

36. Scipione ANSELMI. — Estrazione del grasso dai sottoprodotti della macinazione del frumento. Studio dei prodotti ottenuti e della loro eventuale utilizzazione.

Nel 1940, in collaborazione con il Comitato Nazionale per l'Agricoltura del Consiglio Nazionale delle ricerche (*), sono stati eseguiti degli studi con lo scopo di poter estrarre dai sottoprodotti della macinazione del grano il grasso in essi contenuto e di poterlo utilizzare in modo da contribuire ad alleviare lo stato deficitario di sostanze grasse in cui, per le particolari contingenze, si è venuto a trovare il nostro Paese.

Questi prodotti, che, costituiti da crusca, germe, cruschetto e tritello, contengono, come è noto, circa il 4% di sostanze grasse, sono utilizzati, per la loro quasi totalità, per l'alimentazione del bestiame sia da soli sia uniti ad altre sostanze per formare mangimi complessi a maggior potere nutritivo. Dato che essi rappresentano circa il 20% del frumento sottoposto a macinazione, si potrebbe ricavare una grande quantità di sostanze grasse, pur regolando l'estrazione in modo da non esaurire completamente il materiale che potrebbe ugualmente essere destinato all'uso che comunemente se ne fa.

Poichè non si aveva notizia che lavorazioni di questo genere, e tendenti a questo scopo, fossero state in precedenza intraprese, si è dovuto affrontare il problema senza alcuna indicazione al riguardo. Dato il fine prefisso, per avere un'idea abbastanza precisa sulle modalità di estrazione, si rese necessario lavorare su quantità piuttosto notevoli di materiale affinché i risultati potessero essere presi a base di giudizio per la convenienza o meno di una attuazione industriale. Pertanto per l'esperienza furono utilizzati 300 quintali di cruscame (**) e si stabilì di servirsi per l'estrazione degli impianti industriali esistenti per la lavorazione della sansa delle olive e di altre farine di semi oleosi. Si usò, così, una batteria di 5 estrattori, a sistema fisso, della capacità di circa 50 quintali l'uno.

(*) Parte di questo studio è stato pubblicato da GIUSEPPE TALLARICO in *Ricerca Sci.*, 12, 696 (1941).

(**) Altri 300 quintali della stessa partita di cruscame furono tenuti a disposizione per le esperienze di alimentazione da eseguirsi in parallelo con quelle del materiale esaurito.

Il cruscame da lavorare era costituito da una mescolanza di circa l'80% fra germe, crusca e cruschello e di circa il 20% di tritello. Esso proveniva dalla macinazione di grano tenero. Il prodotto, pur essendo stato ben rimescolato, non presentava composizione strettamente costante, infatti, mentre una prima analisi, eseguita nell'imminenza della lavorazione, dava i seguenti risultati:

Acqua	.	.	.	%	.	.	.	g	13
Ceneri su sostanza secca	»	.	.	.	.	.	.	»	6,96
Cellulosa	»	»	»	.	.	.	.	»	9,50
Grasso	»	»	»	.	.	.	.	»	3,75
Azoto	»	»	»	.	.	.	.	»	2,61
Sostanze azotate ($N \times 6,25$)	.	.	.	.	.	.	.	»	16,31

una serie d'analisi, eseguita in un secondo tempo, diede la seguente media analitica:

Acqua	.	.	.	%	.	.	.	g	12,40
Ceneri su sostanza secca	»	.	.	.	.	.	.	»	6,61
Cellulosa	»	»	»	.	.	.	.	»	9,89
Grasso	»	»	»	.	.	.	.	»	4,90
Azoto	»	»	»	.	.	.	.	»	2,69
Sostanze azotate ($N \times 6,25$)	.	.	.	.	.	.	.	»	16,81

Dal confronto dei dati analitici ottenuti si rilevano delle differenze, che pur essendo lievi (solamente per il tenore in grasso si arriva ad uno scarto dell'1%), stanno a dimostrare la non uniforme distribuzione nella massa delle varie parti costituenti il cruscame stesso. Praticamente i dati analitici trovati non si discostano da quelli esistenti nella letteratura al riguardo ⁽¹⁾.

Prima di passare la massa alla lavorazione, la determinazione del grasso fu ripetuta in parallelo usando come solventi l'etere etilico ed il solfuro di carbonio facendo durare l'estrazione periodi di tempo crescenti, per stabilire sia se il solfuro di carbonio, comunemente usato per tale genere di lavorazione, desse buoni risultati, sia il tempo necessario per ottenere una

⁽¹⁾ G. TOMMASI, G. MAROGNA e V. SICA, Ann. Staz. Chim. Agr. Sper. Roma, II, 8, 45 (1916); G. SILVESTRI e G. SAVINI, Ann. Lab. Chim. Centr. Gabelle, 7, 111 (1914).

completa estrazione. La determinazione fu eseguita tanto sul materiale tal quale, quanto dopo averlo macinato.

Sull'olio estratto si determinò anche il tenore in acidità esprimendolo in grammi di acido oleico per cento grammi di olio.

I dati ottenuti, riferiti al tal quale sono riportati nella tabella n. 1.

Dai risultati ottenuti si dedusse che il solfuro di carbonio rispondeva bene allo scopo ed il tempo da impiegare per l'estrazione doveva essere compreso fra le sei e le otto ore.

TABELLA I.

Campione	Tempo di estrazione in ore	Solvente usato: solfuro di carbonio			Solvente usato: etere etilico			Note
		Acqua %	Grasso %	Acidità %	Acqua %	Grasso %	Acidità %	
Tale quale	ore 4	12,90	3,80	17,10	11,80	3,80	17,36	Determinazioni eseguite qualche giorno dopo
» »	» 6	12,40	3,90	17,93	12,00	4,00	18,75	
» »	» 8	12,50	4,10	17,07	12,30	4,30	18,60	
» »	» 10	11,80	4,00	11,11	10,70	4,20	10,71	
» »	» 12	11,70	4,00	10,00	12,00	4,30	11,92	
» »	» 14	11,70	4,00	11,11	12,00	4,60	10,87	
Macinato	ore 10	10,10	4,40	10,22	10,80	4,50	10,00	
»	» 12	10,10	4,30	10,46	10,70	4,70	10,63	
»	» 14	11,10	4,50	10,00	11,00	4,80	10,42	

TECNICA ESEGUITA PER L'ESTRAZIONE DEL GRASSO

Furono riempiti i cinque estrattori con circa Q 40 ciascuno di crusame.

Ogni estrattore aveva al fondo una lamiera forata, quindi una stuoia vegetale ed una tela, al di sopra di questa fu messo il materiale da trattare; alla sommità dell'estrattore vi erano inoltre altre due tele sistemate a conveniente distanza.

