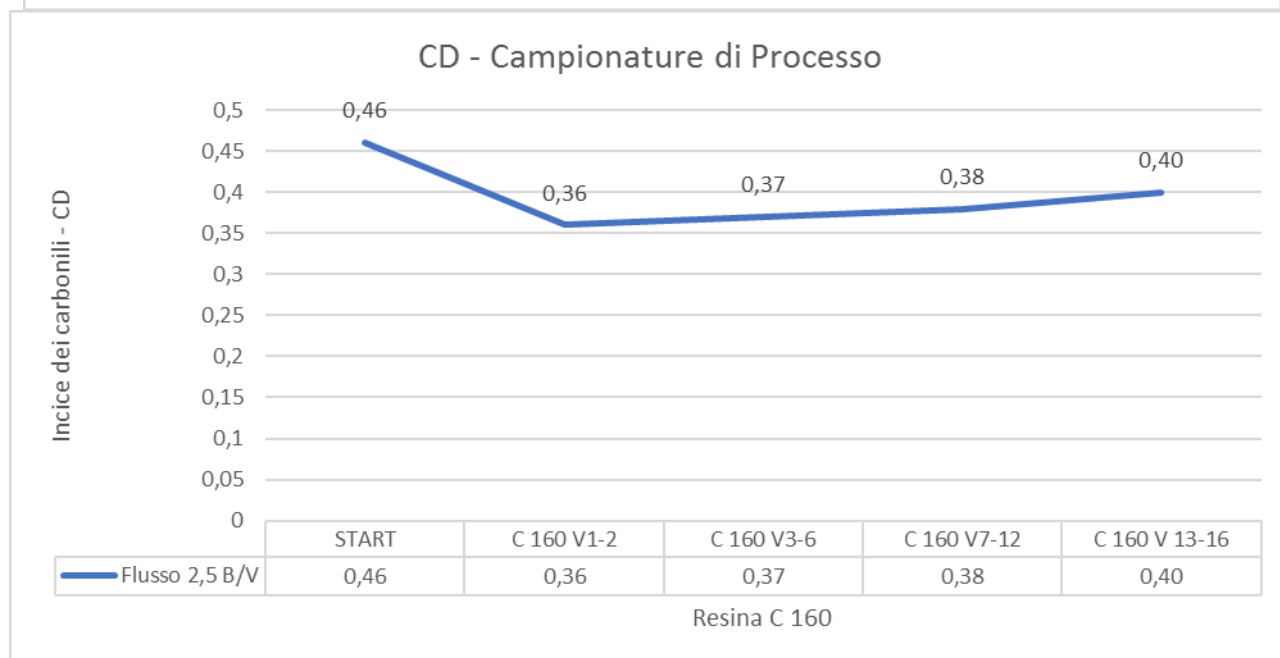
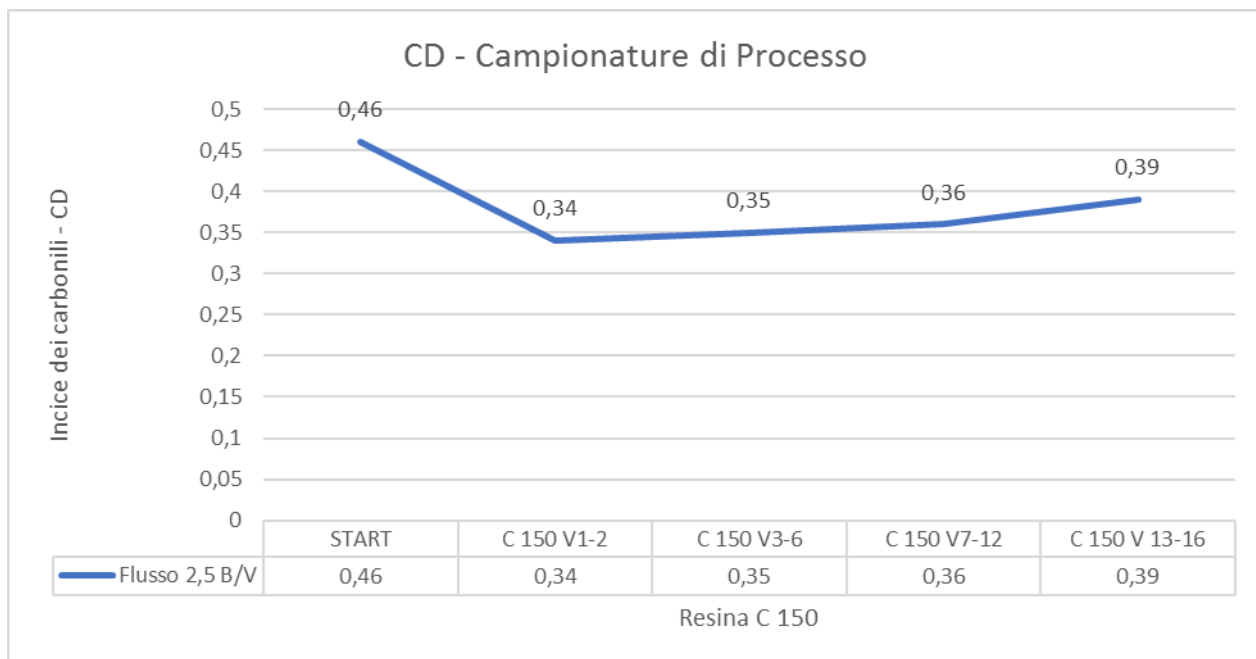
Nella tabella sopra espressa indichiamo le variazioni ottenute durante il trattamento , per singola resina utilizzata e per i due differenti flussi orari , soprattutto per quanto riguarda il CITRAL ed il CD , mentre gli altri dati vengono riportati solo al flusso di esercizio minore 2,5 B/V viste le minime variazioni durante tutte le prove effettuate . Come è possibile osservare dai dati sia il CITRAL che il CD si riducono in generale in valore assoluto e nella media totale , pur tuttavia mostrando un incremento costante durante il procedere del trattamento , incremento più evidente ad un flusso più elevato ; la minore reattività dello scambio dovuto al minore tempo a disposizione , ed anche una parziale attività di adsorbimento che viene meno a causa della maggiore velocità di scorrimento , possono giustificare queste differenze che rivestono comunque carattere generale. Riportiamo qui di seguito le figure più esemplificative per le coppie di resine cationiche ed anioniche , le quali hanno dato i risultati più

determinanti nella riduzione dei pesticidi in seguito al trattamento :



Il contenuto di Citral % si riduce in maniera decisamente poco significativa , le parti ossigenate rappresentate da questo parametro non vengono quindi coinvolte nel processo di scambio ionico se non in minima parte ; questo si verifica maggiormente per la resina C 160 , la cui riduzione % rispetto al valore di START è irrisoria

Analogamente per quanto riguarda il valore del CD o indice dei carbonili , l'andamento è simile , ma in questo caso notiamo una riduzione più marcata per tutti i punti sperimentali , e comunque in minor misura per la resina C 160 :

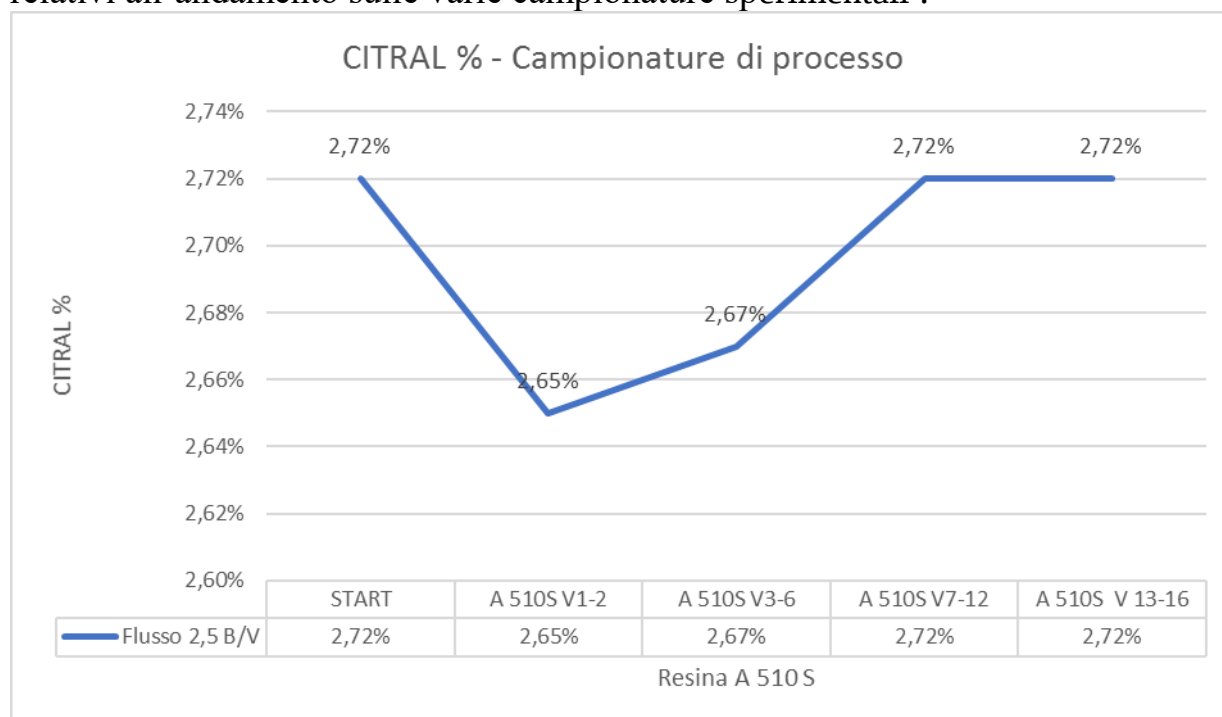


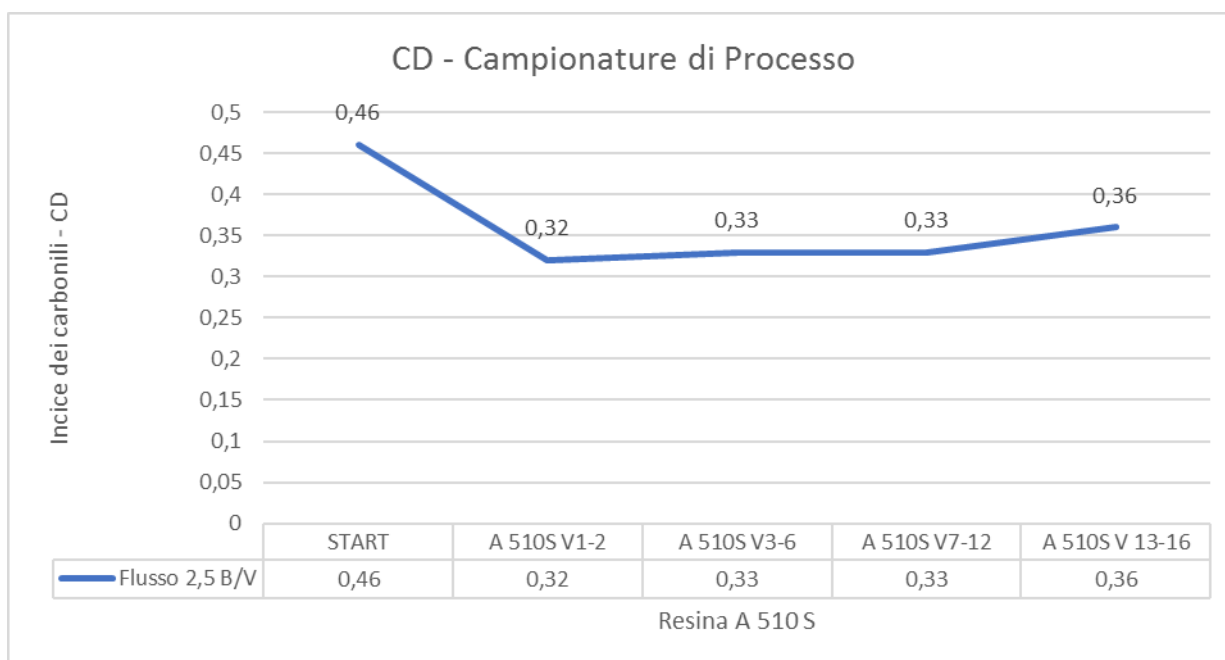
Valutazione analitica Resine anioniche forti A 510 – A513

		2,5 B/V	4,0 B/V	2,5 B/V	4,0 B/V	2,5 B/V	2,5 B/V
TIPO	CAMPIONE	CITRAL	CITRAL	CD	CD	ROTAZIONE	IND. RIFR.
E. LIMONE	START	2,72	2,72	0,46	0,46	63°05'	1,4746
E. LIMONE	A 510 V1-2	2,65%	2,67%	0,32	0,33	63°45'	1,4744
E.	A 510 V3-6	2,67%	2,69%	0,33	0,35	63°30'	1,4744

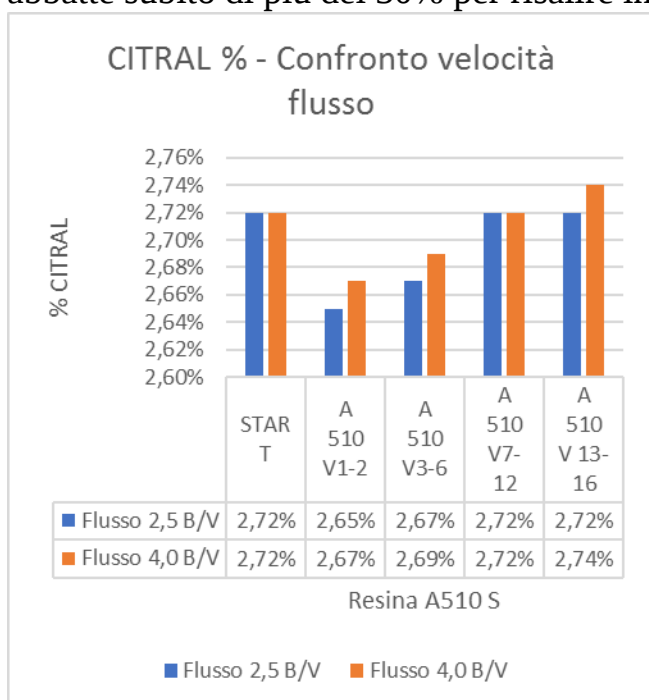
LIMONE							
E. LIMONE	A 510 V7-12	2,72%	2,72%	0,33	0,36	63°05'	1,4744
E.LIMONE	A 510 V 13-16	2,72%	2,74%	0,36	0,38		
E. LIMONE	A 513 V1-2	2,49%	2,51%	0,24	0,25	63°00'	1,4744
E. LIMONE	A 513 V3-6	2,54%	2,55%	0,27	0,3	63°05'	1,4744
E. LIMONE	A 513 V7-12	2,66%	2,66%	0,27	0,31	63°05'	1,4744
E.LIMONE	A 513 V 13-16	2,72%	2,70%	0,32	0,34		

