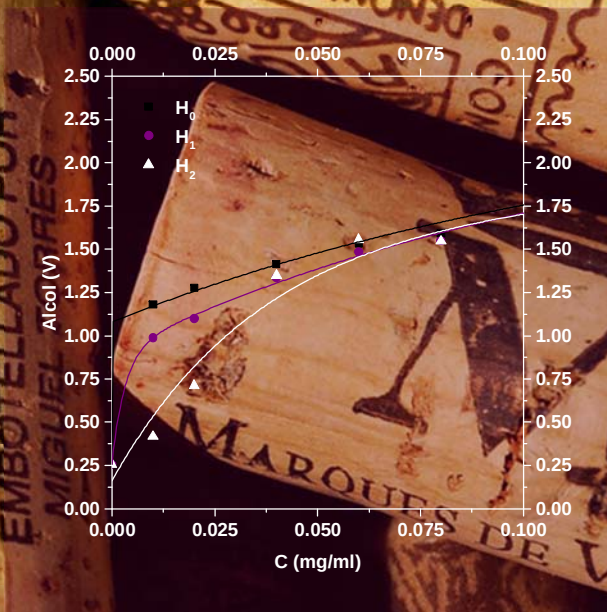


Progettazione e realizzazione di un dispositivo per la misura del grado alcolico di bevande spiritose



Pierfrancesco Ferrentino



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Facoltà di Ingegneria
Dipartimento di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

**Progettazione e realizzazione di un dispositivo
per la misura del grado alcolico
di bevande spiritose**

Tesi in
Principi di Ingegneria Chimica

Relatore:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Candidato:

Pierfrancesco Ferrentino

matricola 0622800193

Correlatrice:

Ing. Sara Cascone

Anno Accademico 2015/2016

Ai miei genitori

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman
La data prevista per la discussione della tesi è il 12/05/2016
Fisciano, 07/05/2016

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	III
Indice delle tabelle.....	V
Abstract	VII
Introduzione.....	1
1.1 La realtà delle bevande alcoliche in Italia.....	2
1.1.1 Birrifici e microbirrifici	3
1.1.2 Aziende vinicole	4
1.2 Determinazione del grado alcolico	4
1.2.1 Procedura ufficiale, dal regolamento (CE) n. 2870/2000 del 19 dicembre 2000	5
1.3 Stato dell'arte	9
1.3.1 Metodi empirici	9
1.3.2 Metodi analitici	11
1.4 Obiettivi.....	12
Materiali, metodi e apparecchiature	13
2.1. Materiali	14
2.1.1 Dicromato di potassio	14
2.1.2 Alcol etilico puro al 98%	14
2.1.3 Acido solforico	14
2.1.4 Difenilcarbazide	14

2.1.5 Alcolici commerciali	15
2.2. Apparecchiature	15
2.2.1 Spettrofotometro	15
2.2.2 Camera	17
2.3. Determinazione per via spettrofotometrica	17
2.3.1 Taratura dicromato	17
2.3.2 Aggiunta di alcol etilico	18
2.3.3 Linea di base degli spettri	20
2.4 Realizzazione del dispositivo per la misura di alcol etilico, temperatura e umidità relativa	20
2.4.1 Sensoristica	21
2.4.2 Camera test e scheda di acquisizione	25
Risultati e discussione	31
3.1 Determinazione del grado alcolico per via spettrofotometrica	32
3.2 Determinazione del grado alcolico tramite dispositivo homemade	37
3.2.1 Taratura con alcol puro	37
3.2.2 Taratura al variare dell'umidità	40
3.2.3 Modellazione	44
Conclusioni	51
4.1 Conclusioni	52
Bibliografia	55
Ringraziamenti	57

