

MECCANISMI DI TRASPORTO IN MATERIALI POROSI INORGANICI PER L’AFFINAMENTO DEL VINO

Luca Riso

Introduzione

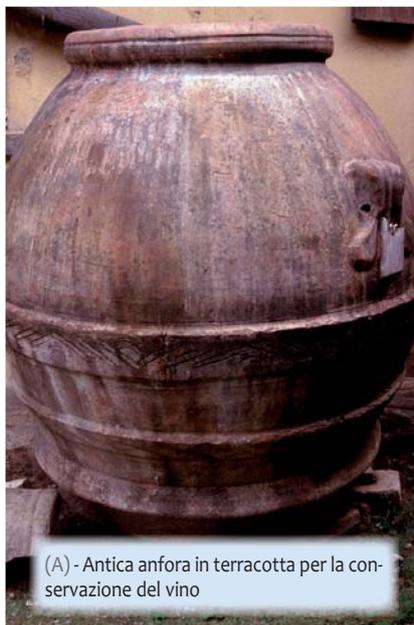
Recentemente sono tornati in auge materiali da anni abbandonati (**cemento**) o da secoli dimenticati (**terracotta**) per l’affinamento e la conservazione del vino (A). La ragione di questo recupero nasce dall’esigenza sentita da molti produttori di un contenitore che consenta un certo grado di trasferimento di ossigeno al vino senza alterarne però odore o sapore con contributi estranei, come accade con le botti di legno. Ci concentreremo in questa analisi sui **contenitori di ceramica**, intendendo con tale termine i materiali tradizionali di origine naturale, che vanno dalla più povera terracotta alla più raffinata porcellana.

Generalità sui materiali ceramici

Con il termine materiali ceramici “tradizionali” si intendono tutti i prodotti ottenuti a partire da materie prime naturali, eventualmente setacciate, macinate o lavate, ma non trattate in alcun modo che ne possa alterare la natura chimica. I materiali ceramici tradizionali sono quindi ottenuti da **terre estratte da cava**. Essi possono essere prodotti da terre estratte da un singolo sito senza nessun vaglio, come nel caso della terracotta, che rappresenta il livello più basso dei materiali ceramici tradizionali, oppure da miscele estratte in diverse parti del mondo, in funzione del loro livello di purezza e delle caratteristiche finali che si desidera, come nel caso delle porcellane che rappresentano invece il livello più alto della categoria. Nella natura intrinseca del materiale ceramico è compreso il processo di produzione, che consiste sempre in due fasi: formatura ed essiccazione e cottura.

Formatura

In questa fase la materia prima è addizionata di acqua ed eventualmente altre sostanze quali lubrificanti e leganti (**colle**) per potere avere una consistenza più o meno plastica, e quindi modellata secondo la geometria desiderata.



(A) - Antica anfora in terracotta per la conservazione del vino

L’oggetto così modellato, ma non ancora cotto, si chiama solitamente “**verde**” (Green Body) perché storicamente questo era il colore dei mattoni di argilla pieni appena stampati o estrusi. Possibili sistemi di formatura sono lo stampaggio di polveri o di masse plastiche, l’estrusione e il colaggio. Ad esempio i mattoni sono solitamente estrusi, i piatti e i Clayver (B) stampati e i sanitari colati. Nel campo delle terrecotte sono popolari anche sistemi artigianali come la tornitura manuale o la modellazione a colombino (C).

Essiccazione e cottura

In questa fase i componenti devono prima perdere tutta l’acqua che contengono e poi essere cotti a temperature sufficientemente alte affinché i naturali processi chimico-fisici portino al **consolidamento del materiale**, che può avvenire senza ritiro e lasciando un componente poroso, come con la terracotta, o con ritiro fino anche a eliminazione completa della porosità come nella porcellana.

La natura delle materie prime e del ciclo di cottura (**sinterizzazione**) determinano le caratteristiche ed il tipo di materiale ceramico che si intende produrre. Tutti i materiali ceramici tradizionali sono composti da tre classi di materie prime naturali più o meno pure e in proporzione variabile e segnatamente:

- ⇒ **Argille**. Fillosilicati di diverso tipo, i cui più rappresentativi sono il caolino, l’illite, la montmorillonite e la clorite, sostanze con elevata capacità di assorbire acqua all’interno della loro struttura molecolare fatta di strati di SiO_2 alternati a strati di AlOH che in questo modo acquistano mobilità reciproca e quindi proprietà plastiche.
- ⇒ **Feldspati**. Si tratta di silicati contenenti alcali in grado di fondere sopra i 1000°C .
- ⇒ **Quarzi**. Si tratta di sabbie più o meno fini che conferiscono uno scheletro inerte al materiale ed influenzano le sue caratteristiche meccaniche e le temperature di sinterizzazione. Negli impasti tradizionali possono essere sostituiti dallo stesso materiale ceramico già cotto e rimacinato in forma di sabbia fine. Non conferiscono caratteristiche plastiche ovviamente.

