

# Un nuovo approccio per la caratterizzazione di sospensioni a base amido

*Aly Frank, Massimo Baiardo, Renzo Pepi*

L'amido è un prodotto naturale conosciuto già al tempo dei Romani che lo utilizzavano come addensante. Wolfgang Oswald fu il primo a misurare la viscosità dell'amido durante il processo di "impasto". L'amido non è utilizzato solamente nel settore alimentare ma amidi funzionalizzati vengono comunemente usati in settori industriali di notevole importanza quali quello degli adesivi, per il trattamento di prodotti cartacei e legnosi, nel packaging, nel settore farmaceutico e molti altri.

A causa della particolare natura dell'amido, le classiche geometrie utilizzate per le misure "viscosimetriche" mediante reometri rotazionali (cilindri concentrici, piatto-cono, etc.) non sono adatte per la caratterizzazione di sospensioni di amido.

Per la caratterizzazione dell'amido gli strumenti comunemente utilizzati (amilo-grafo) misurano il momento torcente di un elemento miscelatore durante la fase di gelatinizzazione.

Per poter ottenere informazioni più approfondite dal punto di vista reologico è stata montata una camera di miscelazione ("starch pasting cell"-SPC) su un reometro ad alte prestazioni. Mediante questa innovazione è possibile effettuare le classiche misure reologiche in flusso o in oscillazione su sospensioni a base di amido. Ciò permette di valutare il comportamento dell'amido durante il processo di gelatinizzazione e inoltre di determinare le proprietà del prodotto finale.

## Introduzione

Il processo di gelatinizzazione di sospensioni acquose a base di amido è analizzato mediante l'utilizzo di un reometro "torcente". Il primo strumento di questo tipo è stato l'amilografo, che consiste essenzialmente in una camera di miscelazione termostata. Il momento torcente applicato al materiale attraverso l'elemento miscelatore fornisce una misura della viscosità del campione. Strumenti tipo l' "RVA" (Rapid Viscosity Analyzer) sono stati ottimizzati dal punto di vista della miscelazione per studiare sia il processo di gelatinizzazione che quello di retrogradazione di amido tal quale e di tutti i suoi derivati. Durante i vari cicli di riscaldamento e raffreddamento viene mantenuta costante la velocità di rotazione dell'elemento miscelatore. La viscosità è quindi calcolata mediante l'utilizzo dell' "equivalente newtoniano" dopo calibrazione del valore di viscosità di un materiale standard. Siccome le sospensioni a base di amido si comportano come fluidi non-newtoniani, e in quanto tali dipendenti dalla velocità di taglio, questa calibrazione di viscosità non è certamente adeguata per la corretta valutazione delle proprietà reologiche di tali materiali. Un'altro problema con questo tipo di strumentazioni è il controllo della quantità di acqua presente all'interno del campione durante i cicli di riscaldamento e raffreddamento.

Il nuovo reometro "Starch Pasting

Rheometer-SPR” con la nuova camera di miscelazione “Smart Swap™ Starch PAsing Cell, SPC” è stato progettato per minimizzare la perdita di acqua durante il ciclo di cottura. Questa nuova “starch cell” installata su un reometro ad alte prestazioni, con calibrazioni indipendenti della deformazione e dello sforzo, permette una accurata caratterizzazione del processo di gelatinizzazione dell'amido naturale e di tutti i suoi derivati oltre allo studio approfondito di gel e sospensioni di qualsiasi natura.

### Cosa è l'amido

L'amido è un elemento presente in natura in grandi quantità. Quasi tutte le piante in piccola o grande quantità contengono amido e la tecnologia moderna ha permesso la quasi completa estrazione di questo amido dalle piante. L'amido naturale si presenta in forma di granuli ed è caratterizzato da un impacchettamento molto compatto di polimeri a base di glucosio.

L'amido è composto essenzialmente da due polimeri – amilosio e amilopectina. L'amilopectina è un polimero molto complicato con numerose ramificazioni di lunghezza variabile da 20 a 30 unità glucosidiche. L'amilosio invece è un polimero essenzialmente lineare con lunghezza da 400 a 4000 unità glucosidiche. All'interno dei granuli le molecole di amido sono organizzate a strati in modo molto preciso. Per permettere la moderna lavorazione e lo stoccaggio dell'amido, nonché per preparare amidi funzionalizzati per applicazioni specifiche, è necessario applicare all'amido di origine naturale alcune modifiche sia di tipo chimico che fisico. Queste trasformazioni includono

processi come “debole degradazione”, reticolazione delle catene polimeriche, funzionalizzazioni con fosfati o esteri, pregelatinizzazione, etc.

