

Chimica degli Alimenti - Esercitazioni

Tutor: **Iole Mannella**

iole.mannella@unito.it

A.A. 2023/24

Corso di laurea in Tecniche Erboristiche

1. ANALISI DEL VINO

1) Calcolare l'acidità totale di un vino sapendo che per titolare gli acidi presenti in 50,0 mL di campione sono stati impiegati 3,5 mL di una soluzione di NaOH N/4.

Calcolare inoltre, per lo stesso vino, il valore di acidità volatile e fissa sapendo che per neutralizzare gli acidi volatili ottenuti per distillazione in corrente di vapore su un volume di 50,0 mL, sono stati utilizzati 6,0 mL di KOH N/10.

2) Calcolare i mL di NaOH N/4 e N/10 necessari a titolare gli acidi presenti in 100 mL di un vino per il quale l'acidità totale è pari a 1,4 g/L di acido tartarico.

Peso Molecolare dell'acido tartarico: 150 g/mol

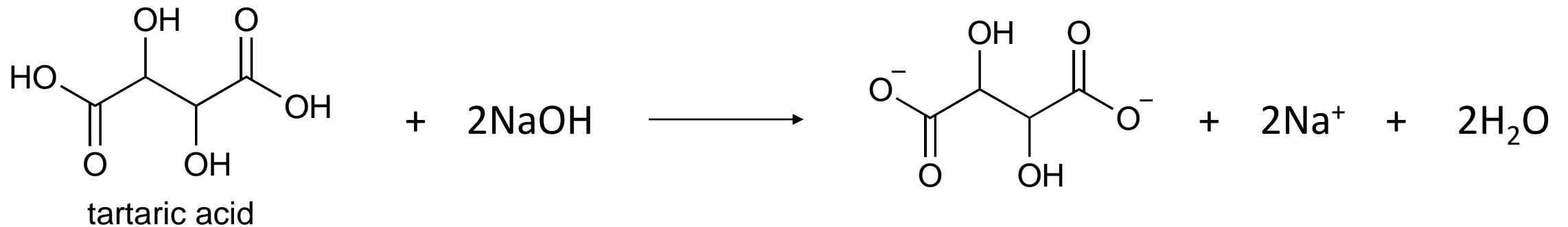
Peso Molecolare dell'acido acetico: 60 g/mol

1.1 Acidità totale

A temperatura ambiente il valore del pH iniziale del vino è di solito compreso tra **2,8 e 3,6** essendo elemento variabile anche durante la vinificazione e la conservazione. Questo valore ha grande importanza in enologia. Il tono e la vivacità del colore dei vini rossi dipende dal loro pH.

→ L'acidità totale verrà espressa in **g/L di acido tartarico**. Normalmente tale valore è compreso tra **4 e 12**. Se sono sopravvenute alterazioni che hanno aumentato l'acidità volatile, anche quella totale risulterà aumentata.

→ L'acidità titolabile può anche essere espressa in **meq. di base per litro**. Normalmente allora il suo valore è compreso tra **53 e 160 meq./L**.



$$N = nM$$

$$PE = PM/n$$

Un equivalente di acido è la **quantità di acido in grado di fornire 1 mole di protoni** mentre un equivalente di base è la quantità di base in grado di fornire una mole di ioni idrossido.

1.1 Acidità totale

1) Calcolare l'acidità totale di un vino sapendo che per titolare gli acidi presenti in 50,0 mL di campione sono stati impiegati 3,5 mL di una soluzione di NaOH N/4. Calcolare inoltre, per lo stesso vino, il valore di acidità volatile e fissa sapendo che per neutralizzare gli acidi volatili ottenuti per distillazione in corrente di vapore su un volume di 50,0 mL, sono stati utilizzati 6,0 mL di KOH N/10.

- 50,0 mL di campione \rightarrow 3,5 mL di NaOH N/4 = 0.25 N
- Per NaOH: $N = 1 \times M = 0.25 \text{ mol/L}$

Calcolo le moli di NaOH contenute in 3,5 mL di NaOH 0.25N:

$$0.25 \text{ mol: } 1\text{L} = x : 0.0035 \text{ L}$$

$$x = 0.25 \text{ mol/L} \times 0.0035 \text{ L} = \mathbf{8.75 \times 10^{-4} \text{ mol}} = \text{moli di NaOH necessarie per titolare gli acidi in 50 mL del campione}$$

Secondo la reazione tra acido tartarico e idrossido di soda:

$$2 \text{ mol di NaOH: } 1 \text{ mol di ac tartarico} = 8.75 \times 10^{-4} \text{ mol} : x$$

$$x = 8.75 \times 10^{-4} \text{ mol} / 2 = \mathbf{4.38 \times 10^{-4} \text{ mol}} = \text{moli di acido tartarico presenti in 50 mL di campione}$$

Moltiplico per il PM per ottenere la massa di acido tartarico:

$$\text{Massa Acido Tartarico} = 4.38 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 150 \text{ g/mol} = \mathbf{6.57 \times 10^{-2} \text{ g}} \text{ di acido tartarico in 50 mL di campione}$$

Calcolo i grammi di acido contenuti in 1L:

$$6.57 \times 10^{-2} \text{ g} : 0.050 \text{ L} = x : 1 \text{ L}$$

$$x = (6.57 \times 10^{-2} \text{ g} \times 1 \text{ L}) / 0.050 \text{ L} = \mathbf{1.31 \text{ g di acido tartarico in 1 L di campione} = \text{ACIDITÀ TOTALE}}$$

$$8.75 \times 10^{-4} \text{ mol} : 0.050 \text{ L} = x : 1\text{L}$$

$$\text{Meq di base/L} = \text{mmol di base/L} = (8.75 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 1 \text{ L}) / 0.050 \text{ L} = 1.75 \times 10^{-2} \text{ eq/L} = \mathbf{17.5 \text{ meq/L}}$$

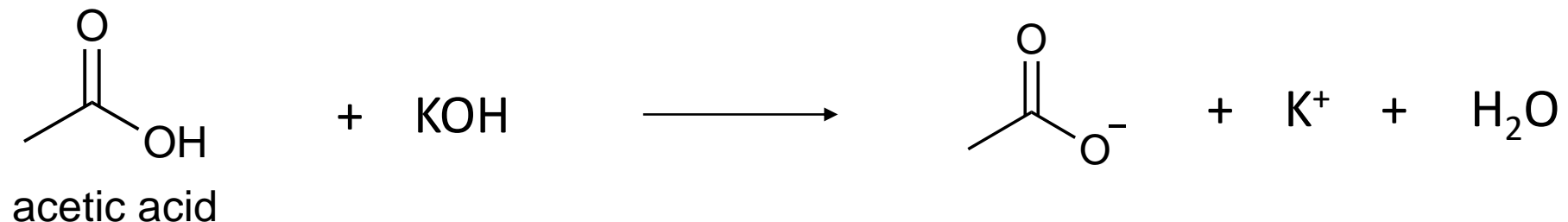
1.1 Acidità volatile

Nell'acidità volatile del vino sono comprese tutte le sostanze acide distillabili in corrente di vapore senza decomposizione, fatta eccezione per l'anidride carbonica (che deve essere allontanata prima della determinazione) e dell'anidride solforosa libera e in combinazioni volatili, per esempio come l'acido etansolfonico (che deve quindi essere determinata iodometricamente e detratta, se presente).

L'acidità volatile verrà espressa in **g/L di acido acetico**.

