

# ANALISI DEGLI OLI

---

Gabriele Galbiati VA CHIMICI  
I.T.I.S. Ettore Molinari  
A.s. 2002/2003

# INDICE

## 1) ASPETTI GENERALI:

- How olives are turned into oil??..... Pag 1
- Lipidi, composizione chimica e strutturale..... Pag 3
- Reazioni principali..... Pag 8
- L' azione dei saponi e i fosfolipidi..... Pag 9

## 2) ANALISI DEGLI OLI:

- Tabelle NGD..... Pag 11

## 3) PARAMETRI NGD ANALIZZATI:

- Determinazione Acidità..... Pag 14
- Determinazione N° perossidi..... Pag 16
- Determinazione N° di iodio, metodo Wijs..... Pag 19
- Determinazione indice di rifrazione..... Pag 21
- Determinazione N° saponificazione..... Pag 22
- Determinazione Fluorescenza, luce di Wood..... Pag 24
- Det. Spettrofotometrica nell' UV..... Pag 25
- Det. Spettrofotometrica nel VIS..... Pag 29
- Saggio di Kreis..... Pag 31
- Det. Composizione acidi grassi, analisi GC..... Pag 32
- **Tabella Riassuntiva.....Pag 35**

## 4) PRODUZIONE DI OLI LUBRIF. INDUSTRIALI..... Pag 36

## 5) CATABOLISMO DEI LIPIDI..... Pag 37

## 6) TRATTAMENTO DATI.....Pag 39



## How olives are turned into oil ??

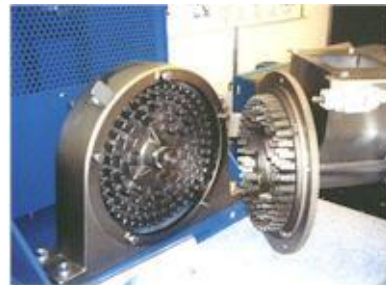
Olive oil is extracted from the fruit of olive's tree, that is a typical Mediterranean plant. Oil comes out from the maturation of the fruit, when its colour change from green into purple-black. Olive oil preparation is the result of a process of different steps in order to preserve the natural components of olives. First oil production goes back to Egypt history in Mediterranean field.

- The first step is olives picking, which is the most expensive phase of the process due to the manual picking system.
- The second step is olives cleaning: in this phase, stems, twigs and leaves are removed and olives may be cleaned with water to remove pesticides or dirt.
- The third step is olives grinding and consists in shredding of the fruit, and breaking the stone in order to separate the oil from the fruit and to grind the olive into olive-paste. This phase can be done with two different methods:

### Stone olive mills:



### Metal toothed grinder:



- The fourth step is the malaxation (mixing) of the olive-paste: this step allows small oil droplets to combine into bigger ones which can be removed in the next step. It's an absolutely necessary step. Olive-paste is often heated to 28 degrees centigrade during this process. The most common mixer is a horizontal trough with spiral mixing blades.



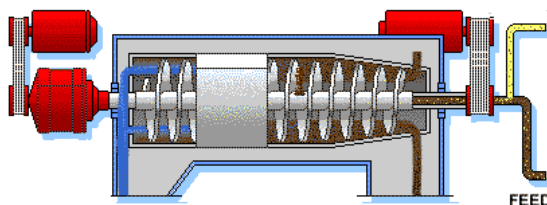
### Mixer.

- The fifth step is the separating of the oil and water from the olive paste through a heavy pressure. This step allows to obtain two different portion of the oil-paste: one liquid called “must” from which is made oil (see next step) and another solid called olive residues.



**Hydraulic olive press**

- The sixth step is the centrifugation of the must. This phase allows to separate oil from water in the must.



**Centrifugal Decanter**

After centrifugation, the oil is not limpid, so it is located in dedicated places in order to season it.

During the period of seasoning, there is the sedimentation of suspended material.

The vergine oil obtained can be used for food uses only if the acidity is less than 3,3% otherwise it must be refined or it can be use for industrial uses.

Italy, with Spain and Greece, is the major producer of vergine oil.

## **Different kind of oil...**

. Extra-vergine olive oil and vergine olive oil are made only by squashing and pressing the fruit without any kind of chemical manipulation. Special equipment and chemical substances (butane, propane, etc.) are used to extract the juice from the olive. There are important differences between olive oils:

- **Extra-virgin olive oil:** it is made by simply squashing the olives at room temperature, has got maximum acidity of 1%. The lower the acidity the better the oil.
- **Virgin olive oil:** is the most frequently available on the market. It is made by the same way as the extra-virgin, but its degree of acidity is higher ( from 1% to 2%) so it is of worse quality.
- **Olive oil:** it is made by mixing virgin oil and refined oil, its degree of acidity has to be lower than 3.3%. Acidity is not a matter of comparison in this case because this kind of oil is chemically manipulated.
- **Husk(Sansa: residuo solido v.5 ° step) oil:** husk oil is made by treating the husk with a chemical solvent, then it is refined, mixed with virgin oil and put on the marke

# I LIPIDI

## COMPOSIZIONE CHIMICA E STRUTTURALE:

I lipidi costituiscono una delle quattro classi di sostanze biologicamente attive (carboidrati, proteine e acidi nucleici) e si differenziano dalle altre per la loro insolubilità in acqua contrapposta alla solubilità in solventi organici non polari (etere, acetone, ecc.).

Le sostanze grasse e gli oli sono dei lipidi, ricoprono un ruolo importantissimo nell'alimentazione umana in quanto i lipidi costituiscono una ricca fonte di energia ed entrano nella composizione di tutte le membrane cellulari.

Trovano largo impiego nel campo alimentare ma non solo: come vedremo in seguito, secondo alcune reazioni possono essere sfruttati nell'industria dei detersivi nella preparazione di vernici, lacche, ecc..

Nelle molecole lipidiche si possono generalmente individuare due frazioni distinte:

**SAPONIFICABILI**, frazione costituente il 90-95% di una sostanza grassa ed è costituita da:

- Trigliceridi
- Fosfolipidi
- Digliceridi
- Monogliceridi
- Acidi grassi liberi

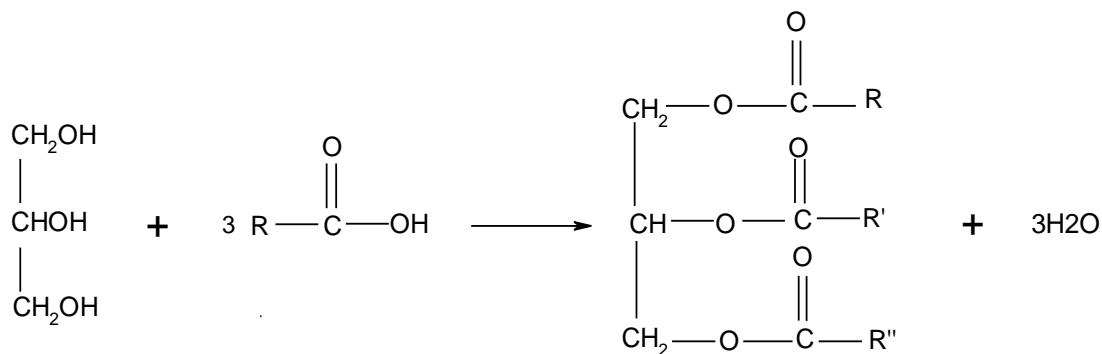
Queste molecole idrolizzano a caldo con una base alcalina, dando come prodotto i noti saponi (secondo la reazione di saponificazione).

**INSAPONIFICABILI**, generalmente questa frazione rappresenta lo 0,5 – 4,0% di una sostanza grassa grezza; attraverso i processi di raffinazione (se avvengono) questa frazione può essere drasticamente ridotta. E' costituita da:

- steroli
- cere
- alcoli alifatici
- vitamine
- pigmenti

Queste molecole non danno reazione di saponificazione e quindi vengono chiamate in saponificabili.

Da un punto di vista chimico- molecolare possiamo definire i lipidi come, **triesteri ottenuti da acidi carbossilici esterificati con glicerolo.**



Gli acidi grassi naturali più comuni che, esterificati dal glicerolo danno i lipidi possono essere acidi grassi saturi e insaturi (con o senza doppi legami); i doppi legami degli insaturi hanno configurazione *cis* e non sono coniugati tra loro.

Per motivi pratici e di riconoscimento, le formule degli acidi grassi vengono abbreviate nella

	Nome comune	N° atomi C	Formula di struttura	p.f., °C
<b>Saturi</b>	acido laurico	12	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	44
	acido miristico	14	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	58
	acido palmitico	16	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	63
	acido stearico	18	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	70
	acido arachidico	20	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	77
<b>Insaturi</b>	acido oleico	18	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	13
	acido linoleico	18	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	-5
	acido linolenico	18	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	-11

formula X:Y,n-m dove:

**X** = numero degli atomi di carbonio della molecola.

**Y** = numero dei doppi legami.

**C**<sub>X:Y,n-m</sub>

**m** = posizione del 1° doppio legame numerato a partire dall'estremo metilico.

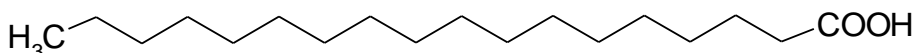
**n** = indica doppio legame (nomenclatura "biologica").

La nomenclatura chimica ha come variante (rispetto a quella biologica), al posto di n, il simbolo Δ seguito dalla posizione di tutti i doppi legami.