Indice delle figure

Figura 1 - Strumento impiegato per la distillazione del campione[8].....	5
Figura 2 - Sensore etanolo Vernier	12
Figura 3 - Struttura chimica della difenilcarbazide	14
Figura 4 - Spettro risultante dall'analisi della soluzione S1	18
Figura 5 - Soluzione S1 pura e con alcol.....	19
Figura 6 - A sx spettri prima della correzione, a dx spettri post correzione	20
Figura 7 - Sensore MQ3	21
Figura 8 - Schema dei pin del sensore dell'alcol.....	23
Figura 9 - Influenza di T e RH, sulla misura del grado alcolico.....	23
Figura 10 - Dettaglio dei pin e sensore di temperatura.....	24
Figura 11 - Sensore di umidità relativa e dettaglio dei pin	25
Figura 12 - Scheda di acquisizione.....	25
Figura 13 - LabVIEW schema a blocchi del software sviluppato	26
Figura 14 - Channel settings e Acquire data.....	27
Figura 15 - Dettaglio dei nodi matematici.....	28
Figura 16 - Pannello frontale	28
Figura 17 - Spettri soluzioni di dicromato	32
Figura 18 - Concentrazione residua VS Assorbanza	33
Figura 19 - Soluzione S1 pura e con alcol.....	34
Figura 20 - Concentrazione di Alcol VS Concentrazione dicromato reagito	35
Figura 21 - Valori per una concentrazione di 0.40 mg/mL	38
Figura 22 - Alcol (Volt) Vs Concentrazione di etanolo	39
Figura 23 - Voltaggio a 0.1 mg/mL di acqua.....	41
Figura 24 - Voltaggio a 0.2mg/mL di acqua.....	42

Figura 25 - Rappresentazione grafica del modello	44
Figura 26 - Voltaggio in funzione dell'umidità.....	46
Figura 27 - Nuovo intervallo di studio.....	48

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Tabelle alcolimetriche di Reichard.....	8
Tabella 2 – Concentrazioni di dicromato usate per la retta di taratura	18
Tabella 3 - Concentrazione residua	34
Tabella 4 – mL di alcol puro aggiunti con corrispondenti mg e concentrazione	37
Tabella 5 – Alcol (Volt), concentrazione di etanolo ed umidità relativa	40
Tabella 6 - Volt ed umidità relativa a 0.1 mg/mL	41
Tabella 7 - Volt ed umidità relativa a 0.2mg/mL	43
Tabella 8 – Parametri del modello ricavato dalla media delle tre misurazioni	44
Tabella 9 - Risultati dell'analisi di campioni commerciali	45
Tabella 10 - Parametri per le tre curve	46
Tabella 11 – Risultati nuovo modello.....	47
Tabella 12 – soluzioni di prodotti commerciali diluiti	48

Abstract

Concerning the determination of the alcohol content of beverages, currently different evaluation methods have been developed. That indicated by official regulations is the distillation, but there are also others methods that involve the use of empirical formulas (used especially from reality as breweries and wineries), and methods that need the use of more specific devices as in the case of laboratory testing. While the methods based on empirical formulas are cheap, but not very precise, in the case of the use of laboratory instruments and the official method, properly trained staff is necessary, and the costs of such equipment are high. So from this analysis, the lack of a method which is economical and precise at the same time emerged.

This thesis focused on the evaluation of the concentration of ethanol in beverages. During the first part of this study a colorimetric method for the determination of the alcohol content in the solution has been developed. Based on the reaction between the ethanol and potassium dichromate, according to the work presented by Max R. Williams & H. Darwin Reese [2], a calibration curve has been produced starting from solutions containing different concentrations of dichromate, finding a relationship between absorbance of the spectrum and the residual concentration of dichromate.

Then a known volume of an alcoholic solution given solely by distilled water and ethanol has been added to these solutions to analyse the effect of the alcohol presence.

From the analysis of the spectra, it has been possible to find a relationship between alcohol concentration and concentration of potassium dichromate. Once the calibration of this method has been completed, it has been applied to beverages in order to test its validity. But this method is not accurate in the case of use of commercial beverages: as could be seen from the comparison between the

measured and the declared alcohol content, there is a substantial difference, which led to not consider this method further.

In the second part of this work, a device has been realized for measuring the ethanol concentration, the temperature and relative humidity, within a glass chamber. The choice to monitor temperature and relative humidity, derives from the fact that the measurement of the ethanol concentration is influenced by varying these two variables. The chamber has a cap, below this the three sensors, of ethanol, temperature and humidity have been placed. The chamber is then immersed in a thermal bath to ensure the complete evaporation of the sample.

The sensors have been connected to an acquisition data and using LabVIEW software it has been possible to analyze the data coming from the sensors.