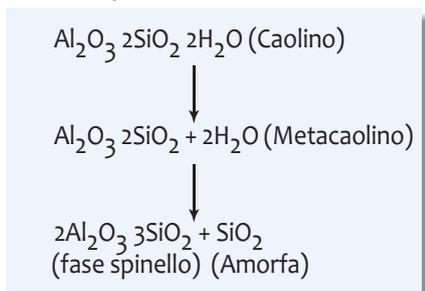


(B) - Moderno contenitore in ceramica Clayver da 250 L ottenuto per stampaggio

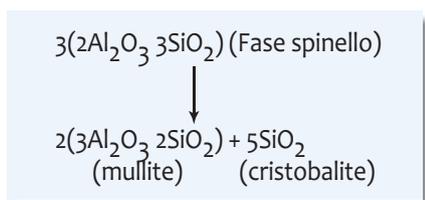
Dopo la cottura queste classi di materiali si trasformano in composti stabili presenti in ogni materiale ceramico, e cioè **mullite**, **silice** (sia vetrosa che cristallina) e **leucite** (nel caso di feldspati potassici) o **albite** (nel caso dei feldspati sodici).

L'evoluzione termica di un materiale ceramico a base argillosa avviene genericamente secondo reazioni e temperature caratteristiche.

- ⇒ A **100-200 °C**: evapora l'acqua zeolitica cioè intrappolata tra gli strati $\text{SiO}_2\text{-AlOH}$.
- ⇒ A **450 °C**: la struttura dei minerali argillosi (illite, caolino ecc.) inizia a decomporsi (**deossidrilazione**).
- ⇒ La trasformazione delle argille si protrae fino a **900 °C**. Ad esempio prima la caolinite forma un composto intermedio, il metacaolino e poi quest'ultimo si trasforma in spinello ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) e fase vetrosa;



- ⇒ A **1000 -1100 °C**: lo spinello si trasforma quindi in mullite primaria e cristobalite



- ⇒ Intorno ai **1000 °C**, inizia a manifestarsi la presenza di una fase liquida dovuta alla fusione dei silicati alcalini, formati dagli ossidi dei minerali argillosi e dalla silice più fine, ma soprattutto alla fusione di miscele eutettiche tra i fondenti feldspatici e il quarzo fine. Infatti a circa **990 °C** il sistema leucite-quarzo presenta un eutettico costituito dal 58,2% di feldspato potassico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e dal 41,8% di quarzo, mentre a circa **1060 °C** il sistema albite-quarzo presenta un eutettico costituito dal 68,3% di feldspato sodico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e dal 31,7% di quarzo.

Da quanto sopra si capisce abbastanza bene che solo sopra i **990-1000 °C** si attivano reazioni allo stato solido che portano alla formazione di fasi estremamente stabili chimicamente e refrattarie come la mullite, insieme alla fusione di frazioni più o meno consistenti di materiale. È proprio la formazione di

queste fasi liquide che determina, con l'innalzamento della temperatura, la progressiva diminuzione della porosità e la formazione di fasi vetrose molto stabili chimicamente tipiche dei gres, gres porcellanati e delle porcellane propriamente dette. In particolare vengono comunemente chiamati gres quei materiali abbastanza ricchi di fasi fondenti (feldspati) in grado di produrre materiali a bassissima porosità anche a temperature "relativamente" basse (intorno a **1200 °C**), mentre per le porcellane occorre salire anche a **1400 °C** ottenendo però materiali con caratteristiche meccaniche più elevate (D).

Porosità dei materiali ceramici

Un materiale ceramico presenta sempre un certo livello di porosità che può essere molto elevato (20%) o molto basso (<1%). La porosità è una delle caratteristiche più complicate di un materiale. Da un punto di vista numerico essa è banalmente il rapporto tra il volume dei "vuoti" di un solido e il suo volume totale. La porosità però non ha



(C) - Fase di lavorazione a colombino, metodo artigianale per la modellizzazione delle anfore

Foto: Artanova

solo un aspetto quantitativo (non basta un numero per descriverla); ad esempio in due sistemi diversi, a parità di valore percentuale, in un caso può essere **aperta (passante)** e nell'altro **chiusa** e quindi inaccessibile ai meccanismi di trasporto.