Rappresentazione schematica degli acidi grassi:

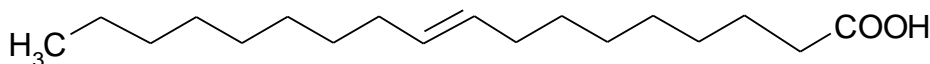
- Acido stearico (octadecanoico):

**C**<sub>18:0</sub>



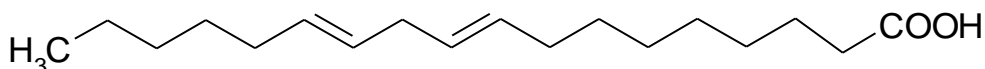
- Acido Oleico (9-octadecanoico)

**C**<sub>18:1, n-9</sub> o **C**<sub>18:1, Δ-9</sub>



- Acido linoleico (9,12-octadecadienoico)

**C**<sub>18:2, n-6</sub> o **C**<sub>18:2, Δ-9,12</sub>



Analizzando la struttura di un lipide possiamo classificarlo come **grasso** o come **olio**:

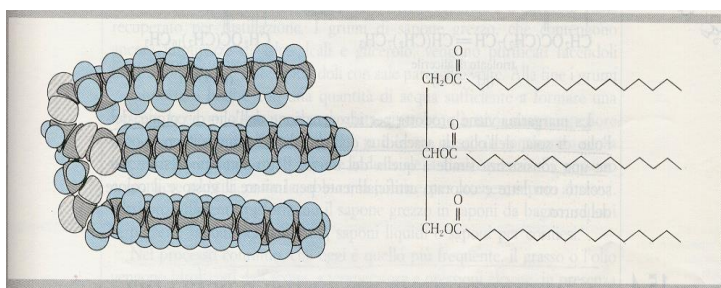
i primi sono di origine animale e a temperatura ambiente si presentano allo stato solido, butirrico o concreta; gli oli invece sono di origine vegetale e alla temperatura ambiente sono allo stato liquido.

Solitamente i grassi e gli oli non sono costituiti da un solo trigliceride, ma da una miscela di diversi trigliceridi, ed è proprio per questo motivo che la composizione viene espressa in percentuale di acidi grassi

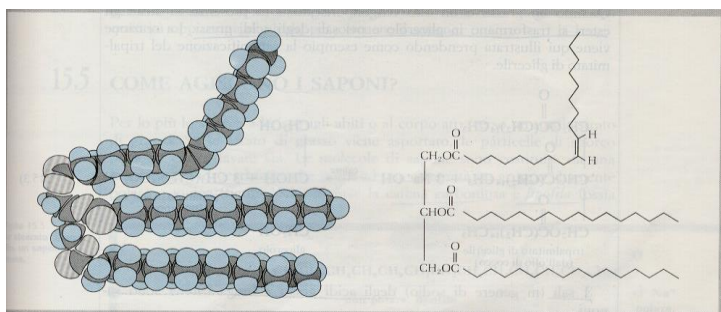
I grassi sono solidi perché contengono una percentuale di acidi saturi maggiore rispetto agli oli liquidi.

Fonte	C10 e meno	C12 Laurico	C14 Miristico	C16 palmitico	C18 Stearico	C18 Oleico	C18 Linoleico
<b>Grasso animale</b>							
burro	12	3	12	28	10	26	2
lardo	/	/	1	28	14	46	5
sego	/	0,20	3	28	24	40	2
grasso umano	/	1	3	25	8	46	10
<b>Oli vegetale</b>							
oliva	/	/	1	5	2	83	7
cocco	/	/	2	43	2	43	8
mais	/	/	1	10	2	40	40
arachidi	/	/	/	8	4	60	25

Prendendo in considerazione i modelli molecolari, vediamo come essi influenzano sul punto di fusione della sostanza: quanto più sono numerosi i doppi legami presenti negli acidi grassi del triestere, tanto più basso è il punto di fusione.



Le lunghe catene sature, possono impaccarsi in maniera regolare, come nei cristalli. Per questo motivo i grassi (dove prevalgono acidi saturi) si trovano allo stato solido.



Basta aggiungere un' in saturazione, e le lunghe catene non potranno allinearsi in un reticolo cristallino e la sostanza preferirà lo stato liquido.

Tanto maggiore è il numero dei doppi legami tanto più disordinata è la struttura e più basso è il punto di fusione.

# LIPIDI

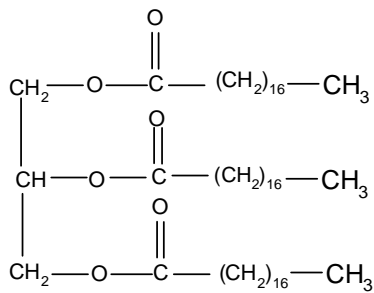
## OLI

Sono liquidi,  
contengono in  
prevalenza acidi grassi  
INSATURI.

## GRASSI

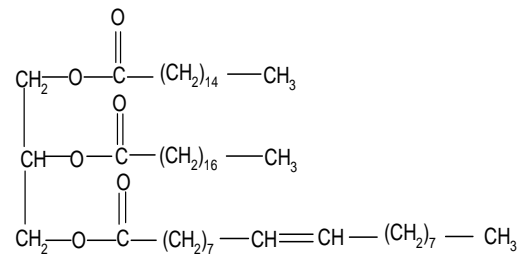
Sono solidi,  
contengono in  
prevalenza acidi grassi  
SATURI.

### SEMPLICE



Tristearato di glicerolo

### MISTO



Palmitostearoleato di glicerile

## REAZIONI PRINCIPALI

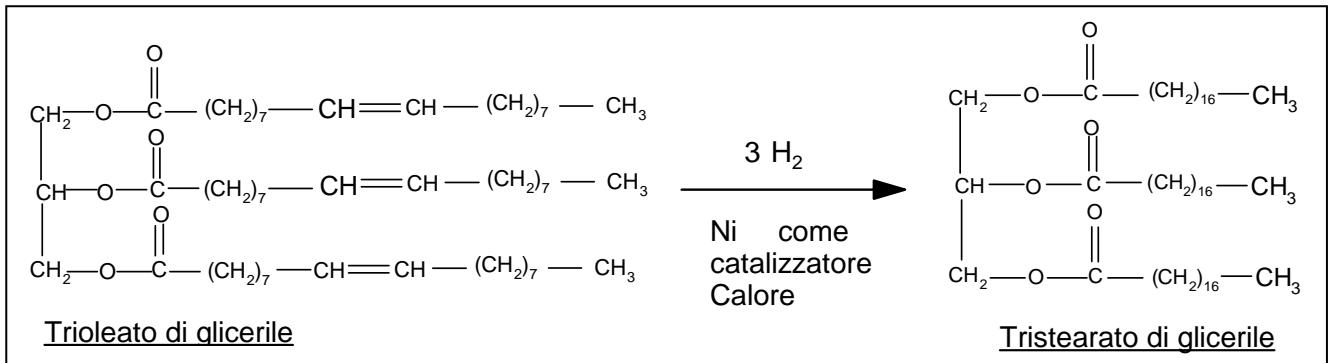


## • IDROGENAZIONE DEGLI OLI VEGETALI

Attraverso questa reazione si possono trasformare oli vegetali insaturi in grassi vegetali (processo di indurimento) saturi.

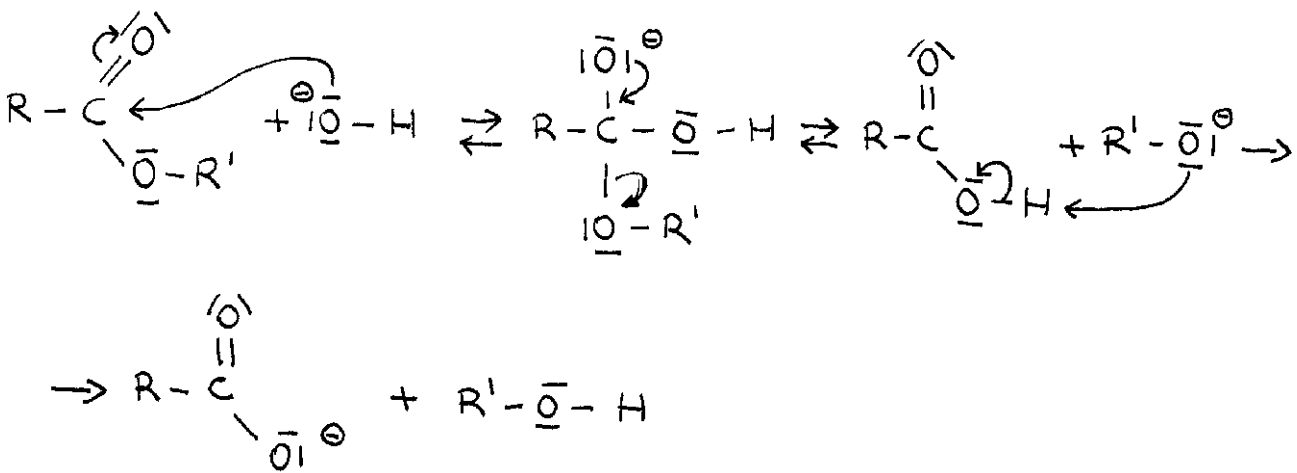
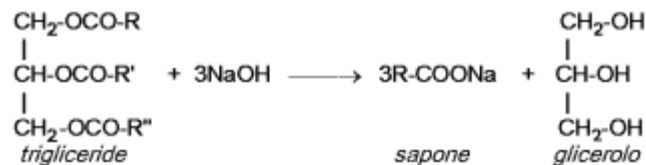
Secondo questo processo avviene la produzione di Margarina prodotta per indurimento dell'olio di cotone, di soia, di arachidi e di mais.