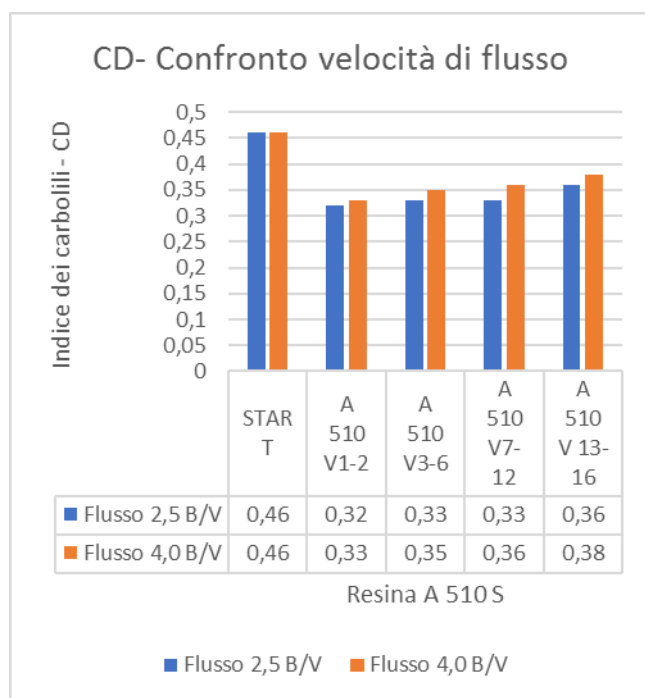
Il comportamento di queste ultime due resine in funzione delle variazioni sul quadro analitico dell'olio trattato riveste invece una grande importanza ; infatti , insieme alla coppia di resine cationiche forti già in precedenza illustrate , queste si sono dimostrate molto efficienti nell'attività di disinquinamento , riuscendo ad eliminare completamente 5 su 8 pesticidi presenti ; di conseguenza le percentuali di riduzione sui due principali parametri chimico analitici considerati , mentre sono sempre poco significative sul Citral% , ritornano ad essere più accentuate in maggior misura relativamente al CD , a testimonianza della maggiore reattività ed efficienza sia di scambio ionico e sia di parziale attività di adsorbimento . Qui di seguito i grafici relativi all'andamento sulle varie campionature sperimentali :





Possiamo subito osservare che mentre sul CITRAL% , in seguito alla riduzione immediata sui primi 2 B/V si verifica subito un innalzamento dei valori che si riportano quasi al livello di quello iniziale , non lo stesso si verifica sul CD , che si abbatta subito di più del 30% per risalire in seguito solo parzialmente

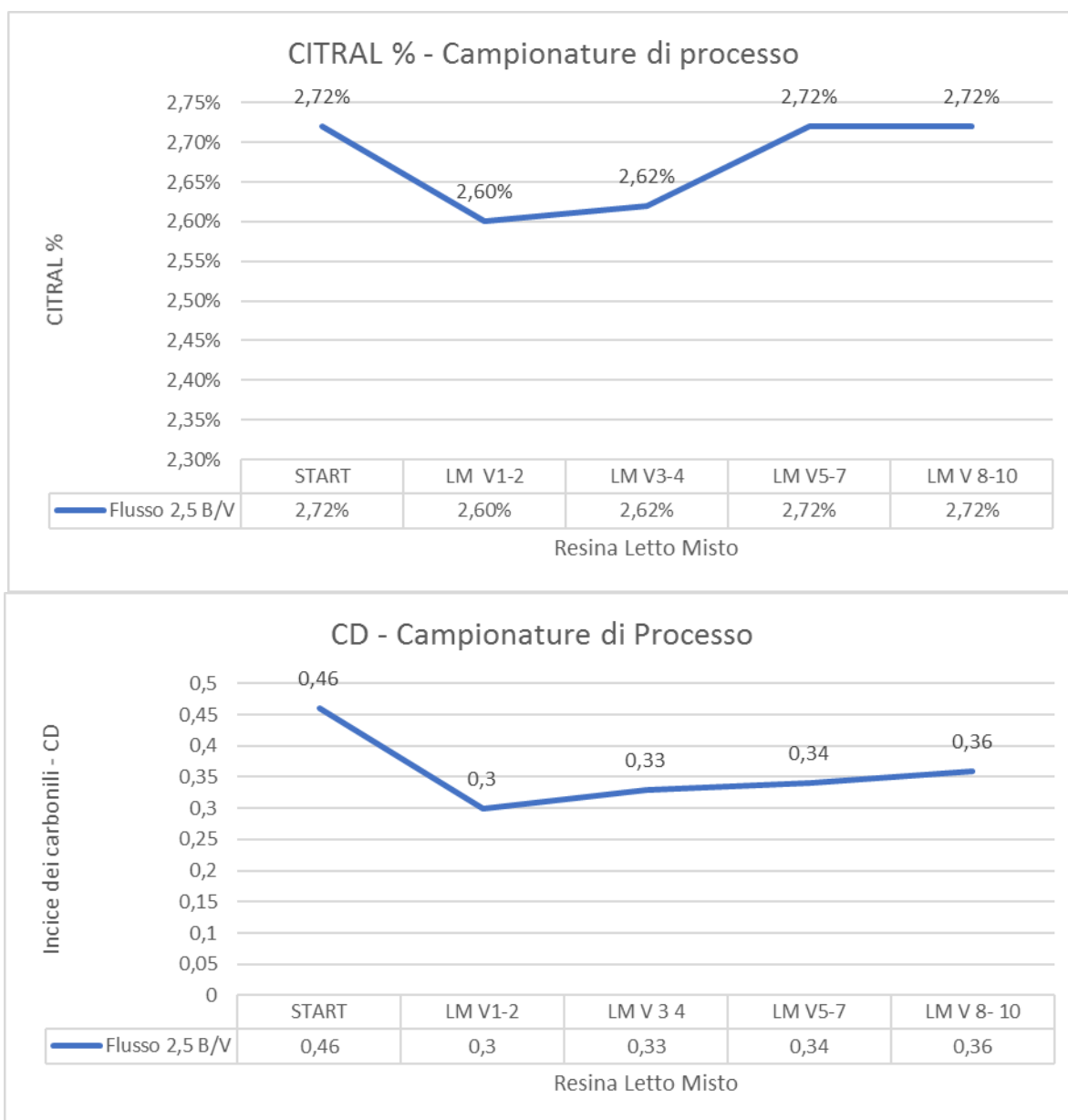




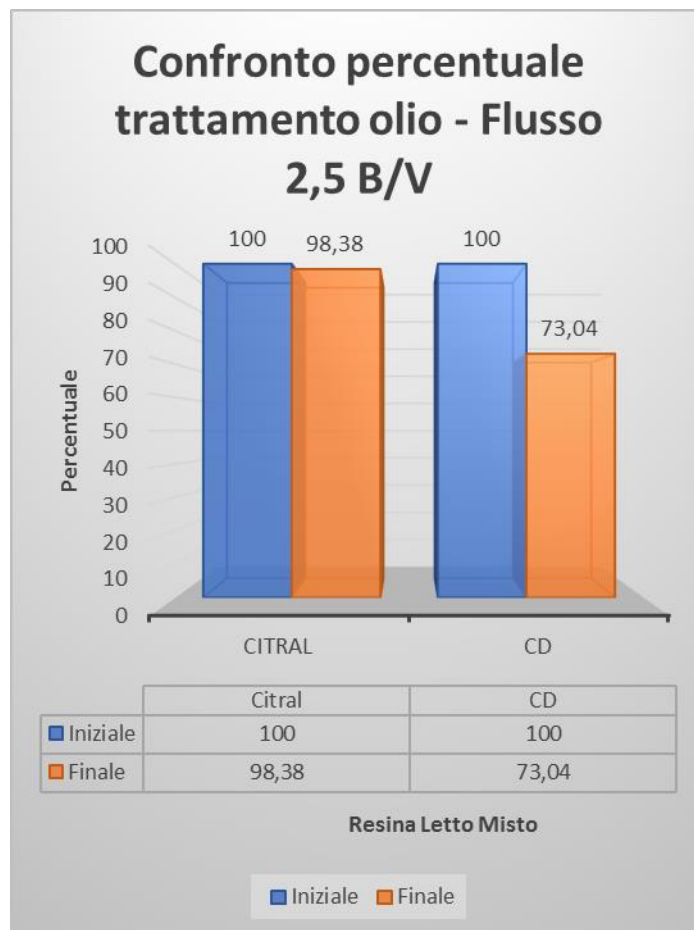
Come sempre verificato , l'aumento del flusso da 2,5 a 4,0 B/V h incide positivamente sui dati sperimentali che mostrano un proporzionale incremento del valore assoluto dei dati sulle campionature in uscita e quindi una minore riduzione

Sappiamo dalla contemporanea ricerca sulla eliminazione dei pesticidi sullo stesso olio in esame che alla fine del lavoro analitico resina per resina si sono poste due atre direzioni di ricerca , ovvero il doppio passaggio su resina prima cationica e poi anionica (entrambe forti) ed il trattamento dell'olio su un letto misto delle stesse due resine , una volta che le stesse siano state attivate e mescolate con cura secondo opportune proporzioni . Abbiamo ritenuto non significativo effettuare una serie di prove ed elaborare un report sul doppio passaggio ; infatti se attraverso questo sistema possiamo certamente raggiungere la quasi totale eliminazione del carico inquinante iniziale , dal punto di vista delle ripercussioni analitiche sul quadro chimico dell'olio non potremo che registrare una somma dei due effetti , ovvero alla prima riduzione soprattutto dell'indice dei carbonili effettuata dalla prima resina si sommerebbe la seconda riduzione ancora più accentuata . Il doppio passaggio deve quindi essere utilizzato solo valutando accuratamente i benefici della riduzione degli inquinanti rispetto al peggioramento dei dati analitici generali .

Invece per la soluzione del “ letto misto “ abbiamo deciso di procedere con le analisi , in quanto la differente proporzione delle due resine utilizzate , le eventuali sinergie e/o differenze di comportamento in seguito alla loro intima mescolanza ed , infine , i differenti volumi trattati , potevano portare certamente a differenti risultati finali . In questo senso riportiamo il report delle prove effettuate da dove si evidenzia che la riduzione del CD risulta comunque inferiore rispetto a quella che sarebbe stata applicando le singole performances delle due resina mescolate , anche se di poco , mentre il Citral% continua a rimanere quasi inalterato fra l'inizio e la fine del trattamento .



Le prove sono state effettuate con velocità di flusso 2,5 B/V e quindi riteniamo che ad un flusso maggiore potremmo avere alla fine qualche miglioria sul valore medio finale del CD .Come si può notare il valore finale del Citral % è solo di meno del 2,0% inferiore al valore dell'alimento , mentre per il CD registriamo una concentrazione sulla massa finale in media pari a 0,34 contro il 0,46 del feed . Percentualmente questi sono i grafici che mostrano le differenze :



La riduzione del CD è certamente importante , ma va valutato in questo caso che in unico passaggio possiamo avere la quasi totale eliminazione del carico inquinante iniziale .

In concomitanza con i test volti alla possibilità di costituire un valido sistema di eliminazione/riduzione del carico inquinante da pesticidi basato sulla combinazione di membrane da NF e le stesse resine fin qui testate , sono stati verificati sugli stessi campioni sottoposti alle analisi multiresiduali i dati relativi alla chimica analitica di base , per verificare le eventuali riduzioni sia sul contenuto delle aldeidi (citral) e sia sull'indice dei carbonili (CD) .

Nel caso infatti dell'olio trattato su membrana NF 500/750 Dalton , questo è quello che è stato determinato per il primo passaggio , ovvero fra il feed e le masse sia del permeato che del ritentato

TIPO	CAMPIONE	CITRAL	CD	ROTAZIONE
------	----------	--------	----	-----------

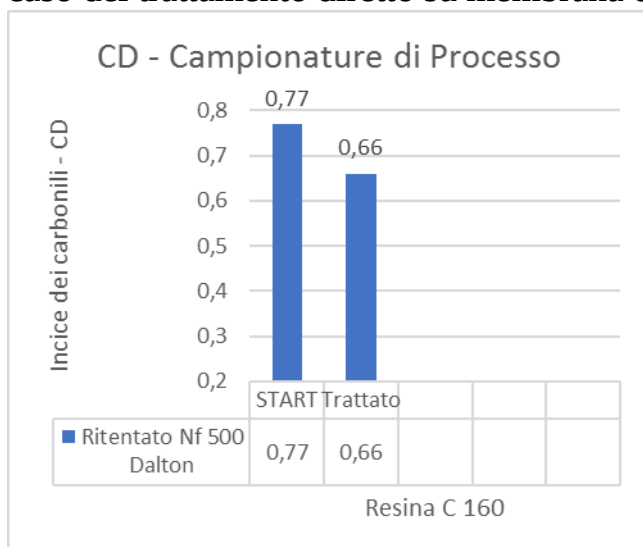
E. LIMONE	START	3,05%	0,52	64°05'
E. LIMONE	Permeato 500 Dalton	2,85%	0,28	60°15'
E. LIMONE	Ritentato 500 Dalton	3,26%	0,77	66°20'
E. LIMONE	Permeato 750 Dalton	2,86%	0,3	61°10'
E.LIMONE	Ritentato 750 Dalton	3,23%	0,75	65 50

