

PIANO Lauree Scientifiche (CHIMICA)

Università degli Studi di Napoli Federico II

PRODUZIONE DI BIODIESEL DA OLI VEGETALI ED ESAUSTI

PREMESSA

Si effettua una reazione chimica, la transesterificazione di un olio con catalisi basica, per ottenere un biocarburante il "biodiesel". Si segue la reazione mediante misure di viscosità.

OBIETTIVI

Utilizzare un'apparecchiatura chimica e imparare semplici operazioni di laboratorio.

Verificare, attraverso una caratteristica particolare, se una reazione è avvenuta.

CENNI TEORICI

- I grassi sono esteri della glicerina con acidi grassi.
- La reazione di transesterificazione con catalisi basica.
- La viscosità cinematica e sua valutazione.

MATERIALE OCCORRENTE

Piastra riscaldante

Pallone da 50 mL

Canna di vetro o altro materiale

Pasteur di vetro con gommino

Cronometro

Capsula di vetro o pentola

Termometro

Soda caustica

Metanolo

Olio di semi

Olio di frittura

Alcol etilico

Etere Etilico

Soluzione di NaOH 0,1 M

Fenolftaleina

PROCEDIMENTO

PARTE PRIMA

Determinazione dell'acidità degli oli mediante titolazione.

In una beuta pesare esattamente circa 5 g di olio da analizzare, aggiungere 100 mL della miscela alcol etilico/etere etilico 1:3 v/v, agitare fino a dissoluzione dell'olio e titolare con NaOH 0,1 M in presenza di fenolftaleina fino a rosa persistente. Esprimere l'acidità come mg di NaOH per 100 g di olio.

La determinazione dell'acidità viene eseguita sia sull'olio di semi che sull'olio di frittura recuperato. L'olio di frittura prima della titolazione e dell'utilizzo per la produzione di biodiesel deve essere esente da acqua e residui di frittura.

PARTE SECONDA

2A

In questa parte, attraverso una reazione di transesterificazione, si prepara il biodiesel a partire da olio di semi commerciale.

- Preparare una soluzione metanolica di soda caustica al 2% p/v
(Att. Pesare con cautela e rapidamente: NaOH corrosiva e deliquescente)



- Nel pallone da 50 mL introdurre 20 mL di olio di semi, 4 mL della soluzione metanolica di soda caustica

- Montare l'apparecchiatura mostrata in figura per effettuare la reazione



- Riscaldare a bagnomaria a 60 °C per ½ ora.
- Dopo tale tempo si nota la formazione di un doppio strato



Lo strato inferiore è glicerina e lo strato superiore biodiesel (meno denso).

2B.

In questa parte si separa il biodiesel preparato e si verifica la riuscita della reazione.

- Raffreddare il pallone
- Smontare l'apparecchiatura
- Riempire una pasteur con l'olio di semi e fissarla ad un sostegno
- Riempire una pasteur con il biodiesel (prelevando con cautela dallo strato superiore) e fissarla ad un sostegno



- Togliere contemporaneamente le due tettine



- Controllare i tempi di scorrimento



PARTE TERZA

Le operazioni eseguite per l'olio commerciale possono essere ripetute per preparare il biodiesel a partire da olio esausto (olio di frittura).

- Procurarsi dell'olio di frittura esente da acqua e residui di frittura.



- Preparare una soluzione metanolica di soda caustica al 4% m/v.*



***N.B.** La soluzione deve essere più concentrata rispetto alla precedente perché l'acidità dell'olio usato è in generale più elevata dell'olio alimentare.

- Procedere come riportato nella [PARTE SECONDA 2A e 2B](#).

SPUNTI DIDATTICI

- Che reazione è avvenuta nella prima parte dell'esperienza?
- Che cos'è la viscosità?
- Che differenza vi è tra i due tempi misurati? Spiegare

Qualcosa in più...

La verifica della reazione di esterificazione e il confronto dei due biodiesel si può fare con una analisi gas-cromatografica e via Risonanza Magnetica Nucleare. In questo modo si dimostra la resa elevata della reazione e la somiglianza del biodiesel ottenuto da oli diversi.

