

Alla ricerca del tappo ideale

di Carlo Giavarini, Maria Laura Santarelli, Annibale Vezzoli

L'aumento e la diffusione della produzione di vino in bottiglia, cui si contrappone una disponibilità non illimitata di sughero di qualità, ha portato in certi casi ad uno scadimento della qualità dei tappi; sempre più frequenti sono le bottiglie che "sanno di tappo" e cioè di tricloroanisolo. Negli ultimi anni si è quindi assistito ad una diffusione di tappi di plastica (sintetici), con forma e caratteristiche che imitano il sughero. Sulla base di alcune prove sperimentali, l'articolo prende in considerazione i tipi di materia plastica più impiegati e le metodologie di produzione.

Il processo per ottenere un tappo sintetico capace di preservare nel tempo tutte le caratteristiche del vino è ancora in atto. Per garantire sia il produttore dei tappi che del vino, è indispensabile e urgente definire caratteristiche chiare, se non una vera e propria scheda di qualità. Manca infatti, anche a livello internazionale, una normativa di riferimento per i tappi sintetici. Ma analizziamo, ora, le caratteristiche del tradizionale tappo di sughero e degli innovativi tappi in plastica.

Il tappo in sughero

Dal punto di vista botanico, il sughero è il tessuto sperimentale secondario del *Quercus Suber* costituito da suberina (ca. 45%), lignina (ca. 27%), tannini (ca. 6%) oltre a ceroidi e altri componenti [1, 2]. I pregi del sughero sono noti: ermeticità, relativa inerzia chimica, elasticità, sofficietà, aderenza, resistenza meccanica, lavorabilità e durata.

A fronte di una produzione di vino in forte espansione, sia quantitativa sia qualitativa, i paesi produttori di sughero per tappi sono però sempre gli stessi: Portogallo e Spagna, soprattutto, seguite a distanza da Italia e pochi altri minori (Algeria, Marocco, Tunisia e Francia). Risulta quindi molto difficile far fronte a una richiesta stimata di circa 13 miliardi di tappi l'anno. Ciò ha comportato, oltre ad un aumento del prezzo dei sugheri, la necessità di ricorrere ad un più completo sfruttamento delle risorse esistenti tramite, ad esempio, l'agglomerazione di piccoli granuli o pezzi di sughero legati insieme da apposite resine collanti. Il tappo "tecnico" è nato originariamente per champagne e spumanti; i prodotti migliori comprendono uno o due dischi di sughero intero, incollato sulla parte a contatto con il vino.

La leggenda che il vino deve "respirare" attraverso il tappo è, a parere nostro, da sfatare. A parte la diffusa attuale presenza della banda stagnata che sigilla la parte superiore della bottiglia, non si capisce come possa esserci contatto con l'atmosfera in un materiale granulare pressato e tenuto insieme da collanti elastomerici, di per sé impermeabili. Anche il consiglio di tenere la bottiglia inclinata o addirittura capovolta (per mantenere l'elasticità del tappo) non sembra molto favorevole allo scambio di gas con l'atmosfera circostante. Il tappo di sughero,

C. Giavarini, M.L. Santarelli, Dipartimento di Ingegneria chimica - Università di Roma "La Sapienza"; A. Vezzoli, Centro Ricerche "G. Natta", Basell Poliolefine Italia - Ferrara. carlo.giavarini@uniroma1.it



Figura 1 - Tappi sintetici di vario tipo, prodotti per stampaggio e per estrusione