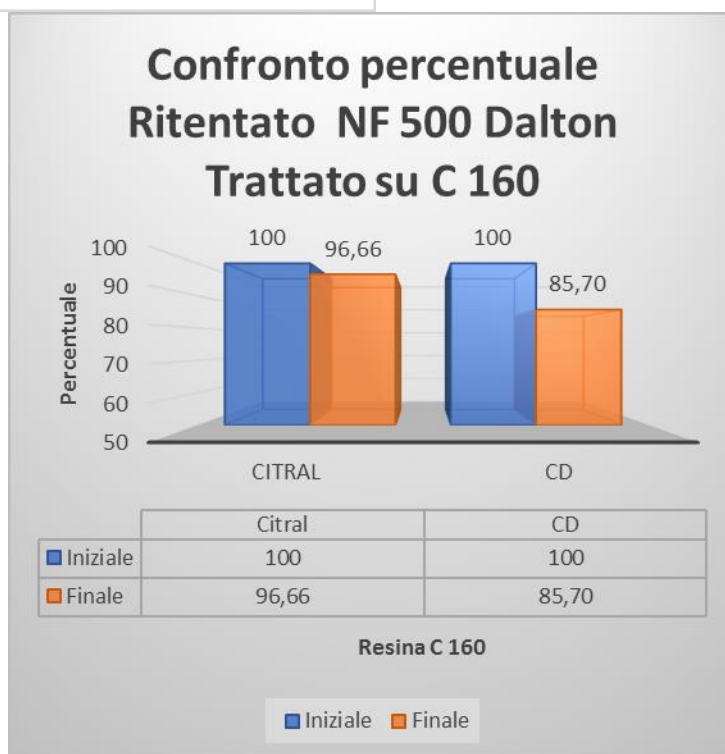
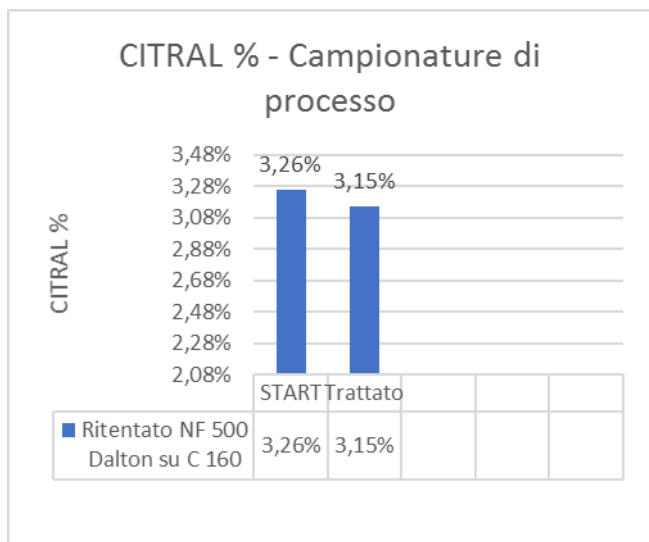
Come si può osservare il contenuto di Citral si riduce di poco , intorno al 7,0% , mentre la riduzione del CD è molto più marcata , quasi del 50% , a testimonianza del fatto che la membrana , soprattutto quella da 500 Dalton , ha un cut off tale da potere intervenire massicciamente sulla ritenzione delle sostanze cumariniche e psolareniche che costituiscono in maggior misura il residuo non volatile

Il passo successivo è stato quindi di analizzare il comportamento secondo questi due importanti parametri analitici del ritentato della membrana NF 500 Dalton una volta che questo sia stato passato nella colonna funzionale cationica C 160 , così come precedentemente illustrato nella fase relativa alla eliminazione/ riduzione dei pesticidi

	NF 500	NF 750			NF 500	NF 750
START	3,26%	3,23%		START	0,77	0,75
Trattato	3,15%	3,17%		Trattato	0,66	0,67

Questi dati riflettono di un comportamento già visto in precedenza , ovvero la colonna di tipo cationico non interferisce quasi per nulla sulla ritenzione del Citral , mentre la riduzione del CD è più evidente ma comunque non così marcata come nel caso del trattamento diretto su membrana da nano filtrazione .





A questo punto , conoscendo la condizione imposta in precedenza , ovvero la separazione fra le due fasi al 50:50 , siamo in grado di calcolare il contenuto sia di Citral che di CD dell'olio trattato con il sistema combinato , in paragone al Feed Iniziale ; ovvero mescolando in parti uguali il Permeato della prova di NF 500 Dalton con il Rientato della stessa prova dopo che questo sia stato passato su Resina cationica C 160 questo è quello che risulta :

TIPO	CAMPIONE	CITRAL	CD	ROTAZIONE
E. LIMONE	START	3,05%	0,52	64°05'
E. LIMONE	Combinato NF 500 + Resina C 160	2,99%	0,46	63°99'

E.LIMONE	Riduzione Percentuale	1,97%	11,53%	
-----------------	------------------------------	--------------	---------------	--

Questi dati finali si prestano ad importanti considerazioni , ovvero il sistema combinato porta alla fine ai dati migliori di tutto lo studio per quanto riguarda la tenuta dei dati analitici di base in seguito ai due trattamenti ; questo avviene perché in realtà la depauperazione eventuale dei dati sia di Citral che di CD avviene solo ed esclusivamente sulla resina cationica , mentre la fase relativa alla separazione di fasi demandata alla membrana di UF da 500 Dalton non elimina principi attivi , ma piuttosto li divide spostandone la maggiore concentrazione sul 50% del ritentato . Di conseguenza nella ricombinazione delle due fasi riportiamo una miglioria rispetto alle precedenti prove solo su resine dove il trattenimento per scambio ionico avveniva sul 100% del prodotto trattato . Sappiamo tuttavia che questo sistema non è il migliore in assoluto per quanto riguarda la riduzione dei pesticidi e nel contempo è di complessa attuazione industriale , per cui una eventuale applicazione industriale andrà attentamente valutata .

3.17 Prove di trattamento naturale per la depurazione di acque reflue agrumarie

Il Dipartimento di Agricoltura Alimentazione e Ambiente dell'Università degli Studi di Catania, con la collaborazione del CSEI Catania e del Centro C.Ri.S.A.M., ha eseguito un'attività di ricerca sperimentale su sistemi estensivi per il trattamento delle acque reflue prodotte da un'azienda di trasformazione agrumaria.

In particolare, le indagini sperimentali sono state condotte presso l'impianto di lagunaggio a servizio dell'azienda di trasformazione agrumaria ORTOGEL S.p.A. ubicata nella zona industriale di Caltagirone (37°14'45'' N, 14°33'52'' E) e l'impianto di fitodepurazione a scala pilota realizzato in prossimità dell'impianto di lagunaggio e finalizzato all'affinamento di una porzione dei reflui trattati dall'impianto stesso (**Figura 1**).

(a)

(b)



Figura 1: Vista satellitare del sistema di lagunaggio (a) a servizio dell'azienda ORTOGEL s.p.a. (Caltagirone, Catania), costituito da 3 stagni aerati (S1, S2, S3), e dell'impianto di fitodepurazione a scala pilota (b) per l'affinamento di una porzione dei reflui accumulati in S3

L'impianto di trattamento delle acque reflue prodotte dallo stabilimento ORTOGEL è costituito da 3 stagni di lagunaggio aerati denominati S1, S2 ed S3 aventi volumi utili, rispettivamente, di circa 10.900 m³, 10.900 m³ e 20.000 m³.

Nel serbatoio S1 vengono convogliate le acque reflue con elevate concentrazioni di sostanza organica ed oli essenziali mentre, nel serbatoio S2, vengono immessi i reflui con una minore concentrazione di sostanza organica. Generalmente le acque reflue, dopo un opportuno tempo di detenzione, vengono fatte confluire dal serbatoio S2 al serbatoio S3, mentre il passaggio dei reflui da S1 a S2 avviene solo dopo lunghi tempi di detenzione necessari per l'innocuizzazione degli oli essenziali e l'abbattimento del carico organico.

L'impianto di fitodepurazione a scala pilota esegue il trattamento terziario di una porzione, pari a circa 8-10 m³/giorno, delle acque reflue agrumarie accumulate nel bacino di lagunaggio aerato S3. L'impianto a scala pilota è costituito da un letto a flusso sub-superficiale orizzontale (HF), seguito da un letto filtrante a flusso sub-superficiale verticale (VF) ed un ulteriore bacino di fitodepurazione a flusso superficiale (FWS). La superficie di ciascun letto filtrante (HF ed VF) è pari a circa 50 m² mentre quella della vasca a flusso superficiale è di circa 90 m².

Entrambi i letti sub-superficiali sono stati vegetati con *Phragmites australis*. Quest'ultima specie è stata impiegata anche per vegetare la sezione terminale a flusso sub-superficiale della vasca FWS. In tale vasca, su circa 1/3 dello specchio libero d'acqua, è stata collocata una struttura galleggiante, sulla quale sono state poste a dimora piante di *Typha latifolia*.

Prima dell'avvio delle attività sperimentali sono stati eseguiti una serie di attività di manutenzione straordinaria dell'impianto e l'installazione di un sistema di ricircolo di una porzione dell'effluente di FWS in testa all'impianto di fitodepurazione.

Le attività sperimentali hanno previsto il campionamento, con frequenza variabile, delle acque reflue in ingresso ed in uscita dai singoli stadi di trattamento di

lagunaggio e fitodepurazione: serbatoio S2; serbatoio S3; uscita HF; uscita VF; uscita FWS.

Sui campioni di acque prelevate sono stati determinati, presso il Laboratorio di Igiene Ambientale e degli Alimenti – LIAA ed il Laboratorio della sezione Idraulica e Territorio del Di3A dell'Università degli Studi di Catania, i seguenti parametri: pH, Colore, Odore, Materiali grossolani, Solidi Sospesi Totali, BOD₅, COD, Solfuri (come H₂S), Solfiti (come SO₃), Solfati (come SO₄), Cloruri, Fluoruri, Fosforo Totale (come P), Azoto ammoniacale (come NH₄), Azoto nitroso (come N), Azoto nitrico (come N), Azoto Totale, Oli essenziali, saggio di tossicità acuta, *Escherichia coli*. Le attività di campionamento dei reflui sono state eseguite nel periodo compreso tra giugno 2020 e settembre 2022 e le analisi sono state eseguite utilizzando le metodiche APHA (2012).

Per gli invasi S2 ed S3, nel periodo in cui sono stati gestiti a batch, è stata eseguita una valutazione dell'efficienza del sistema secondo la seguente formula:

$$\eta (\%) = [(Li - Le)/Li] \times 100$$

dove Li è la concentrazione di un determinato parametro nelle acque reflue immesse nel bacino all'inizio del periodo di monitoraggio e Le è la concentrazione del medesimo parametro al termine del periodo di monitoraggio.

Per il sistema di fitodepurazione le efficienze di rimozione (E) dei diversi inquinanti monitorati sono state valutate applicando la seguente formula:

$$E = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100$$

dove C_{in} e C_{out} sono, rispettivamente, le concentrazioni del parametro rilevate in ingresso ed in uscita dal sistema.

I valori rilevati sono stati confrontati con i limiti imposti dalla Tabella 3, Parte terza, Allegato 5 al D.Lgs. 152/2006 e ss.mm.ii. per lo scarico in rete fognaria e su corpo idrico superficiale.

Le attività sperimentali hanno previsto anche il rilievo dei flussi di CO₂, dagli impianti di lagunaggio e di fitodepurazione, con camera di accumulo accoppiata a misure meteorologiche. I rilievi sono stati eseguiti nei mesi di aprile, maggio, giugno, luglio e settembre 2021 e nei mesi di maggio, giugno e novembre 2022.

La concentrazione di CO₂ è stata misurata in continuo da un rilevatore ad infrarosso (IRGA) ed il flusso è stato calcolato applicando l'equazione di seguito riportata:

$$F = (C_f - C_i) V / \Delta t A$$

dove F è il flusso di CO₂ rivelato; Ci è la concentrazione iniziale del gas all'interno della camera di accumulo, Cf è la concentrazione finale del gas; V è il volume complessivo della camera, A è l'area della superficie occupata dallo strumento; Δt è l'intervallo di tempo della misurazione.

La combinazione dei sistemi di lagunaggio aerato con quelli di fitodepurazione si è dimostrata una valida soluzione al trattamento dei reflui agrumari evidenziando elevate prestazioni in termini di efficienza di rimozione degli inquinanti chimico-fisici e microbiologici.

Nonostante le elevate concentrazioni della maggior parte degli inquinanti, rilevate nelle acque reflue prodotte nel corso del processo di trasformazione agrumaria, gli

impianti di trattamento naturale sono stati in grado di produrre un effluente costantemente compatibile con gli standard qualitativi dettati dal D.Lgs. n. 152/2006 per lo scarico in rete fognaria e, ad eccezione di SST, BOD₅ e COD, anche con quelli per lo scarico in corpo idrico superficiale. Le concentrazioni di questi ultimi parametri potrebbero essere ridotte fino ai limiti normativi incrementando le portate di reflui ricircolate in testa all'impianto di fitodepurazione o sostituendo l'ultima fase di trattamento a flusso superficiale con un flusso sub-superficiale.

Le attività sperimentali hanno dimostrato che l'impianto di lagunaggio, se gestito esclusivamente in batch, è in grado di ridurre le concentrazioni degli inquinanti fino a valori inferiori ai limiti per lo scarico in fognatura. Tuttavia, la gestione in batch non è risultata compatibile con gli elevati volumi prodotti durante la stagione di trasformazione agrumaria che hanno costretto l'ORTOGEL ad eseguire, in tale periodo, una gestione in continuo dell'impianto di lagunaggio, con conseguente riduzione delle efficienze depurative. La combinazione dell'attuale impianto di lagunaggio aerato con un impianto di fitodepurazione a scala reale sarebbe in grado di permettere una maggiore flessibilità gestionale garantendo, allo stesso tempo, performances depurative piuttosto costanti (**Allegato 1**).

Le indagini hanno dimostrato che le emissioni di CO₂ dagli impianti indagati sono risultate piuttosto limitate con le minori emissioni rilevate nell'impianto di lagunaggio, rispetto a quelle dell'impianto di fitodepurazione, probabilmente per effetto dell'elevata fioritura algale nelle acque invase che ha determinato un rilevante tasso di assorbimento della CO₂. Tuttavia, i flussi di CO₂ rilevati nell'impianto di fitodepurazione sono risultati inferiori rispetto a quelli documentati in sistemi a fanghi attivi per il trattamento di reflui caratterizzati da carichi organici simili a quelli indagati.

In definitiva, le indagini sperimentali hanno dimostrato che il ricorso ai sistemi di trattamento naturale può offrire, alle imprese del settore della trasformazione agrumaria, un'efficiente alternativa ai trattamenti basati su tecnologie di tipo convenzionale per adempiere alla normativa nazionale per lo scarico, con ridotti costi energetici e limitate attività di manutenzione.

3.18 Prove di riuso di acque agrumarie su colture erbacee

Il progetto MEDFRUIT ha previsto, tra i diversi obiettivi, la valutazione degli effetti dell'irrigazione di acque reflue agrumarie su colture e suolo.

Le attività sperimentali, al fine del conseguimento dell'obiettivo sopra richiamato, sono state condotte presso un campo di microirrigazione per il riuso delle acque reflue trattate dagli impianti di lagunaggio e fitodepurazione a servizio dello stabilimento di trasformazione agrumaria, di proprietà della Ortogel S.p.A.. In particolare, l'impianto sperimentale è stato realizzato in prossimità dell'impianto di

fitodepurazione a scala pilota, ed è stato utilizzato per la produzione di mais a scopi energetici, nel corso del 2021, e per la produzione di riso e soia, nel corso del 2022.

Le acque reflue trattate dall'impianto di fitodepurazione sono state stoccate in un serbatoio fuori terra (di volume pari a circa 5 m^3), per un tempo variabile in funzione del turno irriguo, ed utilizzate per l'irrigazione delle colture indagate.