I materiali come il gres, ad esempio, hanno sempre una porosità piuttosto piccola (<5-2%) in parte aperta e in parte chiusa. La porosità aperta si misura ad esempio pesando quanta acqua viene assorbita da un campione di materiale, oppure da quanto mercurio si riesce a intrudere a una data pressione. Con quest'ultima misura si ha anche un indice della distribuzione della dimensione dei pori facendo variare la pressione di intrusione.

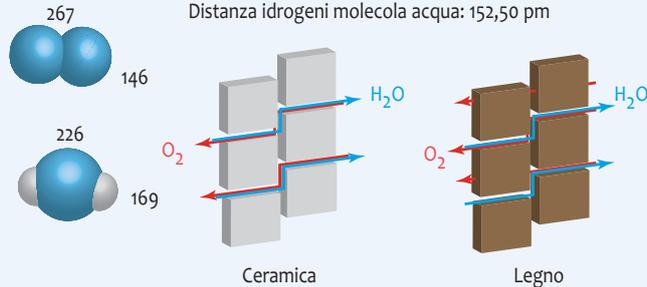
I meccanismi di trasporto

Nei sistemi ceramici la porosità aperta determina dei veri e propri canali attraverso cui può essere trasportata materia, sia essa in forma gassosa che liquida. In effetti è proprio questo che accade in contenitori come le anfore di terracotta quando si riempiono con il vino.



(D) - Forno per la cottura delle argille

(E) - Modello dei diversi meccanismi di trasporto in ceramica e legno



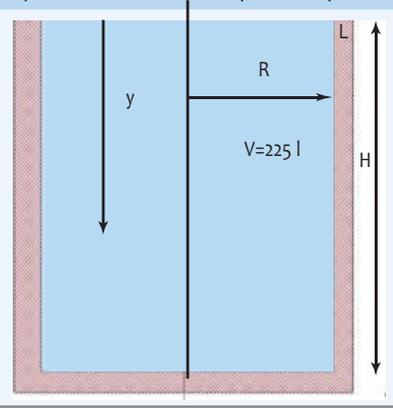
Dalla figura (E) si capisce che essendo le molecole di acqua e quelle di ossigeno molto simili come dimensione, è molto facile che una parete porosa che lascia passare molto ossigeno sia anche molto permeabile all'acqua. Non si tratta di una situazione confrontabile con quanto accade con il legno. Nel caso del legno alcuni studi ritengono che l'ossigeno non passi solo da pori geometrici, ma prevalentemente attraverso la struttura molecolare stessa del legno (proteine e cellulosa) in grado di trattenere l'acqua e lasciare passare il gas.

Nel caso dei materiali ceramici occorre quindi porre una certa attenzione al fatto che una porosità troppo alta farà certamente fuoriuscire molto vino.

Trasporto dell'acqua

Per calcolare la perdita idraulica di una membrana porosa si può usare la relazione di Darcy ipotizzando un contenitore cilindrico di dimensione simile ad una barrique (raggio $R=0.267$ m, altezza $H=1$ m, e spessore $L=2.7$ cm con ipotesi $L \ll R$), pieno di acqua e posto in piedi, facendo i calcoli per diversi materiali (F).

(F) - Modello cilindrico approssimante una barrique dello stesso volume e spessore di parete



(ΔP) è data dalla seguente espressione:

$$Q = kA/\mu (\Delta P/L) \text{ Formula di Darcy}$$

Dove il coefficiente di proporzionalità k si chiama permeabilità e ha dimensione di una superficie (G).

(G) - Perdita di fluido in funzione della porosità della parete del contenitore

$$Q(y) = \frac{kA}{\mu} \frac{\Delta P(y)}{L}$$

$$dQ(y) = \frac{k2\pi R dy}{\mu} \frac{\rho g y}{L}$$

$$Q(y) = \frac{2\pi R k \rho g}{\mu L} \int_0^H y dy$$

$$Q = \frac{k\pi R H^2}{L} (\text{fianco}) + \frac{k\pi R^2 H}{L} (\text{fondo})$$

$$K_{\text{max}}(\text{cemento}) = 7.7 \cdot 10^{-13} \text{ m/s}$$

$$K_{\text{max}}(\text{claybrick}) = 3.8 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$$

Per sistemi a porosità aperta di particelle impaccate risulta che $k=Cd^2$ dove d è il diametro delle particelle e C una costante che tiene conto della geometria del poro. In questi sistemi d è proporzionale alla dimensione del poro.

