

XX corso di Tecnologia per Tecnici Cartari
edizione 2013

L'amido nativo come legante in patina

ed il nuovo impianto per la liquefazione enzimatica in continuo

di Gianfreda Maurizio



**Scuola Interregionale
di tecnologia per tecnici Cartari**

Istituto Salesiano «San Zeno» - Via Don Minzoni, 50 - 37138 Verona
www.scuolagrafticasanzeno.com - scuolacartaria@sanzeno.org

INDICE

1 - INTRODUZIONE

2 - L'AMIDO

- 2.1 - Generalità
- 2.2 - Origine dell'amido
- 2.3 - Varietà di amido

3 - LA CONVERSIONE ENZIMATICA

- 3.1 - L'enzima
- 3.2 - La conversione enzimatica a batch
- 3.3 - Il nuovo impianto in continuo
- 3.4 - Caratteristiche
- 3.5 - Processo di preparazione dell'amido

4 - CONTROLLO QUALITA' DELLA SALDA D'AMIDO

- 4.1 - Solidi (secco)
- 4.2 - Viscosità
- 4.3 - pH
- 4.4 - Distribuzione dei pesi molecolari
- 4.5 - Residuo insolubile
- 4.6 - Stato della cottura

5 - CONCLUSIONI E RISULTATI

1. INTRODUZIONE

Vista la continua ricerca volta ad ottimizzare le formulazioni patina a seguito della domanda dell'abbattimento dei costi di produzione, resasi più insistente con la crisi economica in corso, in Cartiere del Garda si è pensato di applicare l'impiego dell'amido nativo come legante nel processo di patinatura multistrato della carta senza legno.

L'amido nativo da sempre è una materia prima utilizzata nel mondo cartai, ma, causa le sue peculiari caratteristiche, non di così diffuso impiego nella patinatura: all'uso dell'amido nativo sono in genere preferiti i cosiddetti amidi modificati di varie origini, più stabili e più semplici da utilizzare.

Come la denominazione lascia intuire, l'amido nativo è un prodotto di base, che quindi, prima del suo impiego e dosaggio in patina, ha necessità di essere sottoposto ad una lavorazione precedente denominata "liquefazione dell'amido nativo", applicata direttamente in Cartiera.

Di sistemi per la liquefazione dell'amido nativo ne esistono di diverse tecnologie:

- ossidazione termica;
- ossidazione chimica;
- liquefazione enzimatica.

In Cartiere del Garda, vista anche la lunga esperienza già maturata negli stabilimenti spagnoli di TorrasPapel, anch'essi del gruppo Lecta, si è scelto di avvalersi della tecnologia che si basa sull'impiego di enzima.

2. L'AMIDO

2.1 GENERALITÀ

L'amido è un carboidrato polimerico composto da unità di glucosio anidro ed è estratto in forma granulare da specifiche parti di determinate piante.

L'amido si trova nei semi, nei tuberi, nelle radici e nel midollo dello stelo delle piante, come riserva di cibo per i periodi di inattività, germinazione e crescita.

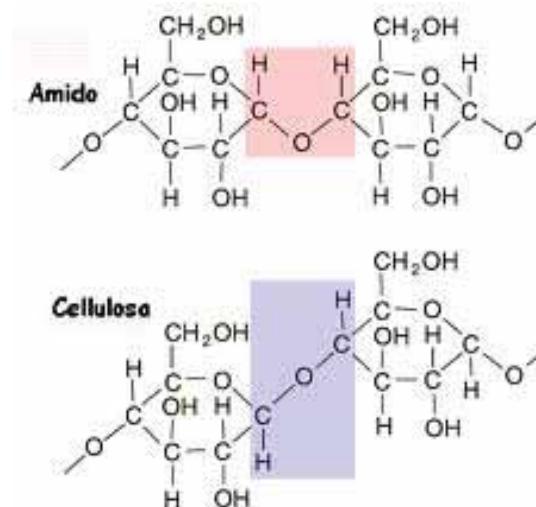
Al microscopio è possibile osservare che l'amido è composto di piccoli, bianchi granuli che variano, nelle dimensioni, da 1 a 100 μm di diametro.

La dimensione e la forma dei granuli sono particolari per ogni varietà di amido.

La seguente figura mostra l'aspetto delle particelle dei diversi tipi di amido.



Dopo la cellulosa, l'amido è il composto più abbondante sintetizzato dalle cellule della pianta, ed è una sostanza "rinnovabile".



Le fonti commerciali di amido sono i semi dei grani dei cereali (mais, frumento, riso), i tuberi (patata), le radici (tapioca) e la fibra della palma, per cui troveremo l'amido denominato

secondo la sua fonte, ovvero come amido di mais, amido di patata, amido di tapioca, amido di frumento, ecc.

Le proprietà dell'amido variano a seconda dell'origine della pianta dalla quale deriva.

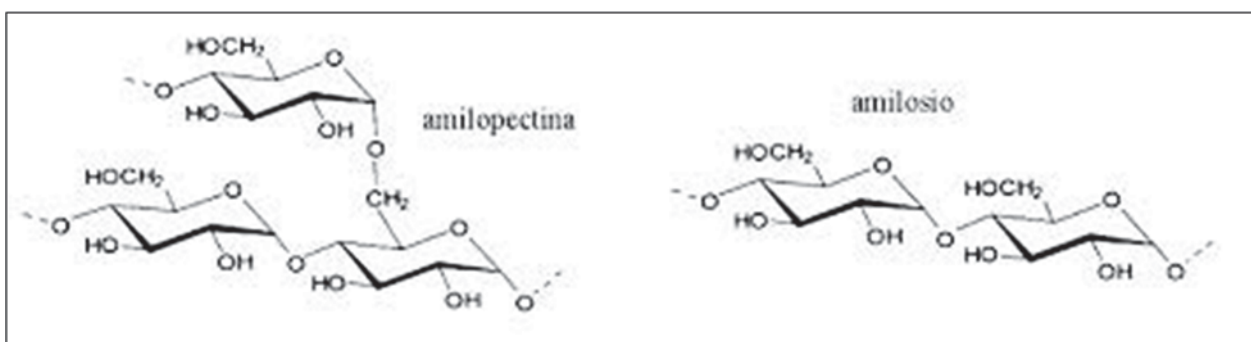
L'industria dell'amido usa una combinazione di tecniche di purificazione e di macinatura ad umido per produrre l'amido con una purezza di circa 98/99%.

Nel processo di lavorazione l'amido viene separato dagli altri costituenti come fibre, proteine, zuccheri e sali.

L'amido può essere considerato come una condensazione di polimero di glucosio e se è trattato con acidi e alcuni tipi di enzima viene rotto nei suoi costituenti di molecole di glucosio.

L'amido non è un materiale uniforme, per cui la maggior parte degli amidi contengono due tipi di polimeri di glucosio:

- una catena molecolare lineare definita **amilosio**
- un polimero di glucosio diramato definito **amilopectina**



Queste due frazioni appaiono in differenti proporzioni in funzione dell'origine botaniche dell'amido.

I granuli di amido sono insolubili in acqua al di sotto dei 50 °C, mentre quando una sospensione di amido in acqua è riscaldata ad una temperatura critica (maggiore di 50 °C), i granuli assorbono l'acqua e si gonfiano assumendo dimensioni molto più grandi rispetto alla loro forma originale.

La temperatura alla quale ciò accade è conosciuta come “temperatura di gelatinizzazione” o “gel point” che varia a seconda del tipo di amido.

Quando si continua il riscaldamento i granuli di amido gonfi iniziano a disintegrarsi nei sui aggregati polimerici.

La massa viscosa, cioè il risultato del rigonfiamento della dispersione colloidale dell'amido in ambiente acquoso, è chiamata comunemente salda o colla.

La vera solubilizzazione di tutte le molecole dell'amido avviene quando la salda è cotta ad una temperatura compresa tra i 100 e i 160 °C.

Quando le salde di amido cotto vengono lasciate riposare a lungo il fenomeno conosciuto come retrogradazione e si manifesta in forma di gel o precipitato.

L'amido nativo può essere modificato attraverso trattamenti fisici, chimici o trattamenti con enzimi per modificare le sue proprietà o per conferirne delle nuove.

2.2 ORIGINE DELL'AMIDO

Le foglie verdi delle piante contengono clorofilla che è in grado di assorbire la luce e utilizzarne l'energia per catalizzare la formazione del glucosio e l'ossigeno dall'anidride carbonica e dall'acqua:



L'amido si forma nelle foglie attraverso la polimerizzazione del glucosio con l'aiuto di enzimi particolari:



Durante l'attività della fotosintesi l'amido è accumulato nelle foglie sotto forma di piccoli granuli (circa un micron di diametro) mentre, durante la notte, questo amido è parzialmente scomposto da enzimi e trasportato sotto forma di zucchero (principalmente saccarosio) verso le altre parti della pianta.

Parte di questi zuccheri sono riconvertiti in amido che si depositano nei semi, nel tubero e nelle radici delle varie piante.

Da queste fonti si ottiene l'amido commerciale.

L'amido è comunque presente in ogni tipo di tessuto delle piante verdi : foglie, radici, semi e frutti, ma lo stoccaggio di amido lo troviamo negli organi del sottosuolo di varie piante, per esempio patate, tapioca, canna o nei semi di altre, come il riso il frumento il mais l'orzo e l'avena.

L'amido costituisce anche la maggior parte dei carboidrati presenti nei semi di legumi (piselli, fagioli, lenticchie), ed è anche la componente di altri frutti come mele acerbe, banane e pomodori verdi.

