

## **Determinazione dell'acidità in un olio d'oliva**

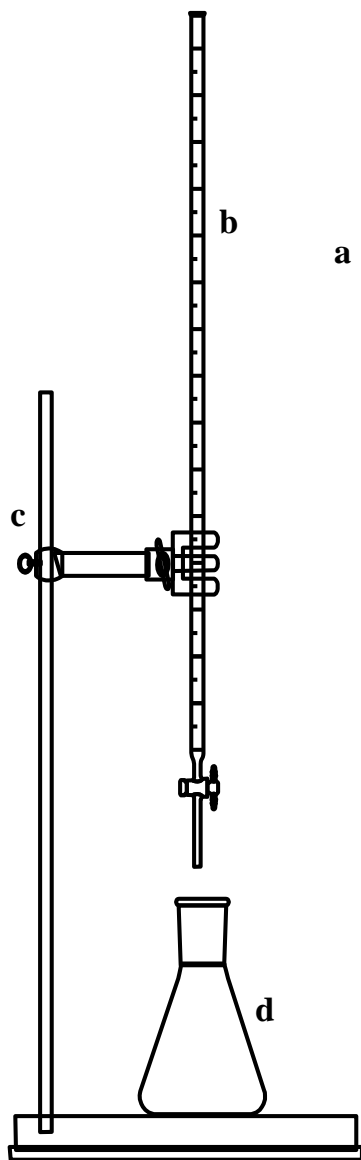
Argomenti trattati: Caratteristiche chimiche e organolettiche degli oli in relazione all'acidità. La titolazione come metodo per conoscere la concentrazione di acidi.

Parte sperimentale: Titolazione di olio di oliva, e di un aceto commerciale

**Responsabile esercitazione: Prof. Tonino Caruso**

### **Fine dell'esercitazione:**

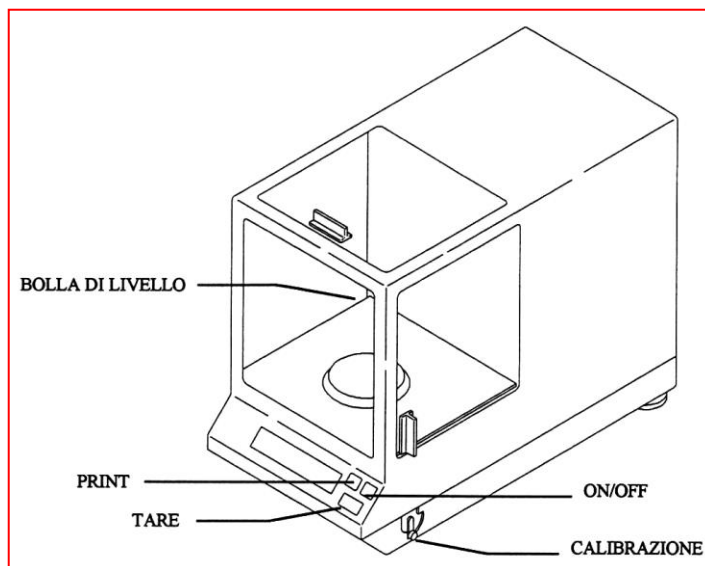
L'esperienza consiste nel misurare il grado di acidi grassi totali contenuti in un olio di oliva, acquistando i concetti di titolazione acido-base, punto di equivalenza, indicatore acido-base.



### Materiale:

- Bilancia analitica (a)
- Buretta da 50 ml (b)
- Sostegno (c)
- Beuta da 250 ml (d)

a



### Reattivi:

- *titolando*: olio d'oliva
- *titolante*: idrossido di potassio, soluzione 0,10 M in metanolo
- *indicatore*: fenolftaleina (soluzione di 1% in etanolo)
- *solvente*: miscela 1:3 in volume di alcol isoamilico ed etere etilico

## Procedura:

1. Pesare direttamente nella beuta **10.0 g** di olio
2. Sciogliere l'olio da analizzare in circa 80 ml della miscela etere etilico/etanolo (20 ml alcol isoamilico + 60ml etere)
3. Aggiungere 5 gocce di indicatore (fenolftaleina). La soluzione si presenterà giallina dal colore dell'olio.
4. Riempire la buretta con la soluzione di idrossido di potassio azzerando e facendo attenzione che nel becco non siano presenti bolle.
5. **Titolare:** con una mano aprire il rubinetto della buretta quanto basta per far procedere un'aggiunta lenta (2 gocce al secondo) della soluzione d'idrossido di potassio e agitare contemporaneamente la beuta tenuta per il collo, con l'altra mano.

