

INDUSTRIA DELL'OLIO

I	Generalità
II	Composizione dei grassi
III	Estrazione degli oli vegetali
III - 1	Pulitura
III - 2	Decorticazione
III - 3	Essiccazione
III - 4	Estrazione
III - 5	Olio di oliva
IV	Raffinazione degli oli
IV - 1	Sedimentazione
IV - 2	Demucillaginazione
IV - 3	Deacidificazione
IV - 4	Decolorazione
IV - 5	Deodorazione
IV - 6	Demargarinazione

Prof. Consoli S.

1 Generalità

Le industrie che impiegano gli oli e i grassi come materie prime hanno raggiunto una importanza paragonabile a quella di altre grandi branche della chimica industriale come per esempio l'industria del petrolio, dei coloranti e della cellulosa.

Gli oli e i grassi, infatti, oltre a essere di vitale importanza per l'alimentazione umana e animale, interessano anche le industrie produttrici di:

- saponi;
- cere;
- gomme sintetiche;
- fibre tessili;
- prodotti farmaceutici;
- vernici;
- cosmetici;
- lubrificanti.

I processi tecnologici impiegati in questo settore sono numerosi; di seguito vengono elencati i principali:

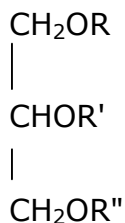
- il frazionamento sempre più spinto delle miscele naturali;
- l'indurimento degli oli per idrogenazione;
- la copolimerizzazione dei grassi con resine;
- la produzione di nuovi derivati a partire da sostanze naturali;
- la riduzione dei grassi ad alcoli grassi superiori;
- la sintesi di tutti i tipi di gliceridi.

Lo studio dei processi teorici e delle molteplici tecnologie relative ai grassi e agli oli è estremamente complesso e vario. In questo capitolo verranno trattati in particolare i seguenti processi industriali:

- l'estrazione degli oli vegetali;
- la raffinazione degli oli;

2 Composizione e caratteristiche dei grassi

Dal punto di vista chimico i grassi sono esteri della glicerina con acidi grassi, corrispondenti alla formula generale:



nella quale R, R' e R'' rappresentano i radicali acilici di acidi organici monocarbossilici a catena lineare e quasi sempre con un numero pari di atomi di carbonio. Questi acidi vengono chiamati acidi grassi.

Gli acidi grassi vengono detti *saturi* se non presentano doppi legami nella molecola, *insaturi* quando contengono almeno un doppio legame carbonio-carbonio nella catena.

I grassi che presentano l'esterificazione di tutti e tre gli ossidrili della glicerina si chiamano *trigliceridi*, quelli che ne presentano due, *digliceridi* e quelli che hanno un solo ossidrile esterificato, *monogliceridi*.

I di- e trigliceridi possono avere i radicali R, R', e R" tutti uguali, tutti diversi o, nel caso dei trigliceridi, due uguali e uno diverso.

I grassi naturali sono formati principalmente da gliceridi misti, presentano cioè radicali diversi che esterificano la glicerina.

La stragrande maggioranza dei grassi utilizzati, per usi sia alimentari sia industriali, sono di origine naturale essendo estratti sia da vegetali o da animali.

È anche possibile, però, produrre grassi sintetici preparando sia gli acidi grassi che la glicerina da frazioni del petrolio.

Normalmente i grassi vengono classificati sulla base della loro consistenza a temperatura ambiente, che consente la seguente suddivisione:

- ♦ **oli grassi che si presentano fluidi a temperatura ambiente**
- ♦ **burri grassi che si presentano di consistenza pastosa a temperatura ambiente**
- ♦ **grassi grassi che si presentano solidi a temperatura ambiente**

È bene evidenziare che il termine "grasso" indica, da un punto di vista strettamente chimico, sia l'intera classe degli esteri della glicerina, sia quella specifica parte di essi che si presenta solida a temperatura ambiente.

La consistenza dei grassi è correlata alla natura degli acidi grassi legati alla glicerina: gli oli presentano una prevalenza di acidi che derivano da acidi carbossilici liquidi a temperatura ambiente (per esempio linolenico, linoleico, capronico, caprilico, oleico); nei grassi vi è una prevalenza di gruppi acilici di acidi solidi a temperatura ambiente (per esempio laurico, miristico, palmitico, stearico).

È importante aggiungere che generalmente gli acidi grassi liquidi presentano doppi legami nella catena di atomi di carbonio, mentre gli acidi solidi sono saturi.

I grassi di origine naturale oltre a essere formati dagli esteri della glicerina presentano sempre, nella loro composizione, anche altre sostanze che sono elencate nella tab. 7.2.

Quasi tutte le categorie di composti che si trovano associate ai gliceridi nei grassi naturali, costituiscono la frazione insaponificabile dei grassi (il concetto di saponificazione verrà discusso successivamente); quasi tutte queste sostanze vengono eliminate durante la raffinazione dei grassi impuri.

La raffinazione è rappresentata da una serie di operazioni che verranno discusse più avanti.

La tecnologia moderna permette l'isolamento delle singole sostanze sopra elencate. Quelle che più interessano dal punto di vista commerciale sono le lecitine.

Tab. 1 Punti di fusione di alcuni acidi grassi

acidi saturi	formula bruta	T _f K
butirrico	C ₄ H ₈ O ₂	254,15
capronico	C ₆ H ₁₂ O ₂	269,25
caprilico	C ₈ H ₁₆ O ₂	289,45
laurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	317,15
miristico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	327,55
palmitico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	336,15
stearico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	342,75
acidi mono-insaturi		
oleico (ins. in 9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	286,15
acidi bi-insaturi		
linoleico (ins. in 9, 12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	268,15
acidi tri-insaturi		
linolenico (ins. in 9, 12, 15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	262,15

3 Estrazione degli oli vegetali

La principale fonte degli oli vegetali è rappresentata dai semi oleosi. Altri tipi di oli possono essere estratti da frutti oleosi (olive e frutto della palma).

L'olio di oliva, data la sua importanza nell'alimentazione umana, verrà trattato in un paragrafo a parte.

Saranno ora presi in considerazione i semi oleosi. I semi oleosi coltivati e lavorati industrialmente sono di numerosissime specie; fra i più utilizzati si possono ricordare:

per scopi alimentari

arachidi
colza
cotone
girasole
sesamo

per lavorazioni industriali

soia

lino
ricino

Tutti i semi sono formati da una parte interna di consistenza relativamente tenera, detta *mandorla*, e da un rivestimento esterno, detto *buccia o guscio*.

Poiché la parte oleosa è rappresentata dalla mandorla interna, per l'estrazione dell'olio è necessario privare la mandorla del guscio.

Inoltre, dato che le mandorle hanno una consistenza che può essere ritenuta simile per tutti i semi, i procedimenti di estrazione dell'olio risultano analoghi per tutte le specie vegetali.

La differenza nel trattamento dei semi consiste principalmente nella fase di decorticazione finalizzata a separare il guscio dalla mandorla.