Nonostante la grande varietà ed ampia distribuzione di amido in natura, il numero di risorse principali per la produzione industriale sono in comparazione poche, difatti le risorse principali per l'amido commerciale sono :

- MAIS
- PATATA
- TAPIOCA
- FRUMENTO

Quantità minori di amido sono prodotte anche da riso, fagioli, piselli, sago e patate dolci.

Le radici ed i tuberi si distinguono dai cereali per un più elevato tenore di umidità ed un minor tasso di lipide e proteico.

Il contenuto di amido, calcolato su base secca, è per tutti i materiali grezzi di origine di circa il 70/80 %.

Oltre ai componenti menzionati nella seguente tabella, i materiali grezzi contengono altri composti come zucchero, sali e acidi.

ORIGINE	AMIDO %	UMIDITA' %	PROTEINE Nx6,25 %	LIPIDI %	FIBRE %	AMIDO SOSTANZA SECCA %
PATATA	17	78	2	0.1	1	77
MAIS	60	16	9	4	2	71
FRUMENTO	64	14	13	2	3	74
TAPIOCA	26	66	1	0.3	1	77

Rif. Doc. "Industrial starch Chemistry" - Avebe

Il processo di produzione dell'amido è piuttosto semplice.

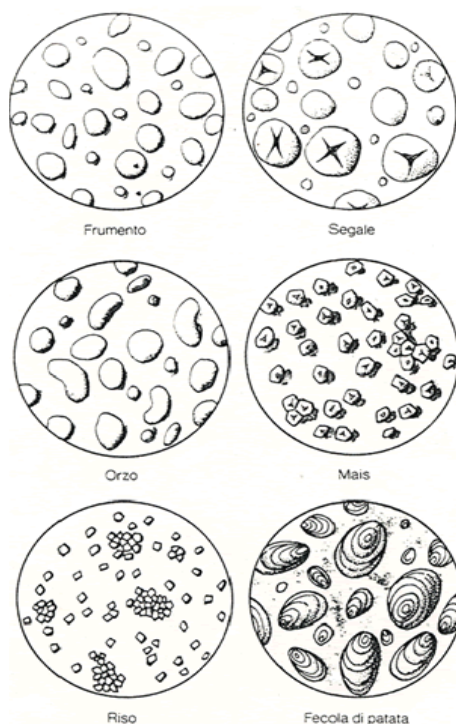
Il materiale grezzo viene depurato attraverso il passaggio da setacci ed è successivamente macinato.

L'impasto di amido contiene parti solubili (zucchero, proteine, acidi e sali), oltre a fibre sottili, le quali sono separate da ulteriori trattamenti attraverso l'impiego di separatori centrifughi, idrocycloni e setacci particolarmente sottili.

L'impasto di amido modificato, così ottenuto, viene utilizzato per la produzione di derivati dell'amido o asciugato ed essiccato per essere commercializzato direttamente come amido nativo.

2.3 VARIETÀ DI AMIDO

Indipendentemente dall'origine, tutti gli amidi si presentano in natura come minuscoli granuli, ognuno dei quali ha le proprie caratteristiche intrinseche di grandezza e forma.



L'origine dell'amido può essere anche identificata dal suo aspetto microscopico e la seguente tabella indica la grandezza e la forma dei granuli di amido di diversa origine.

TIPO AMIDO	ORIGINE	TAGLIA diametro range μm	TAGLIA diametro medio μm	TAGLIA diametro max μm	Forma granuli
PATATA	TUBERO	5 – 100	28	40	ovali, sferico
MAIS	CEREALE	2 – 30	10	15	Rotondi, poligonali
FRUMENTO	CEREALE	1 – 45	8	25	rotondo, lenticolare
TAPIOCA	RADICE	4 - 35	15	25	Ovale, tronco

Rif. Doc. "Industrial starch Chemistry" - Avebe

Gli amidi commerciali possono essere divisi in due gruppi importanti:

- RADICE, PATATA
- CEREALI (MAIS, FRUMENTO).

2.4 AMIDO DI PATATA

I granuli di amido di patata sono ovali nella forma, più grandi di ogni altro amido commerciale.

Sono stati sviluppati ceppi specifici di patate, i quali danno una resa elevata in produzione di amido.

I prodotti di amido di patata sono utilizzati per la produzione di prodotti alimentari, carta, tessili e per la produzione di adesivi e come speciali additivi nell'ambito della perforazione.

2.5 AMIDO DI MAIS

I granuli di amido di mais sono di media grandezza e di forma rotonda.

La maggior parte della produzione di amido di mais è convertita in sciroppo di glucosio, fruttosio e destrosio, ma importanti quantità di amido di mais sono utilizzate anche nella produzione di cartoncino ondulato e carte in generale.

2.6 AMIDO DI FRUMENTO

L'amido di frumento presenta due tipi di granuli: granuli sferici più piccoli (1-10 micron) e granuli lenticolari più grandi (20-45 micron) che raggiungono il 10% circa del numero totale dei granuli.

L'amido di frumento è prodotto in diversi paesi come un sottoprodotto nella lavorazione di glutine di frumento.

L'amido di frumento è utilizzato nell'industria da forno, nella produzione di adesivi e per la conversione di amido in zuccheri.

2.7 AMIDO DI TAPIOCA

I granuli di amido di tapioca sono rotondi e troncati ad una estremità che crea la forma di un tamburo.

L'amido di tapioca è prodotto dalla radice della omonima pianta tropicale in paesi come la Thailandia, Brasile, Filippine, Nigeria, Malesia ed Angola.

L'amido di tapioca è utilizzato nella produzione di prodotti alimentari, adesivi e cartari.

2.8 COMPOSIZIONE E PROPRIETÀ DEGLI AMIDI

Le polveri di amido contengono solitamente il 10-20% di umidità e piccole quantità di proteine, lipidi e tracce di materiali inorganici.

La seguente tabella mostra la media della composizione chimica dei maggiori amidi commerciali.

Amido 65% RH	Umidità% a 20 °C	Lipidi % sostanza secca	Proteine % sostanza secca N x 6,25
PATATA	19	0.1	0.1
MAIS	13	0.8	0.35
FRUMENTO	13	0.9	0.4
TAPIOCA	13	0.1	0.1

Rif. Doc. "Industrial starch Chemistry" - Avebe

2.9 UMIDITÀ

Il tasso di umidità delle polveri di amido dipende dall'umidità relativa dell' ambiente nel quale sono stati immagazzinati; se l'umidità decresce gli amidi perderanno acqua, se l'umidità aumenta allora assorbiranno acqua.

L'equilibrio del livello di umidità dipende anche dal tipo e dalla natura dell'amido.

In condizioni ambientali normali la maggior parte degli amidi nativi commerciali contengono dal 10 al 20 % di umidità.

2.10 LIPIDI (SOSTANZE GRASSE)

Gli amidi di tubero (patata) e di radice (tapioca) contengono solo una piccola percentuale di lipidi (0,1%) , mentre gli amidi di cereali (mais, frumento) ne contengono quantità superiori (0.8/1%).

Le sostanze grasse degli amidi di cereali sono prevalentemente acidi grassi (palmitico, linoleico, oleico) o fosfolipidi.

La presenza di lipidi nell'amido ha un importante effetto sulle proprietà fisiche degli stessi.

I lipidi formano dei complessi con l'amilosio i quali sono insolubili ma dissociati quando riscaldati in acqua sopra una determinata temperatura.

2.11 PROTEINE

Gli amidi di tubero e di radice contengono una minima quantità di proteine (0,1 % circa) se confrontati con gli amidi di cereali che contengono lo 0,2-0,4% di proteine.

A causa delle proteine residue, gli amidi di cereali possono assumere un odore caratteristico e la tendenza a spumare .

I piccoli granuli di amido contengono molte più proteine rispetto ai granuli grandi.

La quantità in contenuto in proteine, espresse nella precedente tabella, include anche la frazione dovuta ad altre sostanze come: peptidi, amminoacidi, acidi nucleici ed enzimi che possono essere presenti nei granuli di amido.

2.12 FOSFORO

Il fosforo nei granuli di amido di cereali è principalmente presente come fosfolipide.

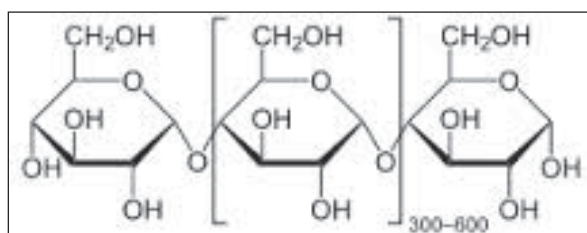
Gli amidi di radice contengono solo una minima quantità di composti con fosforo.

L'amido di patata è l'unico amido commerciale che contiene una quantità notevole di composti con gruppi esteri di fosforo chimicamente legati.

2.13 AMILOSIO ED AMILOPECTINA

L'amido è un carboidrato composto da atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno con rapporto 6:10:5 e può essere considerato una condensazione di un polimero di glucosio, cioè costituito da unità di glucosio anidro.

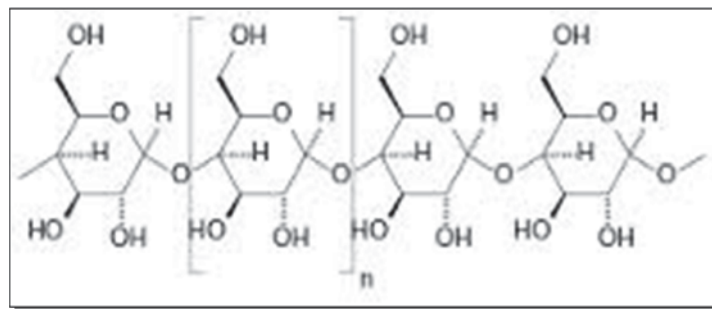
Le unità di glucosio sono legate fra di loro attraverso l'ossigeno c-1, conosciuto come legame glucoside.



