

**ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA  
CAMPUS DI CESENA**

**SCUOLA DI AGRARIA E MEDICINA VETERINARIA**

**CORSO DI LAUREA IN TECNOLOGIE ALIMENTARI**

**DEODORAZIONE DI OLIO DI SEMI: CONFRONTO TRA DUE SOLUZIONI  
IMPIANTISTICHE CON FOCUS SUI GLICEROL ESTERI**

Relazione finale in:

Impianti alimentari

C.I Impianti alimentari

Relatore:  
**Angelo Fabbri**

Presentata da:  
**Ayrton Zama**

Correlatore:  
**Silvia Marzocchi**

Sessione unica  
Anno Accademico 2017/2018

*A tutti quelli che mi vogliono bene*

## INDICE

<b>1. PREMESSA E SCOPO DELLA TESI</b> .....	1
<b>2. INTRODUZIONE</b> .....	3
<b>2.1 Girasole e germe di mais: composizione e caratteristiche a.g degli oli derivati</b>	
2.1.1 <i>Olio grezzo e raffinato</i> .....	4
<b>2.2 Tampieri</b> .....	5
2.2.1 <i>Tampieri S.P.A: linea mais e girasole</i>	
<b>2.3 I glicerol esteri (GEs) ei 2/3-MPCD esteri</b> .....	8
2.3.1 <i>I glicerol esteri (GEs), anche in rapporto con i 3-MCPD esteri</i>	
2.3.2 <i>Guida ai 3-MCPD esteri e GEs, meccanismo di formazione e considerazioni su questi ultimi</i> .....	10
<b>3. DEODORAZIONE IN LETTERATURA E ALLA TAMPIERI S.P.A</b> .....	13
<b>3.1 Introduzione e scopi del processo di rettifica dell'olio</b>	
<b>3.2 Descrizione del processo di deodorizzazione</b> .....	14
<b>3.3 Principi operativi e considerazioni finali</b> .....	16
<b>3.4 Tipi di deodoratori</b> .....	19
<b>3.5 Tampieri S.P.A: deodorazione</b> .....	20
3.5.1 <i>Cenni storici</i>	
3.5.2 <i>Confronto tra deodorazione della raffineria 2 e quella della raffineria 1</i> .....	21
3.5.3 <i>Deodorazione della linea 1: disegno e descrizione</i> .....	23
<b>4. MATERIALI E METODI</b> .....	25
<b>4.1 Determinazione dei perossidi, acidità libera, a.g trans e colore (azienda)</b>	
<b>4.2 Determinazione 2-3 MCPD e GE (azienda)</b> .....	26
<b>4.3 Determinazione 2-MAG e DAG</b> .....	27
<b>5. RISULTATI E DISCUSSIONI</b> .....	28
<b>5.1 Tabelle dei risultati: parametri di impianto e degli oli di semi per entrambi i deodoratori</b>	
<b>5.2 Analisi dei risultati e commento</b> .....	31
<b>5.3 Efficacia del deodoratore della linea 1 sull'abbattimento dei GE</b> .....	33

<b>6. CONCLUSIONI</b> .....	34
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b> .....	36

## 1. PREMESSA E SCOPO DELLA TESI

Con questa tesi ci si è posti l'obiettivo di confrontare due soluzioni impiantistiche per la deodorazione di olio di semi misurando le differenze nei parametri finali dell'olio raffinato, specialmente per quanto riguarda i glicerol esteri (GEs).

In dettaglio, è un confronto tra due oli di semi, rispettivamente girasole e mais, ottenuti da due linee di raffinazione (o di rettificazione) caratterizzate da due differenti deodoratori.

L'azienda nella quale s'è svolta l'attività descritta è Tampieri S.P.A ubicata a Faenza (RA), via Granarolo 102.

I parametri presi in esame per entrambe le linee di rettifica, comprendono:

- acidità
- colore
- perossidi
- acidi grassi trans
- steroli
- analisi sensoriale
- 2 e 3-MCPD
- GEs con 2 - monogliceridi (2 - MAG) e digliceridi (DAG) annessi (anche dei grezzi).

E' stata posta particolare attenzione alla molecola del Glicerol Estere per il fatto che è potenzialmente carcinogena (IARC, gruppo 2A), dato che questa può essere direttamente idrolizzata nella forma libera del glicidolo nel tratto gastrointestinale (Cheng W., Liu G., Liu X, Glycidyl Fatty Acid Esters in Refined Edible Oils A Review on Formation Occurrence Analysis and Elimination Methods, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, vol.16, 2017).

Come si vedrà nel seguito, la formazione del composto dipende sia dalla quanti-qualità dei 2 - monogliceridi e soprattutto dei digliceridi della matrice di partenza, sia dall'efficienza del processo di rettifica: è stato dunque necessario analizzare i 2 - MAG e i DAG dei nostri campioni allora da una parte, il processo di deodorazione (principi teorici e pratico/impiantistici) dall'altra.

Dopo alcune considerazioni sull'efficienza del nuovo deodoratore, si commenta inoltre il rapporto fra le molecole di 2/3MCPD e GE sia in base ai dati di letteratura che a quelli direttamente misurati.

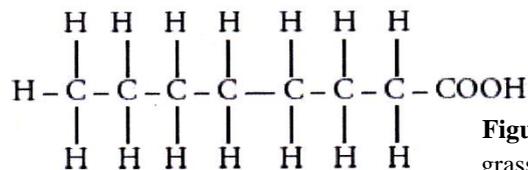
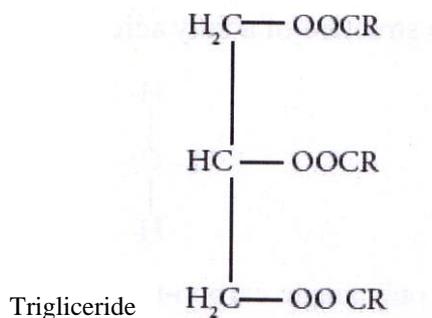
## 2. INTRODUZIONE

Le fonti di grasso (o lipidiche) naturali possono essere di origine animale o vegetale e, in linea di massima, i lipidi possono essere definiti oli o grassi a seconda del loro stato ad una temperatura ambiente peraltro non definita.

Questo porta ad una definizione non esaustiva: per esempio l'olio di cocco durante la stagione invernale passa da liquido a semisolido e nonostante si debba così chiamare "grasso" continua ad essere definito "olio".

Tali fonti di grasso sono formate dal 98% da trigliceridi e per il restante 2% da sostanze minori.

I trigliceridi nascono da un'esterificazione: l'ossidrile (OH) della molecola di glicerina reagisce con ogni gruppo carbossilico (COOH) dei tre acidi grassi rilasciando tre molecole d'acqua.



**Figura 2.1** Acido grasso saturo, a 8 atomi di C.

La natura dell'elemento dipenderà allora tantissimo dalla composizione di questi tre a.g.

Le sostanze minori includono monogliceridi e digliceridi, acidi grassi liberi (FFA), componenti volatili (aldeidi, chetoni e altri) e anche i componenti dell'insaponificabile (cioè non idrolizzabili, non passivi di idrolisi alcalina, come fosfolipidi, idrocarburi, tocoferoli, steroli, cere pigmenti e clorofille).

Sappiamo cronologicamente che le fonti di grasso animale sono quelle subentrate prima nella vita dell'uomo.

Sono grassi solitamente solidi a temperatura ambiente, con composizione che vede una netta prevalenza degli acidi grassi saturi (senza doppi legami tra i carboni) agli insaturi (con almeno un doppio legame tra i carboni, per natura in conformazione cis e non coniugati cioè mai presentanti due doppi legami uno di seguito all'altro) e presentano una discreta somma di SCFA, cioè acidi grassi a corta catena, benefici dal momento che si dirigono dritti al cuore.

Le fonti di grasso vegetale sono tante anch'esse: si va dall'olio di piante erbacee oleaginose (come quello di semi di girasole, cotone,) e cerealicole (come l'olio che si ricava dal germe delle svariate cariossidi) e arboree (come quello di palma e oliva).

Qui gli acidi grassi sono in prevalenza a lunga catena (>14 atomi di carbonio) e insaturi.

Se fin dall'antichità questi oli venivano usati a scopo medico o in ambito cosmetico, con l'avvento dell' "industrial age" (estrazione, raffinazione degli oli) è comparso anche l'utilizzo alimentare (cottura, frittura, condimento dell'insalata, per sottoli etc.).

Il primo olio industriale è stato quello di cotone, anche sotto la spinta delle tensioni commerciali tra Europa e Middle-East e America, a metà del 1800; seguono quello di soia e poi tutti gli altri nei primi decenni del XX° secolo.

## 2.1 Girasole e germe di mais: composizione e caratteristiche a.g degli oli derivati

Materia prima	carboidrati	proteine	lipidi	Fibra e sost.minerali
Semi di girasole	15.9	27.5	49.7	6.9
Germe di mais (giallo - da amidieria, estrazione a umido)	10,0%	30,0%	46,0%	14,0%
Germe di mais (bianco - dai mulini, processo meccanico)	17,0%	35,0%	20,0%	28,0%

**Tabella 2.1** composizione in nutrienti dei semi di girasole e del germe di mais ("Tecnologie dei cereali e derivati, Pinnavaia 2017" e dati dei semi girasole forniti dal laboratorio Tampieri S.P.A)

Tipo di Ac.grasso	Numero di C.	GIRASOLE	MAIS
Miristico	C14:0	tracce	tracce
Palmitico	C16:0	5 - 8	10 - 15
Stearico	C18:0	3 - 6	1.5 - 3
Arachico	C20:0	0.2 - 0.4	0.2 - 0.5
Palmitoleico	C16:1	0.1 - 0.3	0.1 - 0.4
Oleico	C18:1	20 - 45	28 - 40
Linoleico	C18:2	45 - 68	45 - 60
Linolenico	C18:3	tracce	0.5 - 1.5

**Tabella 2.2** composizione in acidi grassi olio di semi di girasole e mais (Caboni, lipidi 2017)

Come si nota in tabella, l'olio di girasole e (ancor più) quello di mais presentano un alto grado di insaturazione (alta presenza soprattutto di acido oleico monoinsaturo e linoleico diinsaturo).

Il concetto di acido grasso insaturo si lega a quello di ossidazione lipidica: essa si divide in autossidazione, ossidazione enzimatica e fotossidazione.

L'autossidazione si ha quando l'acido grasso insaturo si combina con i seguenti reattivi: ossigeno, luce e calore (energia); la reazione è facilitata dal maggior grado di insaturazione.

L'energia dà vita a dei radicali che in presenza di ossigeno formeranno perossidi.

Questi perossidi neutri a loro volta possono dare vita ad una reazione autocatalitica che porterà alla fine a dimeri, composti volatili, tutte sostanze che per il nostro organismo possono risultare o indifferenti o tossiche.

L'ossidazione enzimatica invece è dettata dalle lipossigenasi, famiglia eterogenea di enzimi in grado di perossidare i lipidi (Ferdinando Bruno, "Tesi su Design, synthesis and biological evaluation of new small molecules with anti-inflammatory activity" ).

Qui i fattori promuoventi la reazione sono il seme danneggiato e le alte temperature.

Quando invece l'olio presenta un alto valore in clorofilla e viene esposto alla luce visibile, può subire per fotossidazione un'ossidazione agli acidi grassi insaturi anche 1500 volte superiore a quella dell'autossidazione.