Le operazioni che portano all'estrazione dell'olio dai semi sono nell'ordine:

- pulitura;
- decorticazione o sgusciatura o sbucciatura;
- essiccazione;
- macinazione;
- estrazione

3.1 Pulitura

La *pulitura* serve a eliminare dai semi non solo tutte le impurità che possono trovarsi nella massa, ma anche semi di specie diverse eventualmente presenti.

Per ottenere una massa omogenea e pulita di solito sono necessarie diverse operazioni:

- setacciature preliminari per eliminare sia le impurità più grandi sia quelle più piccole del seme da trattare;
- ventilazione del seme per eliminare le impurità con un peso specifico diverso;
- vagliature calibrate per eliminare semi di specie diverse;
- passaggio fra elettrocalamite per eliminare impurità ferrose;
- spazzolatura dei semi per eliminare anche le impurità che aderiscono alla buccia.

3.2 Decorticazione

La fase di *decorticazione* serve per separare i gusci dalle mandorle. È necessario che il guscio venga rotto, ma che la mandorla rimanga integra il più possibile. Per ottenere questo risultato si cerca di inviare alle macchine utilizzate per le sbucciature frazioni contenenti semi dalle dimensioni uniformi il più possibile, per evitare che semi piccoli passino senza essere rotti e semi grandi vengano rotti anche nella mandorla.

L'uniformità delle dimensioni dei semi viene ottenuta ricorrendo, in fase di preparazione, a più setacciature di calibratura.

Le apparecchiature usate per la decorticazione sono diverse a seconda del seme che si deve trattare.

Per sbucciare semi con gusci abbastanza fragili come nocciole o mandorle, vengono impiegati apparecchi a cilindri rotanti. Di solito sono costituiti di due cilindri con superficie scanalata, posti parallelamente l'uno vicino all'altro, con la possibilità di poterli avvicinare o distanziare a seconda del tipo di seme da decorticare. I due cilindri ruotano in senso contrario con velocità diverse in modo tale da impartire ai semi una forza di schiacciamento e una di stiramento (fig. .1).

Per le arachidi vengono utilizzati sgusciatori formati di due dischi rotanti, posti orizzontalmente, dotati di numerosi pioli sulle facce opposte. Le arachidi vengono alimentate nella parte centrale dei dischi e, passando fra i pioli, vengono sgusciate. Radialmente vengono espulse sia le mandorle sia i gusci tritati che vengono poi separati per setacciatura (fig. .2).

I semi di girasole presentano notevoli problemi: vengono utilizzati particolari decorticatori a dischi paralleli rivestiti di gomma e giranti in senso opposto a bassa velocità.

I semi di ricino vengono sgusciati in modo simile ai semi di girasole.

I semi di cotone sono i più complessi da trattare data la presenza di una peluria che ricopre la buccia, per cui richiedono l'uso di tecniche e apparecchiature particolari.

Uno dei problemi che interessano la fase di decorticazione è la separazione delle mandorle sgusciate dai frammenti di guscio.

Una buona separazione è un'operazione indispensabile soprattutto se la successiva fase di estrazione avviene per pressione; infatti una mandorla depurata da una resa migliore e un pannello finale più facilmente vendibile come mangime per animali. Tale fase può essere evitata se l'estrazione viene effettuata con i solventi.

Figura .1 Sgusciatore a cilindri scanalati.

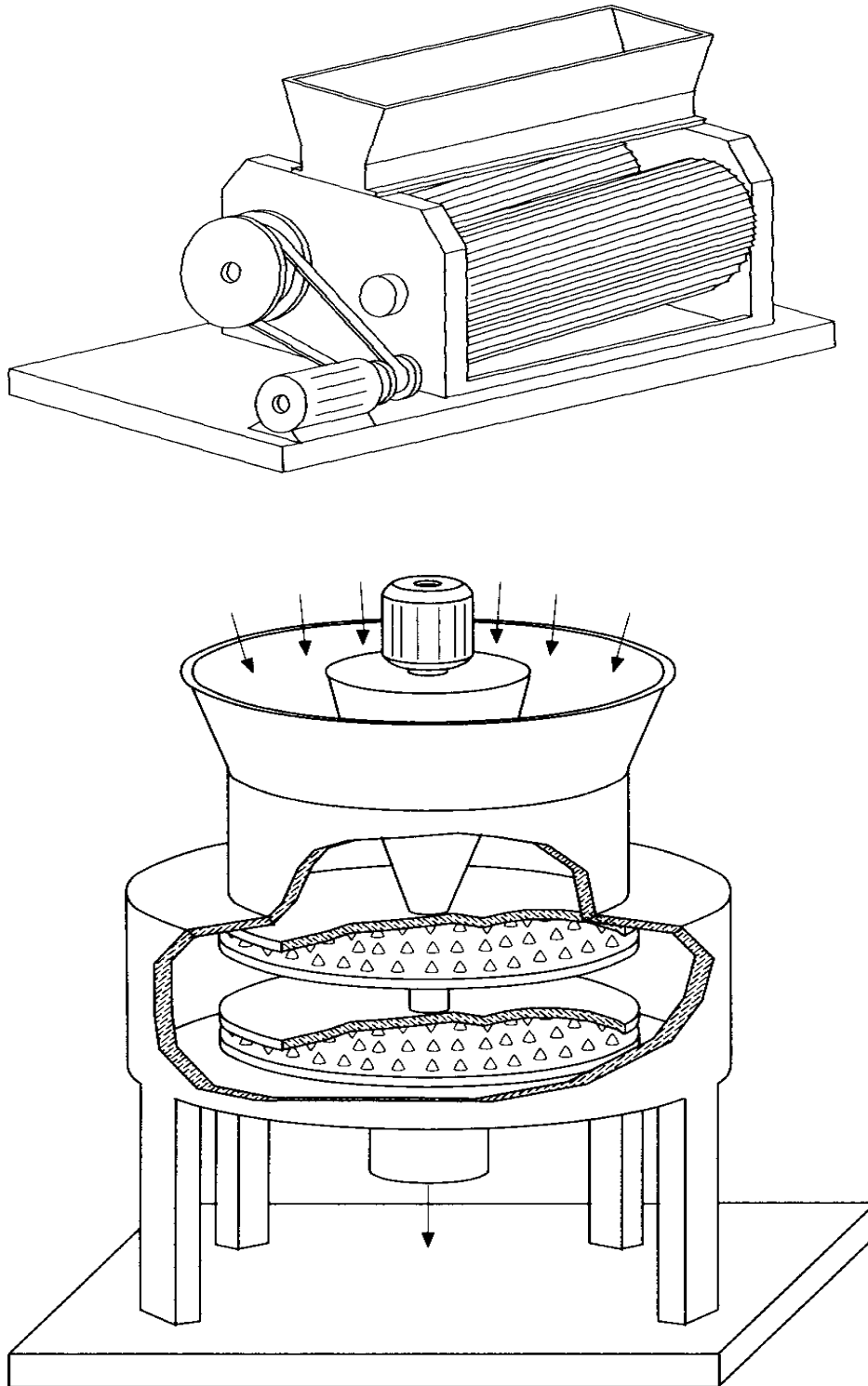


Figura 2 Sgusciatrice a pioli.