ANALISI GC E NMR DI BIODIESEL PREPARATI DA OLI VEGETALI ED ESAUSTI

1. Analisi Gas-cromatografica dei biodiesel preparati

Cenni teorici: teoria generale della gascromatografia (GC); Strumentazione; fase fissa; fase mobile; colonne; sistemi di rivelazione; cromatogramma; normalizzazione

La preparazione dei campioni per l'analisi GC provenienti dalla PARTE SECONDA e TERZA richiede un protocollo (riportato nel Materiale Didattico di supporto). Gli studenti possono seguire le fasi di analisi del campione ed elaborare ed interpretare i dati ottenuti. Tipici cromatogrammi sono riportati nelle Fig. 1A e 1B, e la composizione relativa in Fig. 1C.

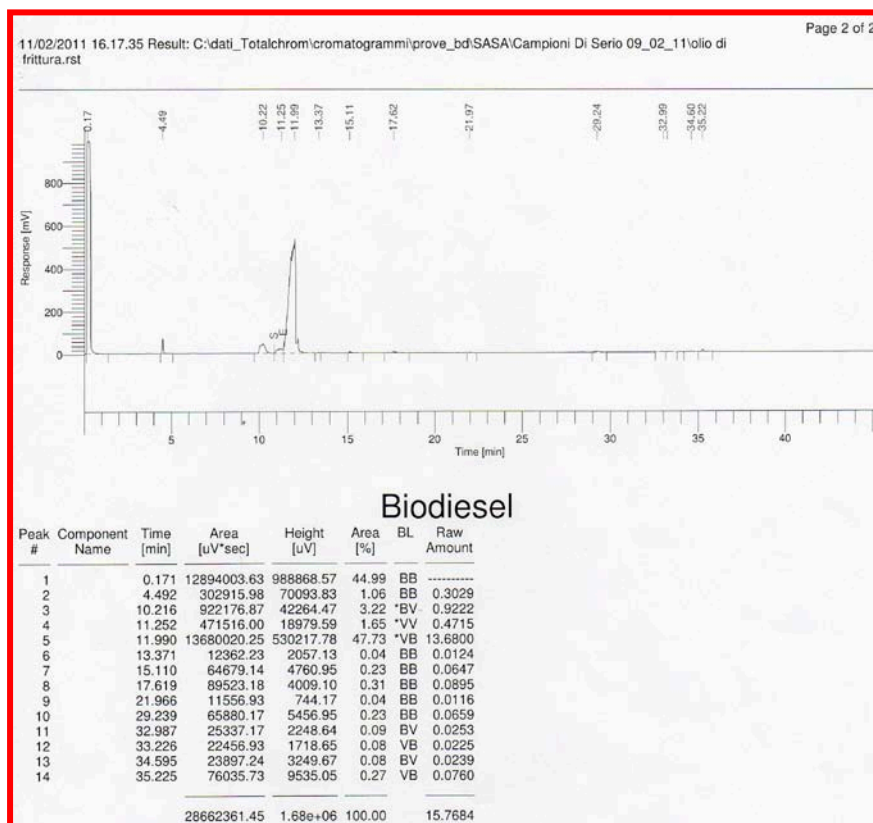


Fig. 1A. Gas-cromatogramma del biodiesel ottenuto dall'olio di girasole

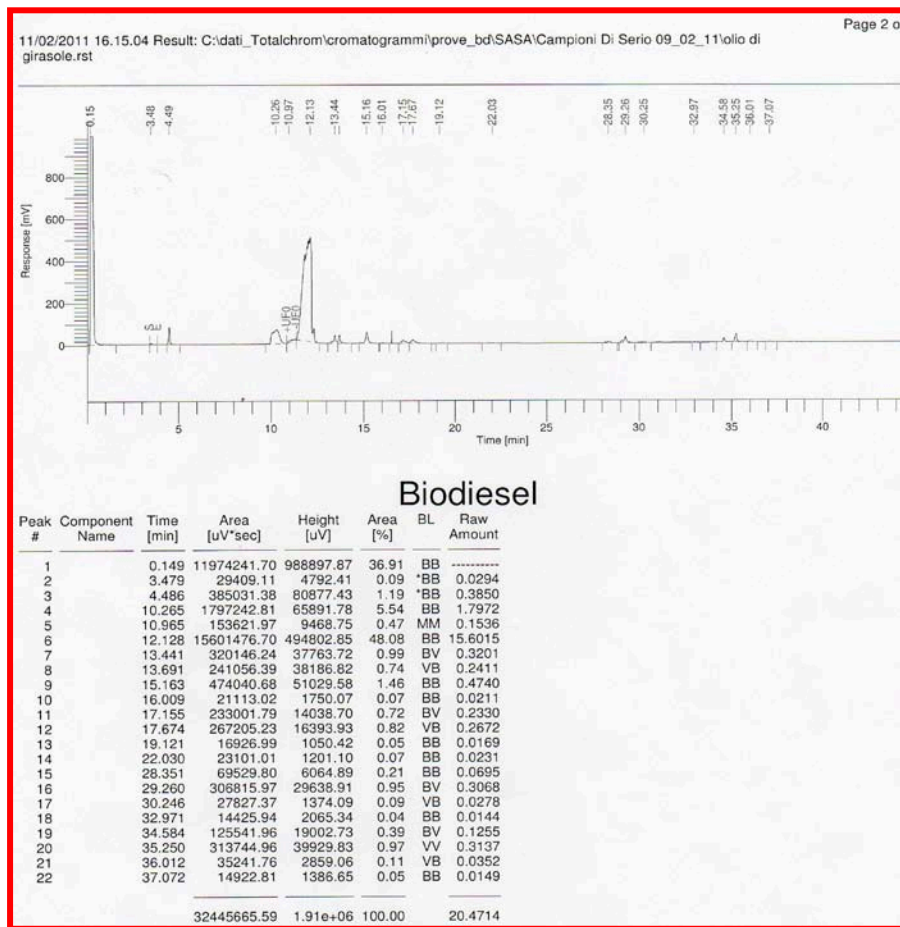


Fig. 1B. Gas-cromatogramma del biodisel ottenuto dall'olio di frittura esausto

Conversione (%wt) normalizzata	olio di semi di girasole	olio di frittura
ME	90.15	96.11
MG	3.82	0.44
DG	1.76	0.07
TG	4.29	2.38
GLY	--	--

Fig. 1C. Composizione dei campioni di olio utilizzati (ME=metil estere; MG=monogliceridi, DG=digliceridi; TG=trigliceridi; GLY=glicerina)

2. Analisi ^1H NMR dei biodisel preparati

La *risonanza magnetica nucleare* o NMR è una tecnica estremamente potente che fornisce informazioni qualitative e quantitative riguardo a numerose specie chimiche con un singolo esperimento. In particolare, permette di ottenere informazioni relative principalmente alla struttura carboniosa del campione, attraverso l'analisi spettrale dei protoni contenuti nei composti. L'analisi non è distruttiva ma necessita comunque di quantità superiori (dell'ordine dei mg) rispetto ad altre tipologie di analisi (es. GC-MS). Il vantaggio principale risiede nell'assenza di pretrattamento del campione.