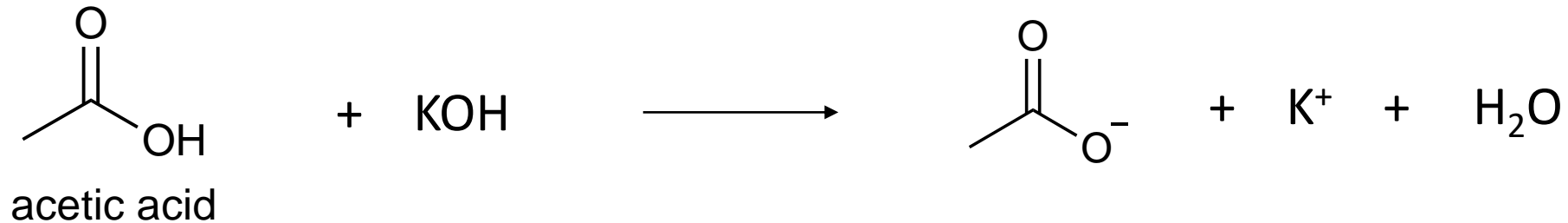
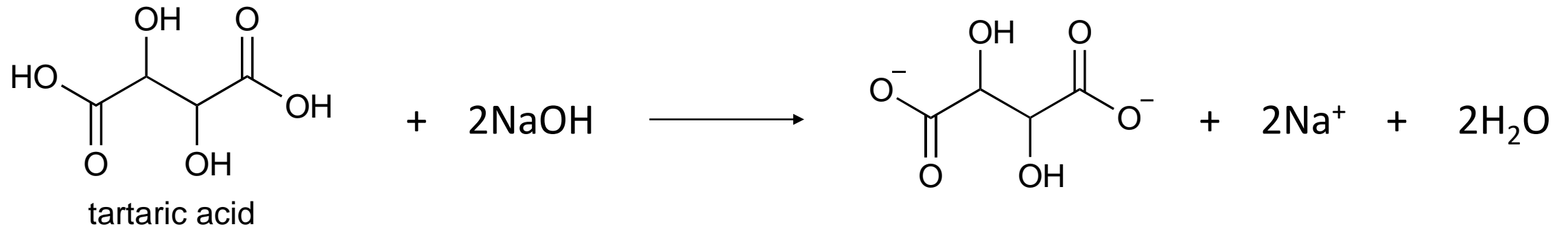
VINI	Limite massimo in meq/L di acido acetico	Limite massimo in g/L di acido acetico
Bianchi	18	1,08
Rossi	20	1,20

Tali valori sono decisamente elevati: i valori normali variano generalmente tra **0,40 e 0,60 g /L di acido acetico**.



1.1 Acidità fissa

Nell'acidità fissa del vino sono comprese tutte le sostanze acide presenti nel vino che non sono portate a volatilizzare ma restano all'interno del vino per tutta la sua vita. È ricavata dalla differenza tra acidità totale e volatile espressa in **g/L di acido tartarico**.



Acidità fissa = (mol base per la titolazione dell'acido tartarico in 1 L - mol base per la titolazione di acido acetico in 1 L)/2 x PM_{acido tartarico}

1.1. Acidità volatile e fissa

1) Calcolare l'acidità totale di un vino sapendo che per titolare gli acidi presenti in 50,0 mL di campione sono stati impiegati 3,5 mL di una soluzione di NaOH N/4. Calcolare inoltre, per lo stesso vino, il valore di acidità volatile e fissa sapendo che per neutralizzare gli acidi volatili ottenuti per distillazione in corrente di vapore su un volume di 50,0 mL, sono stati utilizzati 6,0 mL di KOH N/10.

- *50,0 mL di campione hanno richiesto 6,0 mL di KOH N/10 = 0.1 N*
- *Per KOH: $N = 1 \times M = 0.1 \text{ mol/L}$*

Calcolo le moli di NaOH contenute in 6 mL di NaOH 0.1N:

$$0.10 \text{ mol} : 1\text{L} = x : 0.006 \text{ L}$$

$$x = 0.10 \text{ mol/1L} \times 0.006 \text{ L} = \mathbf{6.0 \times 10^{-4} \text{ mol di KOH}}$$
 necessari per titolare gli acidi presenti in 50 mL di campione

→ Secondo la reazione tra acido acetico e KOH: **mol KOH = mol acido acetico**

Moltiplico per il PM dell'acido acetico per ottenere la massa:

$$\text{massa acido acetico} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 60.052 \text{ g/mol} = \mathbf{3.6 \times 10^{-2} \text{ g di acido acetico}}$$
 in 0.050 L di vino

Imposto la proporzione per ottenere i grammi di acido in 1L di campione:

$$3.6 \times 10^{-2} \text{ g} : 0.050 \text{ L} = x : 1 \text{ L}$$

$$x = \text{g/L di acido acetico} = (3.6 \times 10^{-2} \text{ g} \times 1 \text{ L}) / 0.050 \text{ L} = \mathbf{0.72 \text{ g/L} = \text{ACIDITÀ VOLATILE}}$$

1.1. Acidità volatile e fissa

1) Calcolare l'acidità totale di un vino sapendo che per titolare gli acidi presenti in 50,0 mL di campione sono stati impiegati 3,5 mL di una soluzione di NaOH N/4. Calcolare inoltre, per lo stesso vino, il valore di acidità volatile e fissa sapendo che per neutralizzare gli acidi volatili ottenuti per distillazione in corrente di vapore su un volume di 50,0 mL, sono stati utilizzati 6,0 mL di KOH N/10.

ACIDITÀ FISSA = AC. TOT – AC. VOLATILE

Moli di base = moli di base x acidità tot – moli di base x acidità volatile

Calcolo le moli di NaOH in 1L:

8.75×10^{-5} mol = moli di NaOH necessarie per titolare gli acidi tot in 50 mL del campione

8.75×10^{-5} mol : 0.05 L = x : 1L

x = 0.0175 mol di base per titolare gli acidi totali in 1L di campione

Calcolo le moli di KOH in 1L:

6.0×10^{-4} mol di KOH necessari per titolare gli acidi presenti in 50 mL di campione

6.0×10^{-4} mol : 0.050L = x : 1L

x = 0.012 mol di base per titolare gli acidi volatili in 1L di campione

Faccio la differenza tra le moli di base necessarie per calcolare l'acidità totale e quelle per calcolare l'acidità volatile:

$0.0175 \text{ mol} - 0.012 \text{ mol} = 0.0055 \text{ mol di base}$

Divido per 2 (per il rapporto stechiometrico tra NaOH e Ac. tartarico nella reazione) → 0.00275 mol di ac tartarico

→ moltiplico per $PM_{\text{ac. Tartarico}} = 0,41 \text{ g/L di acido tartarico} = \text{ACIDITÀ FISSA}$

1.2

- 100 mL di campione
- Acidità totale = 1,4 g/L di acido tartarico

A partire dal valore di acidità calcolo le moli di acido tartarico in 1L:

$$\text{mol Acido Tartarico in 1 L} = 1.4 \text{ g} : 150 \text{ g/mol} = 9.33 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Calcolo le moli di acido tartarico nel mio campione:

$$9.33 \times 10^{-3} \text{ mol} : 1 \text{ L} = x \text{ mol} : 0.100 \text{ L}$$

$$x = (9.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 0.1 \text{ L}) / 1 \text{ L} = \mathbf{9.33 \times 10^{-4} \text{ mol di acido tartarico in 100 mL}}$$

Per la reazione tra acido tartarico e NaOH:

$$\text{mol NaOH} = \text{mol acido tartarico} \times 2 = 9.33 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 2 = \mathbf{1.87 \times 10^{-3} \text{ mol di NaOH}}$$

