

DOCUMENTO
TECNICO*Carla Da Porto
Francesco Fabris
Graziano Freschet* Dipartimento di Scienze degli
Alimenti, Università di UdineDistilleria Andrea Da Ponte,
Corbanese di Tarzo (TV)

G. Freschet

COMPORTEMENTO DISTILLATORIO DELLA FRAZIONE 'CODE' NELLA RETTIFICA DELLA GRAPPA

Gli "oli di flemma" sono i principali componenti altobollenti delle "code", frazione di grappa che, nella distillazione discontinua, viene allontanata per operare la rettifica. Lo studio del comportamento distillatorio di questi composti effettuato in relazione all'impianto di distillazione ed alla sua gestione permette di ottimizzare la separazione.

Introduzione

In accordo con il Regolamento della Comunità Europea n. 1576/89, la denominazione acquavite di vinaccia o 'marc' può essere sostituita dalla denominazione 'grappa' unicamente per la bevanda spiritosa prodotta in Italia.

La grappa si ottiene da vinacce fermentate e distillate direttamente mediante vapore acqueo oppure dopo aggiunta d'acqua e con eventuale aggiunta di feccia. La

distillazione della grappa può essere sia discontinua che continua.

Gli impianti continui coprono circa l'82% della produzione di grappa (Odello, 1994). È nota l'incidenza dell'impianto di distillazione sulle caratteristiche compositive della grappa (Avancini e Versini, 1977; Sensidoni et al., 1990; Versini et al., 1995).

La rettificazione è l'operazione di 'purificazione' del distillato da sostanze volatili indesiderate sia dal punto di

vista igienico-sanitario (es. metanolo) che organolettico.

Per la grappa, bevanda alcolica ottenuta da una materia prima caratterizzata da una elevata percentuale di solidi (70-80%), tale operazione è indispensabile.

Le sostanze volatili o impurezze sono classificate industrialmente in prodotti di testa costituiti dai composti il cui punto di ebollizione è inferiore a quello dell'etanolo (p.e. 78,3 °C) e prodotti di coda, costituiti da composti il cui punto di ebollizione è



Tab. 1 - Composizione volatile della flemma, dati espressi in mg% mL a.a.

Composti	
Etanolo, % vol	15
Componenti volatili, totale	4276,30
Alcoli superiori, somma	3866,32
Esteri, somma	44,00
Acetaldeide	7,17
Metil-acetato	0,98
Metanolo	342,16
2-Butanolo	29,31
n-Propanolo	160,45
Esanale	0,57
Isobutanolo	558,63
Isoamilacetato	5,28
n-Butanolo	32,29
Alcoli isoamilici	2914
Etil-caproato	11,15
Esilacetato	2,55
Etil-lattato	8,47
Esanolo	171,64
trans-3-esen-1-olo	4,18
cis-3-esen-1-olo	7,49
Etil-caprilato	9,45
Linalolo	4,42
Etil-caprato	5,14
Etil-miristato	0,98

Fig. 1 - Impianto discontinuo utilizzato per il frazionamento

maggiore di quello dell'etanolo.

Non è però sufficiente che una sostanza abbia una temperatura di ebollizione inferiore o superiore a quella dell' etanolo perché essa possa essere classificata come prodotto di testa o di coda, in quanto la separazione delle impurezze dipende dalla loro solubilità nella matrice idroalcolica, il cui contenuto di etanolo varia nel corso del processo di distillazione.

Il coefficiente di purificazione di Barbet permette di spiegare, a grandi linee, il comportamento dei vari composti nel processo di distillazione.

Tale coefficiente è dato dal rapporto, indicato con K, tra la concentrazione dell'impurezza nella fase vapore e quella nella fase liquida di partenza, calcolate in riferimento all'alcol anidro

(Meloni,1958). Nella distillazione discontinua la rettifica avviene attraverso le operazioni di taglio delle 'teste' e delle 'code'. È un'operazione critica che dipende dalla capacità del distillatore e che condiziona sia le caratteristiche compositive che sensoriali del prodotto.