Il legame glucoside è stabile in condizioni alcaline, mentre è idrolizzabile in condizioni acide. La maggior parte degli amidi sono un misto di amilosio ed amilopectina, ognuno con un'ampia gamma di dimensioni molecolari e con differenti rapporti in quantità.

2.14 AMILOSIO

L'amilosio è un polimero lineare contenente mediamente 1000 (mais, frumento) - 4000 (patata-tapioca) unità di glucosio e copre una gamma di diversi gradi di polimerizzazione, a seconda dell'origine dell'amido.



Le molecole di amilosio dell'amido di patata e di tapioca hanno un peso molecolare mediamente superiore rispetto all'amilosio presente nell'amido di mais o di frumento.

La frazione di amilosio dell'amido di patata ha un grado di polimerizzazione che va da 840 a 22000 unità di glucosio mentre l'amilosio presente nell'amido di mais ha un grado di polimerizzazione di circa 400/15000 unità di glucosio.

L'amilosio forma complessi di inclusione con iodio e vari composti organici come butanolo, acidi grassi, tensioattivi vari, fenoli ed idrocarburi.

Questi complessi sono sostanzialmente insolubili nell'acqua.

Si ritiene che i complessi di amilosio formano una spirale elicoidale intorno all'agente complessante.

Il complesso di amilosio dà un caratteristico colore blu, caratteristica utilizzata nei metodi per stabilire la presenza di amido.

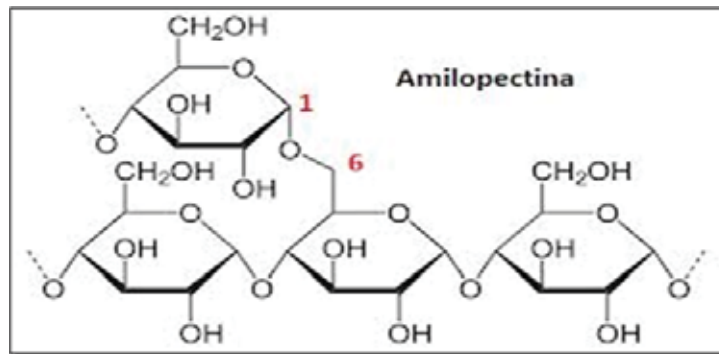
I complessi di amilosio/lipidi tendono a reprimere il rigonfiamento e la solubilizzazione di granuli dell'amido e sono richieste temperature elevate (sopra i 125 °C) per rompere la struttura amilosio lipidica.

La presenza di sostanze grasse può creare problemi nell'utilizzo di prodotti di amido di mais a causa della tendenza a rancidire nello stoccaggio.

2.15 AMILOPECTINA

L'amilopectina ha una struttura altamente ramificata. Ogni "ramo" è costituito da corte catene lineari composte da 10 a 60 unità di glucosio.

Queste catene sono legate fra loro mediante legami glucosidici α -1,6 (vedi figura).



L'amilopectina è una delle più grandi molecole in natura con un grado medio di polimerizzazione di circa 2 milioni (corrispondente ad un peso medio molecolare di circa 400 milioni). Fra i diversi tipi di amido non esiste differenza nell'ordine di grandezza dell'amilopectina.

Il peso molecolare dell'amilopectina è 1000 volte circa il peso molecolare dell'amilosio.

2.16 LE SOLUZIONI (salde) DI AMIDO

La viscosità, la sospensione, l'adesività e la filmazione sono le principali proprietà di interesse industriale dell'amido. Tali proprietà emergono solamente dopo la rottura dei granuli, generalmente ottenuta per trattamento idrotermico. In tale situazione diventano fondamentali le interazioni e le proprietà dei diversi componenti; per esempio la presenza di lipidi, che complessano con l'amilosio, modificano il processo di rigonfiamento e gelatinizzazione dell'amido. Ecco perché una differenza in termini di contenuto e tipo di lipidi può in parte spiegare perché due amidi, con il contenuto di amilopectina simile, presentano proprietà fisiche diverse.

Nella maggior parte degli impieghi, l'amido necessita dunque di una cottura preliminare che consente di disperdere le macro molecole nell'acqua, ottenendo in tal modo uno pseudo colloide; tale processo è detto gelatinizzazione ed è la perdita dell'ordine molecolare del granulo di amido che si manifesta nella modifica irreversibile di proprietà quali la solubilità e il rigonfiamento.

L'energia richiesta per rompere l'ordine molecolare è diversa in funzione del tipo e dimensione di granulo e quindi la gelatinizzazione è un fenomeno che avviene in un intervallo di temperatura (si parla infatti di intervallo di gelatinizzazione) piuttosto che ad una temperatura ben specifica.

La gelatinizzazione è richiesta per numerosi processi industriali, dal settore cartario al settore tessile, dato che è il processo che modifica la viscosità e le caratteristiche reologiche del sistema in cui l'amido viene usato ed è fondamentale per rendere il carboidrato più disponibile all'attacco enzimatico.

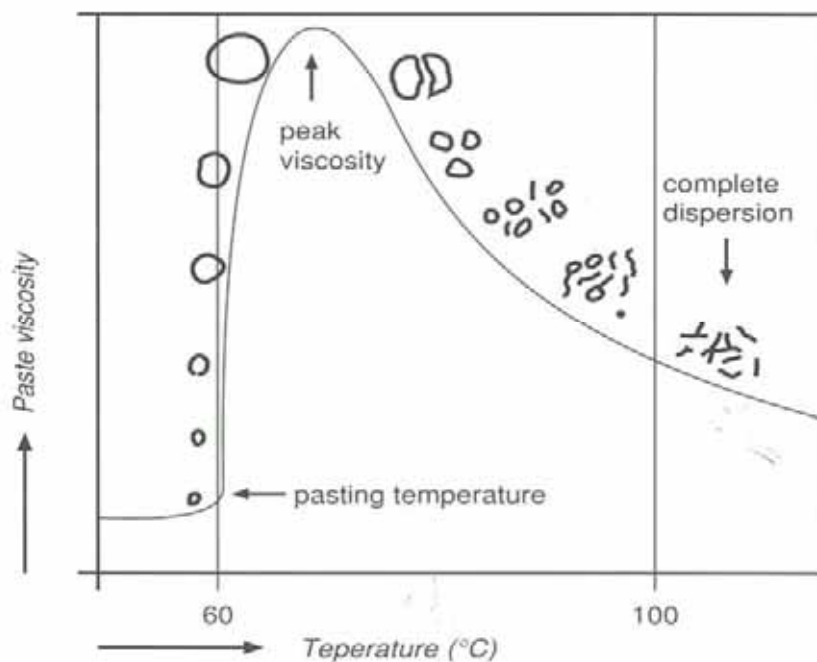
Bisogna considerare che l'apporto energetico necessario per effettuare la gelatinizzazione dell'amido ha un impatto importante e rappresenta una parte significativa dei costi di produzione.

Amidi di specie diverse rigonfiano e gelatinizzano in acqua a velocità e temperature differenti. Alcune caratteristiche degli amidi nativi di diverse specie vegetali sono riportate nella seguente tabella; l'amido di patata gelatinizza a temperatura relativamente basse e rigonfia liberamente ed in maniera massiva.

L'amido di mais invece gelatinizza a temperature più alte e rigonfia più lentamente in un processo a due stadi.

In generale una sospensione di amido con l'aumentare della temperatura prende rapidamente viscosità, che aumenta fino alla temperatura di circa 80°C, per poi ridursi un po' e, se si mantiene costante la temperatura, le macro molecole si disperdono meglio.

Mano a mano che i granuli si rigonfiano ed i componenti passano in soluzione, le proprietà del sistema cambiano ed avviene la transizione da una sospensione di granuli ad una "salda" amido.



Rif. Doc. "Industrial starch Chemistry" - Avebe

Se si lascia raffreddare la salda, la viscosità aumenta fino ad ottenere una gelatina più o meno elastica, in funzione delle caratteristiche originali della materia prima e della sua concentrazione; inoltre si ha una perdita di gran parte delle caratteristiche di filmazione, adesività e sospensione dell'amido. Tale effetto, detto "retrogradazione" è in pratica una riorganizzazione dell'amido in strutture dette "cristalli".

TIPO	Temperatura swelling °C	Range Viscosità media (sol. 5%) mPas	Viscosità media (sol. 5%) mPas	Solubilità (%) a 95 °C
Mais	75 - 80	300 – 1000	600	25
Patata	60 – 65	1000 – 5000	3000	82
Frumento	80 – 85	200 – 500	300	41
Tapioca	60 – 65	500 – 1500	1000	48

Rif. Doc. “Industrial starch Chemistry” - Avebe

L'utilizzo delle soluzioni di amido nel processo cartaiolo ha sostanzialmente tre campi di applicazione:

1. Dosaggio in massa, nel supporto fibroso con lo scopo di aumentare le caratteristiche meccaniche del pannello. Inoltre quando impiegato in massa svolge funzione di ritentivo.
2. Trattamento superficiale, con lo scopo di collare e rendere meno assorbente ad applicazioni successive il nastro fibroso (stampa e patinatura).
3. Impiego come legante in patina, in modo particolare negli strati di patina a contatto con il supporto fibroso.

