

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

**DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE E BIOTECNOLOGIE DEGLI ALIMENTI**

Ciclo XXIII

Settore Concorsuale di afferenza: 07/F1 SCIENZE E TECNOLOGIE ALIMENTARI

Settore Scientifico-Disciplinare: AGR/15 SCIENZE E TECNOLOGIE ALIMENTARI

TITOLO TESI

**RICERCA SULLE CARATTERISTICHE DI
FILTRABILITA' DELLA BIRRA E OTTIMIZZAZIONE
DEL PROCESSO DI FILTRAZIONE**

Presentata da: MICHELE SENSIDONI

Coordinatore Dottorato

PROF. CLAUDIO CAVANI

Relatore

PROF. PAOLO FANTOZZI

Esame finale anno 2012

INDICE

1. Introduzione.....	4
1.1. Teoria della filtrazione	6
1.2. Ritenzione dei solidi	9
1.2.1. Efficienza di ritenzione	9
1.2.2. Capacità di ritenzione.....	10
1.2.3. Caratteristiche dei mezzi filtranti.	11
1.3. Filtrazione di superficie	13
1.3.1. Colmataggio	14
1.4. Filtrazione di profondità.....	15
1.5. Filtrazione con deposito	17
1.5.1. Coadiuvanti di filtrazione.....	18
1.5.2. Tipi di coadiuvanti di filtrazione.....	19
1.5.3. Aspetti legati all'impiego di farina fossile.....	20
1.5.4. Perlite	21
1.5.5. Cellulosa.....	22
1.5.6. Gel di Silice.....	22
1.5.7. PVPP	22
1.6. La filtrazione della Birra	24
1.6.1. I fattori che influenzano la filtrazione	24
1.7. Impianti di filtrazione più diffusi	25
1.7.1. Impianti a Farina Fossile.....	25
1.7.2 Filtro Pressa a piastre e telai.....	27
1.7.3. Filtri a camera di pressione	28
1.7.4. Filtri a dischi e a piatti.....	29
1.7.5. Filtro a candela.....	30
1.7.6. Filtri a cartoni.....	33

1.7.7 Filtri a Cartuccia.....	37
1.7.8 Microfiltrazione o Filtrazione su Membrana	38
1.8. Filtrazione Tangenziale su Membrana	40
1.8.1. Fattori che influenzano la filtrabilità della birra.....	43
1.8.2. Classificazione e composizione delle membrane.....	48
1.8.3. Membrane Ceramiche	49
1.8.4. Membrane Polimeriche	51
2. Scopo della tesi.....	54
3. Materiali e metodi	55
3.1. Caratterizzazione della Filtrabilità della Birra e Prove in Laboratorio	55
3.2. Prove Tecnologiche di Filtrazione su Impianto in Scala Pilota	59
4. Risultati e Discussioni	72
4.1 Risultati dei Test di Filtrazione in Laboratorio.....	71
4.2. Risultati delle prove tecnologiche di filtrazione tangenziale a ricircolo diretto.....	81
4.3. Risultati delle prove tecnologiche di filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto...86	
4.3.1. Risultati delle prove di filtrazione tangenziale con membrana polipropilenica	88
4.3.2. Risultati delle prove di filtrazione tangenziale con membrana ceramica.....	91
4.3.3. Risultati delle prove di filtrazione tangenziale con membrana in PVDF.....	95
5. Conclusioni.....	100
5.1 Conclusioni sulle Prove di Filtrazione in Laboratorio.....	100
5.2 Conclusioni sulle Prove di Filtrazione Tangenziale su impianti in Scala Pilota..	103
Appendice 1.....	106
6. Bibliografia	116
7. Ringraziamenti.....	123

1. Introduzione

La filtrazione è un'operazione unitaria fisico-meccanica che consente di separare delle sostanze solide, in dispersione grossolana in un fluido, mediante passaggio attraverso mezzi filtranti che trattengono le particelle solide sulla loro superficie (filtrazione di superficie), all'interno della propria struttura (filtrazione di profondità), oppure sfruttando la formazione di un pannello (cake) che funge da mezzofiltrante (filtrazione di deposito).

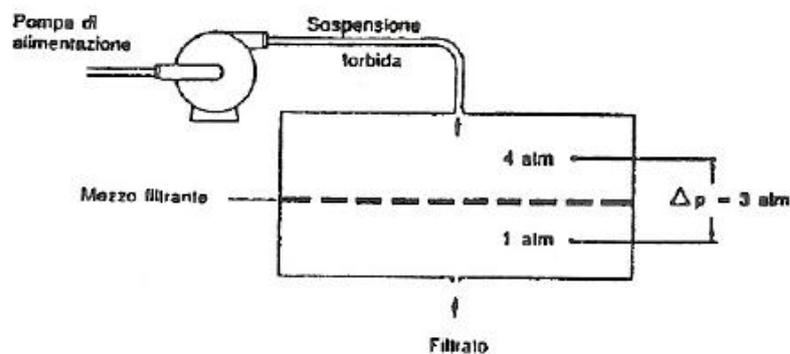


Figura 1: Differenza di pressione (ΔP) sul mezzo filtrante (Peri e Zanoni, 2005)

Il fluido che passa attraverso il mezzo filtrante, che viene raccolto chiarificato all'uscita del filtro, prende il nome di **filtrato**; i solidi sospesi che vengono trattenuti sulla superficie o all'interno del mezzo filtrante prendono il nome di **retentato**. Queste particelle solide che vengono trattenute sul mezzo filtrante formano sulla superficie di esso uno strato di spessore crescente che prende il nome di **torta o "cake"** che, aumentando di spessore, di conseguenza aumenta la resistenza offerta al moto del fluido attraverso il mezzo filtrante. La forza direttrice del processo è rappresentata dalla differenza di pressione (ΔP) che è necessario applicare tra la zona a monte e la zona a valle (figura 1) del mezzo per ottenere il passaggio del fluido.

Particelle con dimensioni inferiori a 0,1 μm non possono essere separate per mezzo delle suddette tecniche di filtrazione; infatti al di sotto di tale limite si hanno macromolecole o aggregati di molecole che formano dispersioni colloidali (es. β -glucani, arabinoxilani). Scendendo ulteriormente a valori di circa 0,002 μm , si arriva alle dimensioni di molecole e ioni, che formano soluzioni. La rimozione fisica di queste particelle può essere realizzata per mezzo di altre tecniche concettualmente simili alla filtrazione: l'ultrafiltrazione (UF), la microfiltrazione (MF), la nano filtrazione (NF) e l'osmosi inversa (OI), (figura 2).

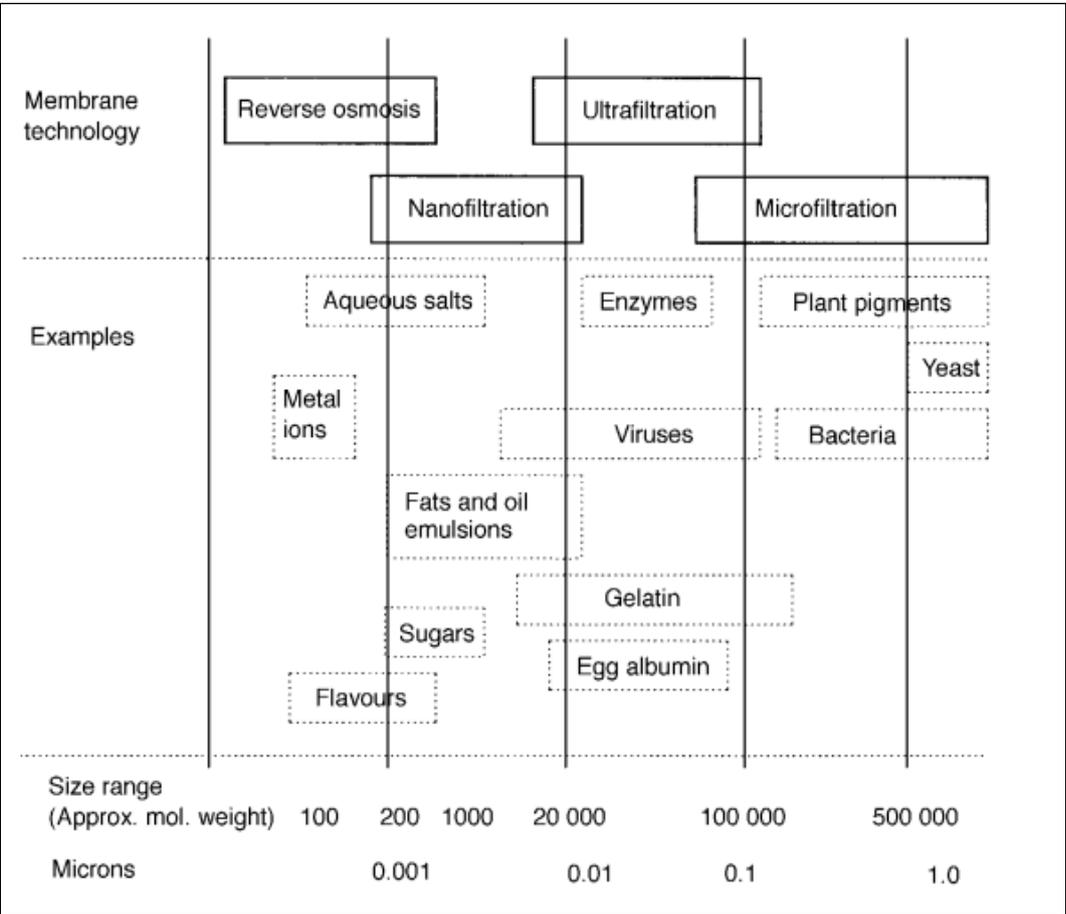


Figura 2: Capacità di separazione delle diverse tecnologie di filtrazione. (Fellows, 2000)

Le particelle solide responsabili della torbidità presenti nella fase liquida da filtrare, che nel caso di prodotti alimentari è solitamente una soluzione complessa, come è la birra, possono essere classificati in:

- **particelle solide in dispersione colloidale** che comprendono: gomme, mucillagini, pectine, sostanze tanniche, coloranti, proteine, fosfati, solfuri, ecc. Si tratta di macromolecole o di aggregati di molecole presenti allo stato di sol o di gel, molto comprimibili e ad elevata azione colmatante (Peri e Zanoni, 2005);
- **particelle solide in sospensione** costituite da colloidi flocculati, piuttosto comprimibili e ad elevato potere colmatante, microrganismi (batteri, lieviti, muffe) mediamente comprimibili e di medio potere colmatante, precipitati salini (sali di acidi organici e/o minerali) poco colmatanti e indeformabili, nonché da residui di lavorazioni precedenti (farina fossile, carboni attivi, fibre provenienti da precedenti filtrazioni, ecc.) non comprimibili e poco colmatanti (Peri e Zanoni, 2005).

La fase fluida in realtà non è mai un liquido puro per questo si definisce soluzione complessa. Per esempio nella birra troviamo una miscela di liquidi (acqua, alcool) che contiene disciolto un gas (anidride carbonica), e solidi in soluzione come zuccheri semplici, proteine, carboidrati complessi, polifenoli, sali solubili ecc. Data la diversa composizione di ogni prodotto alimentare si sono sviluppati metodi e processi di filtrazione diversi a seconda del prodotto finito da ottenere. Ad esempio un prodotto ricco di composti volatili non viene filtrato sottovuoto, o un prodotto ricco di gas come la birra viene filtrato sotto pressione positiva per evitare la perdita dell'anidride carbonica in essa naturalmente presente. Per affrontare questi problemi vengono usati diversi meccanismi di ritenzione dei solidi (Peri e Zanoni, 2005).

Un buon mezzo filtrante deve possedere diversi requisiti quali:

- elevata capacità di trattenere le particelle solide sospese;
- resistenza minima al passaggio del fluido che l'attraversa;
- alta resistenza al gradiente di pressione (Δp);
- elevata resistenza all'usura meccanica;
- nessuna cessione al prodotto filtrato.

1.1. Teoria della filtrazione

Per analizzare il meccanismo di trasporto attraverso una membrana porosa è necessario introdurre alcune considerazioni generali che riguardano:

- **la dimensione dei pori** (generalmente il diametro dei pori);
- **la densità dei pori** (numero di pori per unità di superficie delle membrane);
- **la porosità della membrana** (volume vuoto rispetto al peso complessivo).

Una membrana semipermeabile porosa può contenere un certo numero di pori per unità di superficie, ma questi canali possono avere dimensioni diverse, il che condiziona fortemente le prestazioni separative del filtro. In una situazione ideale, il flusso attraverso le membrane può essere descritto dalla **legge di Darcy** dove il flusso (J) risulta direttamente proporzionale alla pressione applicata (Cheryan, 1986):

$$J_p = -L_p \cdot \frac{dP}{dx} \Rightarrow J = K \cdot \Delta P$$

ΔP è la pressione transmembranica, L_p è il coefficiente di permeabilità del solvente e K è la costante di permeabilità della membrana che include le sue caratteristiche strutturali e di composizione, numero dei pori, spessore del film, viscosità della soluzione, ecc.. Approssimando la conformazione dei pori della membrana a capillari rettilinei, si può applicare la legge di **Hagen-Poiseuille** :

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2 \cdot \Delta P}{8 \eta \cdot \Delta x} \Rightarrow K \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \eta \cdot \Delta x} \cong \frac{1}{R_t}$$

Nella relazione di **Hagen-Poiseuille** i parametri sono:

ε = superficie porosa libera

Δx = spessore della fibra

r = raggio medio del poro

η = viscosità della soluzione

$$\Delta P = (P_{in} - P_{out}) - (\pi_{in} - \pi_{out})$$

π = pressione osmotica, generalmente trascurabile nei processi di UF e MF, meno trascurabile in quelli di NF e non trascurabile in quelli di OI. La costante di permeabilità K risulta inversamente proporzionale alla resistenza totale al flusso di permeato (R_t), la quale può essere espressa come somma di tutte le resistenze al flusso generate da vari fenomeni:

$$R_t = R_m + R_c + R_f + R_{cp} + R_g$$

I termini della somma indicano le resistenze che si possono formare quando una soluzione fluisce attraverso una membrana: R_c è la resistenza dovuta alla formazione del cake sulla superficie della membrana; R_f è la resistenza dovuta all'intasamento dei pori della membrana; R_{cp} è dovuta alla concentrazione per polarizzazione, cioè alla formazione di uno strato molto concentrato di soluti adiacente alla membrana; R_g è dovuta alla formazione dello strato di gel (gel layer); infine R_m è la resistenza intrinseca della membrana

Quest'ultima è valutabile, fissati i valori di T e ΔP , attraverso una prova di filtrazione con acqua pura tramite la relazione: dove J_0 è il flusso di start up della prova.

$$R_m = \frac{(\Delta P)_T}{\eta \cdot J_0}$$

Di conseguenza il flusso di permeato, cioè la produttività della membrana, dipende dalle caratteristiche costruttive, dalla pressione applicata $(\Delta P)_T$, ed è inversamente proporzionale alla resistenza idraulica della membrana rispetto alla viscosità della soluzione (Peri e Zanoni, 2005). La selettività del filtro dipende dalla distribuzione statistica del diametro dei pori, correlabile in qualche modo al cut-off o taglio molecolare della membrana. Il cut-off esprime la dimensione statistica del diametro dei pori della membrana, espressa in Dalton (unità di misura del peso atomico: 1/12 della massa del C12). Durante i processi di separazione a membrana le performance del sistema possono cambiare di molto nel tempo, con conseguenze che generano

un declino del flusso fino ad un valore pressoché costante, con un andamento ipotizzato simile alla curva della figura 3.

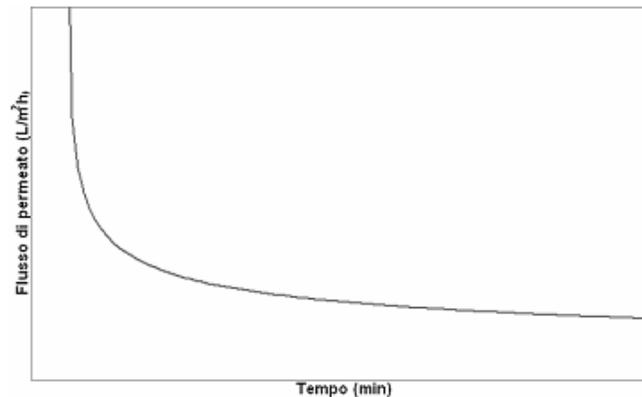


Figura 3: Andamento del flusso di permeato in funzione del tempo (Peri e Zanoni, 2005)

Questo notevole abbassamento del flusso del permeato può essere causato da differenti fenomeni, tra cui i principali sono lo sporcamento della membrana, detto **fouling** (intasamento dei pori della membrana dovuto anche a fenomeni di adsorbimento di particelle sulla superficie) e la **concentrazione di polarizzazione** (formazione di uno strato molto concentrato di soluto vicino alla membrana). Questi due fenomeni non sono completamente indipendenti l'uno dall'altro, infatti il fouling può essere generato da fenomeni di polarizzazione. Tutti questi fattori (figura 4) inducono resistenze addizionali al trasporto del permeato attraverso la membrana filtrante.

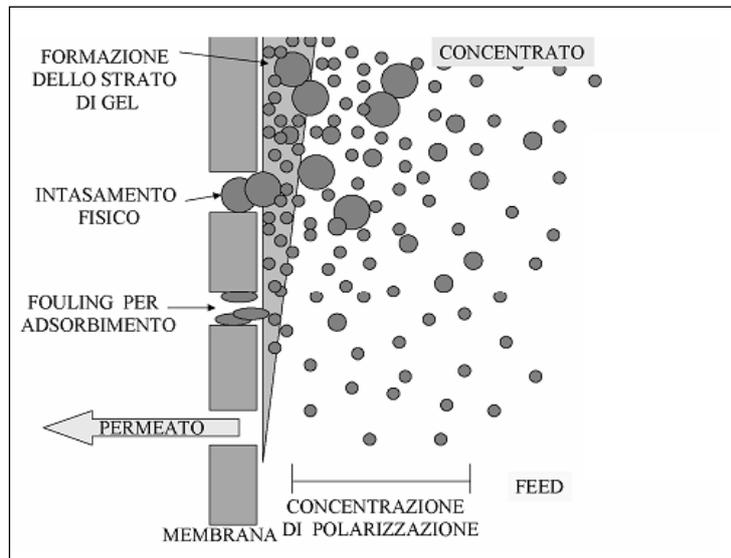


Figura 4: Schema dei diversi fenomeni di intasamento (Peri e Zanoni, 2005)

1.2. Ritenzione dei solidi

1.2.1. Efficienza di ritenzione

Per efficienza di ritenzione si intende: la percentuale di particelle di una data dimensione che un mezzo filtrante riesce ad asportare da un fluido che lo attraversa. Tale percentuale è calcolata rispetto al totale delle particelle di quella dimensione che incidono sul mezzo filtrante (Peri e Zanoni, 2005).

Un filtro di superficie garantisce una elevata efficienza di ritenzione, per particelle superiori ad un dato diametro. Ciò trova spiegazione nelle caratteristiche strutturali di tali filtri, ovvero la elevata uniformità dimensionale dei pori e la netta prevalenza del meccanismo di setacciamento con il quale viene operata la filtrazione. Altro elemento importante per la qualità del filtrato è che l'efficienza dei filtri di superficie non varia in funzione delle condizioni operative. A prescindere da queste, infatti le particelle più grosse dei pori sono comunque fermate. L'efficienza di un filtro di profondità viceversa è notevolmente influenzata dalle condizioni operative in quanto tutti i meccanismi di ritenzione che lo caratterizzano sono legati alla velocità di passaggio del prodotto da filtrare.

Infatti un eventuale aumento della velocità di flusso e la conseguente riduzione del tempo di permanenza dei solidi nei capillari, determina la diminuzione delle particelle trattenute nel tempo, ad eccezione del fenomeno di inerzia che aumenta

all'aumentare della velocità. Un altro aspetto operativo al quale è legata l'efficienza dei filtri di profondità è il progressivo accumulo dei solidi negli interstizi fibrosi del mezzo filtrante che determina non solo l'aumento delle resistenza idraulica al flusso ma anche una minore efficienza di ritenzione.

1.2.2. Capacità di ritenzione

La capacità globale di ritenzione dei solidi è la quantità di solidi sospesi che un mezzo filtrante, di superficie unitaria, può trattenere prima che sia necessaria la sua sostituzione o rigenerazione per una riduzione di permeabilità sotto i limiti di convenienza o per una inaccettabile diminuzione di efficacia (Peri e Zanoni, 2005). I filtri di superficie hanno come limitazione proprio una bassa capacità di ritenzione. I solidi si accumulano sulla superficie del filtro, bloccati in seguito alle maggiori dimensioni rispetto a quelle dei pori di membrana. In queste condizioni è sufficiente anche la formazione di un sottile pannello per provocare una significativa caduta della permeabilità. In un filtro di profondità la superficie disponibile per la ritenzione dei solidi non è solo la superficie esterna del mezzo come nella membrana, ma l'area superficiale dei capillari che lo compongono internamente. In un 'cartone sterilizzante' ad ogni m^2 di superficie del mezzo filtrante corrisponde un'area superficiale interna di alcune migliaia di m^2 ed un volume interno pari ad alcuni litri (Peri e Zanoni, 2005). In tabella 1 sono riportati i dati caratteristici di un filtro di profondità e un filtro di superficie.

Tabella 1: confronto tra cartone sterilizzante e membrana microporosa (Peri e Zanoni, 2005)

	Cartone sterilizzante	Membrana Microporosa
Struttura	Intrecci di fibre con materiali granulari e agenti collanti	Struttura continua con porosità uniformi
Meccanismo d'azione	Adsorbimento all'interno del mezzo (filtrazione di profondità)	Setacciamento superficiale (filtrazione di superficie)
Spessore	400 µm	150 µm
Area superficiale interna per unità di superficie filtrante	8000 m ² /m ²	100 m ² /m ²
Volume vuoto per unità di superficie filtrante	3,8 lt/m ²	0,1 lt/m ²

1.2.3. Caratteristiche dei mezzi filtranti.

- **efficienza di separazione o efficienza di ritenzione:** indica la percentuale di particelle di una determinata grandezza che il mezzo filtrante trattiene dal liquido che lo attraversa. Nella filtrazione con membrane è detto cut-off, ovvero la capacità che la membrana considerata ha di trattenere il 90% delle molecole (prive di carica elettrica), aventi un determinato peso molecolare; per esempio una membrana che abbia un cut-off 1.000.000 trattiene il 90% di molecole con tale peso molecolare presenti nel liquido da filtrare.
- **potenziale elettrocinetico:** è espresso in relazione al potere adsorbente.
- **porosità del mezzo filtrante:** viene espressa in percento e indica il rapporto fra il volume vuoto (volume totale dei pori) e quello totale, essa dipende dalla forma e dalla disposizione delle particelle che compongono il mezzo filtrante. La porosità, da non confondersi col diametro dei pori, varia dal 90-94% nelle farine fossili, all'80% nei sistemi a cartoni e membrane, per ridursi al 50% nella membrana ceramica porosa.
- **permeabilità:** è chiamata anche “Valore D” (flusso medio) ed è espressa in litri/m² x minuto. Corrisponde alla quantità di acqua distillata che a 20°C

passa in un minuto attraverso uno strato filtrante avente superficie di 1 m^2 , alla differenza di 1 atmosfera (Gresser, 2010).

Capacità di separazione o capacità di ritenzione come detto precedentemente indica la quantità di particelle solide che l'unità di superficie di un mezzo filtrante può trattenere in un ciclo di filtrazione, finché si rende necessaria la sostituzione o rigenerazione di tale superficie per effetto del suo colmataggio.

Rendimento o capacità totale è la quantità di prodotto filtrato in un ciclo di filtrazione, fino al suo colmataggio. Il rendimento, espresso in litri/ m^2 è un dato indicativo e dipende in pratica dalla quantità e qualità delle particelle che formano la fase solida presente nel liquido da filtrare.

Ognuna delle caratteristiche sopra elencate è in diretta relazione alle materie prime usate ed alla loro proporzione nello strato filtrante (Gresser, 2010)

1.3. Filtrazione di superficie

In questo processo detto anche **filtrazione di rifiuto** le particelle vengono fermate alla superficie del filtro per semplice setacciamento o vagliatura, in quanto le particelle vengono trattenute sulla superficie del filtro (rifiutate), avendo esse un diametro maggiore di quello dei pori del mezzo filtrante (Peri e Zanoni 2005; Fantozzi e De Stefano, 1997).

Rientra nella categoria di filtrazione superficiale, la **filtrazione su membrana**, la quale si avvale, come mezzo filtrante, di apposite membrane microporose mediante le quali le particelle sospese nel liquido da filtrare vengono trattenute per setacciamento dalle aperture superficiali dei pori della membrana. L'aumento della resistenza che si oppone alla filtrazione con il procedere della stessa, è legato principalmente alla progressiva occlusione dei pori. Una tipologia di membrana è la membrana anisotropica, nella quale la sezione dei pori aumenta diametralmente attraverso lo spessore, nel senso di filtrazione, in altri termini il diametro dei pori è minore sul lato di entrata (Figura 5) rispetto al lato di uscita (Figura 6) della membrana stessa.

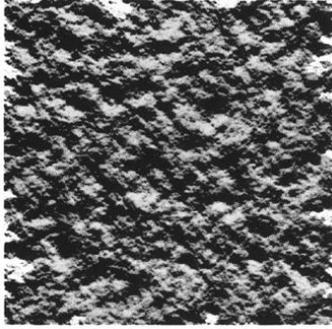


Figura 5: lato di ingresso del torbido

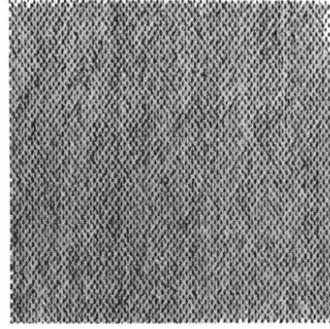


Figura 6: lato di uscita del filtrato

Con questa membrana si rende massimo l'effetto di rifiuto superficiale e si riduce il pericolo di colmataggio interno (Peri e Zanoni 2005; Fantozzi e De Stefano, 1997).

La filtrazione su membrana date le caratteristiche del mezzo filtrante si applica a sospensioni con una percentuale molto bassa di solidi sospesi e aventi dimensioni molto piccole.

1.3.1. Colmataggio

Alla resistenza esercitata dal mezzo filtrante occorre aggiungere quella delle particelle solide che nel corso della filtrazione si accumulano. Tale resistenza supplementare dipende dalle proprietà fisiche delle particelle solide che formano questo deposito e principalmente dalla loro deformabilità o comprimibilità. Infatti, sotto l'azione della pressione di alimentazione del fluido di processo, i solidi che formano tale deposito si deformano a tal punto da provocare una progressiva riduzione della permeabilità del filtro fino a provocarne l'arresto della filtrazione. Questo fenomeno è detto **colmataggio** e sarà tanto maggiore quanto più alta sarà la concentrazione di solidi colmatanti nella sospensione da filtrare.

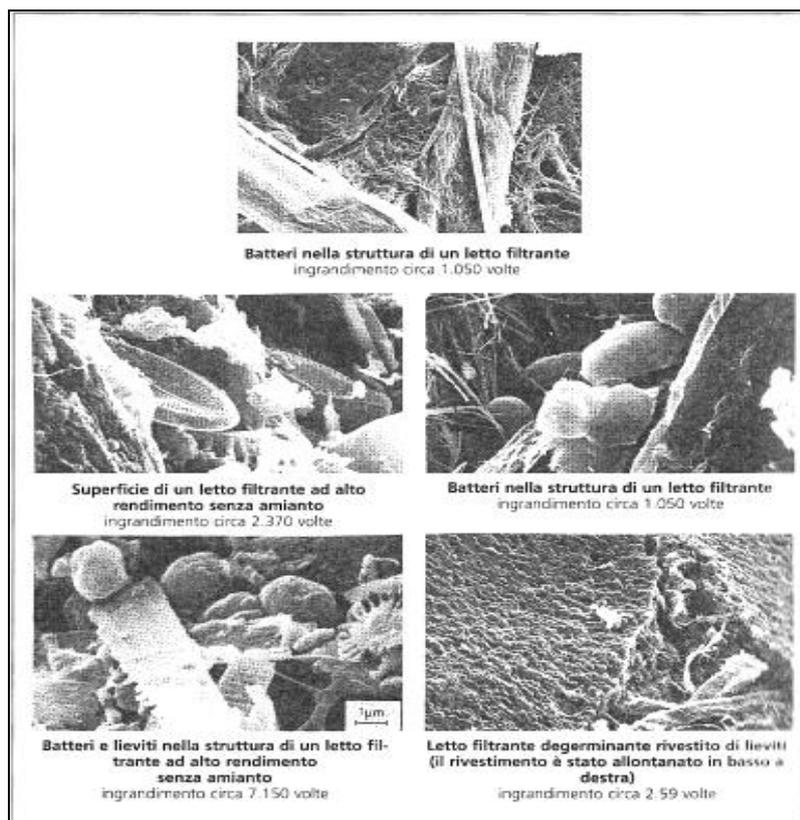


Figura 7: Fenomeno del colmataggio esercitato da diversi microrganismi. (Gresser, 2010)

1.4. Filtrazione di profondità

La **filtrazione di profondità** (Figura 8) è una tecnica adatta per il trattamento dei fluidi con bassa concentrazione di solidi sospesi (0,1% in volume), costituiti da particelle molto fini (diametro inferiore a 0,1 mm) (De Vita, 2008). I solidi sospesi seguono un percorso tortuoso all'interno degli interstizi vuoti del mezzo filtrante, quindi vengono rimossi e trattenuti, per fenomeni diversi e perciò allontanati dalla fase liquida continua. Il mezzo filtrante può essere: un pannello incoerente di materiali ausiliari granulari o fibrosi (farina fossile, perlite, cellulosa) depositi su un opportuno supporto, un "cartone filtrante", ossia un pannello prefabbricato con i medesimi materiali ausiliari e reso coerente per compressione o con l'aggiunta di sostanze collanti (Peri e Zanoni, 2005). Pertanto la struttura di tali mezzi filtranti assume una conformazione simile ad una massa porosa, costituita da particelle e/o fibre di dimensioni diverse tra loro, avente uno spessore variabile da qualche decina

di centimetri (letto di sabbia) a mezzo centimetro circa (cartone filtrante). I pori, rappresentati dagli interstizi vuoti, il più delle volte hanno una forma irregolare e una diversa dimensione dei pori stessi. Attraverso queste porosità, la quale realizza una struttura simile ad una rete continua di capillari, il liquido segue un andamento tortuoso e di conseguenza è costretto a compiere un percorso più lungo rispetto allo spessore del mezzo filtrante (Peri e Zanoni, 2005; Fantozzi e De Stefano, 1997). La ritenzione delle particelle solide è dovuta all'azione combinata di diversi fattori, fra i quali:

- l'**inerzia** e la **sedimentazione** delle particelle lungo il percorso tortuoso nei capillari;
- l'**adsorbimento** dovuto alle interazioni di natura chimico-fisica fra le sostanze sospese e le pareti dei pori;
- l'**azione elettrostatica** dovuta all'attrazione fra le cariche elettriche opposte dei solidi sospesi e dei materiali che costituiscono il mezzo filtrante.