Nella distillazione continua, dopo la disalcolazione, il prodotto è avviato alla colonna di distillazione al fine di ottenere un liquido a gradazione alcolica più elevata e rettificato.

Oltre alla colonna di distillazione propriamente detta, l'impianto continuo è dotato, generalmente, anche di altre colonne, la cui definizione dipende dal compito che svolgono nel corso del processo, c'è quindi la colonna di epurazione dei prodotti di coda come la colonna di demetilizzazione (Da Porto, 1998).

Con la rettificazione continua da una flemma, cioè da un prodotto alcolico contenente circa il 20% v/v di etanolo, si ottengono tre categorie di prodotti diversi: i prodotti di testa, l'alcol puro ed i prodotti di coda, costituiti, questi ultimi, da una miscela di etanolo e da una elevata percentuale di alcoli meno volatili, fra cui l'isobutanolo e gli isoamilici.

Questa frazione costituisce il così detto 'olio di flemma', la cui presenza nel distillato, al di sopra di una certa concentrazione, conferisce note negative al prodotto dal punto di vista aromatico.

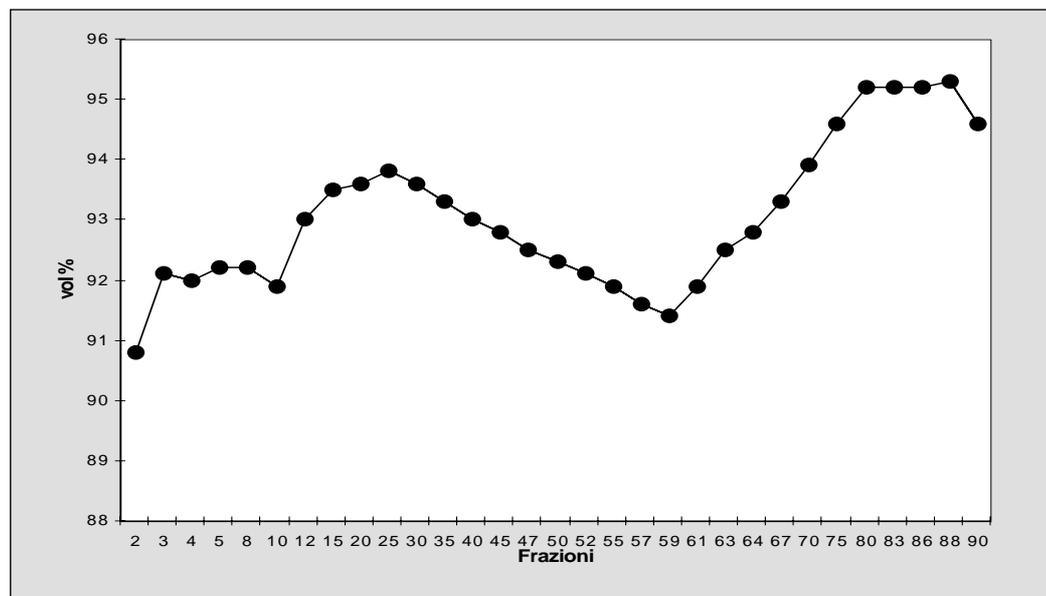
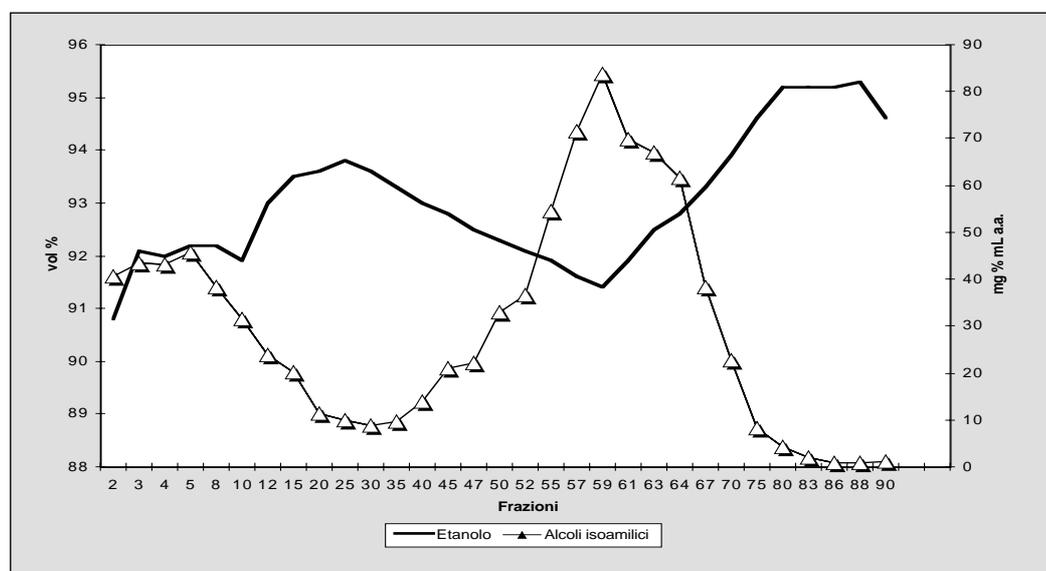
Nella rettifica continua le impurezze di coda sono abitualmente concentrate ed estratte metodicamente dal condensatore degli oli e perfezionate dalla colonna di ripasso che porta ad una consistente eliminazione degli stessi.