Le buone norme allora risultano essere:

- Start di processo con materie prime qualitativamente buone e integre
- conservazione dei semi in posti non troppo umidi e areati, possibilmente poco luminosi, sia in pre lavorazione che in fase di stoccaggio
- buona esecuzione delle lavorazioni industriali, soprattutto in fase di raffinazione ci si preoccupi di de-aerare bene (rimozione dell'ossigeno) e si presti attenzione a non esagerare con le temperature.

### *2.1.1 Olio grezzo e raffinato*

L'olio grezzo è il prodotto ottenuto dalle piante erbacee (semi per le oleaginose oppure cariossidi con relativo germe per i cereali) o arboree (frutti e loro polpa o semi).

Esso, una volta ottenuto, deve essere raffinato nei seguenti casi:

- in presenza di olio di sansa d'oliva o olio d'oliva lampante (acidità volatile >2, caratteristiche sensoriali non idonee)
- in presenza di olio ottenuto da qualsiasi seme di oleaginose o germe di cariossidi dei cereali.

L'obiettivo è di renderlo commestibile e commercializzabile, e cioè in via principale dovrà essere privato di tutti quei composti indesiderati e/o odoriferi e abbassato in acidità, che può essere anche elevata se la materia prima di partenza proviene per esempio per via navale dall'altro capo del mondo ed è stata stoccata a lungo.

La raffinazione (o rettificazione) può essere chimica o fisica, in questa tesi si fa sempre riferimento

alla chimica.

In letteratura, questo processo consta di una fase iniziale detta di degommaggio, seguita da una fase di winterizzazione (non obbligatoria per tutti gli oli), per poi passare alla neutralizzazione, decolorazione e alla deodorazione finale.

## 2.2 Tampieri

Il complesso faentino “Tampieri” si disloca in 4 società tutte all’interno del grande stabilimento:

- 1) “Tampieri Energie” Srl (in seguito denominata TEN): impianti di combustione con potenza termica di oltre 50 MW per la produzione propria e vendita di energia elettrica.
- 2) “Tampieri S.p.A” (in seguito denominata TAM): per la produzione di olio di mais, girasole, vinacciolo e relative farine (e per tre mesi all’anno anche alcool grezzo), con una capacità di produzione di prodotti finiti di oltre 300 t/g (Tampieri, dichiarazione ambientale, 2009).

Rappresenta oltre il 60% del mercato italiano (50% nel girasole, oltre il 70% nel mais e vinacciolo).

I suoi quattro reparti (essiccazione, preparazione, estrazione e raffineria) le permettono di lavorare il seme, di estrarne poi il suo olio e infine di rendere quest’ultimo commerciabile e commestibile con la pratica della raffinazione.

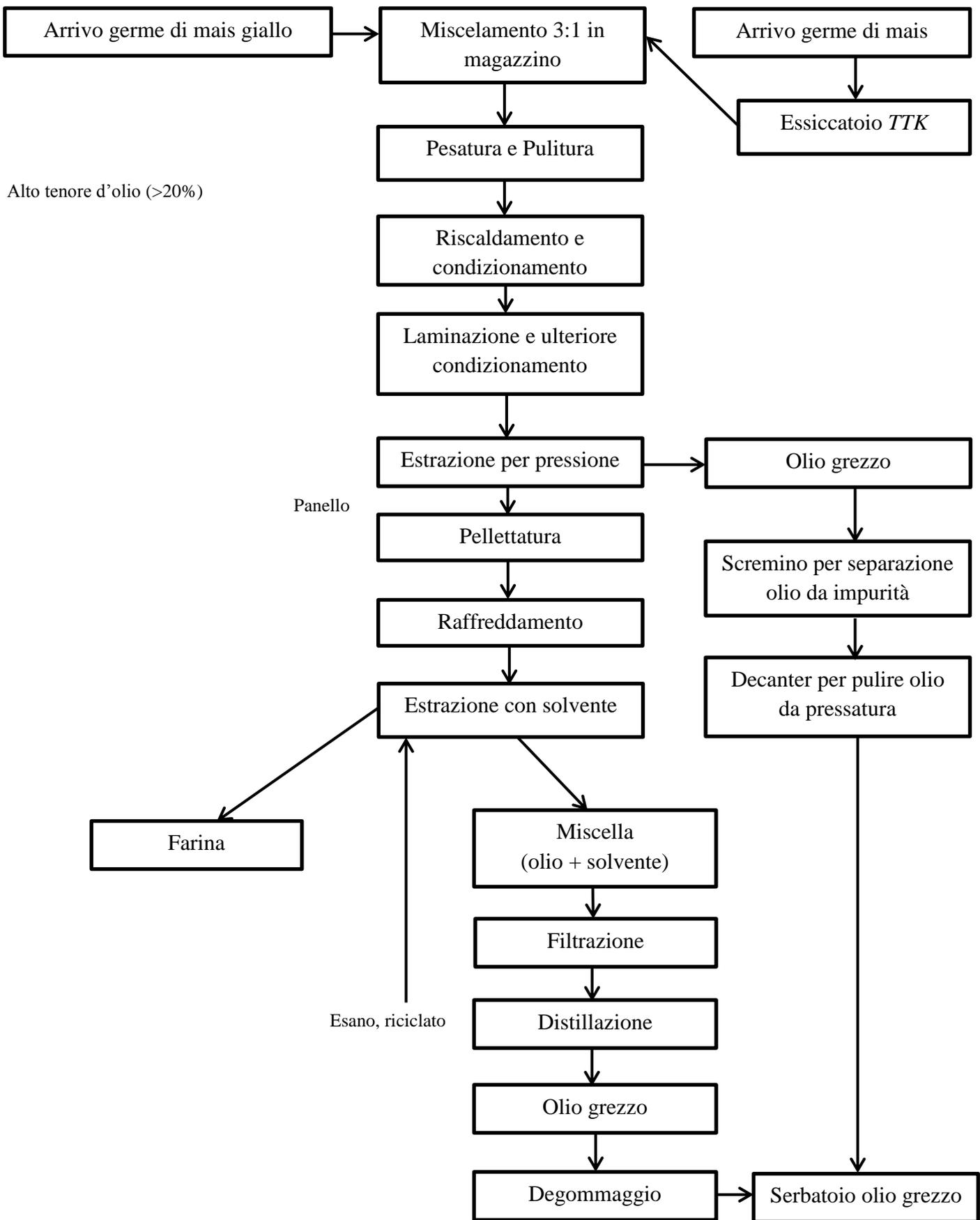
- 3) “Faenza Depurazioni” Srl (ora denominata DEP): per il trattamento di reflui e rifiuti liquidi.
- 4) “Helianthus” Srl, che produce energia dalla combustione di oli vegetali (non ancora attivo).

### 2.2.1 Tampieri S.P.A: linea mais e girasole

Alla Tampieri S.P.A, l’iter di lavorazione delle materie prime è stato adattato e rivisitato secondo studi mirati, standard ed esigenze, pertanto ogni materia prima ha la sua linea di lavorazione:

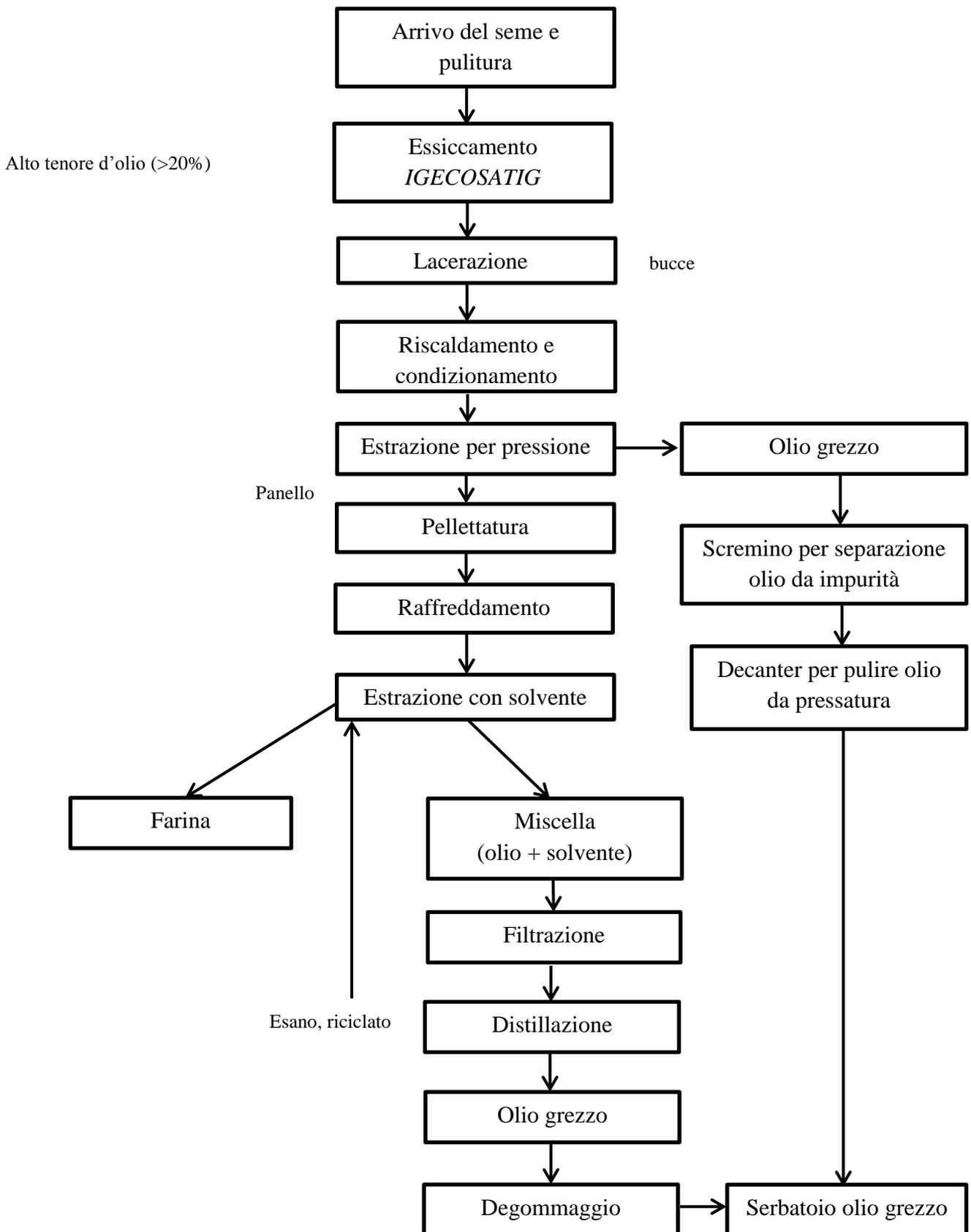
- Linea mais: si parte dal germe di mais giallo e bianco miscelati in rapporto 3:1 per ottenere olio di semi di mais e farina di mais ad uso mangimistico.
- Linea girasole: si parte dai semi di girasole per ottenere olio di semi di girasole e farine ad uso mangimistico
- Linea vinaccia e vinacciolo: se si parte dalla vinaccia otterremo semi di vinacciolo, vinaccia esausta e vinello (soluzione di acqua e alcool), il quale andrà lavorato in distilleria per ottenere alcool grezzo.  
Se si parte direttamente dai vinaccioli (semi dell’acino), otterremo olio di vinacciolo e farine a uso combustibile per la centrale termica.