La durata di circolazione, per mezzo di pompe, del solfuro di carbonio attraverso il materiale per ottenere la completa estrazione del grasso, fu la seguente per ciascun apparecchio:

1° estrattore	.	.	.	ore 6 e minuti 45
2° estrattore	.	.	.	ore 7 e minuti 20
3° estrattore	.	.	.	ore 8
4° estrattore	.	.	.	ore 8
5° estrattore	.	.	.	ore 8

Subito dopo gli estrattori furono messi a « sgrondo » e contemporaneamente furono sottoposti a corrente di vapore soprariscaldato (pressione 4 atmosfere, temperatura 260° C circa) per la completa espulsione del solfuro di carbonio, di cui la massa era impregnata. La scomparsa di solfuro di carbonio fu constatata a mezzo di appositi saggi eseguiti sul vapore che usciva dall'apparecchio dopo avere attraversato la massa esausta. Il tempo occorso per ottenere prove negative della ricerca del solvente variò per ciascun estrattore e fu precisamente:

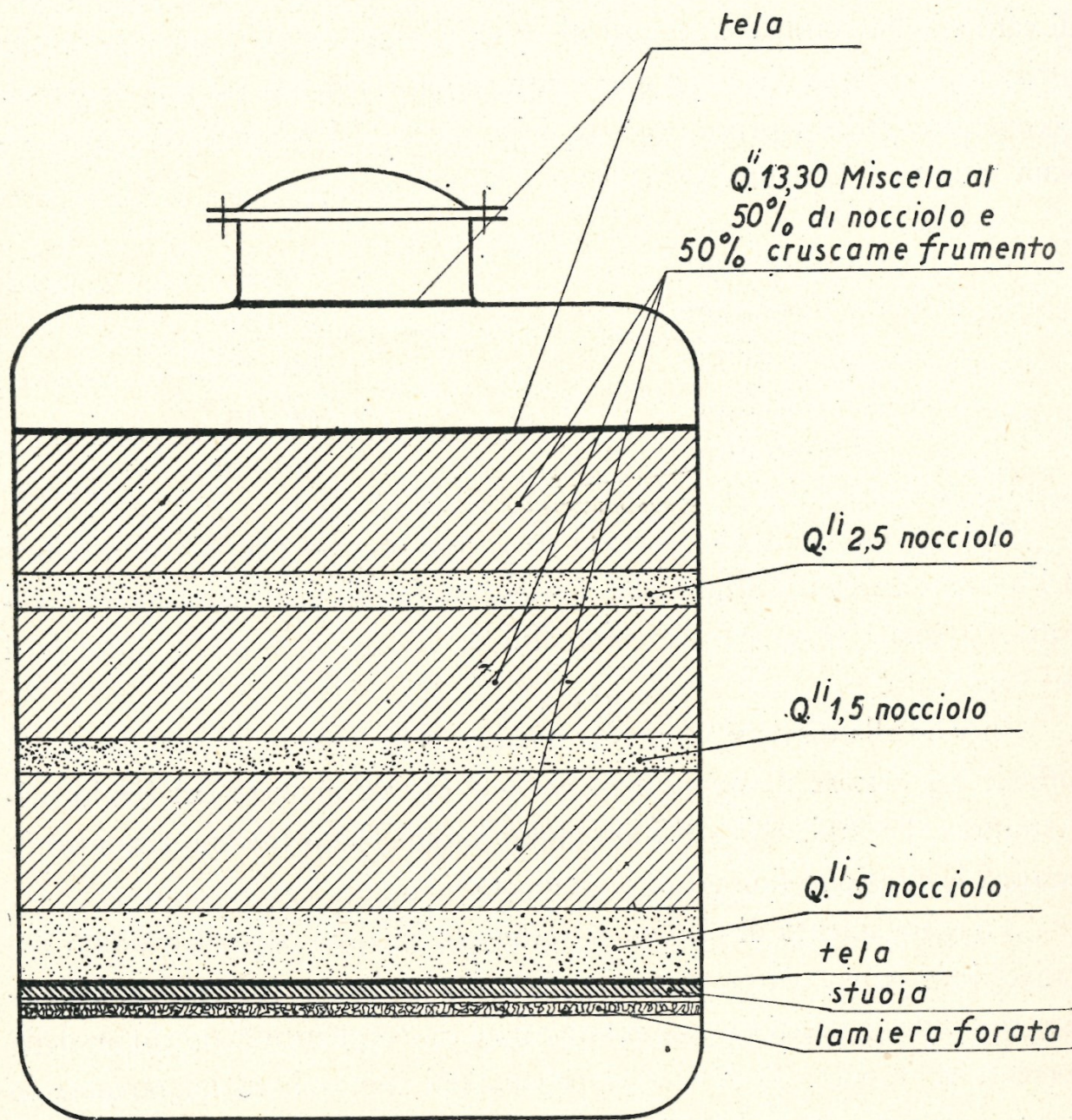
1° estrattore	.	.	.	.	ore 25
2° estrattore	.	.	.	.	ore 19
3° estrattore	.	.	.	.	ore 72
4° estrattore	.	.	.	.	ore 15
5° estrattore	.	.	.	.	ore 19

La ragione del lungo periodo di tempo occorso per la eliminazione del solvente fu dato dal fatto che il cruscame formò una massa molto compatta, la quale rese estremamente difficile il passaggio ed il diffondersi del vapore.

In seno alla massa si vennero a formare delle zone nelle quali fu molto difficile far passare il vapore, benchè lo si facesse arrivare dal fondo dell'estrattore. I tempi registrati sono molto lunghi e non trovano riscontro in nessuna lavorazione fino ad oggi praticata.

Lo scaricamento di ciascun estrattore fu iniziato dopo il risultato negativo delle prove, già dette, per la ricerca del solvente e dopo aver constatato che tutte le pareti esterne fossero state uniformemente riscaldate dalla corrente di vapore. Tutte queste precauzioni non valsero ad ottenere lo scopo, perchè si dovette constatare che la massa interna conteneva ancora quantità non indifferenti di solfuro di carbonio. Per questa ragione, onde evitare spiacevoli incidenti, si rese necessario richiudere più volte, durante lo scaricamento, gli estrattori e sottoporli nuovamente alla corrente di vapore. Inoltre la massa del cruscame assunse una compattezza tale che si dovette ricorrere allo sgretolamento di essa a mezzo di picconi e di badili. Normalmente, invece, la massa esausta viene fuori quasi tutta sotto la spinta del vapore e per forza di gravità.

Avvenuto, dopo lunga lavorazione, lo scarico totale, si constatò che fra la massa esausta vi erano numerosissimi blocchi di crusame che contenevano ancora solfuro di carbonio in forte quantità.