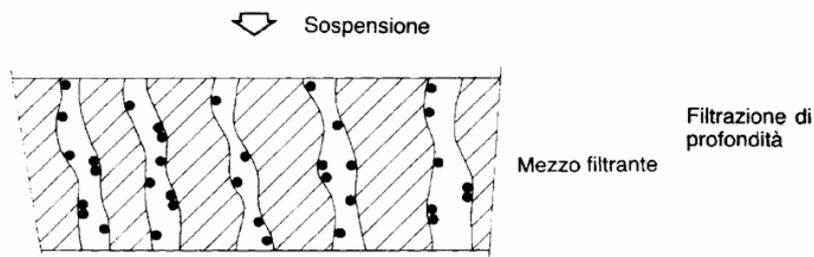


Figura 8: filtrazione di profondità (Fantozzi e De Stefano, 1997)

In realtà la distinzione tra filtrazione di superficie e filtrazione di profondità non è così rigorosa; infatti anche nella filtrazione di superficie è presente una ritenzione di profondità, in quanto le particelle con dimensioni inferiori a quelle dei pori del mezzo filtrante possono essere trattenute all'interno di quest'ultimo. Altrettanto avviene nella filtrazione di profondità la quale esplica in parte anche un'azione di ritenzione superficiale nei riguardi delle particelle il cui diametro sia maggiore dei pori del mezzo filtrante.

1.5. Filtrazione con deposito

La filtrazione con deposito è una tecnica utilizzata principalmente per prodotti con una percentuale elevata di sostanze solide in sospensione. Può anche essere definita filtrazione con formazione di una torta di deposito (Peri e Zanoni, 2005). Nella filtrazione con deposito si hanno contemporaneamente un'azione di ritenzione di superficie e ritenzione di profondità. In questa tecnica di filtrazione il prodotto da filtrare attraversa un supporto filtrante come teli, cartoni lavabili, reti metalliche, sul quale si accumulano le particelle formando un deposito di spessore crescente (torta o cake). Quest'ultimo dopo le prime fasi dell'operazione diventa l'effettivo mezzo filtrante, operando attivamente il blocco delle particelle del prodotto successivamente alimentato.

Con il procedere della filtrazione si ha una caduta di pressione o perdita di carico dovuta al progressivo aumento dello spessore della torta che continua a depositarsi. Tale perdita di carico è maggiore di quella causata dalla resistenza opposta al passaggio del liquido del solo supporto. Se le particelle solide presenti in sospensione, hanno tutte le stesse dimensioni, il meccanismo di ritenzione prevalente è il setacciamento ed in tal caso la superficie filtrante si rinnova continuamente in quanto costituita dallo strato del deposito più recente che va formandosi. Quando invece le dimensioni sono diverse tra loro e tra di esse ve ne sono alcune sensibilmente più piccole (fini), i meccanismi che assumono maggior rilievo sono:

- **l'effetto ponte** con il quale si intende l'arresto di più particelle attorno ad un poro che singolarmente potrebbero superare. La rimanente frazione di queste particelle penetra all'interno della massa del deposito;
- **impedimento sterico**, in questo caso le particelle restano bloccate nei canalicoli interni che non ne permettono l'avanzamento;
- **affinità** con gli altri solidi che costituiscono il pannello (Peri e Zanoni, 2005).

I solidi di natura colloidale danno origine a depositi fortemente comprimibili che aumentano la resistenza del cake al passaggio del fluido all'aumentare della pressione ostacolando così l'andamento della filtrazione. Molto spesso l'utilizzo dei coadiuvanti risulta indispensabile per la realizzazione di una filtrazione con deposito: è il caso di sospensioni molto diluite, in cui i solidi sono insufficienti a formare una torta filtrante. L'uso dei **coadiuvanti** permette di applicare la tecnica dell'accumulo del deposito anche per eseguire una filtrazione chiarificante.

In questi casi si opera con la tecnica dell' **alluvionaggio continuo**, la quale implica l'aggiunta o meglio il "dosaggio continuo" (Kunze, 2004) di materiali ausiliari (coadiuvanti di filtrazione) nella sospensione da filtrare. E' facile trovare abbinato all'alluvionaggio, un altro metodo d'impiego dei coadiuvanti che implica la costituzione di un prepanello il quale impedisce che le particelle più fini a causa dell'intasamento superficiale che queste possano causare, intasino il supporto. Il prepanello è costituito facendo depositare uno strato di materiale ausiliario sul supporto, facendolo circolare miscelato con acqua in un ciclo che precede la filtrazione. In questi casi il prepanello funge da vero e proprio mezzo filtrante ad esempio nella filtrazione di prima sgrossatura dei vini (Gresser, 2010).

1.5.1. Coadiuvanti di filtrazione

I coadiuvanti di filtrazione sono materiali ausiliari del processo di filtrazione la cui funzione fondamentale è di ridurre i fenomeni di colmataggio rendendo poroso ed incomprimibile il deposito di particelle solide che si accumula sul mezzo filtrante nel corso della filtrazione, mantenendone così costante la permeabilità con una perdita di carico proporzionale allo spessore della torta. Spesso essi costituiscono il mezzo filtrante mediante il quale avviene la ritenzione delle particelle contenute nel liquido di processo e provvedono altresì ad assicurare un solido collegamento col supporto di filtrazione e un facile distacco del deposito da tale supporto al termine della filtrazione. I materiali usati come coadiuvanti della filtrazione devono possedere particolari caratteristiche, quali:

- **inerzia chimica;**
- **grande porosità** (rapporto tra volume dei pori e volume totale >0,85);
- **rigidità;**
- **granulometria uniforme;**
- **enorme sviluppo della superficie specifica;**

alcuni di essi sono dotati di capacità di adsorbimento e/o di attrazione elettrostatica che ne aumentano la funzione di ritenzione delle particelle solide sospese (Gresser, 2010).

1.5.2. Tipi di coadiuvanti di filtrazione

Farina fossile: chiamato anche Kieselguhr, rappresenta il coadiuvante di filtrazione di uso più comune per le sue specifiche capacità filtranti; essa viene utilizzata sia nella preparazione di prepannelli sia nella tecnica dell'alluvionaggio continuo.

E' costituita da gusci silicei (SiO_2) di particolari alghe microscopiche unicellulari, le diatomee. Le diatomee sono alghe il cui corpo è formato da una singola cellula chiamata "*frustulo*" appartenenti alla microflora acquatica. Il frustulo può avere una forma ovale, tonda od ellittica, triangolare o poligonale (Antoni et al., 2005) e la membrana cellulosica che lo compone è tipicamente ricoperta da una parete silicea. Si distingue per la sua grandissima porosità (rapporto tra il volume dei pori e il volume totale, fino al 93%), per l'enorme sviluppo della sua superficie ($12 \div 40 \text{ m}^2/\text{g}$) nonché per la sua bassa densità ($0,3 \text{ g/cm}^3$).

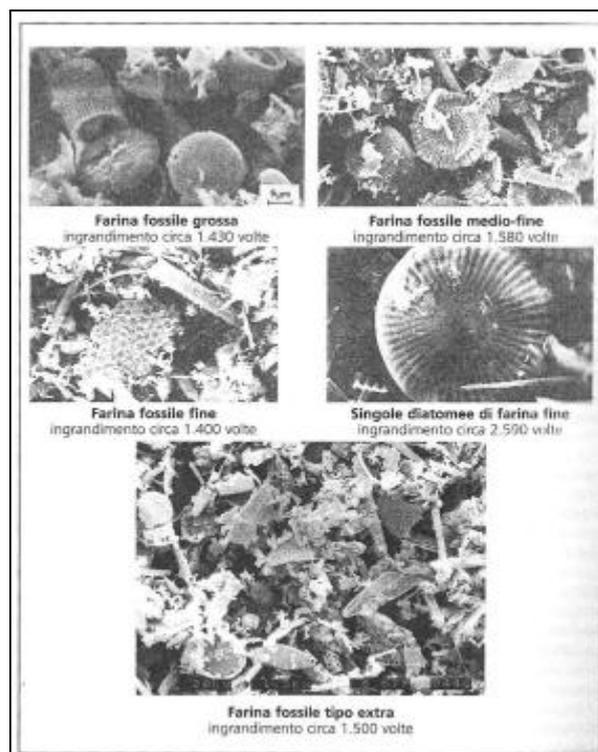


Figura 9: Differenti farine fossili nel microscopio elettronico a scansione
(Gresser, 2010)

Grazie all'impiego delle alte temperature la componente argillosa viene disidratata, fatta sedimentare e infine coagulata, pertanto la sua natura colloidale viene distrutta. I carbonati vengono degradati in ossidi, i quali in parte reagiscono con la silice originando silicati. Il risultato di questa trasformazione è la diatomite calcinata. Se la calcinazione viene realizzata a temperature maggiori ($1000\div 1200^{\circ}\text{C}$) in presenza di sali alcalini come il carbonato di sodio (Na_2CO_3) si ottiene diatomite calcinata “flux” fusa, comunemente detta **Kieselguhr**. Il fenomeno di sinterizzazione dei sali riguarda principalmente l'argilla e le particelle più fini che si agglomerano acquistando nuove proprietà chimico-fisiche (Bellmer, 2005). Alla base di questo processo vi è l'obiettivo di raggiungere una maggiore permeabilità della farina fossile con conseguente aumento anche della portata del flusso del fluido da filtrare. A seconda delle temperature utilizzate nei processi di trasformazione si originano a partire dal diossido di silice amorfo tre strutture cristalline: la cristobalite, (Antoni et al., 2005) il quarzo e la tridimite (Bellmer, 2005). Queste sono oggetto di numerosi studi soprattutto per quanto riguarda il

nesso tra la loro formazione e i rischi per la salute umana, quali silicosi e cancro ai polmoni (Briggs, 2004).

1.5.3. Aspetti legati all'impiego di farina fossile

La Kieselguhr contiene silice cristallina come il quarzo, cristobalite e tridimite in diverse concentrazioni riportate in tabella 2.

Tabella 2: composizione media delle farine fossili (Kunze, 2004)

Prodotto	Silice amorfo	Quarzo	Cristobalite
Farina fossile naturale	82-94%	<3%	0%
Farina fossile calcinata		<5%	<35%
Farina fossile calcinata fusa		<3%	<60%

Secondo la **IARC** (International Agency on Research of Cancer, WHO) da giugno del 1997, il quarzo, la tridimite e la cristobalite appartengono al gruppo 1 delle sostanze cancerogene per gli umani.

Un altro aspetto di fondamentale importanza è lo smaltimento della pasta (la struttura cristallina rende la polvere particolarmente aggressiva per gli organi interni e quindi potenzialmente tossica) della farina fossile esaurita che in passato era un'operazione semplice ed economica perché poteva essere rimossa insieme alle acque di rifiuto nelle discariche pubbliche, insieme ai residui di coltivazione o essere utilizzata come fertilizzante nei terreni agricoli. Oggi la farina fossile è considerata un rifiuto speciale e questo per le aziende che la utilizzano diventa un costo aggiuntivo. Anche questa serie di nuove problematiche contribuisce a far sì che il sistema di filtrazione che sino ad oggi è ancora il più diffuso subisca una maggiorazione dei costi operativi al punto da mettere in discussione l'economicità dello stesso. Infine c'è da aggiungere la percentuale crescente di metalli pesanti che negli ultimi anni prendono parte alla composizione della Kieselguhr. Il rischio

potenziale del rilascio di questi metalli nella birra, quando sottoposta a filtrazione, rappresenta un ulteriore aspetto pericoloso che preme per la futura sostituzione (Christoferson, 2003).

1.5.4. Perlite

Anche la perlite, come la farina fossile, è uno dei coadiuvanti di filtrazione maggiormente utilizzato nel settore birrario (Kunze, 2004). Usato per la sua bassa densità (circa $0,16 \text{ g/cm}^3$), il suo utilizzo consente minori dosi di impiego e costi inferiori rispetto alla farina fossile. Si tratta di un minerale di origine vulcanica composto per il 75% di silice (SiO_2), per il 13% di allumina (Al_2O_3) e per il resto da impurezze varie. L'impiego della perlite è particolarmente indicato per la preparazione di prepannelli nei filtri rotativi sotto vuoto. Grazie alla sua bassa densità non da problemi di salute anche se potrebbe dare problemi respiratori essendo molto volatile (Gresser, 2010).



Figura 10: Due diversi tipi di perlite al microscopio a scansione elettronico (Gresser, 2010)

Negli ultimi anni il suo utilizzo nell'industria birraria è stato messo in discussione a causa della cessione di ferro all'interno del prodotto, problema riscontrato anche

nell'utilizzazione della farina fossile. Birre con un contenuto di ferro superiore a 0,3 mg/l hanno un gusto sgradevole, duro e piatto. Inoltre, il ferro funge da catalizzatore insieme all'ossigeno per torbidi da proteine e per l'ossidazione (Gresser, 2010).

1.5.5. Cellulosa

La cellulosa è ottenuta dal legno grezzo mediante una serie di trattamenti fisico-chimici. Essa si presenta sotto forma di un intreccio di fibre, delle dimensioni di 50-150 µm di lunghezza e 15-20 µm di diametro, con un elevato potere di imbibizione. Viene impiegata principalmente per formare il primo strato del prepanello o per preparare dei prepanelli misti con i coadiuvanti minerali aumentandone la coesione e impedendone il passaggio attraverso il pannello. Grazie alla sua debole carica elettrica, essa esercita anche un'azione elettrostatica, che consente la ritenzione delle particelle di carica elettrica opposta.

1.5.6. Gel di Silice

Il gel di silice è un agente stabilizzante ad azione selettiva molto efficace poiché si lega con le molecole proteiche responsabili di intorbidamenti e solo in misura minore con le proteine importanti per la stabilità della schiuma. Viene utilizzato miscelato con il Kieselguhr, e non presenta rischi per la salute (Briggs, 2004) Anche alcuni enzimi come la Papaina possono essere utilizzati allo stesso scopo, sebbene i rischi di degradazione di proteine importanti per la schiuma siano maggiori (Buiatti, 2004).

1.5.7. PVPP

Il PVPP (polivinilpirrolidone) è un polimero insolubile in acqua e in alcool coadiuvante molto usato che permette l'eliminazione dei polifenoli dalla birra, composti indesiderati che formano complessi insolubili che danno torbidità al prodotto finito anche in bottiglia. I complessi tanno-proteici rappresentano la più importante causa di intorbidamento, e può manifestarsi anche in una birra filtrata. Il PVPP è un coadiuvante rigenerabile con lavaggi alcalini, grazie a questa

caratteristica il suo utilizzo è sostenibile visto l'elevato costo del PVPP (Buiatti, 2004).

1.6. La filtrazione della birra

Nella fabbricazione della birra il processo di filtrazione rappresenta una vera necessità anche, e non solo, per motivi di presentazione e di stabilità del prodotto. Il mercato chiede un prodotto brillante e che rimanga qualitativamente invariato nel tempo e mantenga fino al consumo le caratteristiche importanti conferitegli in base all'immagine. Per aumentare la vita media del prodotto si rendono indispensabili processi di stabilizzazione, quali la filtrazione. (Gresser, 2010).

Oggi la filtrazione è una parte integrante del processo di fabbricazione della birra. Il prodotto finito non si trova più nei tank di deposito, bensì nei tank di birra filtrata. Tra i criteri importanti per classificare una buona birra troviamo brillantezza e sterilità (Gresser, 2010).

1.6.1. I fattori che influenzano la filtrazione

- Caratteristiche della birra da filtrare: viscosità, percentuale di sostanze solide, natura delle sostanze solide, dimensioni delle particelle
- Tipo strato filtrante impiegato
- Grado di intasamento dello strato filtrante
- Velocità di passaggio della birra
- Differenza di pressione entrata-uscita
- Sbalzi di pressione (colpi d'ariete)
- Superfici filtranti

Un importante parametro di processo per ottenere una buona filtrazione della birra è il raffreddamento. Il raffreddamento causa la precipitazione dei flocculi tanno-proteici e delle cellule di lievito responsabili della torbidità, che verranno rimossi con la filtrazione. La birra per questo motivo viene fatta maturare a basse

temperature in genere tra $-1\div 2^{\circ}\text{C}$. La torbidità della birra in uscita dal filtro dovrebbe essere inferiore ai 0,5 EBC (European Brewery Convention, unità di misura della torbidità della birra usata in Europa) (Briggs, 2004).

A seconda delle esigenze dell'azienda e della tipologia di birra prodotta possono essere utilizzati diversi sistemi di filtrazione

1.7. Impianti di filtrazione più diffusi

1.7.1. Impianti a Farina Fossile

I "Powder filter" sono utilizzati da molte birrerie per effettuare la filtrazione single-step, ottenendo un prodotto finito con una torbidità inferiore a 0,5 EBC (Briggs, 2004)

Sono filtri con i quali è implicito l'impiego di coadiuvanti di filtrazione quali farina fossile o perlite come rivestimento (*prepanello*) delle unità del filtro che fungono da supporto (dischi o candele), In questo caso è quindi opportuno distinguere le due diverse operazioni che costituiscono tale processo:

- la formazione del prepanello
- la filtrazione vera e propria

Mediante la sola somministrazione di coadiuvante (farina di diatomee a granulometria fine nella birra torbida, come previsto dalla filtrazione ad alluvionaggio (o "dosaggio continuo"), le particelle fini troppo piccole per essere trattenute, attraverserebbero il supporto senza impedimenti rendendo la birra ancora più torbida di quanto non lo fosse prima. I più comuni supporti filtranti sono infatti elementi provvisti di una porosità propria con un diametro dei fori variabile da 0,7 a 100 μm . Alcuni hanno pori ancora più piccoli ma in ogni caso, non abbastanza rispetto alle dimensioni delle particelle di farine fossili utilizzate per l'alluvionaggio (da 2 a 4 μm) (Kunze, 2004).

La formazione del primo prepanello viene realizzata facendo ricircolare nel filtro acqua disaerata o birra filtrata contenente in sospensione farina fossile a granulometria grossolana ad una pressione di 2-3 bar. Una volta formato il primo

strato di deposito (cake), questo impedirà il passaggio delle particelle fini di farina fossile nel filtrato. Un aspetto molto importante della preparazione del primo strato è la forma e la distribuzione uniforme del cake su tutta la superficie del supporto che deve essere ottimale, in quanto sarà determinante per la formazione del secondo prepannello e per la filtrazione stessa. Il secondo prepannello o “strato di sicurezza” assicura che anche la prima porzione di birra filtrata sia limpida. La formazione del secondo prepannello avviene con le stesse condizioni del primo ad eccezione del tipo di farina usata, che è più fine rispetto a quella adottata precedentemente, affinché il materiale torbido venga trattenuto e allo stesso tempo il filtro non venga occluso. In questo caso anche una sottilissima fessura o bordo nel prepannello possono causare delle irregolarità del flusso o il passaggio di materiale torbido. Per la formazione di entrambi gli strati vengono utilizzati circa 1000g/m^2 di farina fossile i quali danno origine ad un cake filtrante spesso da 1,5 a 3 mm.

Per tutta l'operazione si impiegano in genere 10-15 minuti (Kunze, 2004; Posada, 1987). Il dosaggio in continuo della farina nella birra serve soprattutto a mantenere la permeabilità del prepannello anche dopo il "changeover", momento in cui si inizia a filtrare a portata costante. Questa variazione viene adottata se ci sono aumenti di pressione eccessivi o se un irregolare scorrimento del flusso ha formato delle irregolarità del prepannello sopra gli elementi di supporto, intorbidando così il prodotto. La portata costante causa comunque un aumento della differenza di pressione tra l'ingresso e l'uscita del filtro.

La differenza di pressione dovrebbe subire un aumento medio di 0,2 a 0,3 bar per ora (con una birra normalmente filtrabile) (Kunze, 2004), Ogni industria decide le quantità della miscela di farine fossili secondo le proprie necessità ed esperienza (Fix, 1989). Solitamente la miscela di farine che si impiega per il dosaggio continuo è:

- 2/3 farina a granulometria media
- 1/3 farina a granulometria fine

La quantità di Kieselguhr impiegata in alluvionaggio è intorno ai 60-120 g/hl di birra.

1.7.2. Filtro Pressa a piastre e telai

Tra i sistemi di filtrazione che utilizzano farina fossile, perlite o altri coadiuvanti, i più diffusi sono i filtro pressa a piastre e telai (Briggs, 2004).

Nella sua forma più comune il filtro pressa (figura 11) è costituito da un insieme di elementi pieni (piastre) ed elementi vuoti (telai) accostati alternativamente. Su entrambe le facce di ciascuna piastra sono poste delle tele filtranti/fogli di cellulosa (filtersheet) o cartoni sui quali viene fatto depositare il cake (Kunze, 2004).

Ogni piastra e rispettivo telaio formano delle camere nelle quali viene alimentata la birra torbida. I telai e piastre sono generalmente di forma quadrata e sono tenuti in posizione verticale da orecchiette che poggiano su due tiranti laterali a sezione circolare o doppia T potendo scorrere su questi così da allargarsi per l'apertura del filtro o accostarsi l'uno all'altro nell'assemblaggio, che viene realizzato impiegando un piastrone mobile che spinge il pacco di telai e piastre contro un piastrone terminale fisso (Peri e Zanoni, 2005). La farina fossile per l'alluvionaggio e quella per la formazione del prepannello è dosata continuamente da una sistema di dosaggio ed è pompata nei telai dall'alto al basso coprendo i fogli filtranti con un rivestimento di spessore crescente (Kunze, 2004). Le piastre portano in superficie dei rilievi e delle scanalature per il drenaggio della birra filtrata, la quale viene evacuata attraverso dei fori che nell'assemblaggio formano il canale di alimentazione della birra torbida, quello di alimentazione dell'acqua di lavaggio ed eventualmente quello di scarico delle acque di lavaggio.

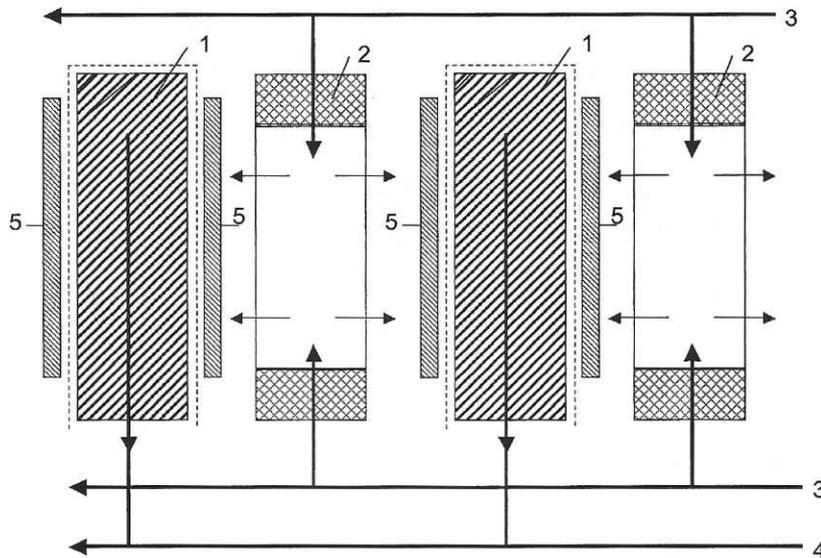


Figura 11: schema di un filtro-pressa: (1) Piastre con fogli/cartoni di rivestimento siti su entrambe le facce; (2) Telai cavi; (3) Canale di alimentazione della birra torbida; (4) Uscita del filtrato; (5) Prepannello di farina fossile. (Kunze, 2004)

1.7.3. Filtri a camera di pressione

Sono caratterizzati dall'insieme di elementi filtranti racchiusi in una **camera cilindrica** a tenuta stagna, detta comunemente campana, nella quale viene inviata ad alta pressione, mediante una pompa, la sospensione torbida da filtrare. gli elementi filtranti sono collegati, lateralmente o al centro, con un collettore di scarico attraverso cui defluisce il prodotto filtrato; essi possono avere forma piana (dischi o piatti), o cilindrica (candele, cartucce, ecc.) (De Vita, 2008)

Gli elementi filtranti sono immersi nella birra torbida e mentre i solidi si depositano sulla superficie esterna il filtrato fluisce nelle cavità interne e viene raccolto da un collettore comune di scarico che può essere posto ad un estremo o al centro degli elementi filtranti. Con questi filtri è facile l'automatizzazione delle operazioni di scarico dei pannelli ed è possibile una forte concentrazione e l'essiccamento dei depositi (Peri e Zanoni, 2005).

1.7.4. Filtri a dischi e a piatti

La distinzione tra i dischi e i piatti è del tutto arbitraria. i due termini sono sostanzialmente equivalenti, si può parlare anche più semplicemente di elementi circolari, verticali ed orizzontali. Il filtro a dischi verticali è un filtro a camera di pressione costituito da una serie di dischi calettati su un albero centrale cavo che fa da collettore del filtrato e posti ad una distanza di circa 60-80 mm l'uno dall'altro. Gli elementi filtranti sono costituiti da un supporto forato con fori di dimensioni da 50 a 80 μm sul quale andrà a posizionarsi il prepanello (Kunze, 2004). L'alimentazione della birra torbida avviene generalmente dall'esterno mentre il filtrato viene drenato all'interno e convogliato ad appositi collettori. L'insieme di dischi si trova nella camera di pressione cilindrica che è posta orizzontalmente. A fine ciclo dopo lo svuotamento della camera di pressione, i dischi sono fatti ruotare a bassa velocità sotto getti d'acqua che lavano il deposito che viene raccolto sul fondo della camera e scaricato in forma pastosa, attraverso appositi fori. Del tutto analogo è il filtro a piatti orizzontali salvo per l'orientamento del blocco degli elementi filtranti e della camera di pressione, che è verticale (Briggs, 2004).

Il vantaggio principale dei filtri a piatti rispetto a quelli a dischi consiste nell'assoluta stabilità del pannello anche nel caso di caduta della pressione di alimentazione, il quale rimane sul piatto ed è disponibile in ogni momento alla ripresa dell'operazione (Briggs, 2004). Nei filtri a dischi verticali invece alla caduta di pressione corrisponde il distacco del pannello e l'operazione deve essere ripresa dall'inizio. Nei filtri a piatti lo scarico del pannello non è favorito dalla gravità e un lavaggio in contro corrente non garantisce la rimozione completa (Peri e Zanoni, 2005)

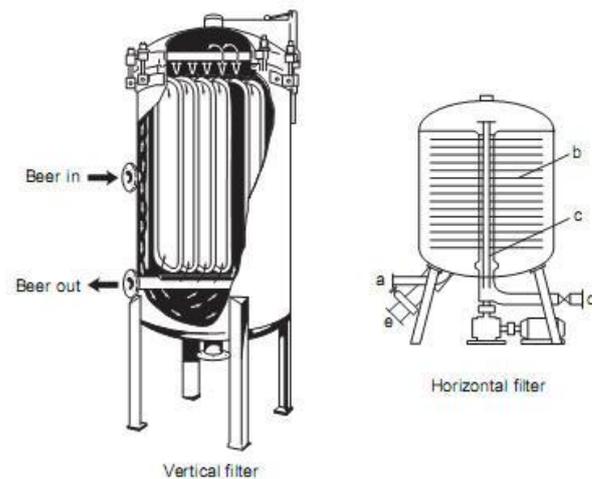


Figura 12: Esempi di filtro a piastre orizzontali e verticali; Filtro orizzontale: (a) ingresso del prodotto, (b) piatte, (c) collettore centrale perforato, (d) uscita prodotto filtrato, (e) scarico pannello esausto (Alfa-Laval Ltd.). (Briggs, 2004)

E' pertanto necessario sottoporre il pacco ad una intensa forza centrifuga mettendolo in rotazione ad una velocità di 200-400 giri al minuto. Questo sistema presenta l'inconveniente di sollecitare sensibilmente l'albero centrale e tutte le parti in movimento (Peri e Zanoni, 2005; Kunze, 2004),

1.7.5. Filtro a candela

I filtri a candela sono filtri a camera di pressione nei quali gli elementi filtranti sono cilindrici, simili a delle candele appunto. La camera è costituita da una cupola superiore nella quale si raccoglie e viene scaricato il filtrato, da una parte cilindrica dove sono presenti le candele filtranti e da una parte conica inferiore nella quale viene alimentata la birra torbida con un moto dal basso verso l'alto e nella quale si raccoglie il pannello a fine ciclo per essere evacuato. Un piastrone forato separa la cupola superiore dalla parte cilindrica che contiene la torbida e ad esso sono avvitate le candele filtranti che comunicano con la cupola attraverso il canale collettore del filtrato (Peri e Zanoni, 2005; Kunze, 2004; Posada, 1987).

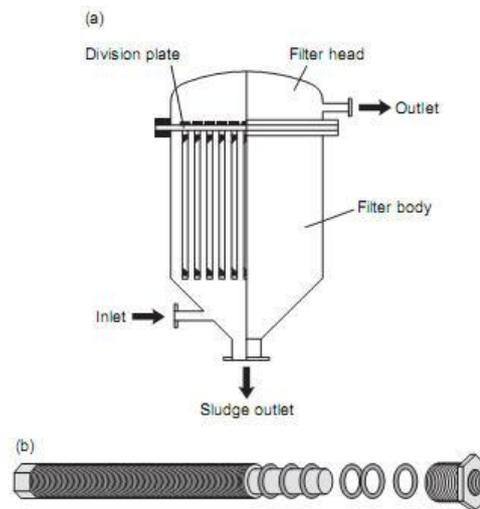


Figura 13: Esempio di filtro a candela; (a) candela filtrante, (b) dettaglio di una singola candela filtrante (Hough et al., 1982). (Briggs, 2004).

Nel tipo a "rondelle" la superficie filtrante è costituita dalla sovrapposizione di dischetti impilati su un asse a forma triangolare o a stella. Dei piccoli risalti creano tra le rondelle delle luci micrometriche di circa 0,05 mm. Lo spessore delle rondelle è di circa 0,6÷0,7 mm. Gli spazi compresi tra le rondelle e gli assi costituiscono i canali di scarico del filtrato. Nei tipi a spirale la superficie filtrante è formata dall'avvolgimento di un filo d'acciaio in una spirale che lascia fessure dello spessore che di circa 50÷80 μm . In alcuni casi il filo è saldato al supporto costituito da un cilindro forato o da un asse a sezione quadrata, a triangolo o a stella. In altri casi la spirale è libera di stendersi in fase di scarico del deposito e lavaggio. In un filtro possono essere impilate fino a 700 candele aventi lunghezza fino a 2 metri, in questo modo si possono ottenere elevate superfici di filtrazione e garantendo un'alta capacità/portata del filtro (25 mm di diametro e un'altezza pari a 1,5 m corrispondono ad una superficie di filtrazione di 0,118 m^2) (Kunze, 2004).