L'indagine, condotta in pieno campo, ha previsto, nel corso del 2021, la coltivazione di mais in parcelle elementari di $22,5 \text{ m}^2$ ($4,5 \text{ m} \times 5,0 \text{ m}$), organizzate secondo uno schema a blocchi randomizzati replicati tre volte. L'attività sperimentale ha previsto tre diversi livelli di restituzione dell'evapotraspirato: 75% ETc, 50% ETc e 40% ETc (Figura 1). Inoltre, sono stati indagati anche due livelli di concimazione (ciascuno con tre repliche): bio-fertilizzato (inoculo misto di radici micorrizzate e triturate, contenente spore e miceli di funghi simbionti endomicorrizici dei generi *Glomus*) e concimato con nitrato di ammonio (70 Kg ha^{-1} di N). Nelle parcelle la semina è stata eseguita, in data 14/06/2021, lungo file distanziate 0,75 m. La raccolta del mais è stata eseguita il 13/10/2021.

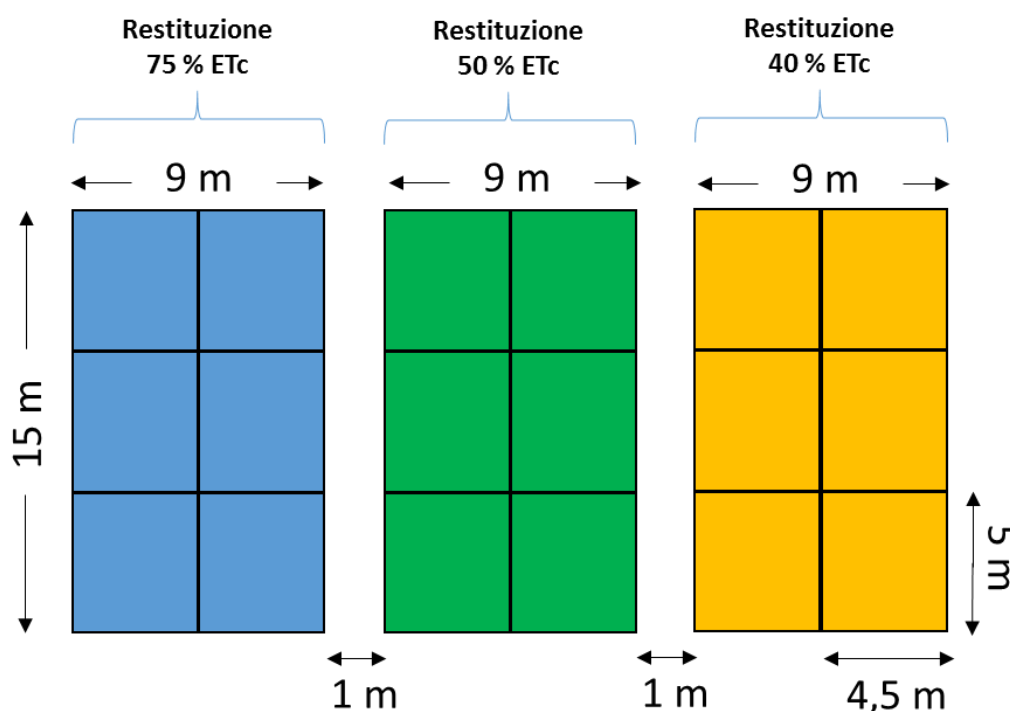


Figura 1 – Schema dell'impianto sperimentale per la coltivazione di mais irrigato con le acque reflue agrumarie trattate con sistemi naturali

Le acque reflue accumulate nel serbatoio sono state prelevate mediante un impianto di sollevamento sommerso, filtrate da un filtro a dischi (produzione Irritec S.p.A.) 100 mesh e convogliate ad un impianto di microirrigazione composto da tre settori irrigui, ciascuno costituito da una condotta di testata ($\Phi=40 \text{ mm}$) ed ali gocciolanti ($\Phi=16 \text{ mm}$) distanziate 0,75 m. In ciascuna ala gocciolante leggera (produzione Irritec S.p.A.) erano presenti, ad un'interdistanza di 0,30 m, gocciolatori piatti eroganti una portata $q=1,1 \text{ L/h}$, ad una pressione $p=100 \text{ kPa}$.

Ciascun settore irriguo è stato dotato di contatore volumetrico per la lettura dei volumi idrici somministrati, nonché di valvole e manometro per la regolazione ed il controllo della pressione di esercizio.

Nel corso del 2022, sul terreno coltivato a mais nel precedente anno, è stata eseguita la coltivazione di riso e soia.

Sono stati posti allo studio tre genotipi di riso label-Sapise (SA.PI.SE. – Cooperativa Agricola) a ciclo di maturazione crescente, breve per S17019 (137 giorni a maturazione), medio S17023 (142 giorni a maturazione) e lungo per S18051 (150 giorni a maturazione); tutti a taglia contenuta, al massimo circa un metro di statura.

In consociazione con il riso è stata impiegata come leguminosa a ciclo primaverile – estivo la soia cv *Pepita* della società italiana sementi (SIS). La pepita è un genotipo che è stato scelto in relazione all'elevata precocità, unita al ridotto contenuto di fattori antinutrizionali, e il cui sviluppo vegetativo si adatta, meglio di altri genotipi della stessa specie, alle semine ad interfila stretta.

Nel campo sperimentale sono state indagate le seguenti tesi:

- Tesi di consociazione, denominata *Intercropping*, nella quale è stata valutata la risposta, in termini di accrescimento, di riso e soia in due combinazioni di rapporto di consociazione riso:soia: 2:1 e 3:1; per il genotipo di riso S17019, sono state inserite anche due dosi di concimazione azotata (0 e 40 Kg N ha⁻¹);
- Tesi nutrizione azotata, denominata *Nutrienti*, nella quale è stata indagata la risposta, a differenti input di fertilizzazione azotata, in due genotipi di riso ed un genotipo di soia;

L'indagine sperimentale sulle tesi è stata condotta in due differenti settori, di circa 202,5 m² ciascuno. In particolare, la tesi denominata *Intercropping* ha previsto la suddivisione del campo in parcelle di 11,25 m² (2,25 m x 5 m), organizzate secondo uno schema a blocchi randomizzati replicati tre volte (**Figura 2a**). Precisamente, per i blocchi con rapporto riso-soia 3(A):1(S) è stato utilizzato riso CV 'Sapise' (S17019) e soia CV 'Pepita'; per i blocchi con rapporto riso-soia 2(A):1(S) è stato utilizzato riso CV 'Sapise' (S17019) e soia CV 'Pepita'; per i blocchi con rapporto riso-soia 2(B):1(S) è stato utilizzato riso CV 'Sapise' (S17023) e soia CV 'Pepita'; per i blocchi con rapporto riso-soia 1(A):0(S) è stato utilizzato riso CV 'Sapise' (S17019); per i blocchi con rapporto riso-soia 1(B):0(S) è stato utilizzato riso CV 'Sapise' (S17023); per i blocchi con rapporto riso-soia 0:1(S) è stata utilizzata soia CV 'Pepita'. Inoltre, ciascuna parcella è stata ulteriormente suddivisa in due sub-parcelle ed indagata per due differenti livelli di concimazione azotata, N0 (nessuna concimazione) e N40 (40 kg/ha azoto) (**Figura 2b**).

La tesi denominata *Nutrienti* è stata suddivisa in parcelle di 22,5 m² (4,5 m x 5 m) (**Figura 2c**). Alcune parcelle sono state ulteriormente suddivise in sub-parcelle, denominate rispettivamente, A, B e C, ciascuna avente una superficie pari a circa 2,49 m² (1,66 m x 1,5 m). Le sub-parcelle sono state indagate per tre differenti livelli di concimazione azotata, N0 (nessuna concimazione), N80 (80 kg/ha azoto) e N160 (160 kg/ha azoto).

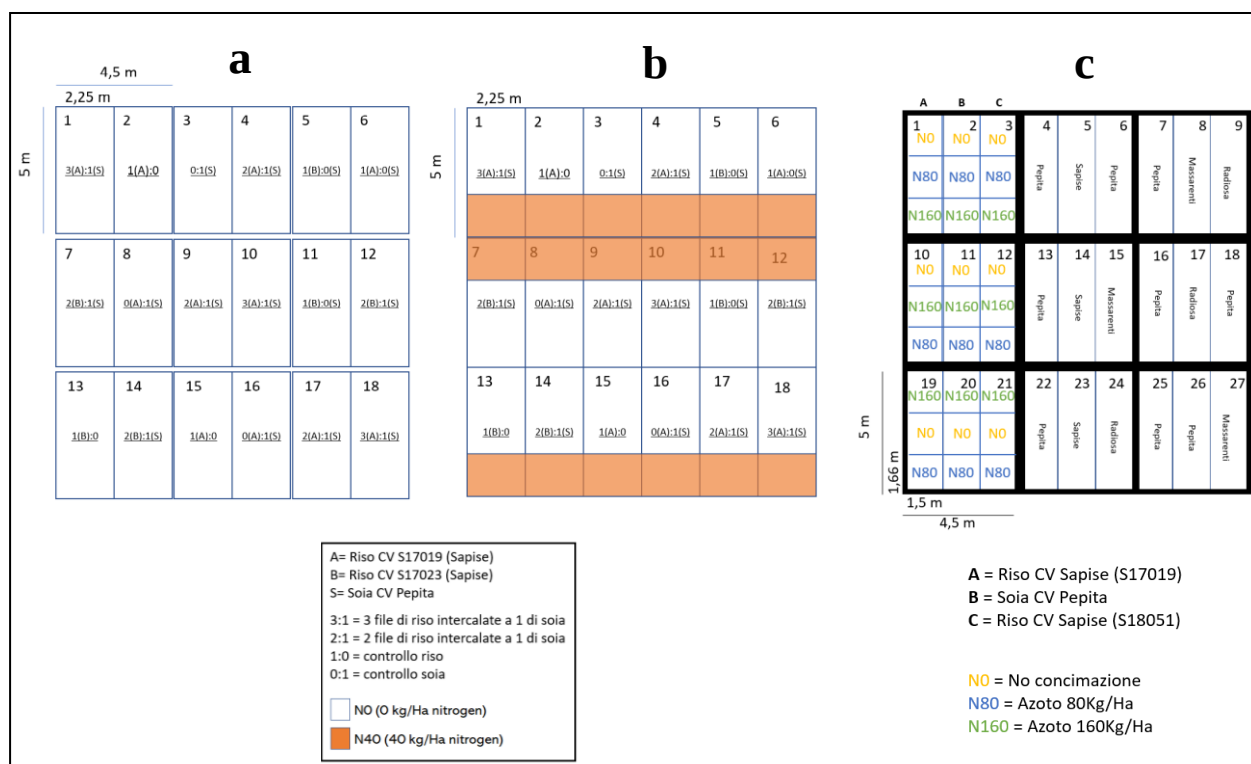


Figura 2 – Schemi dei settori *Intercropping* (a) repliche semina b) livelli di concimazione per parcella) e *Nutrienti* (c)

La semina è stata eseguita il 04.08.2022 mentre la raccolta è stata effettuata, in funzione dello stato di maturazione, durante il mese di novembre.

L'impianto irriguo ha mantenuto lo stesso schema impiantistico del precedente anno d'indagine con la sola differenza della suddivisione in due settori, anziché tre, composti, ciascuno, da una condotta di testata ($\Phi=40$ mm) ed ali gocciolanti ($\Phi=16$ mm), distanziate 0,36 m, aventi le medesime caratteristiche, sopradescritte, della precedente stagione irrigua.

I volumi irrigui sono stati calcolati in funzione dell'evapotraspirazione colturale (ET_c) calcolata moltiplicando l'evapotraspirazione di riferimento (ET_0) per il coefficiente colturale (K_c) (Allen et al., 1998) variabile in funzione dello stadio fenologico delle specie (compreso tra 0,85 e 1,2 per il mais e tra 0,6 e 1 per riso e soia).

Le attività sperimentali hanno rilevato che, nelle acque reflue trattate utilizzate a scopo irriguo, sono stati frequentemente superati, durante il periodo d'indagine, i limiti per i parametri SST, sostanza organica ed *Escherichia coli*, imposti dal D.M. 185/2003 in tema di riuso delle acque reflue urbane. Nonostante le caratteristiche qualitative non conformi agli attuali limiti legislativi nazionali, non sono stati evidenziati effetti negativi sulle colture indagate e sul suolo.

La coltura di mais, con il 75% di restituzione dell'evapotraspirato, ha evidenziato rese in biomassa secca mediamente pari a 23 Mg ha⁻¹ comparabili con le produzioni ottenute in altre indagini sperimentali condotte in ambiente Mediterraneo. Con una riduzione dei volumi irrigui, pari al 50% dell' ET_c , la concimazione minerale ha determinato una produttività in biomassa secca significativamente maggiore rispetto alla concimazione con biofertilizzante. I risultati hanno dimostrato che una

considerevole riduzione dei volumi irrigui (40% dell'ETc) produce, nel mais, significative riduzioni delle rese in biomassa secca, pari a circa la metà di quelle ottenute nella tesi con restituzione del 75% ETc.

Nelle indagini sperimentali condotte nel 2022, il ritardo nell'epoca di semina non ha consentito una valutazione delle rese del riso mentre non ha influenzato negativamente le rese della soia che sono risultate in linea con i dati di letteratura (Wu et al., 2023).

I ridotti quantitativi di azoto e fosforo, distribuiti con le acque irrigue, non sono stati in grado di soddisfare le esigenze nutritive delle colture indagate, risulta quindi necessario, nel caso di impiego irriguo dei reflui agrumari trattati, integrare gli elementi nutritivi con interventi di concimazione.

In definitiva, l'indagine condotta su colture in pieno campo sui terreni di proprietà dell'Ortogel S.p.A., ha fornito importanti indicazioni sia in termini di attività di ricerca sperimentale e conoscenza delle reali potenzialità di utilizzo a scopo irriguo delle acque reflue agrumarie trattate con impianti naturali, sia in termini pratico-applicativi sulla effettiva fattibilità tecnica ed ambientale a scala di campo di tali interventi produttivi. In particolare, è emerso che le acque reflue agrumarie possono rappresentare un'importante risorsa idrica integrativa nel settore irriguo agricolo che non influisce negativamente sulla produttività delle colture anche quando presenta caratteristiche qualitative non strettamente conformi agli attuali limiti normativi nazionali (**Allegato 2**). Ovviamente un'esaustiva valutazione degli effetti sulle colture e sulle caratteristiche fisiche, chimiche ed idrauliche del suolo potrà essere ottenuta solo dopo un pluriennale uso irriguo dei reflui agrumarie.