K (grande) si chiama conducibilità idraulica e tiene conto sia delle caratteristiche del sistema poroso che del fluido che lo attraversa.

$$K(\text{grande}) = k(\text{piccolo}) \rho g / \mu$$

Si può dimostrare che il calcolo esatto porta per il flusso sul fianco all'espressione $Q = k\pi H^2 / \ln(R_2/R_1)$ con R_1 e R_2 diametro interno ed esterno. Il calcolo esatto differisce da quello approssimato (ipotesi $L \ll R$) in modo trascurabile.

Si ottiene per un cemento 10-4 litri/ora, e per una terracotta di bassa qualità circa 0,5 litri/ora, che è un valore assolutamente non desiderabile.

Trasporto dell'ossigeno

Si può anche calcolare quanto ossigeno penetra per diffusione attraverso la parete porosa dello stesso contenitore di cui sopra, supponendolo pieno di un liquido come il vino in grado di assorbire tutto l'ossigeno in ingresso. La nota legge della diffusione di Fick deve essere però corretta con un coefficiente di diffusione modificato in modo da tenere conto delle caratteristiche geometriche della porosità, contenute nei

Ricordiamo che l'equazione di Darcy afferma che la quantità in volume per unità di tempo (Q) di un liquido con viscosità (μ) che attraversa un percorso poroso lungo (L) e con sezione (A) con caduta di pressione

termini del valore assoluto ϵ , della sua tortuosità (τ) e della costrittività (δ), il cui significato è illustrato qui sotto. Si considera la parete completamente impregnata del liquido (H).

(H) - Parametri geometrici legati al trasporto dell'ossigeno

$$\Phi_{O_2} = D_{\text{eff}} \frac{\Delta C_{O_2}}{L}$$

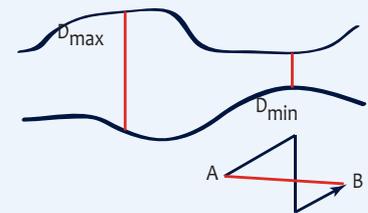
$$\delta = \text{costrittività} \sim 0,7$$

$$D_{\text{eff}} = D_{H_2O} \frac{\epsilon \delta}{\tau^2}$$

$$\tau = \text{tortuosità} \sim 1,4$$

$$\epsilon = \text{porosità} \sim 0,2$$

sono valori tipici per mattoni di terracotta



$$\delta = \frac{\sqrt{D_{\text{MAX}} D_{\text{MIN}}}}{D_{\text{MEDIO}}} = \frac{D_{\text{Geometrico}}}{D_{\text{Aritmetico}}}$$

$$\tau = \frac{\text{Spazio percorso da A a B}}{\text{Distanza (A - B)}}$$

$$\epsilon = \frac{\text{Vol}_{\text{VUOTI}}}{\text{Vol}_{\text{TOTALE}}}$$

Si ottiene $D_{\text{eff}} \sim 7 \cdot 10^{-11}$ m²/sec. Poiché $CO_2 = 0$ dentro il vino e $CO_2 = 7.2$ mg/l sulla pellicola esterna (valore di saturazione dell'acqua), considerando lo spessore del cilindro 2.7 cm, la sua superficie ~ 2 m² e il suo volume 225 l, si ottiene per un materiale come la terracotta $\Phi_{O_2} \sim 0.6$ mlO₂/litro/mese Il valore tipico di una barrique di legno è 2.2 mlO₂/litro/mese.

Conclusioni

I banali calcoli effettuati usando esclusivamente dati di letteratura sono però sufficienti a suggerire alcune conclusioni.

- ⇨ È possibile realizzare un contenitore poroso che consenta il passaggio di ossigeno verso il vino.
- ⇨ Attraverso la stessa porosità necessariamente potrà anche percolare liquido all'esterno.
- ⇨ Il controllo della porosità deve essere molto accurato per evitare perdite eccessive.
- ⇨ L'ossigenazione può risultare piuttosto modesta se non si vuole perdere vino in eccesso.

Luca Risso

Clayver srl, Via alla Costa 16, 17047 Vado Ligure (SV)
info@clayver.it