Una tipologia di filtro a candele di nuovissima fabbricazione è il Twin-Flow-System (TFS)

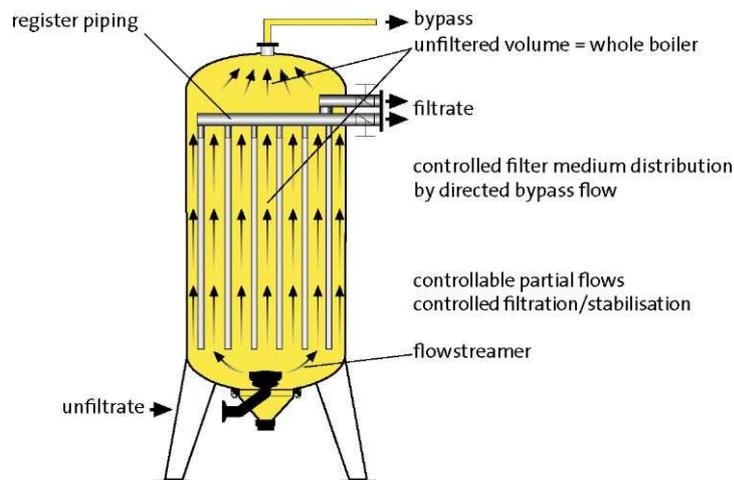


Figura 14: rappresentazione del principio di funzionamento del Twin-Flow-System
(Kunze, 2004)

Questo filtro presenta due notevoli vantaggi. Il primo, risiede nel fatto di avere l'area interna totalmente disponibile al passaggio del torbido poiché, invece del piastrone forato che delimita la zona di raccolta del filtrato, alla stessa altezza si trova un tubo di tiraggio che permette lo scolo del filtrato di tutte le candele permettendo al torbido di scorrere nella frazione terminale del filtro. Questo accorgimento influenza positivamente sia la formazione del prepanello sulla superficie delle candele filtranti sia la qualità di filtrazione (Hahn et al., 2001). L'interruzione del flusso verticale infatti, che avviene all'altezza del piastrone forato nei filtri a candele classici, causa un accumulo maggiore delle particelle più piccole sulla porzione superiore delle candele rispetto a quella inferiore rendendo variabile la qualità del filtrato. Il nome che lo caratterizza deriva proprio dal principio che muove il funzionamento di questo macchinario, il Twin-Flow: un solo ingresso e due uscite regolabili reciprocamente. La durata maggiore del ciclo del filtro riduce i costi di produzione (Kain et al., 2002). L'altro vantaggio risiede nel possibile uso di questo filtro anche con coadiuvanti di filtrazione alternativi alla farina fossile. (Wienand et al., 2006). Anche questa caratteristica è importante data la tendenza attuale dell'industria birraia nel trovare sistemi di filtrazione

"Kieselguhr-Free" cioè, che non prevedono l'impiego della farina fossile in seguito a tutte le problematiche ad essa legate (Kunze, 2004)

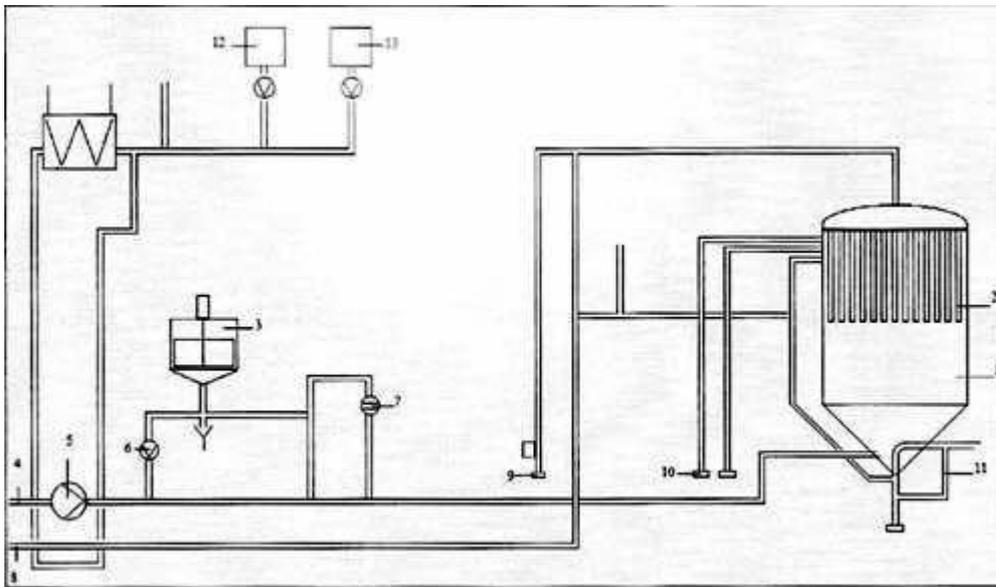


Figura 15: Esempio di impianto di filtrazione con filtro a candele: (1) Filtro (2) Candele filtranti (3) Unità di dosaggio (4) Condotta di alimentazione torbida (5) Pompa filtrazione (6) Pompa formazione prepanello (7) Pompa di dosaggio (8) Condotta filtrato (9) Rimozione area cima filtro (10) Rimozione area filtro (11) Scarico Kieselguhr (12) Contenitore soda caustica (13) Contenitore acido. (Kunze, 2004)

Ciclo del Processo:

- Preparazione del primo prepanello: viene fatta circolare una miscela di acqua disareata e farina fossile. Il ricircolo dura 15 minuti fino alla formazione del prepanello
- Preparazione secondo prepanello (viene formato in maniera del tutto analoga al primo)
- Inizio filtrazione: fase di chiamata della birra torbida che spinge (verso l'alto) l'acqua fuori dal filtro e contemporaneamente viene filtrata dalle candele. I "testa-coda" vengono inviati in appositi tank.
- Attivazione della pompa per il dosaggio continuo o alluvionaggio: lo spessore del deposito intorno alle candela aumenta progressivamente causando l'aumento della pressione

- Fine della filtrazione: l'acqua desareata spinge la birra verso la condotta di scarico del filtrato
- Distacco del prepanello: si realizza a fine ciclo per effetto combinato dell'apertura delle spire e inviando aria compressa o una miscela di acqua desareata e aria compressa
- Lavaggio: viene inviata controcorrente una miscela di aria e acqua che assicurano la rimozione dei residui del ciclo precedente
- Sanificazione: l'intero impianto viene sanificato con acqua calda a $80\div 90^{\circ}\text{C}$ per almeno 30 minuti

1.7.6. Filtri a cartoni

Sono filtri a piastre e a telai nei quali mancano i telai in quanto sono presenti dei cartoni filtranti che realizzano la filtrazione e che sono fissati alle piastre (Peri e Zanoni, 2005). In questi filtri non vengono usati coadiuvanti di filtrazione. La birra viene alimentata nelle piastre dall'alto e dal basso contemporaneamente, attraversa il cartone filtrante e passa alla piastra successiva, pertanto è presente un cartone per ciascuna piastra. Attualmente i cartoni filtranti più utilizzati nel settore birrario consistono di cellulosa e farina fossile (Kunze, 2004). Notevole interesse mostrano anche le fibre di ossido di alluminio, di ossido di zirconio, anche il PVPP può essere inserito nei cartoni svolgendo l'azione stabilizzante di rimozione dei polifenoli (Briggs, 2004). Fino a qualche anno fa il più importante costituente dei cartoni era l'amianto. I diversi gradi di chiarificazione erano proprio in funzione della percentuale d'amianto presente (dal 5 al 50%). La polvere di **amianto** rappresentava il costituente attivo, infatti i cartoni sterilizzanti avevano una dimensione dei pori dai 5 ai 20 μm . Il fatto che tali mezzi potessero trattenere batteri con dimensioni di 0,5-1 μm è la prova che l'azione filtrante svolta era basata sul fenomeno di adsorbimento che l'amianto esercitava sui microrganismi. La carica elettrica positiva attrae i lieviti e i batteri che normalmente hanno carica negativa, questo fu dimostrato da Osgood nel 1967 che pubblicò delle foto grazie alle quali si poteva osservare come le aggregazioni dei lieviti fossero solo sulle fibre di amianto mentre la cellulosa avesse solo una funzione legante (Osgood,

1968). Oggi l'impiego di questo materiale non è più previsto e la maggior parte delle ditte produttrici di cartoni filtranti sono impegnate nella ricerca di nuovi materiali che possano sostituire l'amianto per non perdere la grande capacità di ritenzione. I cartoni comunque, anche nelle versioni tradizionali hanno una struttura anisotropa con la faccia superiore (rispetto alla direzione di alimentazione) costituita da materiale più addensato e di porosità più fine. Recentemente lo strato di uscita detto *antisfibramento* è stato ulteriormente rinforzato con materiali collanti e l'uso ancora più abbondante di materiali fini. Dal momento che maggiore è la finezza della trama delle fibre e maggiore è il grado di chiarificazione, la portata del fluido passante nel mezzo diminuisce.

Nel settore birrario esistono diversi tipi di cartoni utilizzati per interventi di diversa natura:

- Filtrazione di sgrossatura (o filtrazione grossolana)
- Filtrazione chiarificante
- Filtrazione brillantante
- Filtrazione sterile

Nel caso specifico della birra, molto spesso i filtri a cartoni vengono principalmente utilizzati per la filtrazione brillantante dopo la filtrazione con farina fossile (Kunze 2004; Posada 1987). Nei piccoli birrifici è possibile riscontrare filtri a piastre e telai in combinazione con quelli a cartoni mediante un assemblaggio che permette la suddivisione del pacco di piastre in diverse sezioni. L'obiettivo è quello di effettuare 2 filtrazioni in successione con lo stesso macchinario. Una piastra di deviazione separa le diverse sezioni. Si può affermare che i cartoni hanno pochi ma sostanziali svantaggi che ne limitano l'impiego, infatti questi possono essere lavati solo in controcorrente, hanno un notevole ingombro spaziale e necessitano di elevata mano d'opera, inoltre il loro intasamento causa un blocco del processo rendendo la filtrazione un processo discontinuo. Hanno una resa di filtrazione mediocre, per questo spesso sono associati ad altri sistemi di filtrazione e inoltre hanno elevate tare di lavorazione (a volte anche il 15% di birra) (Briggs, 2004). Per effettuare i lavaggi è necessaria

una grande quantità di acqua e questo ha un'incidenza sui costi. Inoltre, il filtro deve essere lavato manualmente e questa operazione non può essere automatizzata (Kunze, 2004).

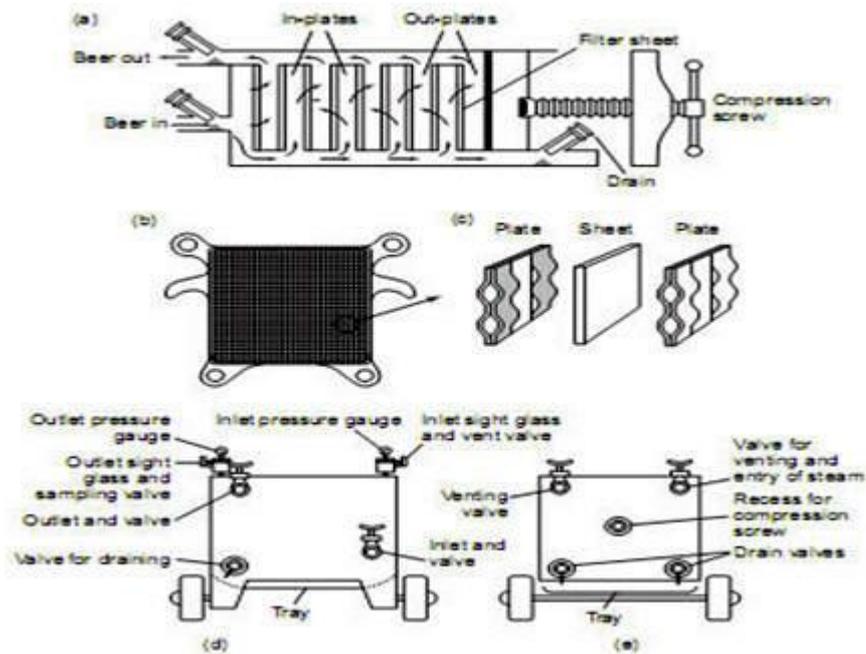


Figura 16: Dettagli di un filtro a cartoni; (a) sezione verticale, (b) piastra singola , (c) allineamento delle piastre e dei cartoni, (d) controlli interni della macchina filtrante, (e) sistema di compressione della macchina filtrante (Hough et al., 1982)

1.7.7. Filtri a Cartuccia

Le cartucce sono membrane la cui forma può essere riconducibile a quella di una candela, ma differiscono notevolmente da questo tipo di membrana per la loro struttura interna. Da un punto di vista strutturale ne esistono diverse tipologie ed in comune hanno normalmente una porzione centrale provvista di un supporto interno perforato ed un rivestimento esterno più o meno stratificato (Kunze, 2004). Esistono alcune tipologie che presentano una diminuzione progressiva del diametro dei pori nella direzione del passaggio del fluido, altre invece che consistono in una successione di piegature per mezzo delle quali la superficie filtrante aumenta. Per la filtrazione della birra comunque quelle più usate sono le membrane a fibre cave e quelle a spirale di polipropilene (PP) e polietere sulfone (PES). Per la filtrazione della birra attraverso le membrane una prerogativa affinché il mezzo non sia immediatamente ostruito è che questa sia prefiltrata con farina fossile o mediante l'impiego di un separatore centrifugo (Kunze, 2004). Come suddetto, le membrane utilizzate sono anisotropiche, cioè le loro proprietà filtranti dipendono dalla direzione del flusso.

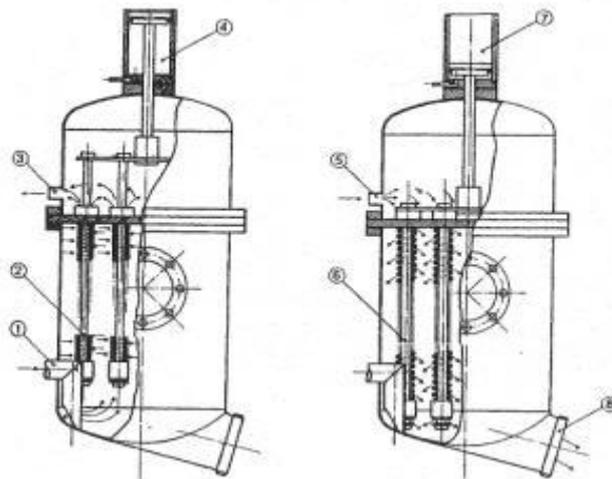


Figura 17: Alimentazione birra torbida – 2. Candele in fase di chiusura-filtrazione – 3. Scarico filtrato – 4. Pistone di sollevamento – 5. Alimentazione acqua di lavaggio – 6. Candele in fase di apertura-scarico – 7. Pistone in fase di spinta – 8. Scarico del pannello

Vantaggi:

- semplicità di operazione
- prevedibilità dell'effetto di separazione
- possibilità di lavaggio in controcorrente e rigenerazione

Svantaggi:

- offre solo una sicurezza di trattamento di particelle solide e poco comprimibile, quindi non riesce a brillantare o a garantire la sicurezza biologica (Gresser, 2010)

1.7.8. Microfiltrazione o Filtrazione su Membrana

Le Tecnologie di Membrana (TM) sono classificate dalla EPA (Environment Protection Agency; Agenzia USA per la protezione ambientale) come “tecniche pulite” di purificazione e concentrazione, con indubbi vantaggi economici in termini di consumi energetici, di semplificazione impiantistica (modularità della tecnologia) e di basso impatto ambientale (Pizzichini, 2009). I principali parametri di dimensionamento per un sistema a membrane sono: la pressione transmembranica (PTM), differenza di pressione tra interno ed esterno della membrana, e la velocità tangenziale di flusso (VT), che determina la pulizia della superficie interna della membrana. La combinazione di questi due parametri, ottimizzabile sperimentalmente con l'ausilio di prove pilota, consente di dimensionare il processo per ogni tipo di scarico. Micro- ultra- nano- filtrazione ed osmosi inversa sono tipi di filtrazione che differiscono per il diverso “cut-off” molecolare (dimensione delle particelle separate). I principi operativi sono gli stessi per ogni tipo di filtrazione, ma diverse sono le pressioni a cui vengono sottoposti i fluidi. Gli altri parametri operativi che influiscono sulle rese di filtrazione su membrana sono la temperatura e la viscosità.

La **microfiltrazione** è un processo di filtrazione che rimuove le particelle solide da un fluido o da un gas facendolo passare attraverso una membrana microporosa. Tipicamente il diametro dei pori di queste membrane va dai 0,1 ai 10 μm . Si tratta

di un processo molto simile a quelli di, ultrafiltrazione e nanofiltrazione da cui differisce quasi esclusivamente per le dimensioni delle particelle trattenute.

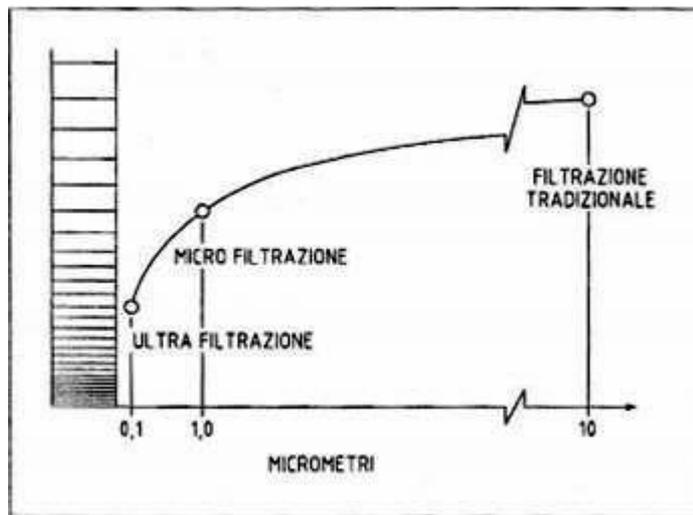


Figura 18: Differenze tra le filtrazioni in base al grado di separazione (Gresser, 2010)

Vantaggi:

- sicurezza
- prevedibilità dell'effetto di separazione
- semplicità di operazione

Svantaggi:

- impossibilità dell'operatore di influenzare il processo
- capacità totale di filtrazione imprevedibile
- costi relativamente alti (Gresser, 2010)

1.8. La Filtrazione Tangenziale su Membrana

Negli ultimi anni le aziende birrarie stanno fronteggiando alcuni aspetti importanti che hanno portato a notevoli cambiamenti nei sistemi di produzione e alla ricerca di nuove tecnologie:

- minor impatto ambientale dei sistemi di produzione
- aumento dei costi dell'energia
- aumento del costo dell'acqua

In particolare l'industria birraria sta guardando alle nuove tecnologie cercando di mantenere inalterata la qualità e l'apparenza del prodotto (Bamforth, 2002). In questo contesto si inserisce la filtrazione tangenziale della birra, una tecnologia che può sostituire le tecniche convenzionali di filtrazione. La filtrazione tangenziale è studiata intensamente da almeno 20 anni (Reed et al. 1989; Blanpain et al., 1999), ma solo ultimamente le industrie birrarie e i microbirrifici mostrano un forte interesse. A dimostrazione di ciò è utile descrivere i vantaggi che apporta questa tecnologia (Way L., 1998). Alcuni autori hanno studiato la fattibilità della microfiltrazione a membrana concludendo che è economicamente attrattiva (Noble, 1998; Reed, 1989).

La filtrazione tangenziale rende la birra praticamente stabile (con membrane con porosità nominale pari o inferiore a $0,45\ \mu\text{m}$), ma allo stesso tempo mantiene nella birra tutti i componenti che caratterizzano il prodotto finito come il flavour, il colore, la stabilità della schiuma (Baker, 1991). Tutto questo è realizzabile senza l'utilizzo di coadiuvanti di filtrazione (farine fossili o cellulose). Richiede un minimo intervento manuale e inoltre dalla fermentazione e maturazione al serbatoio di deposito si opera in "single step". Nel processo di produzione convenzionale, invece, si utilizza ancora un sistema di serbatoi separati per il recupero del lievito nel fondo del serbatoio dopo la fermentazione. La filtrazione

tangenziale non solo riduce la torbidità, ma elimina anche dal prodotto i composti che ne sono la causa. Ciò vuol dire che la birra una volta filtrata non diventerà torbida nel bicchiere o nella bottiglia. Per questo la birra, se viene filtrata con membrane con porosità nominale non oltre i 0,22 μm , non necessita di altri trattamenti prima dell'imbottigliamento;

Con la filtrazione tangenziale sterilizzante si evita così la pastorizzazione che come tutti i trattamenti di calore apporta dei cambiamenti sensoriali ed organolettici. Inoltre gli impianti a membrana sono estremamente leggeri, e soprattutto sono meno ingombranti rispetto agli impianti di filtrazione convenzionali. Le membrane sono facili da montare, hanno un'elevata resistenza meccanica e grazie alle recenti innovazioni in termini di materiali possono essere rigenerate ed utilizzate per molti cicli di lavorazione (Way L., 1998).

In sintesi possiamo elencare i vantaggi:

- Lavorazione in continuo - I cicli di filtrazione possono avere una durata di 20 ore ed oltre (Schlenker, 1998)
- Riduzione di manodopera - L'impianto una volta portato a regime non necessita di particolari controlli
- Portata costante - Con un esatto aggiustamento dei parametri funzionali la portata si assesta su un valore di regime, che si mantiene mediamente costante
- Sicurezza di lavorazione - Vengono eliminati gli errori di lavorazione esempio: errori di dosaggio, scelta di reagenti e coadiuvanti, eliminazione di sostanze chiarificanti e di coadiuvanti di filtrazione: ciò si traduce in un risparmio nei costi di produzione e di stoccaggio ed evita anche l'impiego di manodopera per la manipolazione e il trasporto di queste sostanze
- Eliminazione dei tempi morti di lavorazione per la chiarifica e la sedimentazione

- Riduzione del numero di serbatoi e quindi di volumi di fabbrica.
- Riduzione del rischio di inquinamento dei prodotti
- Recupero integrale del prodotto perché il retentato che rimane a fine ciclo viene recuperato totalmente
- Riduzione dei consumi energetici; il risparmio è particolarmente sensibile se rapportato al processo nella sua globalità (filtri, miscelatori, agitatori, smaltimento degli scarichi inquinanti, etc.)

La **filtrazione tangenziale** (Cross-Flow Filtration) è una tecnica di microfiltrazione a membrana impiegata in molti settori alimentari. In questa tecnologia di filtrazione la direzione del flusso non è perpendicolare al mezzo filtrante ma tangenziale come riportato in figura 19.

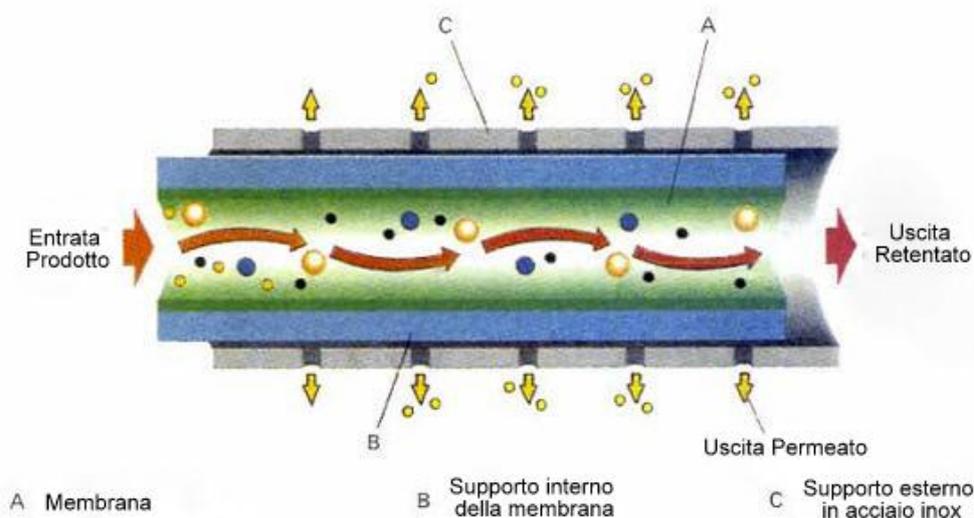


Figura 19: Membrana tubolare per la filtrazione tangenziale (Mérigeut, 2010)

Contrariamente a quanto avviene nel sistema di filtrazione tradizionale si ha qui un flusso di filtrato che non può in teoria mai cessare. Il flusso tangenziale e la velocità e turbolenza del liquido di processo assicurano la pulizia del setto filtrante e ostacolano la formazione di depositi di particelle sulla superficie della membrana. (De Vita, 2008). Un certo colmataggio però è inevitabile, poiché il flusso tangenziale anche se riduce tale accumulo non lo elimina del tutto. Ciò è

legato all'esistenza nell'immediata vicinanza della membrana di uno strato limite idrodinamico nel quale la velocità del flusso del liquido diminuisce progressivamente fino ad annullarsi sulla superficie della membrana. Tale fenomeno determina la comparsa nella immediata vicinanza della parete di un sottostrato laminare nel quale gli strati di liquido si spostano parallelamente gli uni sull'altro e nella parete. Si avrà una zona nella quale non ci sarà agitazione perfetta del mezzo e in cui le particelle accumulate non saranno rimosse dal flusso della fase liquida. Ne consegue il colmataggio della fase filtrante per effetto di (De Vita, 2008):

- Un deposito di soluti e/o particelle sulla superficie filtrante che si comporta come una seconda membrana con una sua resistenza al flusso e una sua selettività
- Uno strato di polarizzazione adiacente al deposito e che corrisponde a una zona dove la concentrazione (C) della sospensione è superiore alla concentrazione esistente (C_0) nella massa liquida.

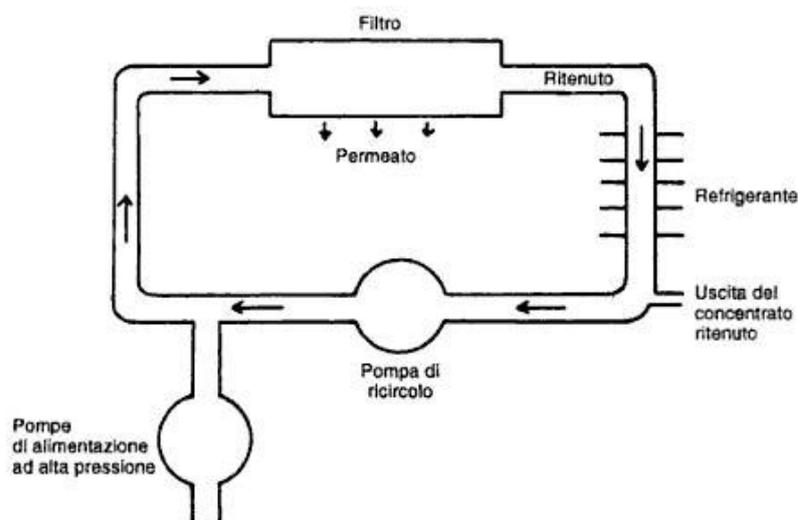


Figura 20: Schema del principio di funzionamento di filtrazione tangenziale
(De Vita, 2008)

Si tratta di fenomeni parzialmente reversibili che possono essere eliminati mediante inversione periodica del flusso di alimentazione o con brevi contro lavaggi (De Vita, 2008).

1.8.1. Fattori che influenzano la filtrabilità della birra

Molti studi riguardanti la filtrabilità della birra hanno dimostrato che i principali responsabili dell'intasamento delle membrane sono i carboidrati complessi (Eagles et al., 1992; Gan et al., 1997; O'Shaughnessy et al., 1997) Attraverso studi di ritenzione, è stato confermato che le proteine sono depositate e assorbite sulle membrane filtranti della birra rallentando pertanto la velocità di filtrazione (Blanpain-Avet et al., 1999).

Numerosi studi sulle cause dell'occlusione dei pori delle membrane (Taylor et al., 1999; 2001) hanno messo in evidenza che lo strato di intasamento (fouling layers) delle membrane è costituito quasi totalmente da proteine, carboidrati complessi (arabinosilani e β -glucani) e polifenoli (Taylor M. et al., 2001). Il contenuto di β -glucani, composti che danno origine a formazioni gelatinose molto difficili da filtrare sono i principali costituenti (80÷90%) della parete cellulare dell'endosperma amidaceo della cariosside dell'orzo, sono considerati i principali responsabili della viscosità apparente e di conseguenza della filtrabilità della birra (Yu-Lai Jin et al., 2004). Negli ultimi anni sono state studiate durante la filtrazione tangenziale il ruolo delle cellule di lievito all'interno dello strato di intasamento delle membrane e i risultati dimostrano che la loro presenza all'interno del prodotto da filtrare contribuisce fortemente alla riduzione della filtrabilità a causa del passaggio all'interno dei pori della membrana (Hwang et al., 2005; Arora et al., 1994; Foley et al., 1995; Kluge et al., 1999; Kuberkar et al., 1999).

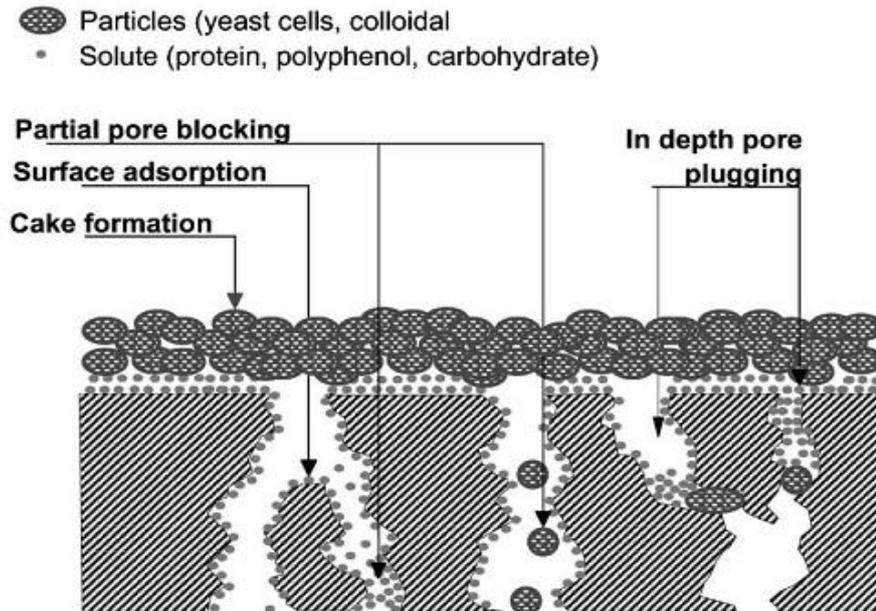


Figura 21: Ipotesi di meccanismo di intasamento della membrana. (Fillaudeau & Carrère, 2001)

Dalla ricerca bibliografica svolta su questo specifico argomento, risulta che numerosi studi hanno indagato sull'applicazione di diverse soluzioni tecnologiche per risolvere il problema del fouling:

- installazione di agitatori per la creazione di un moto turbolento del flusso (Da Costa, 1991; Pollen, 1987):
- lavaggio periodico in controcorrente (backflush) (Jaffrin et al., 1990; Rodgers et al., 1992)
- vibrazioni della membrana filtrante (Kennedy et al., 1988; Gupta et al., 1992)
- generazione di vortici di Taylor attraverso la rotazione di membrane cilindriche (Kroner et al., 1988)
- generazione di vortici di Dean attraverso il passaggio del fluido in un condotto ricurvo (Winzeler et al., 1993)
- oppure l'applicazione simultanea delle tecniche suddette (Mackley et al., 1987; Finningan et al., 1989) (Milisic e Bersillon, 1986)

Tra queste in particolare due tecniche idrodinamiche hanno dimostrato un aumento della resa di filtrazione : il flusso vibrante e il flusso oscillatorio. Entrambe le tecniche implicano periodiche variazioni di pressioni e di velocità del flusso sulla superficie della membrana con una frequenza di 1 Hz. Il flusso vibrante consiste in un flusso stazionario con periodiche oscillazioni sinusoidali. Il flusso oscillatorio consiste in oscillazioni sinusoidali con flusso invertito. Altri autori hanno studiato un generatore di vibrazioni che consiste in un pistone guidato da un jack pneumatico il quale genera periodiche variazioni di pressione e velocità con frequenze tra 0,5 e 1,5 Hz (Jaffrin et al., 1994). Da studi fatti su birra non prefiltrata, si è dimostrato che il flusso oscillatorio diminuisce l'intasamento della membrana anche del 100% rispetto al flusso stazionario. La stessa cosa non si può affermare per la birra prefiltrata, dove le differenze tra il flusso oscillatorio e il flusso stazionario sono minime (Blanpain-Avet et al., 1998).