## LINEA MAIS



Schema 2.1 linea mais Tampieri S.P.A

## LINEA GIRASOLE

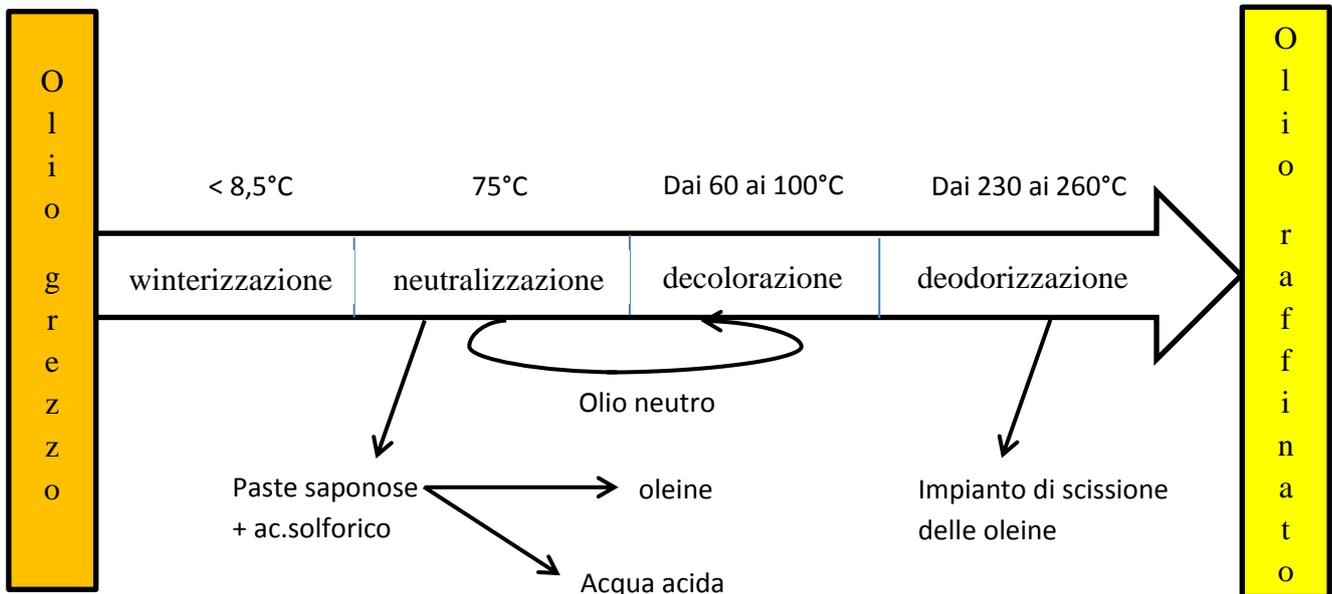


Schema 2.2 linea girasole Tampieri S.P.A

NOTA BENE: il girasole non può essere laminato perchè otterremmo la sua spremitura prematura con blocco dei laminatoi.

La linea mais e girasole può proseguire e terminare alla stessa maniera, beneficiando entrambi delle medesime linee di raffinaria.

Di sotto è riportato il *flowchart* aziendale:



**Schema 2.3** flowchart di deodorazione Tampieri S.P.A

Rispetto ad un diagramma standard di raffinazione, che possiamo rinvenire in letteratura, la Tampieri S.P.A manca del degommaggio, che però come visto è eseguito prima in estrazione; questo è per limitare fondami durante lo stoccaggio.

Viene invece eseguita sempre la winterizzazione: con tale procedura si ottiene la formazione di un cristallo, ed è cosa necessaria essendo quelli di mais e girasole oli con cere.

Tutto ciò richiederà poi la neutralizzazione a freddo.

Tra la linea mais e girasole non cambia effettivamente nulla, a parte il diverso dosaggio dei carboni e delle terre decoloranti.

## 2.3 I glicerol esteri (GEs) e i 2/3-MCPD esteri

### 2.3.1 I glicerol esteri (GEs), anche in rapporto con i 3-MCPD esteri

L'importanza degli oli raffinati risiede anche nella eventuale presenza di alcune molecole dannose per il nostro organismo: in particolare, negli ultimi decenni si parla dei 3-MPCD esteri, negli ultimi anni invece dei glicerol esteri.

I primi portano, a seguito di idrolisi, ai 3-MCPD, considerati dalla IARC “*possible human carcinogens*” (gruppo 2B), i secondi al glicidolo, invece “*probably human carcinogens*” (gruppo 2A), e quindi i GEs risultano decisamente più pericolosi per noi.

Per i 3-MCPD si parla in casi studio di ratti o topi di tossicità renale, mentre per i GE di tumori tissutali, a dosi giornaliere di 10,2 ppm (A. Bendini, modificazioni dei lipidi, 2018).

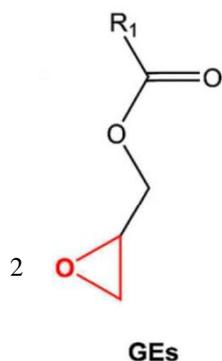
Lo studio sulla loro formazione è stato fin dall'inizio abbastanza travagliato:

- I primi studi avevano fatto supporre che i GEs derivassero da una via di formazione o degradazione dei 3-MCPD esteri (Hamlet and others 2002; Svejkovska and others 2006).
- In seguito si pensava che i GEs, al pari del 3-MCPD, derivassero dal riarrangiamento tramite cambio di carica dello ione acilossonio I (Weisshaar and Perz 2010).
- Infine, gli ultimi studi sono in grado di evidenziare, come vedremo, che per la formazione dei GEs e dei 3-MCPD esteri sono coinvolte due vie distinte (Haines and others 2011).<sup>1</sup>



**Figura 2.2** estere del 2-monocloropropano-1,2-diolo (sx) e estere del 3-monocloropropano-1,2-diolo (dx)

<sup>1</sup> Tre citazioni contenute nel medesimo documento (Cheng W., Liu G., Liu X, Glycidyl Fatty Acid Esters in Refined Edible Oils A Review on Formation Occurrence Analysis and Elimination Methods)



**Figura 2.3** estere del glicidolo

### 2.3.2 Guida ai 3-MPCD esteri e GEs, meccanismo di formazione e considerazioni su questi ultimi

Per quanto riguarda i 3-MCPD esteri, si sa che:

- sono sostanze possibilmente cancerogene
- contengono un cloride atto a renderle instabili
- dipendono dalla quantità di digliceridi presenti negli oli della matrice di partenza
- dipendono dal cloro (ubiquitario, dalle terre decoloranti all'acqua di vapore, raffinazione)
- si attivano con l'acidità delle terre e vengono rilasciati esponenzialmente per via della temperatura
- per limitare la loro presenza, occorre ottenere olio grezzo da una materia prima sana e lavorare con terre meno acide e basse temperature in deodorazione

Per i GEs invece si sa che:

- sono sostanze probabilmente cancerogene,
- sono sostanze instabili per via del gruppo eposside,
- si formano durante la fase di deodorazione nel processo raffinatorio (tempo – temperatura),
- si formano nell'atto di friggere, grigliare o cuocere al forno in oli edibili o prodotti a base olio.

Dunque, oli grezzi e non stressati dal connubio alte temperature/tempo non contengono GEs se non in tracce. (MacMahon and others 2013a).

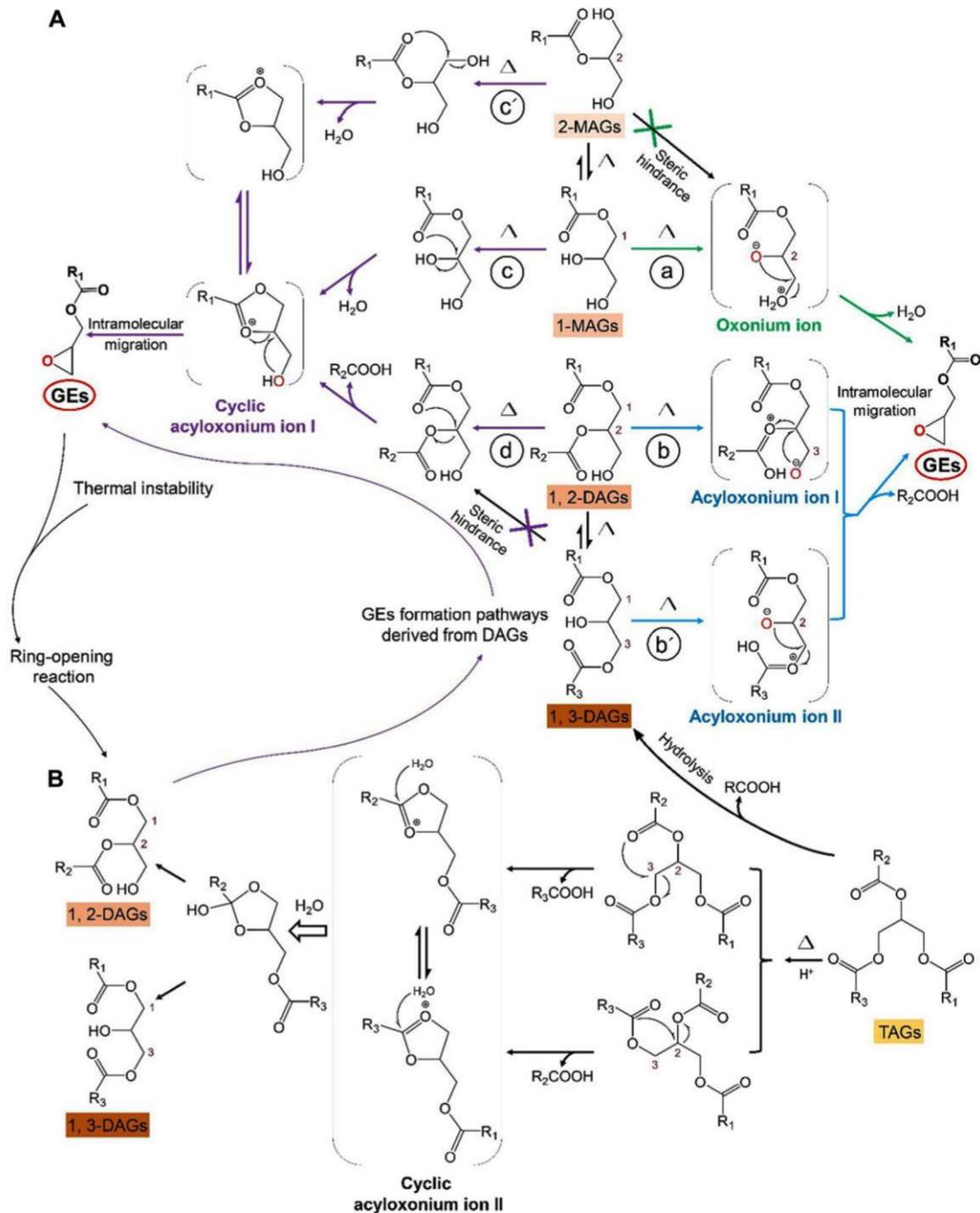
La causa su cui ci concentriamo maggiormente comunque è la deodorazione, da una parte perchè è il processo di causa principe, dall'altra per il fatto che non è così gestibile a livello di potenziali

danni sulla matrice come può per esempio esserlo una frittura.