**N.B.:** La soluzione in prossimità della caduta della goccia può cambiare colore (**viraggio**) verso tonalità violacea. Continuando ad agitare il viola scompare, ma sempre più lentamente man mano che la componente acida dell'olio pesato viene consumata dall'idrossido aggiunto. A tal punto rallentare l'aggiunta dalla buretta, continuando sempre ad agitare.



Alla prima percezione di una colorazione lilla persistente ed estesa a tutta la massa della soluzione, arrestare l'aggiunta.

**N.B.:** Non insistere nell'aggiunta di titolante oltre la prima evidenza estesa di colorazione violacea, perché questo comporterebbe un sempre più grande errore sul titolo (o concentrazione) dell'acido presente nell'olio. L'idrossido non farebbe altro che reagire con l'indicatore aumentando la concentrazione della sua forma deprotonata di colore viola rispetto quella della sua forma protonata incolore.

L'eventuale evidenza di una torbidità è indice della formazione di sali poco solubili nella miscela solvente.

6. Esprimere l'acidità come % di acido oleico (componente principale), utilizzando la formula  $\% = \frac{V_T \times M \times MM}{1000 \times p} \times 100$

in cui

$V_T$  = volume in *ml* di titolante

$M$  = concentrazione del titolante in *mol/dm<sup>3</sup>*

$MM$  = peso molecolare dell'acido oleico = 282.47 *gmol<sup>-1</sup>*

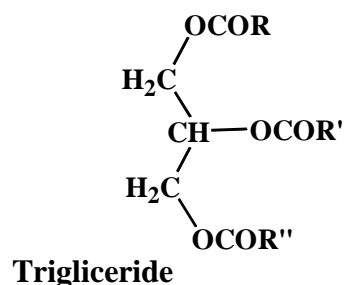
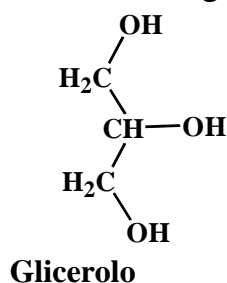
$p$  = *grammi* esatti di olio pesati

1000 = fattore di conversione tra *dm<sup>3</sup>* e *ml*

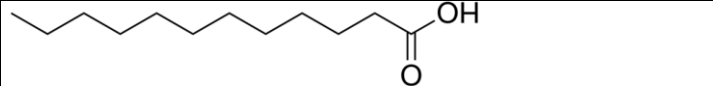
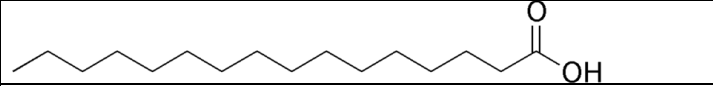
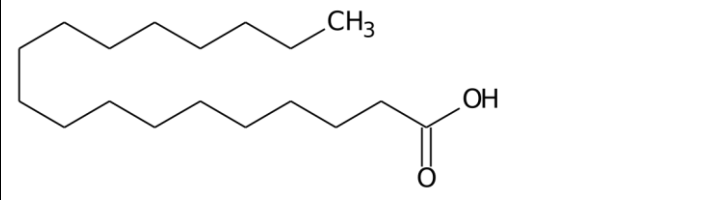
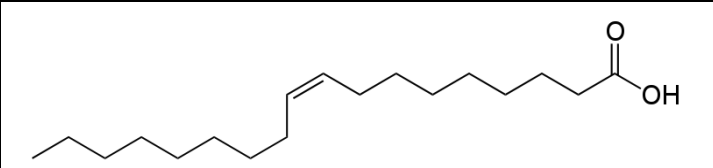
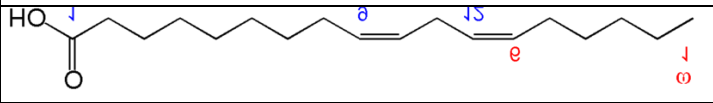
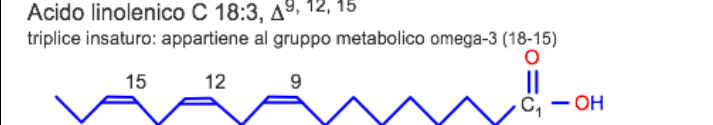


## Presupposti Teorici

I grassi e gli oli sono comuni sostanze alimentari. I grassi sono per lo più di origine animale (burro, lardo) mentre gli oli hanno origine vegetale (olio d'oliva, olio di semi di mais, olio di semi di soia, etc.). La struttura di base di grassi ed oli è la stessa; sono, infatti, triesteri del glicerolo (triacil-gliceroli), ovvero trigliceridi, formati dall'esterificazione dei tre gruppi ossidrilici del glicerolo con altrettanti acidi grassi. Le strutture base di glicerolo e trigliceridi sono le seguenti:



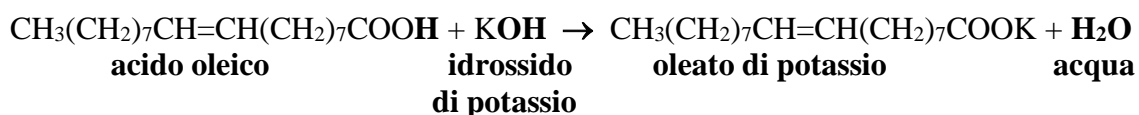
dove R, R' e R'' sono degli acidi grassi superiori. Gli acidi grassi sono saturi quando presentano legami semplici (acido laurico, palmitico, stearico, etc...), oppure insaturi quando presentano uno o più doppi legami (acidi oleico, linoleico, linolenico, etc...).

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	acido laurico
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	acido palmitico
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	acido stearico
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	acido oleico
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	acido linoleico
<p>Acido linolenico C 18:3, <math>\Delta^{9, 12, 15}</math>                      triplice insaturo: appartiene al gruppo metabolico omega-3 (18-15)</p> 	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	acido linolenico

La reazione di idrolisi dei trigliceridi è quella che procede nel nostro organismo, dove un enzima (*lipasi*) concorre alla scissione del trigliceride nelle unità componenti. Un grasso animale o un olio vegetale sono costituiti, invece, da miscele di trigliceridi, e dalla loro idrolisi si ottengono glicerolo e diversi tipi di acidi grassi, di cui uno, in genere, è in quantità preponderante rispetto agli altri. Ad esempio, nell'idrolisi dell'olio d'oliva si ricava circa l'83% di acido oleico; dal burro è possibile ricavare per idrolisi anche più di 15 tipi di acidi grassi.

Secondo la legislazione italiana (Decreto Ministeriale del 31-10-1987, n. 509) l'olio d'oliva è classificato in base all'acidità espressa in % in peso di acido oleico. Nell'olio extravergine d'oliva tale acidità deve essere minore di 1 g per ogni 100 g di olio.

La determinazione dell'acidità di un olio si effettua con una titolazione con idrossido di potassio (soluzione di concentrazione 0.10 M). La reazione che avviene tra tutti gli acidi presenti e l'idrossido di potassio, è una comune neutralizzazione, e, riferita all'acido oleico, può essere così schematizzata:



La titolazione è una tecnica analitica che consente di determinare la concentrazione di un soluto in una soluzione sfruttando una reazione quantitativa del soluto stesso con un secondo reagente di cui si dispone una soluzione a concentrazione nota. La reazione chimica che procede tra la specie di cui non si conosce la concentrazione (il *titolando*) e quella, invece a concentrazione nota (il *titolante*), deve essere:

1. rapida
2. quantitativa, ovvero tutte le molecole di almeno uno dei reagenti devono trasformarsi in prodotto,
3. "a stechiometria nota", ovvero vanno conosciuti i rapporti esatti con cui i reagenti si combinano tra di loro, e quelli con cui si presentano i prodotti.

Nel nostro caso, una molecola di acido oleico reagisce con una molecola di idrossido di potassio per dare una molecola di oleato di potassio ed una di acqua. I coefficienti numerici, detti "*stechiometrici*", sono tutti unitari.

In realtà, però, la vera trasformazione chimica è semplicemente:



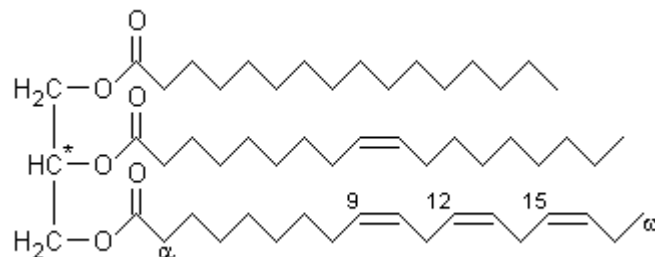
in cui lo ione  $H^+$  prodotto dagli acidi presenti reagisce con lo ione idrossido,  $OH^-$ , prodotto a sua volta dalla dissociazione del titolante, trasformandosi in acqua. Lo ione potassio non partecipa alla reazione.

Se, quindi, una molecola di idrossido "consuma" una di acido, note quelle aggiunte (dal prodotto della concentrazione del titolante e il volume letto in corrispondenza del viraggio cromatico), in proporzione si ricavano quelle contenute nel campione di olio.