Con il termine *panello* si indica il solido che resta nelle presse dopo l'estrazione, formato dalla parte fibrosa dei semi e da una certa percentuale di gusci che sempre accompagnano le mandorle dopo la fase di macinazione.

3.3 Essiccazione

I semi oleosi presentano un'umidità variabile da specie a specie con valori che variano dal 10% per i semi di lino al 40% per il copra (albume della noce di cocco).

Poiché un elevato tenore di umidità ostacola il processo di estrazione dell'olio, è necessario provvedere a un **essiccamento artificiale in essiccatoi**.

Studi recenti hanno dimostrato che il processo di essiccamento ideale per l'estrazione prevede una preliminare deumidificazione della mandorla intera per ottenere un grado di umidità pari all'8% ritenuto ottimale per la macinazione, e un successivo essiccamento del macinato fino a un'umidità residua del 3%.

L'essiccazione viene effettuata in comuni essiccatoi a circolazione d'aria, molto spesso a tamburo rotante o a riscaldamento indiretto, apparecchiature già descritte in precedenti capitoli, così come le altre citate più avanti 3.4 Macinazione

L'olio, nei semi, è contenuto in cellule protette da membrane più o meno robuste e per ottenere l'estrazione dell'olio è necessaria la rottura delle pareti del maggior numero possibile di cellule; tuttavia è necessario evitare una completa polverizzazione della pasta macinata che potrebbe rappresentare un problema nelle fasi successive di lavorazione. È evidente quindi che il processo di macinazione costituisce una fase molto delicata.

Prove sperimentali hanno dimostrato che, per una buona macinazione, lo schiacciamento dei semi è un metodo migliore rispetto al taglio con coltelli.

Le attrezzature maggiormente usate, per la macinazione, sono la molazza e i frantoi a cilindri.

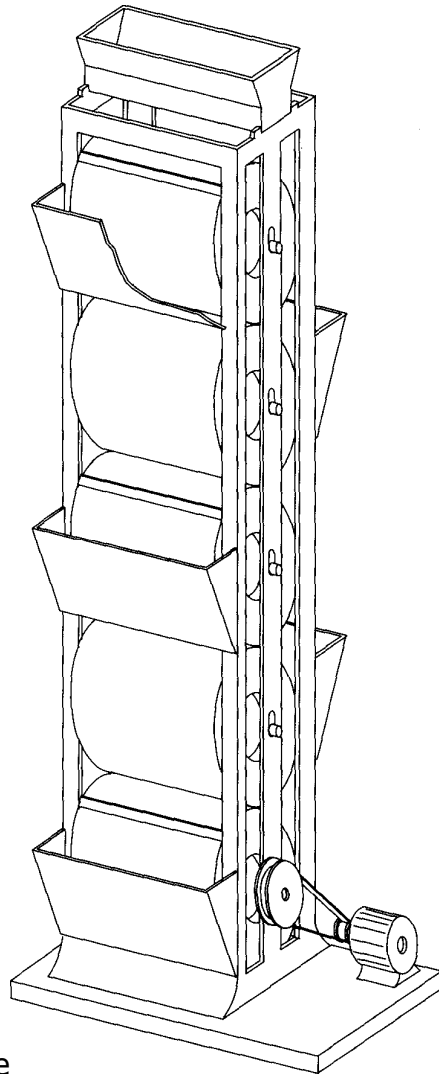
La molazza è di origine antica, ma ancora molto usata proprio perché determina la rottura dei semi mediante un'azione combinata di schiacciamento e attrito.

I frantoi a cilindro possono essere di diversi tipi a seconda dei semi da trattare. La differenza consiste sia nel numero dei cilindri, sia nelle su-perfici degli stessi. Per quanto riguarda il numero, di solito vengono utilizzate apparecchiature a due cilindri affiancati, che presentano una luce fra di essi variabile. Esistono anche frantoi a più cilindri, detti calandre.

La superficie dei cilindri può essere: dentata (per semi grossi e fibrosi), scanalata (per semi compatti e per un secondo trattamento dei frammenti provenienti dalla macinazione con cilindri dentati) o liscia (per semi piccoli o per ulteriori affinzioni di paste già lavorate con i precedenti tipi di cilindri).

I frantoi a cilindri lisci vengono anche chiamati laminatoi.

Nelle calandre i cilindri sono disposti verticalmente uno sull'altro. Il cilindro inferiore è tenuto fisso, mentre gli altri hanno un certo gioco in modo da consentire di adattare la luce al passaggio di particelle



eventualmente

più grandi.

Figura 3 Calandra a cinque cilindri.

L'apparecchiatura viene realizzata in modo che i semi siano costretti a passare attraverso tutti gli spazi fra cilindri vicini (fig. 3).

Lo schiacciamento dei semi è dovuto al solo peso dei cilindri, per cui la forza aumenta dal primo all'ultimo passaggio. I cilindri presentano tutti la stessa velocità di rotazione. Le calandre sono di semplice impiego ed economiche dato che sottopongono il seme a diversi schiacciamenti senza richiedere l'intervento di operatori, necessario per i frantoi a due soli cilindri.

Altre apparecchiature usate per la macinazione sono i mulini a croce e i mulini a dischi rotanti.

3.4 Estrazione

La fase di *estrazione* serve per separare la parte grassa contenuta nel seme dalle altre sostanze che costituiscono la mandorla.

La tab. 3 mostra la composizione, per categorie di nutrienti, di alcuni semi.

I metodi di estrazione dell'olio dalle mandorle dei semi sono sostanzialmente due:

- estrazione per spremitura;
- estrazione con solventi.

I due metodi sono usati nelle industrie in modo concorrenziale.

L'estrazione per pressione è stata per lungo tempo il metodo preferito, ma i progressi tecnici hanno reso quella con solventi di importanza pari alla prima.

L'estrazione con solventi permette un totale esaurimento delle materie prime, ma rende completamente privo di valore commerciale il residuo dell'estrazione che non può essere venduto come mangime zootecnico, dato che spesso viene alterato dal processo.

Recentemente sono state messe a punto tecniche di estrazione che permettono l'utilizzo dei residui dell'estrazione come alimento umano. Questo è possibile isolando e concentrando la parte proteica del pannello. La farina di soia è il più importante prodotto che si ottiene da questo tipo di trattamento.

Le moderne industrie tendono ad affiancare i due processi di estrazione in modo da avere una prima estrazione con l'aiuto di presse idrauliche e un successivo esaurimento con solventi.

Un altro importante fattore che rende preferibile l'estrazione per pressione per gli oli destinati all'alimentazione umana è che l'olio ottenuto per semplice spremitura può essere utilizzato tal quale senza bisogno di raffinazione e conserva odori e sapori che lo rendono più gradito ai consumatori.

Tab. 3 Composizione in nutrienti di alcuni semi

	grassi	proteine	carboidrati	fibra	ceneri
arachide	50,30	27,50	17,30	2,50	2,40
colza	45,10	24,70	17,00	7,50	4,30
cotone	31,80	32,60	16,60	5,20	7,40
girasole	49,70	25,20	15,90	4,00	4,20
sesamo	53,80	22,60	9,90	4,30	5,80
soia	19,70	37,90	31,80	5,40	5,20

Estrazione per pressione

L'estrazione con presse prevede un preriscaldamento dei semi per favorire una maggiore resa dovuta alla minore viscosità dell'olio e alla coagulazione delle proteine che restano nelle presse nel residuo secco.