Dopo il processo di indurimento viene effettuata l'aggiunta di latte e coloranti per dare maggior somiglianza al burro.



## • SAPONIFICAZIONE DEI TRIGLICERIDI

La produzione del sapone è uno dei processi chimici più antichi; fin dal tempo dei romani veniva fatto bollire il grasso di capra con la potassa ottenuta dalla cenere dei fuochi di legna, effettuavano la stessa reazione chimica di oggi per la produzione del sapone: l'idrolisi dei trigliceridi, i cui prodotti sono i sali degli acidi carbossilici e il glicerolo.





## ANALISI DEGLI OLI

I metodi di analisi per le sostanze grasse e loro derivati sono pubblicati su *Metodi Ufficiali di Analisi per gli Oli e i Grassi*.

Una raccolta aggiornata di metodi di analisi è costituita dalle *Norme Grassi e Derivati* (NGD) edita a cura della Stazione Sperimentale per l'industria delle Sostanze Grasse di Milano.

Riportiamo le tabelle NGD per le caratteristiche dei vari tipi di oli di oliva.

## PARAMETRI ANALIZZATI

### Determinazione dell'acidità

#### Metodo NGD C10-1976

Per acidità di una sostanza grassa si intende il contenuto percentuale di acidi grassi liberi; in base alla natura della sostanza in esame si esprime in acido laurico per gli oli di cocco, palmisti e simili; in acido palmitico per gli oli di palma, in acido oleico per tutti gli altri tipi di oli.

- **Principio del metodo**

L'esame del campione si effettua attraverso una titolazione volumetrica, in cui la sostanza in esame (disciolta in miscela alcool-etero), viene titolata con soluzione di idrossido alcalino, con l'indicatore fenolftaleina.

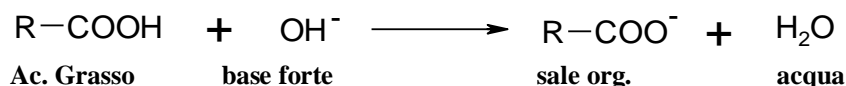
- **Apparecchiatura**

Bilancia Tecnica.

Beuta da 200 ml.

Buretta da 25 ml, con divisioni in 0.05ml.

- **Reazione**



- **Reagenti**

1) Miscela alcool etilico- etero etilico **1:2** → **R:** 20/21/22-36/37/38-19

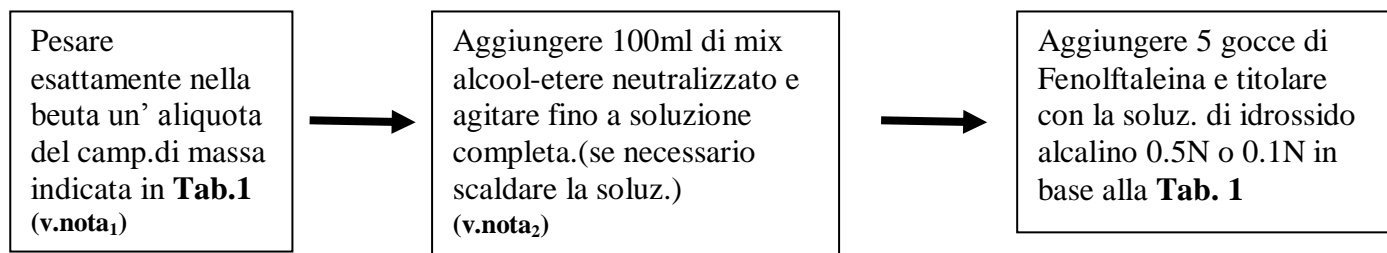
**S:** 16-3/7-29-33-27/39

2) NaOH o KOH, soluzione titolata 0.5N o 0.1 N → **R:** 36/37/38

**S:** 26-27-36/37/39

3) Indicatore Fenolftaleina, soluzione etanolica 1%.

- **Procedimento**



**Tab.1:** massa e Normalità in relazione alla presunta acidità

Acidità % (presunta)	Massa di campione, grammi	Normalità della Soluz. titolante
< 0.5	20	0.1
0.5 ÷ 3	10	0.1
3.1 ÷ 10	5	0.5
> 10	3 o meno	0.5

**Nota 1:** il campione si utilizza tal quale quando la somma umidità+impurità non è superiore all' 1 %, quando supera questo valore il campione si utilizza secco e filtrato.

**Nota 2:** aumentare la quantità di solvente nel caso in cui, il colore del campione possa interferire con la determinazione del punto di viraggio.

- **Espressione dei risultati**

$$\% \text{ Acidità} = \frac{V(L) \cdot N \left( \frac{eq}{L} \right) \cdot P.M \left( \frac{g}{eq} \right)_{Acidogras}}{m(g)} \cdot 100$$

V= volume di soluzione di idrossido alcalino consumato(l).

N= normalità della soluzione di idrossido alcalino

P.M.<sub>Acido</sub>= nel caso della determinazione dell' acidità dell' acido oleico il P.M è 282 g/mol.

m= massa del campione prelevato (g).

- **Dati ed elaborazione**

$$\% \text{ Acidità}_{(acido-oleico)} = \frac{0,0037 \cdot 0,1 \cdot 282}{20} \cdot 100$$
$$= \mathbf{0,52\%}$$

$$V = 0,0037 \text{ L}$$
$$N = 0,1 \text{ Eq/L}$$
$$P.M = 282 \text{ g/Eq}$$
$$m = 20 \text{ g}$$

- **Conclusioni**

Il campione di olio analizzato presenta un' acidità, espressa come % acido oleico, dello 0,52%.

# Determinazione del numero di perossidi

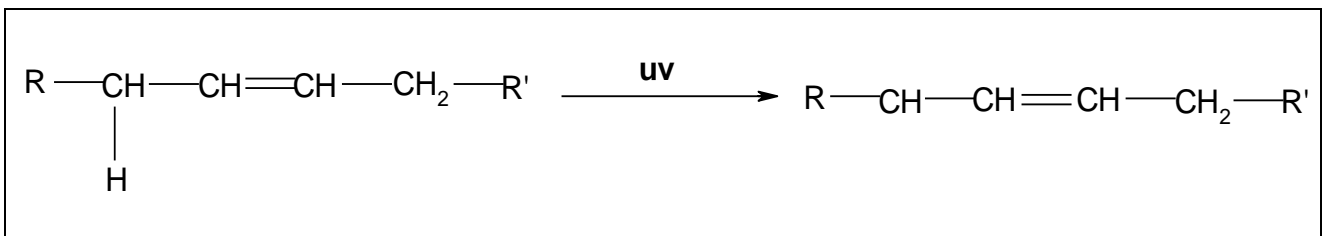
## Metodo NGD C 35 – 1976

Il numero di perossidi (N.P) è un parametro che consente di determinare i composti a carattere perossidico. In un olio i perossidi, si formano durante il processo di irrancidimento, con reazioni radicaliche che, solitamente, seguono un meccanismo a catena, tra molecole di ossigeno e gli acidi grassi.

Il meccanismo avviene in tre fasi:

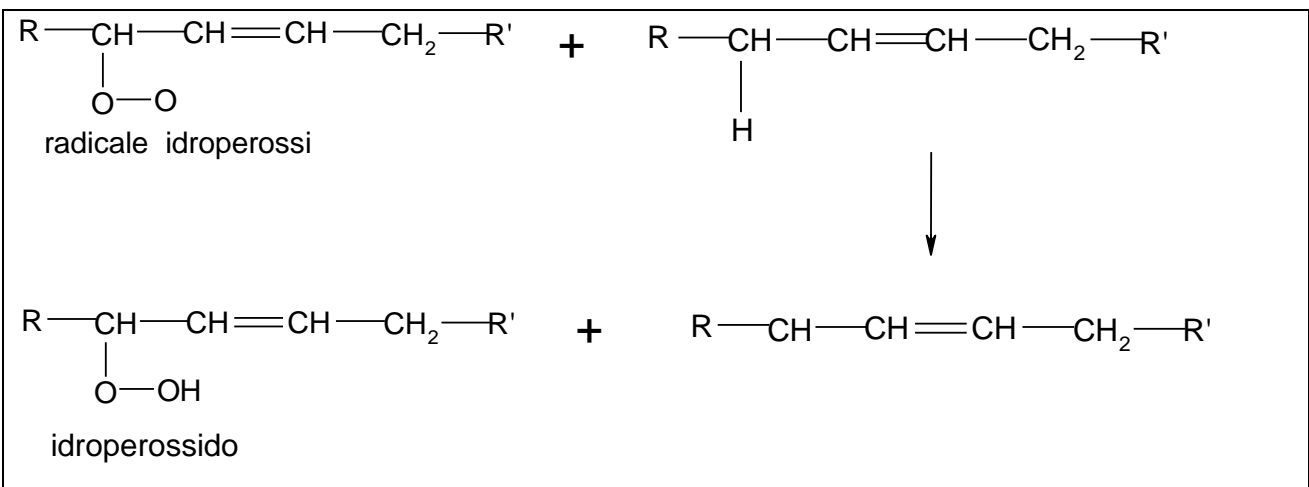
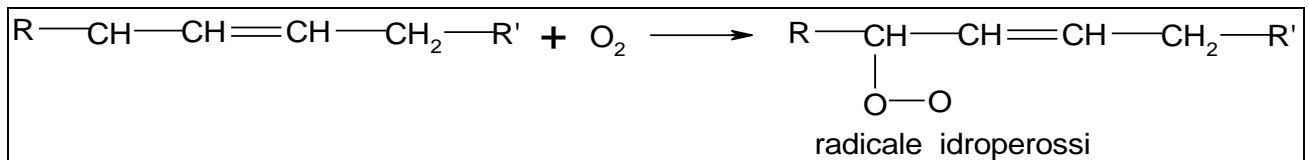
### 1) *Induzione:*

un attivatore (A) che può essere Cu, Fe o una radiazione UV, reagisce con uno dei reagenti trasformandolo in un radicale( molecola con un elettrone spaiato molto reattiva) per rottura omolitica di un legame.