Uno dei sistemi più utilizzati per eliminare lo strato di intasamento delle membrane è il lavaggio in controcorrente (backflush), sottoponendo il filtrato per pochi secondi ad un'alta pressione con flusso invertito. Lo strato che copre la membrana così si distacca e viene trascinato dal retentato seguente (Gresser, 2010).

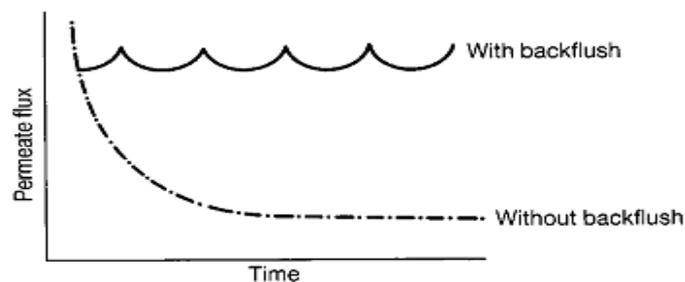


Figura 22: Effetto del lavaggio in controcorrente (backflush) sul flusso del permeato (Grandison e Lewis, 1996)

Il liquido che attraversa i pori della membrana viene definito **permeato o filtrato**, mentre il liquido che scorre tangenzialmente sulla membrana e che quindi andrà in ricircolo viene definito **retentato o concentrato**. Nel corso della filtrazione la superficie della membrana si occlude, per questo al termine della filtrazione la

membrana viene prima lavata con acqua calda e poi trattata con detergenti acidi e basici.

Questi lavaggi presuppongono una notevole resistenza chimica del materiale usato per la costruzione della membrana. Oggi si usano diversi materiali per la filtrazione tangenziale tra cui: ossidi di alluminio, di zirconio e altri materiali inorganici, polipropilene (PP), polivinilidene fluoruro (PVDF), polietere sulfone (PES). Questi vengono impiegati per costruire fibre cave disposte all'interno del modulo (Kunze, 2004). Il passaggio tangenziale del flusso che permette il ricircolo è un notevole vantaggio perché evita il principale fenomeno negativo delle filtrazioni di profondità e cioè l'intasamento del mezzo filtrante con il blocco della filtrazione. Inoltre come suddetto l'eliminazione della farina fossile sta spingendo le aziende a cercare metodi alternativi di filtrazione. Per questo la microfiltrazione a flusso tangenziale si sta sempre più affermando anche nel settore birrario (Noordman et al., 2001).

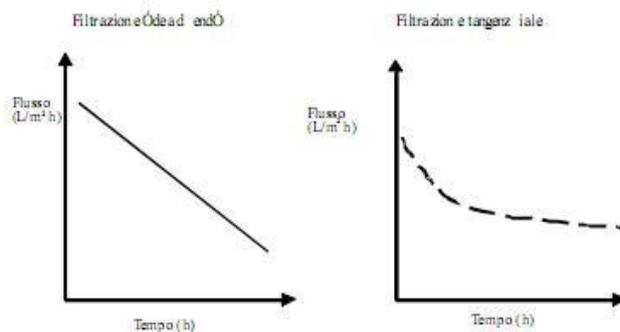


Figura 23: Confronto tra filtrazione di superficie e filtrazione tangenziale (Gresser, 2010)

Ciò che distingue i processi a membrana rispetto ad altre tecniche separative è l'applicazione della pressione idraulica, che aumenta la velocità di trasporto dei soluti e del solvente. La natura della membrana e la sua conformazione strutturale influenzano, insieme ai parametri chimico-fisici, il meccanismo di trasporto dei soluti e quindi la selettività del processo. Dalla figura 23 si nota che in condizioni di flusso tangenziale la portata del permeato si stabilizza nel tempo. Il processo di microfiltrazione si colloca nell'intervallo di ritenzione delle particelle con diametro

dell'ordine di 0,1-10 μm . Le particelle più grandi dei 10 μm sono più facilmente eliminabili attraverso filtrazioni convenzionali. Per questo motivo la maggior parte degli impianti di filtrazione tangenziale, compresi quelli di microfiltrazione, sono accoppiati ad un prefiltro convenzionale che ha lo scopo di rimuovere le particelle e le impurezze di dimensioni maggiori per salvaguardare così anche l'integrità strutturale delle membrane.

1.8.2. Classificazione e composizione delle membrane

La selettività è la capacità della membrana di discriminare (separare) soluti a diverso peso molecolare o a diversa conformazione strutturale in alcuni casi particolari (membrane polimeriche) la permeazione avviene con un meccanismo di solubilità del soluto nella matrice del polimero del film, accompagnato anche dal fenomeno di diffusione nella matrice del film, a fronte di un gradiente di concentrazione sulle due facce della membrana. Oltre che in relazione al processo separativo specifico, le membrane possono essere ulteriormente classificate in base a:

- composizione: sintetiche (polimeriche) e naturali (acetato di cellulosa);
- organizzazione strutturale: porose, compatte, composite ecc.

Un'altra classificazione riguarda la natura chimica della membrana solida che può essere costituita da:

- materiali ceramici e metallici.
- polimeri naturali o sostanze polimeriche;

1.8.3. Membrane Ceramiche

Le membrane ceramiche sono principalmente costituite da una combinazione di metalli (alluminio, titanio, zirconio ecc.) con un non-metallo (ossigeno, azoto, carbonio ecc.) in forma di ossido, nitrato o carburo. Sono preparate generalmente tramite sinterizzazione o con la tecnica sol-gel; le più importanti sono quelle preparate con ossido di alluminio o allumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e ossido di zirconio (ZrO_2) (Grandison e Lewis, 1996).

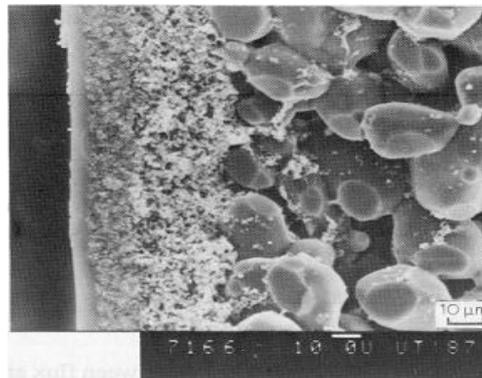


Figura 24: Membrana ceramica al microscopio elettronico a scansione (Mulder, 1991)

In genere tali materiali inorganici conferiscono alle membrane ceramiche stabilità termica e chimica superiori rispetto a quelle polimeriche. I materiali polimerici hanno un range di temperature di utilizzo che varia dai 25°C ai 300°C, mentre con materiali ceramici si possono raggiungere temperature di processo anche di 800°C (Baker et al., 1991). Allo stesso modo la stabilità chimica di tali materiali è notevole e ne permette l'uso in ogni range di pH e con la maggior parte dei solventi organici (che limitano l'impiego dei materiali polimerici). Da ciò consegue che, adottando membrane ceramiche per applicazioni che comportano un alto grado di fouling, si possono utilizzare tutti i tipi di soluzioni detergenti, anche acidi forti o soluzioni fortemente alcaline. Di conseguenza, la vita media di una membrana ceramica è generalmente di gran lunga superiore a quella di una membrana polimerica. La stabilità meccanica è un parametro di poca rilevanza a meno che non si lavori ad

elevate pressioni o con materiali particolari (self-supported). In figura 26 sono riportate le sezioni di quattro tipi di membrana ceramica, a differenti superfici filtranti.

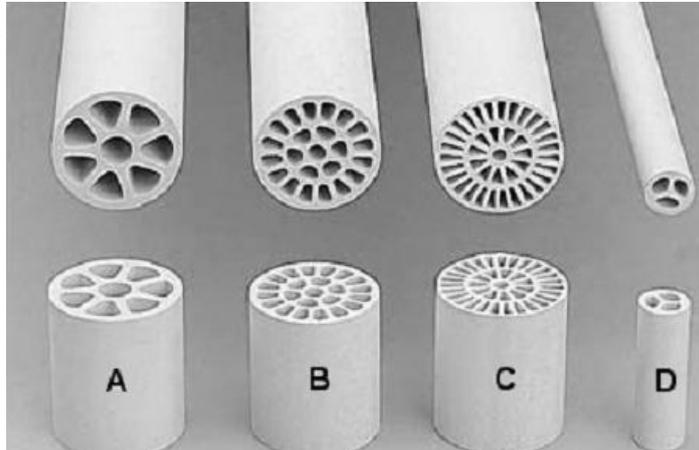


Figura 25: Sezione trasversale di monoliti con diversa dimensione dei canali filtranti : A - Margherita ; B - Girasole ; C - Dalia; D - Treflè (Tami Industries, Nyons - F)

Le membrane in materiale ceramico presentano diversi vantaggi:

- Caratteristiche di durata e di resistenza meccanica superiori da 4 a 6 volte rispetto alle membrane in materiale organico.
- Possibilità di lavaggio e sanificazione con detergenti aggressivi (acidi e basici) ad alte temperature (anche oltre 90°C) ottenendo una ottima rigenerazione.
- Possibilità di avere nella stessa membrana diversi gradi di porosità (generalmente da 0,1 a 0,8 μm) eliminando così la necessità di diversi passaggi su membrana ed abbattendo i costi di gestione. Totale eliminazione dal processo di coadiuvanti di filtrazione I quali rappresentano un costo e sono sempre più difficili da smaltire visto il loro elevato contenuto di materia organica al termine del processo che li rende dei rifiuti speciali secondo i recenti regolamenti in materia ambientale.
- Possibilità di effettuare la sterilizzazione delle membrane con vapore

Nonostante ciò le membrane ceramiche presentano anche alcuni svantaggi quali la loro elevata sensibilità alle variazioni di temperatura di esercizio (in genere come buona pratica di esercizio si raccomanda di non sottoporre le membrane a variazioni di temperatura di oltre 4 °C/minuto) e la loro fragilità durante le operazioni di montaggio e manutenzione.

La soluzione da filtrare (alimento) in pressione viene spinta sulla testa del modulo: per effetto della componente radiale della pressione, parte del liquido permea attraverso la membrana, mentre per effetto della componente tangenziale il liquido non permeato viene spinto verso l'uscita della membrana, raccogliendo le particelle troppo grosse per essere filtrate. In figura 26 sono mostrate le caratteristiche costruttive di diverse tipologie di membrana. Le configurazioni disponibili sono molteplici, con possibilità di variare numero e diametro dei canali e lunghezza dell'elemento.

A livello applicativo il filtro membrana è assemblato in un sistema ingegnerizzato, detto modulo, che permette di sfruttare le proprietà selettive della membrana stessa. In commercio sono disponibili moduli predisposti ad accettare un numero di membrane fino a 99 elementi. A sua volta il modulo filtrante, cioè l'unità funzionale minima, può essere assemblato in appositi contenitori (vessel) o in unità a cassetta (dipende dalla geometria di membrana) per formare sistemi filtranti di tipo industriale.



Name	1 ch*	Clover*	7 ch*	1 ch	2 ch	5 ch	13 ch	32 ch	Daisy*	Sunflower*	Dahlia*	25 ch
External diameter (mm)	10	10	10	20	20	20	20	20	25	25	25	41
Number of channel	1	3	7	3	2	5	13	32	8	23	39	25
Channel diameter (mm)	6	3.5	2	14	10	6	3.5	2	6	3.6	2.5	6
Surface (m ²)	0.02	0.04	0.08	0.05	0.09	0.13	0.21	0.33	0.2	0.35	0.5	0.63

Figura 26: Caratteristiche costruttive di membrane ceramiche (Tami Industries, Nyons - F)

1.8.4. Membrane polimeriche

Le **membrane polimeriche** presentano una porosità strutturale, ottenuta nel processo di polimerizzazione, che porta alla formazione di micropori aventi una dimensione statistica (cut-off). Nelle membrane ceramiche la porosità si ottiene dalla compattazione di granuli di materiale ceramico, generalmente allumina.

La porosità è quella che si ottiene dagli spazi liberi lasciati dall'interposizione di granuli a diversa dimensione strutturale. Nella figura 28 è riportata la foto al SEM delle sezioni di una membrana polimerica (UF) (Mulder, 1991).

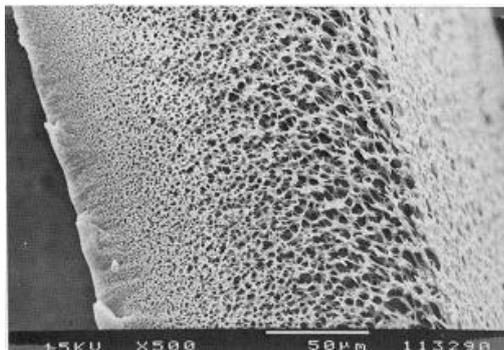


Figura 27: membrana polimerica al microscopio elettronico a scansione (Mulder, 1991)

I polimeri utilizzabili come barriera o materiale di membrana sono numerosi, ma in pratica il loro numero è limitato poiché essi devono conferire al film polimerico proprietà meccaniche, di resistenza chimica e di calibrazione della porosità.

Nelle membrane porose i parametri principali sono la distribuzione e le dimensioni dei pori, la stabilità termica e la stabilità chimica del materiale costituente; nella seconda classe di membrane, invece, la scelta del materiale è ciò che determina le performance (selettività e flusso) delle membrane. Alcune caratteristiche chimico-fisiche delle membrane di MF polimeriche, in rapporto alla loro composizione chimica, sono riportate in tabella 3.

Tabella 3: Polimeri delle membrane di microfiltrazione

Struttura della membrana	Materiale
Polimerica idrofobica	Politetrafluoroetilene (teflon)
	Polivinilidenfluoruro (PVDF)
	Polipropilene (PP)
Polimerica idrofilica	Estere di cellulosa
	Policarbonato (PC)
	Polisulfone e Polietersulfone
	Poliimmide e Polieterimmide (PI/PEI)
	Poliammide (PA)

La forma delle membrane è generalmente correlata alla geometria del modulo su cui vengono montate e possono essere quindi di forma piana, tubolare, a fibra cava ed a spirale avvolta (più utilizzata data la sua più semplice preparazione). Nella figura 28 si riporta uno schema rappresentativo della struttura interna di un modulo a spirale avvolta (una delle conformazioni geometriche più utilizzate). La configurazione a spirale avvolta è scelta per la sua efficienza ed economia. Essa è composta da una busta formata da fogli di membrana e da particolari reti di spaziatura, il tutto arrotolato su di un tubo plastico forato (tubo dell'uscita del permeato).

Nella figura 28 è rappresentata la sovrapposizione di 4 film diversi che vengono arrotolati intorno ad un tubo centrale, su cui sono saldati i tre fogli principali (membrana, spaziatore a rete, collettore del permeato). Il quarto foglio avvolge esternamente il modulo cilindrico. Partendo dalla rete di spaziatura, su cui viene inviata la soluzione da filtrare (alimento) in pressione, si possono vedere i tre diversi strati sovrapposti.

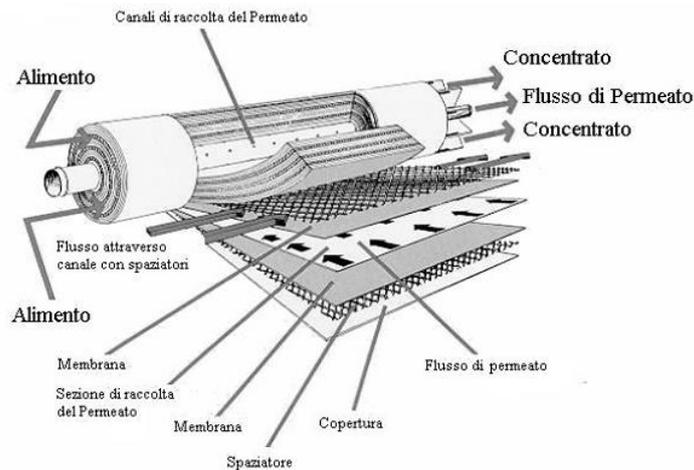


Figura 28: Schema di modulo a spirale avvolta (GE Osmonics, MN - USA)

Questo sistema apparentemente complicato è molto efficace perché consente di raggiungere grandi superfici filtranti in piccoli volumi d'ingombro. La forma e le dimensioni delle maglie della rete contribuiscono ad incrementare la turbolenza del mezzo.

Infatti, nello scorrimento del fluido da filtrare fra le maglie dello spaziatore di membrane spiralate, si genera turbolenza idraulica che facilita la rimozione del retentato e la riduzione dello strato limite. Le scelte delle caratteristiche chimiche dei materiali, nonché la costruzione meccanica delle membrane, permettono di lavorare anche ad elevate temperature di esercizio (80°C) (comunque meno delle temperatura di esercizio delle filtrazioni con membrane ceramiche) e sono resistenti all'attacco di molti solventi come alcoli ed acque contenenti sostanze chimicamente aggressive (acido solforico, soda, nitrato ferrico, formaldeide ecc.), aventi pH fortemente acidi o basici.

2. Scopo della Tesi

Il presente progetto di ricerca ha avuto lo scopo di identificare le caratteristiche di filtrabilità della birra attraverso lo svolgimento di prove tecnologiche di filtrazione in scala di laboratorio e su scala pilota, utilizzando diverse tipologie di sistemi filtranti e sperimentando diversi materiali di membrana.

La fase preliminare della caratterizzazione della filtrabilità della birra è stata condotta presso i laboratori del Campden-BRI – The Brewing Research International, Inghilterra, mentre le prove tecnologiche su scala pilota si sono svolte presso il CERB – Centro di Eccellenza per la Ricerca sulla Birra.

Lo scopo del presente progetto di ricerca è stato anche quello di verificare le performance delle diverse membrane utilizzate in risposta alla variazione dei principali parametri del processo di filtrazione tangenziale quali i tempi, le velocità di ricircolo del retentato, la temperatura di ingresso e la temperatura di uscita della birra, la portata del permeato. Inoltre, la tesi si è prefissa lo scopo di ottimizzare il processo attraverso l'utilizzo di sistemi di lavaggio in controcorrente (backflush), e attraverso la sperimentazione di differenti pressioni di transmembrana. Il lavoro di tesi ha preso in considerazione anche diversi parametri di qualità della birra filtrata attraverso il monitoraggio e lo svolgimento di prove analitiche sul prodotto volte ad evidenziare gli effetti delle differenti tecnologie adottate sul prodotto finito.

3. Materiali e metodi

3.1. Caratterizzazione della filtrabilità della birra e prove in laboratorio

Di seguito vengono descritti gli strumenti e le metodologie adottate per le attività di caratterizzazione delle proprietà di filtrabilità della birra svolte presso il laboratorio del Campden-BRI.

Campionamento: I campioni per le prove di laboratorio sono stati prelevati da un unico lotto di birra chiara tipo lager (estratto originale 12 °P; alcool %vol. 4,5; colore 5÷7 U-EBC) prodotta su un impianto in scala pilota composto da: tino di ammostamento, tino di separazione del mosto, caldaia di ebollizione, tino Whirlpool per la separazione del torbido a caldo, serbatoio di fermentazione e maturazione tipo “unitank”.

Il mosto prodotto è stato raffreddato a 15°C e inoculato con una varietà comunemente reperibile di lievito a bassa fermentazione (Fermentis, Francia). Al termine delle fasi di prima fermentazione e di maturazione a freddo, la massa totale della birra è stata raffreddata a 2°C e sono stati prelevati i campioni.

Enzimi esogeni utilizzati: per le prove di addizione di enzimi esogeni sono stati impiegati Proteasi (P4860 da Bacillus Licheniformis) e Cellulasi (C2605 da Aspergillus spp.), entrambi prodotti da Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Germania).

Strumentazione: per i test di filtrazione è stato utilizzato una cella di filtrazione in scala laboratorio della Sartorius (Germania), con una membrana di diametro pari a 47 mm, realizzata in polietereossulfone (PES) con porosità nominale pari a 0,45 µm prodotta dalla Millipore (USA) (Fig.29).

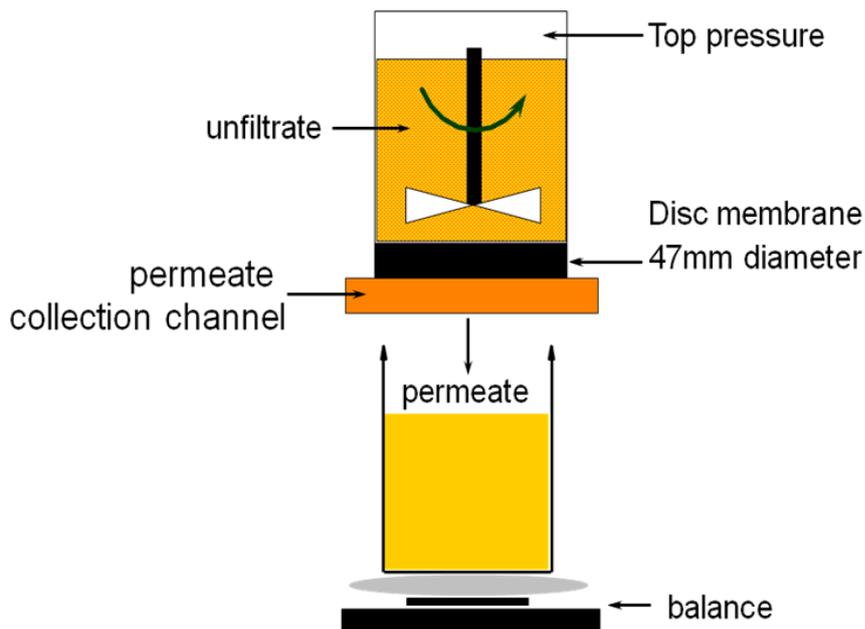


Figura 29: Schema del sistema di filtrazione in scala da laboratorio.

Per l'analisi delle sospensioni particellari del filtrato è stato utilizzato lo strumento PCS (photon correlation spectroscopy, Brookhaven Instruments Corporation, USA), per determinare la dimensione e la distribuzione delle classi di particelle in sospensione nella birra filtrata (Fig. 30).

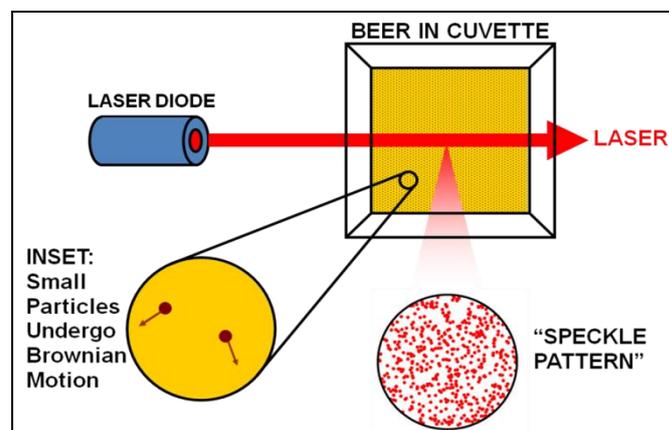


Figura 30: Principio di funzionamento dello strumento PCS (photon correlation spectroscopy).

Il funzionamento di questo strumento si basa sul fenomeno del moto browniano delle particelle colloidali in dispersione nel campione da esaminare. Un raggio laser viene proiettato sul campione e quindi rifratto e diffuso dalle particelle in

sospensione. Al lato opposto del generatore del raggio è posto un rilevatore in grado di quantificare l'intensità della luce che attraversa il campione (espressa in Kilo counts per second (Kcps), cioè in migliaia di impulsi luminosi ricevuti al secondo) e di estrapolare la frazione di raggio diffusa, che è proporzionale alla concentrazione e alla dimensione delle particelle colloidali nel campione (Fig. 31).

Lo strumento PCS elabora i dati ottenuti fornendo come risultato la distribuzione in classi di diametro (esprese in nm) delle particelle rilevate ed il loro diametro effettivo (effective diameter).

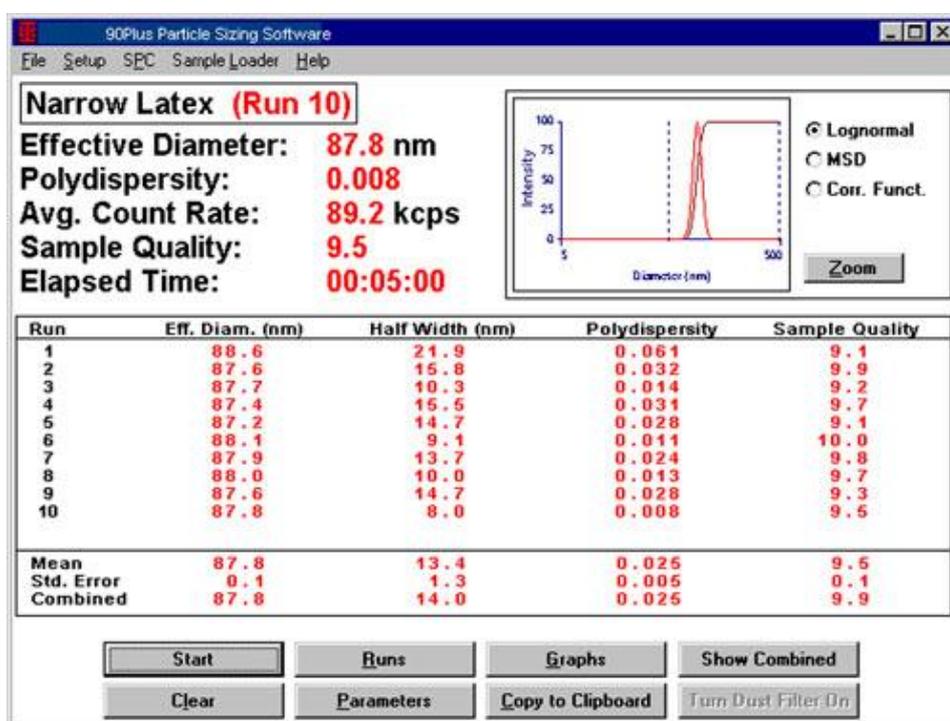


Figura 31: Esempio di un risultato di analisi dello strumento PCS.

Metodo per la caratterizzazione del permeato: Un campione di 400 ml di birra non filtrata è stato mantenuto dopo il suo prelievo dalla massa omogenea alla temperatura di 2°C per 24 ore. Poi il campione è stato filtrato nella cella di filtrazione ad una pressione costante di 0,7 bar e a temperatura controllata di 0,2 °C. Durante la filtrazione, la massa di filtrato ricavata è stata monitorata mediante una bilancia da laboratorio. La distribuzione in classi di dimensioni delle particelle in sospensione nel filtrato è stata determinata tramite l'analisi della PCS, mentre il

colore della birra filtrata è stato determinato tramite analisi spettrofotometrica (Analytica EBC, 2008)

Ogni ciclo di filtrazione ha avuto la durata di 60 minuti; un campione del filtrato totale raccolto è stato analizzato tramite PCS a due diverse temperature (6°C e 20°C), per valutare la stabilità colloidale al termine della filtrazione.

Addizione di enzimi esogeni: Due campioni della birra non filtrata sono stati addizionati separatamente di proteasi e cellulasi, e poi filtrati con le condizioni sopra descritte per verificare l'effetto dei trattamenti enzimatici sulla distribuzione in classi di dimensione delle particelle in sospensione nel filtrato e su altri parametri di processo quali il flusso del permeato e la sua torbidità.

Ogni campione di birra non filtrata è stato trattato con 0,10 ml/L di proteasi o cellulasi, per evidenziare l'influenza delle sostanze proteiche e dei carboidrati complessi (in particolare β -glucani) sul processo di filtrazione della birra. Dopo il trattamento enzimatico, i campioni sono stati ugualmente conservati per 24 ore alla temperatura di 2°C prima di essere filtrati. Dopo il ciclo di filtrazione, l'analisi della PCS è stata condotta sul permeato totale alle due diverse temperature di 6°C e 20°C.

Metodo per il monitoraggio in continuo della qualità del permeato: Durante la filtrazione dei campioni da 400 ml per 60 minuti, sono stati prelevati dei campioni di permeato ogni 5 minuti del processo, e analizzati tramite la PCS per verificare le correlazioni fra i parametri di processo (portata del permeato, colore del permeato) e la riduzione della porosità nominale della membrana nel tempo di filtrazione.

In particolare, la classe di particelle con il diametro maggiore rilevata dal PCS in ogni campione, è stata assimilata alla dimensione della particella più grande in grado di attraversare la membrana nell'intervallo di tempo di 5 minuti e quindi associata alla reale porosità nominale della membrana in quel dato intervallo temporale.

Inoltre, la portata del filtrato è stata correlata all'effettivo diametro delle particelle rilevate dal PCS, utilizzando la seguente equazione (Equazione 1) (Coulson, 1999):

$$\frac{q_{t_1}}{q_{t_2}} = \frac{d_{t_1}^4}{d_{t_2}^4} \quad (1)$$

Dove q_{t_1} o q_{t_2} e d_{t_1} e d_{t_2} sono rispettivamente il flusso del permeato e il diametro effettivo delle particelle (espresse in nm) al tempo t_1 o t_2 , in condizioni costanti di pressione transmembranica.

Durante lo svolgimento di queste prove di filtrazione anche il colore del permeato è stato misurato ogni 5 minuti del processo.

Metodi analitici: I campioni di birra addizionati con gli enzimi proteasi e cellulasi sono stati sottoposti all'analisi per la determinazione dell'azoto amino-acidico libero (FAN) (Analytica EBC-method 9.10) per verificare la avvenuta degradazione delle proteine a medio ed alto peso molecolare, e all'analisi della concentrazione dei β -glucani (utilizzando il kit della Megazyme International Ltd, Irlanda). E' inoltre stata svolta sui campioni l'analisi HPLC per la concentrazione degli zuccheri fermentescibili (Analytica EBC method 9.27).

Analisi statistica: i dati ottenuti dalle prove di filtrazione sono stati elaborati utilizzando il programma Origin 7.5 (OriginLab Corporation, USA) e il programma Microsoft Excel (Microsoft Corporation, USA).

3.2. Prove tecnologiche di filtrazione su impianti in scala pilota.

Le prove tecnologiche di filtrazione tangenziale sono state condotte utilizzando campioni di birra prodotta nell'impianto pilota del CERB. Tale impianto è composto da: tino di ammostamento, tino di separazione del mosto, tino di ebollizione, tino Whirlpool per la separazione del torbido a caldo, scambiatore di calore a piastre e ossigenatore del mosto, 6 serbatoi di fermentazione tipo "unitank" del volume utile di 160 litri. La birra utilizzata per le prove tecnologiche è stata una "lager", prodotta con malto tipo "Pilsner" e luppolo tipo "Saaz" (estratto originale 12,0 °P; Alcool % vol. 4,5; colore 5÷7 U-EBC). Dopo la fermentazione primaria, condotta a 12°C con un lievito da bassa fermentazione comunemente reperibile, la birra ha subito un periodo di maturazione a freddo a 4°C di 15 giorni. Prima di procedere con le prove di filtrazione, è stato effettuato lo scarico del lievito

depositato sul fondo conico del tank. I parametri di processo utilizzati per la produzione della birra sono riportati nella Tabella 4 e nella Tabella 5.