- Per NaOH: $N = 1 \times M$

Calcolo gli mL di NaOH N/4 che contengono 1.87×10^{-3} mol:

$$\text{NaOH N/4} = 0.25 \text{ N} = 0.25 \text{ M}$$

$$0.25 \text{ mol} : 1 \text{ L} = 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol} : x \text{ L}$$

$$= 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 1 \text{ L} / 0.25 \text{ mol} = 7.46 \times 10^{-3} \text{ L} = \mathbf{7.5 \text{ mL di NaOH N/4 necessari per titolare 100 mL di campione}}$$

Calcolo gli mL di NaOH N/10 che contengono 1.87×10^{-3} mol:

$$\text{NaOH N/10} = 0.01 \text{ N} = 0.01 \text{ M}$$

$$0.01 \text{ mol} : 1 \text{ L} = 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol} : x \text{ L}$$

$$= 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 1 \text{ L} / 0.01 \text{ mol} = 1.86 \times 10^{-2} \text{ L} = \mathbf{18.66 \text{ mL} = 19 \text{ mL di NaOH N/10 necessari per titolare 100 mL di campione}}$$

2) Calcolare i mL di NaOH N/4 e N/10 necessari a titolare gli acidi presenti in 100 mL di un vino per il quale l'acidità totale è pari a 1,4 g/L di acido tartarico.

Peso Molecolare dell'acido tartarico: 150 g/mol

2. ANALISI DEL LATTE

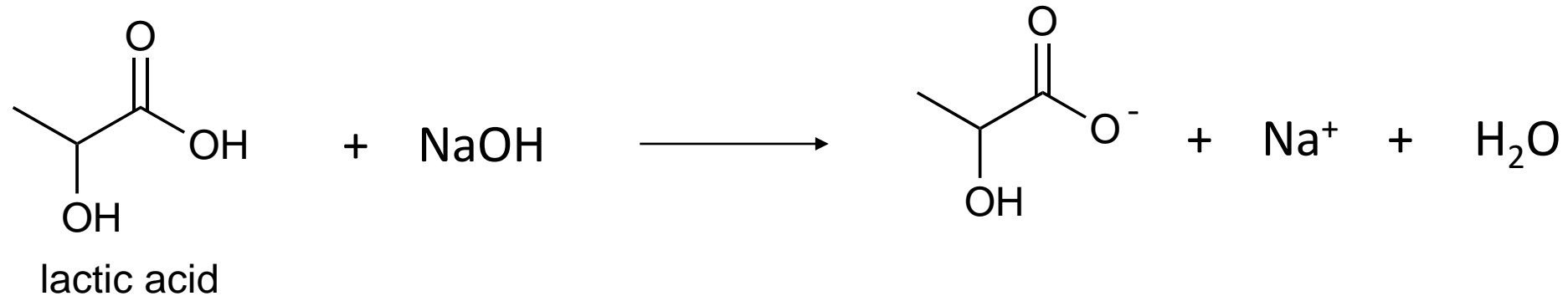
- 1) Determinare l'acidità di un campione di latte di 25,0 mL per il quale sono stati utilizzati 3,5 mL di NaOH N/4 per raggiungere il pH di viraggio della fenolftaleina. Dire inoltre se il valore è nella norma.
- 2) Calcolare gli equivalenti acidi, ed i g/l di equivalenti di acido lattico in un campione di latte di 135 mL per il quale il valore di acidità corrisponde a 6.2 °SH.

2.1. Acidità del latte

Il pH del latte fresco è circa **6.4 - 6.6**, quando scende al di sotto di 6.45 in genere è iniziata la fermentazione che è già molto avanzata a pH 6.15. L'acidità del latte fornisce indicazione sul suo stato di conservazione.

L'acidità totale può essere espressa in **gradi °SH (Soxhlet – Henkel)** che corrispondono ai **mL di NaOH 0.25 N necessari per portare 100 mL di latte a pH 8.3** (punto di viraggio della fenolftaleina).

Valori normali: 6.5 – 7.5 °SH.



2.1

1) Determinare l'acidità di un campione di latte di 25,0 mL per il quale sono stati utilizzati 3,5 mL di NaOH N/4 per raggiungere il pH di viraggio della fenolftaleina. Dire inoltre se il valore è nella norma.

- Per NaOH e Acido lattico: $N = 1 \times M$ quindi $\text{mol} = \text{eq}$
- Usati 3.5 mL di NaOH 0.25 N per titolare 25 mL di Latte

$$3.5 \text{ mL} : 25 \text{ mL} = x : 100 \text{ mL}$$

$$x = \text{°SH} = (3.5 \text{ mL} \times 100 \text{ mL}) / 25 \text{ mL} = 14 \text{ mL di NaOH 0.25 N} = 14 \text{ °SH} \rightarrow \text{Fuori Norma!}$$

2.2

2) Calcolare gli equivalenti acidi, ed i g/l di equivalenti di acido lattico in un campione di latte di 135 mL per il quale il valore di acidità corrisponde a 6.2 °SH.

- Campione di 135 mL di latte
- Acidità = 6.2°SH → 6.2 mL di NaOH per 100 mL di campione

→ Per NaOH e Acido lattico: $N = 1 \times M$ quindi mol = eq

Quanti mL di soda sono necessari per il mio campione che ha un volume di 135mL?:

$$6.2 \text{ mL} : 100 \text{ mL} = x : 135 \text{ mL}$$

$$x = (6.2 \text{ mL} \times 135 \text{ mL}) / 100 \text{ mL} = \mathbf{8.4 \text{ mL NaOH N/4 per 135 mL di latte}}$$

Calcolo le moli:

$$0.25 \text{ mol} : 1000 \text{ mL} = x : 8.4 \text{ mL}$$

$$\mathbf{\underline{\text{mol NaOH}}} = \text{mol acido lattico} = (8.4 \text{ mL} \times 0.25 \text{ mol}) / 1000 \text{ mL} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol} = \mathbf{2.1 \times 10^{-3} \text{ eq acido lattico in 135 mL}}$$

Calcolo gli eq in 1L:

$$2.1 \times 10^{-3} \text{ eq} : 0.135 \text{ L} = x : 1 \text{ L}$$

$$\mathbf{\text{Equivalenti di acido lattico per litro}} = (2.1 \times 10^{-3} \text{ eq} \times 1 \text{ L}) / 0.135 \text{ L} = \mathbf{1.6 \times 10^{-2} \text{ eq}}$$

Moltiplico per il PM per ottenere i grammi:

$$\text{Massa acido lattico} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 90.09 \text{ g/mol} = \mathbf{1,4 \text{ g di acido tartarico in 1 L di campione}}$$

3. ANALISI DELL'OLIO DI OLIVA

Parte 1

- 1) Calcolare l'acidità oleica ed il numero di acidità di un campione di olio extra vergine di oliva (4.5783 g) per il quale sono stati utilizzati 0.73 mL di NaOH N/10 per raggiungere il viraggio della fenolftaleina. Il valore è nella norma?
- 2) Calcolare gli equivalenti acidi di un campione di olio di 9.786 g avente un valore di acidità pari a 0.89 g di acido oleico su 100 g.
- 3) Calcolare i mL di NaOH N/10, N/100 e N/4 necessari a neutralizzare gli acidi liberi di un campione di 1.568 g avente un numero di acidità pari a 2.38.