### 2) *Propagazione:*

Il radicale sopra formato reagisce con l'altro reagente dando luogo al prodotto e al secondo radicale il quale reagirà nuovamente e così via.



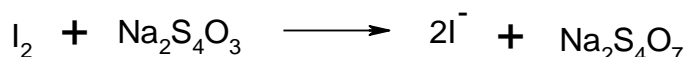
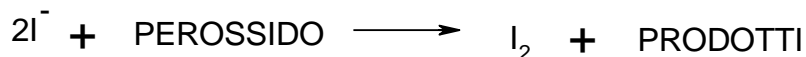
### 3) *Terminazione:*

Quando la concentrazione dei reagenti è diventata molto bassa, aumenta la probabilità che si incontrino fra loro due radicali i quali reagiscono fra loro sommandosi. Queste reazioni portano alla scomparsa dei radicali e quindi alla fine della reazione.

- **Principio del metodo**

La sostanza grassa in esame, in soluzione acido acetico- cloroformio, viene trattata con una soluzione di cloruro di potassio e lo iodio che si sviluppa viene titolato con una soluzione di tiosolfato di sodio.

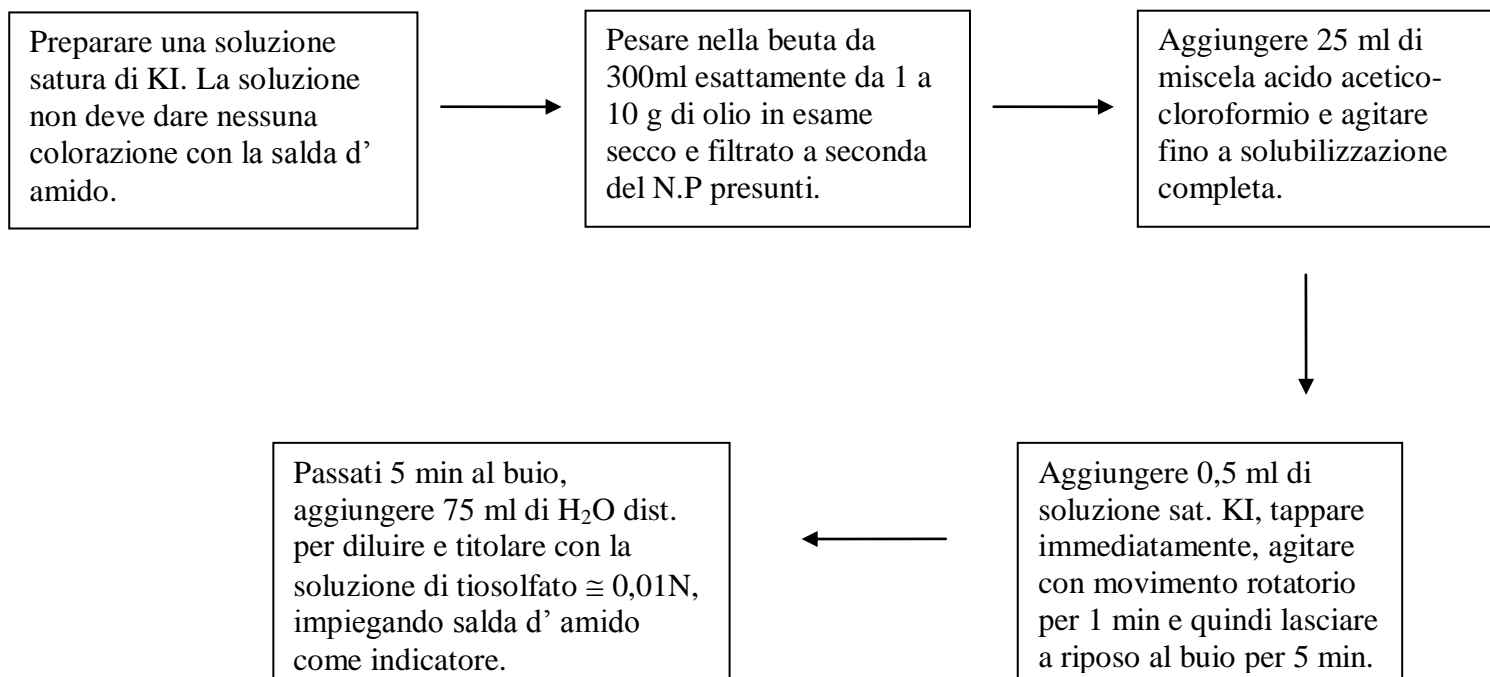
- **Reazioni**



- **Reagenti**

- 1) Miscela acido acetico- cloroformio **3:2** → **R:** 21/22-45-63-35/36/37/38  
**S:** 16-45-26-36/37/39-63-22
- 2) Soluzione satura di ioduro di potassio → **R:** 61-42/43-36/38  
**S:** 45-26-36/37/39
- 3) Tiosolfato di sodio titolato  $\cong 0,01\text{N}$  → **R:** 36/38  
**S:** 26-37/39
- 4) Indicatore salda d' amido

- **Procedimento**



- **Apparecchiatura**

Beuta da 300ml con tappo

Buretta graduata da 25ml

Pipetta graduata da 1ml

- **Espressione dei risultati**

Numero di perossidi:

$$\text{I. (meq O}_2 \text{ attivo/ Kg)} = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{m}$$

$$\text{II. (mg O}_2 \text{ attivo/Kg)} = \frac{V \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{m}$$

$$\text{III. (mmol O}_2 \text{ attivo/Kg)} = \frac{V \cdot N \cdot 0,5 \cdot 1000}{m}$$

V= ml di tiosolfato usato nella tit  
N= normalità del tiosolfato  
m= massa di sostanza grassa

- **Dati ed elaborazione**

Numero di perossidi:

$$\text{I. (meq O}_2 \text{ attivo/ Kg)} = \frac{13,5 \text{ ml} \cdot 0,00948 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \cdot 1000 \frac{\text{g}}{\text{Kg}}}{10 \text{ g}}$$

$$= 12,80 \text{ meq O}_2 \text{ /Kg}$$

$$\text{II. (mg O}_2 \text{ attivo/Kg)} = \frac{13,5 \cdot 0,00948 \cdot 8 \cdot 1000}{10}$$

$$= 102,38 \text{ mg O}_2 \text{ /Kg}$$

$$\text{III. (mmol O}_2 \text{ attivo/Kg)} = \frac{13,5 \cdot 0,00948 \cdot 0,5 \cdot 1000}{10}$$

$$= 6,40 \text{ mmol O}_2 \text{ /Kg}$$

V= 13,5ml  
N= 0,00948 meq/ml  
m= 10g

- **Conclusioni**

Il numero di perossidi dell' olio analizzato è **12,80 meqO<sub>2</sub>/Kg**, **102,38 mg O<sub>2</sub>/Kg** oppure **6,40 mmolO<sub>2</sub>/Kg**.



# Determinazione del numero di iodio secondo Wijs

## Metodo NGD C 32 – 1976

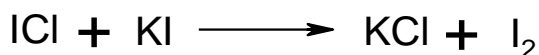
Il numero di iodio (N.I) è la quantità di alogeno, espressa in grammo di iodio, che si lega ai doppi legami di 100 grammi di sostanza grassa.

Gli alogeni si legano ai doppi legami secondo una reazione di addizione elettrofila, pertanto il numero di iodio da una misura del grado di insaturazione delle sostanze grasse.

### • Principio del metodo

Una massa nota di olio, in soluzione con cloroformio, viene fatta reagire con una quantità nota di reattivo di Wijs (ICl monocloruro di iodio). Passata circa un' ora al buio si titola la quantità di iodio in eccesso con tiosolfato di sodio. Si calcola quindi la quantità di iodio reagito riferito a 100g di olio.