Per evitare questi inconvenienti si provò a diluire il crusame da estrarre con materiale già esausto. Fu scelto il nocciolo di sansa di oliva.

Pertanto un estrattore fu riempito con una miscela a parti eguali di nocciolo e di crusame. Si ebbe cura di dividere la massa fra strati filtranti, composti esclusivamente da nocciolo. Nell'unito schema si vede chiaramente il modo in cui fu distribuito il materiale da estrarre.

In questo modo si ebbero risultati alquanto migliori.

Il trattamento con solfuro di carbonio durò sei ore e mezza e quello con vapore e « sgrondo » poco più di otto ore. Il guadagno in tempo fu evidente.

Lo scaricamento fu meno laborioso, ma ancora molto lontano da come avviene nelle normali lavorazioni della sansa di olive o di altre farine di semi, e l'eliminazione del solfuro di carbonio dalla massa esausta non fu completa. Pur avendo raggiunto con questo accorgimento delle condizioni migliori per l'estrazione del grasso, la diluizione con altro materiale si rese non attuabile in pratica perchè il cruscame aderisce tenacemente al nocciolo rendendo difficile o quasi impossibile la sua separazione da esso.

Fu tentato l'essiccamento e successiva ventilazione con esito negativo, perdendo così il prodotto impiegato.

* * *

Da ciascuno dei cinque estrattori furono prelevati campioni di materiale esausto che si sottoposero ad analisi per constatare la quantità di grasso rimasta:

Estrattore N.	Solvente usato	Acqua %	Grasso %
1	solfuro di carbonio	17,20	0,90
2	» » »	21,70	0,80
3	» » »	17,90	0,90
4	» » »	17,00	1,00
5	» » »	18,10	0,90

CONSUMI

Solfuro di carbonio. — Il solfuro di carbonio prelevato dai serbatoi e messo in circolo per tutti e sei gli estrattori fu di quintali 922,80. La quantità recuperata fu di quintali 894,50 con una perdita totale di quintali 28,30, pari ad una perdita, per quintale di cruscame trattato, di chilogrammi 12,860. Cifre queste molto lontane da quelle che normalmente si hanno in lavorazioni simili.

Vapore. — Il consumo di vapore fu anche molto grande perchè si aggirò intorno ai 300 chili per quintale di cruscame trattato.

SEPARAZIONE DELL'OLIO PRODOTTO

Allontanato il solvente rimase una emulsione di color marrone composta di acqua e olio, (nella quale vi era mescolato amido e finissime particelle di crusca), di circa 40 quintali. Questa emulsione fu lasciata in decantatore a temperatura ambiente per qualche giorno, ma non si ebbe una netta separazione. Fu necessario riscaldare la massa per più giorni per ottenere la separazione dell'olio. Frattanto si ebbero delle fermentazioni, che fecero assumere alla massa un odore sgradevolissimo.

L'olio separato era di colore molto scuro con un odore poco gradevole e del tutto particolare. La quantità recuperata, escluso il fondame, fu di circa quintali 6, con un rendimento pari a circa il 3 % della crusca trattata.

L'olio sottoposto ad analisi diede i seguenti risultati:

Acidità espressa in acido oleico per 100 grammi	g	24,35
Acqua	%	» 0,88
Impurità	%	» 0,07

CONFEZIONE DI PANNELLI

Con la massa esausta fu tentato formare dei piccoli dadi, ma non fu possibile riuscirci neanche con aggiunta di melasso.

Furono potuti fare, invece, dei pannelli, che risultarono più o meno ben compatti, pressandola a circa 200 atmosfere.

Contemporaneamente furono, con le stesse modalità, confezionati pannelli con cruscame integrale. Anche con questo materiale furono fatte esperienze per la produzione di dadi con melasso o meno, ma non si giunse a buoni risultati. I pannelli ricavati, sia dal materiale esausto sia da quello integrale, furono distribuiti a vari istituti per le esperienze di alimentazione.

PERDITA DI CRUSCAME

Nelle varie manipolazioni si dovette registrare, su tutta la massa di cruscame usata (600 quintali), una perdita totale del 12%, la quale risulta così ripartita:

il 4,50% di perdita rispetto al cruscame usato per la confezione dei pannelli con prodotto integrale;

il 25% di perdita rispetto al cruscame passato alla estrazione e quindi pressato; questa percentuale si riduce al 17,5% se dalla perdita si toglie il quantitativo di cruscame eliminato in seguito all'esperienza con noccioli.

Questo 17,5%, però, non può essere ascritto tutto a vera perdita di lavorazione poichè su di esso incidono molte cause che, in normale lavorazione, non si sarebbero verificate. Fra esse sono da ricordare: le esperienze di bricchettaggio con melasso o meno dalle quali non fu potuto recuperare il materiale impiegato, il vero e proprio lavaggio di tutto l'impianto di estrazione, data la novità della lavorazione, con il materiale da trattare per evitare inquinamenti con residui di altre lavorazioni, lo scaricamento degli estrattori all'aria aperta e conseguente perdita per l'estrema leggerezza del materiale e per inquinamento di esso con terra, asportazione di materiale per la prolungata corrente di vapor d'acqua ed altro.

Così, diminuendo la perdita totale di tutte quelle causate dalla novità della lavorazione, si può dedurre che la perdita sia stata di poco superiore alle normali perdite che si riscontrano nelle abituali lavorazioni.

ESAME DEI PRODOTTI OTTENUTI

Panelli. — Oggetto di attento esame fu il prodotto ottenuto dallo sgretolamento e dalla macinazione dei pannelli, confezionati per pressione con il cruscame originale per accertarsi se tale operazione avesse apportato variazioni nella composizione del prodotto primitivo. Dato che i pannelli erano a forma di disco del diametro di circa cm 50, non fu trascurato di analizzare separatamente le parti centrali e quelle periferiche. Il confronto dei dati ottenuti da parecchie analisi non ha messo in evidenza sensibili variazioni di composizione fra le varie parti del pannello e si è potuto dedurre la seguente composizione media:

Acqua	.	.	.	%	.	.	.	g	10,70
Ceneri su sostanza secca	»	.	.	.	.	.	.	»	6,61
Cellulosa	»	»	»	.	.	.	.	»	10,82
Grasso	»	»	»	.	.	.	.	»	5,56
Azoto	»	»	»	.	.	.	.	»	2,63
Sostanze azotate (N × 6,25)									
su sostanza secca	.	.	.	.	.	.	.	»	16,44

I dati analitici ottenuti sono quasi simili a quelli del cruscame esaurito con solfuro di carbonio, salvo per quanto riguarda il tenore in grasso che è molto inferiore. Questa differenza può essere spiegata dal fatto che, trattandosi di una vera e propria esperienza di laboratorio, si cercò di sfruttare al massimo il prodotto, protraendo il tempo di estrazione.