Ogni tipo di seme prevede una temperatura ottimale di preriscaldamento che può arrivare, per alcune specie, anche a 373,15 K.

L'operazione avviene in recipienti metallici dotati di una camicia esterna nella quale viene fatto fluire il vapore. Gli apparecchi sono forniti di mescolatori interni che provvedono a rimescolare la massa per ottenere un riscaldamento uniforme.

Le presse utilizzate per l'estrazione sono quasi tutte *idrauliche* e sfruttano, per il loro funzionamento, il principio di Pascal, già illustrato nel primo volume, così che con una piccola forza (F_1) applicata a un pistone che presenta una piccola area (A_1) si riesce a ottenere una grande forza (F_2) su un pistone con una grande superficie (A_2):

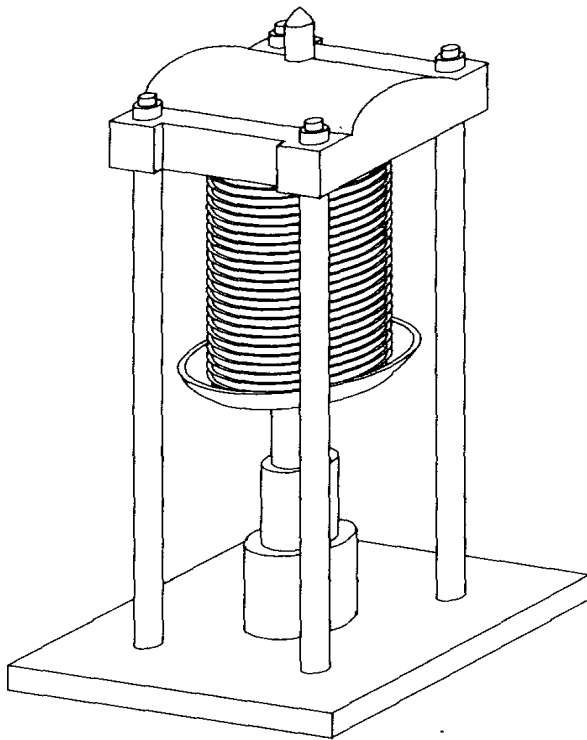
$$F_2 = F_1 \frac{A_2}{A_1}$$

Le presse possono essere del tipo a piatti o a gabbie.

Le *presse a piatti* prevedono ripiani che possono essere di diverse forme, possono presentare bordi, possono essere forati.

La pasta viene stratificata sui piatti racchiusa fra due tele, dette *fiscali*, che possono essere di fibra vegetale o di materiale sintetico. I piatti vengono sovrapposti per formare una pila, di non più di 20 elementi, sottoposta a compressione. Per evitare danni alle strutture della pressa (fig.4), la pressione impiegata di solito non supera 35,5-40 MPa.

Figura 4 Pressa a piatti.



Le *presse a gabbia*, prevedono un robusto cilindro di acciaio munito di fori, detto *gabbia*, che viene caricato alternando strati di pasta, racchiusi fra due fiscali, e dischi metallici.

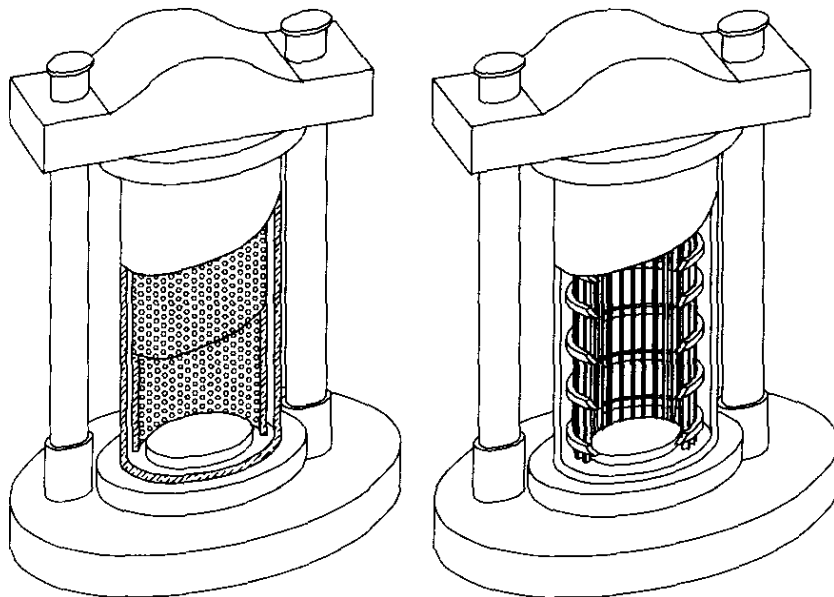
Il pistone della pressa entra nella gabbia comprimendo il pannello e permettendo all'olio di uscire dai buchi laterali. Per aumentare la resistenza, il cilindro può essere racchiuso in un mantello. Il cilindro può anche essere costituito di doghe che, una volta accostate, lasciano fra loro una luce sufficiente a fare uscire l'olio; le doghe sono tenute assieme da robusti anelli concentrici. La fig.5 mostra una gabbia provvista di fori e una a doghe.

Nelle presse a gabbia sono generalmente utilizzati valori di pressione pari o superiori a 45,6 MPa, che consentono di ottenere rese maggiori di quelle ottenibili con le presse a piatti. Tuttavia, poiché un'estrazione con pressione elevata determina un maggior contenuto di sostanza mucilla-ginosa, l'olio che proviene dalle presse a gabbia presenta maggiori problemi nella fase di raffinazione.

L'olio ottenuto con le presse a piatti presenta migliori caratteristiche organolettiche dovute alla minore pressione che viene impiegata.

Nella tab. 4 sono riportate le rese approssimative in olio ottenuto per pressione, di alcuni semi, espresse in percentuale in peso.

Figura 5 Presse a gabbia.



Estrazione con solventi

L'estrazione con solventi rappresenta una delle applicazioni pratiche dell'operazione di estrazione e consiste nel mettere a contatto i semi macinati con un liquido miscibile con l'olio che essi contengono. Tale liquido, come si ricorda, viene generalmente detto solvente. Successivamente il solvente sottoposto a evaporazione viene recuperato per essere riutilizzato in ulteriori estrazioni. L'olio, separato dal solvente, viene inviato alla raffinazione.

Storicamente le prime estrazioni di oli con solvente si devono al francese Deiss e risalgono al 1856. Come solvente veniva usato il disolfuro di carbonio. Nel 1864 fu introdotto l'uso delle benzine e solo nel 1905 quello del tricloroetilene, noto con il nome di trielina.