Peso Molecolare dell'acido oleico: 282.47 g/mol

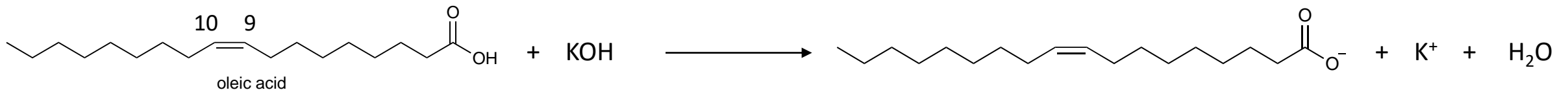
3.1. Acidità oleica e numero di acidità

Il **numero di acidità** (che deve essere determinato sul lipide privo di acqua) è dato dal **numero di milligrammi di KOH necessari per neutralizzare gli acidi liberi contenuti in 1 g di sostanza grassa**. Si tratta evidentemente di un indice analitico di grande interesse per stabilire lo stato di conservazione dei grassi e per valutare la loro qualità. Infatti la quantità di acidi liberi presenti aumenta evidentemente con il grado di idrolisi dei trigliceridi.

L'acidità del lipide viene anche espressa come **percentuale di acidi liberi calcolati come acido oleico**.

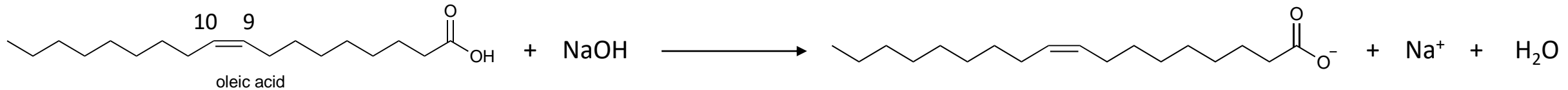
Particolare interesse ha la determinazione dell'acidità oleica per gli oli vergini di oliva i quanto essi per legge sono classificati:

- *olio extra vergine di oliva*: acidità come acido oleico massima 0.8 %
- *olio vergine di oliva*: acidità come acido oleico massima del 1,5 %.



3.1. Acidità oleica

1) Calcolare l'acidità oleica ed il numero di acidità di un campione di olio extra vergine di oliva (4.5783 g) per il quale sono stati utilizzati 0.73 mL di NaOH N/10 per raggiungere il viraggio della fenolftaleina. Il valore è nella norma?



- Campione di 4.5783 g di olio
 - 0.73 mL di NaOH N/10
- Per NaOH e Acido Oleico: N= 1 x M quindi mol = eq

Calcolo le moli di NaOH usate:

$$0.10 \text{ mol} : 1 \text{ L} = x \text{ mol} : 0.73 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$(0.10 \text{ mol} \times 0.73 \times 10^{-3} \text{ L}) / 1 \text{ L} = \mathbf{7.3 \times 10^{-5} \text{ mol NaOH} = \text{mol Acido Oleico in 0.73 mL di campione}}$$

Moltiplico per il PM dell'acido oleico per ottenere la massa:

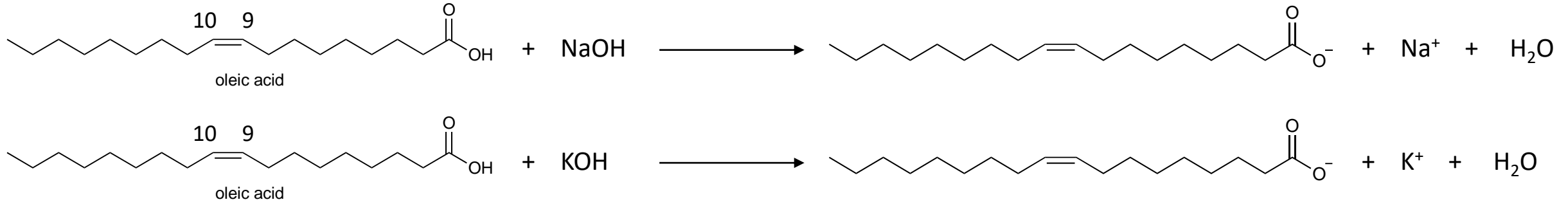
$$\text{massa Acido Oleico} = 7.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 282.47 \text{ g/mol} = \mathbf{2.06 \times 10^{-2} \text{ g in 4.5783 g di campione}}$$

Calcolo i g di acido in 100g di campione:

$$2.06 \times 10^{-2} \text{ g} : 4.5783 \text{ g} = x : 100 \text{ g}$$

$$x = \% \text{ p/p} = (2.06 \times 10^{-2} \text{ g} \times 100 \text{ g}) / 4.5783 \text{ g} = \mathbf{0.45 \% \text{ p/p}} \rightarrow \text{Valore nella Norma!}$$

3.1. Numero di acidità



Per KOH, NaOH e Acido Oleico: $N = 1 \times M$ quindi $\text{mol} = \text{eq}$

$$0.10 \text{ mol} : 1 \text{ L} = x : 0.73 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$0.10 \text{ mol} / 1 \text{ L} \times 0.73 \times 10^{-3} \text{ L} = \mathbf{7.3 \times 10^{-5} \text{ mol NaOH} = \text{mol Acido Oleico} = \text{mol KOH}}$$

Moltiplico per il PM di NaOH per ottenere la massa:

$$\text{massa KOH} = 7.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 56.1056 \text{ g/mol} = \mathbf{4.10 \times 10^{-3} \text{ g} = 4.10 \text{ mg in } 4.5783 \text{ g di olio}}$$

Calcolo i mg di base in 1g di campione:

$$4.10 \text{ mg} : 4.5783 \text{ g} = x : 1 \text{ g}$$

$$x = \mathbf{\text{numero di acidità} = (4.10 \text{ mg} \times 1 \text{ g}) / 4.5783 \text{ g} = 0.89 \text{ mg di KOH}}$$

3.2.

2) Calcolare gli equivalenti acidi di un campione di olio di 9.786 g avente un valore di acidità pari a 0.89 g di acido oleico su 100 g.

- Campione= 9.786 g di olio
- Acidità= 0.89 g di acido oleico su 100 g

Calcolo i g di acido nel mio campione:

$$0.89 \text{ g} : 100 \text{ g} = x : 9.786 \text{ g}$$

$$x = (0.89 \text{ g} \times 9.786 \text{ g}) / 100 \text{ g} = \mathbf{0.0871 \text{ g} = \text{grammi di Acido Oleico in 9.786 g di campione}}$$

Calcolo le moli di acido dividendo per il PM:

$$\mathbf{\text{Equivalenti di acido oleico} = \text{mol acido oleico} = 0.0871 \text{ g} / 282.47 \text{ g/mol} = \mathbf{3.1 \times 10^{-4} \text{ eq in 9.786 g di olio}}$$

Imposto la proporzione per calcolare gli eq in 100g di olio:

$$\mathbf{\text{Equivalenti acidi in 100 g di olio} = (3.1 \times 10^{-4} \text{ eq} \times 100 \text{ g}) / 9.786 \text{ g} = \mathbf{3.1 \times 10^{-3} \text{ eq}}$$

3.3

3) Calcolare i mL di NaOH N/10, N/100 e N/4 necessari a neutralizzare gli acidi liberi di un campione di 1.568 g avente un numero di acidità pari a 2.38.