Per esempio l'aggiunta di gruppi chimici alla catena polimerica dell'amido ne migliora le proprietà di trasparenza e stabilità durante le fasi di cottura, miscelazione e congelamento. Molecole di amido mediante modifica chimica possono diventare idrocolloidi molto utili certamente nel settore alimentare, ma che vengono estensivamente utilizzati anche per la copertura di prodotti cartacei, adesivi, etc..

### Perché caratterizzare l'amido? Il significato del dato sperimentale

L'amido grezzo estratto dalle piante ha la forma di granuli microscopici. La forma e le dimensioni di questi granuli variano da pianta a pianta e differiscono in funzione della sorgente botanica dalla quale sono estratti. Quando l'amido, in presenza di acqua, viene riscaldato al di sopra di una temperatura critica, i granuli subiscono una trasformazione irreversibile nota con nome di “gelatinizzazione”.

Le proprietà del gel a base di amido formatosi dopo questo riscaldamento sono funzione sia della natura specifica dell'amido (sorgente: patata, piselli etc..) che delle condizioni ambientali (stagione e luogo di coltura) o delle eventuali modifiche chimico-fisiche effettuate.

La curva di viscosità (*pasting curve*) prodotta durante il riscaldamento e raffreddamento dell'amido generalmente ha una forma simile alla curva mostrata in figura 1.

L'amido naturale non modificato è insolubile in acqua al di sotto di 50°C.

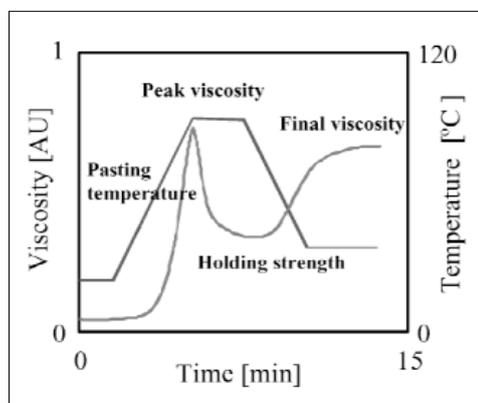


Fig. 1 – Curva di viscosità tipica del processo di gelatinizzazione (pasting curve).

All'inizio del processo di gelatinizzazione l'amido assorbe una grande quantità di acqua e rigonfia fino a raggiungere dimensioni molto maggiori rispetto alla dimensione originale. La viscosità aumenta a causa di questo notevole rigonfiamento dei granuli che quindi si avvicinano e si schiacciano l'un l'altro.

Oswald per primo definì "temperatura di gelatinizzazione" la temperatura alla quale ha inizio l'aumento di viscosità ("onset" curva più chiara in figura 1) durante il riscaldamento della sospensione. Con il progressivo aumento della temperatura i granuli si rompono e per primo l'amilosio successivamente la amilopectina iniziano il processo di dissoluzione nella fase acquosa. Ne consegue che la viscosità subisce una forte diminuzione anche a causa dell'allineamento che le catene polimeriche in soluzione subiscono per effetto della deformazione meccanica applicata dalla rotazione dell'elemento mobile del reometro. Questo processo che segue la fase di gelatinizzazione è detto "pasting". Durante questo

periodo in condizioni isoterme (normalmente 95°C) la viscosità crolla fino a raggiungere un valore minimo detto anche "hot paste viscosity". Appena il campione viene raffreddato si instaura nuovamente un processo di associazione tra le molecole di amido (detto "retrogradation"). Questo solitamente causa la formazione di un gel la cui viscosità aumenta fino ad arrivare al valore di viscosità finale. La viscosità finale è il parametro più comunemente utilizzato per definire la qualità di un particolare campione di amido.

Come è noto l'amido "cotto" o gelatinizzato ha un comportamento non-Newtoniano caratterizzato anche da un notevole "shear thinning" ovvero di riduzione della viscosità per effetto dell'ordinamento delle molecole. La maggior parte degli amidi mostra inoltre una riduzione di viscosità nel tempo in funzione della velocità di taglio (Tissotropia). Questo sta a significare che non esiste una misura assoluta della viscosità dell'amido. Velocità di riscaldamento e raffreddamento, tempo della isoterma, velocità di deformazione etc., influenzano in modo determinante il valore della viscosità finale, per cui si rende necessario l'utilizzo di protocolli di analisi ben determinati per poter confrontare i risultati ottenuti.