4. Attività di diffusione dei risultati

4.1 Primo seminario

Il Dipartimento di Agricoltura, Alimentazione e Ambiente dell'Università di Catania - Di3A, con il supporto tecnico del CSEI Catania, ha organizzato il 20 novembre 2020, il seminario di presentazione del progetto di ricerca *“Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di frutti da colture mediterranee e gestione sostenibile dei sottoprodotti – MedFruit”*.

Il seminario, in relazione alla emergenza sanitaria e d'intesa con il responsabile scientifico, è stato organizzato attraverso un webinar su piattaforma Microsoft Teams ed ha visto la partecipazione di studenti e operatori del settore.

Il seminario si è aperto con la presentazione del prof. Salvatore Barbagallo, Presidente del CSEI Catania e responsabile scientifico del progetto di ricerca.

Il Progetto *“Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di frutti da colture mediterranee e gestione sostenibile dei sottoprodotti – MedFruit”*, finanziato dal

Dipartimento Attività Produttive della Regione Siciliana nell'ambito dell'Azione 1.1.5 del PO FESR Sicilia 2014-2020, viene realizzato da cinque imprese in partenariato con tre Enti di ricerca. Le imprese sono la Citrofood, in qualità di Capofila, la Bibite Polara, la Speciale F. & C., la Giuseppe Rosso e la Made Fruit. Gli Enti di ricerca coinvolti sono: l'Università di Catania - Dipartimento di Agricoltura, Alimentazione e Ambiente; l'Università di Palermo - Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Forestali; il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) - Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali, sezione di Catania.

Il Progetto intende perseguire i seguenti obiettivi:

- creare prodotti alimentari innovativi ad alto valore salutistico e nutrizionale legati alla utilizzazione di frutti mediterranei, mediante l'uso di tecnologie avanzate, associate alla trasformazione industriale delle arance rosse, del melograno e del ficodindia;
- sviluppare nuove macchine per l'estrazione dei succhi di ficodindia e melograno, anche attraverso adattamenti di macchine già in commercio per la trasformazione degli agrumi;
- eliminare o ridurre drasticamente il residuo di fitofarmaci presente negli oli essenziali agrumari dopo la loro estrazione dal frutto mediante utilizzazione di sistemi basati su trattamento su resina a scambio ionico e nanofiltrazione;
- sviluppare una soluzione massiva all'impiego del pastazzo di agrume per la produzione di un additivo antiossidante utilizzabile per la produzione di mangimi;
- estrarre zuccheri dal melasso di arancia da impiegare nel campo dolciario, della gelateria e delle bibite;
- sviluppare sistemi tecnologici di fitodepurazione e riuso delle acque reflue agrumarie.

I principali risultati attesi del Progetto sono:

- nuovi prodotti, a partire da succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia, con elevate concentrazioni di sostanze salutistiche e che costituiranno dei "super food" da utilizzare anche come additivi per l'apporto di sostanze bioattive;
- sviluppo di nuove macchine per l'estrazione dei succhi di ficodindia e melograno anche attraverso l'adattamento di macchine già in commercio per la trasformazione industriale degli agrumi;
- miglioramento della qualità degli oli essenziali prodotti dall'industria agrumaria mediante eliminazione dei fitofarmaci in essi contenuti;
- valorizzazione dello scarto solido dei depolpatori (sottoprodotto dell'industria agrumaria) attraverso la produzione di un estratto di polifenoli di agrumi da utilizzare per la produzione di mangime, in particolare negli allevamenti avicoli;
- tecnologie per il trattamento naturale delle acque reflue agrumarie e per il riuso delle acque reflue.

La prima relazione è stata svolta dalla prof.ssa Alessandra Gentile e dal prof. Alberto Continella dell'Università di Catania che hanno parlato su: *"Specie e cultivar di*

arancia rossa, melograno e ficodindia in Sicilia”

Le arance pigmentate sono varietà di arancio dolce che presentano la capacità di sintetizzare pigmenti antocianici disciolti nel succo. La loro origine non è ancora definita, pur trattandosi di una mutazione non si sa da dove sia venuta. Nel 1935 il ricercatore Casella descrisse 10 diverse cultivar di arance rosse coltivate in Sicilia. Esistono diversi tipi di arance rosse di Sicilia a marchio IGP, Tarocco, la varietà Moro e la Sanguinello, tutte con i rispettivi cloni.

Un colore arancione acceso caratterizza tutte queste varietà di arance che si distinguono nelle sfumature e nelle striature interne che possono essere di un colore rosso che cambia in base alla varietà e al periodo di raccolta. Le arance coltivate all'interno del territorio della Sicilia orientale maturano in un periodo che va dalla metà di dicembre fino ad aprile. È in particolare il vulcano Etna, che domina il territorio della piana di Catania, a creare le condizioni ideali per questa coltivazione. Il terreno di origine vulcanica, infatti, risulta particolarmente fertile, mentre il clima si distingue per essere secco, con alta insolazione diurna ma con forti escursioni termiche tra il giorno e la notte date dalle correnti che scendono dall'Etna. Solo le arance prodotte in queste zone, all'interno del territorio definito dalla legge, possono fregiarsi del marchio IGP,

Il tempo di maturazione, naturalmente, cambia con le varietà; di conseguenza muta anche il periodo di raccolta. La biosintesi delle antocianine è un carattere a espressività variabile che dipende dal genotipo (cultivar, portinnesto e loro interazione), dalle condizioni ambientali, dalla posizione sulla pianta, dall'epoca di raccolta e dalla gestione post raccolta.

Il melograno in Italia si avvia verso la industrializzazione della coltura e riguarda soprattutto, ma non esclusivamente, le regioni meridionali (Puglia e Sicilia in testa) ma può interessare in prospettiva altre aree.

Negli ultimi dieci anni la Sicilia è stata protagonista di diverse pluralità di iniziative nel settore dovute all'intraprendenza di singoli imprenditori locali, agli investimenti da parte di imprenditori stranieri, con diffusione di know-how e varietà straniere, all'aumento dell'offerta vivaistica a livello nazionale e al progressivo interesse da parte di vivaisti locali e, non ultimo, l'interesse da parte delle istituzioni scientifiche.

I melograni vengono generalmente suddivisi nei gruppi “dolci”, “agrodolci” e “acidi”, i segmenti della filiera per i quali è possibile intervenire per razionalizzare e rendere sostenibile la produzione riguardano la scelta varietale, la gestione del frutto in campo e la post-raccolta del frutto e IV gamma.

Nell'ambito di un progetto promosso dalla regione siciliana sono state individuate, caratterizzate e georeferenziate sul territorio siciliano numerose accessioni del germoplasma locale e ne sono state valutate le principali caratteristiche qualitative. In

particolare, una di queste è ritenuta particolarmente valida ed è attualmente diffusa in alcuni campi pilota e presso alcuni vivaisti siciliani. Attualmente è in corso di caratterizzazione il profilo antocianico e polifenolico nonché il potenziale antiossidante tramite determinazione della scala ORAC, ed anche con riferimento agli aromi.

La valutazione dovrà necessariamente in futuro essere estesa ad altre caratteristiche della pianta, non ultime quelle legate agli aspetti sanitari e di resistenza alle malattie quali i marciumi come nel caso in studio. A questo proposito occorre spendere qualche parola sulle opportunità offerte dalla trasformazione. E sono opportunità che ovviamente derivano dalla difficoltà con la quale la parte edule del frutto è disponibile. D'altronde, si può ipotizzare di allargare l'impiego commerciale dei frutti di melograno anche ad altri usi.

La pianta del ficodindia è originaria del Centroamerica ma naturalizzata in tutto il bacino del Mediterraneo, soprattutto nelle zone di Sicilia, Calabria, Puglia e Sardegna. L'Italia è il secondo paese produttore al mondo con circa 100.000 tonnellate. Le cultivar sono: rossa o "sanguigna", gialla o "sulfarina" e bianca o "muscaredda".

Ai primi fiori si preferisce applicare la tecnica della "scozzolatura" che è una tecnica colturale che consiste nell'asportazione dei fiori e dei cladodi giovani nel periodo compreso tra la fine di maggio e la metà di giugno, permettendo alla pianta una seconda fioritura più abbondante e una maturazione in epoca ritardata. I frutti "scozzolati" o "bastardoni", maturano in autunno e hanno una maggiore pezzatura, polpa croccante e maturano con temperature medie di 20°C traendo beneficio dalle prime piogge.

Il ficodindia è un frutto capace di conferire un valore aggiunto sia come alimento funzionale che tecnologico. Un alimento funzionale o nutraceutico è un alimento salutare che associa a componenti nutrizionali selezionati le proprietà curative di principi attivi naturali estratti dalla pianta. Le betalaine agiscono come antiossidanti, scavenging di radicali e regolarizzatori dei processi digestivi, di ipocolesterolemia e ulcera gastrica.

Gli obiettivi della attività di ricerca sono finalizzate alla ottimizzazione delle risorse idriche e nutrizionali in base alle specifiche esigenze della coltura, all'ampliamento del calendario di commercializzazione, all'aumento della shelf-life del frutto e alla introduzione di nuove forme di utilizzo del prodotto; valore "strategico" del prodotto di IV gamma del ficodindia.

Il secondo intervento è stato quello della prof.ssa Rosa Palmeri e del prof. Aldo Todaro rispettivamente dell'Università di Catania e Palermo che hanno svolto una relazione su: *"Caratteristiche qualitative e nutrizionali dell'arancia rossa, melograno e ficodindia"*

In Italia la coltivazione delle arance è intorno all'1,8% del totale ed è circoscritta a poche zone della Sicilia e della Calabria. La indicazione geografica protetta "Arancia

Rossa di Sicilia" è riservata ai frutti pigmentati che rispondono alle condizioni ed ai requisiti stabiliti nel disciplinare di produzione del Ministero delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali.

I frutti di "Arancia rossa di Sicilia" all'atto dell'immissione al consumo devono rispondere a caratteristiche specifiche tipiche della varietà cui appartengono. Sono tre le principali varietà a cui si fa riferimento a Indicazione Geografica Protetta (IGP) e coltivate nelle province di Catania, Enna, Ragusa e Siracusa: Tarocco, Moro e Sanguinello.

L'arancia rossa protegge la salute soprattutto con le sue proprietà antiossidanti, a conferirglielo sono sia la vitamina C, presente in queste tre varietà in quantità superiori rispetto a quelle in genere rilevabili nelle altre arance, sia molecole come la cianidina. A quest'ultima sono state inoltre associate proprietà antitumorali e antinfiammatorie, e sembra che aiuti a ridurre il colesterolo cattivo. La cianidina sembra inoltre aiutare a difendere la salute dello stomaco e della vista, a proteggere globuli rossi e vasi sanguigni, a prevenire l'obesità e a tenere sotto controllo il diabete.

I folati presenti nell'arancia rossa sono invece utili per soddisfare i fabbisogni di acido folico dell'organismo femminile durante la gravidanza e a prevenire, così, l'insorgenza di gravi difetti dello sviluppo del sistema nervoso. Infine, la presenza di vitamina K, unita al basso contenuto di sodio, aiuta a combattere la pressione alta, mentre l'acido citrico aiuta a prevenire i calcoli renali e la fibra favorisce il transito intestinale controllando, allo stesso tempo, l'assorbimento di zuccheri e colesterolo.

In Italia la coltivazione del melograno è circoscritta a poche zone della Sicilia, Sardegna e Calabria, quindi c'è una consistente importazione da Spagna, Turchia e Iran.

Sebbene i melograni siano stati ampiamente utilizzati nella medicina popolare di molte culture, di recente sono state rivendicate altre proprietà, come attività antiossidante e antitumorale, effetti antisclerotici e antinfiammatori, a causa del suo alto contenuto in polifenoli.

La melagrana è una buona fonte di fibre solubili e insolubili, utili per una buona digestione e per proteggere la salute dell'intestino. Al frutto del melograno sono inoltre associati benefici in termini di riduzione del peso, di controllo del colesterolo, di miglioramento delle difese immunitarie e della circolazione e di protezione dai tumori (in particolare da quello alla prostata e dai linfomi). Il suo consumo regolare è stato inoltre associato a benefici contro l'iperplasia prostatica benigna e il diabete. L'assunzione di ellagitannini come la granatina B e la punicalagina presenti nel succo di melagrana può ridurre il rischio cardiovascolare contrastando l'azione dei radicali liberi.

La produzione mondiale di fichi d'India ammonta a circa 500.000 tonnellate con il

Messico che contribuisce per circa il 60% del totale. La coltivazione e il consumo sono maggiori anche in Italia con 70.000 tonnellate. Il ficodindia è la cactacea sicuramente più conosciuta, diffusa e apprezzata in diversi paesi del mondo, ma non sufficientemente sfruttata per le reali potenzialità dei suoi frutti e queste riguardano sia la polpa, sia i sottoprodotti, semi e bucce.

Il 92% dell'energia contenuta in un fico d'India, 53 Calorie per 100 g, si presenta sotto forma di carboidrati, che costituiscono il 50% circa della polpa e il 30% della buccia del frutto; per il resto, il 6% corrisponde a proteine e il 2% a lipidi. Per quanto riguarda, invece, i micronutrienti, il fico d'India è ricco di: vitamina C, A, B3 o PP, B2, B1, potassio, calcio, fosforo e ferro.

Il colore della polpa dipende dalla presenza di composti betalainici; in particolare, la betanina conferisce una tonalità rosso-porpora mentre l'indicazantina la colora di giallo. Al suo interno sono presenti biotoli, taurina, flavonoli, tocoferoli e carotenoidi.

La buccia contiene invece calcio, ferro, potassio, magnesio, sodio e selenio, i semi sono ricchi di fosforo e zinco e gli oli ottenuti da buccia e semi sono buone fonti di acidi grassi polinsaturi.

L'obiettivo è quello di valorizzare il ficodindia attraverso una strategia di innovazione agronomica, tecnologica ed economica finalizzata ad una produzione ecosostenibile di un prodotto di qualità e ad elevato valore aggiunto con conseguente allungamento del calendario produttivo.

Il terzo intervento della giornata è stato svolto dal dott. Massimo D'Avella della Citrech e dal dott. Salvatore Vitale della Speciale F. & C. sul tema: *“Macchine per l'industria agrumaria e qualità dei derivati”*.

Nel campo della trasformazione industriale agrumaria esiste certamente una forte dipendenza fra il tipo di macchine utilizzate per l'ottenimento del derivato e la qualità del derivato stesso, e questo riferendoci per il momento unicamente al derivato primario, ovvero la prima spremitura del frutto. Nel caso degli agrumi esiste infatti a livello internazionale una definizione analitica di succo, e questa viene edita dall'organismo tecnico scientifico europeo AIJN nel suo Code of Practice, che fissa i valori minimi e massimi per tutti i principali componenti di un succo, sia esso di arancio, di limone o di mandarino; se uno o più di questi parametri non vengono rispettati, ovvero nel caso che essi siano troppo bassi o troppo alti rispetto a quanto stabilito come convenzione internazionale, il prodotto non può più essere definito ad esempio Succo di Arancio ma Preparato di Arancio, con la conseguente penalizzazione a livello commerciale. La definizione di Succo di Arancio è molto vicina alla qualità del derivato ottenibile esclusivamente dall'endocarpo del frutto, senza o con limitatissime contaminazioni da parte dei liquidi provenienti dalle parti esterne all'endocarpo stesso.