A riprova di tutto infatti si può dire che per degradare tali GEs occorrerebbe:

- deodorare a 290°C per due ore (con i conseguenti danni all'olio visti nella sezione prec.)
- friggere a lungo (per un tempo maggiore di 8h)

Come si formano i GEs?



**Figura 2.4** A) reaction mechanism derived from DAGs and MAGs / B) mechanism of formation of DAGs and MAGs derived from TAGs - Rahn and Yaylayan 2011a, 2011b; destailats and others 2012a)

Sono quattro i meccanismi *pathway* di formazione dei GEs, derivanti tutti da mono e digliceridi degli acidi grassi insiti (figure A) o formati dalla scissione dei trigliceridi (figure B).

Infatti, le tracce di GEs trovate in trigliceridi puri suggeriscono che essi non possano essere i precursori di queste molecole ma che comunque possono dare origine tramite idrolisi per alte temperature ai precursori veri (MAG e DAG).

Tali meccanismi sono tutti aventi a che fare con riarrangiamenti molecolari attraverso migrazioni di carica e differiscono l'uno dall'altro a seconda della natura della molecola intermedia o del gruppo uscente.

1) [figure A, *pathway d*]: meccanismo che coinvolge un intermedio reattivo comune derivante dall'acidificazione degli 1-2 digliceridi;

2) [figure A, *pathway c and c'*]: meccanismo che coinvolge un intermedio reattivo comune derivante dalla disidratazione dei monogliceridi;

3) [figure A, *pathway b and b'*]: meccanismo che considera un riarrangiamento intramolecolare diretto seguito dalla eliminazione di un acido grasso per gli 1-2 o 1-3 digliceridi.

4) [figure A, *pathway a*]: meccanismo che considera un riarrangiamento intramolecolare diretto seguito dalla eliminazione di una molecola d'acqua per i monogliceridi.

Rahn and Yaylayan (2011a) hanno individuato negli ioni dell'acilossonio ciclico l'intermedio reattivo per la formazione dei GEs.

In dettaglio si può essere certi che lo ione I dell'acilossonio ciclico sia formato attraverso la trasformazione di un elettrone in aggiunta all'eliminazione di un acido grasso per gli 1-2 digliceridi e l'acqua per i monogliceridi.

L'alta temperatura è la protagonista del riarrangiamento intramolecolare che fa sì che la struttura ciclica venga aperta, portando alla formazione di tali glicidol esteri.

Ed è in questo contesto che è bene fare presente la diversità di formazione con i 3-MCPD esteri.

Quest'ultimi infatti si formano dai trigliceridi che successivamente vanno a coinvolgere come intermedio reattivo lo ione II dell'acilossonio ciclico.

Esso infine può subire l'attacco dello ione cloride, responsabile della formazione dei 3-MCPD esteri.

### 3. LA DEODORAZIONE IN LETTERATURA

#### 3.1 Introduzione e scopi del processo di rettifica dell'olio

Lo step finale del processo di raffinazione è la deodorazione dell'olio vegetale, che precede solo stoccaggio e spedizione del prodotto.

Tutti i prodotti standard finiti devono rispettare gli standard di qualità definiti in fase di fornitura assieme alle eventuali penali in caso di non conformità:

- 1) il prodotto infatti dovrà essere riprocessato
- 2) può essere restituito dagli operatori industriali per qualità insoddisfacente
- 3) ci sarebbero lamentele sui marchi del consumatore.

Gli standard del prodotto finito sono stabiliti dalla compagnia basata sui seguenti criteri:

- 1) tipici standard industriali per i prodotti commerciali, accertati con metodi specifici
- 2) incontro esigenze del consumatore / *shelf life* del prodotto (tenendo conto dello stock e della distribuzione del prodotto)
- 3) Fornire ai clienti prodotti di qualità superiore relazionandosi con la competizione.

Il fare un olio deodorizzato di buona qualità richiede un'attenta supervisione dell'impianto fin dall'arrivo dell'olio grezzo.

Il deodoratore non può infatti correggere i parametri di qualità inerenti all'olio grezzo o alla cattiva gestione di anche solo una fase del processo di raffinazione.

L'olio raffinato e sbiancato ad alta temperatura è distillato in corrente di vapore sottovuoto, numerose sono le funzionalità:

- 1) Rimuovere i composti odoriferi come aldeidi chetoni idrocarburi lattoni alcoli prodotti dalla decomposizione dell'olio.
- 2) Ridurre gli a.g. liberi (*FFA*) a <0,05%, preferibilmente <0,03% .
- 3) Nel processo di raffinazione e sbiancamento si ha la riduzione del rosso e del giallo e si rende l'olio più chiaro.

Per mezzo dell'alta temperatura il processo di deodorizzazione decolora i carotenoidi alle alte T sottovuoto.

- 4) Ridurre il valore dei perossidi a zero.
- 5) L'olio perde una porzione significativa degli antiossidanti naturali (soprattutto i tocoferoli, ma anche qualche sterolo).
- 6) Qualsiasi residua traccia di metalli, ripresa su dal processo di sbiancamento è ridotta da trattamento con acido citrico (agente chelante o processo di *scavenger*).

Questo è un passo essenziale e non sostituisce lo sbiancamento.

7) Avviene l'aumento di polimeri, dieni coniugati o altri composti derivanti da decomposizione dell'olio.

8) Ci può essere un leggerissimo aumento (comunque rilevabile) in a.g. trans contenuti nell'olio, ciò dipende dalla temperatura in deodorizzazione.

### 3.2 Descrizione del processo di deodorizzazione

Si descrivono i processi che vanno dall'olio raffinato e sbiancato (RB) all'olio deodorato e pronto (RBD, raffinato sbiancato e deodorato).

- Arrivo al deodoratore dell'olio RB
- De-aerazione
- Heat-bleaching
- Deodorazione vera e propria (P. e T. operativa, quantità di vapore di stripping)
- Raffreddamento olio e aggiunta di acido citrico
- Ulteriore raffreddamento
- immagazzinamento sotto protezione del nitrogeno.

L'olio deve essere disareato alla temperatura di 85 e 90°C nello stesso sotto vuoto del deodorizzatore prima di subire riscaldamenti: si evitano eventuali imbrunimenti e ingiallimenti sul prodotto finale e rimuovendo l'ossigeno disciolto dall'olio si evita anche l'ossidazione e formazione di polimeri ossidativi, nonché si deumidifica il tutto.

L'olio è poi riscaldato nell' *heat bleacher* alla temperatura di 249-254°C nello stesso sotto vuoto del deodoratore: ciò porta a compimento il lavoro di sbiancamento precedente eseguito.

Qui siamo a temperature più alte, non a 90°C, e studi sperimentali hanno dimostrato che relazionando lo sbiancamento ai perossidi, si ottiene un valore di perossidi più basso se si termina lo sbiancamento con l'*heat bleaching* piuttosto che terminare il *bleaching* stesso prima della deodorazione (Frank D. Gunstone, John L. Harwood, Albert J Dijkstra The Lipid Handbook with CD-ROM, Third Edition, pag. 241).

Inizia da qui il processo deodorativo vero e proprio: l'olio è così distillato ad alte temperature, sottovuoto usando vapore secco sanitario, di strippingaggio, iniettato nel fondo dello strato d'olio nel deodoratore.

La temperatura dai 230 ai 260°C è quella giusta per volatilizzare FFA e composti odoriferi come aldeidi, chetoni e idrocarburi; sopra la soglia dei 260°C oli come quello di soia, di girasole, di cotone e di mais vengono ossidati e polimerizzano, sono danneggiati i gliceridi.

I *Free Fatty Acids* e altri composti volatili possono essere volatilizzati anche perché siamo sottovuoto (1-6 mmHg): adottandolo, si abbassa il punto di ebollizione di acqua, olio e sostanze volatili.

Alzare tale pressione riduce la capacità di eliminare i composti odoriferi, e ciò può avvenire per :

- 1) performance scadenti dell'eiettore del vuoto,
- 2) una possibile fuoriuscita d'aria nel sistema.

Il vapore di strippingaggio:

- Creando agitazioni nell'olio, aiuta la volatilizzazione dei suoi composti,
- a questa pressione, il vapore si espande così come il suo volume specifico e di conseguenza anche l'area di superficie specifica: il contatto tra vapore, olio e componenti volatili è maggiore,
- dà vita all'olio piatto di sapore e chiaro di colore, il quale va incontro ai gusti dei consumatori.

PARAMETRI TIPICI DEL PROCESSO DI DEODORAZIONE		
Deodorizer Condition	Chemically Refined Oil (USA)	Chemically Refined Oil (Europe)
Temperature	460–500°F 238–260°C	440–460°F 230–240°C
Pressure, mm of mercury	3–6	2–3
Stripping Steam, % of Oil (2 torr pressure)	0.5–2	0.5–1
Deodorization Time, min	20–30	40–60
FA (%)	0.03–0.05	0.03–0.05

**Figura 2.5** parametri tipici deodorativi

L'olio deodorato è raffreddato ad un intervallo compreso tra 140 e 190°C, attraverso un raffreddatore esterno.

A 143°C, sempre con vapore di strippingaggio sottovuoto e con un dosaggio a 50 ppm (dell'olio), è possibile aggiungere una soluzione al 50% di acido citrico: è agente chelante dei metalli (ferro,

calcio e magnesio) poiché è capace di formare un complesso con loro.

L'acido citrico inizia a decomporsi alle alte temperature, producendo composti che non adempiono più alla funzione descritta sopra.

Pompato, poi l'olio è fatto raffreddare a 127°C attraverso un ulteriore raffreddatore esterno; l'importante è non scendere sotto i 121,1°C: ciò farebbe aumentare l'umidità nell'olio deodorato.

La temperatura finale dell'olio dopo il raffreddatore finale dipende da esso, cioè:

- Olio di semi di girasole, mais, cartamo devono essere raffreddati a meno di 38°C e non superare i 43°C.
- Olio di palma deve essere raffreddato sotto i 49°C
- Prodotti idrogenati devono essere raffreddati ad una temperatura che non superi i 5°C sopra la temperatura di fusione.

L'olio raffreddato è immagazzinato sotto protezione dell'azoto (per deodoratori semicontinui e continui, non batch.)

L'olio *RBD*, in stock, è valutato secondo parametri:

- FISICI: assenza di odore, sapore piatto non rilasciante retrogusti dopo assaporamento, colore il più possibile chiaro.
- CHIMICI:

per tali parametri chimici viene usato il metodo *AOCS (Am Oil Chemist's Society)*: ci fornisce i valori sopra, ma non è correlato, attendibile nel rapporto con il sapore: questo perché quest'ultimo può essere intaccato dalle ancora presenti sostanze volatili (anche se in concentrazione minore di 1 ppb).

### ***3.3 Principi operativi e considerazioni finali***

I principi operativi per la deodorizzazione sono complicati ma possono essere espressi in una semplice equazione come mostrata sotto:

$$L_n \left( \frac{X_f}{X_o} \right) = \left( \frac{P X L}{P_o X g} \right) \dots\dots\dots (1)$$

$X_o$  = Initial mole fraction of the component that needs to be removed, such as FFA, aldehydes, ketones, eccetera.

$X_f$  = Target mole fraction of the same component in the deodorized oil.

$P_o$  = Vapor pressure of the pure component to be removed (FFA, aldehydes, ketones, eccetera).