Tabella 4: produzione del mosto

AMMOSTAMENTO		
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Processo
52	20	Proteasi
65	30	Beta-amilasi
72	20	Alfa-amilasi
76	15	Saccarificazione

Tabella 5: fermentazione

FERMENTAZIONE		
Temperatura (°C)	Tempo (gg)	Processo
12	6	Prima fermentazione
14	2	Maturazione a caldo
2	15	Maturazione a freddo
2	15	Conservazione

La birra così prodotta è stata utilizzata per le prove tecnologiche di filtrazione tangenziale su due diversi impianti in scala pilota. Per ogni prova di filtrazione è stato utilizzato un lotto di birra dell'impianto pilota; la ripetibilità delle prove è stata quindi garantita dal fatto che l'impianto pilota è in grado di produrre campioni di prodotto confrontabili tra loro. Di seguito viene riportata la descrizione degli impianti utilizzati.

Impianto di filtrazione tangenziale a ricircolo diretto:

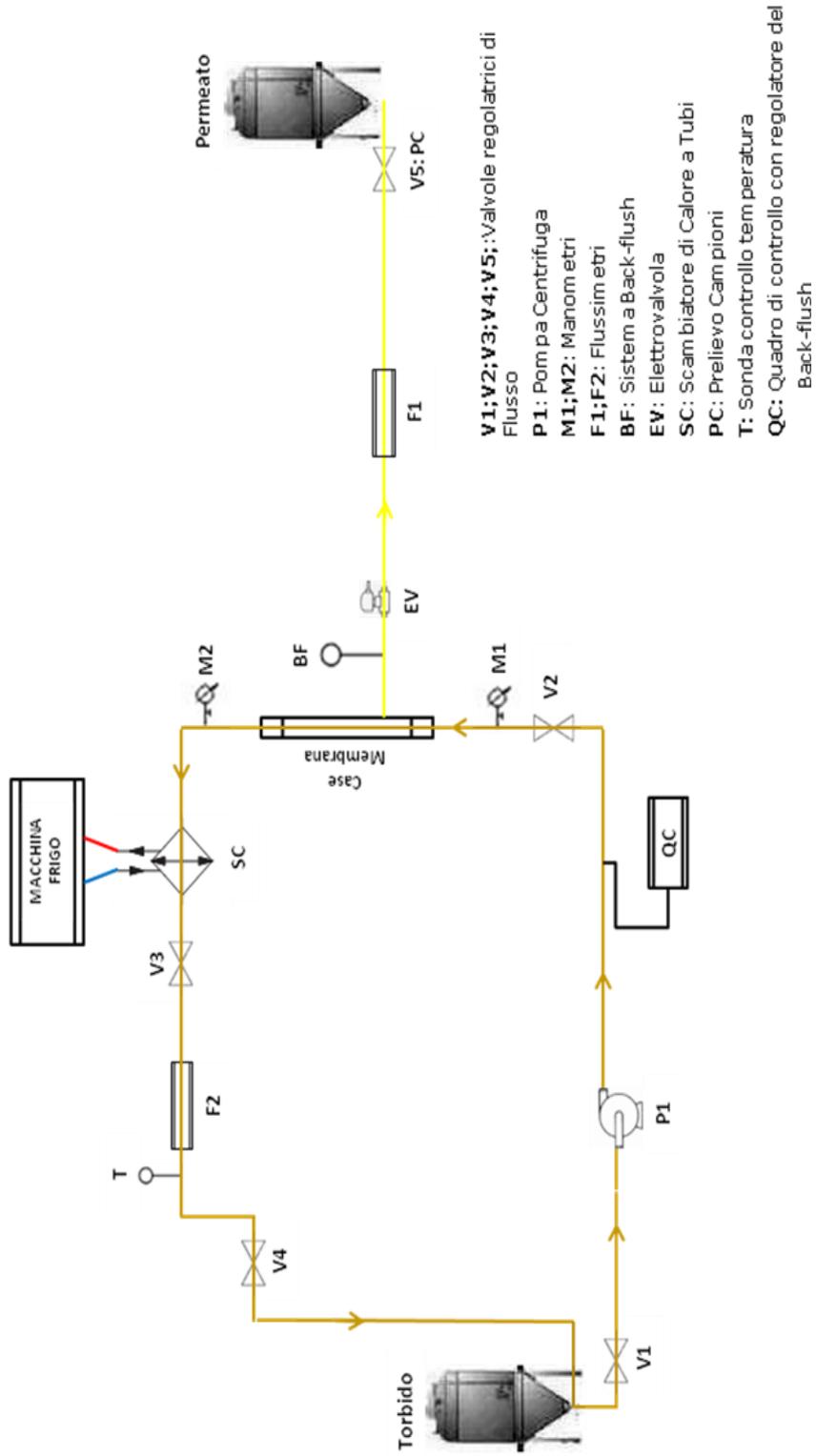
La macchina filtrante è un impianto di filtrazione tangenziale tipo CRM della ditta Sifa, (Azienda del gruppo Bisaro, San Giorgio Della Richinvelda - PN) (Figura 33) ed è costituita da:

1. Ingresso birra non filtrata
2. Pompa centrifuga di alimentazione e ricircolo
3. Circuito di ricircolo del retentato
4. Case che ospita la membrana filtrante
5. Due valvole per la regolazione del flusso e della pressione transmembranica a monte e a valle del case della membrana

6. Due uscite della birra filtrata che immette il prodotto al serbatoio di raccolta del permeato
7. Sistema di lavaggio della membrana controcorrente (backflush) comandato da un cilindro pneumatico
8. Uscita del prodotto non filtrato dal circuito di ricircolo comandata da una elettrovalvola
9. Scambiatore di calore tubo in tubo con glicole propilenico al 35% per mantenere la temperatura costante durante la filtrazione
10. Quadro di controllo elettrico manuale
11. Controllo temperatura di prodotto e controllo temperatura del ricircolo
12. Tre manometri analogici, uno all'ingresso della pompa di ricircolo, uno a monte e uno a valle della membrana filtrante

Nella pagina seguente si può vedere lo schema dell'impianto di filtrazione tangenziale a ricircolo diretto

Schema Impianto a ricircolo Diretto



Di seguito vengono indicate le fasi del processo di filtrazione tangenziale effettuate con il filtro a membrana ceramica con ricircolo diretto:

1. Collegamento del serbatoio della birra non filtrata con la macchina filtrante tramite dei tubi collettori precedentemente sanitizzati
2. Allagamento della macchina filtrante con acqua desaerata a 2°C
3. Pressurizzazione del filtro a 1 bar
4. Allagamento della macchina filtrante con birra e spurgo della miscela di acqua e birra
5. Inizio del ciclo di filtrazione e del ricircolo del prodotto torbido
6. Prelievo dei campioni ogni 10 minuti, monitoraggio e rilevamento dei parametri di processo (pressione, temperatura, pressione transmembranica, velocità di ricircolo, portata del permeato) ogni 5 minuti, sistema backflush programmato con un lavaggio in controcorrente ogni 180 secondi.
7. Fine della filtrazione; segue lo smaltimento del torbido concentrato e la sanificazione dell'impianto (C.I.P.: Cleaning In Place)



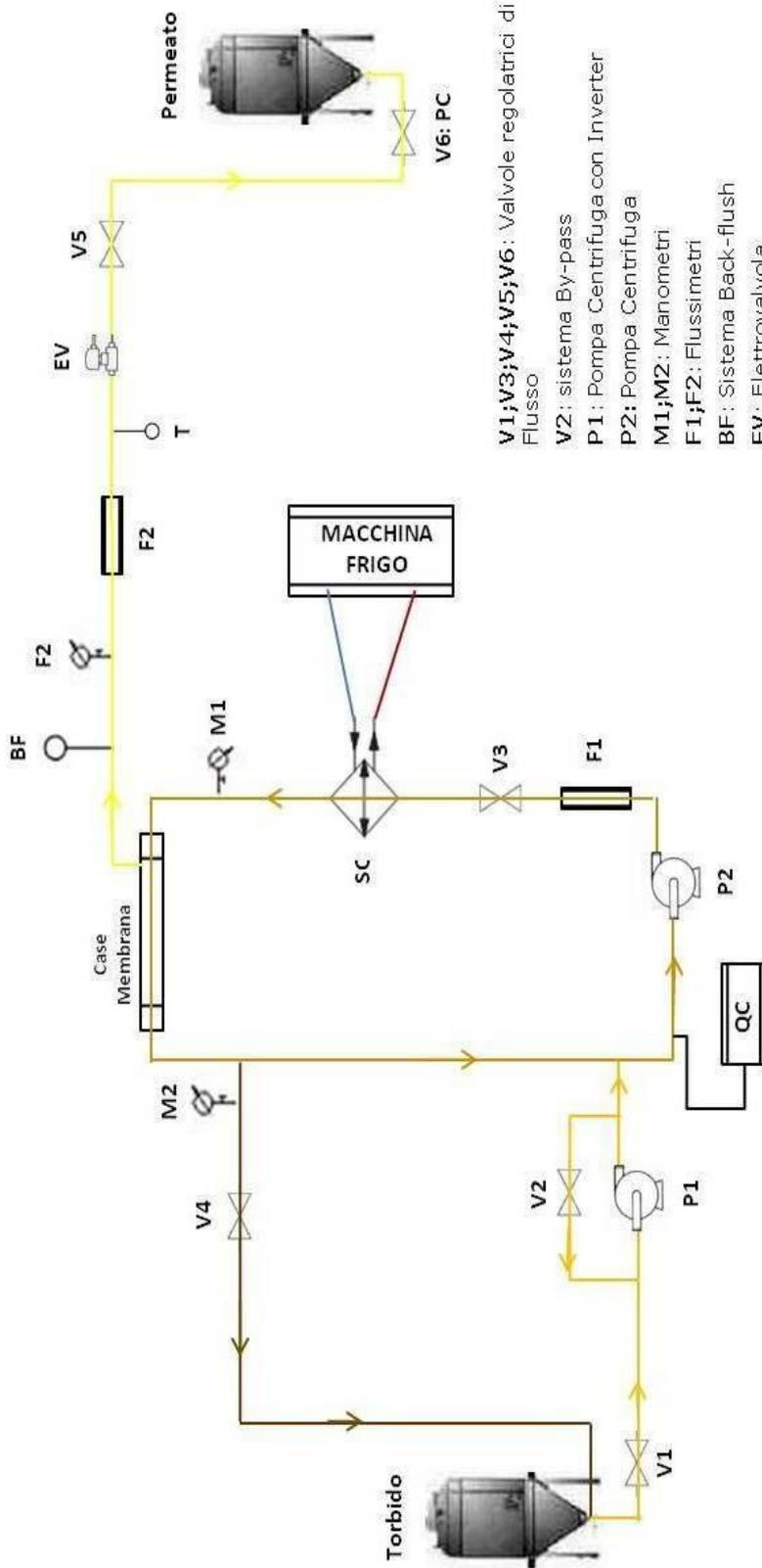
Figura 32: Impianto a ricircolo diretto

Impianto Pilota di filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto:

La macchina filtrante è un impianto di filtrazione tangenziale della ditta Spadoni (Meccanica Spadoni s.r.l. Orvieto - TR) (fig. 34) è costituita da:

1. Ingresso birra non filtrata
2. Pompa centrifuga dotata di inverter e bypass per la regolazione della portata di immissione del prodotto
3. Pompa centrifuga di immissione al circuito di ricircolo del retentato
4. Case che ospita la membrana filtrante inserito nel circuito del ricircolo
5. Regolatore di flusso a specola con valvola micrometrica
6. Uscita della birra filtrata che immette il prodotto al serbatoio di raccolta del permeato tramite una elettrovalvola
7. Sistema di lavaggio della membrana controcorrente (backflush) comandato da un temporizzatore e una valvola pneumatica
8. Uscita del prodotto non filtrato dal circuito di ricircolo comandata da una elettrovalvola
9. Scambiatore di calore tubo in tubo con glicole propilenico al 35% per mantenere la temperatura costante durante la filtrazione
10. Quadro di controllo con pannello touch-screen per monitorare i principali parametri di processo quali:
 - a) Temperatura del prodotto in ingresso al circuito e in uscita alla membrana (Sonde PT 100)
 - b) Pressione (bar) del prodotto in ingresso e in uscita dalla macchina (manometri elettronici)
11. Controllo della pressione del lavaggio in controcorrente tramite riduttore di pressione regolabile
12. Due valvole di ingresso per anidride carbonica necessarie alla messa in pressione della macchina all'inizio della filtrazione e al mantenimento delle condizioni isobariche del processo.

Schema Impianto a ricircolo Indiretto



V1;V3;V4;V5;V6: Valvole regolatrici di Flusso

V2: sistema By-pass

P1: Pompa Centrifuga con Inverter

P2: Pompa Centrifuga

M1;M2: Manometri

F1;F2: Flussimetri

BF: Sistema Back-flush

EV: Electrovalvola

SC: Scambiatore di Calore a Tubi

PC: Prelievo Campioni

T: Sonda controllo temperatura

QC: Quadro di controllo T, P, back-flush e selezione programmi di filtrazione

Di seguito verranno indicate le fasi della filtrazione effettuate con il filtro tangenziale con ricircolo indiretto:

1. Collegamento del serbatoio di fermentazione e maturazione (CCV) con la macchina filtrante tramite dei tubi collettori precedentemente sanitizzati
2. Allagamento della macchina filtrante con acqua desaerata a 2°C
3. Pressurizzazione della macchina filtrante a 1 bar
4. Allagamento della macchina filtrante con birra e spurgo della miscela iniziale formata da acqua e birra
5. Inizio del ciclo di filtrazione e del ricircolo del prodotto torbido
6. Prelievo campioni ogni 10 minuti, monitoraggio e rilevazione dei parametri di processo ogni 5 minuti (pressione, temperatura, pressione transmembranica, velocità di ricircolo, portata del permeato), sistema backflush programmato con un lavaggio in controcorrente ogni 180 secondi.
7. Fine della filtrazione, segue lo smaltimento del torbido concentrato, la sanificazione dell'impianto (C.I.P.: Cleaning In Place)
8. Nella pagina seguente è illustrato lo schema dell'impianto di filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto.



Figura 33: Impianto a ricircolo indiretto vista frontale e laterale

L'impianto pilota a ricircolo indiretto utilizzato nel presente lavoro di tesi è stato sperimentato con tre diverse tipologie di membrana:

- **Polipropilene:** a fibra cava, struttura simmetrica, porosità nominale pari a 0,25 μm , con superficie complessiva filtrante pari a 0,9 m^2 , formata da 350 capillari con un diametro interno di 1,8 mm
- **Ceramica:** fibra ceramica composta di ossido di alluminio, struttura simmetrica, porosità nominale pari a 0,80 μm , superficie filtrante totale pari a 0,8 m^2 , (con una pressione transmembranica di circa 5,5 bar), 290 capillari con diametro interno 3,0 mm.
- **PVDF** (polivinilidenefluoruro): è stata utilizzata una membrana a spirale avvolta, porosità nominale 0,3 μm , superficie filtrante totale di 1,5 m^2 , con una pressione transmembranica ottimale di circa 0,7 bar e una portata nel condotto di ricircolo di circa 1200 L/h. Il PVDF è un polimero parzialmente fluorurato, caratterizzato da buone caratteristiche di resistenza agli agenti chimici (in particolare nei confronti di aggressione da parte di acidi forti), con campo di applicabilità termico da -40°C a $+150^\circ\text{C}$. Questo materiale rappresenta una scelta più economica rispetto ad altri fluoropolimeri, ma ne mantiene le caratteristiche di versatilità generali.

Sui campioni prelevati dalle prove tecnologiche di filtrazione tangenziale sono state eseguite le seguenti analisi seguendo le metodiche previste dalla Analytica EBC (Analytica EBC, 2008):

Birra filtrata:

Tabella 6: analisi, metodo di riferimento e unità di misura utilizzate per analizzare i campioni di birra filtrata

Analisi	metodo di riferimento	Unità di misura
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	%P
Estratto apparente	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	%P
Estratto reale	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	%P
Torbidità	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	U-EBC
Colore	ANALYTICA EBC 9.6 / 2000	U-EBC
pH	ANALYTICA EBC 9.35 / 2004	
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38 / 1997	mPas
Alcool per distillazione	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc% (m/m)
Alcool % in volume	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc% (V/V)
Attenuazione di vendita	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	%
Amaro	ANALYTICA EBC 9.8 / 2004	IBU

Birra non filtrata:**Tabella 7:** analisi, metodo di riferimento e unità di misura utilizzate per analizzare i campioni di birra non filtrata.

Analisi	metodo di riferimento	Unità di misura
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	%P
Estratto apparente	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	%P
Estratto reale	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	%P
Torbidità	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	U-EBC
Colore	ANALYTICA EBC 9.6 / 2000	U-EBC
pH	ANALYTICA EBC 9.35 / 2004	
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38 / 1997	mPas
Alcool per distillazione	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc% (m/m)
Alcool % in volume	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc% (V/V)
Attenuazione di vendita	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	%
Amaro	ANALYTICA EBC 9.8 / 2004	IBU

4. Risultati e Discussione

4.1. Risultati dei test di filtrazione in laboratorio

Nella Tabella 8 vengono riportati i risultati analitici delle analisi svolte su diversi campioni di birra prodotti (birra non trattata con enzimi, birra trattata con proteasi e birra trattata con cellulasi). L'attività della proteasi è stata confermata dall'incremento del contenuto di amino-acidi liberi nel campione di birra, mentre gli altri parametri analizzati sono rimasti costanti. Nel campione trattato con la cellulasi, l'azione enzimatica è stata evidenziata dalla riduzione del contenuto di β -glucani, maltosio e malto triosio e il contemporaneo incremento delle concentrazioni di glucosio e fruttosio.

Tabella 8: analisi sui campioni di birra utilizzati per le prove di laboratorio (i valori tra le parentesi rappresentano l'incertezza della misura).

Parametro	Birra non trattata	Birra trattata con Proteasi (0,1 ml/L)	Birra trattata con Cellulasi (0,1 ml/L)
FAN (mg/L)	32.10 (7.42)	34.10 (7.62)	32.10 (7.42)
β -glucan (mg/L)	46.90 (5.3)	46.90 (5.3)	< 20.00 (5.3)
Glucosio (g/L)	0.12 (0.01)	0.12 (0.01)	0.22 (0.02)
Fruttosio (g/L)	0.19 (0.02)	0.19 (0.02)	0.22 (0.02)
Saccarosio (g/L)	< 0.10 (0.01)	< 0.10 (0.01)	< 0.10 (0.01)
Maltosio (g/L)	0.31 (0.03)	0.31 (0.03)	0.18 (0.03)
Maltotriosio (g/L)	2.47 (0.25)	2.47 (0.25)	2.22 (0.20)

Nella Tabella 9 sono riportati i risultati delle prove di filtrazione con il monitoraggio in continuo della portata del permeato ($L/h/m^2$), del diametro effettivo delle particelle rilevato dal PCS (D_{ef}) e dell'assorbanza della luce a 430nm (O_{D430}) dei diversi campioni di birra. Per ogni campione sono stati condotti tre cicli di filtrazione ed i risultati corrispondono alla media delle portate rilevate. La tabella mostra come i campioni trattati con enzimi hanno fornito una portata di permeato

più elevata rispetto ai campioni non trattati. In particolare, la birra trattata con cellulasi ha mostrato il valore di portata più alto durante la filtrazione, con un valore di portata finale di $21,97 \text{ L/h/m}^2$. Il campione trattato con proteasi invece al termine del processo di filtrazione ha mostrato un valore di portata di permeato di $11,94 \text{ L/h/m}^2$. Il campione di birra non trattata si è attestato sul valore finale di $8,1 \text{ L/h/m}^2$.

Prendendo in considerazione la fase finale dei test di filtrazione (da 50 a 60 minuti), nella quale il flusso del permeato dalla membrana può considerarsi stazionario, si può evincere come il trattamento con proteasi ha determinato un incremento di portata pari al 59% rispetto al campione non trattato, mentre per il campione con cellulasi l'incremento durante la fase stazionaria è stato del 165%.

Questi risultati sono stati confermati dai risultati dell'analisi PCS sul permeato dei diversi campioni, dove viene riportato il valore del diametro effettivo (D_{ef}) delle particelle disperse nel permeato con il procedere della filtrazione.

Riguardo al campione trattato con cellulasi, il diametro effettivo delle particelle rilevate è significativamente minore rispetto agli altri campioni.

Tabella 9: risultati dei test di filtrazione in laboratorio con monitoraggio ogni 5 minuti sui diversi campioni di birra

Tempo (min)	Birra non trattata			Birra trattata con proteasi (0,1 ml/L) ^a			Birra trattata con cellulasi (0,1ml/L) ^a		
	D _{ef} ^b (nm)	O _{D430} ^c	Permeato (L/m ² /h)	D _{ef} (nm)	O _{D430}	Permeato (L/m ² /h)	D _{ef} (nm)	O _{D430}	Permeato (L/m ² /h)
0	311.0±27.7	0.429	-	388.4±10.7	0.405	-	324.4±25	0.400	-
5	68.5±2.2	0.408	102.71	129.5±7.5	0.405	104.38±26.6	22.5±3.0	0.404	117.99±7.43
10	60.1±2.0	0.406	64.49	119.8±1.7	0.407	58.52±17.23	20.8±3.5	0.404	76.91±1.35
15	59.6±2.3	0.397	39.65	116.1±19.4	0.401	47.53±9.80	19.1±1.3	0.404	50.40±13.17
20	52.2±2.9	0.392	25.32	115.3±5.7	0.399	37.02±8.44	16.3±1.7	0.399	56.85±0.68
25	52.2±1.9	0.392	24.84	106.1±4.1	0.391	30.81±5.07	13.8±3.0	0.401	40.37±5.07
30	39.4±1.8	0.391	14.81	100.6±2.8	0.390	26.04±3.72	11.7±2.6	0.399	37.98±0.34
35	39.6±1.3	0.391	10.03	91.8±4.7	0.388	26.04±0.34	11.8±3.9	0.401	34.63±2.36
40	35.6±1.9	0.391	10.99	89.7±4.3	0.389	18.63±3.38	11.0±2.5	0.400	31.05±0.68
45	29.0±1.3	0.392	10.51	85.9±4.5	0.389	15.29±4.05	8.9±1.9	0.401	26.51±1.69
50	30.2±2.8	0.391	10.03	35.4±3.4	0.379	15.05±3.72	6.8±5.5	0.399	24.36±1.35
55	24.7±2.4	0.392	8.60	14.7±2.7	0.379	13.61±0.34	8.3±5.3	0.401	23.65±1.69
60	15.4±2.8	0.387	8.12	11.0±2.5	0.376	11.94±1.35	7.3±3.0	0.396	21.97±2.03

^a n:3

^b Diametro effettivo

^c Assorbanza a 430 nm

Al termine dei test di filtrazione, è stato quindi prelevato il permeato totale per ogni tipologia di campione e sottoposto nuovamente all'analisi PCS per valutare la stabilità colloidale complessiva del filtrato. In questo caso però l'analisi PCS è stata condotta a due diverse temperature (6°C e 20°C) per verificare la presenza di fenomeni di aggregazione dei colloidi indotti dal cambiamento di temperatura e ricavare quindi una valutazione della stabilità della birra filtrata presa in esame.

Le curve in Figura 34 mostrano i risultati della PCS per i diversi campioni di permeato totale. Nel campione di birra non trattata (Fig. 35a). l'intensità del segnale della luce diffusa (Kcps) è molto simile per l'analisi a 6°C e per quella a 20°C, suggerendo che la birra filtrata possiede una buona stabilità colloidale. La Figura 34a mostra inoltre che la maggior parte delle particelle in sospensione si trova nel range compreso tra 500 e 5000 nm. Nonostante che quest'ultimo valore sia più elevato della porosità nominale della membrana, questo risultato dimostra unicamente la bassa quantità di particelle sospese nel campione.

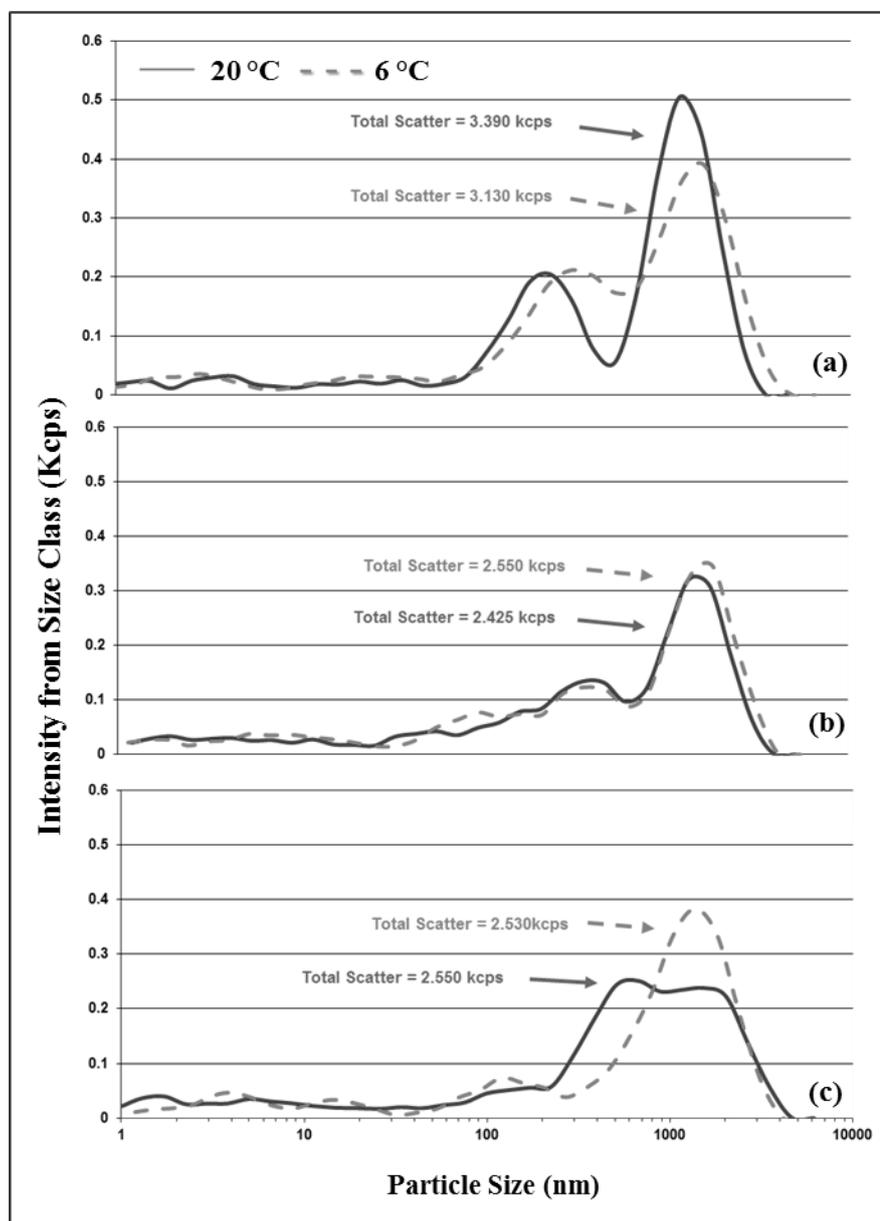


Figura 34: Risultati dell'analisi PCS sui campioni di permeato totale.

La Figura 34b mostra il risultato dell'analisi condotta sul filtrato ottenuto dal campione di birra trattato con proteasi. L'analisi PCS condotta a 20°C ha dimostrato come la dimensione delle classi di particelle non è cambiata significativamente, mostrando solamente un aumento di intensità del segnale in corrispondenza delle particelle di diametro compreso tra 100 e 1000 nm. Ciò suggerisce che l'enzima proteasi ha degradato il suo substrato in particelle di dimensione minore, che hanno quindi potuto attraversare la membrana (Higuchi, 2004).

Per questo campione l'analisi PCS condotta alle due diverse temperature ha dato risultati differenti, infatti l'intensità del segnale luminoso ottenuto dalle particelle con diametro intorno ai 1000 nm è più alto nell'analisi a 20°C che in quella a 6°C. Inoltre, il segnale ottenuto dalle particelle nel range 100 – 1000 nm a 6°C mostra uno spostamento verso classi di dimensione più elevata rispetto ai risultati ottenuti a 20°C, ed è quindi possibile assumere che la bassa temperatura abbia favorito una dissoluzione delle particelle proteiche con diametro intorno ai 500 nm.

Per quanto riguarda il campione trattato con cellulasi, la Figura 34c mostra le notevoli differenze tra le distribuzioni delle classi di particelle ottenute a 6°C e a 20°C. Alla temperatura più bassa infatti, l'intensità del segnale luminoso rilevato è maggiore rispetto a quella a 20°C per le particelle comprese tra i 1000 ed i 5000 nm. Inoltre, la differenza tra le due curve è probabilmente da attribuirsi a fenomeni di ri-solubilizzazione degli aggregati tra proteine e polifenoli, dimostrando che la stabilità colloidale del campione è stata ridotta dal trattamento enzimatico. La distribuzione delle classi di particelle a 6°C è molto simile a quella del campione di birra non trattata. L'analisi PCS condotta a 20°C mostra invece che la distribuzione delle particelle è cambiata a seguito del trattamento. Se comparato al filtrato della birra non trattata, questo campione mostra una maggiore quantità di particelle nell'intervallo 500 – 1000 nm. Inoltre, il picco di intensità del segnale luminoso ottenuto dalle particelle comprese tra 1000 e 5000 nm risulta inferiore. Ciò spiega la migliore filtrabilità del campione trattato con cellulasi e fornisce anche l'evidenza che come il trattamento enzimatico della birra influenzi la sua stabilità colloidale, aumentando le caratteristiche di filtrabilità, ma riducendo anche la shelf-life del prodotto, a causa del rischio di formazione di torbidità successiva, durante la distribuzione e conservazione (pseudo-haze).

La Tabella 9 mostra i risultati della analisi del diametro effettivo delle particelle (Def) condotta sui campioni del filtrato ogni 5 minuti durante il processo di filtrazione dei diversi campioni. Si può notare come il diametro effettivo delle particelle che permeano attraverso la membrana si vada riducendo nel tempo, per ogni tipologia di campione preso in esame, a causa dei fenomeni di intasamento e occlusione dei pori del mezzo filtrante. Ciò suggerisce che la porosità nominale iniziale della membrana (in questo caso 0,45 µm) si riduca allo stesso modo durante

il processo di filtrazione, abbassando quindi il valore del cut-off del mezzo filtrante e premettendo il passaggio di particelle di dimensioni decrescenti nel corso della filtrazione. Per interpretare il valore del diametro effettivo fornito dall'analisi PCS delle particelle durante la filtrazione, è stato ipotizzato che questo valore corrisponda al valore di cut-off reale della membrana nel momento preso in considerazione. Questo effetto viene naturalmente riscontrato anche nella riduzione progressiva della portata del permeato e questi dati confermano i risultati precedentemente ottenuti con lo strumento PCS (Fig. 35).