Da questa esperienza si poté anche dedurre che l'impiego di tale solvente, date le forti perdite avute, non poteva essere consigliato per la estrazione in scala industriale.

OLIO

La resa in olio, come è già stato detto, fu di circa il 3% rispetto alla massa di cruscame trattata con solfuro di carbonio. Il prodotto ottenuto, una volta separato per prolungata decantazione e riscaldamento dalla maggior parte delle impurezze, si presentava di colore marrone-scuro, non completamente limpido alla temperatura di 20° C., abbastanza vischioso e di forte odore particolare, poco gradevole.

La letteratura circa la composizione ed i dati analitici di quest'olio è molto scarsa. Quasi tutti gli autori, sia italiani che stranieri, che si sono occupati delle sostanze grasse contenute nel frumento, hanno limitato le loro ricerche a quelle che si potevano estrarre dal germe, poichè in tale parte è accumulato il più forte quantitativo del grasso del chicco.

Anche i trattati riguardanti le sostanze grasse, o che di esse si occupano, riportano dati concernenti l'olio estratto dal germe e di quello estratto dalla farina di frumento.

Solamente D. Marotta e R. Kamnika ⁽²⁾, in un dettagliato studio, nel quale prendono in considerazione separatamente le sostanze grasse estratte dalle varie parti costituenti il chicco del grano, accennano all'olio estratto dai cruscami e lo descrivono come olio molto scuro, costituito da una parte liquida e da una parte solida difficilmente separabili, perchè fortemente emulsionate. Il solvente usato dagli AA. fu l'etere etilico e la resa ottenuta fu del 4,3%.

Non conoscendosi altro che questi dati sommari, si è proceduto, prima di ogni altra cosa, a determinare sul prodotto le costanti più importanti

⁽²⁾ Le sostanze grasse del frumento. Atti I Congr. Naz. Chim. Pura ed Applicata (1923).

per avere un indizio sulla natura dell'olio e sulla possibilità di una sua utilizzazione.

Poichè l'olio si presentava torbido, fu sottoposto, alla temperatura di circa 15° C., ad una semplice filtrazione attraverso filtro di carta asciutto; si ottenne, così, un olio limpido, mentre sul filtro rimase un abbondante residuo semi-solido (circa l'8%). Per eliminare dal residuo la maggior parte dell'olio, si ebbe cura di lasciare a sgocciolare il filtro per più giorni.

Inoltre si è tentato eliminare, insieme alle tracce di solvente eventualmente presenti, il cattivo odore posseduto dall'olio greggio sottoponendo questo ad un prolungato riscaldamento, circa 72 ore, in stufa a corrente di aria alla temperatura di 60° C. Quindi, anche allo scopo di attenuare l'intenso colore bruno, esso fu filtrato, sempre per filtro di carta asciutto, alla stessa temperatura, previo trattamento con il 5% di carbone animale.

L'olio, così, manipolato, conservò ancora, benchè in misura leggermente attenuata, il cattivo odore del prodotto di partenza e il colore rimase quasi inalterato.

Altro tentativo, per eliminare il cattivo odore, fu quello di sottoporre l'olio greggio, per quasi 18 ore, ad una corrente di vapor d'acqua; ma anche questa operazione non portò allo scopo prefisso. Con questo trattamento l'olio, benchè si fosse avuta l'avvertenza di tenerlo riscaldato, si emulsionò fortemente rendendo molto difficile la sua separazione dall'acqua incorporata.

Abbastanza buoni risultati, circa l'eliminazione dell'odore sgradevole, si ebbero invece sottoponendo l'olio greggio a filtrazione a caldo e quindi a svaporamento sotto vuoto alla temperatura di 50° C. In questo modo l'olio perdette quasi completamente l'odore sgradevole, manifestando quello tipico dei grassi vegetali.

Tutti i prodotti ottenuti, ad eccezione di quello trattato con corrente di vapore d'acqua, furono sottoposti ad analisi. Nella tabella II sono raccolti i risultati, i quali rappresentano le medie di parecchie determinazioni. I metodi analitici seguiti sono stati quelli che normalmente si impiegano nella usuale tecnica.

Dall'esame dei risultati ottenuti appare chiaramente che i trattamenti fatti subire all'olio greggio non hanno portato quasi alcuna influenza sulla sua composizione e le costanti sono rimaste pressochè invariate.

TABELLA II.

	Olio greggio tal quale	Olio greggio filtrato a 15° C.	Olio greggio filtrato a 60° C. previo ri- scaldamento e trat- tam. c/ il 5% di carbone animale	Residuo filtrazione a 15° C.
Perdita a 100 - 105° C. per 100 g di sostanza . . . g	1,00	—	0,40	—
Impurezze insolubili in etere di petrolio caldo per 100 g di sostanza g	0,22	tracce	0,05	0,22
Insaponificabile per 100 g di sostanza g	4,30	—	4,20	—
Acidi grassi ossidati	tracce	tracce	tracce	—
Peso specifico a 100/15 C. . . .	0,8767	0,8754	0,8753	—
Peso specifico a 15/15° C. . . .	0,9299	—	—	—
Indice rifrattometrico (ND) ₂₅ . .	1,4805 ⁽⁴⁾	1,4802	1,4803	1,4773 ⁽²⁾
Grado rifrattometrico (Zeiss) a 25° C.	75,4° ⁽⁴⁾	75°	75,2°	70° ⁽²⁾
Indice termosolforico (Tortelli)	75,5°	81,5	77,5	—
Indice di acidità	54,25	53,75	52,70	58,35
Acidità libera espressa in grammi di acido oleico per 100 grammi di sostanza g	27,5	27,01	26,50	29,05
Indice di saponificazione . . .	188	192,1	189	180
Indice degli eteri	133,75	138,35	136	121,65
Indice di iodio ⁽³⁾	118	119,8	118,6	113

⁽⁴⁾ A 40° C. rispettivamente 1,4750 e 56,5°.

⁽²⁾ A 40° C.

⁽³⁾ Le determinazioni furono eseguite con il metodo di Hanus, alla temperatura di 15-18° C. e lasciando la soluzione di monobromuro di iodio a contatto della sostanza per un quarto d'ora.

Questi dati non si discostano molto da quelli esistenti in letteratura riguardanti l'olio estratto dal germe, mentre sono diversi da quelli trovati da altri A. per gli olii estratti dalle altre parti del chicco del grano. Così Lewkowitch-Bontoux ⁽³⁾, riporta per l'olio di germe di grano la tabella:

Temp.	Peso specifico	Indice di saponificazione	Indice di iodio	Indice di rifrazione Temp.	Osservatori
15	0,9245	182,81	115,17	— 74,5° ⁽⁴⁾	De Negri e Fabris
—	0,9292-0,9374	187,4-190,3	115,64	20° 1,48325 30° 1,47936 40° 1,47447	Frankforter e Harding

⁽⁴⁾ Al burrorifrattometro.