In un agrume infatti la composizione chimico analitica è ubiquitaria ma varia in funzione della sezione longitudinale del frutto; ad esempio gli zuccheri, le vitamine e gli acidi organici, costituenti principali di un succo di arancio, si troveranno

principalmente nell'endocarpo, ovvero nella parte interna del frutto ma saranno presenti, anche se in una concentrazione via via minore e con differenti rapporti fra gli stessi, anche nella parte bianca (albedo) e nella buccia (flavedo). Al contrario aminoacidi e sali minerali (ad eccezione del potassio), avranno una concentrazione maggiore nelle parti esterne del frutto, così come tutte le parti colloidali e polifenoliche, in maggior parte presenti nelle parti esterne piuttosto che in quelle dell'interno del frutto; ci si renderà quindi conto dell'importanza del tipo di estrazione sulla qualità del succo, ovvero del fatto che in funzione della pressione esercitata o del grado di abrasione e/o compressione del frutto durante l'estrazione del succo, si potranno ottenere quadri analitici nettamente diversi.

Si deve inoltre considerare che, al di là del mero aspetto analitico, un succo di arancio deve essere anche gradevole, dolce, aromatico e con un gusto non oleoso; alcuni dei componenti che ho precedentemente elencato tuttavia sono caratterizzati da un sapore marcatamente amaro e questi appartengono soprattutto alle classi di sostanze colloidali e flavonoidiche presenti soprattutto nell'albedo e nel flavedo, insieme a composti di origine limonoidica ed alla presenza più o meno abbondante di olio essenziale parzialmente solubilizzato o in sospensione nel succo stesso. Infatti il tipico flavour o gusto dell'arancio fresco non è certamente conferito da una concentrazione più o meno importante di olio essenziale della buccia disciolto nel succo stesso (di per se molto amaro), ma piuttosto dagli aromi solubili che si disciolgono nella matrice acquosa del succo in forza della loro struttura fortemente ossigenata. Questa ultima problematica, ovvero la percentuale di olio finemente suddiviso nel succo, è ovviamente legata alla macchina di estrazione utilizzata, ovvero a come il meccanismo di ottenimento dell'olio essenziale debba essere tale da garantire la minima o nulla frammistione con il derivato succo, siano esso ottenuti contemporaneamente o in due diversi momenti.

Nella ricerca si tratterà quindi dei due sistemi precedentemente descritti, i quali hanno entrambi una forte attinenza con il progetto MedFruit, in quanto con il sistema più tradizionale opportunamente modificato si cercherà di ottenere un Succo di Fico d'India di qualità tale da potere essere impiegato nella formulazione del Superfood, mentre con il sistema più moderno e collaudato di tipo FMC in line otterremo il Succo di Arancio Rosso, sempre da essere impiegato nelle successive lavorazioni di arricchimento in antiossidanti per il Superfood. Entrando nello specifico dei due sistemi di estrazione, il primo, il sistema tradizionale pelatrice-premitrice, è stato utilizzato (e lo è anche adesso anche se in misura minore) dalla industria della trasformazione industriale siculo calabrese in maniera diffusa a partire dagli anni 50 ed è stato alla base della fortuna che la nostra industria ha avuto a partire da quegli anni. Infatti la semplicità di utilizzo (non è infatti necessario alcuna pre calibrazione), la possibilità di ottenere una ottima resa di ottenimento di olio essenziale mediante la sezione di pelatura ed, infine, di ottenere contemporaneamente sia il succo primario che la separazione del flavedo dalle altre parti fibrose, è stato alla base della sua quasi capillare diffusione. Tuttavia, volendo esaminare la qualità del derivato primario succo soprattutto in funzione delle difformità analitiche rispetto al riferimento

internazionale, dobbiamo mettere in evidenza alcune problematiche:

- Durante il processo di pelatura del frutto questo , mano a mano che procede verso l'uscita alla fine del tunnel di abrasione, diventa sempre più spugnoso, avendo nel frattempo perso gran parte degli otricoli contenenti l'olio essenziale; questo fa sì che il frutto inviato alla successiva fase di estrazione del succo a rulli sia sì deprivato dell'olio essenziale ma al contempo sia imbibito della stessa acqua utilizzata nel sistema di pelatura, quindi contenente comunque dell'olio essenziale residuo. Ne deriva che, anche per l'effetto di trascinamento di parte della buccia contro la forata al momento dell'estrazione del succo, il livello di olio essenziale residuo, il quale viene fissato dalle norme AIJN ad un massimo di 0,4 ml/lt, supera di gran lunga questo valore, anche del doppio. Un succo così ottenuto non può quindi essere inviato alle linee del "bevibile" sia perché fuori norma e sia per il sapore più amaro che l'olio residuo porta con se, ma soltanto inviato alla linea del concentrato.
- Il sistema di estrazione succo prevede una spremitura del frutto tagliato in due metà a mezzo dello stesso rullo che striscia a contatto con una rete forata; nonostante questo momento di estrazione possa essere regolato avvicinando o allontanando il rullo dalla rete ed anche considerando la possibilità di tagliare via il flavedo più o meno durante la stessa estrazione del succo, è gioco forza evidente che esiste una certa drasticità di estrazione, ovvero una certa frammistione del succo proveniente dall'endocarpo con il liquidi che percolano dalla parte bianca e dalla parte esterna. Se la macchina viene regolata con estrema cura si può anche ottenere un derivato succo che ancora possa restare entro i limiti fissati dalle norme AIJN, ma questo anche in funzione della qualità del frutto in entrata, intendendo con questo che una certa variazione della maturazione del frutto e quindi della sua generale consistenza potrà comunque interferire negativamente anche sulla migliore delle regolazioni. In generale possiamo dire che i parametri chimico analitici che dovranno essere attenzionati, ovvero quelli legati alla maggiore concentrazione presente nelle parti esterne, saranno soprattutto le sostanze pectiche, sia totali che idrosolubili, i polifenoli in generale, soprattutto flavonoidi, flavononi e polimetossiflavoni, ed, infine, il contenuto di calcio e di alcuni metalli pesanti. Tutti questi componenti chimico analitici saranno ai limiti o talvolta potranno superare i limiti imposti dalle norme AIJN, o comunque la loro concentrazione sarà certamente superiore a quella ottenibile con altri sistemi di estrazione più moderni ed attuali come, appunto, il secondo descritto nell'intervento precedente operante sul frutto singolo.

In particolare questo sistema estrattivo affronta e risolve tutte le problematiche precedentemente descritte ed il derivato primario succo rientra appieno dal punto di vista chimico analitico nelle definizioni internazionali, sebbene a fronte di un investimento molto superiore e di una minore versatilità; i frutti devono essere infatti calibrati almeno in 2 o 3 differenti dimensioni in modo da adattarsi perfettamente alle diverse dimensioni delle coppe metalliche (nel caso infatti di frutti troppo piccoli o

troppo grandi per la dimensione della coppa sarà la qualità generale del derivato a risentirne negativamente) ed ognuno dei singoli estrattori ha una portata corrispondente ad almeno 1/5 di una macchina a rulli. Questo sistema lavora sul singolo frutto e l'estrazione del derivato succo e di quello olio essenziale avviene contemporaneamente ma viaggia attraverso due distinte linee di tubazioni. L'eventuale trascinamento di olio essenziale nel succo è minimizzato e confinato esclusivamente a quella piccola quantità di olio presente nella porzione del frutto che viene attraversato dal coltello circolare. Esistono anche in questo sistema delle regolazioni, ma queste incidono semplicemente sulla resa di ottenimento del succo e/o sul suo grado di polposità o ancora sulla maggiore o minore resa in olio essenziale e quindi viene escluso che parti dell'esterno del frutto possano essere coinvolte nel processo estrattivo. A parità di qualità e varietà delle arance utilizzate, possiamo affermare che la resa in succo utilizzando il sistema "in line" sarà certamente superiore a quello ottenibile con il sistema tradizionale pelatrice-premitrice, e questo perché tutto l'endocarpo verrà coinvolto nella spremitura ; osservando infatti le bucce espulse dalla macchina queste si presentano quasi "pulite" senza più alcuna presenza di endocarpo o parti di esso, mentre osservando le stesse prelevate dopo l'estrattore a rulli si potranno notare significativi residui di membrane contenenti ancora succo e parti di endocarpo non sfruttate. Frutti di scarsa qualità o troppo maturi o non perfettamente sferici potranno caratterizzare negativamente la qualità, ma questo avverrebbe per qualsiasi tipo di estrazione utilizzato; un apposito impianto di cernita ed eliminazione dei frutti non idonei, sia esso manuale o con lettori ottici dei difetti, fa infatti parte integrante del sistema estrattivo. Il succo ottenuto con il sistema di estrazione di tipo "in line" viene quindi esclusivamente dall'endocarpo del frutto e per questo motivo è stato da noi scelto per la produzione del Succo di Arancio Rosso per il Superfood .

A seguire il dott. Rosario Timpone della Citrech ha parlato su: *"Sviluppo di nuovi prodotti ad alto valore salutistico da succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia"*.

Uno degli scopi del Progetto MedFruit è quello di creare prodotti alimentari innovativi ad alto valore salutistico e nutrizionale mediante l'uso di tecnologie avanzate associate alla trasformazione industriale di frutti mediterranei quali arance rosse, melograni e ficodindia. In parole povere desideriamo produrre un "cibo funzionale" cioè un alimento che oltre alla nutrizione di base possa fornire benefici alla salute. Nell'ultimo trentennio la conoscenza dell'influenza della dieta su salute e wellness è enormemente aumentata portando alla formulazione di alimenti nuovi e più salutari che possano ridurre il rischio legato a molte malattie croniche.

Per il Progetto MedFruit ci prefiggiamo di formulare un "SuperFood" che sublimi le caratteristiche salutari dei tre frutti summenzionati: Arancia Rossa, melagrana e Ficodindia determinate, in buona parte dal loro contenuto in antociani, ellagitannini e betalaine. Allo scopo, abbiamo pensato di utilizzare tecniche a membrana in modo da

poter concentrare i succhi ed i principi attivi senza l'utilizzo del calore.

Allo scopo di scegliere le membrane più idonee agli scopi progettuali sono state effettuate prove con un impianto a membrana da laboratorio denominato «Labcell». Questa unità utilizza membrane piane e permette di valutare, su scala di laboratorio, il comportamento di specifici alimenti rispetto a membrane differenti per materiale di costruzione e capacità filtrante permettendo di valutare non solo la permeabilità di membrane differenti rispetto a succhi differenti ma anche la maggiore o minore facilità di concentrare le sostanze colloidali contenute nei succhi di partenza; inoltre, essa permette di valutare la reiezione di membrane differenti rispetto a sostanze specifiche contenute nei succhi.

Le prove ci hanno permesso di valutare se determinati materiali utilizzati per la costruzione delle membrane permettano, o meno, il passaggio di sostanze quali gli zuccheri e gli acidi normalmente contenuti nei succhi di frutta ma anche di sostanze a carattere nutraceutico quali gli antociani e le betalaine.

Tutte queste informazioni saranno fondamentali nel prosieguo delle attività progettuali quando si dovranno stabilire i pretrattamenti dei succhi e le caratteristiche degli impianti pilota a membrana che saranno necessari per la produzione dei prototipi dei succhi concentrati a membrana e le varie formulazioni del “Superfood” che porteranno alle formulazioni definitive per campo di utilizzo.

Sono state effettuate, complessivamente, 23 prove su succhi di arancia rossa, 11 prove su succhi di ficodindia e 16 prove su succo di melagrana. Per ognuna delle prove è disponibile un foglio di lavoro che riporta temperatura e pressione di processo, il flusso di permeato in funzione del tempo, i volumi di feed, permeato e ritentato e il fattore di concentrazione espresso come VRF (Volume ReductionFactor) ovvero il rapporto tra feed e ritentato totale.

Le attività progettuali stanno proseguendo con la costruzione da parte di Citrofood degli impianti pilota che permetteranno di ottenere i preconcentrati da inviare a ITM-CNR per la concentrazione finale. Una volta ottenuti i tre concentrati finali, la Ditta Conserve di Sicilia – Giuseppe Rosso effettuerà tutte le prove di miscelazione e le valutazioni che porteranno alla formulazione definitiva del nostro “Superfood” che potrà anche essere essiccato per usi nutraceutici. La Conserve di Sicilia si occuperà, altresì, di formulare nel modo più opportuno anche una marmellata intervenendo sulle proprie linee di produzione in modo da minimizzare l'effetto dei trattamenti termici sulle qualità organolettiche e sulle proprietà salutari del “Superfood”. Valutazioni analoghe saranno effettuate dalla Ditta Bibite Polara per la formulazione di bevande a base sia dei singoli concentrati che di loro miscele.

L'ultimo intervento del seminario è stato svolto dai dott. Concetto Puglisi e Sandro Dattilo del CNR e dal prof. Giuseppe Muratore dell'Università di Catania che hanno parlato su: *“Tecniche di confezionamento per nuovi prodotti alimentari a base di*

succhi di arancia, melograno e ficodindia”.

Tra gli argomenti generali, le tecnologie di riempimento, il risanamento termico della bevanda confezionata, le chiusure, l’etichettatura e la tracciabilità ed il design rappresentano solo una parte delle caratteristiche da analizzare e studiare nell’immissione sul mercato di una nuova bevanda. Ognuna delle tipologie di bevande meriterebbe uno studio “soggettivo” legato alle proprie caratteristiche qualitative e nutrizionali.

Le bevande sul mercato mondiale sono tante e ciascuna va esaminata per coglierne appieno le opportunità offerte dalla corretta scelta del packaging. Che esse siano fresche, nutrienti, dissetanti, piatte, frizzanti, alcoliche, energetiche, *nutraceutiche o funzionali*, sono soggette ad una serie di valutazioni al fine di individuare il packaging più appropriato che garantisca la migliore shelf life.

E’ definito “*nutraceutico*” qualsiasi sostanza che può essere considerata un alimento o parte di esso che fornisca un beneficio medico o salutistico comprendendo anche la prevenzione ed il trattamento di malattie. Sono cibi “*funzionali*” tutti gli alimenti preparati in modo da preservare le loro caratteristiche nutritive, in tal senso l’alimento arricchisce il nostro corpo con un apporto in vitamine, grassi, proteine, carboidrati etc. necessari per una sana sopravvivenza.