$g$  = Moles of stripping steam.

$P$  = Operating pressure in the deodorizer (mm of mercury).

$L$  = Moles of oil being deodorized.

**Figura 2.6** formula di funzionamento della deodorazione

L'obiettivo della deodorizzazione è massimizzare la rimozione di componenti indesiderabili.

Quindi il valore di  $X_f$  deve essere il più basso possibile.

In altre parole, minimizzare il rapporto  $X_f/X_o$ , e quindi anche il valore del rapporto  $PXL/P_oXg$  deve essere al suo minimo.

Ciò può avvenire solo quando:

- 1) la pressione operativa,  $P$ , è bassa nel deodorizzatore,
- 2) la quantità di olio,  $L$ , è al suo minimo,
- 3) la pressione di vapore del componente puro  $P_o$  è alta (alta volatilità): questo può essere raggiunto ad alte temperature del deodorizzatore,
- 4) le moli del vapore di strippaggio,  $g$ , è al suo minimo senza intaccare il valore di  $P$ .

Una quantità maggiore di  $g$  può andare oltre la capacità dell'eiettore del vuoto e aumentare il valore di  $P$ ; questo perché l'eiettore è disegnato per la massima quantità di vapore di strippaggio in uso.

Questo ci porta alla premessa di base che il deodoratore deve essere operativo :

- 1) alla più bassa possibile pressione operativa (o vuoto più alto),
- 2) alla più alta temperatura mantenibile senza danneggiare la qualità,
- 3) alla quantità massima di vapore di strippaggio ottenibile senza attaccare il vuoto nel sistema,
- 4) alla minima quantità di olio nel deodoratore senza sacrificare la produttività.

STANDARD PER OLI DI SEMI FRESCHI, RAFFINATI SBIANCATI E DEODORATI (RBD)		
<i>Analysis</i>	<i>Standard desiderati</i>	<i>Max standard ammessi</i>
FFA (%)	0.03	0.05
Perossidi (meq/kg)	0	<0,5
Polimeri	<0,5	<1
Dieni coniugati (%)	tracce	<0,5
Digliceridi (%)	<0,5	<1,0
Monogliceridi (%)	n.d	tracce
Fosforo (PPM)	<0,5	<1,0
Ferro (PPM)	<0,2	<0,5
Calcio (PPM)	<0,2	<0,5
Magnesio (PPM)	tracce	<0,5

**Tabella 2.4** Standard per oli di semi *RBD*

Tutti questi oli senza eccezioni devono presentare valori bassi per i seguenti parametri:

- Fosforo <1ppm
- Clorofilla <30ppb
- Ferro <0,5ppm
- Calcio <0,2ppm
- Magnesio <0,2ppm

E' importante sottolineare che il deodoratore non può ridurre la clorofilla.

Quindi, se l'olio presenta valori alti in clorofilla, esso, deodorato, rimarrà verde.

Nemmeno il valore del fosforo può essere ridotto in questo processo.

Se il fosforo (che è parte dell' emulsione naturale) presenta valori alti, si avrà luogo ad un carico additivo di idrolisi con il risultato di un aumento a carico dei *free fatty acids*.

Tale problema riguarda in primis l'olio di semi di mais, ma è stato riscontrato anche per l'olio di semi di girasole e soia.

Se il valore degli *FFA* è alto, bisognerà adottare le seguenti operazioni per ridurlo:

- Aumentare il tempo di permanenza all'interno del deodoratore,
- aumentare la temperatura di deodorazione senza danneggiare l'olio.

Il risultato finale sono solo costi maggiori di processo.

### 3.4 tipi di deodoratori

Tutti i deodoratori sono riconducibili a tre tipologie:

- Batch
- semicontinui
- continui

“*Batch deodorizer*”<sup>3</sup>: introdotti nella metà del XIX° secolo, a processo discontinuo, in questa bacinella (batch) l’olio viene investito da una corrente di vapore fino ad aumento di temperatura di 238-249° C, il tutto dopo de-areazione (creazione di condizioni di vuoto).

Segue raffreddamento fino a 121°C e parallelamente arresto del vapore di strippaggio per evitare condensazioni di esso; l’olio raffinato può essere ora scaricato.

“*Semi-continuous deodorizer*”<sup>3</sup>: introdotti nel 1948 negli USA, l’impianto è stato ridisegnato a favore di sei colonne di deodorazione che assolvono, in maniera verticale discendente, alle funzioni di riscaldamento, deodorazione e raffreddamento.

La creazione del vuoto avviene in un tank esterno di misurazione: il sistema è il medesimo per il corpo di deodorizzazione.

Anche se il processo non è ancora continuo, la produttività è aumentata e l’alternanza stock di partenza e tank riducono le contaminazioni crociate.

“*Continuous deodorizer*”<sup>3</sup>: piuttosto recenti, rendono il processo continuo fornendo l’olio de-areato al corpo del deodoratore senza alcun tipo di pausa.

La grande innovazione sta nell’essere riusciti ad aumentare la resa aumentando la superficie di scambio (ottimizzazione del rapporto superficie/volume) tra l’olio e il vapore di strippaggio ed anche nell’alta capacità del recupero del calore da parte dell’economizzatore.

La quantità produttiva è la maggiore dei tre sistemi deodorativi.

---

<sup>3</sup> Oggigiorno, i deodoratori sono sostanzialmente molteplici varianti di questo tipo.

### 3.5 Tampieri S.P.A: Deodorazione

#### 3.5.1 cenni storici

I primi deodoratori alla Tampieri S.P.A erano sostanzialmente dei *batch deodorizer*: l'olio RB era situato in un contenitore separato (*batch*) e da qui lo si mandava alle colonne di deodorazione.

L'olio permaneva nell'impianto fino al raggiungimento dei valori qualitativi predefiniti, fino ad essere scaricato e sostituito come in un processo batch.

La storia della raffineria Tampieri nasce negli anni '90 della linea 1.

Si trattava di una linea equipaggiata per la prima volta con un deodoratore continuo.

L'olio RB viene mandato tramite tubaggio e pompaggio alla colonna: è riscaldato fino a 240°C nei primi tre piani, raffreddato invece al quarto e al quinto.

Nei primi anni 2000, la Tampieri S.P.A ha creato la linea di raffineria 2, nuovo impianto completo e quindi un nuovo deodoratore.

Successivamente per migliorare l'efficienza dei recuperi termici in deodorazione si è passati da un recupero termico effettuato all'interno del deodoratore (migliore per la qualità del prodotto finito, ma peggiore per lo scambio termico a causa delle differenze di velocità dei fluidi e della scarsa superficie di scambio termico) all'utilizzo di scambiatori di calore ad alta efficienza (scambiatori a piastre saldate) dove in poco spazio si riesce ad avere una grande superficie di scambio a velocità più alte e costanti.

Ciò però ha generato la nascita di alcuni problemi legati alla qualità dei raffinati, con particolare riguardo alle caratteristiche organolettiche (fenomeni di intasamento e sporcamento).

Ai problemi appena elencati, si è aggiunta la consapevolezza della presenza di molecole probabilmente e possibilmente cancerogene da una parte (stiamo inevitabilmente parlando rispettivamente dei GEs e dei 2-3 MCPD) e il problema dei pesticidi: ecco il motivo dell'acquisto di un nuovo deodoratore per la linea di raffineria 1, nell'anno 2017.

### 3.5.2 confronto tra deodorazione della raffineria 2 e della raffineria 1

**Deodorazione della raffineria 2:** consta di una colonna di deodorazione, di un gruppo vuoto, di uno scrubber e di un sistema di ricircolo dell'acqua.

L'olio viene immesso nella colonna di deodorazione, dall'alto.

Il vapore è invece inserito dal basso.

Tale colonna è a cinque piani, con un sistema a pompe *mammut*, cioè emulsionatrici a getto.

Ovvero pompe che, con o senza l'aiuto di parti meccaniche in movimento, spostano un fluido utilizzando l'effetto di trascinamento di una corrente di vapore.

Il principio è quello di una distillazione come visto precedentemente, e quindi le sostanze più volatili andranno il più possibile verso l'impianto di scissione ma alcune verranno inglobate nei vapori e inevitabilmente proseguiranno verso l'alto (*scrubber*, gruppo vuoto ecc).

Lo *scrubber* è il tank in cui si realizza il lavaggio con olio di queste sostanze strippate: se non venisse fatto questo, dopo aver sporcato il gruppo vuoto, queste sostanze incontrerebbero il sistema di ricircolo dell'acqua e l'acqua fredda proveniente dal serbatoio barometrico a contatto con esse le farebbe divenire gelatina potenzialmente intaccante i fasci tubieri dei condensatori.

Deduciamo che l'impianto di condensazione sia indiretto a fascio tubiero, l'acqua fredda passa all'esterno del fascio e i vapori all'interno.

**Deodorazione della raffineria 1:** consta di una camera di *pre e post stripping*, di una colonna di deodorazione, di uno *scrubber*, di un gruppo vuoto, di un sistema di ricircolo dell'acqua e di un economizzatore.

L'olio viene immesso nella camera di *pre-stripping*, il vapore è invece inserito dal basso.

La colonna di deodorazione è a tre piani, il sistema è detto "*sparse steam*": richiama l'effetto di movimentazione e riscaldamento per mezzo di una corrente diretta e ben distribuita, che dà minor dispersione e quindi maggior efficienza.

Presenza di *pre e post stripping* che ridisegna il processo di deodorazione secondo questa sequenza:

- Camera di *pre-stripping*: è a monte, primo strippaggio controcorrente delle sostanze volatili. E' un vapore controcorrente ed un film di olio. Più è frazionato il film, più le molecole dell'olio entrano in contatto diretto e più si agevola lo strippaggio ( maggior contatto intimo), cioè maggior efficienza del vapore diretto. In pratica si utilizza meno vapore per ottenere lo stesso risultato. E' il film sottilissimo a fare la differenza.

- Deodorazione (colonna a 3 piani)
- Camera di *post-stripping*: se nel pre l'olio viene investito dai vapori del deodoratore, qui c'è un'immissione di vapori diretta controcorrente.

Lo *scrubber* è identico ma è stato potenziato il *pacco sulzer* dando più efficienza nella distribuzione/lavaggio gas.

L'impianto di condensazione qui è a superficie: l'acqua emessa da uno spruzzatore lambisce a pioggia, è dunque a diretto contatto con i vapori contenenti le sostanze volatili strippate in colonna.

Qui è presente anche un economizzatore: scambia l'olio che entra con quello che esce, si raffredda cedendo calore all'olio *RB* che entra.