- mg di KOH in 1 g di campione = 2.38 mg

Calcolo i mg di KOH nel campione:

$$2.38 \text{ mg} : 1 \text{ g} = x : 1.568 \text{ g}$$

$$x = (2.38 \text{ mg} \times 1.568 \text{ g}) / 1 \text{ g} = 3.73 \text{ mg} = \mathbf{3.73 \times 10^{-3} \text{ g}} = \underline{\text{massa di KOH in 1.568 g di campione}}$$

Calcolo le moli di base dividendo per il PM:

$$\text{Mol KOH} = 3.73 \times 10^{-3} \text{ g} / 56.1056 \text{ g/mol} = 6.65 \times 10^{-5} \text{ mol} = \text{mol NaOH}$$

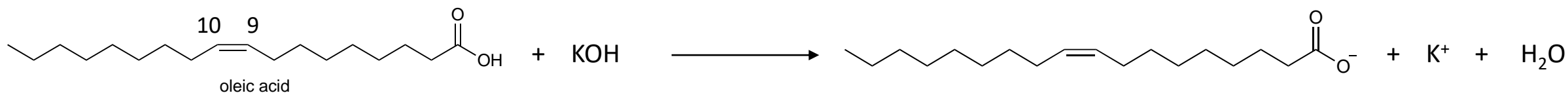
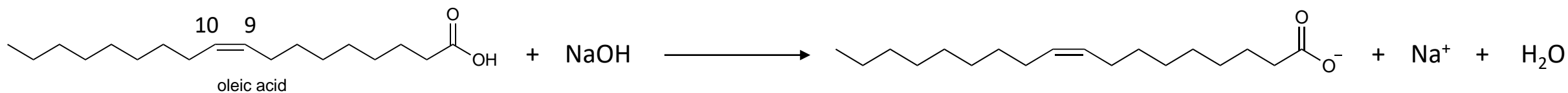
$$\rightarrow \text{N NaOH} = 1 \times \text{M NaOH}$$

Calcolo quanti mL di NaOH alle varie concentrazioni contengono 6.65×10^{-5} mol di NaOH :

$$\text{NaOH N/10} = 6.65 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0.10 \text{ M} = 0.665 \times 10^{-3} \text{ L} = \mathbf{0.67 \text{ mL}}$$

$$\text{NaOH N/100} = 6.65 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0.01 \text{ M} = 6.65 \times 10^{-3} \text{ L} = \mathbf{6.7 \text{ mL}}$$

$$\text{NaOH N/4} = 6.65 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0.25 \text{ M} = 0.266 \times 10^{-3} \text{ L} = \mathbf{0.27 \text{ mL}}$$



3. ANALISI DELL'OLIO DI OLIVA

Parte 2

- 4) Calcolare il numero di saponificazione di un campione di olio di 1.5689 g per il quale sono stati utilizzati 16.6 mL di HCl N/2 per titolare gli equivalenti basici in eccesso dopo la reazione di saponificazione. Per la reazione di saponificazione a caldo sono stati utilizzati 25.0 mL di KOH N/2.
- 5) Calcolare il numero di saponificazione di un campione di olio di 4.5783 g per il quale sono stati utilizzati 12.8 mL di HCl N/2 per titolare gli equivalenti basici in eccesso dopo la reazione di saponificazione. Per la reazione di saponificazione a caldo sono stati utilizzati 50.0 mL di KOH N/2.
- 6) Calcolare gli equivalenti acidi (liberi e legati) di un campione di olio di 9.786 g avente un numero di saponificazione di 380.

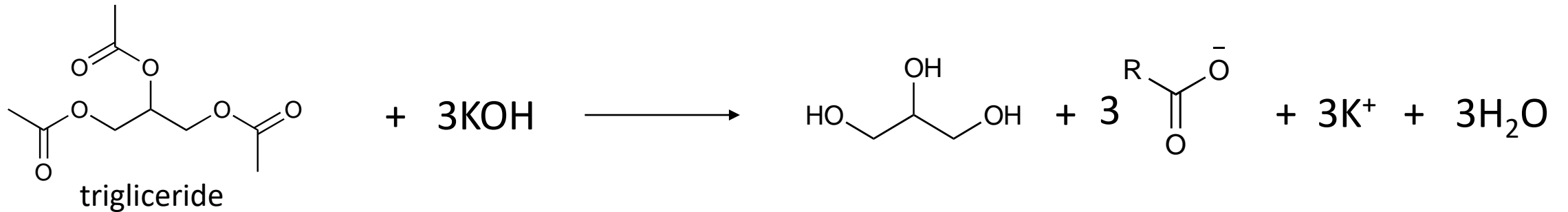
Peso Molecolare del KOH: 56.11 g/mol

3.4. Numero di saponificazione

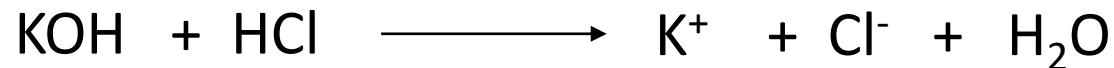
Il numero di saponificazione è dato dal **numero di milligrammi di KOH richiesti per neutralizzare tutti gli acidi, liberi o combinati (come trigliceridi), presenti in 1 grammo di sostanza grassa.**

Per i comuni grassi alimentari l'indice è compreso tra 190 e 200, però nel burro (data la presenza di un 10% circa di gliceridi di acidi grassi a corta catena) supera il valore di 220.

E' ovvio che se nel grasso fossero stati aggiunti idrocarburi, il valore scenderebbe moltissimo.



Titoliamo l'eccesso di KOH con HCl (retrotitolazione):



La differenza tra le moli di KOH retrotitolato e le moli KOH in eccesso iniziale saranno le moli di KOH effettivamente reagito nella saponificazione

3.4. Numero di saponificazione

4) Calcolare il numero di saponificazione di un campione di olio di 1.5689 g per il quale sono stati utilizzati 16.6 mL di HCl N/2 per titolare gli equivalenti basici in eccesso dopo la reazione di saponificazione. Per la reazione di saponificazione a caldo sono stati utilizzati 25.0 mL di KOH N/2.

- 1.5689g di olio hanno richiesto 16.6 mL di HCl N/2=0.5N per la retrotitolazione
 - Per la reazione di saponificazione sono stati usati 25.0 mL di KOH N/2=0.5N
- Per KOH e HCl: $N = 1 \times M$ quindi $\text{mol} = \text{eq}$

Calcolo le moli di HCl usate per la retrotitolazione:

$$0.5 \text{ mol} : 1000 \text{ mL} = x : 16,6 \text{ mL}$$

$$x = (0.5 \text{ mol} \times 16,6 \text{ mL}) / 1000 \text{ mL} = \mathbf{8.30 \times 10^{-3} \text{ mol di HCl} = \text{mol eccesso di KOH}}$$

Calcolo le moli di KOH usate per la reaz di saponificazione:

$$0.5 \text{ mol} : 1\text{L} = x : 0.025 \text{ L}$$

$$x = (0.5 \text{ mol} \times 0.025 \text{ L}) / 1\text{L} = \mathbf{1.25 \times 10^{-2} \text{ mol KOH totali}}$$

$$\mathbf{\text{mol di KOH per saponificazione} = \text{mol KOH totali} - \text{mol KOH eccesso} = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol} - 8.30 \times 10^{-3} \text{ mol} = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Moltiplico per il PM per ottenere la massa:

$$\text{Massa KOH per saponificazione} = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 56.1056 \text{ g/mol} = 0.236 \text{ g} = 236 \text{ mg in } 1.5689 \text{ g di campione di olio}$$

$$236 \text{ mg} : 1.5689 \text{ g} = x : 1 \text{ g}$$

$$x = (236 \text{ mg} \times 1\text{g}) / 1.5689 \text{ g} = \mathbf{150 \text{ mg} = \text{numero di saponificazione}}$$

3.5

5) Calcolare il numero di saponificazione di un campione di olio di 4.5783 g per il quale sono stati utilizzati 12.8 mL di HCl N/2 per titolare gli equivalenti basici in eccesso dopo la reazione di saponificazione. Per la reazione di saponificazione a caldo sono stati utilizzati 50.0 mL di KOH N/2.