Tab. 4

Rese in olio di alcuni semi pressati

colza	28-30%
girasole	30-35%
ricino	35-40%
sesamo	40-45%
soia	10-12%

Il solvente ideale per l'estrazione dell'olio dovrebbe presentare le seguenti caratteristiche:

- non provocare incendi, esplosioni, avvelenamenti agli operatori che lo adoperano;
- non danneggiare le strutture a contatto con esso;
- estrarre solo i gliceridi nel modo più selettivo possibile;
- essere facilmente recuperabile senza lasciare tracce;
- essere insolubile in acqua;
- essere facile da trasportare e conservare;
- essere facilmente reperibile sul mercato a una qualità costante;
- avere un costo basso.

Nell'estrazione degli oli vegetali i solventi più usati sono:

- solfuro di carbonio;
- benzina solvente;
- tricloroetilene o trielina;
- esano commerciale.

Altri solventi proposti, quali tetracloruro di carbonio, acetone, benzolo, non hanno mai avuto un'estesa diffusione.

Il disolfuro di carbonio è stato il primo solvente usato, ma attualmente è meno impiegato a causa della pericolosità dovuta alla sua infiammabilità e alla possibilità di esplosione se miscelato con aria.

In merito ai punti sopra elencati, gli altri solventi presentano diverse caratteristiche.

La trielina ha le seguenti proprietà:

- è ininfiammabile;
- è il meno tossico dei solventi usati;
- a lungo andare può corrodere le apparecchiature di ferro poiché con il tempo subisce parziali modifiche che portano alla formazione di composti corrosivi;
- non è molto selettiva nei confronti dei gliceridi;
- estrae molto rapidamente l'olio;
- durante la fase di recupero viene eliminata bene dall'olio;
- i suoi prodotti di decomposizione (eossidi di trielina, cloruro di dicloroacetile) restano nelle farine di estrazione e possono provocare danni se queste vengono usate come mangime;
- è praticamente insolubile in acqua;
- può essere facilmente conservata in vasche con uno strato d'acqua sopra di essa.

La benzina solvente è una miscela di idrocarburi, prevalentemente paraffinici, che distillano fra 333,15 e i 363,15 K. L'esano commerciale è una miscela di isomeri a sei atomi di carbonio associati a idrocarburi toluenici e naftenici.

Le caratteristiche della benzina solvente e dell'esano commerciale possono essere così sintetizzate:

- non presentano il fenomeno dell'autoaccensione, ma possono esplodere, anche se questa circostanza prevede condizioni alquanto estreme (un rapporto fra il volume di aria e il volume dei solventi compreso fra 2,5 e 4,8 per ogni 100; temperatura di innesco di 673,15 K);
- presentano limiti di tollerabilità per gli uomini minori di quelli della trielina, per cui risultano più tossici;
- non presentano inconvenienti dovuti a corrosione sulle apparecchiature di ferro;
- sono molto più selettivi della trielina nei confronti dei gliceridi;
- possono essere eliminati con facilità dalla miscela olio-solvente;
- sono praticamente insolubili in acqua.

Volendo concludere il confronto fra i solventi maggiormente usati, si può dire che se si vuole ottenere un olio di qualità e farine adatte all'alimentazione animale, conviene usare l'esano commerciale o la benzina, mentre per altri casi può essere più conveniente la trielina.

Alcune caratteristiche e dati significativi dei solventi maggiormente usati sono mostrati nella tab. 5.

Poiché il processo di estrazione dell'olio dai semi è stato ed è tuttora oggetto di numerosi studi teorici e di altrettante estese indagini di laboratorio, se ne conoscono abbastanza bene le basi teoriche.

Tab. 5 Caratteristiche dei solventi usati nell'estrazione degli oli

	T, (K)	ρ (kg m ⁻³)	max conc. tollerata(mg m ⁻³)
Disolfuro di carbonio	319,32	1292	32
esano comm.	333,15-343	707	
benzina sol.	333,15-363	670-700	900
trielina	360,35	1469	2200

Nella pratica industriale, comunque, la realizzazione del processo si discosta dagli assunti teorici a causa di una serie di fattori. Tali fattori sono:

- l'umidità del seme;
- la composizione chimica del seme;
- il grado di macinazione;
- il procedimento di macinazione;
- il metodo di essiccazione sia del seme sia del macinato;
- il tipo di estrattore usato;
- la condizione di quiete o di movimento del materiale durante il processo;
- la temperatura, la velocità e la quantità del solvente in relazione alla farina;
- il potere di rigonfiamento dei semi macinati;
- il potere di emulsione dell'acqua (dovuto all'umidità residua nei semi) con la miscela olio-solvente che viene formandosi.

Estrattori

Come noto, un qualsiasi processo di estrazione porta a una resa più alta di soluto estratto se l'operazione viene condotta ponendo a contatto il materiale da trattare con più porzioni, relativamente piccole, di solvente, piuttosto che con una grande quantità in una sola volta.

Proprio per questo motivo il processo industriale di estrazione dell'olio viene condotto a stadi multipli e può avvenire in discontinuo o in continuo.

Il processo più semplice prevede un semplice recipiente chiuso pieno di farina di semi nel quale viene introdotta una quantità di solvente sufficiente a coprire i semi.

La massa resta ferma e l'olio passa nel solvente per semplice diffusione.

Trascorso un determinato tempo, la miscela olio-solvente viene lasciata filtrare attraverso la farina e sui semi viene versato solvente fresco.

L'operazione può essere ripetuta 3-4 volte fino a esaurimento completo, o quasi, dei semi.

Questo metodo non viene più utilizzato, ma è ancora usuale un processo che prevede una serie di estrattori, come quello sopra descritto, posti in serie, in modo da sfruttare meglio il solvente arricchendolo di olio più di quanto non sia possibile fare con un solo recipiente estrattore.

La fig. 6 mostra una batteria di 4 estrattori nella quale il solvente entra ed esce in più estrattori per potersi saturare di olio prima di essere inviato alla distillazione.

Per rendere più semplice la comprensione del funzionamento della batteria, è necessario suddividere in fasi successive l'intero ciclo.

Inizialmente tutti e quattro gli estrattori vengono riempiti di semi macinati.

I fase: il solvente fresco viene immesso nell'estrattore *B* fino a ricoprire i semi e viene lasciato il tempo ritenuto utile per una efficace estrazione;

II fase: la miscela solvente-olio viene trasferita dall'estrattore *B* all'estrattore *C* nel quale sarà lasciata il tempo stabilito; contemporaneamente in *B* viene inviata una nuova porzione di solvente fresco;

III fase: la miscela proveniente da *C* viene inviata in *D* dove sosterrà per una nuova estrazione; contemporaneamente vi è il passaggio della miscela da *B* in *C* e l'arrivo di una nuova porzione di solvente in *B*;

IV fase: la miscela passa da *D* ad *A*; contemporaneamente vi sono i passaggi $B \rightarrow C$ e $C \rightarrow D$ e il quarto arrivo di solvente fresco in *B*;

V fase: la miscela solvente-olio proveniente dall'estrattore *A* viene avviata alla separazione

in quanto dopo un quarto passaggio il solvente ha esaurito il suo potere estrattivo;

l'estrattore *B*, nel quale i semi hanno subito quattro passaggi di solvente, viene scaricato dei semi esauriti e caricato con semi freschi;

la miscela in uscita dall'estrattore *C* viene inviata nell'estrattore *A*; la miscela in uscita dall'estrattore *D* contiene solvente che è già passato in tre estrattori e viene inviata in *B* dove ci sono semi freschi; in *C* viene inviato solvente fresco che costituisce il quarto passaggio di solvente nei semi di questo estrattore.