### Il reometro e la cella per la caratterizzazione dell'amido: Starch pasting rheometer (SPR) e starch pasting cell (SPC)

Sia il reometro SPR che la nuova cella SPC sono termostatati mediante elementi resistivi posizionati concentricamente alla coppa dove avviene il riscaldamento.

mento. Il raffreddamento è assicurato mediante acqua attraverso un condotto elicoidale in prossimità della coppa di miscelazione e misura. Le massime velocità di riscaldamento e di raffreddamento sono rispettivamente 15°C/min e 30°C/min. In figura 2 è mostrata una sezione della cella SPC. L'elemento miscelatore è progettato in modo da essere molto vicino alla coppa che contiene la sospensione. La parte superiore dell'elemento miscelatore aumenta gradualmente di dimensioni per ottenere una copertura senza contatto di forma conica, necessaria per evitare l'evaporazione di componenti volatili (acqua o solventi) durante i processi ad alta temperatura.

Dal momento che l'elemento miscelatore per definizione produce un flusso non laminare, non esistono parametri derivati analiticamente per ottenere le conversioni tra velocità angolare e velocità di taglio come per il momento torcente e lo sforzo di taglio. Per materiali che hanno un comportamento Newtoniano la geometria di miscelazione può essere facilmente calibrata per quanto

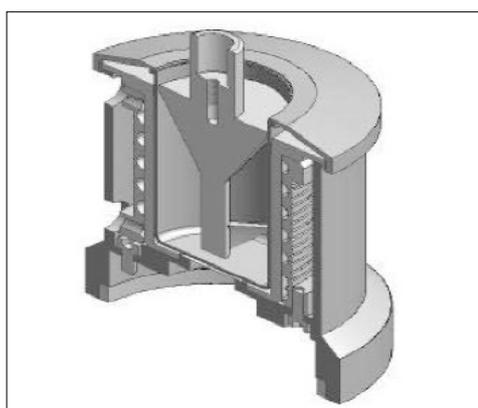


Fig. 2 – “Starch pasting cell” (SPC).

riguarda la viscosità utilizzando un materiale di riferimento a viscosità nota. Invece nel caso di materiali con comportamento non-newtoniano, come per esempio le sospensioni di amido, questo non è possibile per cui è necessario ottenere le costanti di calibrazione per lo sforzo e la velocità di deformazione in modo indipendente.

Una procedura molto interessante per una analisi quantitativa delle relazioni tra momento torcente e velocità angolari e quindi per l'ottenimento di curve di viscosità in funzione della velocità di taglio nel caso di geometrie non convenzionali è stata sviluppata da Ait-Kadi et al. (1) utilizzando l'analogia con il Couette. Una volta determinati i parametri di deformazione e sforzo di una data geometria, possono essere utilizzati protocolli di indagine per analisi sia in flusso che in oscillazione per misurare la viscosità in funzione della velocità di taglio o il modulo dinamico in funzione della frequenza di oscillazione. (3)

### Risultati sperimentali

La figura 3 mostra la ripetizione di due prove di riscaldamento e raffreddamento effettuate su un campione di amido di Mais (ST01) mentre in figura 4 sono sempre due ripetizioni di un campione di amido idrossietilato (ST03) (2). Tutti i test sono stati effettuati con una velocità angolare dell'elemento miscelatore di 160 rpm. La riproducibilità delle misure è eccellente.

Materiali di questo tipo vengono spesso utilizzati come stabilizzanti e addensanti per sughi, salse, zuppe, e latticini.

Le due curve di gelatinizzazione

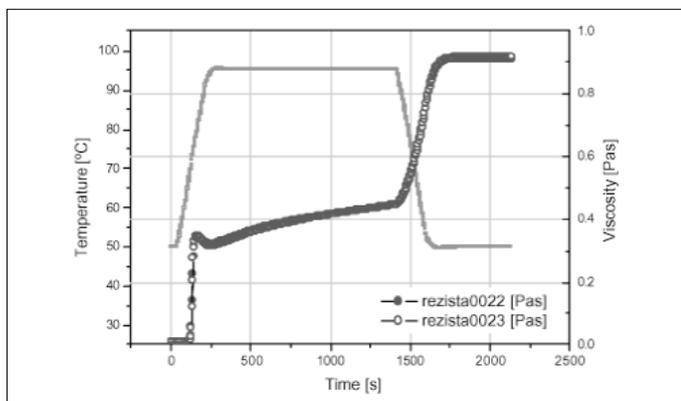


Fig. 3 – Curva di gelatinizzazione di un campione di amido di Mais (ST01).

mostrano la forma caratteristica dei due diversi tipi di amido, pur essendo il valore della viscosità finale molto simile. Si può notare come le curve di temperatura non mostrano salti netti, dovuto al fatto che il sensore di temperatura è posizionato molto vicino alla parete della coppa per seguire nel modo migliore i cambiamenti di temperatura del campione stesso. Nel caso del campione idrossietilato la curva di riscaldamento mostra una leggera curvatura dovuta al leggero fenomeno esotermico di “cottura” dell’amido.