L'indicatore ha il ruolo di "indicare" tramite il viraggio cromatico che la reazione è terminata, evitando che vengano aggiunte quantità di titolante che nulla fanno ai fini della reazione (I), se non reagire con l'indicatore, che presenta due colori ben diversi a seconda che sia legato o meno ad un protone  $H^+$ . La fenolftaleina ha la forma acida protonata incolore e quella deprotonata di colore violetto.

### Olio di oliva: origine dell'acidità

L'acidità di un olio d'oliva è essenzialmente determinata dalla concentrazione di acidi grassi liberi, ossia non presenti sotto forma di trigliceridi.



Esempio di un trigliceride insaturo. Parte sinistra: glicerolo. Parte destra dall'alto al basso: acido palmitico, acido oleico, acido alfa-linolenico. Formula chimica:  $C_{55}H_{98}O_6$

Generalmente gli acidi grassi sono liberati da enzimi come le lipasi che idrolizzano i trigliceridi. Questi enzimi entrano in gioco quando le olive sono spaccate in conseguenza di una raccolta poco accurata da parte del contadino, oppure per azione della mosca olearia. In generale un'alta percentuale d'acidità è sinonimo di un olio di scarsa qualità.

La composizione di acidi grassi in un olio d'oliva è mediamente la seguente:

- 70-80% di acido oleico (grasso insaturo)
- 4-12% di acido linoleico (grasso insaturo)
- 7-15% di acido palmitico (grasso saturo)
- 2-6% di acido stearico (grasso saturo)

## Note merceologiche sull'olio d'oliva

L'olio d'oliva è un olio alimentare derivato dal frutto (drupa), che nasce dalla trasformazione dei fiori (mignole) dell'albero di olivo, originario del bacino del Mar Mediterraneo. Solo in Italia, esistono ben 395 varietà d'olive di cui 33 in Toscana. Tra le varietà più note possiamo citare: "Leccino", "Frantoio", "Moraiolo" e "Coratina". È prodotto dalla spremitura delle olive e ha un contenuto molto elevato di grassi monoinsaturi (vedi oleico). La produzione dell'olio d'oliva di maggiore importanza si basa su processi di estrazione esclusivamente meccanici. In questo modo si distinguono merceologicamente gli oli vergini da quelli ottenuti da processi basati su metodi fisici e chimici (oli di semi, oli d'oliva rettificati e raffinati, oli di sansa). Altre tecniche prevedono l'impiego di metodi fisici e chimici. Va però detto che la normativa e gli standard di qualità impongono l'impiego esclusivo di metodi meccanici. L'olio ottenuto con il ricorso a metodi chimici e fisico-chimici è pertanto identificato con tipologie merceologiche differenti e distinte dal vergine.

L'acidità di un olio d'oliva è un parametro molto importante per la sua classificazione merceologica. Le denominazioni commerciali sono rigorosamente codificate dall'Unione Europea nella direttiva 136/6623/CEE. Il Reg. CE 2568/91 e in ultimo il Reg. CE 1989/03 individuano le seguenti categorie d'oli d'oliva:

**Olio extra vergine d'oliva:** olio d'oliva vergine la cui **acidità libera espressa in acido oleico è al massimo di 1 g per 100 g** e avente le altre caratteristiche conformi a quelle previste per questa categoria;

**Olio d'oliva vergine:** olio d'oliva vergine la cui **acidità libera espressa in acido oleico è al massimo di 2 g per 100 g** e avente le altre caratteristiche conformi a quelle previste per questa categoria;

**Olio d'oliva vergine corrente:** olio d'oliva vergine la cui **acidità libera espressa in acido oleico è al massimo di 3,3 g per 100 g** e avente le altre caratteristiche conformi a quelle previste per questa categoria;

**Olio d'oliva vergine lampante:** olio d'oliva vergine la cui **acidità libera espressa in acido oleico è superiore a 3,3 g per 100 g** e avente le altre caratteristiche conformi a quelle previste per questa categoria.

**Olio d'oliva raffinato:** olio d'oliva vergine la cui **acidità libera espressa in acido oleico è inferiore a 0,5 g per 100 g** e avente le altre caratteristiche conformi a quelle previste per questa categoria.

## **Sicurezza**

La soluzione d'idrossido di potassio è molto caustica. Abbiate cura che non venga a contatto con la vostra pelle; se ciò dovesse verificarsi, lavate la zona interessata con abbondante quantità d'acqua.

Etere di etilico ed etanolo sono solventi molto volatili e infiammabili. Dovete essere ben certi che non vi sono fiamme o libere o riscaldatori elettrici in funzione nelle vicinanze. Durante il loro utilizzo, operare sotto cappa.