In Cartiera del Garda l'amido è usato soprattutto per le applicazioni di cui al punto 1 e 3.

L'amido per massa è un amido modificato già dal produttore con l'aggiunta di gruppi funzionali con carica atomica positiva, in modo da legarsi più facilmente alle fibre con carica atomica negativa.

La formazione di questi legami conferisce maggiori caratteristiche meccaniche e aumenta la capacità di ritenzione sulla tela di macchina, riducendo così la perdita di fini (fibre molto corte) nel sottotela ed aumentando l'efficienza del sistema.

Lo sviluppo del nuovo impianto per la conversione dell'amido nativo è volto per la preparazione del legante necessario per la prepatinatura.

Fino all'anno 2008, in Cartiere del Garda l'impiego dell'amido in prepatina come legante vedeva il consumo di amidi modificati direttamente dal fornitore (ossidati, acetilati...), dove era sufficiente eseguire una semplice cottura, ossia un riscaldamento fino a 95°C circa della sospensione di amido, per ottenere una salda già pronta per l'uso e con la viscosità richiesta, ad alta stabilità e bassa tendenza alla retrogradazione.

La costante ricerca all'ottimizzazione dei costi ha spinto all'uso dell'amido nativo per questa funzione.

3 LA CONVERSIONE ENZIMATICA

3.1 L'ENZIMA

Gli enzimi sono particolari proteine che servono a catalizzare e accelerare la reazione di idrolisi della scomposizione delle lunghe catene molecolari dell'amido, fino a ridurne la lunghezza con l'obiettivo di ottenere la viscosità finale desiderata della colla.

Nella conversione in continuo ne basta una piccolissima quantità, anche se, rispetto alla preparazione a batch, è doppia, da 1000 ppm a 2000 ppm.

Il processo di catalisi indotto da un enzima consiste in un aumento della velocità di reazione e quindi in un più rapido raggiungimento dello stato di equilibrio termodinamico.

Un enzima incrementa unicamente le velocità delle reazioni chimiche, dirette o inverse, senza intervenire sui processi che ne regolano la spontaneità; in altre parole agiscono dal punto di vista cinetico senza modificare la termodinamica del processo.

Il suo ruolo consiste nel facilitare le reazioni attraverso l'interazione tra la molecola che partecipa alla reazione e la parte di enzima in cui avvengono le reazioni, formando un complesso. Avvenuta la reazione, il prodotto viene allontanato dall'enzima, che rimane disponibile per iniziare una nuova.

L'enzima infatti non viene consumato durante la reazione, per cui dovrà essere disattivato ad un certo punto del processo.

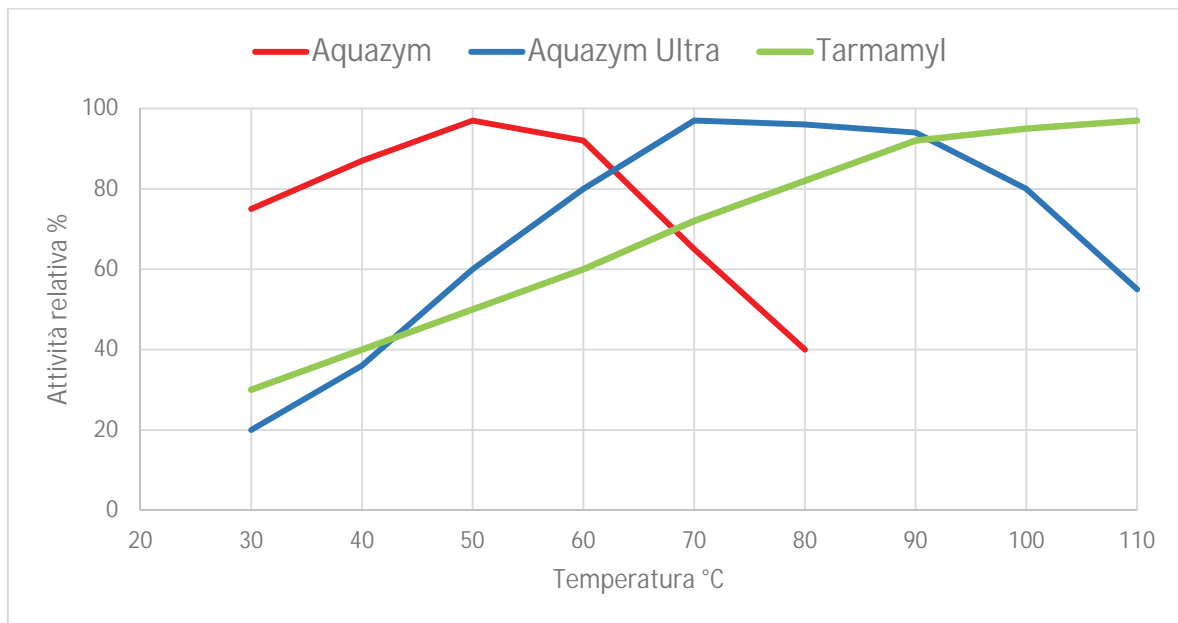
Fra i vari tipi di enzima presi in esame è stato preferito l'alfa amilasi che è un prodotto biotecnologico ottenuto da colture fungine (es. dal fungo *Aspergillus oryzae*), o batteriche come il "Bacillus subtilis."

Come è possibile osservare dal grafico seguente, relativo all'attività dell'enzima, esistono alcune tipologie che alla temperatura di swelling dell'amido (76 – 80 °C) hanno un'attività relativa superiore, ma risultano più difficilmente disattivabili, ossia richiedono temperature di disattivazione troppo elevate.

L'amilasi ad 80 °C ha una percentuale di attività relativa pari solo al 40%, ma sopra i 100°C si ha la certezza della sua disattivazione (distruzione), per cui viene accettato questo compromesso.

Amilasi

Curve di attività in relazione alla temperatura



È buona regola mantenere l'enzima in uno stoccaggio termostato (con temperatura non superiore ai 25 °C) poiché l'attività relativa dell'enzima può subire un notevole calo al crescere della temperatura, soprattutto quando questa è superiore ai 25 °C.

3.2 CONVERSIONE ENZIMATICA A BATCH

Per la prima fase di impiego dell'amido nativo è stato modificato l'impianto esistente per la cottura dell'amido modificato (ossidato) ed adattato per la conversione enzimatica.

Con questo sistema la fase di preparazione del latte d'amido e le successive di swelling, enzimazione e cottura, avvengono all'interno dello stesso reattore (cuocitore) e sono gestite dalla ricetta esistente in memoria al calcolatore; ossia le varie fasi (tempi, dosaggi, e temperature) sono gestite attraverso un procedimento preimpostato.

Tale procedimento di conversione è relativo ad un quota fissa di prodotto processato per ogni singola preparazione e per tale ragione viene definita preparazione a batch.

All'interno del reattore, che è dotato di celle di carico per la pesatura dei prodotti dosati, vengono aggiunti i vari componenti (acqua e polvere d'amido) per la preparazione del latte d'amido nelle adeguate proporzioni per ottenere una percentuale di solidi finali pari al 25%.

Al latte d'amido, che in questa fase si trova a temperatura ambiente, è aggiunta la quantità di enzima necessaria per la reazione (1200 ppm).

Successivamente, attraverso l'aggiunta di vapore (3 bar), si procede alla fase di riscaldamento con target 80°C, dove avviene la fase di swelling e la riduzione dei pesi molecolari dell'amido:

la permanenza a questa temperatura è predeterminata in 10 minuti, dopo di che deve avvenire la disattivazione dell'enzima, effettuata per via chimica con dosaggio di una soluzione di solfato di zinco eptaidrato (33% concentrazione).

Avvenuta la disattivazione la ricetta procede con il completamento della cottura portando la salda d'amido ad una temperatura di 93° C, sempre attraverso l'iniezione di vapore.