Scopo del presente lavoro è di valutare il comportamento distillatorio di alcuni componenti della frazione di 'code' al fine di ottimizzare il processo di rettifica della grappa. La frazione di code, fornita da una distilleria con impianto continuo di produzione della grappa, è stata frazionata volumetricamente utilizzando un impianto di distillazione discontinuo ed analizzata.

Materiali e metodi

Flemma sottoposta a frazionamento. 10 hL del liquido a 15° alcolici proveniente dal condensatore degli oli dell'impianto continuo sono stati raccolti e sottoposti a frazionamento volumetrico utilizzando un impianto di distillazione discontinuo. La composizione



Fig. 2 - Andamento dell'etanolo durante la distillazione con impianto discontinuo**Fig. 3 - Andamento degli alcoli isoamilici durante la distillazione con impianto discontinuo**

L'asse Y primaria è per l'etanolo (vol %), l'asse Y secondaria per gli alcoli isoamilici

volatile della flemma è riportata in Tab. 1.

Impianto discontinuo.

Figura 1 mostra l'impianto di distillazione utilizzato. Esso è costituito da:

- caldaia della capacità di 12 hL, riscaldata a bagnomaria a temperatura programmata, dotata alla sommità di un portello ermetico di ispezione e pulizia e di agitatore a pale interno;
- colonna di distillazione a 16 piatti;

- condensatore di riflusso a fascio tubiero, con possibilità di programmare la temperatura dell'acqua di refrigerazione;
- refrigerante.

Modalità di frazionamento. Il frazionamento della flemma è stato effettuato in base al seguente bilancio dell'etanolo: il contenuto di etanolo del liquido decantato (15% vol.) utilizzato per la distillazione (10hL) permette di calcolare un recupero

teorico di etanolo di 150 L.a (anidri).

Considerando un recupero pratico di etanolo dell' 80%, tale valore scende a 120 L.a. corrispondenti a 130L di distillato, per una gradazione alcolica media di 90°.

Di questi 130 L, 90 L, corrispondenti circa al 70% del recupero pratico dell'etanolo sono stati raccolti in bottiglie da 1 L mentre i restanti 40 L sono stati raccolti in taniche da 5 L. Le frazioni sono state analizzate per il contenuto in etanolo ed altri componenti volatili.

Analisi chimiche. La determinazione della gradazione alcolica dei campioni è stata eseguita mediante bilancia idrostatica (Gibertini, Milano, Italia) (Recueil des Méthodes Interantional d'Analyse des Vins, 1976).