che comunque svolge egregiamente la funzione che gli è demandata, fa soprattutto parte di un rituale a cui gli amatori del buon vino possono difficilmente rinunciare. Negli ultimi tempi, però, un problema è diventato attuale: quello del rilascio, da parte dei tappi, di sostanze in grado di alterare il sapore del vino. Il principale responsabile è il 2,4,6-tricloroanisolo (TCA) che conferisce il classico odore e sapore di tappo al vino; altri composti clorofenolici sembrano comunque contribuire al fenomeno [2, 3]. È abbastanza seccante, avendo speso 20 o 30 euro per una bottiglia, doverla buttare perché "sa di tappo". Questo problema sta ossessionando molte case produttrici di vino (specie se pregiato). Il TCA è un potente aromatizzante: c'è chi dice che basterebbe un cucchiaino per rovinare tutta la produzione di vino degli Stati Uniti. Ci sono vari tentativi di produrre tappi deodorizzati o disinfettati prima dell'agglomerazione, o privati della componente lignina, ritenuta principale responsabile delle formazione di TCA; non sembra tuttavia che tali tecniche abbiano per il momento grande successo. Recentemente uno di questi produttori è stato citato da una casa vinicola americana per un danno di 250.000 dollari, derivato dalla contaminazione con TCA del suo Chardonnay.

Il tappo di plastica

È ovvio che, per la sostituzione del sughero, si sia pensato alla plastica, creando un tappo che assomigli il più possibile a quello di sughero nella forma e nel colore, per non disturbare troppo il rituale dell'apertura di una buona bottiglia di vino (Figura 1). I problemi da risolvere (a parte quelli estetici che non sono pochi) non derivano, contrariamente a quanto molti potrebbero pensare, dalla composizione chimica della miscela polimerica, ma dalle caratteristiche fisiche e meccaniche necessarie per una buona tenuta. Molti materiali polimerici infatti, dalle poliolefine a determinati tipi di elastomeri, sono già collaudati dall'industria alimentare e hanno ottimamente superato varie prove di cessione. Il tappo deve poter supportare la strizione durante l'imbottigliamento, senza subire allungamenti per scorrimento del polimero; deve inoltre avere un certo recupero elastico che gli consenta di mantenere la pressione sul collo della bottiglia, assicurando così una tenuta perfetta. L'aria, ovvero l'ossigeno, non deve infatti entrare in contatto col vino. Non è tutto: il tappo deve mantenere anche una certa sofficietà, tale da permettere sia l'inserimento del cavatappi, sia la facile estrazione del

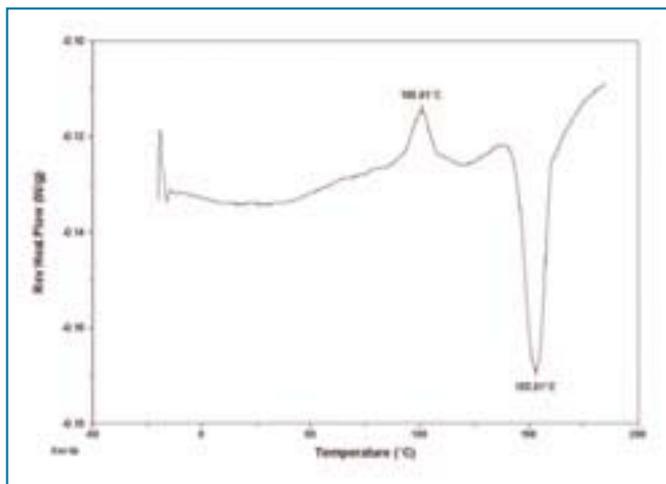


Figura 2 - Analisi Dsc (Differential scanning calorimetry, TA Instruments) di un tappo costituito da S-EB-S e da PP

tappo. La vite del cavatappi deve penetrare ed essere trattenuta durante la stappatura, ma deve essere facilmente liberata dal tappo. Caratteristiche come quelle sopra citate possono essere ottenute solo attraverso un'azione combinata tra l'uso di mescole parzialmente elastomeriche e la creazione di una struttura del tappo "semi-espansa", costituita cioè da una pelle di materiale polimerico compatto e da un nucleo interno con microcellule chiuse, ad imitazione del sughero. Il ritorno elastico del sughero si basa infatti essenzialmente sull'inclusione di gas in un tessuto cellulare chiuso.