### • Reazione



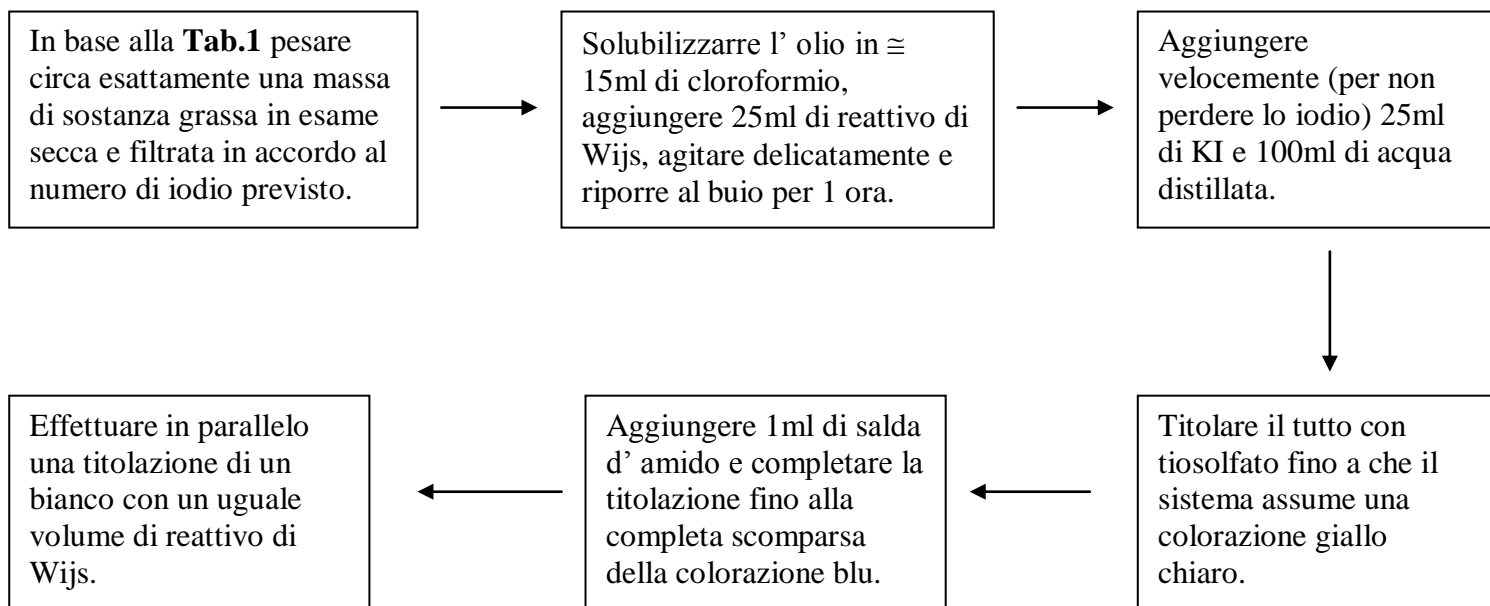
### • Reagenti

- 1) Reattivo Wijs → **R:** 21/22-45-63-35/36/37/38  
**S:** 16-45-26-36/37/39-63-22
- 2) Cloroformio → **R:** 45-63-22-36/37/38  
**S:** 53-45-36/37/39-23
- 3) Ioduro di potassio, soluzione al 10% → **R:** 61-42/43-36/38  
**S:** 45-26-36/37/39
- 4) Tiosolfato di sodio,  $\cong 0,05\text{N}$  → **R:** 36/38  
**S:** 26-37/39
- 5) Indicatore salda d' amido, 1%

Tab.1

N. I. Presunto	Massa di campione (g)
0-5	10-6
5-10	6-3
10-20	3-1,5
20-40	1,5-0,8
40-60	0,8-0,5
60-80	0,5-0,35
80-100	0,35-0,28
100-120	0,28-0,23
120-140	0,23-0,20
140-160	0,20-0,18

### • Procedimento



- **Espressione dei risultati**

$$\text{Numero di iodio, Wijs} = \frac{(V' - V) \cdot N \cdot 126,9}{m \cdot 10}$$

$V'$  = volume tiosolfato, titolazione bianco  
 $V$  = volume tiosolfato, titolazione campione  
 $N$  = normalità soluzione tiosolfato  
 $m$  = massa sostanza grassa pesata  
126,9 = peso equivalente tiosolfato  
10 = fattore di normalità

- **Dati ed elaborazione**

$$\begin{aligned} \text{N.I. , Wijs} &= \frac{(85 - 9,6) \cdot 0,0474 \cdot 126,9}{0,3 \cdot 10} \\ &= \mathbf{151,2} \end{aligned}$$

$V' = 85\text{ml}$   
 $V = 9,6\text{ml}$   
 $N = 0,0474$   
 $m = 0,3\text{g}$

- **Conclusioni**

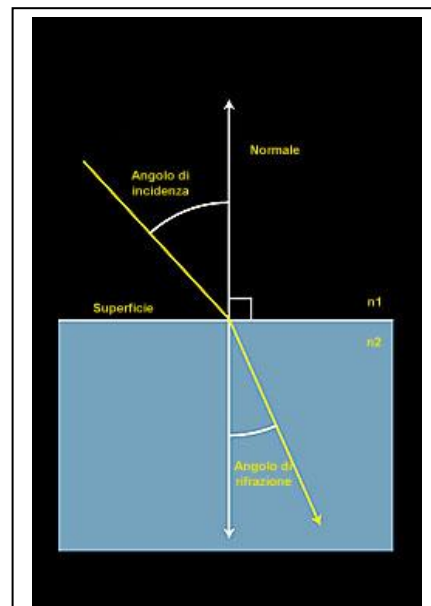
Il numero di iodio determinato secondo il metodo di Wijs dell' olio extravergine d' oliva in esame è di **151,2**.

# Determinazione dell' indice di rifrazione

## Metodo NGD C 31- 1976

L' indice di rifrazione di una sostanza grassa è definito come il rapporto fra il seno dell' angolo di incidenza e il seno dell' angolo di rifrazione quando un raggio di luce di una data lunghezza d' onda, passa dall' aria alla sostanza. L' indice di rifrazione si indica con il simbolo  $n_D^t$  in cui t è la temperatura alla quale è condotta l' analisi e D è la lunghezza d' onda del raggio incidente. La prova di solito viene condotta tra i 20-25 °C con lampade alla linea D del Sodio di 589,3nm.

$$n_D^t = \frac{\text{sen}(i)}{\text{sen}(r)}$$



- **Principio del metodo**

Vengono posti sull' apposita finestra del “rifrattometro di Abbe” alcune gocce di sostanza grassa secca e filtrata. Dalla scala inferiore si legge direttamente il valore di indice di rifrazione, mentre la temperatura si legge attraverso l' inserimento nello strumento di un termometro.

- **Conclusioni**

L' indice di rifrazione dell' olio analizzato a 20°C impiegando una lampada ai vapori di sodio (D= 589,3nm) è **1,4688**.

# Determinazione del numero di saponificazione

## Metodo NGD C 33 – 1976

Il numero di saponificazione (N.S) definisce la quantità di idrossido di potassio, espressa in mg, consumata nella saponificazione di 1g di sostanza grassa analizzata.

### • Principio del metodo

La sostanza grassa in esame viene fatta reagire a caldo con un volume noto di soluzione di idrossido di potassio. A fine reazione si titola l' eccesso di KOH con una soluzione a titolo noto di acido cloridrico. Infine si calcola la quantità di KOH reagito e si riferisce a 1 g di olio.

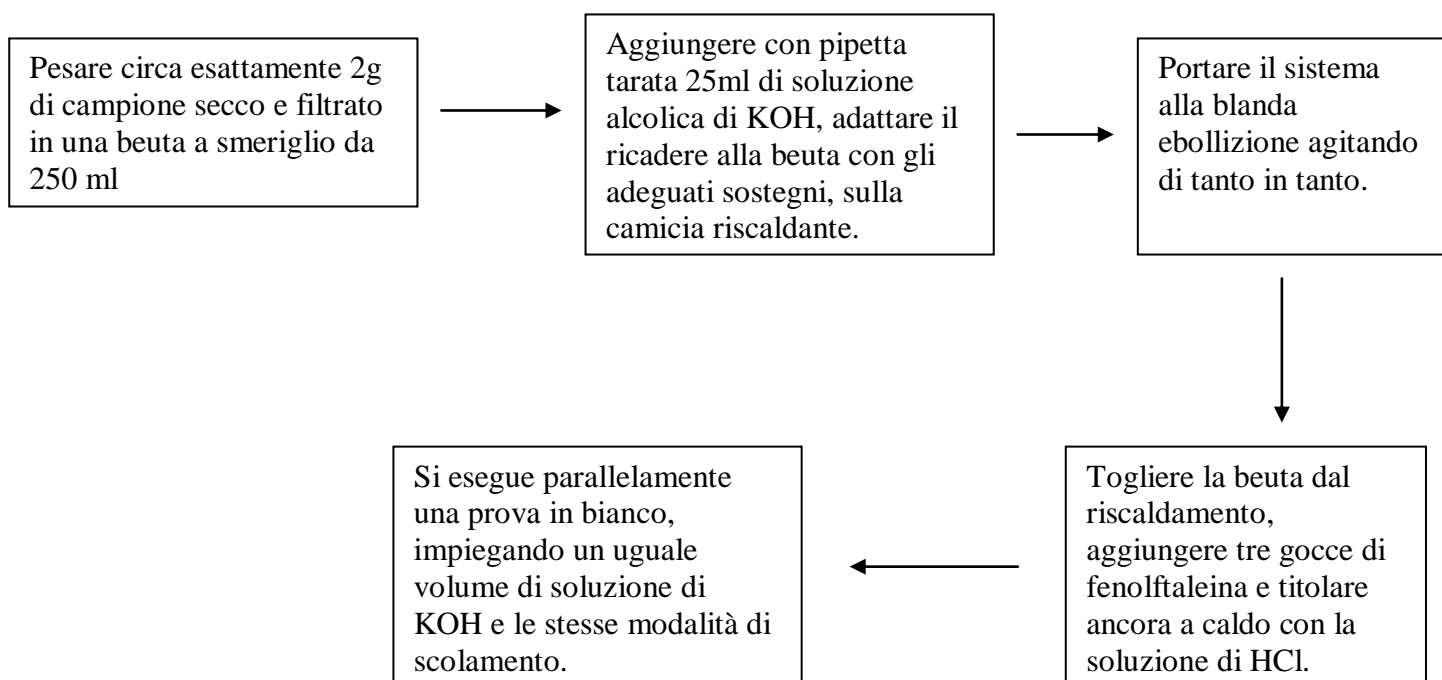
### • Reazioni

Reazioni di saponificazione, v. aspetti generali dei lipidi nelle pagine precedenti.