Since the ethanol sensor returns as output a value in volts, it is needed to assess what is the concentration value corresponding to the maximum value of the sensor response. To do this, increasing values of the volume of pure ethanol have been taken, until it has found the maximum value of the sensor response for a volume of 0.280 mL. The data showed that during this adjustment the ethanol reaches an asymptotic value after 5 minutes that the chamber, containing the sample analyzed, is immersed in water. For this reason it was decided to collect all the data to be studied at this time.

Since the temperature is constant, at the time of evaluation, while the relative humidity is not, a new series of experiments, where in the chamber a known amount of water has been added, have been carried on. In particular, two series of tests have been realized at two different concentrations of water.

In this way three curves representing three different ranges of humidity have been obtained. Once the calibration has been successfully done, the model obtained has been used to evaluate the alcohol content of commercial samples. On the basis of the relative humidity read by the device, the appropriate humidity curve has to be chosen and the alcohol concentration could be obtained.

The measures on the commercial samples have been showed that they are arranged in the high humidity range. For high concentration of ethanol, the difference between the declared and the measured alcohol content is not satisfactory, whereas for products such as beer and wine

that have a lower alcohol concentration the agreement is satisfactory. For this reason the commercial products that have an alcohol content greater than 20%, have been diluted in order to decrease the concentration of ethanol, so it falls in the range of validity of the model that these correctly follow the fitting found previously.

The device produced may be used not only to evaluate the alcohol content of beverages but also to monitor the stages of fermentation of drinks.

In any case the device can be improved in order to obtain more accurate measurements of the alcohol degree, even in a range of higher ethanol concentration. Moreover, the chamber in which the measurements are performed can be made more compact in order to obtain a more practical and usable device.

Bibliografia

1. M. Castellari et al, Journal of Chromatographic Science, Vol. 39, (2001);
2. Max R. Williams & H. Darwin Reese, Colorimetric Determination of Ethyl Alcohol, Analytical Chemistry, Vol. 22, n. 12, (1950);
3. C. Verduyn et al, Colorimetric alcohol assays with alcohol oxidase, Journal of Microbiological Methods 2 (1984);
4. Gli italiani e l'alcool (consumi, tendenze e atteggiamenti in Italia) Sesta Indagine Doxa - Osservatorio Permanente Giovani e alcool, Gennaio 2011;
5. Osservatorio ALTIS – UNIONBIRRAI sul segmento della birra artigianale in Italia, Rapporto 2015;
6. Annual report 2014, Associazione degli industriali della birra e del malto (AssoBirra);
7. <http://www.oiv.int/it/database-e-statistiche/statistiche>;
8. Regolamento (CE) n. 2870/2000 del 19 dicembre 2000;
9. C. Papazian, The complete joy of home brewing, 3rd ed HarperResource, (2003);
10. W. Jensen, The origin of alcohol "Proof", Journal of Chemical Education, (2004);
11. R. C. Phillips, Colorimetric ethanol analysis method and test device, n°4900666, 1990;
12. <http://www.vernier.com/products/sensors/eth-bta/>;
13. K. M. Dubowski, Alcohol Determination in the Clinical Laboratory; American Society of Clinical Pathologists, (1980);

Ringraziamenti

E così si è conclusa quest'altra avventura iniziata poco più di due anni fa.

Ringrazio il Prof. Gaetano Lamberti, per aver creduto in questa mia idea e per avergli dato forma e sostegno. Soprattutto per avermi dato la possibilità di far ancora parte della "famiglia" del Gruppo TPP.

Grazie a Sara, per la pazienza e per tutto l'aiuto che mi ha dato.

Grazie a Felice, non guarderò più un filo elettrico con gli stessi occhi!

Grazie a Pietro, che con il suo linguaggio forbito e i suoi modi, delicati e discreti, ha sempre cercato di aiutarmi al momento giusto.

Ringrazio tutti gli amici che ho incontrato in questi anni, in particolare Gaetano, compagno di studi e di serate strampalate.

Ringrazio mia sorella, amica e confidente, nella quale posso sempre contare soprattutto per dubbi dell'ultimo minuto.

E come sempre ringrazio Martina senza la quale probabilmente oggi non starei scrivendo queste righe. La ringrazio per essere la prima a credere nelle mie idee e per tutto il suo sostegno incondizionato che ha sempre mostrato nei miei confronti. Grazie.