A questo punto la batteria è avviata e a ogni fase successiva si verificano le seguenti condizioni:

— il solvente fresco viene alimentato in un estrattore che ha già subito tre estrazioni precedenti;

— la miscela solvente-olio viene inviata alla separazione dopo che il suo quarto passaggio è avvenuto in un estrattore caricato con semi

freschi;

— l'estrattore nel quale viene inviato il solvente fresco viene scaricato dei semi esauriti e caricato con semi freschi.

Il procedimento finora visto si basa su estrattori fissi a funzionamento discontinuo.

Molti studi sono stati fatti per rendere il processo continuo e numerose sono le apparecchiature proposte, anche se, a rigor di logica, nessuna di quelle usate può essere considerata realmente continua in quanto, l'alimentazione delle materie prime e lo scarico del residuo avvengono a intermittenza.

Un processo continuo dovrebbe invece prevedere un'introduzione costante nel tempo di materia prima e solvente e un contemporaneo scarico di miscela olio-solvente e materiale esausto.

Molte sono le soluzioni tecniche adottate soprattutto per limitare la perdita di solvente, che si verificava nei primi brevetti, dovuta alla non perfetta tenuta delle diverse parti meccaniche in movimento nelle apparecchiature.

I vari modelli di estrattori continui proposti possono essere ricondotti a due categorie principali:

- estrattori a tazze bucate;
- estrattori a vite senza fine.

Tutti i modelli prevedono il movimento della materia prima e del solvente in controcorrente, ma pochi sono quelli che hanno trovato una vasta diffusione sul mercato. L'estrattore a tazze tipo Bollmann, già descritto nel capitolo relativo al processo di estrazione, è stato uno dei primi a trovare impiego in campo industriale.

Qualunque sia il metodo di estrazione usato, continuo o discontinuo e con qualunque solvente, al termine dell'operazione si è in presenza di una miscela olio-solvente e i due liquidi devono essere separati.

Il metodo comunemente usato prevede l'evaporazione del solvente.

L'operazione viene condotta in due tempi: una prima fase durante la quale evapora il 98-99% di solvente mediante riscaldamento con vapore diretto; una seconda fase nella quale viene immesso vapore surriscaldato direttamente nell'olio per allontanare il rimanente solvente.

L'apparecchiatura usata è alquanto semplice:

un recipiente cilindrico con fondo concavo fornito di serpentine di riscaldamento nelle quali passa vapore; in esso vi è anche un sistema di tubi bucati per l'immissione di vapore direttamente nell'olio e serpentine di raffreddamento nelle quali viene inviata acqua fredda per raffreddare l'olio depurato del solvente prima di essere scaricato.

I vapori del solvente vengono condensati in condensatori a parete o a serpentino nei quali il solvente e l'acqua di raffreddamento non vengono a contatto diretto. Il loro uso è dettato dal fatto che il solvente condensato deve essere recuperato e reimpiegato in una nuova fase di estrazione.

3.5 Olio di oliva

La produzione dell'olio *di oliva* merita una trattazione a parte in quanto questo tipo di olio è quello maggiormente usato nell'alimentazione umana nel nostro Paese.

Questo tipo di olio viene estratto dai frutti dell'*Olea Europea*, una pianta caratteristica delle regioni mediterranee, tanto che l'87% della produzione mondiale è concentrata in solo quattro nazioni: Italia, Grecia, Portogallo e Spagna. L'Italia produce da sola circa il 25-30% di tutta la produzione mondiale.

La composizione delle olive è molto variabile da specie a specie, perché è diverso il rapporto fra la parte carnosa e il nocciolo interno. Risulta anche differente la composizione delle parti carnose di diverse qualità di olive e inoltre la composizione chimica dell'olio estratto dipende dal grado di maturazione delle olive.

L'olio di migliore qualità si ricava da frutti che non hanno ancora raggiunto una perfetta maturazione. Il nocciolo rappresenta il seme della pianta e, come tutti i semi, anch'esso è formato da un guscio e dalla mandorla interna. La maggior parte dell'olio è rappresentata da quello contenuto nella polpa dell'oliva. Anche il guscio e la mandorla del seme ne contengono, ma in quantità minore.

Nella tab. 6 sono riportati i valori medi percentuali della composizione dell'oliva e del contenuto in olio delle sue diverse parti. Sulla base delle percentuali esposte nella tab. 7.6, si può prevedere che 100 kg di olive contengano:

Tab. 6 **Valori medi della composizione delle olive (in %)**

polpa	79,9	contenente il 20-25% di olio	
guscio	18	contenente il 5-6% di olio	mandorla 2,1
		contenente il 20-37% di olio	

18 kg di olio nella polpa;

1 kg di olio nel guscio;

0,6 kg di olio nella mandorla.

L'olio del guscio e della mandorla rappresenta circa l'8% dell'olio contenuto nelle olive. Nella pratica estrattiva, poiché per l'estrazione dell'olio di oliva si adoperano le presse idrauliche che non riescono a estrarre la totalità dell'olio, ma ne lasciano una parte nel pannello, nell'olio usato per l'alimentazione umana si trova solo lo 0,8% di olio proveniente dal guscio e dalla mandorla.

Poiché l'operazione di estrazione dell'olio di oliva destinato al consumo umano deve portare a un prodotto che presenti le migliori caratteristiche organolettiche e determinati valori di acidità libera (regolati da apposite leggi di cui si dirà in seguito) e generalmente vengono utilizzate le presse e non i solventi.

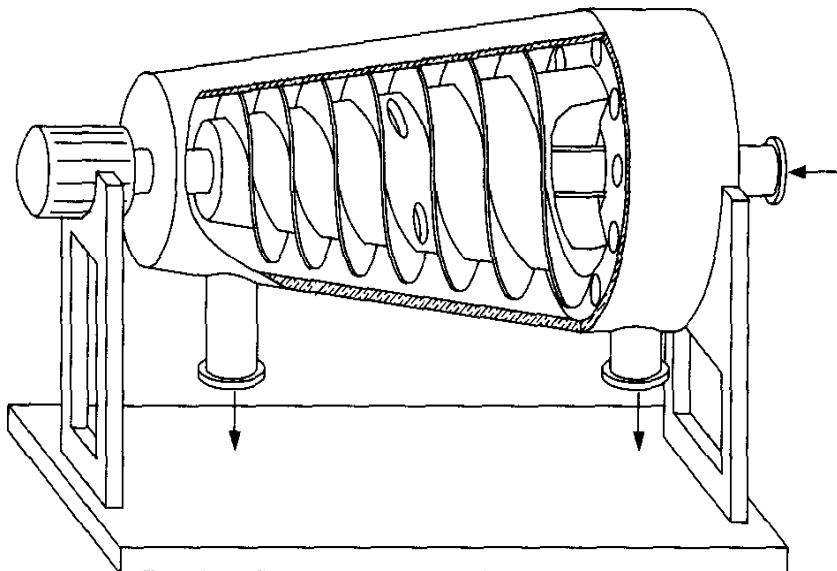
Un metodo di estrazione impiegato nei frantoi di più recente costruzione prevede l'impiego di *estrattori centrifughi*. Questi apparecchi separano la *sansa*, rappresentata dal residuo della spremitura formato dai noccioli trituriati e dalle parti fibrose della polpa, dal liquido formato dall'olio e dall'acqua di vegetazione contenuta

nelle olive.