Un indubbio vantaggio dei tappi di plastica è il costo, decisamente inferiore a quello di un buon tappo di sughero. Una ricerca condotta dall'Australian Wine Research Institute ha messo a confronto 14 tipi di tappi commerciali per valutare le relazioni tra le loro proprietà fisiche e le proprietà sensoriali del vino [4]. Due dei tappi erano di sughero convenzionale, due di sughero tecnico; nove erano fatti con polimeri sintetici e uno era a vite. Sono state valutate la forza di estrazione del tappo dalla bottiglia, l'estrazione del cavatappi dal tappo e la facilità di reinserimento manuale del tappo estratto. Per la maggior parte dei tappi di plastica, l'energia necessaria per l'estrazione aumentava al diminuire della temperatura. L'estrazione dal cavatappi era in genere più difficile rispetto ai tappi convenzionali. Due tappi mostravano cattive tenute e addirittura perdite di vino. Un tappo di sughero "tecnico" e uno di plastica davano sapore al vino (TCA e stirene, rispettivamente). La prova di tenuta veniva fatta controllando la concentrazione di SO₂.

Dopo dodici mesi le migliori prestazioni relativamente alla tenuta di SO₂ e di sapore (nonché alla mancanza di ossidazione) erano date dal tappo a vite e, in genere, dai sugheri naturali; alcune delle bottiglie però sapevano di tappo (per ogni tipo di tappo le prove venivano ripetute con vari esemplari). I sugheri tecnici provati non erano soddisfacenti. Anche studi condotti in Europa [5] avevano riscontrato in alcuni casi problemi di ossidazione del vino dopo 12 mesi di imbottigliamento con tappi sintetici. Dopo 18 mesi, solo pochi tappi mostravano un buon comportamento (relativamente alle caratteristiche organolettiche), senza diminuzione dell'efficacia della tenuta o formazione di TCA [4]. Relativamente alle plastiche, solo una (come detto) presentava problemi di cessione.

La conclusione dello studio è stata che la maggior parte dei tappi di plastica si è dimostrata adatta solo per conservazioni

di breve durata (ca. 12 mesi), senza dare garanzie per i vini da invecchiamento. Va comunque detto che in questo campo i progressi sono molto veloci e che esiste una netta differenza tra i tappi di plastica di recente introduzione e quelli precedenti [3]; ciò vale ovviamente per i prodotti più qualificati.

Le materie plastiche per i tappi

I nostri laboratori hanno analizzato un certo numero di tappi in commercio. L'analisi al microscopio mostra notevoli differenze tra i vari prodotti: la struttura cellulare del sughero resta comunque difficile da imitare. In linea di massima si può dire che le mescole "di qualità" più usate dagli americani (Supreme Corq) sono mediamente costituite da circa il 30% di polipropilene omopolimero (PP) e dal 70% di S-EB-S (stirene-etilene/butene-stirene) olio esteso (Figura 2). A differenza dei co-polimeri SBS, la gomma termoplastica S-EB-S non ha doppi legami nella catena principale e quindi presenta buone resistenze all'ossidazione e all'invecchiamento; resistendo a temperature anche superiori ai 150 °C, può essere sterilizzata. Come le altre gomme termoplastiche, è caratterizzata da una "reticolazione fisica" tridimensionale a freddo, dovuta alla presenza dei blocchi polistirenici. Nel tappo, il termoelastomero conferisce elasticità e resistenza al creep, mentre il PP produce le necessarie durezza "shore". I prodotti più diffusi al momento sono quelli della Kraton Polymers (Shell).

La Neocork, altra nota (e più giovane) produttrice americana, utilizza invece politene a bassa densità (LDPE), ricoperto in superficie da un elastomero termoplastico poliolefinico (TPE); tra le grandi società produttrici di tappi, è una delle poche che impiega uno speciale processo di coestrusione e non lo stampaggio. Le mescole dei tappi australiani sono spesso costituite da S-EB-S insieme a EVA (etilenvinilacetato); una composizione tipica è: 80% EVA e 20% S-EB-S (Figure 3 e 4). Mescole a base di EVA sono comuni in molti tappi prodotti in Italia. Una ditta inglese produce anche tappi a base di polistirolo espandibile per alimenti (dichiarato "espanso ad alta densità": 100 g/l), che però forse danno qualche problema di cessione [4].