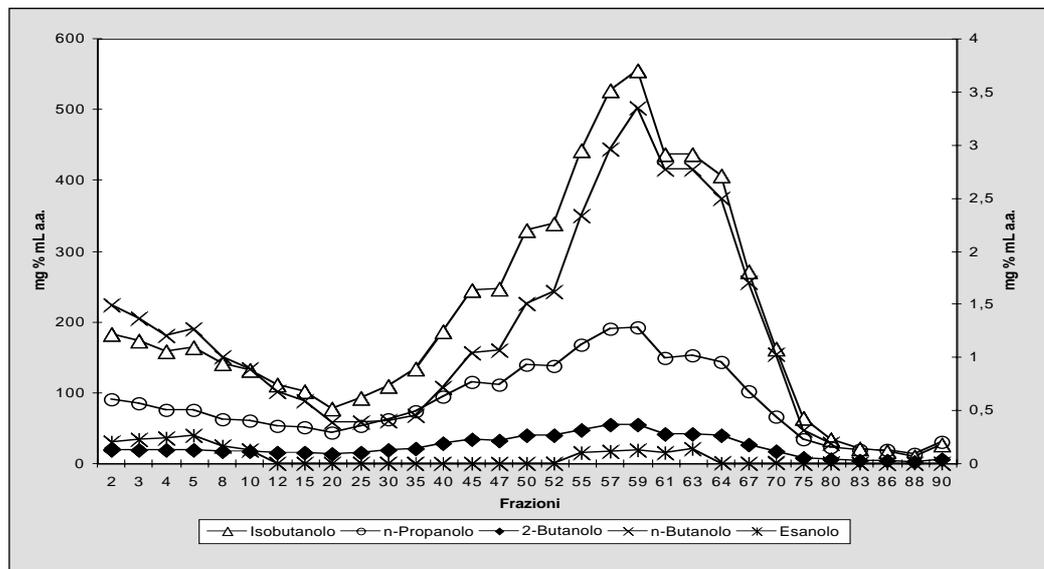
Le analisi di alcuni componenti volatili sono state eseguite utilizzando un gascromatografo GC 8000 TOP Series ThermoQuest S.p.a. (Italia) con colonna capillare gas-cromatografica in silice fusa Supelcowax 10, 30m x 0,32mm d.i., spessore del film 0,25µm (Supelco, USA), dotato di rivelatore a ionizzazione di fiamma e collegato a registratore-integratore HP 3396 Series II Hewlett Packard (USA).

Le condizioni gascromatografiche sono state le seguenti:

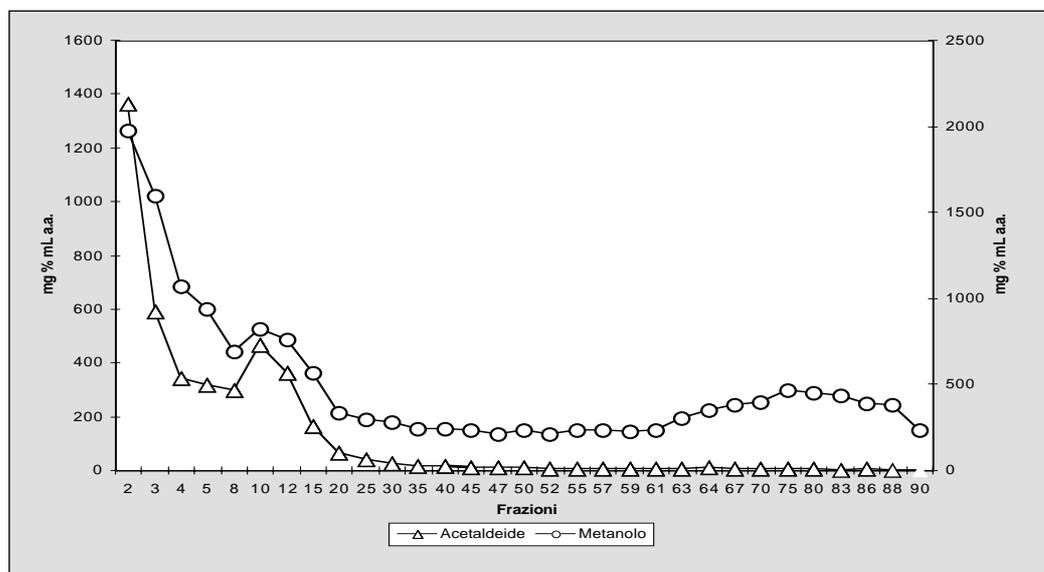
- temperatura iniziale della colonna 60°C per 8 min. con un incremento di 8°C min⁻¹ fino a 170°C, da 170°C a 240°C con un incremento di 13°C min⁻¹, a 240°C per 20 min;
- temperatura rivelatore ed iniettore 250°C;
- sistema di iniezione split, rapporto di splittaggio pari a 1/30 v/v;
- flusso del gas di trasporto (elio): 1,2mL/min
- quantità di campione iniettata 1µL.