Cenni teorici: Teoria generale, Stati di spin, Effetto del campo magnetico, Chemical shift, Strumentazione.

MATERIALE OCCORRENTE

Apparecchio NMR

Tubo NMR

Pasteur di vetro con gommino

CDCl_3^*



Preparazione del campione. Uno spettro NMR di una molecola organica può essere registrato sia in fase solida che in fase liquida. Di norma gli spettri vengono registrati in soluzione, sciogliendo il campione in un opportuno solvente.

Il solvente. Poiché il solvente è in grande eccesso rispetto alla molecola in studio il problema è costituito dai segnali dei suoi nuclei (in pratica gli ^1H). Per questa ragione si usano solventi deuterati (^1H è stato sostituito con ^2H). La frequenza di risonanza di ^2H è molto diversa da quella di ^1H in ragione del diverso valore di γ di questo nucleo e quindi non disturba l'analisi del campione.

Att. *i solventi deuterati contengono sempre una piccola parte di protoni che non sono stati sostituiti dai deuteri e quindi presenteranno sempre un segnale nello spettro dovuto alla frazione non deuterata. Nell'analisi del biodisel è stato utilizzato CDCl_3 (99.8%).*

La cella. È costituita da un tubo di vetro con diametro 5-10 mm nel quale vengono posti ca. 1 mL di soluzione contenente il campione; il tubo viene collocato nell'apparecchio (nel campo magnetico) e posto in rotazione lungo il suo asse.

*Nonostante le quantità manipolate siano generalmente basse è necessario attenersi alle precauzioni riportate.

