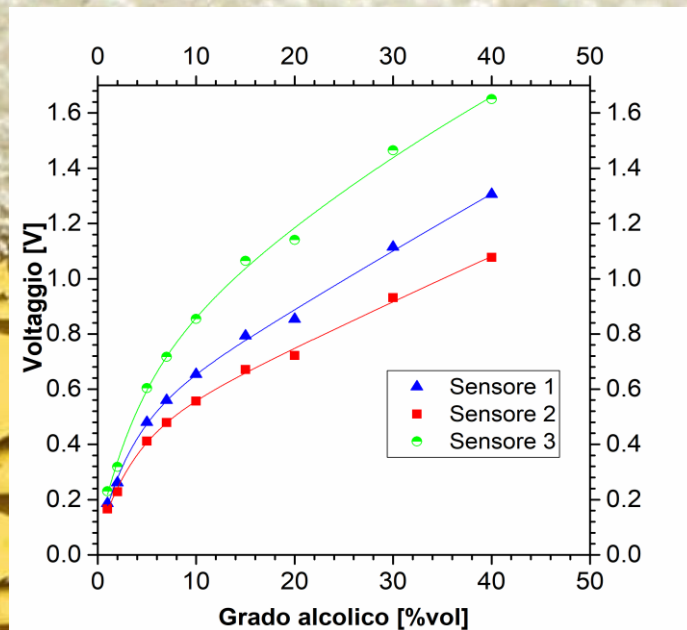


Ottimizzazione di uno strumento innovativo per la determinazione del grado alcolico e la sua applicazione ad un processo di crioconcentrazione della birra



Ciro Scarano



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

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

**Ottimizzazione di uno strumento innovativo
per la determinazione del grado alcolico e la
sua applicazione ad un processo di
crioconcentrazione della birra**

Tesi in
Principi di Ingegneria Chimica

Relatori:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Ing. Diego Caccavo

Candidato:

Ciro Scarano

matricola 0612201386

Anno Accademico 2017/2018

Alla mia famiglia

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman

La data prevista per la discussione della tesi è il 25/07/2018

Fisciano, 16/07/2018

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	III
Indice delle tabelle	V
Abstract	VII
Introduzione.....	1
1.1 Le bevande alcoliche in Italia _____	2
1.1.1 Realtà di mercato dell'alcol	3
1.2 Misure del grado alcolico _____	3
1.2.1 Procedura ufficiale europea	4
1.2.2 Altri metodi per determinare il grado alcolico	5
1.3 Crioconcentrazione di bevande alcoliche _____	7
1.3.1 Processo	9
1.3.2 Impianti	11
1.3.3 Prodotti	12
1.4 Obiettivi della tesi _____	13
Materiali e metodi	15
2.1 Materiali _____	16
2.1.1 Alcol puro al 99.8%	16
2.1.2 Alcolici Commerciali	16
2.1.3 Condensatore da laboratorio	16

2.2 Analisi del grado alcolico _____	17
2.2.1 Distillazione e picnometria	17
2.2.2 Crioconcentrazione	24
Modellazione.....	29
3.1 VLE: Etanolo – Acqua – Aria _____	30
3.1.1 Modello ideale (lato gas) – γ (liquido – coefficiente di attività di Wilson)	30
3.1.3 Equazione di Dubowski	31
3.1.4 Implementazione per il calcolo della VLE	31
3.2 SLE: Etanolo - Acqua _____	32
3.2.1 Il modello UNIFAC per i coefficienti di attività	33
3.2.2 Implementazione per il calcolo della SLE con UNIFAC e il modello di Wilson	35
3.2.3 Il modello Wilson ottimizzato per i coefficienti di attività	38
Risultati e discussione.....	41
4.1 Ottimizzazione di Alcolino _____	42
4.1.1 I Configurazione Hardware e software di Alcolino	42
4.1.2 II Configurazione Hardware e Software di Alcolino	51
4.1.3 III Configurazione Hardware e Software di Alcolino	52
4.1.4 IV Configurazione Hardware e Software di Alcolino	55
4.2 Crioconcentrazione della birra _____	56
4.2.1 Produzione di birre crioconcentrate	56
4.2.2 Risultato dell'implementazione della SLE	59
Conclusioni.....	61
5.1 Conclusioni _____	62
Bibliografia.....	65