A 5mL di campione sono stati aggiunti 0,1mL di una soluzione alcolica di 1-dodecanolo (standard interno) ad una concentrazione di 3,94g/L. La ripetibilità della analisi ha permesso di defi-



Fig. 4 - Andamento di alcuni composti volatili nel corso della distillazione con impianto discontinuo

L'asse Y primaria è per isobutanolo, n-propanolo e 2-butanolo; l'asse Y secondaria per gli altri composti

Fig. 5 - Andamento di alcuni composti volatili nel corso della distillazione con impianto discontinuo

L'asse Y primaria è per l'acetaldeide; l'asse Y secondaria per il metanolo

nire un C.V. % <10% per la determinazione dei composti volatili rilevati. I dati sono stati espressi in mg % mL a.a. (alcol anidro).

Risultati e discussione

La Fig. 2 mostra l'andamento di estrazione dell'etanolo nel corso della distillazione.

Si può notare che dal punto di vista quantitativo la

gradazione alcolica è molto elevata (90-95% v/v), grazie ad un abbondante riflusso, e che, dal punto di vista qualitativo, tale gradazione non è però costante. Infatti, essa tende a diminuire dalla 30^{ma} frazione alla 59^{ma} di circa 3 gradi alcolici per poi attestarsi su valori di 95% v/v dalla 80^{ma} frazione alla 88^{ma}.

Responsabile di queste minime, ma significative variazioni di gradazione alcolica, è una non ottimale regolazione del riflusso.

La Fig. 3 mostra l'andamento distillatorio degli alcoli isoamilici maggiori costituenti della frazione degli 'oli di flemma'.

Essi presentano un andamento caratterizzato da un massimo di concentrazione alla 59^{ma} frazione in corrispondenza al minimo valore di gradazione alcolica (circa 91% v/v) del processo.