Di seguito vengono riportati gli spettri ^1H NMR di campioni di biodisel, disciolti in CDCl_3 , analizzati in uno spettrometro Varian 500 MHz.

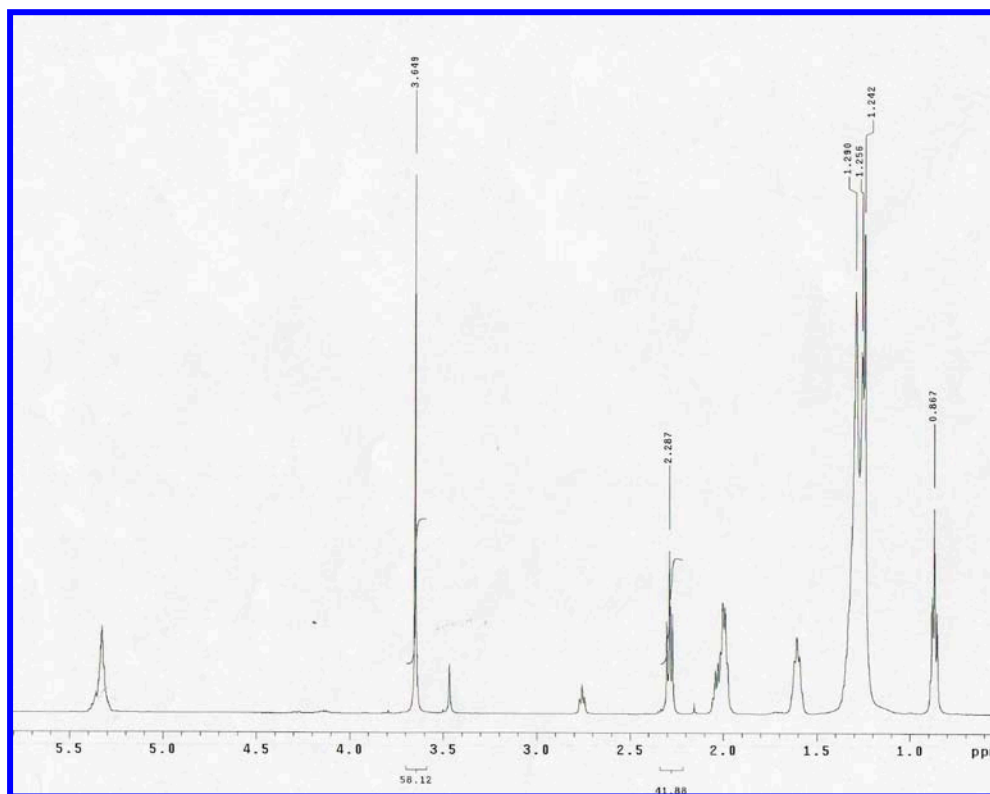


Fig. 2A. Spettro protonico del biodisel ottenuto dall'olio di girasole

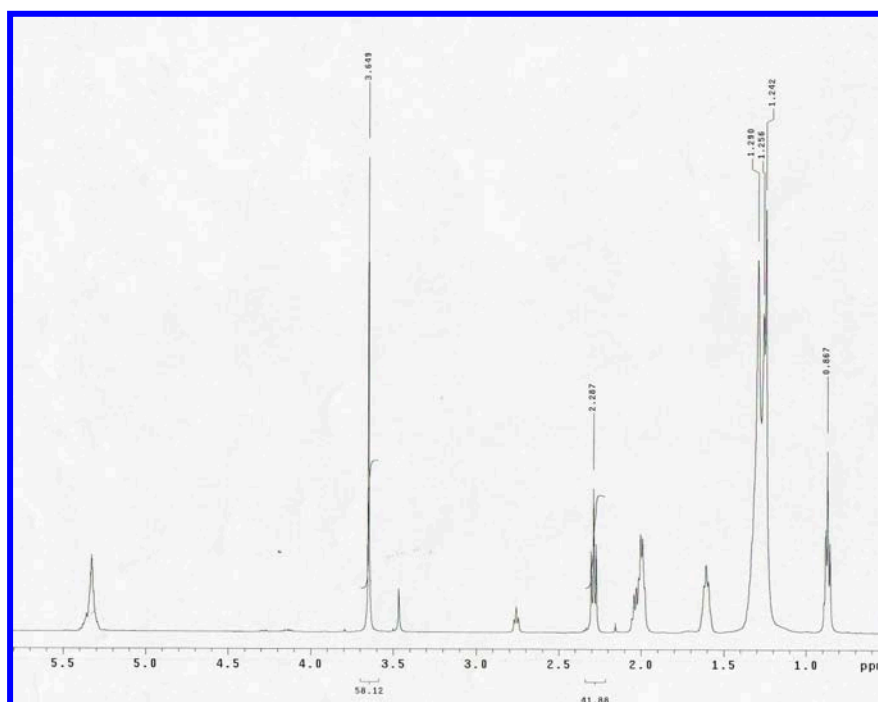


Fig. 2B. Spettro protonico del biodisel ottenuto dall'olio di frittura esausto

SCHEDE DI SICUREZZA

SODIO IDROSSIDO

Formula : NaOH

- Peso molecolare 39,99 g/mol
- Solido in varie forme deliquescente bianco, senza odore

PERICOLI CHIMICI:

La sostanza è una base forte, reagisce violentemente con acidi ed è corrosiva in ambiente umido per metalli come zinco, alluminio, stagno e piombo con formazione di gas combustibili/esplosivi. Attacca alcuni tipi di plastica, gomma o rivestimenti. Assorbe rapidamente anidride carbonica e acqua dall'aria. Il contatto con umidità o acqua produce calore.

VIE DI ESPOSIZIONE:

La sostanza può essere assorbita nell'organismo per inalazione dei suoi aerosol e per ingestione.

RISCHI PER INALAZIONE:

L'evaporazione a 20°C è trascurabile; una concentrazione dannosa di particelle aereodisperse può tuttavia essere raggiunta rapidamente.

EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE A BREVE TERMINE:

Corrosivo. La sostanza è molto corrosiva per gli occhi, la cute e il tratto respiratorio. Corrosivo per ingestione. Inalazione dell'aerosol della sostanza può causare edema polmonare

EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE RIPETUTA O A LUNGO TERMINE:

Contatti ripetuti o prolungati con la cute possono causare dermatiti.

PREVENZIONE

Guanti protettivi. Vestiario protettivo

Occhiali protettivi a mascherina, o protezione oculare abbinata a protezione delle vie respiratorie