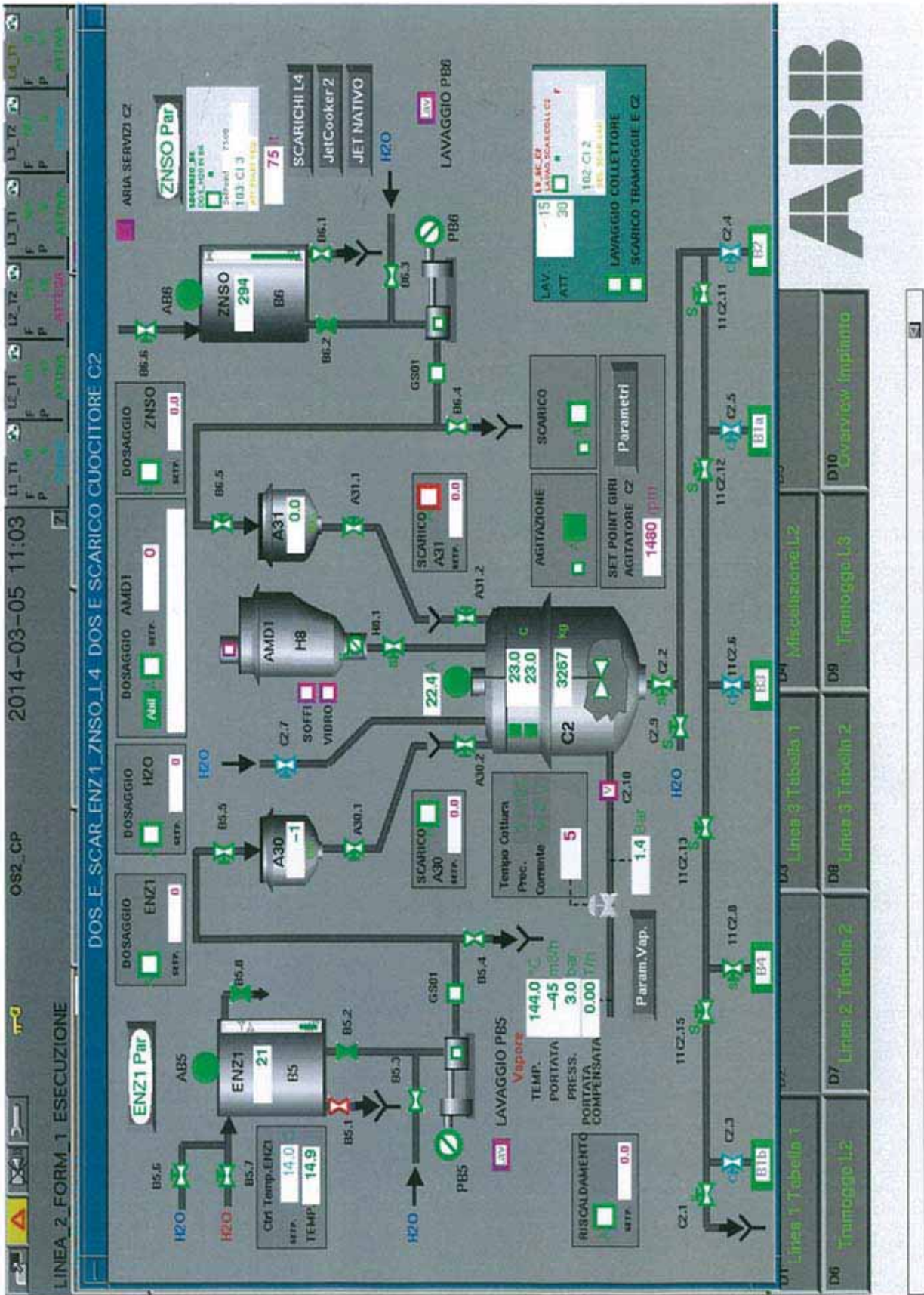
La permanenza a 93°C è di 20 minuti, durante i quali i granuli di amido completano la loro solubilizzazione.

A questo punto la salda d'amido è pronta e può essere mandata allo stoccaggio per essere successivamente dosata in patina.

I vantaggi di questo sistema sono le ridotte quantità e scorte dei prodotti in gioco e la relativa semplicità dell'impianto.

Di contro il limite principale è il basso target dei solidi finali raggiungibile max 25% oltre il quale le vibrazioni a cui il cuocitore sarebbe sottoposto renderebbero critica l'integrità della struttura.

Il basso livello di solidi della salda d'amido limita il secco finale delle patine preparate, che invece sempre più richiedono target di solidi elevati, per ragioni di applicazione patina e stampabilità.

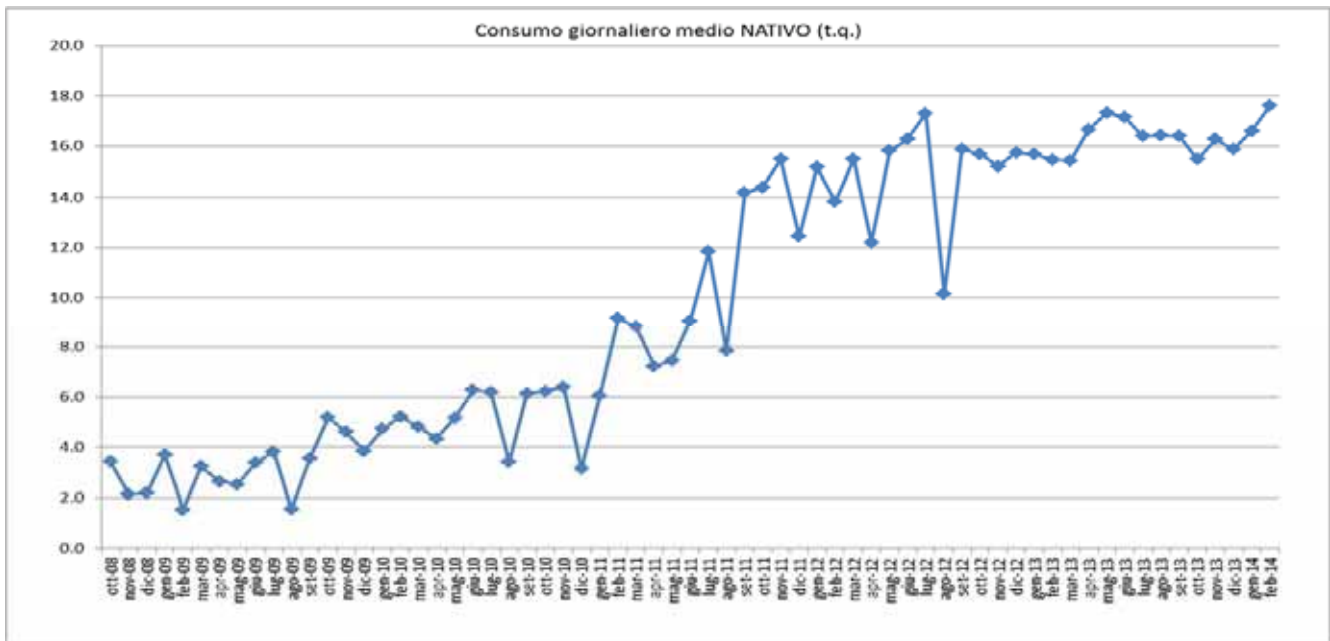


3.3 IL NUOVO IMPIANTO IN CONTINUO

Visto l'aumento significativo del consumo di amido e il progetto di riduzione dei leganti sintetici, sempre a favore dell'amido, è stato pensato all'investimento di un impianto in continuo per l'enzimazione dell'amido nativo.

Lo start del nuovo impianto è databile a dicembre 2013.

Di seguito è rappresentato l'incremento del consumo di amido in cartiera.



3.4 CARATTERISTICHE

	PRODUZIONE AMIDO dry kg/h	PRODUZIONE COLLA AMIDO lt/h	CONSUMO LATTE D'AMIDO lt/h	SOLIDI FINALI COLLA %
min.	650	1800	1500	-
max	1500	4500	4500	35

3.5 PROCESSO DI PREPARAZIONE DELL'AMIDO

LATTE D'AMIDO

Per la preparazione del latte d'amido è stato scelto di avvalersi dell'impianto a batch utilizzato per la cottura dell'amido.

Attraverso l'impostazione di una ricetta base che stabilisce le dosi e i tempi di miscelazione, vengono effettuate delle preparazioni a batch pari a 3000 kg cad, in funzione della necessità e del livello dello stoccaggio del latte d'amido.

Questa fase è lasciata in gestione all'operatore di Cucina Patine, che decide i tempi e i modi in funzione del programma di produzione.

La dispersione dell'amido nativo avviene al 35% di solidi e consta in una semplice miscelazione della polvere di amido con acqua, nelle dosi opportune.

Dopo il tempo di miscelazione finale impostato (6 min.) il latte d'amido è scaricato in uno stoccaggio (B3 e/o B4) che sono le alimentazioni dell'impianto.

Questi stoccaggi sono in grado di contenere fino a 10 m³ di latte d'amido e vengono utilizzati alternativamente.

Il latte d'amido è additivato di biocida (1000 ppm) per contenere le proliferazioni batteriche tipiche dell'amido e l'aggiunta è effettuata al termine della preparazione, ancora nel dispersore.

L'aggiunta del biocida ha consentito di allungare i tempi di utilizzo dello stoccaggio da pochi giorni (max 2) fino a 7 giorni, dopo di che avviene lo scambio preventivo dello stoccaggio, senza rilevare presenze di proliferazioni di muffe, funghi e batteri.

DOSAGGIO ENZIMA

Prima di entrare nel reattore R1, in aspirazione alla pompa di alimentazione del latte d'amido, è dosato l'enzima, attraverso una pompa volumetrica.

Il dosaggio è controllato attraverso un misuratore di portata e regolato in automatico in funzione della portata del latte d'amido e della concentrazione dello stesso, misurate con un sensore massico di flusso (massflow), dopo che è stato individuato il livello di degradazione desiderato (viscosità cps).

Il dosaggio di enzima varia dallo 0,1 allo 0,15% riferito alla quantità di amido secco.

Lo stoccaggio dell'enzima è termostatato perché è necessario che la temperatura dell'enzima non sia superiore ai 25 °C, oltre la quale, in funzione del tempo, l'enzima diminuisce velocemente le proprietà relative alla sua attività.