⁽³⁾ LEWKOWITCH-BONTOUX, Huiles, graisses et cires, pag. 717, Parigi 1909.

Marotta e Kaminka (²), operando su olio estratto dal germe, e preventivamente purificato mediante soluzione a caldo in alcool, trovano peso specifico a 15° C. 0,9306, indice di saponificazione 156,6, indice di iodio 106,6.

Allen (⁴), dà per olio di germe di grano le seguenti costanti: Peso specifico a 15°,5 C. 0,9240 - 0,9290.

Indice di saponificazione 183 - 190. Indice di iodio 115.

Indice di rifrazione a 20° C. 1,4832.

W. Ciusa (⁵), studiando l'influenza esercitata sulla composizione dell'olio di germe di grano dal sistema seguito per l'estrazione riporta i seguenti dati:

	Pressione	Estrazione con ligroina	Estrazione con alcool nel vuoto
Densità	0,9228	0,9216	0,9287
Grado rifrattometrico a 40° C.	65°	67°,7	47°,0
Indice rifrattometrico a 40° C.	1,4961	1,4663	1,4573
Numero di saponificazione .	182	187	—
Numero di iodio	118	101,4	110
Grado di acidità in acido oleico	2,25	2,61	—
Insaponificabile (etere etilico) .	6,34	5,28	4,32
Insaponificabile (etere di petrolio)	6,14	4,30	3,13

Lo stesso autore riporta che Charles D. Ball ha trovato su un olio estratto con solventi: densità a 25° C. = 0,92485, indice di rifrazione a 17°,5 C. = 1,4686; numero di iodio = 123,64, insaponificabile 3,66%, numero di acidità dell'olio fresco 21,48, mentre Harold John Channon, Cecil Alfred e Maunder Coster, su otto campioni dello stesso olio estratto con miscela a parti uguali di alcool ed etere, trovano un numero di acidità variante fra 14,1 e 21,7, un numero di saponificazione fra 180 e 192 ed un numero di iodio fra 107 e 115.

Gli olii estratti dai vari prodotti che si ottengono dal grano presentano, invece, costanti chimiche e fisiche alquanto diverse.

Infatti Lewkowitsch (⁶), riassume così le osservazioni eseguite sull'olio estratto dalla farina di frumento da Spaeth, Plüker, De Negri e Fabris.

(⁴) Commercial Organic Analysis, 2, 110 e 195 (1924).

(⁵) Ann. Chim. Applicata, 25, 417, (1935).

(⁶) LEWKOWITCH-BONTOUX, Huiles, graisses et cires, pag. 826, Parigi, 1909.

Peso specifico a 100° C. (acqua a 15° = 1)	Indice di saponificazione	Indice di rifrazione a 25° C.	Grado rifrattome- trico al burrorifrat- tometro a 25° C.	Indice di iodio
0,9068	166,5 (†) 182,8	1,4851	92°	101,5 96,1 — 112,5

Marotta e Kaminka (2) riportano i seguenti dati:

Olio estratto dal semolino: peso specifico 0,9739; numero di saponificazione 185,8; numero di iodio 93,45;

Olio estratto dalle farinette al 3%: peso specifico a 15° C. 0,9119; numero di iodio 120,8; numero di saponificazione 188,8;

Olio estratto dalle farinette al 14%: peso specifico 0,9325; numero di saponificazione 196,8; numero di iodio 94,7;

Olio estratto dal grano: peso specifico a 100° C. 0,8790; numero di saponificazione 176,4; numero di iodio 110,6.

Il solvente usato per l'estrazione fu l'etere etilico.

Da quanto si è esposto si può dedurre che i dati trovati nell'esame dell'olio estratto dal crusame non corrispondono a quelli riportati dalla letteratura per gli oli estratti dal grano e dai vari prodotti della macinazione di esso. Ciò è spiegabile per il fatto che la composizione può variare sia per la diversa origine del materiale di partenza, sia anche per il solvente adoperato. L'aver sottoposto l'olio in esame a filtrazione a caldo ed a successivo svaporamento sotto vuoto alla temperatura di 50° C., non ha apportato sensibili variazioni nelle costanti fisiche e chimiche, benchè si sia avuto un notevole miglioramento nei caratteri organolettici. L'olio così trattato, sottoposto ad analisi diede i seguenti risultati:

Peso specifico a 15° C.	.	.	.	0,937
Indice di acidità	.	.	.	50,7
Indice di saponificazione	.	.	.	202
Indice di iodio	.	.	.	117
Insaponificabile %	.	.	.	4,07

Il complesso dei dati ottenuti dalle varie analisi dimostrerebbe che l'olio in esame non appartiene alla stessa classe dell'olio di oliva, ma a quella degli oli semi essicativi. Contro questa classificazione stanno però le conclusioni a cui giungono Frankforter e Harding (7), i quali, in seguito

(7) J. Chem. Soc., 21, 758 (1899).

ai risultati ottenuti dalle loro esperienze sulla essiccatività dell'olio estratto dal grano, dichiarano che tale olio non può essere considerato semi-essiccativo.

In ogni modo il valore dell'indice iodio, superiore a quello dell'acido oleico, denota la presenza nell'olio di gliceridi di acidi grassi a più doppi legami.

Il tenore di acidità libera, molto elevato, può essere messo in relazione con le difficoltà incontrate nella separazione di questo olio dalla tenace emulsione formatasi subito dopo l'allontanamento del solvente, che aveva servito per l'estrazione dal cruscame. Come già è stato detto, questa massa composta di olio e acqua, includente delle particelle di amido e di crusca, fu dovuta lasciare parecchi giorni a decantare prima alla temperatura ambiente (25-28° C.) e quindi, per raggiungere lo scopo, a caldo. Durante questo periodo di tempo le particelle estranee alla composizione dell'olio fermentarono impartendo cattivo odore alla massa e facendo aumentare l'acidità libera.

Infatti l'olio estratto in laboratorio dal cruscame di abbastanza recente preparazione, aveva un'acidità libera espressa in acido oleico, compresa fra 10 e 11 grammi per cento grammi di sostanza, mentre questo valore, determinato sull'olio ottenuto dall'estrazione in grande, subito dopo la sua separazione dall'emulsione formatasi, salì a circa il 25%.