Per verificare la bassa evaporazione di acqua con la nuova cella per la caratterizzazione dell’amido sono stati condotti numerosi esperimenti utilizzando dei campioni di amido di Mais in cui questo processo è particolarmente rilevante. La figura 5 mostra quattro curve di gelatinizzazione ottenute con quattro diversi elementi miscelatori. La prova #1 (curva nera) con il valore maggiore di viscosità è stata analizzata utilizzando un elemento miscelatore privo di un bordo maggiorato per evitare l’evaporazione di acqua, in

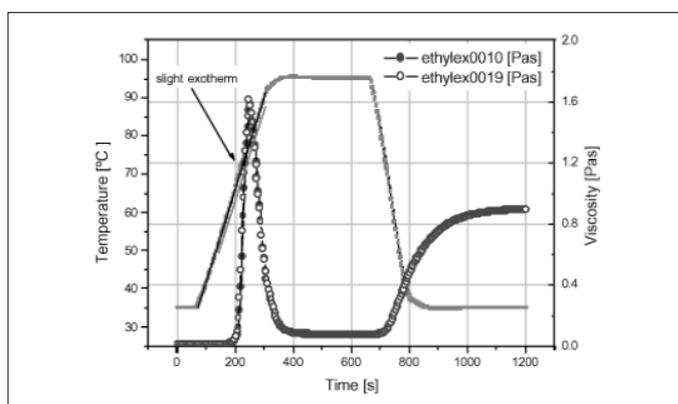
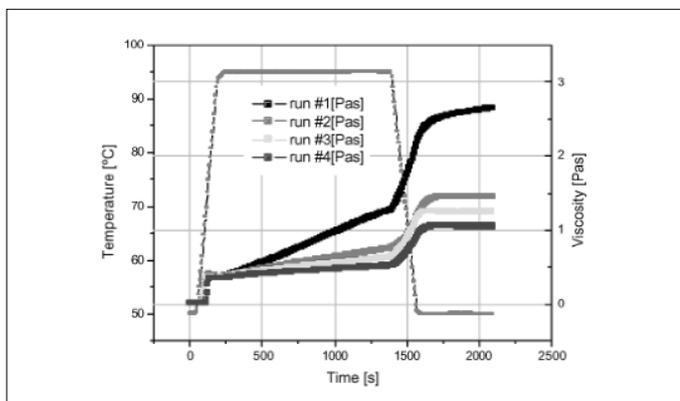


Fig. 4 – Curva di gelatinizzazione di un campione di amido idrossietilato (ST03).



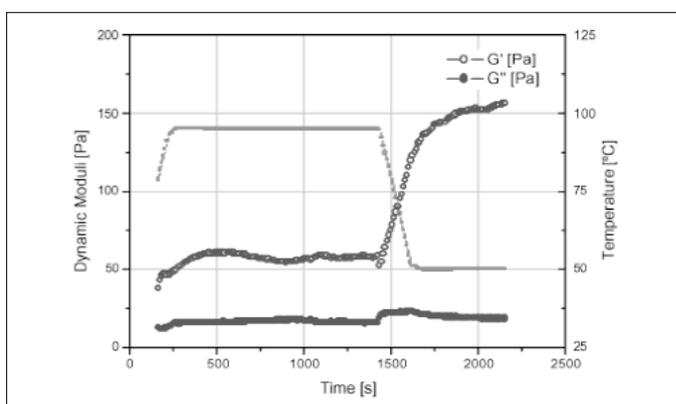
**Fig. 5** – Curve di gelatinizzazione di amido di Mais al variare della geometria: effetto del fenomeno di evaporazione dell'acqua sulla viscosità.

modo da porci nella peggiore situazione possibile. Le prove #2 e #3 sono state effettuate usando una pala tipo Staley con due differenti valori di Gap. La prova #4 è stata ottenuta con l'utilizzo della geometria TA Instruments mostrata in figura 2.