- 4.5783 g di olio hanno richiesto 12.8 mL di HCl N/2=0.5N per la retrotitolazione
 - 50.0 mL di KOH N/2=0.5N per la reaz di saponificazione
- Per KOH e HCl: $N = 1 \times M$ quindi $\text{mol} = \text{eq}$

Calcolo le moli di HCl utilizzate per la retrotitolazione:

$$\text{mol HCl} = \text{mol eccesso di KOH} = 0.5 \text{ M} \times 0.0128 \text{ L} = \mathbf{6.40 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Calcolo le moli di KOH utilizzate per la saponificazione:

$$\text{mol KOH totale} = 0.5 \text{ M} \times 0.050 \text{ L} = \mathbf{2.50 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

$$\text{mol KOH per saponificazione} = \text{mol KOH tot} - \text{mol eccesso KOH} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ mol} - 6.40 \times 10^{-3} \text{ mol} = \mathbf{1.86 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

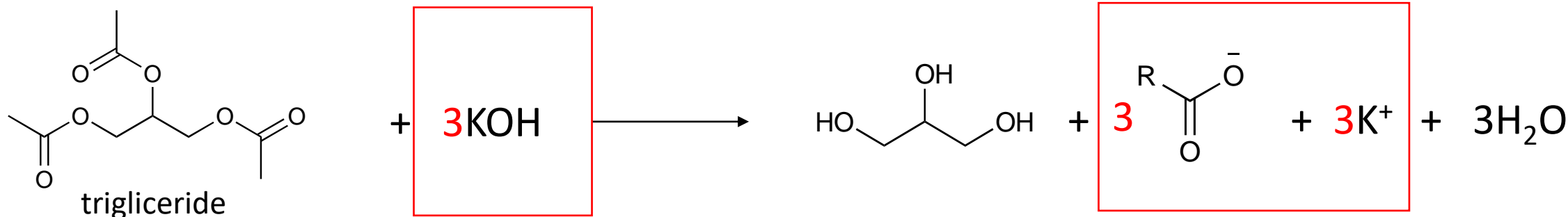
Moltiplico per il PM per ottenere la massa:

$$\text{Massa KOH per saponificazione} = 1.86 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 56.1056 \text{ g/mol} = 1.044 \text{ g} = 1044 \text{ mg in } 4.5783 \text{ g di campione di olio}$$
$$1044 \text{ mg} : 4.5783 \text{ g} = x : 1 \text{ g}$$

$$\mathbf{X = \text{numero di saponificazione} = (1044 \text{ mg} \times 1 \text{ g}) / 4.5783 \text{ g} = 228 \text{ mg}}$$

3.6

6) Calcolare gli equivalenti acidi (liberi e legati) di un campione di olio di 9.786 g avente un numero di saponificazione di 380.



→ Numero di saponificazione = mg di KOH per saponificare 1 g di olio = 380 mg

$$380 \text{ mg} : 1 \text{ g} = x : 9.786 \text{ g}$$

$$x = (380 \text{ mg} \times 9.786 \text{ g}) / 1 \text{ g} = 3719 \text{ mg} = \mathbf{3.719 \text{ g}} = \text{massa KOH per titolare } \mathbf{9.786 \text{ g}} \text{ di campione}$$

- Per KOH e acidi grassi: dell'olio $N = 1 \times N$ quindi $\text{eq} = \text{mol}$

Divido per il PM per ottenere le moli di KOH:

mol KOH per saponificazione = $3.719 \text{ g} / 56.1056 \text{ g/mol} = 6.63 \times 10^{-2} \text{ mol} = \text{mol acidi grassi liberi e legati} = \text{equivalenti acidi in } 9.786 \text{ g di olio}$

Imposto la proporzione per sapere quanti eq in 100g di campione:

$$6.63 \times 10^{-2} \text{ mol} : 9.786 \text{ g} = x \text{ mol} : 100 \text{ g}$$

$$x = (6.63 \times 10^{-2} \text{ eq} \times 100 \text{ g}) / 9.786 \text{ g} = \mathbf{0.68 \text{ eq}} = \mathbf{\text{Eq acidi in } 100 \text{ g di olio}}$$

3. ANALISI DELL'OLIO DI OLIVA

Parte 3

7) Calcolare il numero di iodio di un campione di olio di oliva di 0.9156 g per il quale sono stati utilizzati 100 mL di reattivo di Wijs per la reazione di addizione dello iodio e rispettivamente 148.4 mL di soluzione di Tiosolfato di Sodio N/10 per titolare gli equivalenti ossidanti residui nella prova in bianco e 107 mL per la soluzione contenente il lipide.

Peso Molecolare di I_2 : 253.8 g/mol

3.7. Numero di iodio

Per **numero di iodio** o più precisamente numero di iodio **relativo** di un **grasso si intendono i grammi di iodio fissati, in particolari condizioni, da 100 g di lipide** (essiccato e filtrato). Per numero di iodio assoluto o interno, si intendono i grammi di iodio fissati da 100 g di acidi grassi liquidi ovvero da quegli acidi grassi i cui sali di piombo, in particolari condizioni, sono solubili in etanolo di 95°.

Lo iodio o i suoi derivati alogenati quali il cloruro o il bromuro di iodio si addizionano ai doppi legami degli acidi grassi insaturi. La quantità di iodio fissata, ovvero il numero di iodio, varia, per ciascun lipide di sicura genuinità, entro ristretti limiti. Questo parametro rappresenta quindi una costante analitica di elevato interesse in particolare per gli oli. In base al loro numero di iodio, gli oli sono divisi in siccativi, semisiccativi e non siccativi.

Il numero di iodio permette di **svelare addizioni fraudolente** di oli di basso valore commerciale ad altri oli. La cattiva conservazione o l'invecchiamento ovvero l'irrancidimento - nei quali i doppi legami degli acidi grassi hanno subito una ossidazione - presentano un numero di iodio inferiore a quello dello stesso lipide ben conservato.

L'olio di oliva genuino ha un numero di iodio compreso **tra 80 e 88**.

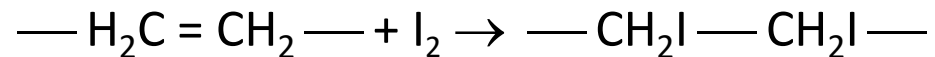
3.7. Numero di iodio

Esistono diversi metodi per determinare il numero di iodio, tra questi il metodo ufficiale è il **metodo di Wijs**. Il metodo di Wijs prevede l'impiego di una **miscela di $\text{ICl}_3 + \text{I}_2$ in acido acetico glaciale**. Questo reagendo successivamente con una soluzione di KI al 10% libera I_2 che si lega ai doppi legami. **La quota rimasta libera viene titolata con tiosolfato impiegando come indicatore la salda d'amido.**

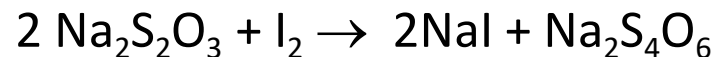
Questo test pur avendo perso importanza, in quanto superato da metodi di analisi gas-cromatografica rimane pur sempre uno degli indici più significativi della genuinità e della composizione in acidità dei lipidi.