Il valore del diametro effettivo riportato in Tabella 9 corrisponde al valore medio delle dimensioni delle particelle, anche detto “diametro idrodinamico”, che viene calcolato dallo strumento PCS utilizzando la relazione di Stokes-Einstein tra il coefficiente di diffusione ed il diametro di una particella (Barth, 1995). Il diametro effettivo delle particelle rilevato dalla PCS mostra una costante diminuzione, dimostrando che la dimensione delle particelle che sono passate attraverso la membrana è andata diminuendo insieme al valore della portata del permeato e del cut-off reale della membrana. Questo parametro è stato scelto poiché si è dimostrato il più adatto alla correlazione con la portata del permeato. Dopo l'attività di caratterizzazione delle classi di dimensione di ogni tipologia di campione filtrato, i dati ottenuti sono stati correlati con i corrispettivi valori dell'assorbanza della luce a 430 nm e della portata di permeato per ogni punto di prelievo dei campioni durante il processo di filtrazione. Questi parametri sono stati presi in considerazione per la loro facilità di monitoraggio durante il processo e per il fatto che siano già normalmente controllati durante il processo di filtrazione della birra, anche a livello industriale.

Il diagramma di correlazione tra il diametro effettivo delle particelle ($\text{Log } D_4 \text{ (nm}^4\text{)}$) ed il rapporto tra i valori del flusso di permeato nel tempo ($\text{Log}(\text{Flux}_2/\text{Flux}_1)$) ha mostrato un buon valore di correlazione per ogni campione preso in esame (Fig 35). In particolare la birra trattata con cellulasi ha mostrato il miglior coefficiente di correlazione con un valore di R^2 pari a 0,950, mentre la birra trattata con proteasi e il campione di birra non trattata hanno mostrato rispettivamente valori di R^2 pari a 0,842 e 0,934. Questi risultati suggeriscono che sia possibile monitorare il processo di filtrazione attraverso questi due parametri. In particolare, il monitoraggio del flusso del permeato può essere associato al livello di intasamento ed occlusione (fenomeni di “fouling”) della membrana e quindi alla dimensione delle particelle che permeano attraverso di essa.

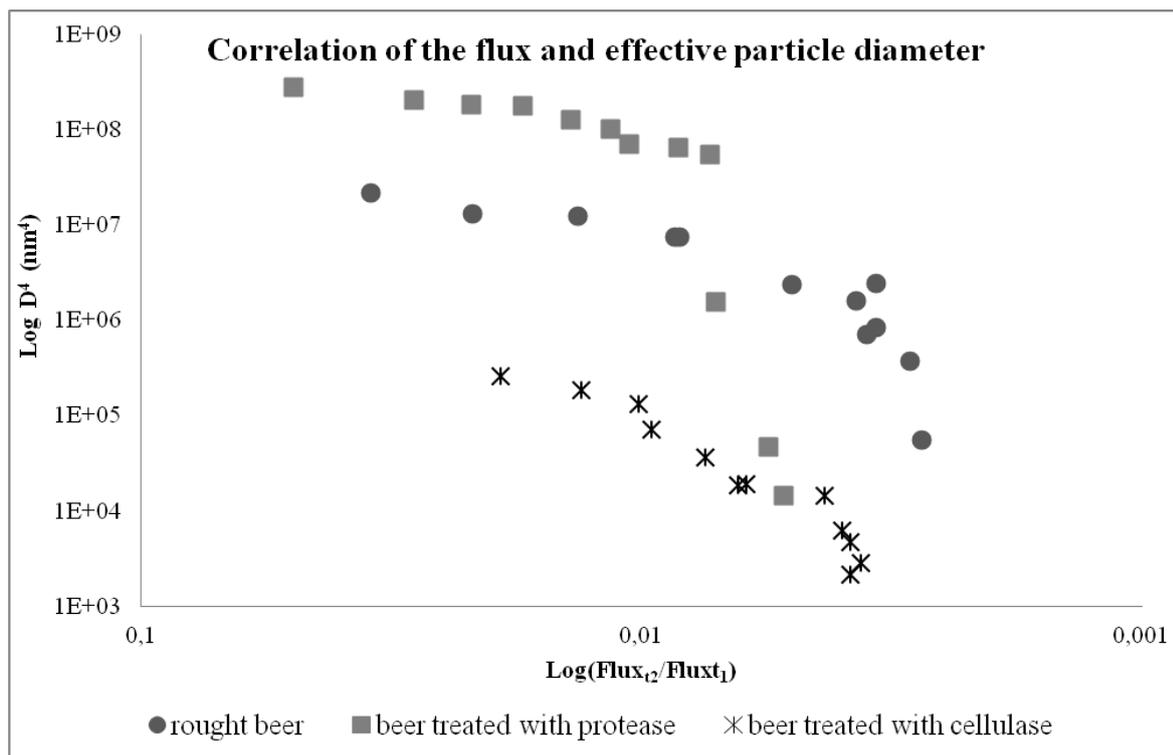


Figura 35: diagramma di correlazione tra il diametro effettivo delle particelle ($\text{Log } D^4 \text{ (nm}^4\text{)}$) ed il rapporto tra i valori del flusso di permeato nel tempo ($\text{Log}(\text{Flux}_{t2}/\text{Flux}_{t1})$)

Per quanto riguarda l'analisi della assorbanza alla luce a 430 nm (O_{D430}), la Tabella 9 mostra come tale valore sia diminuito per ogni campione verso la fine del test di filtrazione. I valori dell'assorbanza sono stati quindi correlati con la portata del permeato (Fig. 36), mostrando una progressiva diminuzione durante la filtrazione, in particolare durante le ultime fasi del processo (50 – 60 min). Il valore del rapporto del flusso del permeato ($\text{Flux}_{t2}/\text{Flux}_{t1}$) è decresciuto costantemente durante la filtrazione, poiché la portata del permeato attraverso la membrana è diminuita nel tempo. Il valore dell'assorbanza della birra trattata con cellulasi, invece, mostra delle variazioni non lineari tra i 20 ed i 55 minuti del periodo di filtrazione, ma comunque il valore dell'assorbanza diminuisce velocemente negli ultimi 5 minuti del processo.

Questo risultato può essere collegato alla riduzione nel tempo della dimensione delle particelle sospese nel permeato, che indica anche la riduzione del diametro dei pori della membrana dovuti ai fenomeni di “fouling”.

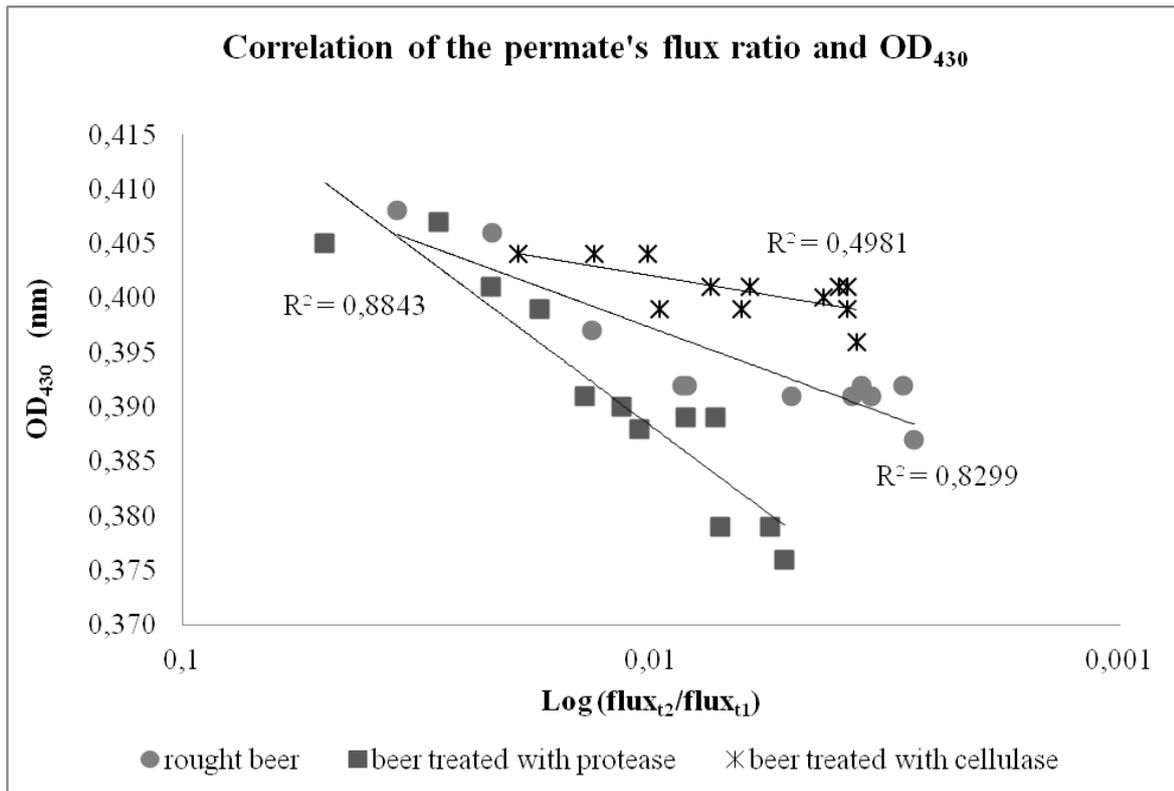


Figura 36: correlazione tra il valore dell'assorbanza della luce a 430 nm (OD₄₃₀) ed il rapporto tra i valori del flusso di permeato nel tempo Log(Flux_{t2}/Flux_{t1})

Per quanto riguarda gli aspetti pratici di questi risultati, il monitoraggio in tempo reale della assorbanza del permeato (OD₄₃₀) e della portata di permeato dalla membrana può rivelarsi un utile strumento per controllare l'andamento del processo di filtrazione e la performance del mezzo filtrante. E' poi anche possibile utilizzare i valori rilevati di flusso del permeato durante la filtrazione per delucidare i meccanismi di intasamento delle membrane utilizzate.

I calcoli che vengono di seguito riportati sono stati applicati ad un processo di filtrazione in scala di laboratorio di un campione di birra lager su una membrana con porosità nominale di 0,45 µm in polietere sulfone (PES). La diminuzione del flusso del permeato è teoricamente caratterizzata dalla seguente equazione (Equazione 2) (Hermia, 1982):

$$\log\left(\frac{d^2t}{dM^2}\right) = \log k + n \cdot \log\left(\frac{dt}{dM}\right) \quad (2)$$

Dove t è il tempo di filtrazione in secondi, M la corrispondente massa di birra filtrata (in Kg), mentre k e n sono costanti empiriche.

In particolare, la costante n permette di identificare la tipologia di intasamento predominante durante il processo di filtrazione:

- $n = 2$: occlusione completa della porosità, considerando una situazione in cui ogni particella è in grado di occludere totalmente un poro della membrana.
- $n = 1,5$: intasamento graduale della porosità in cui particelle di dimensioni inferiori ai poro della membrana vengono adsorbite o intrappolate nei pori riducendo gradualmente la porosità nominale della membrana.
- $n = 1$: intasamento intermedio della membrana, che permette alle particelle di sedimentare una sull'altra anziché di occludere i pori.
- $n = 0$: formazione di un deposito (layer) di particelle sulla superficie della membrana senza che queste vadano ad occludere i pori.

Per analizzare il meccanismo di intasamento, si rivela utile riportare su un grafico il valore reciproco della derivata seconda di M rispetto al tempo di filtrazione con il valore reciproco della derivata prima di M rispetto al tempo, utilizzando un diagramma logaritmico. Per ottenere ciò, è necessario costruire la curva $M - \text{su} - t$ utilizzando un polinomio quadratico e facendo un trattamento dei dati utilizzando l'algoritmo Robust Loess con uno span di 0.25 (MATLAB curve-fitting tools). I dati elaborati sono riportati in Figura 37 e dimostrano come per la membrana in PES utilizzata e per il campione di birra preso in considerazione, il modello iniziale di intasamento corrisponda con un buon margine di confidenza all'intasamento intermedio. Dopo 6 minuti di filtrazione, il meccanismo di intasamento diventa meno definibile ma non ci sono elementi che non possano far propendere per un modello di intasamento con deposito. E' dunque possibile assumere che il modello di intasamento iniziale corrisponda ad un intasamento intermedio, fino ad un punto in cui il flusso in direzione della membrana filtrante non è più in grado di prevenire l'accumulo delle particelle con la formazione di un sedimento superficiale sulla membrana.

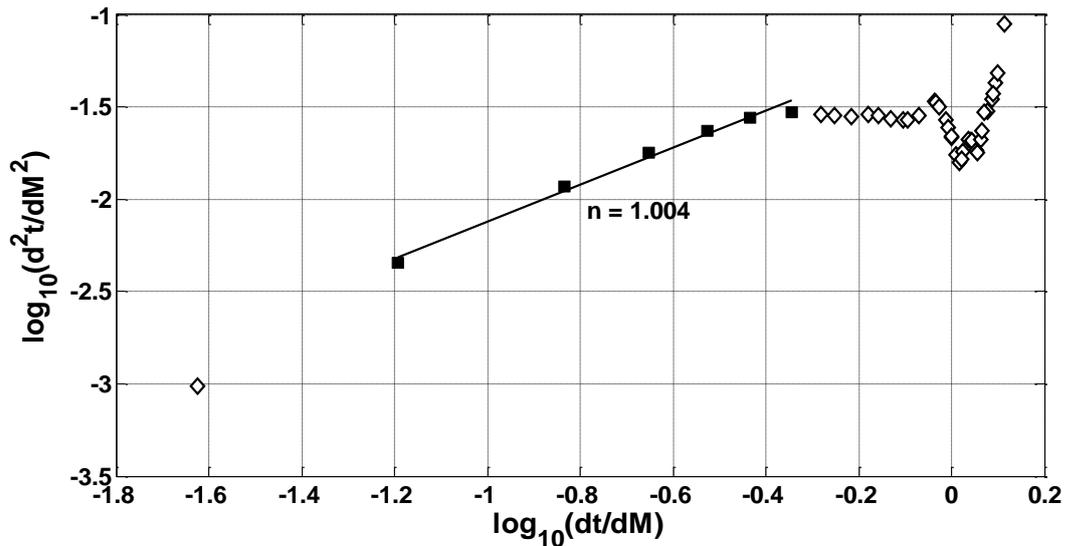


Figura 37: determinazione del modello di intasamento della membrana con il modello di Hermia

E' inoltre interessante considerare l'intasamento dei pori della membrana e la riduzione del loro diametro applicando l'Equazione 1. Immettendo nell'equazione i valori del flusso iniziale e del flusso dopo 6 minuti di filtrazione (alla fine del periodo di intasamento intermedio) e il valore di porosità nominale all'inizio della filtrazione (0,45 μm), il valore del diametro dei pori dopo 6 minuti di filtrazione risulta essere 0,22 μm . Concettualmente, esiste un valore del diametro dei pori raggiunto il quale il flusso del permeato inizia a decrescere a causa dell'accumulo di particelle sulla superficie della membrana filtrante. Questa caratteristica è quindi misurabile e potrebbe rappresentare uno strumento utile per gli operatori ed i progettisti di processo

4.2. Risultati delle prove tecnologiche di filtrazione tangenziale a ricircolo diretto

Questa fase del lavoro ha avuto come scopo la caratterizzazione del processo di filtrazione tangenziale della birra e la definizione dei range ottimali dei parametri di processo presi in considerazione. Inoltre, l'utilizzo di una singola tipologia di membrana ha permesso di accertare la ripetibilità del processo stesso.

Per caratterizzare la filtrazione tangenziale è stato dapprima utilizzata una macchina filtrante a ricircolo diretto con l'utilizzo di un'unica tipologia di materiale di membrana (ceramica). Durante queste prove tecnologiche sono stati monitorati diversi parametri di processo (pressioni transmembranica e velocità di ricircolo) per andare ad individuare le condizioni ottimali di filtrazione e valutare i principali aspetti qualitativi del prodotto filtrato in relazione a tali parametri. Di seguito vengono riportati i grafici che rappresentano l'andamento dei cicli di filtrazione effettuati.

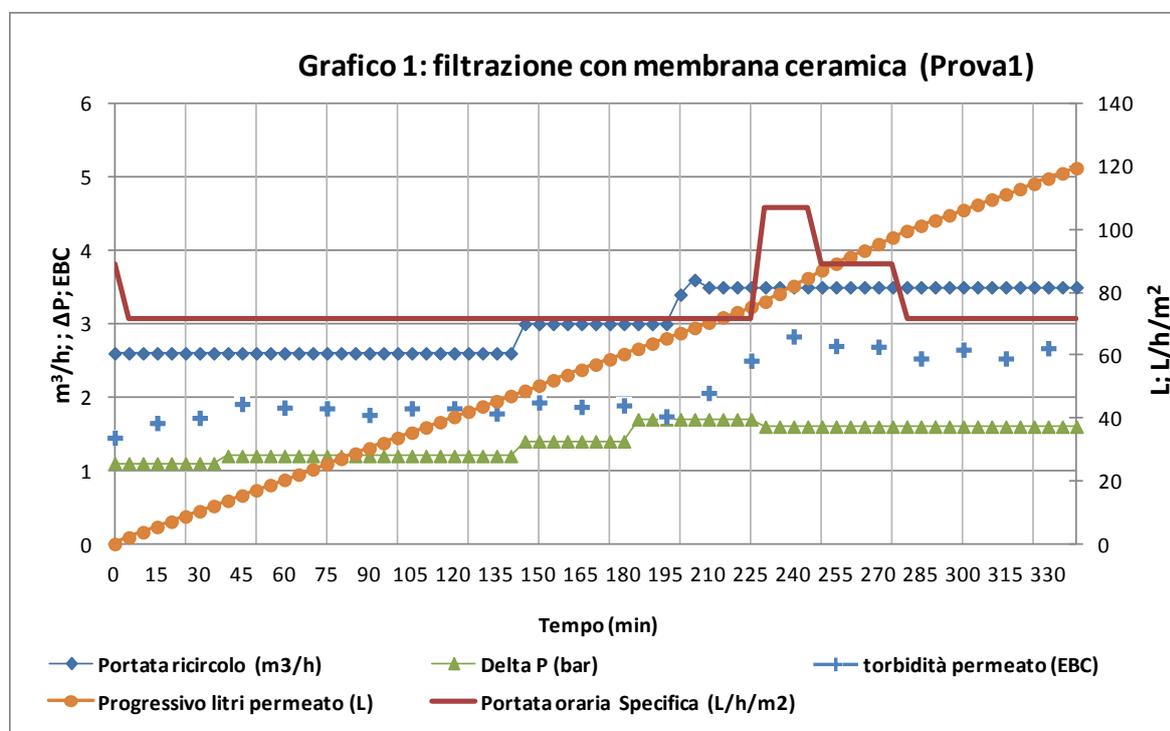


Grafico 1: filtrazione tangenziale con membrana ceramica (Prova 1)

Per lo svolgimento della prima prova (grafico 1) di filtrazione tangenziale, il parametro della portata del ricircolo del retentato sulla membrana è stato impostato su valori compresi fra 2,5 e 3,5 m³/h. Durante lo svolgimento della prova la portata del ricircolo è stata gradualmente aumentata da 2,5 a 3 m³/h e poi da 3 a 3,5 m³/h, con lo scopo di verificare eventuali variazioni della portata del filtrato attraverso la membrana. Dal grafico dell'andamento della filtrazione (grafico 1) risulta evidente che la quantità di permeato ottenuto nell'unità di tempo non è stata influenzata dalle variazioni della portata del ricircolo. Ciò suggerisce che le rese di filtrazione siano invece influenzate dalla differenza di pressione esistente tra le facce di entrata e di uscita della membrana (P) che è stata mantenuta tra valori da 1 a 1,8 bar.

È possibile notare invece come all'aumentare della velocità del ricircolo sia stato rilevato un incremento della torbidità (unità EBC) del filtrato. Ciò può essere spiegato con la teoria della formazione del "fouling layer" sulla membrana. Infatti, durante la filtrazione, una parte delle cellule di lievito e degli aggregati colloidali (tannini, proteine, polisaccaridi) tende a depositarsi sulla superficie della membrana. Questo strato di deposito superficiale diminuisce le rese in termini di portata oraria, ma non va a determinare fenomeni di colmataggio della membrana, formando invece un ulteriore "cake" filtrante, che coadiuva l'operazione di filtrazione riducendo ulteriormente il cut-off reale della membrana (vedi risultati paragrafo 4.1). Come si evidenzia dal grafico 1, la variazione del parametro portata del ricircolo ha probabilmente causato un disgregamento del "fouling layer" determinando il passaggio attraverso la membrana di particelle responsabili dell'aumento della torbidità del prodotto finito. Per quanto riguarda la portata del permeato, questa si è attestata su valori di 22 L/h, che considerando la superficie utile filtrante della membrana di 0,28 m², portano ad una capacità filtrante specifica di 78,5 L/h/m².

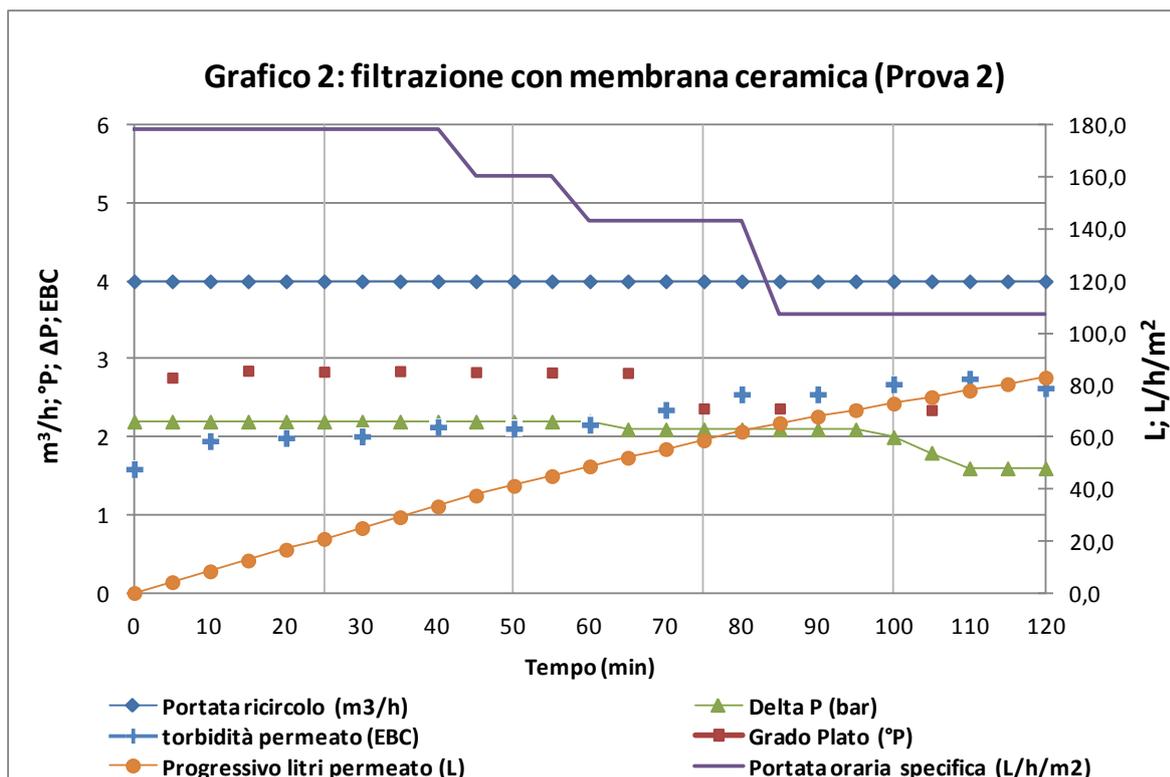


Grafico 2: filtrazione tangenziale con membrana ceramica (Prova 2)

Per lo svolgimento della seconda prova tecnologica (grafico 2), la portata del ricircolo è stata impostata a 4 m³/h ed è stata mantenuta costante per tutta la durata della prova. Dal grafico si può vedere come la torbidità del filtrato ha subito un lieve aumento compreso tra valori di 1,8 e 2,8 (U-EBC) mostrando un incremento costante nel tempo, tale evento è attribuibile a fenomeni di lisi delle cellule di lievito e di disgregazione degli agglomerati tanno-proteici dovuti agli sforzi di taglio e ai fenomeni di attrito generati nei condotti del ricircolo del retentato.

Il calo della portata oraria del permeato (grafico 2) è da attribuire a fenomeni di occlusione della porosità della membrana ceramica. Inoltre per questa prova di filtrazione è stato preso in considerazione anche il grado Plato (°P) del filtrato, che dipende dalla densità specifica del prodotto. È possibile vedere come durante la filtrazione tale parametro subisca una riduzione riconducibile alla variazione della porosità nominale della membrana.

In altre parole, la progressiva occlusione dei pori della membrana da parte delle particelle responsabili della torbidità, porta ad una riduzione del valore del cut-off del mezzo filtrante e quindi ad una diminuzione della densità specifica del prodotto.

Questo fenomeno, associato ad una riduzione della portata oraria del filtrato e ad un aumento dei valori di torbidità ha determinato l'interruzione del ciclo di filtrazione. Infatti il rapporto fra i parametri della portata oraria, pressione transmembranica, torbidità del filtrato, va attentamente valutato per poter definire il limite oltre il quale non risulta più conveniente proseguire con la filtrazione tangenziale della birra. Dal grafico si evidenzia anche come le rese di filtrazione si sono attestate in questo caso su valori di portata oraria di 45 L/h e di portata specifica di 160,7 L/h/m².

Tenuto conto delle precedenti prove, per lo svolgimento della terza prova di filtrazione tangenziale (grafico 3), sono stati adottati i seguenti parametri:

- Portata del ricircolo: 4 m³/h
- Pressione di transmembrana: 2 bar

Durante lo svolgimento della prova la pressione di transmembrana è stata mantenuta costante attraverso la regolazione delle valvole presenti all'ingresso e all'uscita del case della membrana.

Queste condizioni operative hanno portato sia ad un aumento della portata oraria del permeato, sia ad una maggiore stabilità del parametro della torbidità del filtrato. Infatti per quanto riguarda le rese di filtrazione la portata oraria è risultata di 30 L/h, mentre la portata specifica è risultata di 107 L/h/m². I valori della torbidità hanno evidenziato un andamento aleatorio tra i valori di 1,0 e 1,9 EBC. Nel complesso i parametri di processo adottati hanno portato ad un ciclo di filtrazione più omogeneo e costante nel tempo.

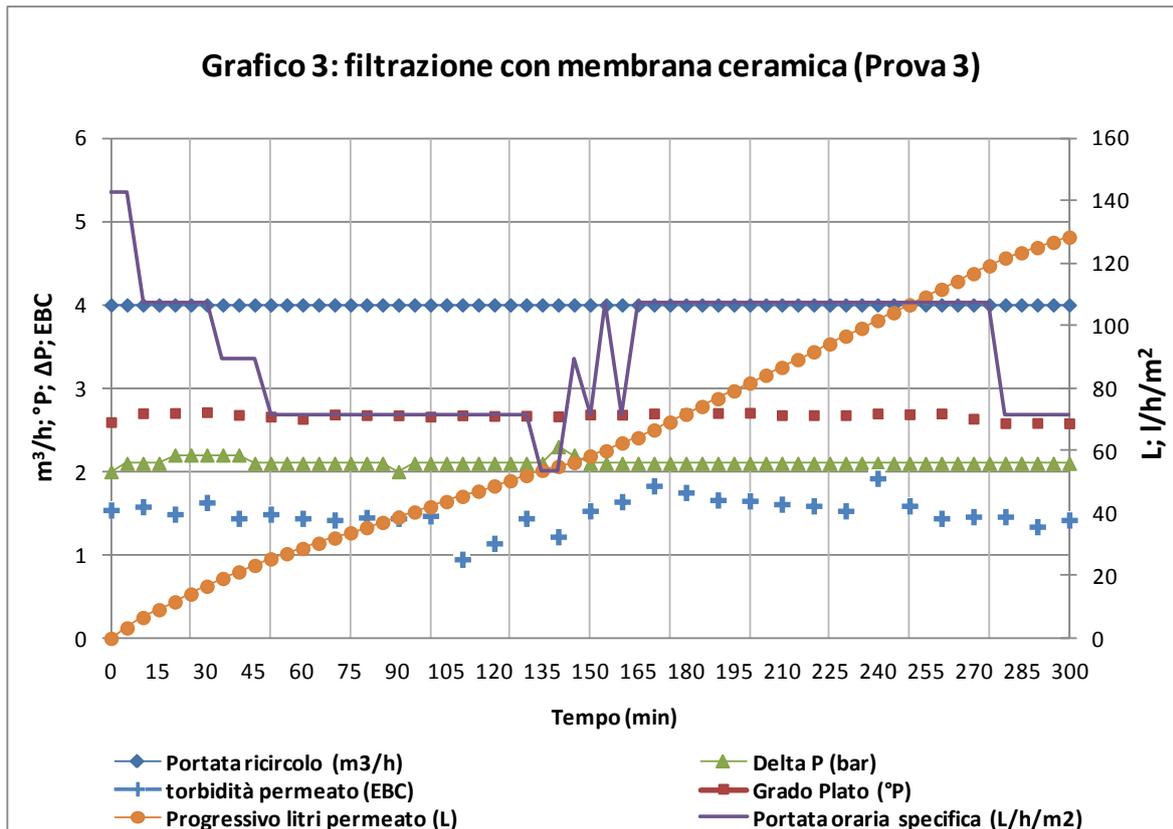


Grafico 3: filtrazione tangenziale con membrana ceramica (Prova 3)

4.3. Prove tecnologiche di filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto

La seconda parte del lavoro di tesi ha riguardato lo svolgimento di prove di filtrazione tangenziale con una macchina filtrante a ricircolo indiretto. La principale differenza di questa macchina rispetto a quella utilizzata precedentemente è la presenza di due pompe centrifughe: una pompa di immissione del torbido nel circuito di ricircolo dotata di inverter e un'altra dedicata al ricircolo del torbido sulla membrana (figura 30). Il principale vantaggio dovuto all'utilizzo di due differenti pompe consiste nella riduzione delle forze di attrito applicate al prodotto da filtrare, poiché soltanto una aliquota di questo viene fatta ricircolare sulla membrana. Infatti le forze di attrito che si generano tra il fluido in moto all'interno della macchina e le superfici sulle quali esso scorre causano un surriscaldamento del prodotto e generano fenomeni di disgregazione cellulare che comportano uno scadimento delle qualità del permeato. A tale proposito risulta particolarmente importante tenere sotto controllo la velocità (m/s) del retentato all'interno del condotto di ricircolo. Per le prove di filtrazione effettuate tale parametro è stato mantenuto tra i valori di 0,20 e i 0,95 m/s, infatti è stato verificato che utilizzando valori superiori il prodotto è andato incontro a fenomeni di deterioramento. Come suddetto, tra questi fenomeni di deterioramento assume particolare importanza la lisi delle cellule di lievito poiché queste durante il processo fermentativo assorbono dall'ambiente esterno o sintetizzano al loro interno composti in grado di causare off-flavours nel prodotto birra (diacetile, composti solforati). La rottura delle cellule dovuta ai fenomeni di attrito e agli sforzi di taglio determina quindi la fuoriuscita di tali composti nel permeato.