Determinazioni successive, eseguite ad intervalli di tempo, mostrarono un lieve aumento di tale valore, arrivando a circa il 27% dopo quasi sei mesi. Non fu trascurato di osservare se il tempo di sosta del cruscame, prima di sottoporlo all'estrazione potesse influire sull'acidità dell'olio prodotto. Fu potuto constatare che dopo quasi quindici giorni di sosta in magazzino, l'olio estratto aveva un'acidità libera di circa il 17%, dimostrando così che l'acidità libera dell'olio dipende anche dal tempo che intercorre fra la preparazione del cruscame e la sua lavorazione per l'estrazione dell'olio.

ACIDI GRASSI

Gli acidi grassi, messi in libertà per saponificazione dell'olio greggio e successiva scissione con acido solforico diluito, si presentavano di colore intensamente bruno con tendenza al rossiccio. Nei ripetuti lavaggi per allontanare la totalità dell'acido minerale impiegato, si è potuto constatare che questi acidi avevano la particolare proprietà a produrre con acqua delle

tenaci emulsioni, la cui rottura fu potuta ottenere solamente per prolungato riscaldamento alla temperatura di 100° C.

Gli acidi grassi, così ottenuti, alla temperatura di 40-50° C. costituivano un liquido limpido che, per l'abbassarsi della temperatura, si intorbidava e lasciava separare grumi di consistenza cerosa. Questa separazione che già incominciava a circa 25° C., alla temperatura di 15° C. era molto evidente.

Furono, pertanto, sottoposti ad analisi, avendo cura di riscaldarli fino a perfetta limpidezza (il che avveniva a circa 40° C.) prima di effettuare ciascun prelevamento per la relativa determinazione.

I risultati analitici ottenuti furono i seguenti:

Indice rifrattometrico a 40° C. (N. D.) .	1,4692
Grado rifrattometrico (Zeiss) a 40° C. .	57°
Indice di acidità o neutralizzazione .	176,4
Indice di saponificazione	186
Indice di anidridi interne	9,6
Contenuto in anidridi interne espresso in	
stearolattone % g	4,84
Indice di iodio	120
Ossiacidi	tracce minime

Tutti questi dati stanno in relazione con quelli ottenuti per l'olio greggio. Fu anche calcolato, in base al suo indice di neutralizzazione, il peso molecolare medio di questo miscuglio di acidi grassi fissi greggi che risultò essere 318,02.

Questo peso molecolare medio elevato, messo in relazione con il numero di iodio, anch'esso elevato, fa pensare che il miscuglio di acidi grassi fissi greggi sia costituito da acidi non saturi, alcuni dei quali a più doppi legami, e da acidi grassi a numero di atomi di carbonio più alto di C₁₈.

A questo proposito König ⁽⁸⁾ riporta, in seguito alle esperienze di Baughmann e Jamieson, le seguenti percentuali di acidi grassi che costituiscono i gliceridi dell'olio di grano.

Acido oleico . .	45,4%	Acido lignocerinico .	0,2%
Acido linolico . .	40,9%	Acido arachico . .	0,4%
Acido palmitico . .	7,7%	Insaponificabile . .	1,7%
Acido stearico . .	3,5%		

⁽⁸⁾ Chem. Mens. Nah. Genussm. Suppl. al Vol. I, pag. 1108.

Uno studio minuzioso sugli acidi potrà essere condotto per stabilire, con la maggiore approssimazione possibile, la vera costituzione di questo miscuglio.

Ciò sarebbe importante, in quanto, dal risultato di tale indagine, si potrebbe avere un buon orientamento sull'eventuale utilizzazione.

UTILIZZAZIONE DELL'OLIO

Raffinazione. — Una parte dell'olio greggio, ottenuto per estrazione con solfuro di carbonio dal crusame, fu sottoposto, in laboratorio, ai normali processi di raffinazione. Tutte le operazioni furono condotte secondo la normale tecnica seguita nell'industria, solamente non fu potuto, data la piccola quantità, sottoporre l'olio, così raffinato, al processo di deodorizzazione. Si ottenne, pertanto, un prodotto giallo-oro-carico, leggermente torbido (che diveniva perfettamente limpido per sola filtrazione attraverso filtro di carta asciutto), complessivamente di bell'aspetto, ma che conservava ancora, benchè in misura minore, il cattivo odore dell'olio primitivo.

Sottoposto ad analisi diede i seguenti risultati:

Perdita a 100°/105° C.	% g	0,05
Impurezze (insolubili in etere di petrolio caldo)	% g	0,12
Insaponificabile	% g	4,40
Peso specifico a 15°/15° C.		0,9269
Peso specifico a 100°/15° C.		0,8750
Indice rifrattometrico a 25° C. (N D) ₂₅		1,4810
Grado rifrattometrico (Zeiss) a 25° C.		76,2°
Grado termosolforico (Tortelli)		82,5°
Indice di acidità		2,33
Acidità libera totale (espressa in ac. oleico)	% g	1,17
Indice di saponificazione		188
Indice degli eteri		185,7
Indice di iodio		123,6

Confrontando questi dati con quelli dell'olio greggio appare chiaramente che il processo di raffinazione non abbia apportato variazioni sensibili, salvo nei confronti dell'acidità libera, nelle costanti chimiche e fisiche. Il prodotto così ottenuto fa ritenere che mediante la raffinazione si possa ottenere un buon olio raffinato, atto alle esigenze del consumo.

IDROGENAZIONE

Al fine di poter ottenere un prodotto migliore e di maggiore utilizzazione, un piccolo quantitativo di olio in esame fu idrogenato in laboratorio seguendo la tecnica che normalmente viene usata per idrogenare l'olio di oliva o di semi. Per ottenere lo scopo prefisso fu necessario dapprima depurare l'olio mediante lavaggio con alcool etilico, che ridusse l'acidità libera, espressa in acido oleico, al 20% e quindi neutralizzarlo con la quantità strettamente necessaria di soluzione abbastanza concentrata di idrato sodico. Dopo separazione dei saponi formati, l'olio neutro, così ottenuto, si presentava di color rosso scuro ed aveva un odore meno sgradevole di quello posseduto dal greggio. Per poter prevenire eventuali evvelenamenti del catalizzatore impiegato, a causa di sostanze che quest'olio neutro avesse potuto ancora contenere in sospensione e per toglierli in parte il colore, esso fu trattato con terra da sbianca.

Per filtrazione si ottenne un olio di color giallo-rossastro simile a quello descritto al paragrafo « Raffinazione ».

L'olio decolorato fu mescolato con un'adeguata quantità di catalizzatore al nichel e sottoposto ad una corrente di idrogeno per un'ora alla temperatura di 220° C. Dopo tale periodo di tempo si ottenne un prodotto liquido che, per raffreddamento alla temperatura ambiente, lasciava separare un piccolo quantitativo di sostanza dall'aspetto ceroso.