Non mangiare, bere o fumare durante il lavoro. Lavarsi le mani prima di mangiare

PRIMO SOCCORSO

• INALAZIONE

Aria fresca, riposo. Posizione semi eretta. Può essere necessaria la respirazione artificiale. Sottoporre all'attenzione del medico

• CUTE

Rimuovere i vestiti contaminati. Sciacquare la cute con abbondante acqua o con una doccia. Sottoporre all'attenzione del medico

• OCCHI

Prima sciacquare con abbondante acqua per alcuni minuti (rimuovere le lenti a contatto se è possibile farlo agevolmente) quindi contattare un medico.

• INGESTIONE

Risciacquare la bocca. Dare abbondante acqua da bere. NON indurre il vomito. Sottoporre all'attenzione del medico

SMALTIMENTO

Non immettere il prodotto nelle fognature

Riciclare se possibile o rivolgersi ad azienda specializzata

METANOLO

Formula: CH₃OH

- Peso molecolare 32,04 g/mol
- Liquido incolore , con lieve odore alcolico.

PERICOLI FISICI:

Facilmente infiammabile.

PERICOLI CHIMICI:

La sostanza reagisce con ossidanti, acidi forti e basi forti. Può corrodere il piombo e l'alluminio. Genera prodotti di decomposizione dannosi: formaldeide e ossidi di carbonio.

VIE DI ESPOSIZIONE:

La sostanza può essere assorbita nell'organismo per inalazione dei suoi vapori, per ingestione e per contatto con occhi e pelle.

RISCHI PER INALAZIONE:

Una contaminazione dannosa dell'aria può essere raggiunta assai rapidamente per evaporazione della sostanza a 20°C.

EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE A BREVE TERMINE:

L'ingestione, anche in piccole dosi, può causare cecità o la morte. Dosi inferiori causano nausea, mal di testa, dolori addominali, vomito e disturbi della visione. Il vapore provoca irritazioni degli occhi e lacrimazione. Può essere assorbito attraverso la pelle in quantità tossica o letale. E' indicata l'osservazione medica.

EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE RIPETUTA O A LUNGO TERMINE:

Contatti ripetuti o prolungati con la cute possono causare irritazione, disseccazione e screopolature. La sostanza provoca disturbi cerebrali, della visione e cecità.

PREVENZIONE

Guanti protettivi in nitrile. Vestiario protettivo.

Visiera, o protezione oculare abbinata a protezione delle vie respiratorie.

Non mangiare, bere o fumare durante il lavoro.

PRIMO SOCCORSO

• INALAZIONE

Aria fresca, riposo. Posizione semi eretta. Respirazione artificiale se necessario.

Sottoporre all'attenzione del medico.

• CUTE

Rimuovere i vestiti contaminati. Sciacquare e poi lavare la cute con acqua e sapone.

Sciacquare la cute con abbondante acqua o con una doccia. Sottoporre all'attenzione del medico.

• OCCHI

Prima sciacquare con abbondante acqua per alcuni minuti (rimuovere le lenti a contatto se è possibile farlo agevolmente) quindi contattare un medico.

• INGESTIONE

L'ingestione di metanolo è pericolosissima. NON indurre il vomito. Sottoporre all'attenzione del medico.

SMALTIMENTO

Non immettere il prodotto nelle fognature

Riciclare se possibile o rivolgersi ad azienda specializzata.

ALCOOL ETILICO

Formula: CH₃CH₂OH / C₂H₆O

- Peso molecolare 46,10 g/mol
- Stato Fisico, Aspetto: Liquido incolore , con odore caratteristico.

PERICOLI FISICI:

Il vapore si miscela bene con aria, si formano facilmente miscele esplosive

PERICOLI CHIMICI:

Reagisce lentamente con ipoclorito di calcio, ossido d'argento e ammoniaca causando pericolo di incendio e esplosione. Reagisce violentemente con forti ossidanti causando pericolo di incendio ed esplosione.

VIE DI ESPOSIZIONE:

La sostanza può essere assorbita nell'organismo per inalazione dei suoi vapori e per ingestione.

RISCHI PER INALAZIONE:

Una contaminazione dannosa dell'aria sarà raggiunta abbastanza lentamente per evaporazione della sostanza a 20°C.

EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE A BREVE TERMINE:

La sostanza e' irritante per gli occhi. La sostanza può determinare effetti sul fegato, sui reni e sul sistema nervoso centrale, causando stato di incoscienza. E' indicata l'osservazione medica.

EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE RIPETUTA O A LUNGO TERMINE:

Contatti ripetuti o prolungati con la cute possono causare dermatiti. E' possibile che questa sostanza sia cancerogena per l'uomo.

PREVENZIONE

Guanti protettivi. Vestiario protettivo

Occhiali protettivi a mascherina..

Non mangiare, bere o fumare durante il lavoro.

PRIMO SOCCORSO

• INALAZIONE

Aria fresca, riposo.

• CUTE

Rimuovere i vestiti contaminati. Sciacquare e poi lavare la cute con acqua e sapone.

• OCCHI

Prima sciacquare con abbondante acqua per alcuni minuti (rimuovere le lenti a contatto se è possibile farlo agevolmente) quindi contattare un medico.

• INGESTIONE

Risciacquare la bocca. Sottoporre all'attenzione del medico.

SMALTIMENTO

Non immettere il prodotto nelle fognature

Riciclare se possibile o rivolgersi ad azienda specializzata

ETERE DIETILICO

Formula: (C₂H₅)₂O

- Peso molecolare: 74,12 g/mol
- Stato Fisico, Aspetto: Liquido incolore, con odore caratteristico.

PERICOLI FISICI:

La sostanza è estremamente infiammabile. Può formare perossidi esplosivi. L'esposizione alla luce e all'aria favorisce la formazione di perossidi. I gas/ vapori possono formare miscele esplosive con l'aria.

VIE DI ESPOSIZIONE:

La sostanza può essere assorbita nell'organismo per inalazione dei suoi vapori, per ingestione e contatto con la pelle.

EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE A BREVE TERMINE:

Per ingestione ed inalazione: Irritazioni sulle mucose, euforia, ubriachezza, atassia (disturbi nella coordinazione nel sistema di motricità), perdita della conoscenza, coma.

EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE RIPETUTA O A LUNGO TERMINE:

Una prolungata esposizione provoca stitichezza, inappetenza, reazione allergica, dermatite. Può avere un effetto sgrassante sulla pelle, con pericolo di infezione secondaria.