Ultime considerazioni ma non meno importanti vanno fatte sul gruppo vuoto:

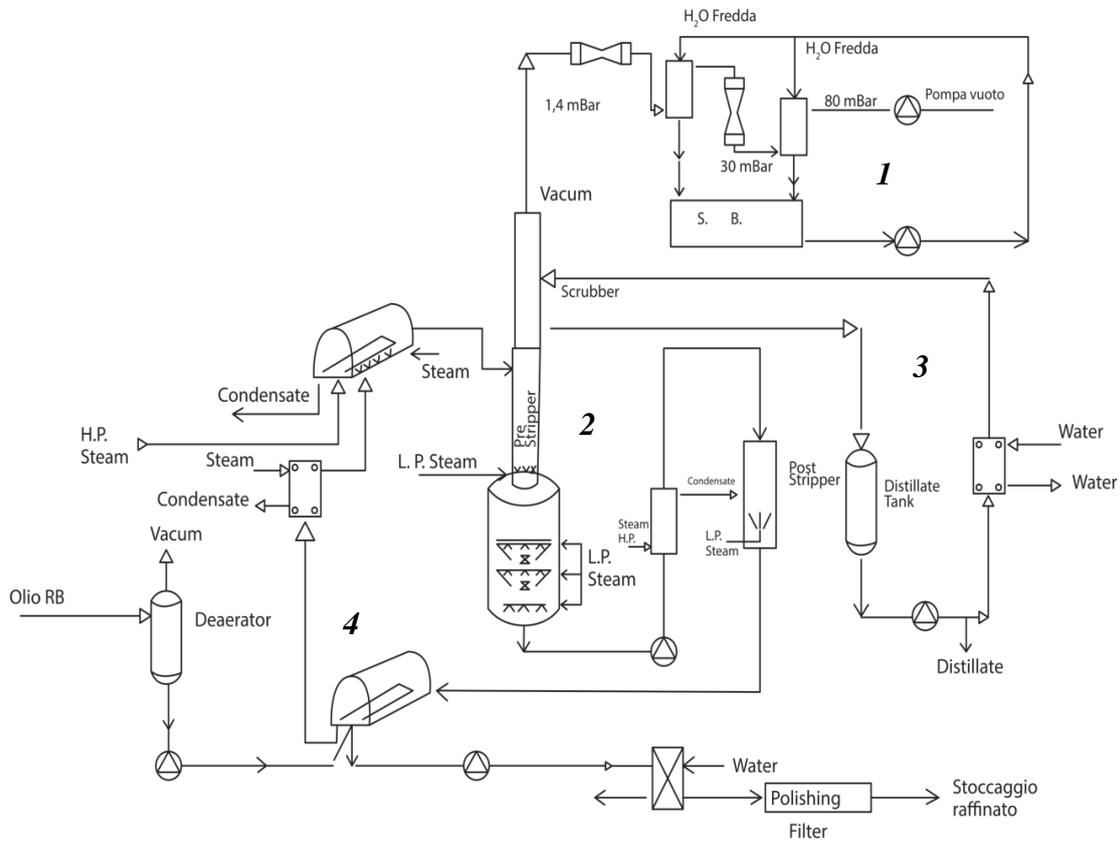
- Per la vecchia linea l'eiettore è a 60bar, e fornisce un vuoto di 2,8 mbar residui,
- la nuova linea si è dotata invece di un eiettore a più bassa pressione (4bar) che fornisce un vuoto di 1,4 mbar residui.

La grossa miglioria del gruppo permette la rimozione più tempestiva sia dei pesticidi che delle sostanze odorigene da una parte, dall'altra permetterebbe anche l'abbassamento delle temperature .<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> le temperature, come vedremo in tabella, non sono state variate tra i due deodoratori, questo per mantenere maggior sicurezza sullo stripping degli a.g trans in particolare.

### 3.5.3 deodorazione della linea 1: disegno e descrizione



**Figura 2.7** impianto di deodorazione della linea 1

**1** = gruppo vuoto

**2** = gruppo colonna di deodorazione

**3** = gruppo scrubber

**4** = gruppo economizzatore

**1** = composto da pompa ad anello liquido (meccanica) che riesce a portare la colonna di deodorazione a 80 mbar residui.

Da due eiettori vapore in serie con relativi condensatori per poter arrivare al risultato finali di 1,4 – 1,6 mbar residui.

Una vasca barometrica di raccolta acqua, raffreddata da gruppo frigorifero e rilanciata ai condensatori per condensare i vapori degli eiettori e le sostanze strippate nella colonna di deodorazione.

**2** = Formata da colonna multistadio dove per mezzo di temperature alte (circa 220 °C), vapore diretto a bassa pressione e vuoto spinto, avviene il processo di deodorazione e ulteriore decolorazione necessario per portare gli oli al di sotto dei limiti di legge richiesti dal mercato.

L'olio entra nel *pre stripper* dopo esser passato da un economizzatore e successivo pre riscaldamento (scambiatore prima a piastre e a seguire a fascio tubiero vapore – olio).

Dopo il *pre stripper* entra nella colonna di deodorazione vera e propria, a tre piani.

Dopo un altro pre riscaldamento, infine entra nel *post stripper*.

**3** = E' la parte dell'impianto dove agisce il gruppo vuoto, serve per recuperare gli acidi grassi e sostanze strippate che andrebbero a tappare i condensatori ad acqua.

Composto da: un serbatoio, una pompa di riciclo e uno scambiatore a piastre olio acqua necessario per portare ad una temperatura di 75°C circa l'olio da spruzzare in vetta allo *scrubber*.

La parte in eccesso viene inviata all'impianto di scissione delle oleine.

**4** = L'olio in uscita dal deodoratore deve essere raffreddato.

Si usa l'olio in entrata con vari scambiatori a fascio tubiero per recuperare parte del calore.

Quello in entrata al deodoratore, come visto, viene ulteriormente riscaldato con scambiatori olio vapore, mentre quello in uscita utilizzando scambiatori a piastre olio acqua per raggiungere la temperatura di stoccaggio al raffinato di circa 20-25°C.

## 4. MATERIALI E METODI

I parametri di confronto considerati per le due diverse linee raffinatorie sono:

- Perossidi
- Acidità libera
- A.g. trans
- Colore
- 3-MCPD
- GE e 2-MAG e DAG, con loro particolare focus per i motivi visti

### 4.1 determinazione dei perossidi, acidità libera, a.g trans e colore (azienda)

Per i perossidi l'azienda si è avvalsa della titolazione iodometrica.

Titolazione dello iodio libero con una soluzione di tiosolfato di sodio standardizzato.

Il numero di perossidi viene espresso in milliequivalenti di ossigeno attivo per kg.

$$P.V.= V \cdot T / m \cdot 1000$$

V= ml di soluzione standardizzata di tiosolfato di sodio,

T= normalità della soluzione di tiosolfato do sodio,

m= massa in g di sostanza da analizzare pesato,

Limiti: secondo il Codex il contenuto di perossidi deve essere inferiore o uguale a 10 meqO<sub>2</sub>/kg olio.

Per l'acidità l'azienda ha usato la classica titolazione acido base.

L'irrancidimento produce acidi grassi liberi quindi aumenta l'acidità dell'olio.

Si scioglie il campione di olio da analizzare in una miscela di alcol/etere poi si titola con una soluzione di idrossido di potassio a concentrazione nota, indicatore fenolftaleina.

L'acidità di un olio si esprime in percentuale di acido oleico.

$$\frac{V \times c \times M}{10 \times m}, \text{ dove}$$

V = volume in mL della soluzione usata come titolante,

c = concentrazione (mol/L) della soluzione usata come titolante,

M = è il peso molare dell'acido adottato ( per olio di semi = 282 g per mole),

m = peso in grammi della sostanza da analizzare.

Limiti: per gli oli di semi raffinati l'acidità libera non deve essere superiore a 0,5% (% acido oleico) (A. Bendini, 2018 ).

Per determinare gli a.g. trans si è usata la separazione gas cromatografica post transesterificazione; si sfrutta un fattore di conversione da estere metilico a corrispondente acido grasso.

Necessaria una colonna capillare ad alta risoluzione poiché i trans eluiscono prima e sono piccolissimi.

Per la determinazione del colore 420 nm invece è stato sfruttato il metodo spettrofotometrico in assorbanza: spettrofotometro digitale *SPID – HR* con software di acquisizione.

si sfruttano le caratteristiche di intensità e tonalità.

#### **4.2 determinazione 2-3 MCPD e GE (azienda)**

Per quanto riguarda i 2-3 MCPD, si usa la gas-cromatografia.

*Principio:* Lo standard interno 3-MCPD-d<sub>5</sub> è aggiunto al campione test, e a loro si aggiunge una soluzione salina: ora ci vuole omogeneizzazione tramite miscelazione.

Alla miscela poi è aggiunto il pacchetto “*Extrelut*” dopo sonicazione.

Il tutto è trasferito in una colonna di vetro cromatografica e i componenti non polari sono eluiti con esano e dietil etere.

L'estratto è concentrato e una porzione è mandata in gas cromatografia accoppiata a spettrometro di massa.

L'apparato è il gas cromatografo, iniettore *split/splitless*, programmata di temperatura da 50°C a 270°C, si attende 10 minuti.

*Reagenti:* >3-MCPD / > 3-MCPD-d<sub>5</sub> / > Solfato di sodio / > Eptafluorobutirilimidazolo / > “*Extrelut*” / esano e dietil etere

*Calcolo:*  $\frac{(Ax10) \times (A \times C)}{\text{porzione test}}$  // A= picco dell'area di derivatizzazione e C= slope della linea di calibrazione

Anche per i GE si può utilizzare la stessa procedura (metodo indiretto) usata per i 2/3-MCPD, in alternativa si può usare il metodo diretto:

100 mg di grasso sono inseriti in vial da 1.5 mL, seguiti da un'aggiunta di 100 µL di standard interno (GE-P-d<sub>5</sub>) e disciolti in 1 mL di cicloesano:etil acetato (1:1, v/v).

Il campione è reso omogeneo e 1 ml è iniettato nella colonna *GPC*.

Tra i 22 e i 42 minuti (dei 45 minuti totali della corsa) i GE sono raccolti e fatti evaporare fino a

secco a 40°C tramite flusso di vapore; disciolti in 1 mL di metanolo:2-propanolo (1:1, v/v), filtrati tramite filtro di cellulosa rigenerata e trasferiti in una vial di autocampionamento da 1,5 mL per l'analisi *HPLC-MS/MS*; il limite stabilito per i GE di un olio *RBD* è di 1000 PPB.

### 4.3 Determinazione 2-MAG e DAG

Per i 2-MAG, la procedura eseguita in laboratorio è la seguente (Lercker G, Moschetta M, Caboni MF, Frega N, Determinazione degli oli esterificati negli oli provenienti dalla lavorazione delle olive. Riv. Ital. Sostanze Grasse 1985; 62, 15-8):

a 20 mg di olio sono aggiunti 2mL di una soluzione 1M di TRIS base (ph = 8), 0,5 mL di una soluzione acquosa allo 0,1% di colato di sodio, 0,2 mL di una soluzione acquosa di cloruro di calcio al 20%.

Dopo 2 minuti a 40°C vengono aggiunti 20mg di lipasi pancreatica.

I campioni sono mantenuti a 40°C per 1 minuto e mescolati per 2 minuti.

Poi sono aggiunti 1 mL di acido cloridrico 6N e 1 mL di dietiletere per stoppare la reazione.

Dopo la centrifugazione a 4000 giri per 20 secondi, si silanizza 0,1 mL di surnatante.

Dopo la silanizzazione si riprende con 100 mL di esano.

1 µL di soluzione a base esano è mandata in GC, la colonna usata è una capillare di silice fusa.

La identificazione degli analiti avviene sempre grazie alla GC/MS, usando 1-monopalmitina, 2-monopalmitina, 2- monostearina e 2-monooleina come standard.

Si usa una colonna capillare di silice fusa, un po' più corta ma leggermente più spessa della sovracitata.

Per i DAG, la procedura eseguita in laboratorio è la seguente:

Sono pesati 100 mg di grasso ai quali sono aggiunti 70 µL di diidrocolesterolo alla concentrazione di 1 mg/mL.