Il valore più basso di viscosità dopo il raffreddamento indica una minore perdita per evaporazione dell'acqua. Il migliore risultato è stato ottenuto con la geometria TA Instruments, nel qual caso la per-

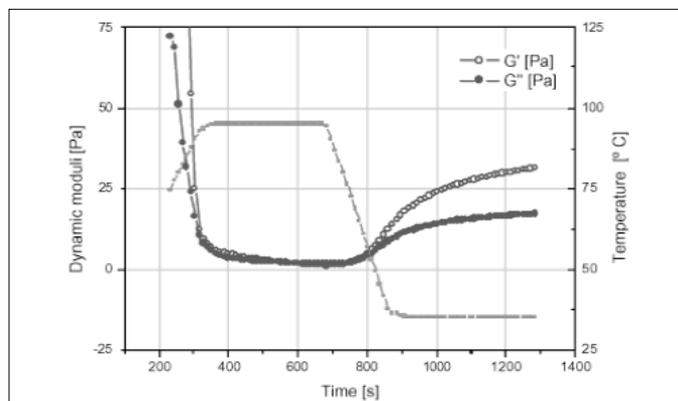
dità di acqua è stata di circa 0.7g, in confronto alle prove con le pale Staley con le quali la perdita è stata 1.15g e 1.7g all'aumento del gap tra geometria e coppa. La particolare forma conica della geometria TA Instruments fa in modo che l'evaporazione sia pressoché indipendente dalla posizione verticale della geometria stessa.

In figura 6 e 7 sono mostrati i dati ottenuti sempre sugli stessi campioni di amido di mais dei casi precedenti, il



**Fig. 6** –  $G'$  e  $G''$  di amido di Mais (ST01) durante una misura in oscillazione.

**Fig. 7** –  $G'$  e  $G''$  di amido di Mais idrossietilato (ST03) durante una misura in oscillazione.



primo normale (ST01) e uno funzionalizzato (idrossietilato) (ST03). In queste prove le curve di gelatinizzazione con rotazione costante sono state fermate alla temperatura di 75°C e l'esperimento è continuato con l'applicazione di una oscillazione con momento torcente molto basso di 10mNm. Questo in modo da evitare rottura della struttura fisica eventualmente presente e/o scorrimento del campione. Durante la misura viene misurata la viscosità complessa per seguire il processo di formazione della fase gel dell'amido durante il ciclo di "cottura".

Nei grafici in figura 6 e 7 vengono riportati i valori di  $G'$  e  $G''$ . Il modulo elastico  $G'$  del campione di amido di mais (figura 6) è considerevolmente maggiore di quello del campione idrossietilato (figura 7) anche se come avevamo visto il valore di viscosità nelle misure di flusso (figura 3 e 4) era praticamente lo stesso.

Per il campione non modificato chimicamente la componente elastica del modulo è sempre maggiore di quella viscosa sia durante il riscaldamento che il raffreddamento e già dai primi momenti

del processo di gelatinizzazione, mostrando che la struttura tipo gel si forma nei primi momenti del processo. Nel caso dell'amido idrossietilato invece la componente elastica supera la componente viscosa solamente alla fine del processo durante il ciclo di raffreddamento.

Si può quindi concludere che le misure effettuate in flusso con rotazione continua dell'elemento miscelatore possono influenzare la struttura "gel" in formazione, che può essere anche diversa da campione a campione come questo ultimo esempio ha mostrato.

## Conclusioni

La nuova cella "Starch Pasting Cell" SPC è un accessorio opzionale per il reometro ad alte prestazioni AR2000 TA Instruments. Il controllo di temperatura sia in riscaldamento che in raffreddamento è eccellente in tutte le condizioni operative.

Il particolare disegno progettuale permette la minimizzazione dello spiacevole fenomeno di evaporazione dei prodotti volatili alla temperatura di lavoro.

L'integrazione di questa cella con un reometro ad elevate prestazioni permette, oltre alle misure standard con cicli di riscaldamento/raffreddamento in flusso, anche caratterizzazioni reologiche più avanzate mediante l'utilizzo di protocolli di analisi in oscillazione.

Inoltre la valutazione dei coefficienti della deformazione e dello sforzo per l'elemento miscelatore dà la possibilità di caratterizzare i materiali con valori quantitativi di velocità e sforzo di taglio ma sempre mediante una geometria (per la misura del momento torcente) che per definizione non induce un flusso viscosimetrico ideale.

## Bibliografia

1. Ait-Kadi, A., Marchal, P. et al, Quantitative Analysis of Mixer type rheometers using Couette analogy *Canadian J. Chem. Eng.*, **80**, (2002).
2. American Association of Cereal chemists (AACC) Method 76-21.
3. Costello, B. Use of a mixer geometry to determine the viscosity and linear viscoelastic properties of starch *Proc. 3<sup>rd</sup> Int'l Symp. On Food Rheology and Structure*.

Aly Frank, Massimo Baiardo, Renzo Pepi  
TA Instruments