Reazioni:

1) addizione di iodio al doppio legame:



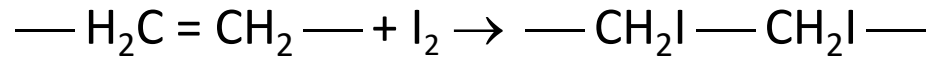
2) titolazione dell'eccesso di I_2 :



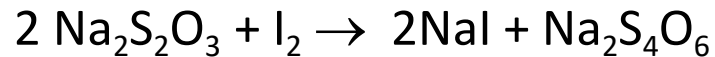
3.7. Numero di iodio

Reazioni:

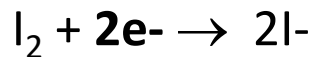
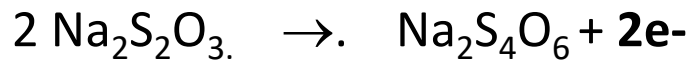
1) addizione di iodio al doppio legame:



2) titolazione dell'eccesso di I_2 :



Semireazioni redox:



NUMERO DI OSSIDAZIONE DI S PASSA DA +2 a +2.5

NUMERO DI OSSIDAZIONE DI I PASSA DA 0 a -1

Il numero di elettroni scambiati è uguale a **2** quindi per $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$N = nM \rightarrow M = N/2$$

7) Calcolare il numero di iodio di un campione di olio di oliva di 0.9156 g per il quale sono stati utilizzati 100 mL di reattivo di Wijs per la reazione di addizione dello iodio e rispettivamente 148.4 mL di soluzione di Tiosolfato di Sodio N/10 per titolare gli equivalenti ossidanti residui nella prova in bianco e 107 mL per la soluzione contenente il lipide.

Peso Molecolare di I_2 : 253.8 g/mol

3.7. Numero di iodio

- 0.9156g di campione
- 100 mL di reattivo
- 148,4 mL di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 per titolare il bianco
- 107 mL di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 per titolare il campione

Per $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow M=N/2= 0.10/2= 0.05\text{M}$

Calcolo le mol di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usate per retrotitolare il bianco:

$$0.05 \text{ mol} : 1\text{L} = x : 0.1484 \text{ L}$$

$x = 0.00742$ mol di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ per retrotitolare il bianco

Calcolo le mol di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usate per retrotitolare il campione:

$$0.05 \text{ mol} : 1\text{L} = x : 0.107 \text{ L}$$

$x = 0.00535$ mol di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ per retrotitolare il campione

$$\rightarrow \text{Mol}_{\text{effettive}} = \text{mol}_{\text{bianco}} - \text{mol}_{\text{campione}} = 0.00742 - 0.00535 = 0.00207 \text{ mol}$$

Secondo la reazione tra tiosolfato di sodio e iodio:

$$\text{mol I}_2 = \text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / 2 = 2.07 \times 10^{-3} \text{ mol} / 2 = \mathbf{1.035 \times 10^{-3} \text{ mol di iodio che hanno reagito con il campione}}$$

Moltiplico per il PM per ottenere la massa di iodio:

$$\text{Massa I}_2 = 1.035 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 253.8 \text{ g/mol} = \mathbf{0.263 \text{ g di iodio che reagiscono con 0.263 g di campione}}$$

$$0.263 \text{ g} : 0.9156 \text{ g} = x : 100 \text{ g}$$

$$\mathbf{x = \text{numero di Iodio} = (0.263 \text{ g} \times 100 \text{ g}) / 0.9156 \text{ g} = 28.7 \text{ g} = \text{grammi di iodio per 100 g di campione}}$$

7) Calcolare il numero di iodio di un campione di olio di oliva di 0.9156 g per il quale sono stati utilizzati 100 mL di reattivo di Wijs per la reazione di addizione dello iodio e rispettivamente 148.4 mL di soluzione di Tiosolfato di Sodio N/10 per titolare gli equivalenti ossidanti residui nella prova in bianco e 107 mL per la soluzione contenente il lipide.

Peso Molecolare di I_2 : 253.8 g/mol

4. ANALISI DELL'ACQUA

- 1) Calcolare il numero di ossidabilità di un campione di acqua potabile (100 mL) per il quale sono stati utilizzati, nella titolazione di ritorno, 1.0 mL di KMnO_4 N/100. Il valore è nella norma?
- 2) Calcolare i mL di KMnO_4 necessari ad ossidare le sostanze organiche presenti in 150 mL di acqua potabile con un numero di ossidabilità di 2.8. Il valore è nella norma?
- 3) Calcolare il tenore in cloruri di un campione di acqua potabile di 100 mL per il quale sono stati necessari 1.2 mL di AgNO_3 N/100 per titolare gli ioni Cl^- presenti in soluzione.

4.1. Numero di ossidabilità

Quando si riscalda l'acqua con permanganato potassico in presenza di acido solforico avviene una riduzione del permanganato in misura proporzionale alla quantità di sostanze organiche presenti in soluzione nell'acqua.

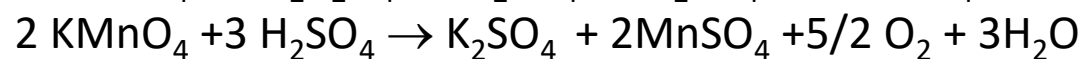
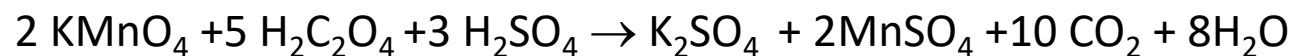
Le sostanze organiche rappresentano un'impurezza per cui tanto più pura è l'acqua, tanto minore sarà la quantità di permanganato ridotta.

Quest'ultima viene espressa con il **numero di ossidabilità o di Kubel o delle sostanze organiche**. Esso indica i **milligrammi di ossigeno** ceduto dalla soluzione acida di permanganato potassico che sono necessari per ossidare le **sostanze organiche** contenute in **un L di acqua**.

Per le acque potabili il valore medio è **0.5 mg/L per un limite massimo di 5 mg/L**.

Per la determinazione si impiega una soluzione di **KMnO₄ N/100**.

Reazioni di riferimento:



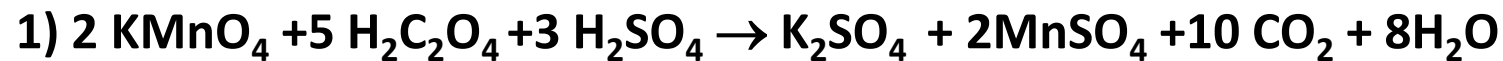
Procedimento: a 100 mL di acqua in esame si aggiungono 5 mL di acido solforico diluito a 10 mL di permanganato N/100 esattamente misurati con la buretta.

Si fa bollire per 5 min. (se la soluzione dovesse decolorarsi occorrerà impiegare un volume maggiore di permanganato, per es. 20 mL).

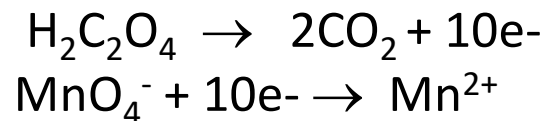
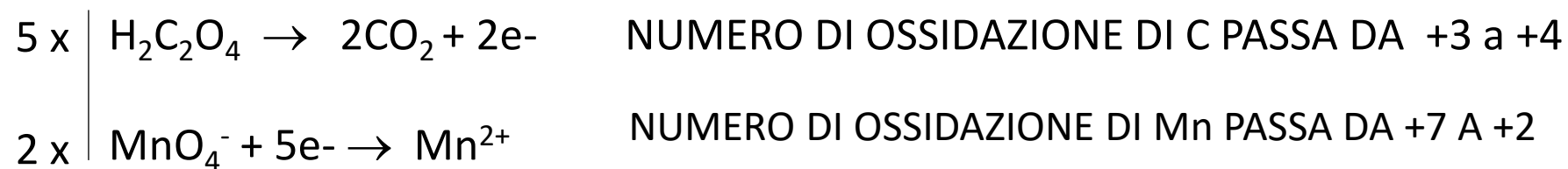
Si aggiunge quindi un volume di acido ossalico 0,01 N, esattamente misurato, uguale a quello di permanganato utilizzato e si rititola a caldo il liquido decolorato con permanganato 0,01 N fino a colorazione rosea persistente.