PREVENZIONE

Guanti protettivi. Vestiario protettivo

Visiera, o protezione oculare abbinata a protezione delle vie respiratorie.

Non mangiare, bere o fumare durante il lavoro.

PRIMO SOCCORSO

• INALAZIONE

Aria fresca, riposo. In caso di asfissia effettuare la respirazione artificiale. Allentare gli abiti per lasciar libere le vie respiratorie.

• CUTE

Rimuovere i vestiti contaminati. Sciacquare e poi lavare la cute con acqua e sapone. Sciacquare la cute con abbondante acqua o con una doccia. Sottoporre all'attenzione del medico.

• OCCHI

Prima sciacquare con abbondante acqua per alcuni minuti (rimuovere le lenti a contatto se è possibile farlo agevolmente) quindi contattare un medico.

• INGESTIONE

Risciacquare la bocca. NON indurre il vomito. Sottoporre all'attenzione del medico.

Smaltimento

Non immettere il prodotto nelle fognature.

Riciclare se possibile o rivolgersi ad azienda specializzata.

FENOLFTALEINA

Denominazione commerciale: Fenolftaleina 1%

Formula: $C_{20}H_{14}O_4$

Liquido incolore; odore dolciastro

Identificazione dei pericoli

Inflammabile

Tossico

Irritabilità primaria

Non particolarmente irritante per gli occhi

Non ha effetti irritanti per la pelle

Non si conoscono effetti sensibilizzanti

Mezzi protettivi individuali

Tenere lontano da cibi e bevande

Lavare accuratamente le mani a lavoro terminato

Maschera protettiva a disposizione

Guanti protettivi in gomma

Intervento di primo soccorso

In caso di inalazione portare in luogo ben aerato

In caso di contatto con gli occhi lavare con acqua corrente per diversi minuti tenendo le palpebre ben aperte

Generalmente il prodotto non è irritante per la pelle

In caso di ingestione bere molta acqua, se persistono sintomi di malessere consultare il medico

Misure di protezione ambientale

Il prodotto è facilmente biodegradabile

Diluire con acqua dopo aver raccolto il prodotto

Colorante poco degradabile

Smaltimento

Immettere il prodotto nelle fognature con cautela

Riciclare se possibile o rivolgersi ad azienda specializzata

Non smaltire il prodotto insieme ai rifiuti domestici

CLOROFORMIO DEUTERATO

Formula CDCl_3

- Peso molecolare: 120,37 g/mol
- Liquido incolore con odore gradevole.

PERICOLI CHIMICI:

In caso di temperatura elevata reazioni pericolose con alluminio, zinco ecc.

VIE DI ESPOSIZIONE:

Possono essere respirati i vapori e può venire a contatto con la pelle e mucose.

EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE A BREVE TERMINE:

La sostanza è nociva per ingestione e irritante per la pelle e le mucose.

EFFETTI DELL'ESPOSIZIONE RIPETUTA O A LUNGO TERMINE:

Vi è un sospetto di attività cancerogena: gli esperimenti su animali non sono facilmente estrapolabili all'uomo. Usare le opportune cautele.

PREVENZIONE

Guanti protettivi in neoprene. Vestiario protettivo.

Occhiali protettivi a mascherina, o protezione oculare durante i travasi Protezione delle vie respiratorie in ambienti poco ventilati. Uso di cappa chimica.

Non mangiare, bere o fumare durante il lavoro. Lavarsi le mani prima di mangiare.

PRIMO SOCCORSO

I sintomi di avvelenamento possono comparire dopo molte ore, per tale motivo è necessaria la sorveglianza di un medico nelle 48 ore successive all'incidente.

• INALAZIONE

Aria fresca, riposo. Posizione semi eretta. Può essere necessaria la respirazione artificiale. Sottoporre all'attenzione del medico.

• CUTE

Rimuovere i vestiti contaminati. Sciacquare la cute con abbondante acqua o con una doccia. Sottoporre all'attenzione del medico.

• OCCHI

Prima sciacquare con abbondante acqua per alcuni minuti (rimuovere le lenti a contatto se è possibile farlo agevolmente) quindi contattare un medico.

• INGESTIONE

Chiamare subito il medico.

Smaltimento

Non immettere il prodotto nelle fognature.

Riciclare se possibile o rivolgersi ad azienda specializzata.