### • Reagenti

- 1) Soluzione alcolica di KOH  $\cong 0,5N \rightarrow$  **R:** 23/25-36/38  
**S:** 7-16-24-45
- 2) Soluzione HCl a titolo noto  $\cong 0,5N \rightarrow$  **R:** 34-14  
**S:** 26-27-36/37/39-23
- 3) Indicatore Fenolftaleina

### • Procedimento



- **Apparecchiatura**

Buretta graduata da 50ml  
Beuta con smeriglio da 250ml  
Refrigerante a ricadere  
Camicia riscaldante  
Pipetta tarata da 25ml

- **Espressione dei risultati**

$$\text{Numero di Saponificazione} = \frac{(V' - V) \cdot N \cdot 56,1}{m}$$

<p>V' = volume HCl impiegato nella titolazione del bianco V = volume HCl impiegato nella titolazione del campione N = normalità dell' HCl M = massa di sostanza grassa pesata.</p>
--

- **Dati ed elaborazione**

$$\begin{aligned} \text{Numero di saponificazione} &= \frac{(25 - 5,9) \cdot 0,477 \cdot 56,1}{2} \\ &= 255,56 \end{aligned}$$

<p>V' = 25ml V = 5,9ml N = 0,477N m = 2g</p>
--

- **Conclusioni**

Il numero di saponificazione dell' olio in esame è pari a **255,56**.

# Determinazione della fluorescenza alla luce di Wood

L' esame alla luce di Wood è un saggio complementare di tipo qualitativo, serve a ricercare gli oli di oliva raffinati negli oli di oliva extravergine di pressione. Per quanto interessante, questo saggio, non può servire da solo a stabilire la natura e la qualità di un olio se non abbinato ad altre prove. Per svolgere l' analisi è necessaria una lampada che emetta *luce di Wood*, ovvero una banda luminosa nell' UV ad una lunghezza d' onda di circa 365,4 nm (lampade di quarzo, a vapori di mercurio a filtri di vetro a base di Nichel).

Gli oli raffinati presentano fluorescenza di colore celeste, mentre gli oli extravergini di prima spremitura danno un fluorescenza giallo-arancio.

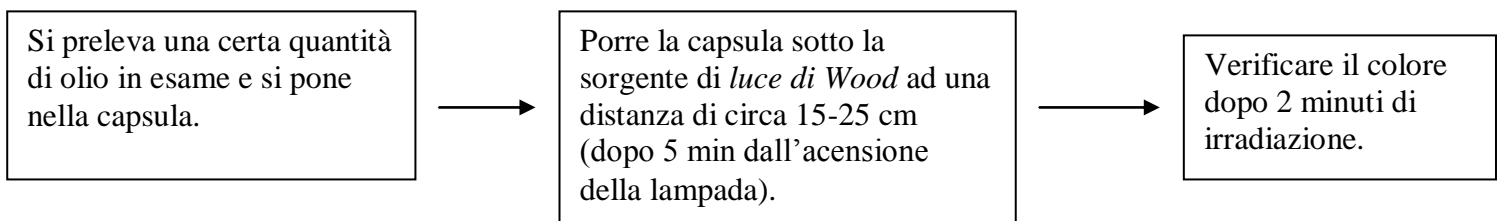
- **Principio del metodo**

L' olio da analizzare viene sottoposto alla luce di Wood (365,4nm) ad una distanza di 15-25 cm dalla sorgente. Passati 2 minuti si rileva la colorazione della fluorescenza emessa dall' olio e si traggono le conclusioni.

- **Apparecchiatura**

- 1) Capsula di porcellana a fondo piatto.
- 2) Lampada che emette *luce di Wood*.

- **Procedimento**



- **Espressione dei risultati**

Passati 2 minuti, se l' olio presenta una fluorescenza azzurrina, il saggio è da considerarsi **POSITIVO**; se la fluorescenza è giallo-arancio, il saggio è **NEGATIVO**.

- **Conclusioni**

Dopo 2 minuti di esposizione alla *luce di Wood*, il campione presentava fluorescenza giallo-arancio; possiamo considerare quindi il saggio **NEGATIVO** e quindi, l' olio analizzato non dovrebbe contenere oli rettificati.

# Esame spettrofotometrico nell' ultravioletto

## Metodo NGD C 40 – 1976

L' esame nell' ultravioletto fornisce utili elementi di valutazione sulla qualità, composizione ed eventuali o illegali trattamenti industriali di un olio.

Gli acidi grassi insaturi di origine naturale presentano generiche assorbanze intorno ai 210nm fino ai 300nm, dovuti ai doppi legami. In seguito a trattamenti industriali si formano doppi e tripli legami coniugati che assorbono a 230nm (dieni) e a 270nm (trieni). In questa regione assorbono anche i composti ossigenati dovuti a processi di irrancidimento (invecchiamento o cattiva conservazione) quali gruppi epossidici, perossidici, carbonilici e carbossilici, per gli oli con acidità superiore al 3,3% oppure con n° perossidi > 20, bisogna effettuare un passaggio su allumina.

L' aspetto dello spettro UV è quindi caratteristico dell' olio classificato a seconda del tipo di trattamenti e di via di produzione subita.

### • Principio del metodo

Si effettua una scansione del campione diluito all' 1% in iso-ottano nell' intervallo tra 200 e 310 nm. Si calcolano i valori di assorbanza specifica a 232nm e a 270nm in base alla relazione:

$$K_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{C \cdot b}$$

$K_{\lambda}$  = Coefficiente di assorbimento  
specifico alla lunghezza d'onda  $\lambda$   
 $A_{\lambda}$  = Assorbanza alla lunghezza d'onda  $\lambda$   
C = Concentrazione in g/100ml  
b = spessore della cella in cm.

Si calcola anche il  $\Delta K$  riferito all' altezza dell' eventuale picco situato intorno ai 270nm:

$$\Delta K = K_m - \frac{K_{m+4} + K_{m-4}}{2} \quad K_m = \text{coefficiente di assorbimento in corrispondenza del picco a 270nm}$$

Per la classificazione degli oli in base ai valori di  $K_{\lambda}$  e  $\Delta K$  ci si attiene ai valori espressi dal regolamento CEE riportati in tabella 1:

Categoria merceologica	$K_{232}$	$K_{270}$	$\Delta K$
Extravergine di oliva	max 2,40	max 0,20	max 0,01
Oliva vergine	max 2,60	max 0,25	max 0,01
Oliva vergine corrente	max 2,60	max 0,25	max 0,01
Oliva vergine lampante	-	> 0,25	-
Oliva raffinato	max 3,40	max 1,20	max 0,16
Oliva	max 3,40	max 1,00	max 0,13
Sansa di oliva greggio	-	-	-
Sansa di oliva raffinato	max 5,50	max 2,50	max 0,25
Sansa di oliva	max 5,50	max 2,00	max 0,20

### N.B.

Prima di effettuare l' analisi verificare la purezza dell' iso-ottano attraverso il suo spettro:

220nm → T% > 60

250nm → T% > 95

- **Apparecchiatura**

Bilancia analitica  
 Matraccio tarato da 25ml  
 Spettrofotometro UV-VIS "IntelliScan"  
 Cuvette di Quarzo, cammino ottico 1 cm

- **Reagenti**

1) Iso – ottano → R: 20/22-36/37/38  
 S: 16-33-26-36/37/39

- **Procedimento**

Pesare circa esattamente 0,1 g di olio secco e filtrato e portarli a volume con iso-ottano in un matraccio tarato da 25ml.



Fare una scansione tra 200 e 300nm contro un bianco costituito da solo iso-ottano e registrare lo spettro. Effettuare letture di A a 232, 266, 270, 274 nm.

- **Dati ed elaborazione**

Massa pesata in 25ml = 0,1263g

$$C \text{ (g/100ml)} = (0,1263\text{g}/25\text{ml}) \cdot 4$$

$$= 0,5052\text{g}/100\text{ml}$$

cammino ottico (b) = 1cm

$\lambda$	232nm	266nm	270nm	274nm
<b>A</b>	1,059	0,056	0,054	0,052

$$K_{232} = \frac{1,059}{0,5052 \cdot 1} = 2,096$$

$$K_{266} = \frac{0,056}{0,5052 \cdot 1} = 0,11$$

$$K_{270} = \frac{0,054}{0,5052 \cdot 1} = 0,11$$

$$K_{274} = \frac{0,052}{0,5052 \cdot 1} = 0,10$$

$$\Delta K = 0,11 - \left( \frac{0,10 + 0,11}{2} \right)$$

$$= 0,005$$

**SPETTRI DI ASSORBIMENTO:**

Di seguito sono riportati gli spettri di assorbimento nell'UV dell' isottano (prova la sua purezza) e dell'olio analizzato.

- **Conclusioni**

I valori di  $K_{232}$ ,  $K_{270}$ , e  $\Delta K$  confrontati con quelli espressi in tabella1 confermano che l' olio analizzato è extravergine d' oliva.



## Esame spettrofotometrico nel visibile

L' esame nella regione del visibile di un olio è una determinazione di tipo qualitativa che serve per individuare la presenza di *clorofille e carotenoidi* che assicurano l' origine vegetale dell' olio stesso.

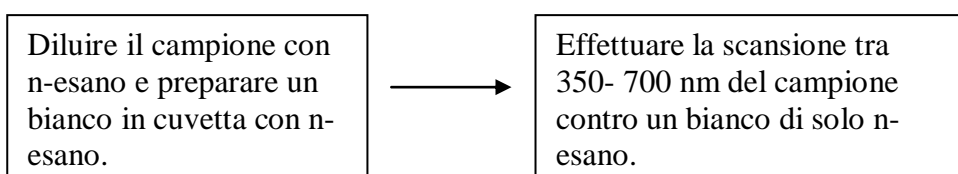
- **Principio del metodo**

L' olio in esame viene sottoposto ad una scansione nel visibile (da 350 a 700nm) dove assorbono clorofille e carotenoidi, se il campione si presenta troppo concentrato diluirlo con n-esano.