Indice delle figure

Figura 1 - Persone di 11 anni e più per consumo di bevande alcoliche nell'anno, tutti i giorni, occasionalmente e fuori pasto, dati Istat 2006-2016.....	2
Figura 2 – Schema dell’ebullimetro di Malligand [5]	6
Figura 3 – HPLC	7
Figura 4 - Termodinamica della nucleazione [9].....	10
Figura 5 – IceCon [10]	12
Figura 6 – Distillatore batch da laboratorio	17
Figura 7 - Picnometro da laboratorio.....	18
Figura 8 - Coefficienti delle tabelle alcolometriche [11].....	20
Figura 9 - Vista interna di un sensore MQ-3	21
Figura 10 - Schema di funzionamento del sensore	22
Figura 11 - Schema della prima versione di Alcolino	23
Figura 12 - Separazione per precipitazione prima parte	25
Figura 13 - Separazione per precipitazione seconda parte.....	26
Figura 14 - Grafico Volt vs tempo di una soluzione idroalcolica al 15%.....	43
Figura 15 - Dati sperimentali in un grafico Volt contro %vol	44
Figura 16 - Voltaggi registrati da Alcolino sulle soluzioni di calibrazione	45
Figura 17 - Rette di calibrazione in scala logaritmica	46
Figura 18 - Confronto Dubowski-VLE	49
Figura 19 – Configurazione III “colonna gascromatografica”. Confronto Aperol, 10% e 20% senza zeoliti.....	54
Figura 20 - Configurazione III “colonna gascromatografica”. Confronto Aperol, 10% e 20% con zeoliti 13x.....	54
Figura 21 – SLE per il sistema etanolo-acqua con UNIFAC, Wilson, Wilson ottimizzato confrontato con i dati sperimentali da letteratura	59
Figura 22 - Grafico temperatura contro frazione massica di etanolo.....	60

Indice delle tabelle

Tabella 1 – Risultati Alcolino configurazione I con metodo “rette di taratura (%vol/V)”	46
Tabella 2 – Risultati Alcolino configurazione I con metodo “rette di taratura con modello VLE”	48
Tabella 3 - Risultati Alcolino configurazione I con metodo “rette di taratura con equazione di Dubowski”	50
Tabella 4. Risultati Alcolino configurazione II con metodo “rette di taratura con equazione di Dubowski”	52
Tabella 5 - Risultati configurazione IV con metodo “diluizione lato liquido” ...	55
Tabella 6 - Analisi sulle birre crioconcentrate.....	57
Tabella 7 - Bilanci di massa sulle birre crioconcentrate	58
Tabella 8 - Bilancio di massa sulla Peroni da 660 ml.....	58

Abstract

The determination of the alcohol content is currently obtained by a distillation and pycnometry method, which is expensive, it requires large samples (about 200 mL of solution), and time consuming (it takes approximately 30 minutes).

This thesis is focused on the optimization of “Alcolino”, an instrument able to determine alcohol content in alcoholic solutions by the analysis of their gas equilibrium phase above it, with a good accuracy and in short time: it requires small amount of solution (0.5 mL of alcoholic solution) and less than 5 minutes.

The optimization of Alcolino was carried out in two ways: hardware and software, developing four configurations. The best one is based on the analysis of pure hydroalcoholic solutions and/or commercials that are diluted with water in ratio 1:50. Using a pump, air is blown into the solution (for 30 s), it is enriched with ethanol (and volatile compounds (VOC)) and it is sent to gas sensors (3 TGS-822). The presence of ethanol (and VOC) produces a resistance variation inside the semi-conductor sensors, which has been translated in a variation of voltage (through a voltage divider), read, and recorded through an Arduino Uno controller connected to a pc and interfaced through the software MATLAB. After the insufflation phase, a recovery phase starts, in which air is sent for 10 seconds (by a second pump) and then the system is left at rest for other 20 s. The response of the sensors is linked to ethanol gas phase concentration by calibration curves and then, after a first sequence of analyses (3 solutions with a known alcoholic grade) it is possible to determine the alcoholic grade of unknown solutions. This improved the instrument accuracy thanks to the changes of the following modification applied on the initial prototype. Using TGS-822 sensors and a controlled current power supply, it was possible to improve the accuracy of the readings. Thanks to air insufflation inside

the alcoholic solution the mass transport phenomena were improved and the formation of thermodynamic equilibrium (ethanol-water-air) was accelerated. Through the modeling of this equilibrium, at first with an ideal-real approach (Wilson model) and then with the Dubowski's equation, it was possible to use the ethanol concentration in gas phase (that is in equilibrium with the liquid phase) for the construction (and the use) of calibration curves, considering the impact of temperature. At last the analysis of diluted solutions (ratio 1:50) has permitted to reduce the effect of the VOC on the response of the sensors. The results of this configuration have shown a good accuracy and precision both on hydroalcoholic solutions and on the commercial beverages, in accordance with current legislation.