Per confronto e per controllare se il procedimento usato presentasse o meno delle deficienze, fu eseguita l'idrogenazione di un uguale quantitativo di olio di oliva della categoria raffinato A. Si usò lo stesso catalizzatore e, per mettersi nelle condizioni più sfavorevoli, se ne aggiunse una minore quantità. Con solo mezz'ora di corrente d'idrogeno ed alla temperatura di 180° C., si ottenne un prodotto che a temperatura ambiente era solido, e che fondeva a 56° C. Dal confronto di questi risultati apparve chiaramente la tendenza negativa all'idrogenazione dell'olio in esame.

L'indice di saponificazione del prodotto ottenuto era 186 e l'indice di iodio 109,4. L'alto valore di quest'ultimo, che differisce poco da quello trovato nell'olio primitivo, sta a dimostrare che quasi nessuno dei doppi legami degli acidi grassi presenti è stato saturato dall'idrogeno.

La causa del risultato nettamente negativo può essere attribuito a sostanze contenute nello stesso olio e non facilmente eliminabili, la cui presenza non permette l'ottenimento di un buon prodotto idrogenato.

E' stata anche tentata l'idrogenazione selettiva dell'olio, usando catalizzatori speciali al rame, con lo scopo di trasformare gli acidi grassi, in esso contenuti, nei corrispondenti alcoli alifatici superiori, il cui ottenimento sarebbe di grande utilità in quanto da essi si potrebbero ottenere, attraverso solfonazione e neutralizzazione, sali di esteri-alchilsolfonici, le cui proprietà imbibenti e detergenti sono 5-6 volte superiori a quelle dei normali saponi.

Benchè il tentativo fosse stato fatto sottoponendo il prodotto a pressioni dell'ordine di 250 atmosfere e temperature aggirantesi intorno ai 300° C., esso non riuscì. Dato che le cause dell'insuccesso potevano essere la presenza di acidi liberi, dell'insaponificabile e dell'acqua di reazione, fu ripetuta la prova lavorando sopra acidi grassi ottenuti per saponificazione e conseguente scissione dell'olio in esame. Gli acidi lavati fino a scomparsa dell'acido minerale impiegato per la scissione, furono esterificati con alcool amilico e quindi il prodotto ottenuto fu sottoposto ad idrogenazione con le stesse modalità descritte. I risultati che si ottennero, pur non essendo quelli che si desideravano e pur non rappresentando alcun interesse dal punto di vista pratico-economico, dimostrarono la possibilità di ottenere dall'olio in esame alcoli alifatici superiori.

ESPERIENZE PER LA PRODUZIONE DI SAPONI

Per avere una utilizzazione immediata dell'olio greggio, si sono condotte delle esperienze per produrre saponi. Furono, pertanto, eseguite in un primo tempo delle prove per ottenere dei saponi sodici e potassici di impasto e, quindi, lavorando su maggiori quantità di olio, si è proceduto alla liquidazione del prodotto per avere un sapone privo di impurezze e perfettamente lavato.

Per tutte le prove si eseguì la tecnica usata correntemente per l'ottenimento di saponi simili con altri olii e grassi.

I prova. — A kg 20 di olio preventivamente scaldato si aggiunse la quantità calcolata di soluzione di idrato sodico e si procedette all'impasto, sempre a caldo, in caldaia a doppio fondo.

Ad impasto avvenuto, il prodotto ottenuto non presentava le caratteristiche di un buon sapone, in quanto esso era privo di quella necessaria consistenza richiesta per il comune uso.

Si ricavarono, così, kg 39 di sapone, manifestando una resa di circa il 50% in acidi grassi, pari a $95\frac{1}{2}$ di prodotto. Per migliorare il prodotto ottenuto si procedette a nuove aggiunte di soluzione di idrato sodico e di acqua e si prolungò di parecchie ore il tempo di riscaldamento.

Anche con questi espedienti non si ottenne il risultato desiderato.

II prova. — Dato che nella prima prova si ottenne un prodotto poco consistente e perciò non atto a normale impiego, si volle correggere le caratteristiche dell'olio impiegato aggiungendo ad esso un'aliquota abbastanza rilevante di acidi grassi provenienti da sego.

A tal fine a kg 19,500 circa di sapone ottenuto con la prima prova, si aggiunsero kg 10 di detti acidi e si rese la massa omogenea per prolungato riscaldamento in caldaia a doppio fondo. Alla massa fluida venne aggiunta la quantità calcolata di soluzione di idrato sodico e la quantità di acqua necessaria per la saponificazione.

Nell'impasto era così presente il 50% di acidi grassi provenienti dall'olio in esame ed il 50% di acidi grassi provenienti da sego.

Anche questa prova fu condotta con le stesse modalità di quella precedente. Ad impasto e cottura ultimata si ottenne un sapone abbastanza consistente, che però non raggiungeva quel grado di consistenza che comunemente si ha impiegando altri olii. Il miglioramento ottenuto non sembrò essere in proporzione alla quantità di correttivo impiegato.

Il quantitativo di sapone ricavato fu di circa kg 37 pari al 90% di prodotto.

Su questo sapone di impasto si volle sperimentare quale influenza apportasse l'aggiunta di quantità variabili di adulteranti e si usarono a questo scopo soluzione di silicato sodico a 38° Bé e talco.

Furono fatte le seguenti prove.

III prova. — A kg 4,500 di sapone ottenuto nella prova precedente si aggiunsero kg 0,400 di soluzione di silicato sodico a 38° Bé e kg 0,100 di talco.

Il tutto fu mescolato a caldo e la massa fu resa omogenea.

La consistenza rimase quasi invariata rispetto a quella del sapone impiegato e la resa in acidi grassi del prodotto fu del 45%.

IV prova. — kg 4 di sapone descritto nella II prova furono impastati con le stesse modalità, seguite nella III prova, con kg 0,800 di soluzione di silicato sodico a 38° Bé e kg 0,200 di talco.

Anche con questa formula non si ottenne l'effetto desiderato. La resa in acidi grassi fu del 40%.

Tutti i saponi ottenuti nelle varie prove si presentavano di colore scuro intenso e di odore poco gradevole. Lasciati all'aria la loro consistenza subì qualche miglioramento, però, fu constatato, che esso era limitato alle parti superficiali. Anche alla distanza di circa quattro mesi dalla loro preparazione, la parte interna delle varie pezzature presentava la consistenza primitiva.

V prova. — Poichè per avere un sapone sodico che presentasse una consistenza sufficiente si sarebbe dovuto ricorrere ad aggiunte di notevoli quantità di acidi grassi provenienti da altro materiale e del quale non vi è grande disponibilità, si è proceduto ad esperienze per la produzione di saponi di impasto potassici cioè « molli ».