Il tutto è portato a secco per mezzo di flusso di azoto e poi ripreso in 500 µL di n-esano:etere 80:20 (v/v).

Inserite nella camera le colonnine di silice, esse vengono addizionate di sodio solfato anidro e condizionate con 3 mL di esano; a questo punto su ogni colonnina viene caricato il campione di grasso e si prosegue con l'eluizione di 5 mL di esano:etere 8:2 (v/v) scartando l'eluato che si ottiene; poi sono stati aggiunti 4 mL di esano:etere 1:1 (v/v) 3 mL di metanolo, in entrambi i casi l'eluato viene raccolto all'interno di una troncoconica.

Ora si attua la derivatizzazione dopo aver portato a secco l'estratto.

Sono così aggiunti al campione 500 µL di miscela silanizzante (piridina andra: esametildisilazano: trimetilclorosilano 5:2:1) poi è lasciato a riposo su termoblock, a 40°C per 20 minuti.

Al termine, il solvente è stato fatto evaporare sotto flusso d'azoto e infine ripreso in 200 µL di n-esano; trasferimento in una vial per l'analisi in GC.

Si usa una colonna capillare di silice fusa: 30 m di lunghezza, diametro interno 0,25 mm e spessore del film 0,1 µL.

## 5. RISULTATI E DISCUSSIONI

### 5.1 Tabelle dei risultati: parametri di impianto e degli oli di semi per entrambi i deodoratori

#### PARAMETRI DI IMPIANTO

	MAIS RAFFINERIA LINEA 1
Vuoto deodoratore (mbar)	1,78
Portata vapore diretto (ton/h)	0,16
Tempo di stazionamento (min)	00:54:00
Temperatura primo piano (°C)	Circa 220
Temperatura quinto piano (°C)	Circa 220

	MAIS RAFFINERIA LINEA 2
Vuoto deodoratore (mbar)	5,09 <sup>5</sup>
Portata vapore diretto (ton/h)	0,21
Tempo di stazionamento (min)	01:38:00
Temperatura Pre-stripper (°C)	Circa 220
Temperatura Post-stripper (°C)	Circa 220

	GIRASOLE RAFFINERIA LINEA 1
Vuoto deodoratore (mbar)	1,80
Portata vapore diretto (ton/h)	0,13
Tempo di stazionamento (min)	00:53:00
Temperatura primo piano (°C)	Circa 220
Temperatura quinto piano (°C)	Circa 220

	GIRASOLE RAFFINERIA LINEA 2
Vuoto deodoratore (mbar)	4,84 <sup>5</sup>
Portata vapore diretto (ton/h)	0,19
Tempo di stazionamento (min)	1:30:00
Temperatura Pre-stripper (°C)	Circa 220
Temperatura Post-stripper (°C)	Circa 220

**Tabelle 2.5** riassunti parametri di lavoro per entrambe le linee di deodorazione

### DAG

I digliceridi sono il prodotto della lipolisi, enzimatica o chimica, dei trigliceridi.

Essi, al contrario dell'acidità libera, non possono essere facilmente eliminati, per cui rimangono come traccianti della lipolisi.

Sono stati raggruppati e quantificati in classi a seconda del numero totale di atomi di carbonio degli acidi grassi da cui sono composti: nascono così delle classi.

Alla luce di questo e in funzione dello stato di conservazione, i nostri campioni presentano tre classi: D34, D36 e D38.

Per le analisi dei 2-MAG e dei DAG in questione, abbiamo usufruito di sei campioni (due repliche per campione), in particolare: grezzo girasole, grezzo mais, raffinato girasole vecchio, raffinato mais vecchio, raffinato girasole nuovo e raffinato mais nuovo.

OLIO DI SEMI DI GIRASOLE (MEDIA DI MG DI DG/100 MG OLIO E DEV.ST MG DI DG/100 MG OLIO)			
	GREZZO	RAFF. VECCHIO	RAFF. NUOVO
D34	0,05 +- 0,0296	0,05 +- 0,014	0,10
D36	0,14 +- 0,001	0,26 +- 0,078	0,29
SOMMA	0,18 +- 0,032	0,31 +- 0,091	0,38

OLIO DI SEMI DI MAIS (MEDIA DI MG DI DG/100 MG OLIO E DEV.ST MG DI DG/100 MG OLIO)			
	GREZZO	RAFF. VECCHIO	RAFF. NUOVO
D34	0,04 +- 0,022	0,30 +- 0,084	0,11 +- 0,005
D36	0,32 +- 0,172	0,76 +- 0,214	0,33 +- 0,130
D38	0,18 +- 0,136	/	/
SOMMA	0,54 +- 0,059	1,06 +- 0,298	0,44 +- 0,231

<sup>5</sup> dato non reale causa foro, il valore giusto di fabbrica è circa 3 mbar

**Tabella 2.6** : olio di semi di girasole e mais (media di mg di dg/100 mg olio e dev.st mg di dg/100 mg olio).

Attraverso il tempo di ritenzione degli analiti in GC, otteniamo le aree dei picchi.

La formula sfruttata per ogni classe è la seguente:

$$\frac{\text{area analita}}{\text{area standard interno}} \cdot \frac{\text{mg standard interno}}{\text{mg olio}}$$

### MAG

OLIO DI SEMI DI GIRASOLE (% e DEV.ST)			
	GREZZO	RAFF. VECCHIO	RAFF. NUOVO
PALMITINA	25,679 +- 4,975	35,689 +- 3,86	25,737 +- 3,7
PALMITOLEINA	16,19 +- 3,88	8,06 +- 4,26	25,844 +- 12,31
STEARINA	12,20 +- 0,524	12,23 +- 0,238	11,75 +- 2,63
OLEINA	37,30 +- 1,41	37,16 +- 0,33	31,98 +- 6,65
LINOLEINA	6,45 +- 0,471	4,15 +- 1,09	3,48 +- 0,40
BEHENINA	2,181 +- 0,365	2,71 +- 0,93	1,215 +- 0,258

OLIO DI SEMI DI MAIS (% e DEV.ST)			
	GREZZO	RAFF. VECCHIO	RAFF. NUOVO
PALMITINA	34,54 +- 7,65	25,390 +- 10,16	26,294 +- 8,424
PALMITOLEINA	6,81 +- 2,35	25,34 +- 20	14,53 +- 8,131
STEARINA	13,79 +- 1,51	11,19 +- 3,2	14,62 +- 0,916
OLEINA	34,86 +- 4,33	30,6 +- 7,37	37,98 +- 1,141
LINOLEINA	7,40 +- 0,38	6,12 +- 1,53	3,85 +- 1,83
GADOLEINA	1,23 +- 0,31	0,314 +- 0,328	0,487 +- 0,111
BEHENINA	1,37 +- 0,62	1,058 +- 0,482	2,246 +- 0,629

**Tabella 2.7** : olio di semi di mais e girasole (% e SD)

Attraverso il tempo di ritenzione degli analiti in GC, otteniamo le aree dei picchi.

Per ottenere le percentuali sul totale dei singoli 2-MAG, calcoliamo il rapporto tra area di quel picco per quel monogliceride sull'area dei monogliceridi totali.

## RISULTATI DI DEODORAZIONE

GIRASOLE; RAFFINERIA 2 (VECCHIA) LOTTO GI101756									
ACIDITA'	PEROSSIDI	A.G.TRANS	STEROLI	COLORE	TERRE	CARBONE	3MCPD	2MCPD	GE
%	MOK	%	MG/HG		%	%	PPB	PPB	PPB
0,030	0,275	0,25	537	0,043	0,200	0,020	190	<100	120

GIRASOLE; RAFFINERIA 1 (NUOVA) LOTTO GI101755									
ACIDITA'	PEROSSIDI	A.G.TRANS	STEROLI	COLORE	TERRE	CARBONE	3MCPD	2MCPD	GE
%	MOK	%	MG/HG		%	%	PPB	PPB	PPB
0,010	0,293	0,08	582	0,052	0,200	0,020	250	<100	<100 <sup>6</sup>

MAIS; RAFFINERIA 2 (VECCHIA) LOTTO MA091721									
ACIDITA'	PEROSSIDI	A.G.TRANS	STEROLI	COLORE	TERRE	CARBONE	3MCPD	2MCPD	GE
%	MOK	%	MG/HG		%	%	PPB	PPB	PPB
0,065	0,341	0,34	256	0,090	0,200	0,020	440	200	880

MAIS; RAFFINERIA 1 (NUOVA) LOTTO MA111725									
ACIDITA'	PEROSSIDI	A.G.TRANS	STEROLI	COLORE	TERRE	CARBONE	3MCPD	2MCPD	GE
%	MOK	%	MG/HG		%	%	PPB	PPB	PPB
0,029	0,313	0,11	275	0,112	0,434	0,075	440	160	290

**Tabelle 2.8:** risultati di deodorazione confrontabili per i due impianti

### 5.2 Analisi dei risultati e commento

**Relativamente al** problema iniziale del residuo di pesticida e delle nuove molecole (3-MCPD e GE), si caratterizza il comportamento del nuovo deodoratore mediante le seguenti variabili funzionali:

<sup>6</sup> prendiamo come riferimento 90PPB

- Sui monogliceridi, possiamo affermare che:
  - per il girasole, deodorando con il metodo vecchio, otteniamo una composizione che privilegia il contenuto di palmitina piuttosto che palmitoleina.  
Deodorando con il metodo nuovo invece otteniamo una composizione equa di palmitina e palmitoleina, un abbassamento invece anche rispetto al grezzo di oleina.
  - per il mais, deodorando con il metodo vecchio, anche qui andiamo ad avere una composizione che privilegia il contenuto di palmitina piuttosto che di palmitoleina, si abbassa il contenuto di gadoleina.  
Deodorando con il metodo nuovo, abbassiamo il contenuto di palmitoleina rispetto a quello del raffinato con la linea 2, nessuna differenza invece se prendiamo come parametro la palmitina; aumenta invece il contenuto di oleina e behenina anche rispetto al grezzo.
- Per i digliceridi, è evidente che nel mais il deodoratore della linea 1 ha abbassato il valore (da 1,06 ottenuto dall'olio raffinato con la linea 2 a questo, con valore di 0,44 mg / 100 mg olio).  
Non si può dire lo stesso per il girasole <sup>7</sup>.
- Per quanto riguarda il problema dei pesticidi, il vuoto più spinto [Da 5,09mbar (circa 3 mbar nella realtà) a 1,78 mbar per il mais e da 4,84 mbar (circa 3 mbar nella realtà) a 1,80 mbar per il girasole, tramite pompa che regola] ha risolto il problema.
- Per l'acidità libera, si evince un calo sia per il girasole che per il mais (rispettivamente da 0,03% a 0,01% e da 0,065% a 0,029%).
- Per quanto riguarda il numero dei perossidi, la migioria è evidente ma solo per il mais ( si passa da 0,341 a 0,313 meqO<sub>2</sub>/kg)
- Per gli a.g. trans, notiamo un miglioramento non indifferente, per entrambi gli oli di semi (il girasole passa da 0,25% a 0,08% mentre il mais da 0,34 a 0,11%)
- Per quanto riguarda gli steroli, possiamo dire che il nuovo deodoratore è in grado di mantenere un numero più elevato di (fito)steroli: è un valore aggiunto poiché sappiamo che gli studi su questi composti (idrocarburi steroidei) hanno confermato l'efficacia

<sup>7</sup> Questo può essere dovuto al fatto che una delle due repliche in fase di cromatogramma non è riuscita, per cui il valore di 0,38 mg DAG / 100 mg olio non è attendibile.

ipocolesterolemizzante in soggetti con varie caratteristiche e patologie (Relazione di esperti, Roma 06/2006 su "*Phytosterol-Based Functional Foods: New Tools in Cardiovascular Prevention*").