This configuration of Alcolino was applied in a beer cryoconcentration process. At first a thermodynamic model of the cryoconcentration process (ethanol-water) was developed to describe the solid-liquid equilibrium (SLE) that is formed after the freezing of the alcoholic solution. The non-ideality of the systems was considered through UNIFAC and Wilson models. The use of literature parameters of these models, which are normally provided for vapor-liquid equilibria, did not lead to reliable results. Thus, it was necessary to optimize on the literature experimental data, the Wilson's parameters to properly describe the solid-liquid equilibrium. This model has let to relate the temperature with the maximum of ethanol concentration in liquid phase at the equilibrium with pure water in solid phase, defining the maximum grade of the cryoconcentration. At the same time cryoconcentration processes of Peroni beers has been carried out and some cryoconcentrated beers were produced and analysed both through the semi-official method (distillation plus pycnometry) and Alcolino. The tests performed with Alcolino were strongly influenced by the presence of the VOC, which are concentrated by the process, that changed (increasing) the measurement of the sensors.

Possibly future developments will regard the reduction of the VOCs to improve the accuracy of the alcohol grade both on the commercial beverages and on the cryoconcentrated beers. It will be possible to automate some processes of Alcolino, for example the dilution, to make it more user-friendly. Other optimizations will regard the design to make Alcolino lighter.

Bibliografia

1. Il consumo di Alcol in Italia, report Istat (2016)
2. Elaborazione dati Istat e Cribis, Business Plan Alcolino
3. Articolo 12 del Decreto Legislativo n 109 del 27 gennaio 1992
4. Regolamento CE n. 2870/2000 del 19 dicembre 2000
5. http://www.itspoieto.gov.it/progetti/in_vino_veritas/in_vino_veritas/chimica/Ebulliometro.htm (consultato il 16/07/2018)
6. M. Castellari, A. Versari, U. Spinabelli, S. Galassi e A. Amati., An Improved HPLC method for the analysis of organic acids, carbohydrates, and alcohols in grape musts and wines, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, vol. 23, p. 2047-2056 (2000)
7. Cox G. F. N., Weeks W. F., Salinity Variations in sea ice, *Journal of Glaciology*, vol. 13 pp. 109-120 (1974)
8. Ling Liu, Osato Miyawaki, Kozo Nakamu, Progressive Freeze-Concentration of Model Liquid Food, cap 3-4, pp. 348-352
9. E. Pedemonte, Fondamenti di struttura, proprietà e tecnologia dei polimeri, cap. 5
10. <https://www.gea.com/it/products/icecon.jsp> (consultato il 16/07/2018)
11. Tabelle Alcolometriche, Organizzazione Internazionale della Metrologia Legale
12. Xinyuan Zhou, Ying Wang, Jinxiao Wang, Zheng Xie, Xiaofeng Wu, Ning Han, and Yunfa Chen, Amplifying the Signal of Metal Oxide Gas Sensors for Low Concentration Gas Detection, *IEEE Sensors Journal*, vol. 17, n 9 (2017)
13. J. M. Smith , H. C. Van Ness, Michael M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Appendix H p.794
14. Clendenning K.A.: XI. Evaluation of Levo-2,3-Butanediol as a Non-Volatile Antifreeze Compound. *Can.J.Res.Sect.F* 24 (1946) 249-271

15. Ott J.B.; Goates J.R.; Waite B.A.: (Solid + Liquid) Phase Equilibria and Solid-Hydrate Formation in Water + Methyl, + Ethyl, + Isopropyl, and + Tertiary Butyl Alcohols. *J.Chem.Thermodyn.* 11 (1979) 739-746
 16. Pickering S.U.: A Study of the Properties of some Strong Solutions. *J.Chem.Soc.London* 63 (1893) 998-1027
-