Esiste poi una vasta gamma di prodotti (soprattutto tra gli estrusi) fatti con mescole di tipo vario, spesso a base di polietilene. Alcuni prodotti sono, anche visivamente, di qualità e fattura scadente; una volta sezionati, mostrano vistose disomogeneità al loro interno: una "crosta" troppo dura in periferia

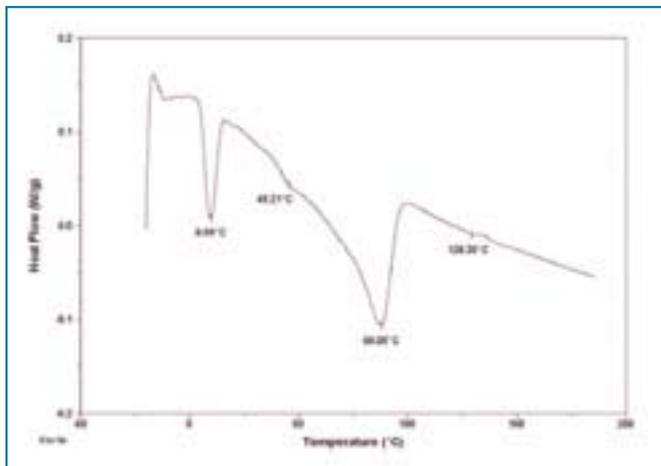


Figura 3 - Analisi Dsc di un tappo costituito prevalentemente da EVA

e porosità microscopica solo nel centro. Se si riporta in un grafico la forza esercitata sul collo della bottiglia, in funzione del tempo di invecchiamento del vino, si ha una curva del tipo di quella riportata in Figura 5, dove la linea tratteggiata orizzontale indica la forza ideale per la tenuta del tappo e per l'estrazione. Al momento, molti tappi di plastica mostrano una pendenza della curva troppo accentuata. La ricerca deve portare alla situazione di una curva piatta il più possibile e vicina a quella ideale. Per risolvere il problema, alcune case produttrici consigliano l'uso di lubrificanti appositi che, fra l'altro, facilitano la stappatura alle basse temperature.

Il processo di espansione

Negli ultimi anni c'è stato un proliferare di produttori di tappi di plastica, capeggiati dal mercato americano e australiano. Capofila è stata la Supreme Corq, la prima ad avere commercializzato, già nel 1993, un tappo sintetico. Anche in Italia sono nati alcuni importanti produttori, sia di tappi sia di macchine per produrli [3]. Pur essendoci vari tentativi (anche riusciti) di produzione per estrusione, la tecnica più diffusa è ancora lo stampaggio; esistono macchine piccole e compatte, capaci di produrre per stampaggio anche un tappo al secondo, con un controllo del dosaggio del materiale molto più efficace rispetto all'estrusione. L'espansione del tappo viene ottenuta mediante l'aggiunta alla miscela polimerica di specifici agenti espandenti in grado di sviluppare, per decomposizione termica, elevate quantità di gas.

Tra gli agenti espandenti commerciali più utilizzati, anche per ragioni di idoneità alimentare, figura una miscela di sodio bicarbonato e di acido citrico, la cui decomposizione dà luogo alla formazione di anidride carbonica. L'espandente è aggiunto al polimero in forma solida (polvere o "masterbatch") con una semplice operazione di miscelazione a secco. Il meccanismo di espansione prevede una preliminare decomposizione dell'agente di espansione nella zona centrale del cilindro di plastificazione della pressa di iniezione e, sotto l'azione della pressione esistente nel cilindro stesso, la completa dissoluzione del gas nel fuso polimerico. Poiché l'espansione è un processo estremamente veloce (0,02-0,20 s) la fase di riempimento della cavità dello stampo viene effettuata da un polimero già in avanzata fase di espansione. Il contatto e l'attrito del polimero contro le pareti fredde dello stampo danno origine ad