Gli estrattori centrifughi sono formati da un tamburo forato posto orizzontalmente che ruota ad alta velocità in un contenitore chiuso. Nell'interno del tamburo viene alimentata la pasta di olive macinate. La sansa viene trattenuta nell'interno del tamburo e scaricata in continuo. L'olio e l'acqua escono, a causa della forza centrifuga, dai fori del tamburo e subiscono una prima, grossolana separazione uscendo da punti diversi dell'estrattore (fig. 7). Le varie fasi della lavorazione delle olive prevedono l'iniziale pulizia delle olive rappresentata da una cernita, una defogliatura e un lavaggio. Successivamente le olive vengono macinate, in maniera tradizionale con le molazze o con i più moderni frangitori a martello. Alla fase di macinazione segue quella di gramolatura che è un rimescolamento della pasta per favorire l'aggregazione delle goccioline d'olio. Le moderne gramole prevedono una camicia esterna per poter riscaldare leggermente la pasta in lavorazione. La pasta preparata viene inviata all'estrazione che viene effettuata con presse o con estrattori centrifughi per separare la sansa dal mosto oleoso. Questo viene infine sottoposto a centrifugazione in separatori centrifughi che separano l'olio dall'acqua.

Le sansi di oliva contengono mediamente un 4-6% di olio che viene recuperato con solventi in appositi stabilimenti con un procedimento simile a quello descritto per gli oli di semi.

Figura 7 **Estrattore centrifugo.**



L'acqua di vegetazione ha un'altissima carica inquinante e non può essere scaricata o immessa in fogne senza una preventiva depurazione.

La quantità di acqua in uscita da un oleificio varia di molto a seconda dei metodi usati per l'estrazione, tanto che un frantoio che lavora con presse discontinue ne produce una quantità pari al 60% delle olive trattate, mentre uno stabilimento che lavora con estrattori centrifughi ne scarica una quantità pari alla quantità di olive trattate.

La legge che attualmente regola il commercio degli oli di oliva è il DM n. 509 del 31.10.1987. Alla base della commercializzazione e della commestibilità di questo tipo di olio vi è il suo contenuto di acidità massima, stabilito dal decreto, espresso come acido oleico, che le diverse categorie di olio ammesse al consumo devono avere. Essi sono:

olio di olivavergine extra	<1%
olio di oliva vergine	<2%
olio di oliva	<1,5%
olio di oliva raffinato	<0,5%
olio di sansa di oliva	<1,5%
olio di sansa di oliva raffinati	<0,5%

4 Raffinazione degli oli

Gli oli di estrazione, dopo essere stati separati dal solvente, si presentano sporchi, acidi, scuri, di odore e sapore sgradevoli.

Per alcuni impieghi possono essere utilizzati senza procedure a ulteriore depurazione. Per altri usi, invece, è necessario sottoporli a vari processi, chiamati nel loro insieme *raffinazione*, per ottenere il grado di purezza desiderato.

Un processo di raffinazione completo, che porta a un olio utilizzabile per scopi alimentari, prevede le seguenti operazioni:

- sedimentazione;
- demucillaginazione;
- deacidificazione;
- decolorazione;
- deodorazione;
- demargarinazione.

4.1 Sedimentazione

La sedimentazione è la prima operazione di raffinazione che si effettua sull'olio da trattare. Viene condotta lasciando semplicemente riposare l'olio grezzo in grossi recipienti per far depositare impurità solide e soprattutto l'acqua residua presente dopo la fase di allontanamento del solvente. Questa operazione non deve protrarsi a lungo per evitare alterazioni enzimatiche del grasso.

4.2 Demucillaginazione

L'olio grezzo, sottoposto a sedimentazione, contiene quasi sempre agglomerati di molecole organiche in sospensione che presentano un aspetto mucillaginoso.

Le resine, i fosfatidi e le lecitine, che sono normali componenti degli oli naturali, sono i principali responsabili della formazione delle mucilla-gini.

Poiché questi agglomerati creano problemi tecnici e perdite di olio neutro nella successiva fase di deacidificazione, è sicuramente necessario procedere a una loro eliminazione.

La demucillaginazione può avvenire aggiungendo all'olio grezzo una delle seguenti sostanze:

- acido solforico;
- acqua;
- soluzioni diluite di idrossido di sodio, cloruro di sodio, fosfato di sodio o altri elettroliti;
- terre adsorbenti.

Il trattamento con acido solforico è stato il primo a essere usato e risale al 1800. Il suo impiego rappresenta un'operazione delicata perché l'acido può idrolizzare, solforare e solfatere i gliceridi. È sempre necessario effettuare prove di laboratorio per stabilire le quantità e le concentrazioni idonee al processo. In tutti i casi, comunque, è importante che il contatto sia di breve durata.

Qualunque sia la sostanza prescelta per operare la demucillaginazione, dopo la sua aggiunta, si lascia decantare la sospensione per far depositare le parti solide. Successivamente si lava l'olio con acqua per eliminare i residui della sostanza aggiunta, soprattutto in caso di impiego dell'acido solforico.

4.3 Deacidificazione

I trigliceridi sono sostanze chimicamente neutre, per cui se sottoposte all'analisi per verificarne l'acidità danno reazione negativa. Quando vengono idrolizzati nei loro costituenti, glicerina e acidi grassi, presentano vari gradi di acidità, in proporzione al grado di degradazione.

La deacidificazione consiste appunto nell'eliminare dall'olio gli acidi grassi liberi derivanti da una degradazione dei gliceridi.

Convenzionalmente l'acidità dell'olio viene espressa in grammi di acido oleico per 100 g di olio. L'acido oleico ha formula bruta $C_{18}H_{34}O_2$ presenta un solo doppio legame nella catena di atomi di carbonio, il suo nome chimico è acido 9-ottodecenoico e la sua massa molecolare è 282.

Verrà ora riportato un esempio di calcolo per stabilire la quantità di NaOH necessaria per neutralizzare un olio.

Si vogliono neutralizzare 100 kg di olio al 4% di acidità. Per la convenzione scelta, si considera che tale olio contenga 4 kg di acido oleico, la quantità di idrossido di sodio necessario si ottiene operando un calcolo stechiometrico, tenendo conto che una mole di soda neutralizza una mole di acido oleico:

$$282+40=4+x \quad x = 0,567$$

Occorrono quindi 0,567 kg di NaOH. Poiché è stato ricavato sperimentalmente che la quantità necessaria è sempre maggiore rispetto a quella valutata con i calcoli teorici, in termini pratici si utilizza una quantità di soda aumentata del 10%. Nell'esempio sopra riportato quindi servono 0,624 kg di idrossido di sodio.