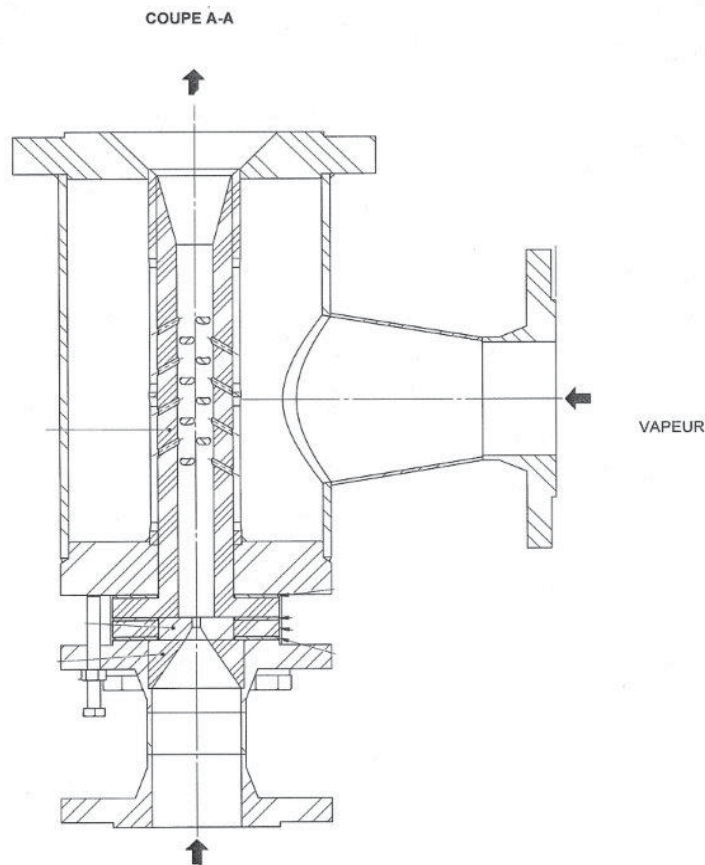
REAZIONE DI ENZIMAZIONE

Attraverso una pompa volumetrica (P01) il latte d'amido viene trasferito verso il reattore (R1) prima del quale nel jet cooker 1 (SK1) viene riscaldato a 80 °C.

Nel tratto fra la pompa e il jet è montato un misuratore on-line di densità, in grado di esprimere il valore di solidi del latte d'amido.

La temperatura nel jet cooker è raggiunta attraverso iniezione di vapore (pressione 5,5 bar) il cui quantitativo è regolato per mezzo di una valvola di regolazione, comandata dal misuratore di temperatura; per tale ragione a valle del jet cooker è montata una sonda di temperatura.

Vicino alla sonda di temperatura è installato anche un misuratore di pressione per segnalare eventuali anomalie nel trasferimento, come salvaguardia dell'incolumità della pompa di alimentazione del latte d'amido.



Nella figura è possibile osservare alcuni particolari interni del jet.

Il latte d'amido entra nella camera attraverso un ugello calibrato che lo convoglia nel tubo forato centrale dove incontra il vapore, immesso attraverso dei diffusori, che non sono altro

che dei fori calibrati. L'ugello calibrato d'ingresso può essere sostituito con altri di dimensioni diverse a seconda delle esigenze di flusso.

In questa fase e nel tratto che separa il jet da R1 avviene lo swelling dell'amido e l'enzima inizia la sua attività di demolizione delle catene molecolari.

Nel reattore il gel di amido è sottoposto a energica agitazione e la sua permanenza all'interno di R1 è regolata in funzione delle portate e del livello.

È possibile modificare il tempo medio di residenza fra gli 8 e i 16 minuti.

Tale tempo (medio) di residenza è determinato dal livello del reattore, calcolato in funzione della portata di transito.

Tale portata varia in funzione del consumo della salda nello stoccaggio finale e quindi il livello varia per mantenere costante il tempo di transito.

Si parla di tempo medio di residenza in quanto, trattandosi di un impianto in continuo, il materiale alimentato nel reattore non ha gli stessi tempi di permanenza, ma ci sarà del materiale che transita velocemente e altro che invece avrà una permanenza superiore al tempo medio impostato.

Tale particolare è importante per quanto concerne il risultato della distribuzione dei pesi molecolari dell'amido trasformato: maggiore è l'uguaglianza del tempo di contatto più stretta sarà la distribuzione dei pesi molecolari, con risultato qualitativo della salda migliore in termini di stabilità e di viscosità.

DISATTIVAZIONE DELL'ENZIMA E COMPLETAMENTO COTTURA

Nel reattore l'enzima esplica la sua funzione, dopo di che la pompa volumetrica JC1 spinge l'amido liquefatto verso lo stoccaggio (B1A o B2), passando attraverso un secondo jet cooker, la cui funzione è di portare la colla ad una temperatura di 125 °C, alla quale avviene la disattivazione (distruzione) dell'enzima e l'ottimizzazione della cottura, con il completamento dello swelling dell'amido.

Anche in questo caso la quantità di vapore è controllata attraverso una valvola di regolazione e una sonda di temperatura.

La distanza fra il jet e lo stoccaggio è calcolata, in funzione della portata massima dell'impianto, per garantire il tempo di permanenza alla temperatura di 125 °C per esplicitare le funzioni desiderate.

Tale temperatura viene mantenuta nella tubazione grazie ad una valvola di regolazione posta alla fine della medesima che mantiene una pressione positiva (1,4 Bar) e così permette alla salda di rimanere a temperature superiori ai 100°C.

Sulla linea di trasferimento è montato un pressostato con la funzione di segnalare eventuali variazioni di pressione nella tubazione e salvaguardare così l'impianto.

Subito prima dello stoccaggio è montato il ciclone di flash dove abbiamo l'evacuazione del vapore che si sviluppa nel momento in cui la colla passa quasi istantaneamente dalla temperatura di 125 °C a quella sotto i 100 °C per effetto del raggiungimento della pressione atmosferica nel serbatoio.

Subito in uscita al ciclone di flash è prevista la diluizione con acqua per la regolazione fine dei solidi finali della colla.

La quantità di acqua è dosata con una valvola di regolazione e controllata con un trasmettitore di portata. La quantità da dosare è frutto di un calcolo che tiene conto del target finale dei solidi della colla e della misura in linea della densità del latte d'amido tenendo in considerazione la quantità di vapore immessa con i jet e del vapore perso dal cono di flash.

Allo stato attuale la salda è preparata con valori di solidi finali pari al 31%, partendo da un secco del 35% del latte d'amido.

4. CONTROLLO QUALITÀ DELLA SALDA D'AMIDO

4.1 SOLIDI (SECCO)

Sia in fase di processo (1 v. al giorno), che secondo piano di monitoraggio da parte del C.Q., viene controllato il valore di solidi % nello stoccaggio della salda d'amido.

Tale controllo è fondamentale per monitorare l'andamento dell'impianto, ossia la corrispondenza del target impostato con il risultato finale e per il dosaggio dell'amido nella formulazione, poiché nelle ricette delle patine la quantità di amido è predefinita proprio in funzione dei solidi di cottura, oltre che dal dosaggio in parti programmato.

Tale controllo viene effettuato posizionando un campione di amido in stufa a 105 °C fino alla completa evaporazione dell'acqua contenuta: la differenza di peso prima e dopo dell'esposizione in stufa, espressa in %, è il valore dei solidi della salda d'amido.

Eventuali variazioni indicano un non corretto bilanciamento della quantità di polvere d'amido per la preparazione del latte oppure un errore nel calcolo della quantità di acqua necessaria alla diluizione finale.

Dopo la fase di avviamento, dove il target dei solidi è stato impostato al 25% (come per la cottura a batch), con le fasi di ottimizzazione del processo il valore richiesto dei solidi è, allo stato attuale, impostato al 31%.

Tale manovra ha permesso di aumentare il secco delle patine o di aumentare la quantità di amido dosata a pari secco patina finale, con riduzione dei leganti sintetici e quindi risparmio economico.

4.2 VISCOSITÀ

Contemporaneamente al controllo dei solidi, viene sempre verificata la viscosità della colla, parametro indicativo del livello di degradazione dell'amido dopo l'enzimazione: maggiore è la viscosità, minore sarà il grado di liquefazione.

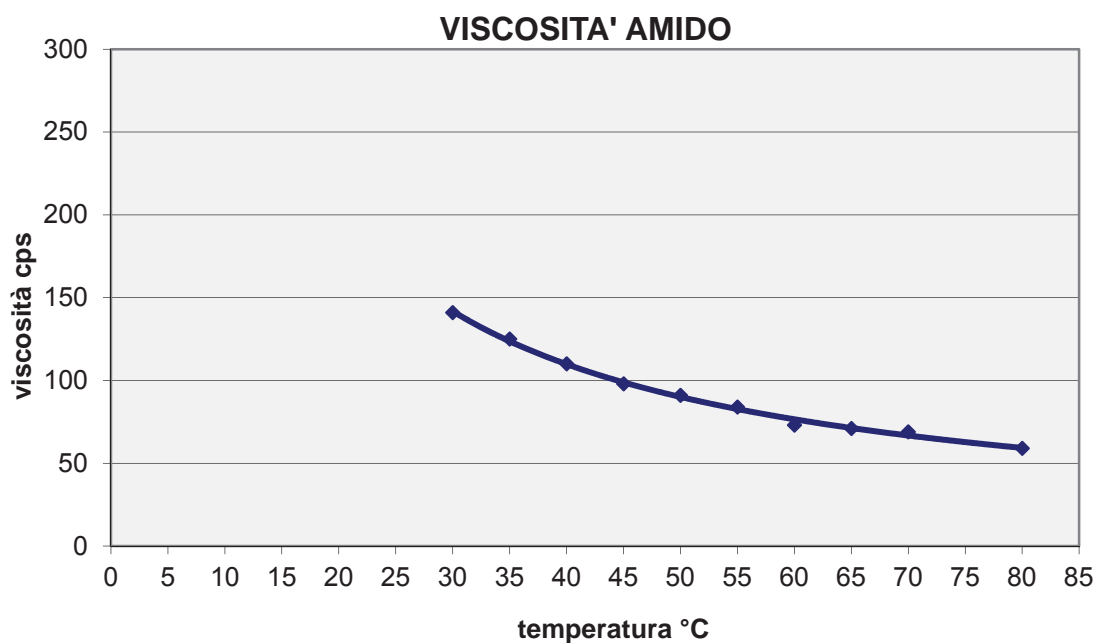
La viscosità viene misurata attraverso l'impiego di un viscosimetro tipo Brookfield ed è espressa in mPas (cps).