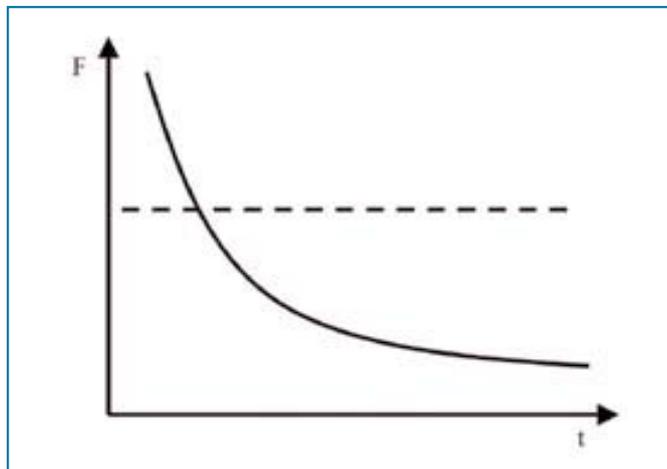


Figura 5 - Grafico tipico dell'andamento della forza esercitata sul collo della bottiglia in funzione del tempo

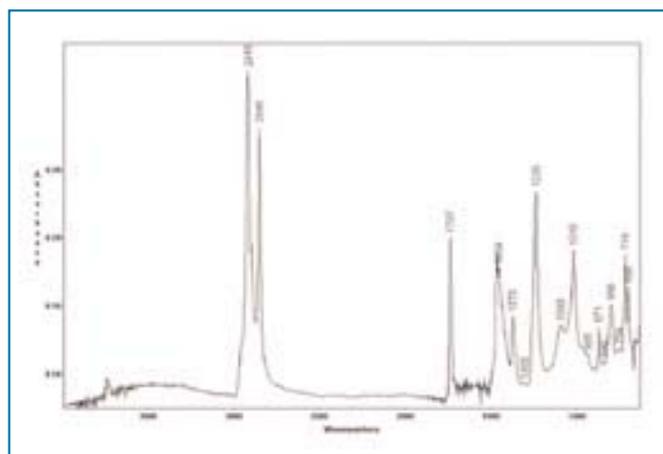


Figura 4 - Analisi Ftir del tappo contenente EVA (Figura 3); la presenza del gruppo C=O è evidenziata dal picco a 1.737 nm

una tipica struttura semi-espansa costituita da una "pelle" pressoché compatta e da un nucleo cellulare. Un ulteriore fenomeno visibile sulla superficie del tappo, correlato a tale meccanismo di iniezione, è la comparsa delle tipiche venature di giunzione dei flussi (ad imitazione del sughero) che sul tappo di plastica possono risultare esteticamente gradevoli.

Una densità ritenuta ottimale per il tappo è ca. 0,5 g/ml; se inferiore (ad esempio 0,2 g/ml come quella del sughero) non si ha, sulle pareti di vetro, la "spinta" sufficiente per avere la tenuta. Poiché le caratteristiche fisico-meccaniche di un manufatto espanso sono strettamente dipendenti dalla sua densità, è facile intuire come l'aspetto tecnico più rilevante nel processo di stampaggio di un tappo semi-espanso sia quello di assicurare un'omogenea distribuzione della densità su tutta la sua lunghezza ed un'omogenea distribuzione dimensionale della struttura cellulare. Nella tappatrice i tappi di sughero, aventi diametro maggiore, subiscono una compressione maggiore; le forze che devono essere applicate restano tuttavia molto minori per il sughero naturale rispetto al tappo in plastica. Da tutto ciò nasce la particolare attenzione posta nella messa a punto di sofisticate miscele di agenti espandenti (per imitare la struttura del sughero) e la scelta, da parte dei produttori di macchine da stampaggio, di costruire modelli cosiddetti "tailor-made", progettati cioè sulle specifiche esigenze del tappo di plastica da produrre. Anche le caratteristiche superficiali dei tappi sono importanti: si deve avere infatti la possibilità di stampare scritte sul tappo stesso; i tappi di migliore qualità possiedono una superficie adatta e prevedono l'utilizzo di speciali inchiostri.