Si saponificarono, con le stesse modalità descritte in precedenza, kg 24,500 di olio con kg 18 di soluzione di idrato potassico a 32° Bé e kg 6,400 di acqua.

Il sapone ottenuto si presentava di aspetto buono, ma sempre di colore molto scuro e di odore poco gradevole. Il contenuto in acidi grassi risultò del 52,20%. Il prodotto corrispondeva a quelli dello stesso tipo che si ottengono con altre sostanze grasse.

VI prova. — Con questo tentativo si è voluto vedere se con l'olio in esame si potesse ottenere un sapone privo di impurezze e ben lavato, cioè come usualmente si dice, un sapone « liquidato ».

Questa prova fu effettuata su di un impasto ricavato da Kg 200 circa di olio, saponificato con la quantità sufficiente di soluzione di idrato di sodio e regolarmente separato mediante la quantità necessaria di cloruro di sodio.

Benchè si effettuasse una doppia liquidazione in caldaia non si giunse a risultati migliori dei precedenti, ed il prodotto ottenuto si presentò con quasi le stesse caratteristiche del corrispondente sapone sodico d'impasto. La consistenza non risultò migliorata, il che dimostra chiaramente che questo olio non può essere utilmente impiegato nella confezione di saponi

sodici. Anche il colore molto scuro conferiva al sapone un aspetto poco accetto, mentre l'odore si manteneva ancora sgradevole.

Il contenuto in acidi grassi riscontrato fu del 66,81%.

Dopo circa due mesi dalla sua preparazione la consistenza non aveva subito notevoli miglioramenti.

Per ottenere un sapone di colore meno scuro e perciò più accetto al consumatore fu tentata la decolorazione dei prodotti ottenuti con un trattamento con persolfato sodico; anche questo tentativo non diede i risultati sperati, non ostante che si impiegasse una buona percentuale di decolorante (3%).

CONCLUSIONI

L'estrazione del grasso dal crusame può essere effettuata con macchinari differenti da quelli impiegati, poichè non si adattano a tale lavorazione. Così date le difficoltà incontrate, a causa delle quali si è reso necessario l'impiego di mano d'opera di gran lunga superiore al previsto, e le perdite avute sia nei tentativi fatti per migliorare le condizioni di estrazione, sia nelle prove per la confezione di dati e di pannelli con il crusame tanto integrale che esausto, non è impossibile esporre un conto economico di possibilità o meno circa un'attuazione su scala industriale.

Resta però accertato che la quantità di grasso che si ottiene è del 3% e che nel prodotto esausto rimane ancora circa l'1% di grasso.

Questi dati possono essere suscettibili di rettificazione, procedendo all'estrazione con apparecchi più idonei e con prodotto più omogeneo.

Può darsi anche che le condizioni possano cambiare usando, se possibile, come solvente la benzina al posto del solfuro di carbonio.

Il materiale esausto, per il suo contenuto in sostanze azotate, si ritiene possa costituire ancora un buon mangime, a meno che il diminuito contenuto in sostanza grassa non venga giudicato nocivo e non vi sia pregiudizio dal punto di vista del contenuto in vitamine.

Esperienze protratte di alimentazione eseguite sugli animali potranno dare una risposta decisiva a tale possibilità.

L'olio geggio, ottenuto per estrazione con solfuro di carbonio, presenta caratteri organolettici ed un tenore in acidi liberi tali che non si può pensare che esso possa essere destinato al consumo tal quale. Forse, usando per

l'estrazione apparecchi più idonei e sostituendo il solfuro di carbonio con benzina, si potrà ottenere un prodotto migliore.

Il tempo che si lascia intercorrere fra la produzione del crusame ed il suo trattamento con solvente per la estrazione del grasso, non è senza influenza sull'acidità dell'olio prodotto.

Lo studio sommario eseguito sulla natura dell'olio ha messo in rilievo che nella composizione di esso entrano gliceridi di acidi grassi a più doppi legami.

Gli accorgimenti escogitati per modificare rapidamente i caratteri organolettici dell'olio non hanno approdato ad alcun risultato positivo.

In base ai risultati ottenuti dall'analisi degli acidi grassi potrebbe essere studiata la possibilità d'impiego di detti acidi, separati per idrolisi dall'olio, quale succedaneo dell'oleina vegetale negli svariati usi che essa ha per appretti ed ausiliari nell'industria tessile.

La raffinazione completa ha modificato profondamente i caratteri organolettici dell'olio greggio ed i risultati ottenuti lasciano sperare che si possa ottenere un buon raffinato atto al consumo come olio commestibile. Data la piccola quantità sottoposta a raffinazione non si può esporre un calcolo di resa.

L'idrogenazione operata direttamente sull'olio greggio ha avuto esito negativo, a causa, forse, di impurezze contenute nell'olio stesso non facilmente eliminabili. Può essere che cambiando sistema di estrazione e solvente si possa avere un olio greggio più puro, probabilmente atto a dare un prodotto idrogenato.

L'idrogenazione catalitica ad alte pressioni e ad alta temperatura, operata sugli acidi grassi separati e preventivamente esterificati, lascia intravedere la possibilità della trasformazione di detti acidi in alcoli alifatici superiori.

Le prove di saponificazione hanno messo in rilievo che l'olio greggio ottenuto non possa essere utilmente impiegato per la produzione di saponi-sodici duri, sia d'impasto che di liquidazione, a meno che non si aggiungano all'olio forti aliquote di altri acidi grassi, provenienti da altro materiale. E' stata invece constatata la possibilità di confezionare con l'olio greggio estratto saponi potassici « molli » il cui consumo è solamente limitato ad alcune regioni d'Italia. Però, per ottenere un prodotto accetto

al consumatore, bisognerebbe eliminare da detto sapone il cattivo odore che esso possiede e cercare di modificarne parzialmente il colore.

RIASSUNTO

E' stato eseguito un tentativo su scala industriale di estrazione del grasso dai sottoprodotti della macinazione del frumento, usando gli impianti industriali esistenti per la lavorazione della sansa di oliva e di altra farina di semi.

In base ai risultati ottenuti si perviene alla conclusione che gli estrattori a sistema fisso non sono adatti per tale genere di lavorazione e si consiglia di non usare, come solvente, il solfuro di carbonio, ma benzina od altro.

La resa ottenuta è del 3% di grasso, che viene studiato sia allo stato greggio che dopo raffinazione.

L'utilizzazione sia del prodotto esausto sia dell'olio estratto è stata oggetto di particolare attenzione. Si riferiscono, pertanto, dati analitici riguardanti i panelli ottenuti con materiali esausti ed i tentativi di raffinazione, idrogenazione e di produzione di saponi eseguiti con l'olio estratto.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.