- Su colore, terre e carbone, occorre fare delle precisazioni.

Se per il mais è normale che il colore sia aumentato con il nuovo deodoratore visto che anche le terre e il carbone sono state aumentate in decolorazione, non si spiegherebbe lo stesso per il girasole, per il quale il colore è comunque aumentato nonostante il numero invariato degli altri due.

Il motivo è che a decolorare non ci pensano solo terre e carboni attivi, ma anche la deodorazione stessa, e sappiamo che i tempi di stazionamento per la linea di raffinazione nuova sono minori, per cui il colore finale risulterà più alto in valore.

- Per quanto riguarda i 2/3-MCPD, per il girasole i 2-MCPD rimangono tal quali, mentre i 3-MCPD persino aumentano nella nuova linea deodorativa.

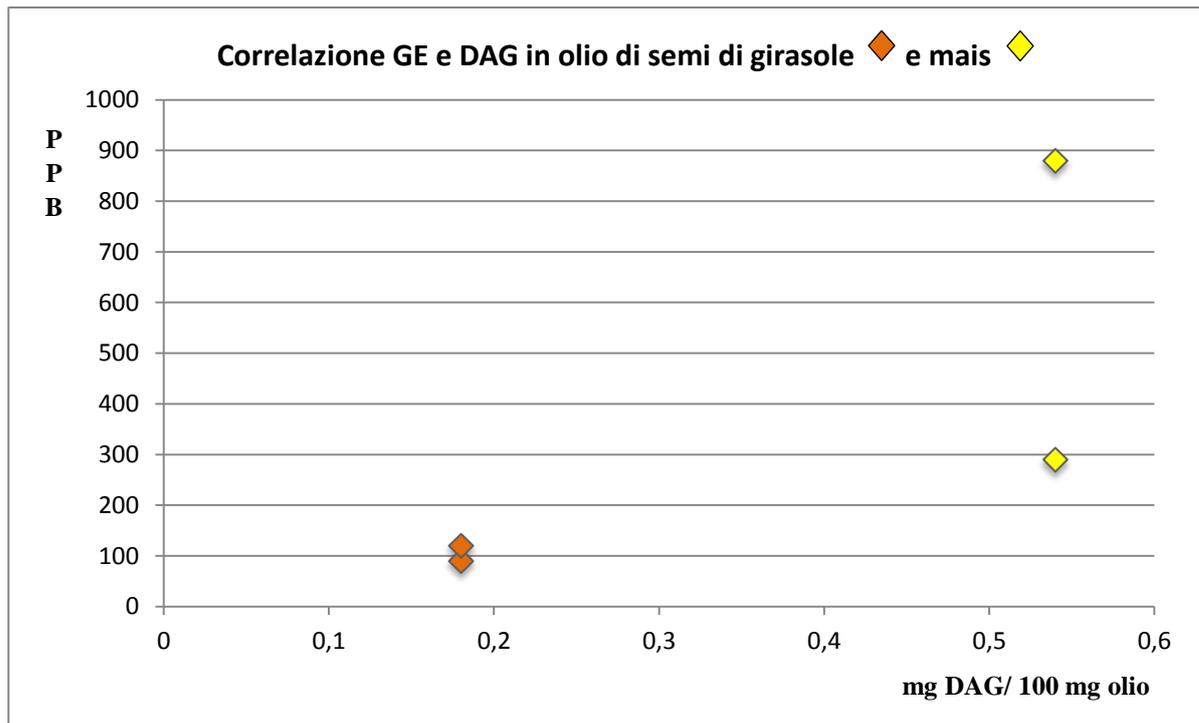
Per il mais i 2-MCPD diminuiscono, stazionari invece i 3-MCPD, il tutto in una sorta di effetto chiasmo poco identificabile, vedremo poi nelle conclusioni.

- I GE sono la vera chiave di svolta a favore di questa nuova linea di rettifica.

Se per il girasole passiamo da un valore in PPB di 120 a uno <100, per il mais lo sbalzo è ancora più elevato poiché da 880 si passa a 290 PPB, anche qui analizzeremo bene in fase conclusiva.

### **5.3 Efficacia del deodoratore della linea 1 sull'abbattimento dei GE**

Si fornisce un grafico a dispersione che, mettendo in correlazione i valori dei digliceridi dei grezzi di partenza e i GE di arrivo (dei raffinati con linea deodorativa 2 e 1), sia per la matrice olio di semi di girasole che per quella di mais, riassume l'efficienza di abbattimento dei GE da parte di questo nuovo deodoratore.



**Grafico 2.1** correlazione GE e DAG in olio di semi di girasole e mais per entrambi i sistemi impiantistici

Dal grafico è evidente che:

- I valori dei DAG incidono sicuramente sulla formazione dei Glicidol Esteri finali, in quanto a concentrazioni maggiori dei primi corrisponde un valore in PPB dei GE decisamente più alto.  
Il mais, con 0,54 mg di DAG / 100 mg di olio presenta valori di GE più alti del girasole la cui matrice grezza presenta un valore di DAG di 0,18 mg / 100 mg olio.
- L'abbattimento dei GE è più elevato per il mais, quindi l'efficienza di deodorazione della nuova linea è maggiore per il cereale piuttosto che per l'oleaginosa.

## 6. CONCLUSIONI

In base alla teoria e alla letteratura da una parte e ai risultati ottenuti dall'altra, possiamo concludere che il nuovo deodoratore adottato dalla Tampieri S.P.A:

- Ha risolto il problema dei pesticidi (grazie al vuoto più spinto, come visto) e migliorato molti parametri di qualità degli oli di semi in questione, in particolare l'acidità libera e gli a.g. trans,

- A livello di colore non si evidenzia una maggior decolorazione, invece dai test organolettici questo olio è risultato essere più neutro e con perdita minore di steroli,
- Ha permesso l'abbassamento di carica dei glicidol esteri ma non quella dei 2-3 MCPD esteri.

Ci soffermiamo in particolare su quest'ultimo riscontro.

Per i GE, si arriva alla conclusione che la loro formazione nasce da due concause:

- quantità 2-MAG e (in particolare) DAG della materia prima: constatiamo che il mais risulta più passivo del girasole alla formazione dei digliceridi,
- stress subito dall'olio in fase deodorativa (connubio tempo e temperatura): così, riducendo il tempo di stazionamento, si è riusciti ad abbattere un buon quantitativo di glicidol esteri per entrambi gli oli di semi.

Allo stesso tempo, il nuovo disegno e parametri di impianto hanno fatto sì che si evitasse l'inconveniente della minor efficienza a riguardo della rimozione dei composti odoriferi: in particolare non tanto grazie al vuoto più spinto (poiché le temperature sono rimaste le medesime tra i due deodoratori) ma quanto per il nuovo sistema che con l'introduzione della camera di *post stripper* è stata aumentata l'efficacia del vapore diretto (ottenimento di un film sottilissimo) e quindi deodorativa.

Per i 3-MCPD Si è sempre pensato che il fattore incidente per la loro formazione fosse l'alta temperatura e il tempo di stazionamento, dal momento che tali molecole si formavano solo in deodorazione.

In realtà, si è capito che tutto si gioca sulla materia prima di partenza: essa potrà avere in raffinazione una certa suscettibilità in particolare riguardo alle terre decoloranti.

Quest'ultime infatti con la loro acidità sono le maggior responsabili per l'attivazione, e i parametri di deodorizzazione quali temperatura e tempo di stazionamento di conseguenza vengono ad assumere un ruolo solamente marginale nell'abbattimento di tali molecole.

## RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare da una parte il mio relatore per la grande maestria con cui ha saputo guidarmi durante tutto lo svolgimento di questa tesi, dall'altra l'azienda per la grande disponibilità e cordialità.

Sentiti ringraziamenti anche per la prof.ssa M.F Caboni senza la quale la tesi non avrebbe potuto prendere forma nella sua interezza.

Infine un grazie a tutti coloro che mi hanno sostenuto durante tutto il percorso di stesura, dai miei genitori ai più o meno esperti che, direttamente o indirettamente, hanno contribuito a fornirmi i dati e/o le informazioni necessarie.

## 7. BIBLIOGRAFIA

Bendini A., **modificazioni lipidi e S.O.P acidità libera, perossidi e composizione in trans degli oli**, Appunti corso di Analisi chimiche degli alimenti. Corso di Laurea in Tecnologie Alimentari, Università di Bologna, (2018).

**Benefici dei fitosteroli**, estratto da "Relazione di esperti, Roma 06/2006 su Phytosterol-Based Functional Foods: New Tools in Cardiovascular Prevention".

**Lipossigenasi**, estratto da "Tesi di Ferdinando Bruno su Design, synthesis and biological evaluation of new small molecules with anti-inflammatory activity".

Caboni M.F., **Raffinazione e 3-MCPD**, Appunti corso di Tecnologie alimentari II. Corso di Laurea in Tecnologie Alimentari, Università di Bologna, (2017).

Capella P. e Fedeli E., **La raffinazione delle sostanze grasse**.

Bonaga G. e Frega N., Le fonti e le caratteristiche dei lipidi alimentari.

In: Capella P., Fedeli E., Bonaga G. e Lercker G., Manuale degli oli e dei grassi, Ed. Tecniche nuove, 8-1, 3-32, Milano (1997).

**Caratteristiche impiantistiche**, brochure dell'alfa laval

Cheng W., Liu G., Liu X., **Glycidyl Fatty Acid Esters in Refined Edible Oils A Review on Formation Occurrence Analysis and Elimination Methods**, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, vol.16, 2017

**Composizione dell'olio grezzo di girasole**, informazioni ottenute dal sito:

<http://ispub.com/IJNW/8/2/4298#>

**Determinazione dei 3-MCPD**, AOAC official method 2000.01.

**Determinazione dei perossidi**, dal sito

[www.divini.net/chimica/materiali/progetti/olivoilproject/metodiche/perossidi.pdf](http://www.divini.net/chimica/materiali/progetti/olivoilproject/metodiche/perossidi.pdf)

**Heat bleaching in deodorazione**, estratto da “Frank D. Gunstone, John L. Harwood, Albert J Dijkstra, The Lipid Handbook with CD-ROM, Third Edition, pag 241”

**Informazioni sulla ditta tampieri S.P.A**, Analisi Ambientale 2017 e dichiarazione ambientale 2009 Tampieri S.P.A.

Lercker G, Moschetta M, Caboni MF, Frega N, "**Determinazione degli oli esterificati negli oli provenienti dalla lavorazione delle olive**"

**Pinnavaia G, composizione del germe di mais**, appunti corso di Tecnologie dei cereali e derivati. Corso di Laurea in Tecnologie Alimentari, Università di Bologna, (2017).

Zelinkova Zuzana, Anupam Giri, and Thomas Wenzl, “**Assessment of critical steps of a GC/MS based indirect analytical method for the determination of fatty acid esters of monochloropropanediols (MCPDEs) and of glycidol (GEs)**”