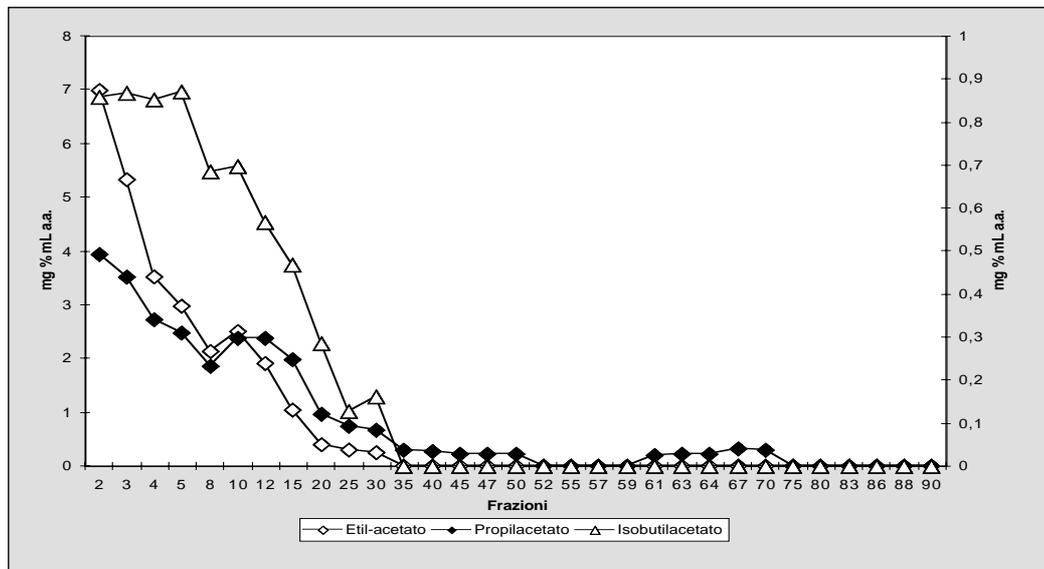
Questi composti che in base alla loro coefficiente di purificazione $K < 1$ a gradazione alcolica maggiore di 40 gradi dovrebbero essere trattenuti in fase liquida (Meloni, 1958), probabilmente in seguito ad una riduzione del riflusso, testimoniata dal calo di gradazione alcolica, non sono stati trattenuti e retrogradati dalla colonna e sono passati in quantità consistenti nelle frazioni comprese fra la 45^{ma} e la 70^{ma} rendendole sgradevoli.

E' interessante notare che anche altri alcoli, omologhi superiori dell'etanolo, presentano un andamento distillatorio analogo a quello evidenziato dagli alcoli isoamilici (Fig. 4) nonostante per l'alcol isobutilico, il n-propilico ed il 2-butanolo sia riportato un coefficiente di purificazione $K > 1$, indicante maggiore possibilità di separazione, per gradazioni alcoliche inferiori a 70-80 gradi (Arancini e Versini, 1977). Quindi, solo se la gradazione alcolica si mantiene massima si ha il minimo contenuto di alcoli superiori, cioè la rettifica è efficace.

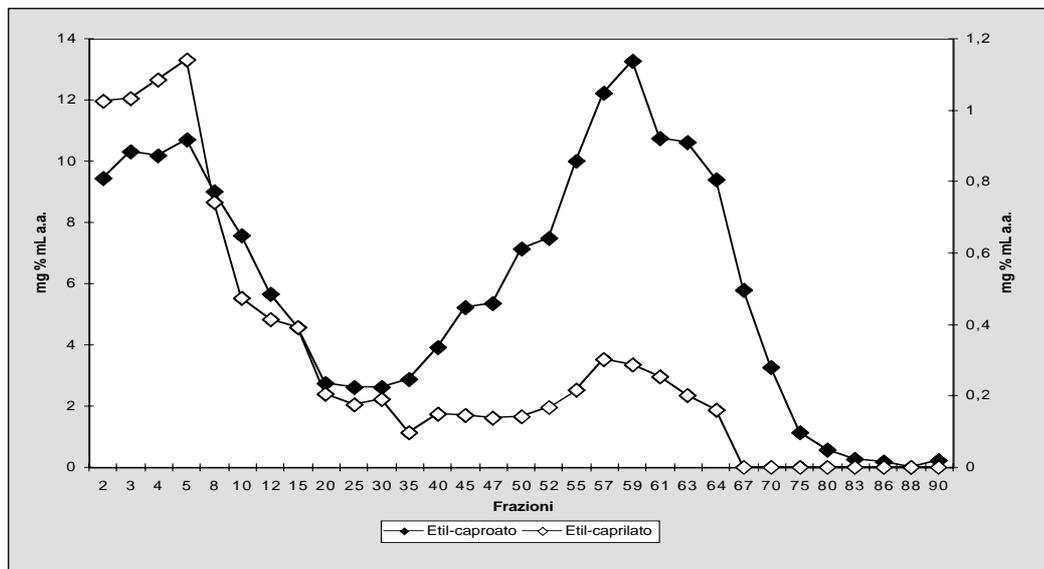
In Fig. 5 è riportato l'andamento dell'acetaldeide, tipica sostanze di testa, che, analogamente ad alcuni acetati (Fig. 6) tende ad esaurirsi nel corso della distillazione. Anche il metanolo (Fig. 5) presenta l'andamento di un composto che tende ad esaurirsi.