Il viscosimetro Brookfield misura la forza necessaria per mantenere in rotazione lo spindle ad una velocità angolare costante (100 rpm) quando immerso nel fluido in esame.



Essendo la viscosità dell'amido molto influenzata dalla temperatura, al calare dei °C l'amido tende a retrogradare e quindi ad aumentare la sua viscosità, cosicché è buona norma dichiarare la temperatura alla quale viene effettuata la misura: per convenzione interna il controllo di viscosità dell'amido è sempre effettuato a 60 °C.

Saltuariamente viene effettuato il controllo della viscosità in relazione al calare della temperatura sullo stesso campione e la sua rappresentazione grafica può aiutare a monitorare il grado di retrogradazione della nostra salda d'amido.



Maggiore è il livello di retrogradazione, a parità di solidi, maggiore sarà la frazione molecolare dell'amido con peso superiore.

Parametri che possono influenzare la viscosità:

- dosaggio enzima
- attività enzima
- tempo contatto enzima o tempo di reazione
- solidi
- temperatura

La viscosità può indicare il grado del potere legante della salda e della sua stabilità in termini di retrogradazione e quindi ogni stabilimento deve individuare il livello di viscosità più consono alle proprie esigenze in funzione del tipo di utilizzo.

4.3 pH

Il controllo del pH (attività degli ioni H^+) è importante per il monitoraggio dell'attività dell'enzima.

L'alfa amilase esplica la sua maggiore attività a pH prossimo al 7, ragione per cui all'amido è richiesta l'addizione di determinati additivi (cloruro di calcio e bisolfito sodico), quali tamponi e regolatori del pH, proprio per controllare l'ambiente di reazione dell'enzima.

Riduzioni di pH sotto il 6 possono comportare aumenti significativi del dosaggio di enzima per ottenere una salda d'amido di pari viscosità e distribuzione dei pesi molecolari.



Durante il periodo di avviamento dell'impianto è stato consumata polvere d'amido da fornitore che usa addizionare i sali tampone e amido da altro fornitore che invece non usa l'aggiunta di cloruro di calcio e bisolfito.

Dalla tabella dei controlli è possibile constatare che a pari risultato di viscosità finale dell'amido con gli additivi e quindi con reazione a pH prossimo al 7, l'attività dell'enzima risulta essere superiore, con conseguente possibilità di riduzione del quantitativo di enzima del 20%.

	pH	Viscosità brookfield (60 °C) mPas	Solidi %	Dosaggio enzima (sul secco amido) %
Amido nativo mais fornitore A	6.9	112	30.9	0.10
Amido nativo mais fornitore B	5.8	111	30.9	0.13

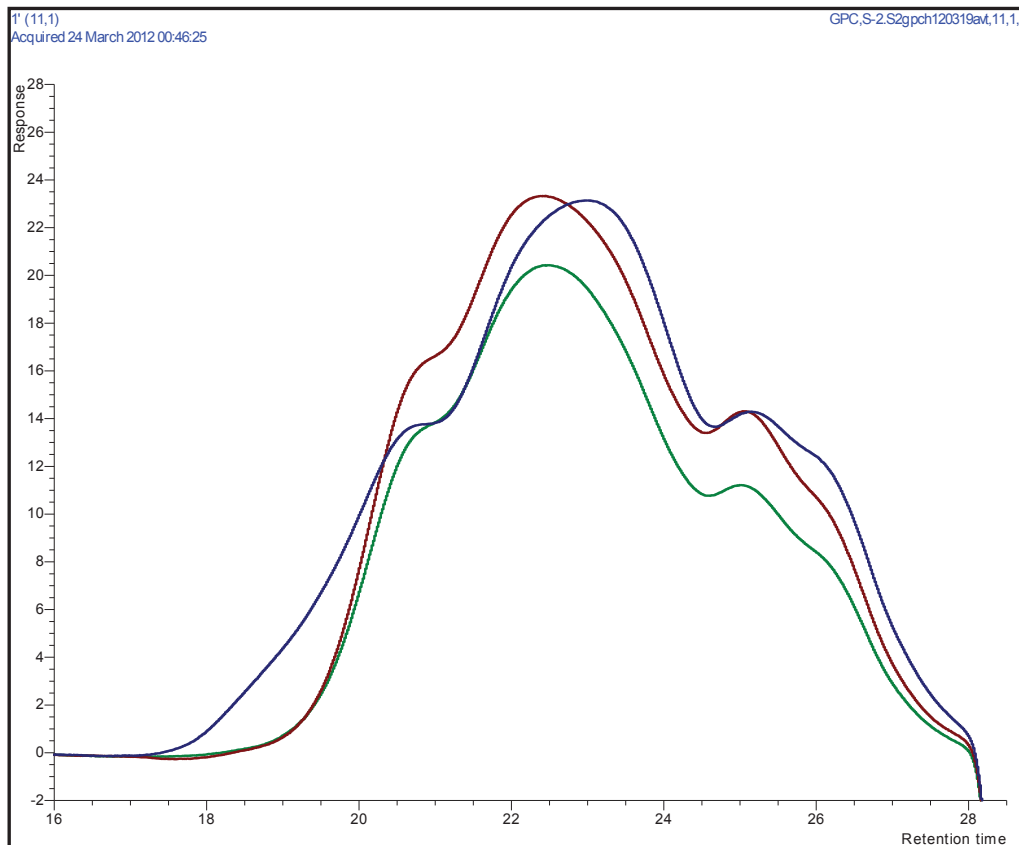
Inoltre abbassamenti di pH possono essere indice di proliferazione batterica, in quanto il metabolismo dei batteri anaerobici produce anidride solforosa, la quale in presenza di acqua forma acido solforico, con il risultato di abbassamento del pH e conseguente riduzione dell'attività enzimatica.

4.4 DISTRIBUZIONE DEI PESI MOLECOLARI

Questo tipo di test aiuta a comprendere meglio il comportamento dell'amido attraverso la determinazione di come sono distribuiti i pesi molecolari delle varie molecole che compongono la salda e quindi a conoscere in maniera approfondita il grado e il modo della degradazione delle molecole originarie.

Per tale misura ci si avvale della collaborazione di un laboratorio esterno (di solito fornitore di amido) che è munito di cromatografo GPC.

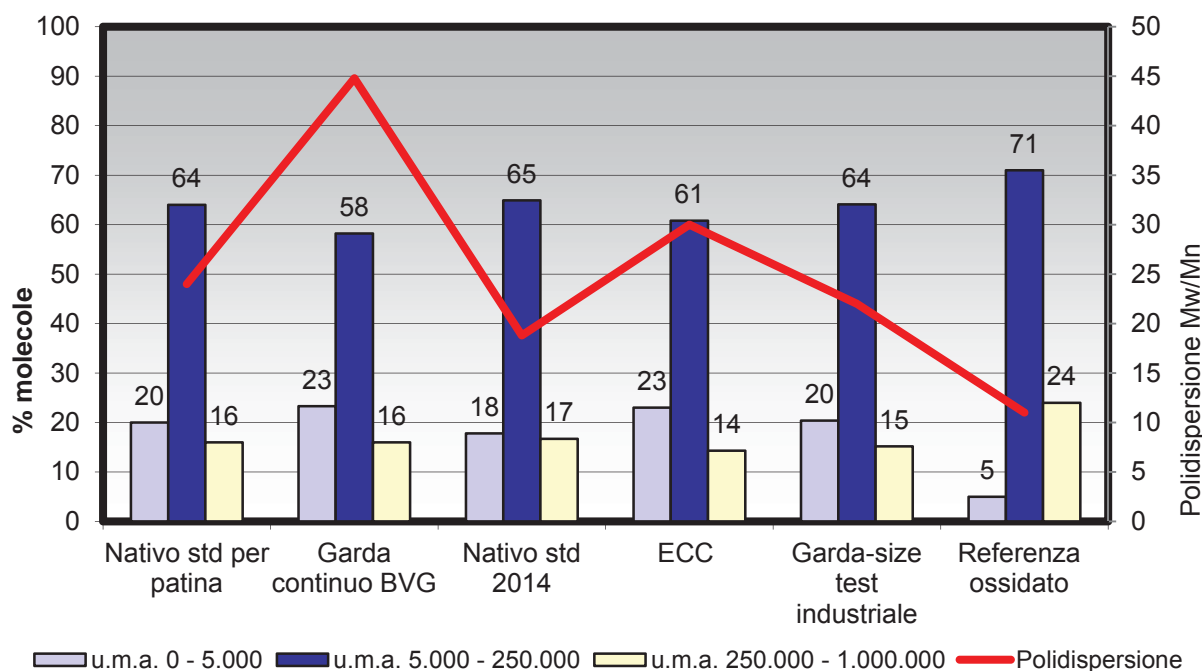
La macchina produce la seguente rappresentazione grafica, dove all'asse delle X compare il tempo di ritenzione, mentre sull'asse Y l'intensità del segnale.



Elaborando il report numerico e quantitativo dei rapporti fra i vari pesi molecolare è possibile, per rendere più semplice l'interpretazione dei risultati, creare un diverso grafico, dove è rappresentata la % del n. di molecole all'interno di determinati range di unità di massa atomica (u.m.a.).

Di seguito un confronto fra diversi tipi di amido all'interno degli stabilimenti Lecta e fra alcuni test di ottimizzazione.