Per risolvere l'inconveniente del surriscaldamento del prodotto durante il ricircolo sulla membrana è stato adottato uno scambiatore di calore costituito da una serpentina percorsa da una soluzione di glicole propilenico in controcorrente rispetto alla direzione del ricircolo. Questa soluzione ha permesso di mantenere la temperatura durante il ciclo di filtrazione tra valori di 0 e 2 °C. Nonostante le caratteristiche di filtrabilità della birra aumentino all'aumentare della temperatura,

facilitando così il processo, questo aumento può generare fenomeni indesiderati come l'ossidazione dei composti polifenolici che causa cambiamenti dell'aspetto e del gusto del prodotto finito.

Per le prove di filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto sono stati sperimentati diversi materiali di membrana. I materiali utilizzati sono stati: polipropilene (PP), ceramica di ossido di alluminio e polivinilidene fluoruro (PVDF). Per ogni tipologia di membrana sono state effettuate due prove tecnologiche volte alla caratterizzazione delle performance di questi materiali e alla verifica della loro influenza sui parametri qualitativi del prodotto finito in relazione alle variazioni dei parametri tecnologici.

4.3.1. Risultati delle prove di filtrazione tangenziale con membrana polipropilenica

Per le prime due prove (grafico 4 e 5) è stata utilizzata una membrana in polipropilene con porosità nominale di $0,25 \mu\text{m}$ e superficie utile di filtrazione pari a $0,9 \text{ m}^2$, formata da 350 capillari con un diametro interno di $1,8 \text{ mm}$. Per quanto riguarda l'utilizzo di questo materiale di membrana risulta essere particolarmente importante il controllo della pressione transmembranica poiché il polipropilene pur essendo caratterizzato da un elevato carico di rottura è suscettibile a deformazioni dovute all'applicazione di differenziali di pressione. Tali deformazioni vanno a modificare la dimensione media dei pori della membrana riducendo così le rese di filtrazione.

Durante le prove tecnologiche è stata quindi mantenuta una pressione di transmembrana inferiore a 2 bar. La prima prova è stata effettuata mantenendo la portata del ricircolo del torbido intorno a valori di $5 \text{ m}^3/\text{h}$, corrispondenti ad una velocità di scorrimento sulla membrana di $1,55 \text{ m/s}$. Come è possibile vedere dal grafico 4 che rappresenta l'andamento della prima prova di filtrazione, in corrispondenza delle variazioni della portata del ricircolo si sono verificati degli sbalzi di pressione tra le due facce della membrana che hanno determinato una progressiva diminuzione della portata oraria del permeato. In particolare nel grafico

4 è possibile vedere come aumentando la portata del ricircolo da valori di 4,6 a 5,2 m³/h si sia generato uno sbalzo di pressione di transmembrana di circa 0,8 bar. Tale sbalzo presumibilmente ha causato la rottura del layer depositatosi sulla superficie di membrana permettendo così il passaggio di particelle in grado di occludere la porosità della membrana. Si nota infatti come nello stesso intervallo di tempo la portata oraria del permeato diminuisca sensibilmente da 30 L/h a 22 L/h.

In seguito al verificarsi di questo problema, la portata del ricircolo è stata nuovamente diminuita e riportata a valori di 5 m³/h. Dalla figura si evince come questa operazione abbia ristabilito la pressione transmembrana stazionaria e un corrispondente incremento delle rese di filtrazione. Per quel che riguarda il monitoraggio del grado Plato del permeato durante la filtrazione, questo si è mantenuto costante durante tutto lo svolgimento della prova. La torbidità finale del filtrato è risultata essere di 0,4 EBC, un valore che può essere giudicato accettabile poiché rientra negli standard previsti dalle moderne specifiche delle membrane filtranti (Briggs, 2004).

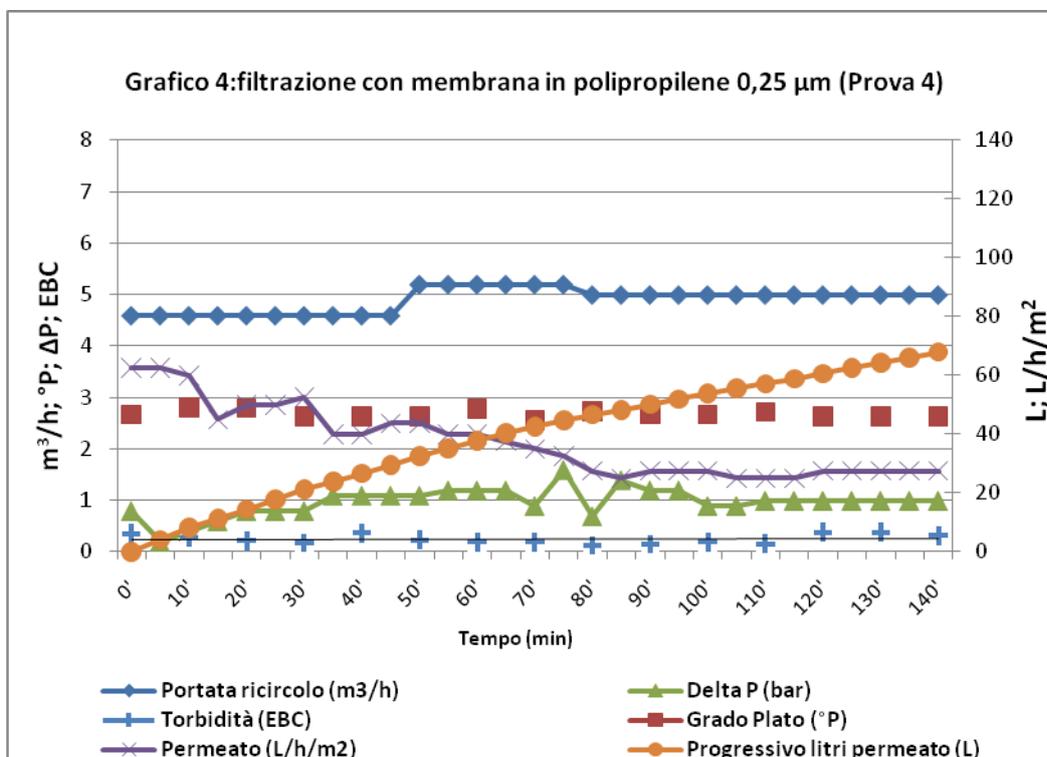


Grafico 4: filtrazione con membrana in polipropilene

Per lo svolgimento della seconda prova (grafico 5) con la membrana in polipropilene, il parametro della portata del ricircolo è stato mantenuto a $4 \text{ m}^3/\text{h}$. Come si può vedere dal grafico sotto, la riduzione della velocità del flusso di torbido sulla membrana ha determinato un andamento della filtrazione più regolare. L'aspetto più evidente di questa uniformità è rappresentato dalla portata specifica del permeato ($\text{L}/\text{h}/\text{m}^2$) che risulta essere costante per oltre la metà dell'intero ciclo di filtrazione. Anche il parametro della pressione transmembranica si è attestato su valori di $0,8 \div 1,0 \text{ bar}$, mantenendosi stazionario durante il ciclo di lavorazione. Tutti questi fattori hanno concorso a prolungare l'efficienza di filtrazione della membrana evitando una prematura occlusione della sua porosità.

Questo fatto rappresenta una ottimizzazione del processo di filtrazione, poiché permette di diminuire il numero dei cicli di sanificazione della macchina filtrante aumentando così la sua produttività. Infatti la fase di lavaggio e sanificazione della membrana rappresenta un costo rilevante sull'intero processo e inoltre va a diminuire sensibilmente la durata della membrana stessa poiché questa sanificazione avviene in presenza di soluzioni di acidi (acido fosforico, solforico, nitrico) e basi forti (idrossido di sodio) ad alta temperatura (fino a 85°C). Per i motivi sovraesposti i parametri utilizzati per la seconda prova su membrana polipropilenica hanno rappresentato un miglioramento rispetto alla prova precedente. Anche per la seconda prova i valori della torbidità e del grado Plato si sono dimostrati costanti e su valori accettabili secondo i moderni standard dell'industria birraria.

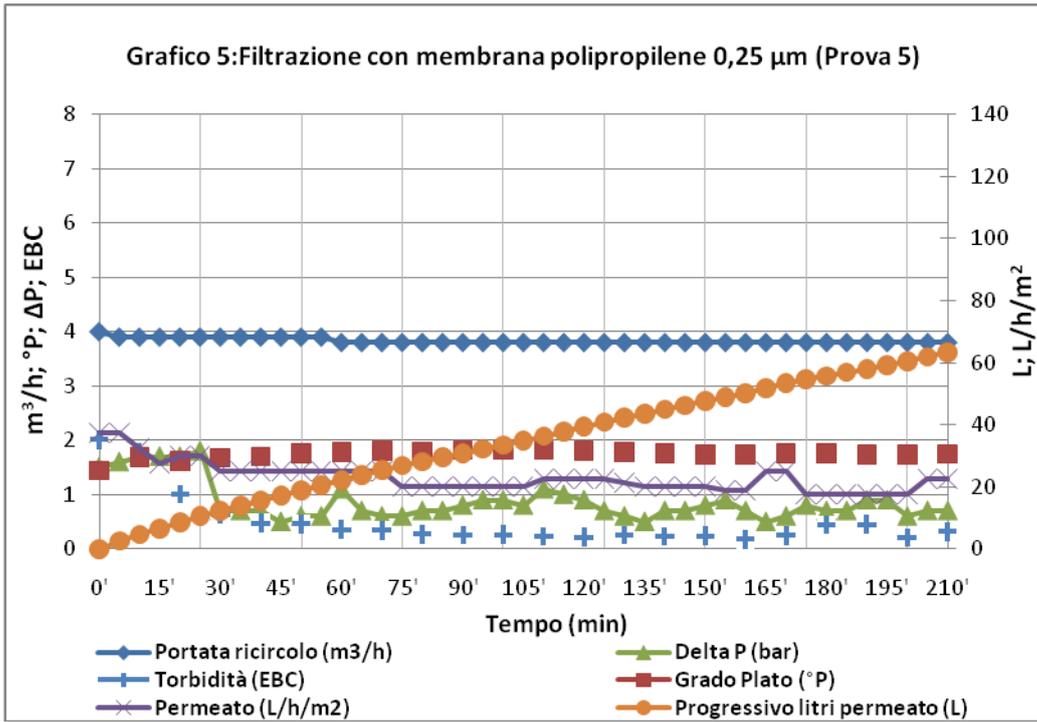


Grafico 5: filtrazione con membrana in polipropilene

4.3.2. Risultati delle prove di filtrazione tangenziale con membrana ceramica

La seconda membrana sperimentata (grafico 6 e 7) è stata quella di materiale ceramico di ossido di alluminio con una porosità nominale di $0,8 \mu\text{m}$, una superficie filtrante utile di $0,8 \text{ m}^2$, formata da 290 capillari con un diametro interno di 3 mm. Data la maggior dimensione dei pori della membrana, si può notare come inizialmente la portata specifica del permeato sia elevata (125 L/h/m^2). Questo valore però decresce rapidamente a causa di fenomeni di colmataggio e di occlusione dei pori che sono favoriti proprio da valori di porosità nominale maggiore. Ciò che avviene quindi durante la filtrazione è la diminuzione della porosità assoluta della membrana filtrante e del suo valore di cut-off. Questo fenomeno trova riscontro nei valori di torbidità del prodotto filtrato che come è possibile vedere dal grafico sotto si sono attestati intorno ai 2 gradi EBC, ma soprattutto dalla resa media oraria di litri di permeato attestatasi intorno a valori di 15 L/h . Dal grafico si evince come l'occlusione dei pori abbia determinato un aumento della pressione di transmembrana la quale ha raggiunto un picco di $5,2 \text{ bar}$ per poi stabilizzarsi fino alla fine del ciclo di filtrazione intorno a valori di 4 bar .

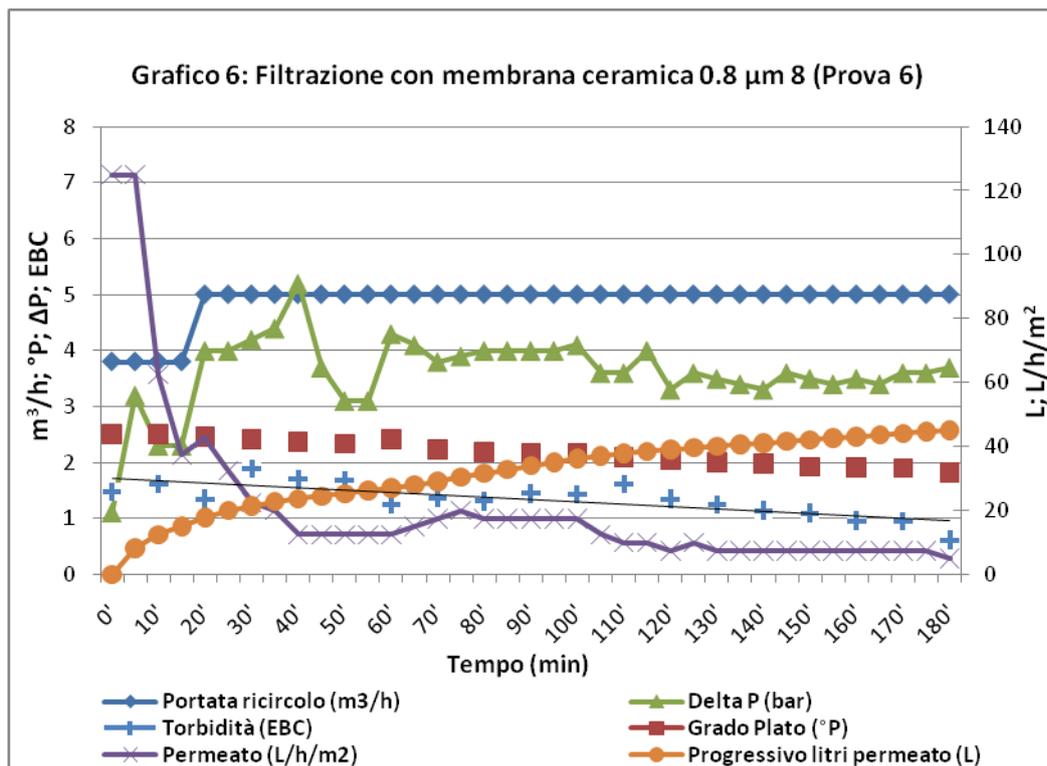


Grafico 6: filtrazione con membrana in ceramica

Nella seconda prova di filtrazione tangenziale (grafico 7) con membrana ceramica sono stati apportati degli accorgimenti su alcuni parametri di processo volti a migliorare la portata specifica della membrana e le rese orarie di filtrazione. Come si evince dal grafico la portata del ricircolo è stata mantenuta costante a valori di 7 m³/h. Ciò ha determinato l'aumento del valore della pressione di transmembrana che come detto regola l'efficienza di filtrazione. Nonostante l'applicazione di questi diversi parametri di processo la portata specifica del permeato ha mostrato lo stesso andamento, partendo da valori di 125 L/h/m² per poi decrescere rapidamente ed attestarsi intorno a valori di 12÷15 L/h/m². Anche per quanto riguarda il valore della torbidità questo si è mantenuto su valori superiori ad 1 EBC, confermando che questo parametro qualitativo del permeato dipende dalla porosità nominale della membrana stessa. Nel complesso questa seconda prova di filtrazione ha dimostrato un andamento più stabile che come nel caso precedente ha permesso di prolungare l'intervallo tra i cicli di lavaggio e di rigenerazione della membrana. A tal proposito va ricordato che per le membrane di materiale ceramico le operazioni di

sanificazione e rigenerazione risultano particolarmente laboriose poiché questi materiali sono particolarmente sensibili alle variazioni di temperatura: per quanto riguarda l'ossido di allumina queste variazioni non devono superare i 4 °C/min. Ciò comporta la necessità di una fase di preriscaldamento delle superfici della macchina prima del suo allagamento con le soluzioni sanizzanti ad alta temperatura e rappresenta perciò un costo elevato in ordine di tempo e impiantistica.

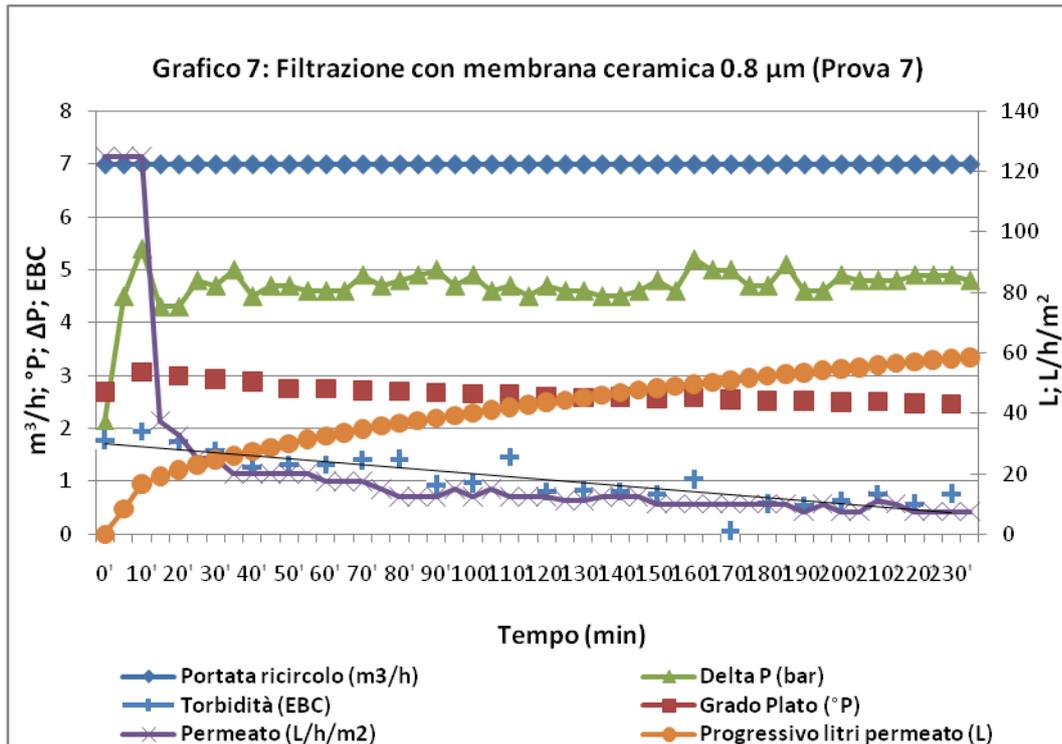


Grafico 7: filtrazione con membrana in ceramica

4.3.3. Risultati delle prove di filtrazione tangenziale con membrana in polivinilidenefluoruro

La terza membrana sperimentata (grafico 8 e 9) è costituita di polivinilidenefluoruro a spirale avvolta. La porosità nominale della membrana è pari a $0,30\ \mu\text{m}$, con una superficie filtrante utile di $1,5\ \text{m}^2$.

La forma spiralata della membrana non permette l'applicazione del lavaggio in controcorrente (backflush) durante il ciclo di lavorazione poiché questo non risulta sufficiente alla rimozione delle particelle che vanno ad occludere i pori della membrana. Ad ogni modo questa caratteristica può rappresentare un vantaggio dal punto di vista dei costi produttivi, visto che le operazioni di backflush prevedono la temporanea interruzione del trasferimento del permeato al tank della birra filtrata, ed il suo utilizzo per il lavaggio in controcorrente.

Infatti durante il ciclo di filtrazione l'operazione di backflush si rende sempre più necessaria nel tempo fino a che non risulta più conveniente proseguire con la filtrazione. Nella prima prova con la membrana in PVDF sono stati impostati i seguenti parametri:

- portata del ricircolo a $2\ \text{m}^3/\text{h}$
- pressione di transmembrana di 1 bar

Come si osserva nel grafico 8, la portata specifica ($\text{L}/\text{h}/\text{m}^2$) della membrana è risultata essere inferiore rispetto a quelle sperimentate in precedenza. Nonostante ciò l'elevata costanza nel tempo di questo parametro ha permesso lo svolgimento di prove di filtrazione prolungate nel tempo e l'ottenimento di quantità di permeato totale confrontabili con le altre prove effettuate. Come già detto questo risultato è dovuto anche al non utilizzo del backflush, che ha permesso di eliminare i tempi morti di lavorazione. Inoltre, si nota come anche i valori della torbidità e del grado Plato si mantengono sostanzialmente costanti durante la filtrazione: ciò permette di ottenere un prodotto finale omogeneo e riproducibile, limitando anche la necessità di campionamenti frequenti del semilavorato. La porosità di $0,3\ \mu\text{m}$ associata ad

una pressione di transmembrana costante e ad una velocità di ricircolo costante non elevata ha determinato un andamento del valore della torbidità costante e al di sotto di 1,0 EBC.

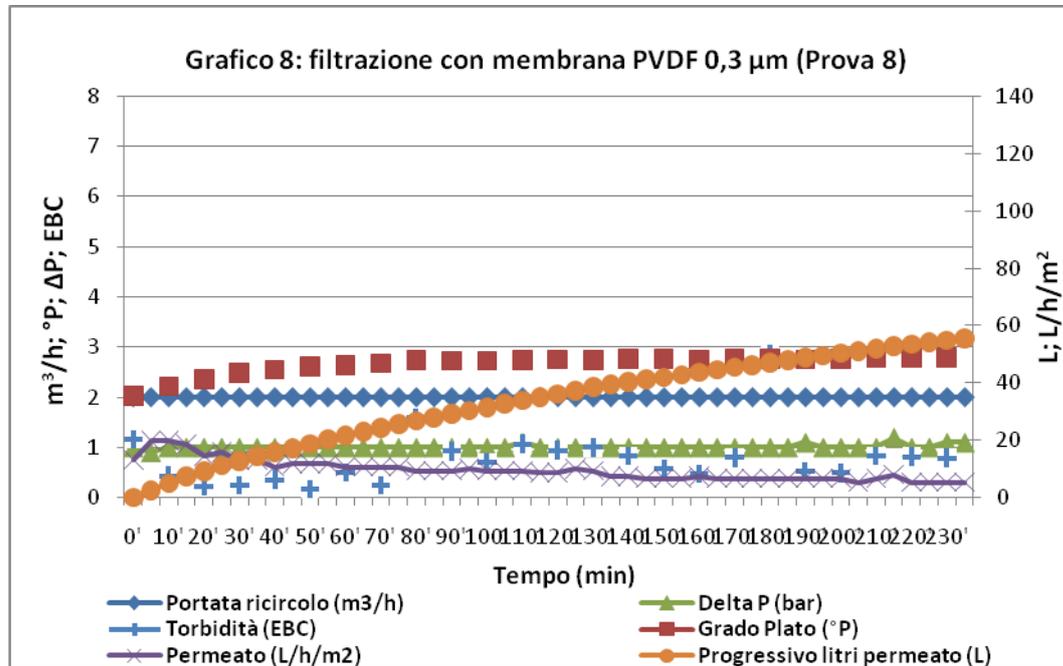


Grafico 8: filtrazione con membrana in PVDF

Visti i risultati soddisfacenti della prima filtrazione con la membrana in PVDF, nella seconda prova (grafico 9) di filtrazione sono stati adottati gli stessi parametri di processo, ma in questo caso la filtrazione è stata prolungata di ulteriori 70 minuti per andare a verificare le performances della membrana nel tempo. Dal grafico sotto si evidenzia come anche in questa prova i parametri della portata oraria specifica e della torbidità del permeato si siano mantenute costanti.

Anche dall'andamento del progressivo dei litri di permeato si può notare come le rese di filtrazione di questa membrana siano confrontabili con gli altri materiali. Nonostante la membrana in polivinilidenefluoruro abbia fornito risultati soddisfacenti per quel che riguarda la qualità del permeato e la riproducibilità del processo, bisogna notare come la più bassa portata oraria specifica dimostrata comporti degli accorgimenti a livello progettuali di una macchina filtrante; poiché si renderà necessaria una maggiore superficie filtrante utile e quindi un relativo

aumento dei costi di impianto e di esercizio (ingombri, manutenzione, volumi delle soluzioni di sanificazione, sostituzione dei moduli delle membrane).

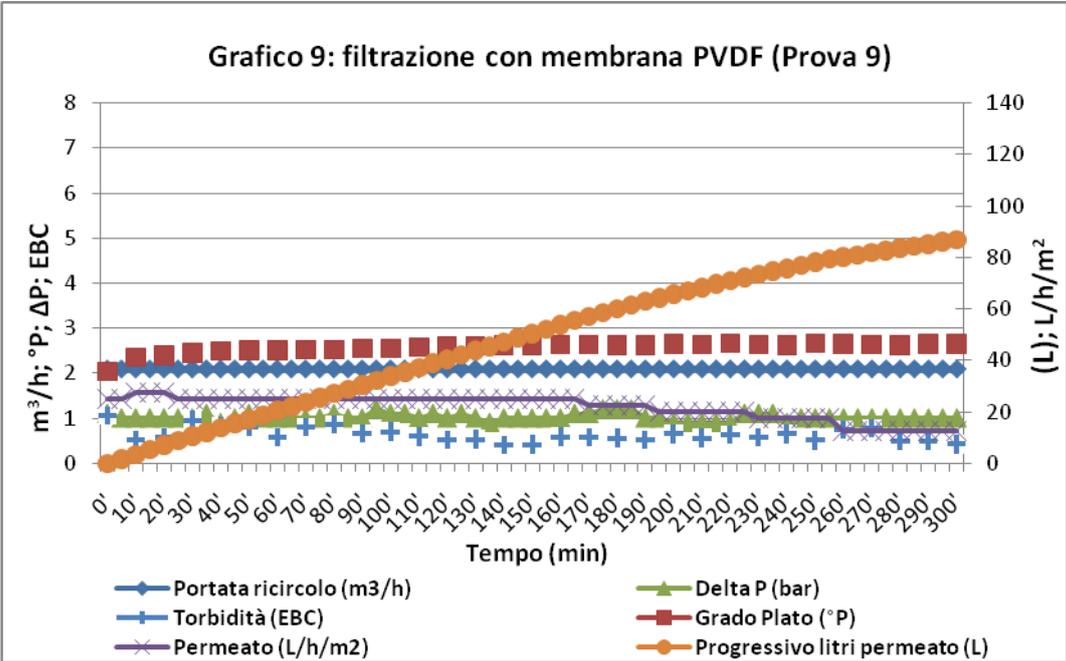


Grafico 9: filtrazione con membrana in PVDF

Durante lo svolgimento delle prove tecnologiche sono stati prelevati numerosi campioni di permeato e di retentato, i quali sono stati sottoposti a specifiche analisi chimiche e fisiche atte a valutare la qualità del prodotto ottenuto. Di seguito vengono riportate due tabelle con l'elenco dei risultati dei principali parametri analitici presi in considerazione (Tabelle 10 e 11). Per l'elenco completo dei risultati analitici si rimanda all'Appendice 1.

		Grado Plato	Alcool %vol.	Estratto Apparente	Estratto reale	Colore	pH	Viscosità	Torbidità	
Filtro ricircolo diretto	Prova 1	<i>Birra non filtrata</i>	11,9	4,9	2,8	4,5	8,3	4,45	1,62	80,3
		<i>Birra filtrata</i>	11,7	4,8	2,7	4,4	8,4	4,43	1,51	6,9
	Prova 2	<i>Birra non filtrata</i>	11,6	4,7	2,8	4,5	5,6	4,30	1,71	20,4
		<i>Birra filtrata</i>	11,5	4,6	2,3	4	5,5	4,31	1,62	6,6
	Prova 3	<i>Birra non filtrata</i>	12,2	5,5	2,1	4,1	7,9	4,39	1,75	40,8
		<i>Birra filtrata</i>	12,1	5,4	1,9	4	7,6	4,32	1,66	2,7

Tab.10: risultati analitici delle prove svolte con filtro a ricircolo diretto SIFA

		Grado Plato	Alcool %vol.	Estratto Apparente	Estratto reale	Colore	Azoto totale	Viscosità	Torbidità	β -glucani		
Filtro Ricircolo Indiretto	Polipropilene	Prova 4	<i>Birra non filtrata</i>	11,4	5,1	1,9	3,5	6,7	938,0	1,5	14,8	203,0
		<i>Birra filtrata</i>	11,1	4,5	1,7	3,3	5,7	855,0	1,4	0,4	175,0	
		Prova 5	<i>Birra non filtrata</i>	12,6	5,7	1,9	3,9	8,8	970,0	1,6	39,5	214,0
			<i>Birra filtrata</i>	12,2	5,6	1,7	3,7	7,7	910,0	1,4	0,3	88,0
	Ceramica	Prova 6	<i>Birra non filtrata</i>	11,6	5,1	2,0	3,8	6,2	947,0	1,5	15,6	206,0
			<i>Birra filtrata</i>	11,0	4,6	2,3	4,0	6,1	851,0	1,5	1,4	179,0
		Prova 7	<i>Birra non filtrata</i>	12,2	5,2	2,5	4,4	7,0	1045,0	1,6	19,0	212,0
			<i>Birra filtrata</i>	11,9	4,9	2,8	4,5	7,0	987,0	1,5	1,6	158,0
	PVDF	Prova 8	<i>Birra non filtrata</i>	11,8	4,7	3,0	4,7	6,2	887,0	1,5	26,4	222,0
			<i>Birra filtrata</i>	11,1	4,5	2,6	4,3	5,2	758,0	1,5	0,2	87,0
		Prova 9	<i>Birra non filtrata</i>	12,4	5,2	2,6	4,5	7,8	1047,0	1,5	31,9	301,0
			<i>Birra filtrata</i>	12,1	4,4	2,5	4,4	7,4	1043,0	1,4	0,6	96,0

Tab.11: risultati analitici delle prove svolte con filtro a ricircolo indiretto SPADONI

Dall'esame delle tabelle 10 e 11 si può notare che il tipo d'impianto filtrante e i diversi materiali di membrana non hanno influenzato i parametri principali del prodotto birra, infatti si evidenzia che in tutte le filtrazioni, il grado Plato, l'alcool %Vol., l'estratto apparente, l'estratto reale, il colore, la viscosità, sono rimasti essenzialmente invariati dopo la filtrazione. Al contrario tutte le filtrazioni hanno ridotto la torbidità del permeato e la concentrazione dei β -glucani.

Inoltre, si può notare come i β -glucani diminuiscano più marcatamente nelle membrane in polipropilene e PVDF, aspetto questo attribuibile alla minore porosità nominale (0,25 μm) rispetto alla membrana ceramica (0,8 μm). Inoltre il confronto tra i due impianti saggiati, quando vengono utilizzate membrane simili (ceramica), ha mostrato come il filtro a ricircolo diretto, avendo una membrana con elevata porosità nominale (anche se non espressamente indicato dalla ditta produttrice ma presumibilmente intorno a 1,5 μm), ha permesso una maggiore resa di lavorazione ma ottenendo un prodotto meno limpido. Al contrario il filtro a ricircolo indiretto, che utilizza come già detto una membrana a bassa porosità la quale ha permesso l'ottenimento di prodotto limpido anche se con rese inferiori.