La sua concentrazione nelle frazioni finali, per l'alta gradazione alcolica che ne favorisce la separazione ($K > 1$), si attesta sui 400 mg % mL a.a. L'andamento distillatorio dell'etil-caproato e dell'etil-caprilato sono mo-



Fig. 6 - Andamento di alcuni componenti volatili durante la distillazione con impianto discontinuo

L'asse Y primario è per l'etilacetato ed il propilacetato; l'asse Y secondario per l'isobutilacetato

Fig. 7 - Andamento di alcuni componenti volatili durante la distillazione con impianto discontinuo

L'asse Y primaria è per l'etil-caproato; l'asse Y secondario per l'etil-caprilato

strati in Fig. 7. Questi composti presentano due massimi di concentrazione (4^a e 57^{ma} frazione) leggermente sfasati rispetto ai due minimi di gradazione alcolica (2^a e 59^{ma} frazione) che si attestano sui 90-91 gradi.

Si può quindi ipotizzare che a questa gradazione alcolica sia quella a cui avviene l'inversione di tendenza del coefficiente di purificazione K di questi composti: ciò significa che per gradazioni alcoliche > di 90-91

gradi i due esteri si comportano da sostanze di coda ($K < 1$) e sono trattenute, mentre per gradazioni alcoliche < di 90-91 gradi distillano, fino ad esaurimento.

Dal momento che a questi esteri sono attribuite note positive dal punto di vista organolettico contribuendo alla nota di fruttato ed al corpo del distillato, la loro presenza risulta garantita se la gradazione alcolica si mantiene a valori inferiori ai 90 gradi.

Conclusioni

Il frazionamento operato nel corso della distillazione con impianto discontinuo ha permesso di valutare l'andamento di estrazione dell'etanolo cui è strettamente connesso il comportamento distillatorio degli 'oli di flemma' e di alcuni esteri. Lo studio della curva di estrazione dell'etanolo ha permesso di verificare la modalità di funzionamento e di gestione dell'impianto di distillazione. A questo proposito è emersa la necessità di prestare particolare attenzione alla regolazione del riflusso e quindi alla regolazione del vapore nell'impianto. Infatti, solo garantendo la stabilità del riflusso e quindi una gradazione alcolica costante si può ottenere una rettifica adeguata nei confronti delle sostanze indesiderate.

Bibliografia

Avancini D., Versini G., 1977. La grappa del Trentino: ricerche inerenti la sua caratterizzazione. Nota I. il comportamento distillatorio dell'alcol metilico e degli alcoli superiori negli impianti tradizionali. *Industria delle bevande*, 4, 79-85.

Da Porto C., 1998. Grappa and Grape-Spirit production. *Critical Reviews in Biotechnology*, 18, 13-24.

Meloni G., 1958. L'industria dell'alcole. Processi ed impianti di produzione e trasformazione. *Gli spiriti - L'alcole assoluto - Gli alcoli sintetici*. Vol. 3, Hoepli editore, Milano.

Odello, L. 1994. La grappa. *Vignevisini*, 1-2, 13-16.

Sensidoni A., Bortolomeazzi R., Da Porto C., Domenis C. e Amati A. 1990. Etude d'une méthode pour la caractérisation de la grappa. In: *Les eaux-de-vie Traditionnelles d'Origine Viticole* (edited by A. Bertrand). Pp 151-162. Paris Cedex: Lavoisier-Tec&Doc.

Versini, G., Dalla Serra A., Monetti A., Ramponi M. e Inama S. 1995. Differenze compositive fra grappe del trentino in funzione dei sistemi tradizionali di distillazione e del processo aziendale. 'Grapparicerca '95, Istituto di San Michele all'Adige, 21 aprile.