4.1. Numero di ossidabilità

Reazioni di riferimento:



Semireazioni per il bilanciamento redox:



Il numero di elettroni scambiati è = 10, quindi N = 10 x M



4.1. Numero di ossidabilità

1) Calcolare il numero di ossidabilità di un campione di acqua potabile (100 mL) per il quale sono stati utilizzati, nella titolazione di ritorno, 1.0 mL di KMnO_4 N/100. Il valore è nella norma?

- 100 mL di acqua hanno richiesto 1.0 mL di KMnO_4 N/100 per la titolazione di ritorno

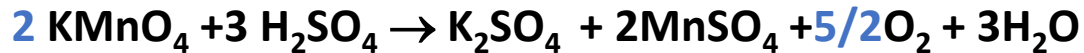
$$M \text{ KMnO}_4 = N/n = 0.01 \text{ N} / 10 = 0.001 \text{ M}$$

Calcolo le moli di KMnO_4 usate per la titolazione di ritorno:

$$0.001 \text{ mol} : 1 \text{ L} = x : 0.001 \text{ L}$$

$$x = 0.001 \text{ M} \times 0.001 \text{ L} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} = \text{moli di KOH per la titolazione di ritorno}$$

Considero la reazione per vedere il rapporto tra KMnO_4 e O_2 :



$$2 : 5/2 = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} : x$$

$$x = \text{mol O}_2 = (5/2 \times 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}) / 2 = 1.25 \times 10^{-6} \text{ mol di O}_2 \text{ che si liberano}$$

Moltiplico per il PM di O_2 per trovare la massa:

$$\text{Massa O}_2 = \text{mol} \times \text{PM} = 1.25 \times 10^{-6} \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ g} = 0.04 \text{ mg per 100 mL di acqua}$$

Imposto la proporzione per calcolare i mg di ossigeno in 1 L di acqua:

$$0.04 \text{ mg} : 0.100 \text{ L} = x : 1 \text{ L}$$

$$x = \text{numero di ossidabilità} = (0.04 \text{ mg} \times 1 \text{ L}) / 0.100 \text{ L} = 0.4 \text{ mg/L}$$

4.2.

2) Calcolare i mL di KMnO_4 necessari ad ossidare le sostanze organiche presenti in 150 mL di acqua potabile con un numero di ossidabilità di 2.8. Il valore è nella norma?

- Campione di acqua 150 mL
- Numero di ossidabilità = 2.8
- $N_{\text{KMnO}_4} = N/100 = 0.01 \rightarrow M = N/n = 0.01/10 = 0.001 \text{ mol/L}$

Numero di ossidabilità = mg di O_2 per 1 L di acqua = 2.8 mg

Calcolo i mg di O_2 in 150 mL di campione:

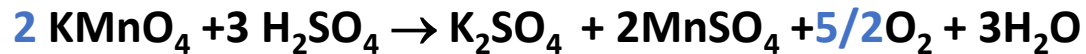
2.8 mg: 1L = x: 0.150 L

$x = (2.8 \text{ mg} \times 0.150 \text{ L}) / 1 \text{ L} = 0.42 \text{ mg} = 0.42 \times 10^{-3} \text{ g}$ di O_2 in 150 mL di campione

Divido per il PM per ottenere le moli:

$0.42 \times 10^{-3} \text{ g} / 32 \text{ g/mol} = 1.31 \times 10^{-5} \text{ mol}$ di O_2 in 150 mL di campione

Considero la reazione per vedere il rapporto tra KMnO_4 e O_2 :



$2 : 5/2 = x : 1.31 \times 10^{-5} \text{ mol}$

$x = (1.31 \times 10^{-5} \times 2) / 5/2 = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol} = \text{mol KMnO}_4$

A partire dalla Molarità di KMnO_4 calcolo gli mL che contengono $1.05 \times 10^{-5} \text{ mol}$:

$0.001 \text{ mol} : 1\text{L} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol} = x$

$x = (1.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 1\text{L}) / 0.001\text{mol} = 0,0105 \text{ L} \rightarrow$ **10,5 mL di KMnO_4 N /100 necessari per ossidare le sostanze organiche in 150 mL di campione**

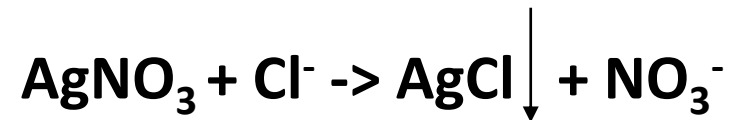
4.3. Tenore di Cloruri

I **cloruri** sono sempre presenti nelle acque, ma la loro quantità varia entro limiti piuttosto ampi in base al tipo di terreno attraversato. Occorre sempre assicurarsi, mediante indagini chimiche e batteriologiche, che i cloruri non provengano da inquinamenti dovuti ad infiltrazioni di reflui biologici.

Il metodo di dosaggio utilizzato è il **metodo di Mohr**: che consiste nel *titolare il campione con nitrato di argento in presenza di cromato potassico come indicatore ed in ambiente neutro*.

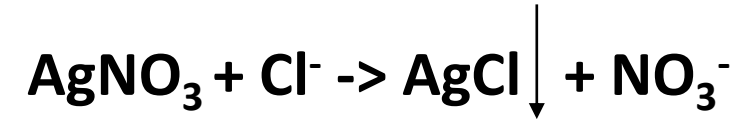
Il punto finale della titolazione è indicato nella comparsa della **colorazione rossa**, caratteristica del cromato d'argento.

Il contenuto di cloruri si esprime in **mg/L**.



4.3. Tenore di Cloruri

3) Calcolare il tenore in cloruri di un campione di acqua potabile di 100 mL per il quale sono stati necessari 1.2 mL di AgNO₃ N/100 per titolare gli ioni Cl⁻ presenti in soluzione.



- Campione di acqua= 100 mL
 - 1.2 mL di AgNO₃ N/100
- Per AgNO₃ : eq = mol quindi M=N=0.01mol/L

Calcolo le moli di AgNO₃ usate per la titolazione che sono in rapporto equimolare con le moli di Cl⁻ secondo la reazione

$$0.01 \text{ mol} : 1\text{L} = x : 0.0012\text{L}$$

$$x = (0.0012\text{L} \times 0.01 \text{ mol})/1\text{L} = \mathbf{1.2 \times 10^{-5} \text{ mol di AgNO}_3 = \text{mol Cl}^-}$$

Moltiplico per il PM del cloro per ottenere la massa:

$$1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 35.453 \text{ g/mol} = 4.25 \times 10^{-4} \text{ g} = \mathbf{0.425 \text{ mg di cloro in 100 mL di acqua}}$$

Imposto la reazione per calcolare i mg in 1L di campione

$$0.425 \text{ mg} : 0.1 \text{ L} = x : 1\text{L}$$

$$x = (0.425 \text{ mg} \times 1 \text{ L})/ 0.1 \text{ L} = \mathbf{4.23 \text{ mg/L} = \text{TENORE DI CLORURI}}$$