Distribuzione dei pesi molecolari AMIDO NATIVO degradato



LEGENDA	DESCRIZIONE	OSSERVAZIONI
u.m.a. 0: 500 (VIOLA)	Frazione dei pesi molecolari con bassissimo potere legante, detti anche zuccherini e basso grado di retrogradazione.	Da evitare per basso potere legante e aumento COD acque in uscita
u.m.a. 5000: 250000 (BLU)	Frazione dei pesi molecolari con buon potere legante e basso grado di retrogradazione	Da preferire per buona stabilità alla retrogradazione e buon potere legante
u.m.a. 250000: 1000000 (GIALLO)	Frazione dei pesi molecolari con maggiore viscosità e potere legante e con alto grado di retrogradazione	Da evitare, quando l'amido è impiegato in patina (scarsa stabilità) Da preferire solo per impieghi per trattamenti superficiali a basso secco.
Polidispersione dei pesi molecolari Mw/Mn (linea rossa)	È il rapporto tra Mw (peso molecolare medio) e Mn (media ponderale del peso molecolare) ed indica la larghezza/ampiezza della campana di distribuzione.	Da preferire più stretta possibile, indice di una alta precisione della reazione di degradazione.

La distribuzione dei pesi molecolari della salda d'amido è influenzata dai seguenti parametri:

- dosaggio e tipo di enzima
- tempi di contatto tra enzima e amido nel reattore
- tipo impianto e geometria di reazione (molto importante)
- solidi di reazione

4.5 RESIDUO INSOLUBILE

Soprattutto con l'impiego dell'amido di mais, che per sua natura presenta un importante contenuto di materiale proteico, può essere utile monitorare il contenuto di materia insolubile, in genere proteine e lipidi (grassi).

Per questo tipo di controllo è stato messo a punto un test di filtrazione gravimetrica a castello, con l'impiego di tre diverse taglie della luce delle reti:

- 150 μm
- 71 μm
- 45 μm

Proteine e lipidi, che vengono liberati durante la cottura a 125 °C (prima compresi all'interno della macromolecola di amilopectina), tendono, al ribassare della temperatura nello stoccaggio, ad aggregarsi e formare così degli agglomerati che possono disturbare la pulizia dei cicli di produzione dell'amido e successivamente della patina, per essere quindi fonte di inoculo per la proliferazione microbiologica.



Tale parametro non è controllabile con la reazione di enzimazione, ma è totalmente dipendente dalla materia prima in arrivo e quindi da come la polvere d'amido è trattata all'interno dello stabilimento di produzione.

Nella prossima tabella alcuni dati medi dei controlli effettuati su alcune tipologie di amido e di diverse fonti di approvvigionamento.

	Residuo 150 µm ppm	Residuo 71 µm ppm	Residuo µm 45 ppm	TOTALE ppm
Amido nativo mais fornitore A	445	216	310	971
Amido nativo mais fornitore B	1085	734	1006	2825
Amido fecola patata ossidato	10	34	50	94

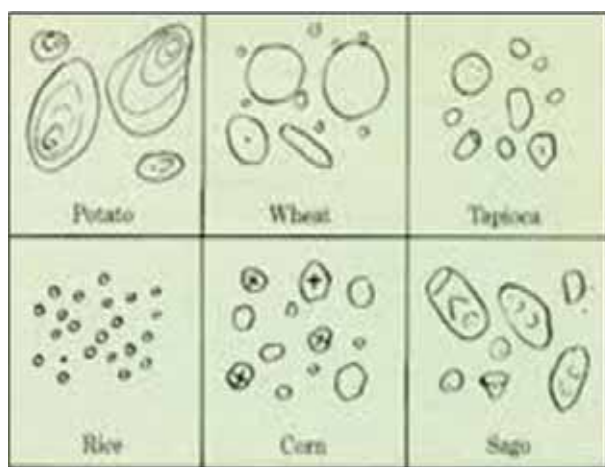
Il dato è espresso in ppm di materiale residuo secco rispetto al secco del campione prelevato.

4.6 STATO DELLA COTTURA

Altro aspetto importante per la valutazione della buona qualità della salda è la verifica della completa cottura, ossia il totale “scoppio” dei granuli e quindi la loro mancata solubilizzazione.

Per questo tipo di analisi ci si avvale dell’osservazione microscopica di un vetrino d’amido opportunamente preparato: alcune gocce di soluzione d’amido (diluita al 3%) vengono depositate sopra il vetrino, successivamente viene aggiunta una goccia di soluzione di iodio (0,1 N), il tutto viene disteso omogeneamente sul vetrino e infine coperto con il vetro copri-oggetto.

Con l’osservazione microscopica si va alla ricerca dei granuli non completamente cotti.



Nella figura precedente sono riportate alcune tipologie di granuli dei diversi tipi di amido. I granuli di amido di mais mostrano come caratteristica peculiare la presenza di una croce al loro interno.

La presenza di “incotti” è indice di cattiva reazione durante la preparazione dell’amido e quindi di un minore potere legante della salda d’amido.

Inoltre la loro presenza disturbano la reologia delle patine favorendo la formazione di righe di patinatura, spolvero e marcature.

Il parametro fondamentale per il controllo della formazione degli incotti è la temperatura di disattivazione e completamento della cottura: per l’amido di mais è importante che non scenda sotto i 125 °C.

5 CONCLUSIONI E RISULTATI

L'obiettivo principale nelle prime fasi di avviamento è stato quello di individuare le migliori condizioni operative necessarie per ottenere una salda d'amido con caratteristiche idonee per l'impiego in patina:

- ottimizzazione della temperatura di reazione,
- ottimizzazione della temperatura di completamento cottura e disattivazione dell'enzima,
- ottimizzazione dosaggio enzima,
- ottimizzazione della viscosità e della distribuzione dei pesi molecolari,
- richiesta di miglioramento della polvere nativa presso i fornitori per la riduzione del contenuto proteico dell'amido.

Allo stato attuale, confortati dai continui controlli di laboratorio e dalle informazioni di ritorno dai reparti produttivi, possiamo considerare più che soddisfacente l'inserimento dell'amido nativo prodotto con il nuovo impianto in continuo nel processo di patinatura.

Il consumo di amido per patina è per il 100% proveniente dal nuovo impianto e ha permesso di mantenere inalterate le caratteristiche e gli standard delle patine utilizzate nelle diverse posizioni dei cicli di patinatura, in termini di stabilità (viscosità), ma soprattutto in termini di ritenzione idrica, parametro fondamentale nel processo di patinatura a lama e senza evidenziare spiacevoli problematiche di retrogradazione e di contaminazione batterica (fermentazione della patina).

Ulteriori controlli eseguiti dal reparto Qualità, confermano inoltre prestazioni inalterate dal punto di vista qualitativo del prodotto finito e buona resa dell'adesività e della capacità legante dell'amido verso i pigmenti della patinatura (carbonato di calcio e caolino): test di laboratorio e industriali di stampa, rivolti ad investigare la resistenza superficiale come picking (stacco di particelle) e delaminazione, mostrano risultati del tutto allineati con i test storici, prima dell'introduzione dell'amido prodotto con l'impianto in continuo.

Grazie all'incremento dei solidi dal 25 al 31% della salda d'amido è stato possibile incrementare il target del secco di molte patine interessate dal dosaggio di amido, con notevoli benefici in termini qualitativi e gestionali delle patinatrici.

L'aumento del secco patina concede di aumentare l'apporto patina a scapito dei grammi di supporto fibroso, di limitare la penetrazione della patina all'interno del pannello fibroso per assorbimento, favorendo così il galleggiamento della stessa sulla superficie, con benefici qualitativi in termini di levigatezza e regolarità della superficie del foglio di carta.

Inoltre la minor presenza d'acqua in patina limita l'impegno dell'energia utilizzata per l'asciugatura del foglio di carta, oltre a ridurre l'effetto di veicolo dei leganti verso l'interno

del pannello fibroso per assorbimento; tali effetti permettono di ottimizzare la base legante delle patine attraverso la diminuzione dei leganti sintetici (lattici) e quindi di ottenere importanti risparmi economici.

In altre situazioni invece, l'aumento della materia secca della salda d'amido, permette di aumentare la quantità di amido in parti nelle patine, lasciando invariato il secco% patina finale, con influenza positiva su alcuni aspetti qualitativi come la rigidità del foglio e la resistenza alla delaminazione.

In termini assoluti, la qualità dell'amido nativo liquefatto per via enzimatica in cartiera è inferiore a quella dei maggiori amidi presenti in commercio modificati già presso le amiderie. I controlli effettuati in laboratorio sulla distribuzione dei pesi molecolari evidenziano la maggiore presenza di frazione zuccherina e quella ad alto peso molecolare, che a livello teorico, possono influenzare negativamente le prestazioni della salda d'amido.

La frazione con pesi molecolari bassi (0 – 500 u.m.a.) può determinare un aumento del carico di COD nelle acque dei cicli e reflue, oltre che sviluppare un minor potere legante, mentre la frazione a più alto peso molecolare (250.000 – 1.000.000 u.m.a.) può influire negativamente sulla stabilità delle patine, per effetto della retrogradazione, soprattutto quando queste sono preparate ad alto contenuto di solidi (> 68%).

Al lato pratico, queste negatività non si sono manifestate in misura così importante, tanto da considerare riuscito l'inserimento dell'amido nativo trasformato per azione enzimatica ed in continuo nel ciclo di patinatura di Cartiere del Garda.

Ad oggi il vecchio impianto per la trasformazione dell'amido a batch è stato fermato, per essere a disposizione solamente nei casi di emergenza, qualora seri problemi tecnici dovessero richiedere la sospensione della produzione dell'ECC.