In seguito alle diverse fasi di attività relativa al progetto di ricerca MedFruit si andranno a determinare i seguenti parametri:

- Valutazione di specie e cultivar di ficodindia, melograno e arancia rossa ai fini della trasformazione in succhi
- Valutazione dell’attività antiossidante dei succhi prodotti industrialmente
- Chiarificazione e concentrazione dei succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia
- Formulazione di nuove bevande ad alto potere antiossidante con succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia; verifica degli effetti della pastorizzazione delle bevande finite; produzione di campionature semi industriali nella forma e nell’imballo definitivi
- Formulazione di nuovi prodotti gel/confettura ad alto valore antiossidante con succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia; studio e risoluzione di problematiche di pastorizzazione e shelf-life del prodotto; produzione di campionature semi industriali nella forma e nell’imballo definitivi
- Sviluppo di packaging funzionale per il confezionamento di bevande e prodotti al cucchiaino e produzione di campionature industriali

Nello specifico il CNR si occuperà della determinazione dei parametri di processo e l’utilizzo di tecniche di distillazione osmotica per la concentrazione di succhi su impianti pilota. UNICT e CNR si occuperanno della valutazione della shelf life in relazione al confezionamento dei nuovi prodotti.

Obiettivi dello studio sono la progettazione e la messa a punto di sistemi di

confezionamento ad elevato effetto barriera, adoperando indicatore Tempo-Temperatura (ITT), finalizzato al monitoraggio di eventuali cambiamenti dannosi di temperatura e indicatori di Ossigeno (OI) in grado di rilevare la presenza di ossigeno all'interno della confezione.

Verranno pertanto valutate la cinetica dell'indice di qualità e della shelf life primaria dei campioni, in relazione ai diversi sistemi di confezionamento, ottenendo una produzione su scala di laboratorio e pilota di imballaggi funzionali per bevande e prodotti al cucchiaino a base di ficodindia, melograno e arancia rossa ad elevato potere antiossidante.

A conclusioni dei lavori sono seguiti una serie di interventi sulle tematiche esposte coordinati dal prof. Barbagallo.

Nell'allegato 24 vengono riportati il programma, l'elenco dei partecipanti e l'articolo pubblicato sulla stampa.

4.2 Secondo seminario

Il Dipartimento di Agricoltura, Alimentazione e Ambiente dell'Università di Catania - Di3A, con il supporto tecnico del CSEI Catania, ha organizzato, nell'ambito delle attività di divulgazione previste dal progetto *“Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di frutti da colture mediterranee e gestione sostenibile dei sottoprodotti – MedFruit”*, il seminario su *“La gestione sostenibile delle acque reflue agroindustriali”*. Il Seminario, in relazione alla emergenza sanitaria e d'intesa con il responsabile scientifico, è stato organizzato attraverso un webinar su piattaforma Microsoft Teams ed ha visto la partecipazione di circa 250 studenti e operatori del settore.

I lavori sono stati aperti dal prof. Salvatore Barbagallo che ha presentato il progetto Medfruit, evidenziando che il progetto è stato finanziato dal Dipartimento Attività Produttive della Regione Siciliana, nell'ambito dell'Azione 1.1.5 del PO FESR Sicilia 2014-2020, e coinvolge cinque imprese in partenariato con tre enti di ricerca. Le imprese sono la Citrofood, in qualità di Capofila, la Bibite Polara, la Speciale F. & C., la Giuseppe Rosso e la Made Fruit. Gli Enti di ricerca coinvolti sono: l'Università di Catania - Dipartimento di Agricoltura, Alimentazione e Ambiente; l'Università di Palermo - Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali; il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) - Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali, sezione di Catania. Gli obiettivi che il progetto Medfruit intende perseguire sono i seguenti:

- creare prodotti alimentari innovativi ad alto valore salutistico e nutrizionale legati alla utilizzazione di frutti mediterranei, mediante l'uso di tecnologie avanzate, associate alla trasformazione industriale delle arance rosse, del melograno e del ficodindia;

- sviluppare nuove macchine per l'estrazione dei succhi di ficodindia e melograno, anche attraverso adattamenti di macchine già in commercio per la trasformazione degli agrumi;
- eliminare o ridurre drasticamente il residuo di fitofarmaci presente negli oli essenziali agrumari dopo la loro estrazione dal frutto mediante utilizzazione di sistemi basati su trattamento su resina a scambio ionico e nanofiltrazione;
 - 4.3 Seminario conclusivo di presentazione dei risultati finali
- produzione di un additivo antiossidante utilizzabile per la produzione di mangimi;
- estrarre zuccheri dal melasso di arancia da impiegare nel campo dolciario, della gelateria e delle bibite;
- sviluppare sistemi tecnologici di fitodepurazione e riuso delle acque reflue agrumarie.

I temi dell'ultimo obiettivo sono stati al centro delle successive relazioni tenute dal prof. Giuseppe Luigi Cirelli e dal dott. Mirco Milani dell'Università degli Studi di Catania.

In particolare, il prof. Cirelli, con la relazione dal titolo *“La gestione sostenibile delle acque reflue di piccoli e medi insediamenti produttivi”* ha presentato la problematica relativa al trattamento delle acque reflue nei piccoli e medi insediamenti civili ed agroindustriali evidenziando i vantaggi dell'applicazione dei sistemi di trattamento naturale, quale la fitodepurazione, finalizzata anche al possibile riuso del refluo trattato. La relazione è proseguita con l'esposizione delle caratteristiche costruttive, di esercizio e gestionali delle principali tipologie di sistemi di fitodepurazione: a flusso superficiale, a flusso sub-superficiale orizzontale, a flusso sub-superficiale verticale e a scarico zero. Per ciascuna tipologia sono state presentate alcune interessanti applicazioni a livello internazionale, nazionale e regionale. Il prof. Cirelli ha, infine, illustrato le caratteristiche delle principali macrofite (radicate emergenti, radicate sommerse e galleggianti) utilizzate nei sistemi di fitodepurazione, mostrando fotografie delle specie vegetali più ampiamente impiegate ed evidenziandone il ruolo svolto nell'ambito del processo fitodepurativo.

Il dott. Milani è intervenuto con la relazione dal titolo *“Esperienze di fitodepurazione per il trattamento dei reflui agroindustriali”* illustrando le principali differenze qualitative che intercorrono tra i reflui di natura domestica e quelli di natura agroindustriale. Ha proseguito, quindi, richiamando alcuni riferimenti normativi relativi alla possibile assimilazione dei reflui agroalimentari alle acque reflue domestiche ed alla loro utilizzazione agronomica senza previo processo depurativo. La relazione ha, quindi, illustrato le possibili problematiche connesse all'impiego di sistemi convenzionali per il trattamento dei reflui agroindustriali ed i vantaggi di una loro possibile alternativa, rappresentata dai sistemi di fitodepurazione e lagunaggio. Il dott. Milani ha proseguito presentando le attività condotte dai ricercatori del CSEI Catania e della sez. idraulica e territorio del Di3A, nell'ambito dei progetti *“Vigna Energetica – ViEnergy”* (finanziato dal piano operativo Italia – Malta 2007-2013) e *“Uso sostenibile dei sottoprodotti provenienti dalla lavorazione industriale degli*

agrumi” (finanziato dal Ministero dello Sviluppo Economico – MiSE), che hanno previsto la realizzazione di due impianti di fitodepurazione a scala prototipale per il trattamento, rispettivamente, delle acque reflue enologiche e agrumarie. In particolare, l’impianto di fitodepurazione per il trattamento dei reflui enologici è stato realizzato presso la cantina Marabino, ubicata nel territorio di Noto (Siracusa), ed è stato oggetto di una consistente attività di monitoraggio finalizzata alla valutazione delle caratteristiche quali-quantitative dei reflui trattati. Tale attività ha evidenziato le ottime prestazioni dell’impianto di fitodepurazione che è in grado di produrre reflui conformi ai limiti imposti dal D.Lgs. 152/2006, per lo scarico in corpo idrico superficiale, ed al D.M. 185/2003, per il riuso irriguo. Le attività sui reflui agrumari sono state condotte presso gli impianti di depurazione dello Stabilimento ORTOGEL S.p.A., ubicato nella zona industriale di Caltagirone (Catania), costituiti da un sistema di lagunaggio aerato a scala reale e da un impianto di fitodepurazione a scala prototipale. Anche in questo caso le attività di monitoraggio hanno evidenziato che i trattamenti naturali sono stati in grado di produrre effluenti compatibili con i limiti normativi. Il dott. Milani, ha concluso la relazione illustrando le indagini che verranno condotte, nell’ambito del progetto Medfruit, presso gli impianti di depurazione naturale ed i terreni di proprietà dell’ORTOGEL S.p.A..

Nell’allegato 25 vengono riportati il programma e l’elenco dei partecipanti.

4.3 Seminario conclusivo di presentazione dei risultati finali

Il seminario conclusivo di presentazione dei risultati del progetto di ricerca: *“Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di frutti da colture mediterranee e gestione sostenibile dei sottoprodotti – MedFruit”* si è tenuto il 26 maggio 2023 presso l’Aula Magna del Polo Scientifico dell’Università degli Studi di Catania.

Nel corso del Seminario sono stati presentati i risultati dell’attività svolta e distribuito il volume n. 27 dei Quaderni CSEI Catania III Serie che contiene una sintesi dei risultati conseguiti.

I lavori si sono aperti con i saluti istituzionali di:

- *Prof. Mario D’Amico*, Direttore Dipartimento Di3A, Università di Catania
- *Dott.ssa Aurora Ursino*, Presidente Ordine dei Dottori Agronomi e dei Dottori Forestali della Provincia di Catania
- *Dott. Daniele Alfio Romano*, Presidente Ordine Tecnologi Alimentari della Sicilia

Le relazioni sono state coordinate dal *Prof. Salvatore Barbagallo*, Responsabile scientifico del Progetto

Relazioni:

- *“Caratteristiche qualitative e nutrizionali dell’arancia rossa, melograno e ficodindia”*
proff. Alessandra Gentile e Rosa Palmeri, Università di Catania, prof. Aldo Todaro, Università di Palermo

Le arance pigmentate sono varietà di arancio dolce che presentano la capacità di sintetizzare pigmenti antocianici disciolti nel succo. La loro origine non è ancora definita, pur trattandosi di una

mutazione non si sa da dove sia venuta. Nel 1935 il ricercatore Casella descrisse 10 diverse cultivar di arance rosse coltivate in Sicilia. Esistono diversi tipi di arance rosse di Sicilia a marchio IGP, Tarocco, la varietà Moro e la Sanguinello, tutte con i rispettivi cloni.

Un colore arancione acceso caratterizza tutte queste varietà di arance che si distinguono nelle sfumature e nelle striature interne che possono essere di un colore rosso che cambia in base alla varietà e al periodo di raccolta. Le arance coltivate all'interno del territorio della Sicilia orientale maturano in un periodo che va dalla metà di dicembre fino ad aprile. È in particolare il vulcano Etna, che domina il territorio della piana di Catania, a creare le condizioni ideali per questa coltivazione. Il terreno di origine vulcanica, infatti, risulta particolarmente fertile, mentre il clima si distingue per essere secco, con alta insolazione diurna ma con forti escursioni termiche tra il giorno e la notte date dalle correnti che scendono dall'Etna. Solo le arance prodotte in queste zone, all'interno del territorio definito dalla legge, possono fregiarsi del marchio IGP,

Il tempo di maturazione, naturalmente, cambia con le varietà; di conseguenza muta anche il periodo di raccolta. La biosintesi delle antocianine è un carattere a espressività variabile che dipende dal genotipo (cultivar, portinnesto e loro interazione), dalle condizioni ambientali, dalla posizione sulla pianta, dall'epoca di raccolta e dalla gestione post raccolta.

Il melograno in Italia si avvia verso la industrializzazione della coltura e riguarda soprattutto, ma non esclusivamente, le regioni meridionali (Puglia e Sicilia in testa) ma può interessare in prospettiva altre aree.

Negli ultimi dieci anni la Sicilia è stata protagonista di diverse pluralità di iniziative nel settore dovute alla intraprendenza di singoli imprenditori locali, agli investimenti da parte di imprenditori stranieri, con diffusione di know-how e varietà straniere, all'aumento dell'offerta vivaistica a livello nazionale e al progressivo interesse da parte delle istituzioni scientifiche.

I melograni vengono generalmente suddivisi nei gruppi “dolci”, “agrodolci” e “acidi”, i segmenti della filiera per i quali è possibile intervenire per razionalizzare e rendere sostenibile la produzione riguardano la scelta varietale, la gestione del frutto in campo e la post-raccolta del frutto e IV gamma.

Nell'ambito di un progetto promosso dalla regione siciliana sono state individuate, caratterizzate e georeferenziate sul territorio siciliano numerose accessioni del germoplasma locale e ne sono state valutate le principali caratteristiche qualitative. In particolare, una di queste è ritenuta particolarmente valida ed è attualmente diffusa in alcuni campi pilota e presso alcuni vivaisti siciliani. Attualmente è in corso di caratterizzazione il profilo antocianico e polifenolico nonché il potenziale antiossidante tramite determinazione della scala ORAC, ed anche con riferimento agli aromi.

La valutazione è stata anche estesa ad altre caratteristiche della pianta, non ultime quelle legate agli aspetti sanitari e di resistenza alle malattie quali i marciumi. A questo proposito occorre spendere qualche parola sulle opportunità offerte dalla trasformazione; opportunità che ovviamente derivano dalla difficoltà con la quale la parte edule del frutto è disponibile. D'altronde, si può ipotizzare di allargare l'impiego commerciale dei frutti di melograno anche ad altre diverse tipologie di utilizzazioni.

La pianta del ficodindia è originaria del Centroamerica ma naturalizzata in tutto il bacino del Mediterraneo, soprattutto nelle zone di Sicilia, Calabria, Puglia e Sardegna. L'Italia è il secondo paese produttore al mondo con circa 100.000 tonnellate. Le cultivar sono: rossa o “sanguigna”, gialla o “sulfarina” e bianca o “muscaredda”.

Ai primi fiori si preferisce applicare la tecnica della “scozzolatura” che è una tecnica colturale che consiste nell'asportazione dei fiori e dei cladodi giovani nel periodo compreso tra la fine di maggio

e la metà di giugno, permettendo alla pianta una seconda fioritura più abbondante e una maturazione in epoca ritardata. I frutti “scozzolati” o “bastardoni”, maturano in autunno e hanno una maggiore pezzatura, polpa croccante e maturano con temperature medie di 20°C traendo beneficio dalle prime piogge.