Il controllo di qualità

Le determinazioni più importanti per i tappi tradizionali sono: il controllo dimensionale del peso specifico, la verifica del tasso di umidità, le prove di resistenza a trazione, a torsione e all'estrazione dal collo delle bottiglie, il controllo del punto di fusione dei lubrificanti solidi e dello scorrimento dei semi-solidi, il controllo dell'eventuale presenza di muffe nelle cavità lenticolari, le prove di imbottigliamento, la prova organolettica del "gusto di tappo" [6, 7]. La norma Uni Iso 9727 del 1993, contiene l'elenco delle prove fisiche e dei metodi di riferimento per i tappi cilindrici di sughero naturale [6]. Solo per prove particolari, le norme e i controlli sopra menzionati pos-

sono riferirsi ai tappi di plastica, con qualche eventuale adattamento. In effetti, manca, anche a livello internazionale, una normativa di riferimento per i tappi sintetici. Tale normativa dovrebbe portare anche all'identificazione, almeno a livello di grandi classi, dei materiali costituenti il tappo e dovrebbe altresì definire criteri per stabilirne durata, tenuta ed efficacia nel tempo, in condizioni diverse di temperatura e pressione.

La formulazione e il progetto dei futuri tappi dovrà necessariamente essere inquadrato in un'efficace normativa, a garanzia dei produttori più seri e del successo del tappo sintetico. In caso contrario il settore sarà preda della confusione e della più assoluta anarchia.

Conclusioni

La disponibilità non illimitata di sughero e il conseguente scadimento della qualità (soprattutto in termini di cessione di sapori e odori) hanno portato alla necessità di integrare il tradizionale tappo di sughero con tappi di plastica. Per salvaguardare il rito di stappatura della bottiglia, questi tappi cercano di imitare il più possibile il sughero, le cui ottime prestazioni restano comunque, dal punto di vista fisico e meccanico, un necessario punto di riferimento. Alcuni studi hanno mostrato che la tenuta di molti dei tappi di plastica non è in genere affidabile dopo un anno. La tendenza sembra essere, anche per il futuro, quella di una coabitazione tra sugheri e plastica; così ad esempio, il produttore californiano Sebastiani impiega ogni anno circa 60 milioni di tappi sintetici e 4 milioni di tappi di sughero di alta qualità per i suoi vini più pregiati [8]. I tappi di plastica sono quindi, in linea di massima, adatti per i vini a limitata stagionatura (in genere i bianchi). Sembra comunque, in proposito, che il 90% dei vini siano consumati entro l'anno dall'imbottigliamento e molti entro 24 ore dall'acquisto.

Le prove effettuate dagli Autori del presente articolo hanno mostrato esistere una certa "anarchia" nel campo dei tappi sintetici, sia riguardo la composizione sia le caratteristiche fisiche e meccaniche. Sembra quindi indispensabile, per garantire sia il produttore del tappo sia del vino, definire delle caratteristiche chiare, se non una vera e propria scheda di qualità. Proprietà importanti, come il rilassamento nel tempo (a livello radiale) e l'omogeneità fisico-chimica del materiale dopo formatura, devono essere definite e certificate.

Bibliografia

- [1] Anonimo, "I tappi" Le Monografie, suppl. *Corriere Vinicolo*, aprile 2000, **14**, 3.
- [2] B. Merlo, *Imbottigliamento*, 2000, **11**, 92.
- [3] V. Mazzoleni *et al.*, Manuale d'uso delle tecniche di tappatura delle bottiglie di vino, Area Science Park, Trieste, n° 14, settembre 2001.
- [4] P. Godden *et al.*, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2001, **7**, 2.
- [5] T. Magretti, *Imbottigliamento*, 2000, **2**, 38.
- [6] Norme Uni, Commissione "Legno": Uni 2097, Uni Iso 2569, Uni Iso 3836, Uni Iso 4707, Uni Iso 9727.
- [7] S. Zanzinotto, *Vini d'Italia*, 1991, **1**, 19.
- [8] Anonimo, *Chemical & Eng. News*, 21 agosto 2000.