5. Conclusioni

5.1 Conclusioni sulle prove di filtrazione in laboratorio

Per quanto riguarda le prove di laboratorio per la caratterizzazione della filtrabilità della birra, l'analisi con lo strumento PCS è stata utilizzata per verificare l'influenza dei trattamenti enzimatici sulla efficienza del processo di filtrazione e la loro influenza sulla stabilità colloidale della birra filtrata. Dai risultati ottenuti è emerso che il PCS è un valido strumento per determinare la distribuzione in classi di diametro e il diametro medio effettivo delle particelle solide in sospensione nella birra e può essere utilizzato sia per predire la stabilità della birra filtrata, sia per monitorare il processo di filtrazione in tempo reale, correlando il risultato dello strumento ai valori dei parametri di processo quali la portata del permeato dalla membrana e l'assorbanza alla luce a 430 nm del filtrato. Per quanto riguarda invece l'utilizzo degli enzimi nei test di filtrazione, i risultati hanno confermato come gli enzimi esogeni possano migliorare la filtrabilità del prodotto e limitare i fenomeni di occlusione ed intasamento delle membrane filtranti, ma è stato anche dimostrato come questi trattamenti enzimatici influiscano significativamente sulla stabilità colloidale della birra filtrata, modificando la distribuzione in classi di dimensioni dei solidi sospesi nel prodotto e aumentando così il rischio di formazione di precipitati o di torbidità successive alla filtrazione e al confezionamento. L'utilizzo dell'enzima cellulasi per la degradazione dei polisaccaridi ad alto peso molecolare e della proteasi per la riduzione delle dimensioni delle proteine, ha quindi comportato un notevole miglioramento delle rese di filtrazione, compromettendo però la stabilità colloidale del prodotto filtrato.

I risultati del PCS sul campione di birra non trattata ottenuti alle due diverse temperature di 6°C e 20°C, hanno mostrato una buona stabilità del sistema colloidale, anche contro la formazione di torbidità a freddo ("chill-haze"), dato che la maggior parte delle particelle sospese è risultata inclusa nel range 500 – 5000 nm. I campioni trattati con proteasi, comunque, hanno mostrato che la dimensione effettiva delle particelle non è variata significativamente nell'analisi a 20°C, mentre a 6°C l'intensità del segnale luminoso rilevato in uscita dal campione è variato per

le particelle con diametro intorno ai 1000 nm ed ha mostrato uno spostamento della curva di distribuzione nel range 100 – 1000 nm verso classi di dimensione maggiore. Ciò suggerisce che il raffreddamento del campione a 6°C abbia favorito una ri-solubilizzazione delle proteine con dimensioni intorno ai 500 nm.

Per i campioni trattati con cellulasi, i risultati del PCS hanno mostrato significative differenze nella distribuzione in classi di dimensioni tra il campione a 6°C e quello a 20°C. Queste differenze possono essere interpretate come l'effetto della dissoluzione degli aggregati di polifenoli e proteine, suggerendo che il trattamento enzimatico è andato a destabilizzare l'equilibrio colloidale del campione di birra. Confrontando i risultati di questo campione con quelli del campione non trattato, è evidente come l'utilizzo di cellulasi abbia incrementato la quantità di particelle distribuite nel range 500 – 1000 nm, spiegando così le migliori caratteristiche di filtrabilità del campione.

I test di filtrazione in laboratorio, hanno anche evidenziato come la variazione nel tempo della distribuzione in classi di dimensione delle particelle nel filtrato sia correlata con la diminuzione del valore di cut-off della membrana (assumendo che questo sia equivalente al valore del diametro effettivo delle particelle rilevato dal PCS nei diversi momenti del processo) e con la diminuzione del flusso di permeato dalla membrana.

Il diametro effettivo delle particelle che hanno attraversato la membrana è diminuito nel tempo in ogni tipologia di campione presa in considerazione, a causa dei fenomeni di intasamento della membrana (fouling). Questa osservazione implica quindi che il diametro iniziale dei pori della membrana (pari a 0,45 µm) sia diminuito nel tempo durante il processo, permettendo il passaggio di particelle sempre più piccole, e riducendo quindi di fatto il suo valore di cut-off.

L'applicazione delle equazione di Hermia ha poi dimostrato come nelle fasi iniziali dei test di filtrazione la causa principale dell'intasamento della membrana è stata la diminuzione delle dimensioni dei pori, piuttosto che la formazione di un deposito sulla superficie della membrana, mentre questo secondo effetto è stato prevalente nelle successive fasi del processo di filtrazione.

Perciò, dato un diametro iniziale della porosità nominale della membrana, è possibile prevedere la diminuzione del diametro dei pori nel periodo di filtrazione e prevedere allo stesso modo la variazione della distribuzione in classi di diametro delle particelle nel filtrato, che influenzano la qualità del prodotto. Questa variazione sembra correlata inoltre con il colore del prodotto filtrato (ricavato dal valore dell'assorbanza della luce a 430 nm), ed è quindi possibile assumere che il monitoraggio di questo parametro durante il ciclo di filtrazione possa permettere di determinare la riduzione della efficienza delle membrane durante le fasi di lavorazione. Sulla base di queste conclusioni, il semplice controllo della portata di permeato dalla membrana e il lavaggio di queste nei tempi appropriati, può permettere all'operatore del processo di filtrazione di evitare importanti perdite di colore nella birra filtrata, presumibilmente associate alla perdita di altre componenti importanti per la qualità del prodotto.

5.2 Conclusioni sulle prove di filtrazione tangenziale su impianti in scala pilota

Da diversi anni il mondo dell'industria birraria sta sperimentando soluzioni alternative ai sistemi di filtrazione tradizionale con farina fossile, quali lo sviluppo di coadiuvanti di filtrazione non tossici, facilmente rigenerabili (cellulose) e di sistemi di filtrazione senza l'utilizzo di kieselguhr (filtrazione su membrane, filtrazione tangenziale). La tecnica della filtrazione a ricircolo tangenziale si propone e si conferma quindi come una valida alternativa ai processi di filtrazione tradizionali. Oggi sono già disponibili sul mercato filtri tangenziali espressamente progettati per l'applicazione nell'industria birraria. Queste macchine utilizzano supporti filtranti di diversi materiali quali le membrane ceramiche di ossidi di alluminio, materiali polimerici espansi quali il polipropilene e più recentemente il polietere-sulfone e il polivinilidene-fluoruro. Fino ad oggi, però, questa tecnologia non è riuscita a rimpiazzare la filtrazione con farina fossile a causa di alcune problematiche che ancora caratterizzano questo tipo di processo, come le basse rese di filtrato per metro quadro di membrana (portata specifica), la frequente necessità di operare il lavaggio delle membrane, la durata media di queste e i costi associati alla loro sostituzione. Inoltre bisogna considerare che l'utilizzo di queste membrane che raggiungono porosità nominali anche molto basse (fino a $0,2 \mu\text{m}$) possono generare nel prodotto importanti modificazioni quali la perdita della stabilità colloidale ("chill-haze"), la lisi delle cellule di lievito a causa delle pressioni di esercizio e degli sforzi di taglio intrinseci del processo e il conseguente rilascio nel permeato di sostanze indesiderate.

Ciò dimostra come la ricerca applicata a queste membrane in termini di materiali di costruzione, dimensionamento e conformazione e scelta delle porosità nominali utilizzate sia a tutt'oggi un argomento in cui sono necessari ulteriori approfondimenti e sperimentazioni. In particolare i risultati dimostrano come le diverse porosità di membrana, seppur racchiuse in un breve intervallo ($0,2 \div 0,8 \mu\text{m}$) generano nel prodotto delle sostanziali differenze. Come si evince dai risultati delle prove tecnologiche di filtrazione tangenziale con membrana ceramica,

indipendentemente dalla ditta produttrice della macchina filtrante, questo materiale si è mostrato particolarmente efficiente per quanto riguarda le rese di filtrazione in ordine di portata oraria di permeato e per quanto riguarda la durata della membrana. Anche le proprietà di rigenerazione del mezzo filtrante si sono dimostrate soddisfacenti poiché grazie alla particolare resistenza di questo materiale agli agenti chimici, è possibile effettuare il lavaggio e la sanificazione con acidi e basi forti.

Considerando invece gli svantaggi connessi all'utilizzo delle membrane ceramiche è da tenere in considerazione la fragilità della membrana per tutte le operazioni di manutenzione e movimentazione. Inoltre come detto precedentemente nella discussione dei risultati, le membrane ceramiche sono particolarmente suscettibili agli sbalzi termici, fattore questo che influisce sulle tempistiche e sui costi di processo poiché necessita di specifiche soluzioni impiantistiche. Confrontando invece tra i diversi tipi di membrana, la membrana in polipropilene ha fornito risultati più soddisfacenti per quel che concerne la portata oraria specifica ($L/h/m^2$), poiché sebbene le quantità totali di permeato siano comparabili, la membrana ha mostrato un flusso di permeato più costante durante il ciclo di filtrazione e quindi una riduzione delle capacità filtranti dovuta al fouling più graduale. Questo è di particolare importanza considerando le proprietà di stabilità colloidale della birra filtrata. Infatti una distribuzione omogenea delle classi di dimensioni delle particelle colloidali nel prodotto è presupposto fondamentale alla sua stabilità poiché limita i fenomeni di aggregazione dei colloidali successiva all'imbottigliamento evitando così l'insorgenza di torbidità (chill-haze). La membrana polipropilenica ha fornito risultati interessanti per quanto riguarda la torbidità del permeato, che si è attestata su valori inferiori ad 1 EBC. Questa membrana si è rivelata sensibile agli sbalzi di pressione durante la lavorazione e la sua sanificazione richiede l'impiego di soluzioni acide e basiche poco concentrate (1÷1,5%) con particolare attenzione alle temperature che non dovrebbero superare gli 85°C. Nell'ultimo ciclo di filtrazione lo studio ha rivolto l'attenzione sul polivinilidenefluoruro (PVDF), un fluoropolimero che ha dimostrato un'ottima resistenza agli agenti chimici di sanificazione e alle variazioni di temperatura. Per quanto riguarda lo svolgimento della filtrazione, la portata oraria specifica del permeato ha mostrato un andamento

costante che si è attestato tra valori di 15 e 20 L/h/m². Questo valore risulta inferiore rispetto agli altri materiali sperimentati, a causa della bassa porosità nominale (0,25 µm) e della particolare forma spiralata della membrana. Bisogna però tenere in considerazione che tale tecnica di filtrazione non prevede il lavaggio in controcorrente della membrana, fattore che permette di eliminare i tempi morti connessi a questa operazione e di non interrompere il trasferimento del permeato. Infatti i risultati della quantità totale di permeato ottenuto in relazione al tempo sono confrontabili agli altri materiali sperimentati. Anche il livello di torbidità ottenuto è equivalente a quello conseguito con la membrana polipropilenica e infatti si attesta su valori soddisfacenti al di sotto dell'unità EBC, valori questi che rientrano nelle specifiche richieste sul mercato della birra industriale. In conclusione, la filtrazione tangenziale si propone e si conferma come una valida alternativa ai metodi di filtrazione attualmente più utilizzati, ma rimane comunque forte l'esigenza di proseguire l'attività di ricerca sui materiali impiegati per la costruzione delle membrane, sulla conformazione delle membrane e sull'utilizzo di più efficienti porosità da impiegare nel processo.

Appendice 1.

Denominazione	metodo di riferimento	unità	Valore rilevato
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	11,9 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	2,8 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	4,5 ± 0,1
Alcool per distillazione	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (m/m)	3,8 ± 0,4
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (V/V)	4,9 ± 0,1
Attenuazione vendita	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	%	76 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6 / 2000	U - EBC	8,3 ± 0,08
pH	ANALYTICA EBC 9.35 / 2004		4,45 ± 0,1
Amaro (IBU)	ANALYTICA EBC 9.8 / 2004	IBU	29 ± 0,8
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U - EBC	80,3 ± nd
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38 / 1997	mPa s	1,51 ± 0,04

Prova 1: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo diretto con membrana ceramica (birra non filtrata)

denominazione	metodo di riferimento	unità	Valore rilevato
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	11,7 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	2,7 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	4,4 ± 0,1
Alcool per distillazione	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (m/m)	3,7 ± 0,4
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (V/V)	4,8 ± 0,1
Attenuazione vendita	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	%	77 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6 / 2000	U - EBC	8,4 ± 0,08
pH	ANALYTICA EBC 9.35 / 2004		4,43 ± 0,1
Amaro (BU)	ANALYTICA EBC 9.8 / 2004	IBU	28 ± 0,4
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U - EBC	6,9 ± nd
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38 / 1997	mPa s	1,62 ± 0,04

Prova 1: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo diretto con membrana ceramica (birra filtrata)

denominazione	metodo di riferimento	unità	Valore rilevato
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	11,5 ±
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	2,3 ±
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	4,0 ±
Alcool per distillazione	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (m/m)	3,9 ±
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (V/V)	4,9 ±
pH	ANALYTICA EBC 9.35 / 2004	%	4,31 ±
Colore	ANALYTICA EBC 9.6 / 2000	U - EBC	5,5 ±
Torbidità	metodo interno IP/05/2007		6,6 ±
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1 / 2000	IBU	767 ±
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38 / 1997	U - EBC	1,62 ±
Amaro (IBU)	ANALYTICA EBC 9.8 / 2004	mPa s	19 ±
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3 / 2005		234 ±

Prova 2: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo diretto con membrana ceramica (birra non filtrata)

denominazione	metodo di riferimento	unità	Valore rilevato
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	11,6 ±
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	2,8 ±
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	4,5 ±
Alcool per distillazione	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (m/m)	3,6 ±
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (V/V)	4,7 ±
Colore	ANALYTICA EBC 9.6 / 2000	U - EBC	5,6 ±
pH	ANALYTICA EBC 9.35 / 2004		4,30 ±
Amaro (IBU)	ANALYTICA EBC 9.8 / 2004	IBU	19 ±
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U - EBC	20,4 ±

Prova 2: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo diretto con membrana ceramica (birra filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% Pp	12,5 ±
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	2,1 ±
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	4,1 ±
Alcool per distillazione	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (m/m)	4,3 ±
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (V/V)	5,5 ±
Colore	ANALYTICA EBC 9.6 / 2000	U - EBC	7,9 ±
pH	ANALYTICA EBC 9.35 / 2004		4,39 ±
Amaro (IBU)	ANALYTICA EBC 9.8 / 2004	IBU	24 ±
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U - EBC	2,7 ±

Prova 3: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo diretto con membrana ceramica (birra non filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% Pp	11,9 ±
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	2,6 ±
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4 / 2004	% P	4,3 ±
Alcool per distillazione	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (m/m)	4,1 ±
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1 / 2004	Alc % (V/V)	5,3 ±
Colore	ANALYTICA EBC 9.6 / 2000	U - EBC	5,6 ±
pH	ANALYTICA EBC 9.35 / 2004		4,38 ±
Amaro (IBU)	ANALYTICA EBC 9.8 / 2004	IBU	24 ±
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U - EBC	18,4 ±

Prova 3: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo diretto con membrana ceramica (birra filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± Ue
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% Pp	11,4 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	5,1 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	1,9 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	3,5 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	6,7 ± 0,4
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		4,46 ± 0,08
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	938 ± 40
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	1,38 ± 0,04
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	14,8 ± nd
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	203 ± 42

Prova 4: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana in polipropilene (birra non filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± Ue
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	11,1 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	4,5 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	2,1 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	3,8 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	5,7 ± 0,4
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		4,46 ± 0,08
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	855 ± 37
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	1,45 ± 0,04
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	1,2 ± nd
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	175 ± 42

Prova 4: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto in polipropilene (birra filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± Ue
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	12,6 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	3,9 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	1,9 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	5,7 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	4,35 ± 0,08
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		8,8 ± 0,5
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	1,55 ± 0,04
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	39,5 ± nd
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	970 ± 41
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	214 ± 42

Prova 5: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana in polipropilene (birra non filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± Ue
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	12,2 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	3,7 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	1,7 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	5,6 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	4,36 ± 0,08
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		7,7 ± 0,5
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	1,39 ± 0,04
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	0,3 ± nd
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	910 ± 39
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	88 ± 42

Prova 5: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana in polipropilene (birra filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± Ue
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	11,6 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	5,1 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	2,0 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	3,8 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	6,2 ± 0,4
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		4,48 ± 0,08
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	947 ± 40
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	1,51 ± 0,04
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	15,6 ± nd
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	206 ± 42

Prova 6: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana ceramica (birra non filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± Ue
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	11,0 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	4,6 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	2,3 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	4,0 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	6,1 ± 0,4
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		4,47 ± 0,08
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	851 ± 37
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	1,47 ± 0,04
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	1,4 ± nd
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	179 ± 42

Prova 6: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana ceramica (birra filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± Ue
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% Pp	12,2 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	5,2 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	2,5 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	4,4 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	7,0 ± 0,4
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		4,54 ± 0,08
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	1045 ± 44
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	1,55 ± 0,04
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	19,0 ± nd
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	212 ± 42

Prova 7: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana ceramica (birra non filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± Ue
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	11,9 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	4,9 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	2,8 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	4,5 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	7,0 ± 0,4
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		4,55 ± 0,08
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	987 ± 42
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	1,49 ± 0,04
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	1,6 ± nd
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	158 ± 42

Prova 7: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana ceramica (birra filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± Ue
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	11,8 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	4,7 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	3,0 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	4,7 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	4,35 ± 0,08
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		6,2 ± 0,4
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	26,4 ± nd
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	887 ± 38
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	22 ± 42
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	24 ± 2

Prova 8: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana PVDF (birra non filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± UE
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	11,1 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	4,3 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	2,6 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	4,5 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	4,36 ± 0,08
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		5,2 ± 0,3
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	0,2 ± nd
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	758 ± 34
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	4 ± 42
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	20 ± 2

Prova 8: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana PVDF (birra filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± UE
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	12,4 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	4,5 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	2,6 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	5,2 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	4,46 ± 0,08
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		7,8 ± 0,5
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	1,53 ± 0,04
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	31,9 ± nd
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	1047 ± 44
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	301 ± 42

Prova 9: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana PVDF (birra non filtrata)

Denominazione	Metodo Di Riferimento	Unità	Valore Rilevato ± UE
Grado Plato % peso	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% Pp	12,1 ± 0,1
Alcool % in vol	ANALYTICA EBC 9.2.1/2004	Alc % (V/V)	4,4 ± 0,1
Estratto Apparente	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	2,5 ± 0,1
Estratto Reale	ANALYTICA EBC 9.4/2004	% P	5,1 ± 0,1
Colore	ANALYTICA EBC 9.6/2000	U-EBC	4,43 ± 0,08
pH	ANALYTICA EBC 9.35/2004		7,4 ± 0,4
Azoto totale	ANALYTICA EBC 9.9.1/2000	mg/l	1,41 ± 0,04
Viscosità	ANALYTICA EBC 9.38/1997	mPa s	0,6 ± nd
Torbidità	metodo interno IP/05/2007	U-EBC	1043 ± 44
Beta-glucani	ANALYTICA EBC 4.16.3/2005	mg/l	96 ± 42

Prova 9: risultati analisi filtrazione tangenziale a ricircolo indiretto con membrana PVDF (birra filtrata)

Nota: Le incertezze di misura dichiarate in questo documento sono espresse come incertezza estesa (U_e) ottenuta moltiplicando l'incertezza composta per il fattore di copertura $k=2$, corrispondente al livello di fiducia di circa il 95%.

6. Bibliografia

Analytica – EBC European Brewery Convention, , Fachverlag Hans Carl, CL Druckzentrum GmbH, Nurnberg, 2008

Antoni, D., Russ, W., Meyer-Pitroff, R., Mortel, H.. Effects of the fluxing agents on the formation of cristalline silica phases during calcinations of kieselguhr. J. Tech. Q. Master Brew. Am. 42 (4), 290-296, 2005

Arora N., R.H. Davis, Yeast cake layers as secondary membranes in dead-end microfiltration of bovine serum albumin, J. Membr. Sci. 92 247–256, 1994

Baker R.W., E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley, H. Strathmann. *Membrane Separation Systems: Recent Developments And Future Direction*. NOYES DATA CORPORATION Park Ridge, New Jersey, U.S.A. pagg 127.135, 1991

Bamforth CW. Standards of brewing. A practical approach to consistence and excellence. Brewers publications, Buolder, 2002

Barth, H.O. and Flippen, R.B., *Particle Size Analysis. Anal. Chem.*, 1995, 67, 257-272.

Bellmer, H. G. *Beer filtration: quo vadis ?.. Proceeding on the 30th Congress of the beta-glucan assay*. J. Monatsschrift fuer Brauwissenschaft. 42, 430-437, 2005

Blanpain-Avet P., Fillaudeau L., Lalande M., *investigation of mechanisms governing membrane fouling and protein rejection in sterile microfiltration of beer with an organic membrane*, Trans. IChemE Food Bioprod. Process. © 77. 75-89, 1999

Brennan, J. G., Butters, J. R., Cowell, N. D. and Lilley, A. E. V. *Food Engineering Operations, 3rd edn. Elsevier Applied Science*, London and New York, 1990

Briggs Dennis E., Chris A. Boulton, Peter A. Brookes and Roger Stevens; *Brewing Science and practice*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington Cambridge CB1 6AH, England pagg 570-582, 2004

Buiatti S., *La Filtrazione della Birra*, Chimica degli Alimenti, Edizioni Piccin, pagg 590-595 2004

Checkovay, H., Heyer. J., N., SeLxas, S., N., Welp, E., A., E., Demers, P., A., Hunghes, J, Weill H.. *Dose-Response Associations of silica with no malignant respiratory disease and lung cancer Mortality in the Diatomaceous Earth Industry*. J. America of Epidemiology. 8, 145, 1997

Cheryan M.: "*Ultrafiltration Handbook*", Ultrafiltration Applications, Technomic Publishing Comp. Inc., 1986

Christoferson, G., *The impact of Diatomite filter aid on beer flavour*. J Tech. Q. Master. Brew. Am. 40.(4), 290-292, 2003

Coulson, J.M., Richardson, J.F., Backhurst, J.R. and Harker, J.H., In: *Coulson and Richardson's Chemical Engineering – Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer*, 6th Edition, Elsevier, UK, 1999, Vol. 1

Da Costa A.R., A.G. Fane, C.J.D. Fell, A.C.M. Franken, *Optimal channel spacer design for ultrafiltration*, J. Membr. Sei. 62(3) 275, 1991

De Vita G., De Vita P., MANUALE DI MECCANICA ENOLOGICA, Hoepli Milano, pp 150-160, 2008

EBC Technology & Engineering Forum. *Manual of good practice: beer pasteurization*. Getranke-Fachvert, Norimberga, 1995

European Brewery Convention, Praga.

Fellows P.J. *Food Processing Technology, Principles and Practice*. Woodhead Publishing Limited. Cambridge. Pagg 146-149, 2000

Fillaudeau L., Carrère H., *Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross-flow filtration of beer with ceramic membranes*. Journal of Membrane Science 196. Pagg. 39–57, 2001

Fillaudeau L., M. Lalande, *Cross-flow microfiltration of rough beer with tubular ceramic membranes: qualitative and quantitative performances of the process*, in: Proceedings of the 27th European Brewery Convention, Cannes, France, pagg. 823–830, 1999

Finningan S.M., J.A. Howell, *The effect of pulsatile flow on ultrafiltration fluxes in a baffled tubular membrane system*, Chem. Eng. Res. Des. 67 278, 1989

Fix GJ. *Principles of brewing science*. Brewers Publications, Boulder, 1989

Foley G., P.F. McLoughlin, D.M. Malone, *Membrane fouling during constant flux cross-flow microfiltration of dilute suspensions of active dry yeast*, Separation Sci. Technol. 30 (3) 383–398, 1995

Gan Q., R.W. Field, M.R. Bird, R. Eaaangland, J.A. Howell, M.T. McKechnie, C.L. O'Shaughnessy, Trans. IChemE 75 (Part A), 1997

Grandison A.S. and M.J. Lewis. *Department of Food Science and Technology University of Reading, UK Separation Processes In The Food And Biotechnology Industries Principles And Applications*. Woodhead Publishing Limited. Cambridge England, 1996

Gresser A. : *Il Manuale del Birraio Pratico*. Edizioni Fachverlag - Hans Karl, pagg 519-566, 2010

Guell C., P. Czekaj, R.H. Davis, *Microfiltration of proteins mixtures and the effect of yeast on membrane fouling*, J. Membr. Sci. 155. Pagg. 113–122, 1999

Gupta B.B., P. Blanpain, M.Y. Jaffrin, *Permeate flux enhancement by pressure and flow pulsations in microfiltration with mineral membranes*, J. Membr. Sei. 70 257, 1992

Hahn A. F., Bänke F., Flossman R., Kain J. Koeniger J.. *Filtration technology for the third millennium*. The Steinecker Twin-Flow-System. J. Brewer International. 1 (8), 49-50, 52, 2001

Hardwick W A. Handbook of brewing. M Dekker, New York, 1995

Hwang K.J., L.W. Lin, *Separation of protein from microbe/protein binary suspension using a cross-flow microfiltration*, J. Chem. Eng. Jpn. 38. pp 894, 2005

Hwang K.J., Y.H. Cheng, K.L. Tung, J. Chem. Eng. Jpn. 36, pp 1488, 2003

Hwang K.J., Y.H. Cheng, Sep. Sci. Technol. 38. pp 779, 2003

Jaffrin M.Y., B.B. Gupta, P. Blanpain. *Membrane fouling control by backflushing in microfiltration with mineral membranes*, Proceedings of the Fifth World Filtration Congress, Nice, France, pp. 479-483, 1990

Jaffrin M.Y., B.B. Gupta, P. Paullier, *Energy saving pulsatile mode cross flow filtration*, J. Membr. Sci. 86 281, 1994

Kain J. Koeniger J. *Filtration technology for the third millennium*. The Steinecker Twin- Flow- System. J. Brewer International. 1 (8), pagg 49-50, 52, 2001

Kennedy T.J., R.L. Merson, B.J. McCoy, *Improving permeation flux by pulsed reverse osmosis*, Chem. Eng. Sei. 29 1927-1931, 1974

Kluge T., C. Rezende, D. Wood, G. Belfort, *Protein transmission during Dean vortex microfiltration of yeast suspensions*, Biotechnol. Bioeng. 65 (664–658), 1999

Kroner K.H., V. Nissinen, *Dynamic filtration of microbial suspensions using an axially rotating filter*, J. Membr. Sei. 36 pag. 85, 1988

Kuberkar V.T., R.H. Davis, *Effects of added yeast on protein transmission and flux in cross-flow membrane microfiltration*, Biotechnol. Prog. 15. pagg. 472–479, 1999

Kunze, W., *Technology Brewing and Malting*, VLB, Berlino, 2004

Mackley M.R., *Using oscillating flow to improve performance*, Chem. Eng. 433. pag 18, 1987

Marinshaw, R.. *Diatomite processing and Update remaining section review*. Cap. 8 In Master Brew. Assoc. Am. 43, 127-130, 1993

Mérigéut Georges, *Filtration Technologie*, France, 2010

Mulder, M. *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands, 210-211. 1991

Noble C. S., *Beer filtration: Current practice and future technologies*, Ferment 1(2) 35-39, 1988

Noordman, T. R., Peet, C., Iverson, W., Broens L., Hoof S.. *Cross flow filtration for clarification of lager beer- economic reality*. J Tech. Q. Master. Brew. Am. 38 (4), 207-210, 2001

O'Shaughnessy, O. Durosinmi-Etti, 81 *EBC Congress*, pagg. 681-690, 1997

Peri C., Zanoni, B.. *Manuale di Tecnologie Alimentari parte terza: macchine e impianti*. Cusl Editore, 2005

Peri, C., Zanoni, B. *Manuale di Tecnologie Alimentari parte prima: modelli e teoria delle Operazioni Unitarie*, Cusl Editore, 2005

Pizzichini M., Russo C., Ferrero E., Tuccimei E. *Le Tecnologie Separative Mediante Membrana*, 2009

Pollen S., F. Quemeneur, B. Bariou, *Improvement of flux of permeate in ultrafiltration by turbulence promoters*, Int. Chem. Eng. 27 pag. 441, 1987

Posada, J. *Breweing Science*. 3, 380-437. In *Food science and technology*. Pollok, 1987.

Reed R.J.R., S.P. Evans, D.G. Taylor, H.J. Anderson, *Single / stage downstream processing of beer using pulsed crossflow filtration*, Proceedings of the 22nd Congress of the European j Brewing Convention, Zurich, pp. 413-424, 1989

Rice , F., L., Park, Stayner, L. Smith, R. Gilbert, S., Chehecoway, H.. *Crystalline silica exposure and lung cancer mortality in diatomaceous earth industry workers: A quantitative risk assessment*, 2007

Rodgers V.G.J., R.E. Sparks, *Effect of transmembrane pressure pulsing on concentration polarization*, J. Membr. Sei. 68 149, 1992

Schlenker R., Schenk Filterbrau GmbH, *Tangential Flow Filtration for Beer Recovery from Spent Yeast*, Filtration & Separation, pagg 863-865, november 1998

Spiazzi E., J. Leonoir, A. Grangeon, *a new generator of unsteady-state flow regime in tubular membranes as an antifouling technique: a Hydrodynamic approach*, J. Membr. Sci. pagg. 49-80, 1993

Taylor M, Faraday D.B.F., O'Shaughnessy C.L., underwood B.O., Reed R.J.R., *Quantitative determination of fouling layer composition in the Microfiltration of beer, Separation and Purification technology 22-23*. Pagg. 133-142, 2001

Taylor M., C.L. O'Shaughnessy, D.B.F. Faraday, B.O. Underwood, BRI Q. 28-31, luglio 1999

Taylor M., D.B.F. Faraday, C.L. O'Shaughnessy, B.O. Underwood, R.J.R. Reed, Sep. Purif. Technol. 22-23. Pagg. 133-142, 2001

Van Den Horst H.C., J.H. Hanemaaijer, *Cross-flow microfiltration in the food industry: state of the art*, Desalination 77, pp 235–258, 1990

Way Lion, *The Use of Crossflow Membranes to Clarify and Stabilize Beer*, Filtration & separation, November pagg 860-861, 1998

Wienand, F., Fratianni, A.. *Modern Powder Filtration- Safe for the future*. J. Tech. Q, 2006

Winzeier H.B., G. Belfort, *Enhanced performance for pressure-driven membrane processes: The argument for fluid instabilities*, J. Membr. Sci. 80 35, 1993

Yu-Lai Jin, Speers, A., Paulson, T., A., Stewart, J., R. 2004. *Effect of β -glucans and Process Conditions on the Membrane Filtration Performance of Beer*. J. Am. Soc. Brew. Chem. 62 (3), 117-124 Yu-Lai, Jin. Speers, A. R., Paulson, A., T., Stewart, R. J., 2004

7. Ringraziamenti

Un sincero ringraziamento va a tutti coloro che, in vari modi e in momenti diversi, hanno prestato il loro tempo e le loro competenze alla realizzazione di questo progetto di Dottorato.

I miei ringraziamenti vanno innanzitutto al Coordinatore del Dottorato in Scienze e Biotecnologie degli Alimenti, il Prof. Claudio Cavani, e al Relatore di questa Tesi, il Prof: Paolo Fantozzi, per aver reso possibile questo lavoro.

Ringrazio inoltre tutto il personale del CERB – Centro di Eccellenza per la Ricerca sulla Birra, che ha messo a disposizione le strutture dei laboratori e degli impianti pilota per lo svolgimento delle prove tecnologiche e delle analisi sui campioni.

Un sentito ringraziamento va al personale del Campden – BRI, in particolare al Direttore del Centro, Dr. Caroline Walker e all'Ing. Gary Freeman, Responsabile degli impianti pilota, per il loro fondamentale supporto alla pianificazione e alla realizzazione delle prove di laboratorio.