- **Apparecchiatura**

Spettrofotometro UV-VIS "IntelliScan"  
Cuvette in vetro

- **Procedimento**



- **Conclusioni**

Lo spettro di assorbimento presenta significativi picchi di assorbenza a due zone distinte, imputabili la prima tra i 400-490nm ai carotenoidi, mentre l' altra tra i 520-700nm alle clorofille.

# Saggio di Kreis

*Metodo NGD C 56 – 1979*

Il saggio di Kreis viene impiegato per la valutazione dello stato di ossidazione delle sostanze grasse. La positività del saggio, pur essendo legata alla presenza di prodotti secondari di ossidazione, non implica necessariamente un reale stato di irrancidimento della sostanza grassa, per cui l'eventuale rancidità deve essere confermata con ulteriori analisi come il verificare il numero di perossidi.

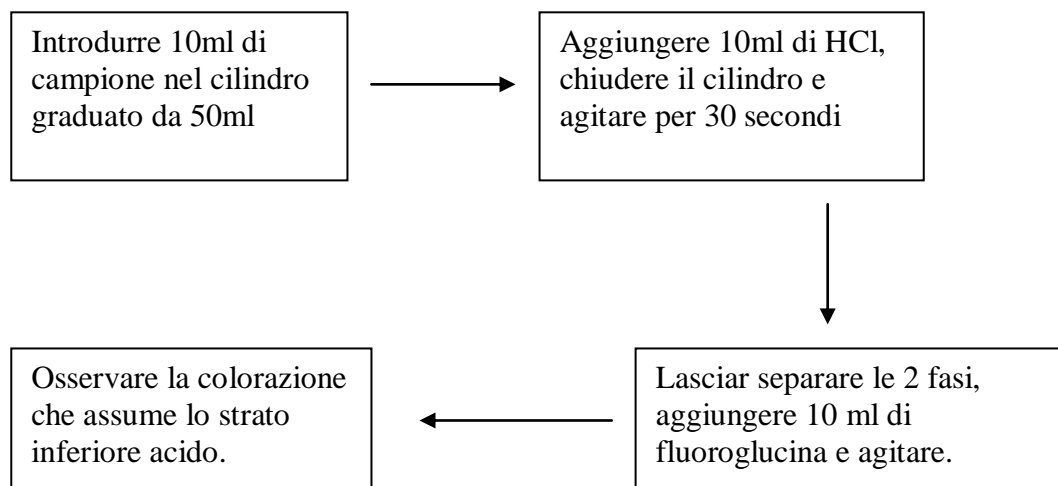
- **Principio del metodo**

La sostanza grassa in esame viene fatta reagire con una soluzione di fluoroglucina in ambiente acido. La presenza di sostanze ossidate è evidenziata dalla colorazione rosso-rosa della fase acida inferiore.

- **Reagenti**

- 1) Acido cloridrico concentrato → **R:** 34-14  
**S:** 26-27-36/37/39-23
- 2) Soluzione di fluoroglucina

- **Procedimento**



- **Espressione dei risultati**

Se la fase inferiore acida assume colorazione rosa-rosso il saggio è da ritenersi **POSITIVO**.  
Se non si notano significative variazioni di colore, il saggio è **NEGATIVO**.

- **Conclusioni**

Non si è notata nessuna variazione di colore, il saggio è quindi da ritenersi **NEGATIVO**, cioè l'olio analizzato non ha subito processi ossidativi

# Determinazione della composizione degli acidi grassi mediante analisi Gascromatografiche

## *Metodo NGD C 42 – 1976*

Per composizione di acidi grassi di una sostanza grassa mediante gascromatografia, si intende l'espressione percentuale degli esteri metilici ottenuti dalla sostanza grassa attraverso metilazione. Il metodo è applicabile solo alle sostanze grasse con atomi di carbonio compresi tra 10 e 24.

### • **Principio del metodo**

Dalle sostanze grasse si ottengono gli esteri metilici attraverso metilazione. Una quantità di tali esteri viene iniettata nel gascromatografo nelle condizioni adatte.

Dal gascromatogramma è possibile attribuire i vari picchi agli acidi grassi corrispondenti, e da questi grazie all'integrazione percentuale fornita dall'integratore, risalire alla loro percentuale, espressa come l'area del picco diviso l'area totale per cento.

### • **Apparecchiatura**

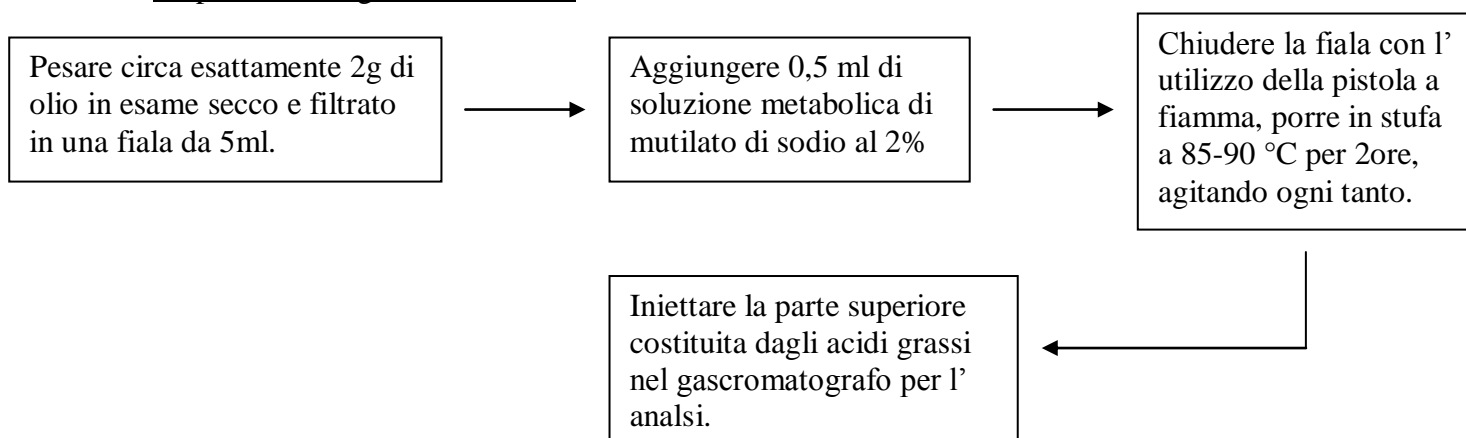
Gascromatografo  
Micro siringa per gascromatografia  
Stufa termostata  
Pistola a fiamma  
Fiala da 5ml  
Bilancia tecnica

### • **Reagenti**

- 1) Metilato sodico al 2% in soluzione di metanolo → **R:** 23/25-34  
**S:** 7-16-24-45

### • **Procedimento**

#### Preparazione degli esteri metilici



Se la metilazione è avvenuta si osserva la formazione di uno strato inferiore di Glicerolo.  
La parte superiore è costituita da uno strato di esteri metilici che verranno prelevati con la microsiringa e iniettati nella colonna.

- **Condizioni Gascromatografo**

Preparare il gascromatografo nelle seguenti condizioni:

- 1) Colonna: impaccata su cromosorb DEGS/LAC 720
- 2) Polarità: +++
- 3) Lunghezza: 2m
- 4) Temperatura colonna: 195 °C
- 5) Temperatura iniettore : 240°C
- 6) Temperatura rivelatore: 270 °C
- 7) Pressione H<sub>2</sub>: 60 p.s.i(muro) / 16 p.s.i.(colonna)
- 8) Pressione aria: 63 / 21
- 9) Gas di trasporto: 60 / 40

Avvinare bene (per almeno tre volte) la microsiringa con lo strato superiore di esteri metilici, inserire l' ago dentro l' iniettore e iniettare la minima quantità possibile di campione in modo da non avere picchi che andrebbero fuori scala.

- **Interpretazione gascromatogramma**

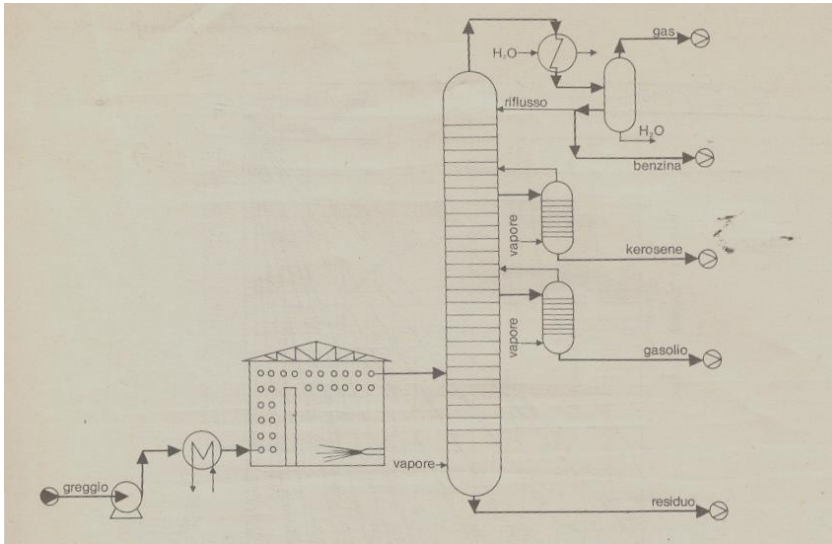
L' ordine di uscita degli esteri metilici può essere preventivato secondo alcuni criteri:

- 1) Nel cromatogramma compaiono gli esteri metilici secondo una progressione che è funzione diretta del numero di atomi di carbonio.
- 2) Gli esteri insaturi vengono eluiti dopo i corrispondenti esteri saturi e la loro eluizione è funzione diretta del numero di doppi legami.
- 3) Gli esteri metilici a catena ramificata vengono eluiti in tempi inferiori rispetto ai corrispondenti esteri a catena lineare.