I metodi usati per la deacidificazione possono essere diversi:

- di carattere chimico:
 - neutralizzazione con idrossido di sodio;
 - neutralizzazione con altri reattivi basici: carbonato di sodio, idrossido di calcio, idrossido di bario;
 - neutralizzazione per esterificazione con glicerina;
- di carattere fisico:
 - estrazione con solventi;
 - distillazione in corrente di vapore.

La neutralizzazione degli acidi liberi con idrossido di sodio è il metodo più largamente impiegato perché è di semplice esecuzione ed economico sia per le apparecchiature usate sia come procedimento industriale.

Questo metodo presenta inoltre il vantaggio di ottenere un miglioramento dell'olio grezzo per quanto riguarda colore e odore; inoltre, se gli oli presentano una piccola quantità di sostanze che intorbidano l'olio grezzo, l'uso di idrossido di sodio permette di evitare il processo di demucillaginazione.

Il meccanismo chimico di neutralizzazione è semplice. Il radicale dell'acido libero si lega allo ione sodio formando un composto noto con il nome di sapone. I saponi formati precipitano sul fondo del recipiente. Ai saponi è dedicato l'intero par. 7.6.

Uno degli inconvenienti di questo tipo di trattamento neutralizzante è che la pasta saponosa può racchiudere in sé una certa quantità di olio neutro che per oli molto acidi può arrivare anche al 50% del precipitato di sapone.

L'uso dell'idrossido di sodio, pur essendo semplice concettualmente ed economico, necessita di accorgimenti operativi per evitare la perdita di gliceridi neutri che potrebbero essere attaccati dallo stesso idrossido di sodio se questo è molto concentrato, oppure se il processo di deacidificazione viene effettuato a temperature maggiori di quelle usualmente utilizzate.

Le esatte concentrazioni di soda caustica e le temperature ideali generalmente vengono ricavate da esperimenti di laboratorio.

La quantità stabilita di idrossido di sodio viene immessa a pioggia in tempi abbastanza brevi nell'olio riscaldato fra 313,15 e 343,15 K a seconda dei casi e il tutto è tenuto in agitazione.

Terminata l'aggiunta di $NaOH$, viene sospesa l'agitazione in modo da permettere la sedimentazione del sapone.

Dopo un periodo di tempo variabile da una a dodici o più ore, viene allontanata la pasta saponosa, generalmente per centrifugazione, che viene inviata a ulteriori lavorazioni.

L'olio rimasto nel recipiente di neutralizzazione viene trasferito in un nuovo recipiente e lavato con più porzioni di acqua per eliminare l'idrossido di sodio in eccesso. Il lavaggio avviene senza agitazione per le prime porzioni di acqua aggiunta; successivamente si procede all'aggiunta di porzioni di acqua con agitazione leggera per evitare che la presenza di residui di sapone possa determinare la formazione di emulsioni acqua-olio.

4.4 Decolorazione

L'operazione di decolorazione viene effettuata per eliminare quelle sostanze che conferiscono una colorazione scura all'olio di estrazione.

Il metodo più diffuso prevede l'aggiunta di terre naturali o carboni attivi, finemente suddivisi, che adsorbono, sulla superficie delle particelle, le sostanze da eliminare allontanandole dall'olio nelle successive fasi di sedimentazione e filtrazione.

Tecnicamente l'operazione viene condotta in recipienti, muniti di sistema di agitazione e camicia esterna per il riscaldamento, nei quali è presente un dispositivo che permette l'aspirazione dell'aria dall'interno per consentire di lavorare a pressioni ridotte. Le basse pressioni sono necessarie per eliminare dall'olio e dal decolorante i gas eventualmente presenti, soprattutto nei canalicoli dell'adsorbente che in tal modo aumenta la sua superficie specifica e quindi la sua efficacia.

L'olio proveniente dalla deacidificazione viene scaldato, a basse pressioni, fino a 363,15-368,15 K per eliminare l'umidità residua. Viene quindi abbassata la temperatura a 343,15-353,15 K e aggiunta la terra decolorante senza far aumentare la pressione e mantenendo la massa in agitazione per 30-50 min.

Al termine di questo processo la sospensione viene trasferita in una filtropressa.

Le terre, trattenute nei filtri, vengono sottoposte a trattamenti che consentono di recuperare l'olio che le imbeve, che si aggira sul 30-50% del peso del decolorante, e di restituire loro il potere decolorante. La rigenerazione di solito è conveniente per i carboni attivi, un po' meno per le terre.

4.5 Deodorazione

La deodorazione è un processo molto importante per gli oli destinati all'alimentazione e serve a eliminare quelle sostanze volatili che determinano odori e sapori sgradevoli.

La deodorazione avviene per mezzo del vapor acqueo immesso nell'olio in un ambiente in cui viene creata una forte depressione.

La prima fase del processo consiste nel creare una depressione nel recipiente contenente l'olio da trattare. Tale depressione può consentire il raggiungimento di una pressione residua di 50-60 Pa. Successivamente si procede con il riscaldamento mediante vapor acqueo saturo immesso direttamente nell'olio. L'olio inizia a scaldarsi. Quando ha raggiunto la temperatura di 373,15 K, viene inviato vapor acqueo surriscaldato a 473,15 K. La temperatura dell'olio sale fino a 443,15-453,15 K. In questa fase avviene la deodorazione e il riscaldamento può essere protratto per 6-10 ore.

Terminata la fase di deodorazione, il raffreddamento dell'olio viene effettuato mantenendo il vuoto nell'apparecchiatura e facendo scorrere acqua di raffreddamento in apposite serpentine fino a raggiungere una temperatura inferiore a 373,15 K.

Successivamente l'olio viene inviato in un apparecchio refrigerante dove viene rapidamente raffreddato fino a temperatura ambiente.

4.6 Demargarinazione

Lo scopo della demargarinazione, detta anche winterizzazione, è di eliminare dall'olio quella frazione di gliceridi che presentano un alto punto di fusione.

La presenza di questi gliceridi, oltre a rendere l'olio meno digeribile e meno gradevole al palato, lo rende meno limpido a temperature più basse di quelle di fusione dei grassi da eliminare.

Inoltre, nella preparazione delle maionesi, devono essere usati oli demargarinati per evitare che i cristalli di grasso possano rompere l'emulsione.

Il processo di demargarinazione si effettua semplicemente raffreddando l'olio fino alla temperatura ritenuta la più bassa alla quale l'olio verrà immagazzinato e venduto; l'olio così raffreddato viene filtrato con filtropresse, per separare la parte solida.

A seconda della temperatura che si vuole raggiungere, per il raffreddamento può bastare un'acqua sufficientemente fredda oppure può essere necessario ricorrere a un vero e proprio impianto frigorifero.

Le *oleo-margarine* recuperate dalle filtropresse, essendo grassi raffinati, possono essere impiegate tal quali per lavorazioni alimentari industriali (pane, pasticceria ecc.) oppure possono essere lavorate per recuperare l'olio che ancora trattengono per frazionare i gliceridi che le compongono.