Il ficodindia è un frutto capace di conferire un valore aggiunto sia come alimento funzionale che tecnologico. Un alimento funzionale o nutraceutico è un alimento salutare che associa a componenti nutrizionali selezionati le proprietà curative di principi attivi naturali estratti dalla pianta. Le betalaine agiscono come antiossidanti, scavenging di radicali e regolarizzatori dei processi digestivi, di ipocolesterolemia e ulcera gastrica.

Gli obiettivi della attività di ricerca sono stati finalizzati alla ottimizzazione delle risorse idriche e nutrizionali in base alle specifiche esigenze della coltura, all’ampliamento del calendario di commercializzazione, all’aumento della shelf-life del frutto e alla introduzione di nuove forme di utilizzo del prodotto definito come valore “strategico” del prodotto di IV gamma del ficodindia.

- *“Macchine per l’industria agrumaria e qualità dei derivati”*
dott. Massimo D’Avella, Citrech - dott. Salvatore Vitale, Speciale F.&C. - dott. Carmelo Caratozzolo, Citrofood srl

Nel campo della trasformazione industriale agrumaria esiste certamente una forte dipendenza fra il tipo di macchine utilizzate per l’ottenimento del derivato e la qualità del derivato stesso, e questo riferendoci unicamente al derivato primario, ovvero la prima spremitura del frutto.

Nel caso degli agrumi esiste a livello internazionale una definizione analitica di succo che fissa i valori minimi e massimi per tutti i principali componenti di un succo.

La definizione di Succo di Arancio è molto vicina alla qualità del derivato ottenibile esclusivamente dall’endocarpo del frutto, senza o con limitatissime contaminazioni da parte dei liquidi provenienti dalle parti esterne all’endocarpo stesso.

Nella ricerca sono stati presi in considerazione due sistemi: con il sistema più tradizionale opportunamente modificato si è cercato di ottenere un Succo di Fico d’India di qualità tale da potere essere impiegato nella formulazione del Superfood, mentre con il sistema più moderno e collaudato di tipo FMC in line si è ottenuto il Succo di Arancio Rosso, sempre da essere impiegato nelle lavorazioni di arricchimento in antiossidanti per il Superfood.

Il succo ottenuto con il sistema di estrazione di tipo “in line” viene esclusivamente dall’endocarpo del frutto e per questo motivo è stato scelto per la produzione del Succo di Arancio Rosso per il Superfood .

L’impresa Speciale, anche con l’apporto specialistico della Società Cartabianca, ha curato la progettazione delle modifiche da apportare alle macchine agrumarie per adattare alla trasformazione industriale per la produzione di succhi di ficodindia e melograno.

Nella prima fase dello studio si è proceduto con la caratterizzazione delle differenze morfologiche che presentano i frutti di arancia, ficodindia e di melograno. Dallo studio di questa fase si sono evidenziate le differenze che caratterizzano i singoli frutti così da poter progettare le modifiche strumentali da apportare ai macchinari che vengono utilizzati per la produzione di succhi di arancia. Allo stato attuale non esistono macchine estrattrici di succo di ficodindia a livello industriale; si è quindi ritenuto opportuno studiare la possibilità dell’adattamento di macchine già esistenti nel

campo agrumario, tenendo conto dell'esigenza di estrarre succo solo dall'interno del frutto per non intaccare le caratteristiche del prodotto finale.

Con questo riadattamento dei macchinari già esistenti si possono creare nuovi prodotti da immettere nell'ambito delle trasformazioni agroindustriali di qualità.

L'attività è stata svolta dall'Azienda Speciale F&C, in sinergia con la società di consulenza Citrech e con le proposte tecniche della società Cartabianca, ed ha portato alla realizzazione delle modifiche tecniche sulle macchine agrumarie con la realizzazione di un prototipo per la produzione di succhi effettuate dall'impresa Citrofood.

La progettazione del riadattamento nel caso del ficodindia è stato più semplice rispetto al melograno a causa degli aspetti morfologici del frutto. Nel caso del riadattamento dei macchinari ai frutti di melograno il discorso è stato più complesso proprio per le caratteristiche intrinseche del frutto stesso.

- *“Sviluppo di nuovi prodotti ad alto valore salutistico da succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia”*

dott. Rosario Timpone, Citrech - dott. Benedetto Rosso, Azienda Conserve di Sicilia - dott. Carmelo Polara, Azienda Polara

Uno degli scopi del Progetto MedFruit è stato quello di creare prodotti alimentari innovativi ad alto valore salutistico e nutrizionale mediante l'uso di tecnologie avanzate, associate alla trasformazione industriale di frutti mediterranei quali arance rosse, melograni e ficodindia. In parole povere si è cercato di produrre un “cibo funzionale” cioè un alimento che oltre alla nutrizione di base possa fornire benefici alla salute. Nell'ultimo trentennio la conoscenza dell'influenza della dieta su salute e wellness è enormemente aumentata portando alla formulazione di alimenti nuovi e più salutari che possano ridurre il rischio legato a molte malattie croniche.

Per il Progetto MedFruit ci si è posto l'obiettivo di formulare un “Superfood” che sublimi le caratteristiche salutari dei tre frutti summenzionati: arancia rossa, melagrana e ficodindia determinate, in buona parte dal loro contenuto in antociani, ellagitannini e betalaine. Allo scopo, si sono utilizzate tecniche a membrana in modo da poter concentrare i succhi ed i principi attivi senza l'utilizzo del calore.

Le prove hanno permesso di valutare se determinati materiali utilizzati per la costruzione delle membrane permettano, o meno, il passaggio di sostanze quali gli zuccheri e gli acidi normalmente contenuti nei succhi di frutta ma anche di sostanze a carattere nutraceutico quali gli antociani e le betalaine.

Tutte queste informazioni sono state fondamentali nel prosieguo delle attività progettuali quando si sono stabiliti i pretrattamenti dei succhi e le caratteristiche degli impianti pilota a membrana necessari per la produzione dei prototipi dei succhi concentrati a membrana e le varie formulazioni del “Superfood” da utilizzare.

Le attività progettuali sono proseguite quindi con la costruzione da parte di Citrofood degli impianti pilota che hanno permesso di ottenere i preconcentrati da inviare a ITM-CNR per la concentrazione finale. Una volta ottenuti i tre concentrati finali, la Ditta Conserve di Sicilia – Giuseppe Rosso ha effettuato tutte le prove di miscelazione e le valutazioni che hanno portato alla formulazione definitiva del “Superfood” che potrà anche essere essiccato per usi nutraceutici.

La Conserve di Sicilia si è occupata di formulare nel modo più opportuno anche una marmellata intervenendo sulle proprie linee di produzione in modo da minimizzare l'effetto dei trattamenti termici sulle qualità organolettiche e sulle proprietà salutari del “Superfood”.

Valutazioni analoghe sono state effettuate dalla Ditta Bibite Polara per la formulazione di bevande a base sia dei singoli concentrati che di loro miscele, sia piatte che gassate.

- *“Tecniche di confezionamento per nuovi prodotti alimentari a base di succhi di arancia, melograno e ficodindia*
dott. Sandro Dattilo, CNR Catania - prof. Giuseppe Muratore, dott.sa Valeria Rizzo, Università di Catania

Tra gli argomenti generali, le tecnologie di riempimento, il risanamento termico della bevanda confezionata, le chiusure, l’etichettatura e la tracciabilità ed il design rappresentano solo una parte delle caratteristiche da analizzare e studiare nell’immissione sul mercato di una nuova bevanda. Ognuna delle tipologie di bevande meriterebbe uno studio “soggettivo” legato alle proprie caratteristiche qualitative e nutrizionali.

Le bevande sul mercato mondiale sono tante e ciascuna va esaminata per coglierne appieno le opportunità offerte dalla corretta scelta del packaging. Che esse siano fresche, nutrienti, dissetanti, piatte, frizzanti, alcoliche, energetiche, *nutraceutiche o funzionali*, sono soggette ad una serie di valutazioni al fine di individuare il packaging più appropriato che garantisca la migliore shelf life.

E’ definito “*nutraceutico*” qualsiasi sostanza che può essere considerata un alimento o parte di esso che fornisca un beneficio medico o salutistico comprendendo anche la prevenzione ed il trattamento di malattie. Sono cibi “*funzionali*” tutti gli alimenti preparati in modo da preservare le loro caratteristiche nutritive, in tal senso l’alimento arricchisce il nostro corpo con un apporto in vitamine, grassi, proteine, carboidrati etc. necessari per una sana sopravvivenza.

In seguito alle diverse fasi di attività relativa al progetto di ricerca MedFruit sono stati determinati i seguenti parametri:

- Valutazione di specie e cultivar di ficodindia, melograno e arancia rossa ai fini della trasformazione in succhi
- Valutazione dell’attività antiossidante dei succhi prodotti industrialmente
- Chiarificazione e concentrazione dei succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia
- Formulazione di nuove bevande ad alto potere antiossidante con succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia; verifica degli effetti della pastorizzazione delle bevande finite; produzione di campionature semi industriali nella forma e nell’imballo definitivi
- Formulazione di nuovi prodotti gel/confettura ad alto valore antiossidante con succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia; studio e risoluzione di problematiche di pastorizzazione e shelf-life del prodotto; produzione di campionature semi industriali nella forma e nell’imballo definitivi
- Sviluppo di packaging funzionale per il confezionamento di bevande e prodotti al cucchiaino e produzione di campionature industriali

Nello specifico il CNR si è occupato della determinazione dei parametri di processo e l’utilizzo di tecniche di distillazione osmotica per la concentrazione di succhi su impianti pilota. UNICT e CNR si sono occupati della valutazione della shelf life in relazione al confezionamento dei nuovi prodotti.

Obiettivi dello studio sono stati, quindi, la progettazione e la messa a punto di sistemi di confezionamento ad elevato effetto barriera, adoperando indicatore Tempo-Temperatura (ITT),

finalizzato al monitoraggio di eventuali cambiamenti dannosi di temperatura e indicatori di Ossigeno (OI) in grado di rilevare la presenza di ossigeno all'interno della confezione.

Sono state pertanto valutate la cinetica dell'indice di qualità e della shelf life primaria dei campioni, in relazione ai diversi sistemi di confezionamento, ottenendo una produzione su scala di laboratorio e pilota di imballaggi funzionali per bevande e prodotti al cucchiaino a base di ficodindia, melograno e arancia rossa ad elevato potere antiossidante.

- *“Trattamenti di fitodepurazione e riuso di acque reflue agrumarie”*
prof. Giuseppe Cirelli, Mirco Milani, Antonio Barbera, Università di Catania

Il progetto “MedFruit” prevede, tra i diversi obiettivi, la valutazione degli effetti dell'irrigazione di acque reflue agrumarie su colture e suolo.

Le attività sperimentali, al fine del conseguimento dell'obiettivo sopra richiamato, sono state svolte presso un campo sperimentale di microirrigazione per il riuso delle acque reflue agrumarie trattate dagli impianti di lagunaggio e fitodepurazione a servizio dello stabilimento di trasformazione agrumaria, di proprietà dello stabilimento Ortogel S.p.A., ubicato nella zona industriale di Caltagirone (Catania). Le attività di monitoraggio hanno evidenziato che i trattamenti naturali sono stati in grado di produrre effluenti compatibili con i limiti normativi.

L'impianto di microirrigazione, progettato e realizzato nell'ambito del progetto MedFruit, è stato ubicato in prossimità dell'impianto di fitodepurazione a scala prototipale, impiegato per il trattamento terziario di parte delle acque reflue prodotte dallo stabilimento Ortogel, costituito da un sistema principale di lagunaggio aerato a scala reale. In questo sito viene eseguita una coltura di mais con lo scopo di produrre biomassa a scopi energetici.

I relatori hanno illustrato le principali differenze quali-quantitative che intercorrono tra i reflui di natura domestica e quelli di natura agroindustriale. Hanno proseguito, quindi, richiamando alcuni riferimenti normativi relativi alla possibile assimilazione dei reflui agroalimentari alle acque reflue domestiche, ed alla loro utilizzazione agronomica senza previo processo depurativo. Sono state quindi illustrate le possibili problematiche connesse all'impiego di sistemi convenzionali per il trattamento dei reflui agroindustriali ed i vantaggi di una loro possibile alternativa, rappresentata dai sistemi di fitodepurazione e lagunaggio.

In definitiva, le indagini sperimentali hanno dimostrato che il ricorso ai sistemi di trattamento naturale può offrire, alle imprese del settore della trasformazione agrumaria, un'efficiente alternativa ai trattamenti basati su tecnologie di tipo convenzionale per adempiere alla normativa nazionale per lo scarico, con ridotti costi energetici e limitate attività di manutenzione.

In definitiva, l'indagine condotta su colture in pieno campo (mais nel 2021, riso e soia nel 2022) sui terreni di proprietà dell'Ortogel, ha fornito importanti indicazioni sia in termini di attività di ricerca sperimentale e conoscenza delle reali potenzialità di utilizzo a scopo irriguo delle acque reflue agrumarie trattate con impianti naturali, sia in termini pratico-applicativi sulla effettiva fattibilità tecnica ed ambientale a scala di campo di tali interventi produttivi. In particolare, è emerso che le acque reflue agrumarie possono rappresentare un'importante risorsa idrica integrativa nel settore irriguo agricolo che non influisce negativamente sulla produttività delle colture anche quando presenta caratteristiche qualitative non strettamente conformi agli attuali limiti normativi nazionali. Ovviamente un'esaustiva valutazione degli effetti sulle colture e sulle caratteristiche fisiche, chimiche ed idrauliche del suolo potrà essere ottenuta solo dopo un pluriennale uso irriguo dei reflui agrumari.

A conclusioni dei lavori sono seguiti una serie di interventi sulle tematiche esposte coordinati dal prof. Salvatore Barbagallo.

Inoltre è stato distribuito ai partecipanti il volume a stampa n. 27 dei Quaderni CSEI Catania III Serie che contiene una sintesi dei risultati conseguiti. Sono stati inoltre distribuiti i prototipi di bibite e di confetture messe a punto dalle aziende partecipanti al progetto.

Hanno aderito al seminario circa 120 partecipanti, provenienti dai vari ordini professionali e studenti universitari

Nell'allegato 2.5 vengono riportati il programma, l'elenco dei partecipanti e l'articolo pubblicato sulla stampa.

4.4 Predisposizione di un volumetto divulgativo a stampa

Nella fase intermedia di svolgimento delle attività, è stato predisposto e diffuso presso gli operatori del settore, anche in occasione degli eventi di divulgazione, un opuscolo sintetico contenente i primi risultati ottenuti. L'allegato 27 costituisce copia del volumetto stampato.

4.5 Predisposizione di un volume a stampa con i risultati finali

Nella fase conclusiva del progetto, è stato predisposto e diffuso presso gli operatori del settore un volume a stampa contenente i principali risultati ottenuti. L'allegato 28 costituisce copia del volume stampato distribuito in occasione dell'evento conclusivo.