	<b>Miristico C14</b>	<b>Palmitico C16</b>	<b>Palmitoleico C16:1</b>	<b>Stearico C18</b>	<b>Oleico C18:1</b>	<b>Linoleico C18:2</b>
	%	%	%	%	%	%
<b>Lim.oli extrav.</b>	max0,1	7,0-17,0	0,3-3,0	1,5-4,0	63,0-83,0	max 13,5
3 Galbiati	0,4968	13,3346	1,2443	1,3957	72,8484	8,8283

# PRODUZIONE DI OLI LUBRIFICANTI INDUSTRIALI

La prima operazione di raffinazione dopo che la carica di greggio è stata eventualmente dissalata è l'operazione di distillazione atmosferica o **TOPPING**.

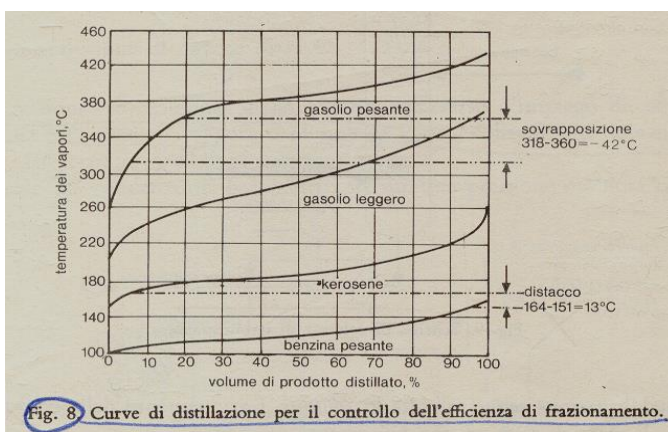


Topping:  
distillazione atmosferica.

Il greggio viene pompato al forno dove viene riscaldato fino a una temperatura di uscita di circa 350 °C, a questa temperatura parte del greggio è vaporizzato e la quantità di vapore ottenuta dipende dalla sua composizione, che può essere più o meno ricca di prodotti leggeri. Il preriscaldamento del greggio avviene ad una pressione e temperatura adeguate in modo da non perdere i componenti più volatili.

Il prodotto di testa colonna di topping viene continuamente reflussato con il condensatore di testa, dal lato della colonna vengono estratti in base ai diversi punti di ebollizione gasolio pesante, leggero, kerosene e benzine dall'alto; i tagli laterali vengono inviati nelle colonne di stripping dove le frazioni vengono esaurite e strippate con vapore surriscaldato e i composti più volatili vengono rimessi in colonna di topping (in questo modo vengono purificati i tagli laterali).

Per il controllo dell'efficienza di frazionamento vengono utilizzate le curve di distillazione ottenute con il metodo ASTM, con le quali viene confrontata la temperatura di distillazione del 5% della frazione più pesante – la temperatura di distillazione del 95% della frazione più leggera; se non vi è sovrapposizione ma c'è un distacco e quindi la differenza è un valore positivo vuol che è stato effettuato un buon frazionamento.



Il residuo proveniente dalla distillazione atmosferica (topping), detto grezzo ridotto o residuo primario, è costituito da idrocarburi paraffinici, cicloalcanici e aromatici.

Questo residuo primario passa alla distillazione sotto vuoto, impianto **VACUUM**.

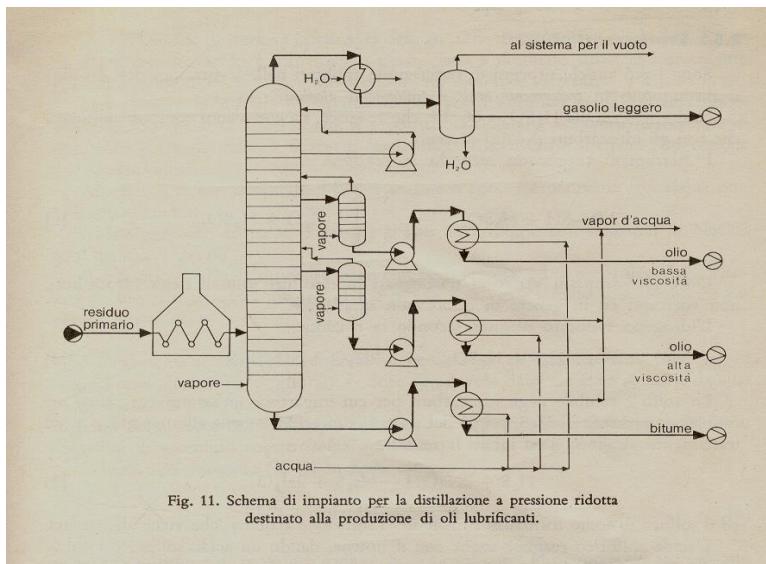


Fig. 11. Schema di impianto per la distillazione a pressione ridotta destinato alla produzione di oli lubrificanti.

Visto gli alti punti di ebollizione dei componenti le cariche vengono lavorate a Pressione ridotte perché se no subirebbero una piroschissione prima di essere lavorate, quindi coesistono le seguent condizioni:

- 1)  $P \cong 40$  mm di Hg.
- 2) Le cariche passano per poco zona Flash con temperature comprese tra i 390-450°C.
- 3) Introduzione di vapori di  $H_2O$ .
- 4) Rimozione continua dei gas di testa.

La funzione principale di questo tipo di distillazione Vacuum è quella di produrre Combustibile (gasolio) e **OLI LUBRIFICANTI**.

Gli oli lubrificanti sono una importante classe di derivati del petrolio che hanno subito una continua evoluzione per migliorarne le caratteristiche. Oltre agli oli di esclusiva origine petrolifera ci sono anche i cosiddetti *lubrificanti sintetici*, totalmente prodotti per sintesi.

Gli impieghi principali quali sono destinati gli oli lubrificanti sono:

- Lubrificazione dei motori a benzina e a gasolio: autoveicoli, aerei, navi, ecc..
- Lubrificazione degli organi di trasmissione degli autoveicoli: cambio, cuscinetti, ecc..
- Lubrificazione delle parti in movimento di macchine industriali: compressori, trasportatori, ecc..
- Lubrificazione dei cilindri delle macchine a vapore
- Lubrificazione durante operazioni speciali: taglio metalli, filatura, ecc..

Per lubrificazione si intende la interposizione di una pellicola di un fluido fra due superfici in movimento, in modo da diminuire fortemente l' attrito, il potere lubrificante di un liquido è dato dalla capacità di dare questa pellicola e di mantenerla nelle condizioni di movimento, temperatura e pressione (la caratteristica di formare queste pellicole viene chiamata *untuosità*).

Un buon olio lubrificante deve possedere inoltre le seguenti caratteristiche:

- Viscosità: sufficiente viscosità consente alla pellicola lubrificante di non rompersi per la pressione che si forma tra le due superfici.
- Stabilità: non deve alterarsi né con la temperatura di esercizio, né per ossidazioni.
- Volatilità: bassissima volatilità evita perdite per evaporazione.



# TRATTAMENTO DATI

Dati tabulati sul numero di perossidi calcolati dalla classe:

10,52 - 10,52 - 11,75 - 12,80 - 13,10 - 20,70 - 22,60 - 25,02 - 27,40 - 30,81 - 35,00 - 36,60 - 40,00

Minimo: 10,52

**RANGE:** Max - Min = 40,00 - 10,52

Massimo: 40,00

$$\begin{array}{l} | \\ = 29,48 \end{array}$$

**Media:** 22,83

**Mediana:** 22,60

**Moda:** 10,52

**1° quartile:** 12,27

**2° quartile:** 22,60 = **Mediana**

**3° quartile:** 32,90

$$\Delta Q = Q_3 - Q_1$$

$$\begin{array}{l} | \\ = 20,63 \end{array}$$

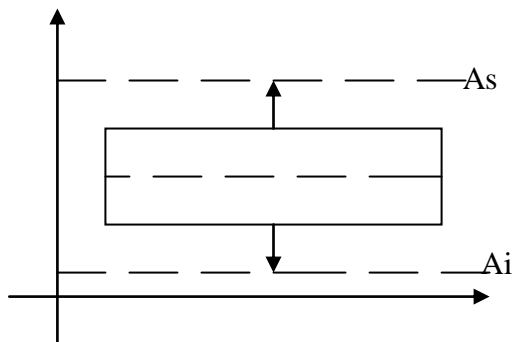
Per stabilire se ci sono dati aberranti si calcolano **As** (adiacente superiore) e **Ai** (adiacente inferiore)

$$As = Q_3 + 1,5\Delta Q$$

$$\begin{array}{l} | \\ = 63,84 \end{array}$$

$$Ai = Q_1 - 1,5\Delta Q$$

$$\begin{array}{l} | \\ = - 18,67 \end{array}$$





## **Studente:**

Gabriele Galbiati

## **Commissione d' esame:**

Paolo Tenca

Raffaella Razzini

Rocco di Bartolo

Gabriella Sommavilla

Sandra Innocenti

Giuliana Vergani

## **Presidente Commissione:**

Roberto Manoni