

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologia della Chimica Industriale

Biodiesel ottenuto da Olio di Babassu e sue miscele:

Studio di produzione e controllo di qualità

CANDIDATO

Andrea Moraschini

RELATORE

Chiar.mo Prof. Davide Pinelli

CORRELATORE

Prof. Josè Aracil Mira

Sessione II

Anno Accademico 2012-2013

INDICE

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE	1
FATTORI CHE INFLUENZANO IL PROCESSO	17
FASI DI PRODUZIONE DEL BIODIESEL	24
TECNOLOGIE ALTERNATIVE PER LA PRODUZIONE DI BIODIESEL	30

CAPITOLO 2

OLIO DI BABASSU	38
-----------------	----

CAPITOLO 3

METODI ANALITICI	43
MISURA DENSITÀ RELATIVA	43
MISURA DELLA VISCOSITÀ	45
MISURA DELLA STABILITÀ ALL'OSSIDAZIONE	47
MISURA INDICE DI IODIO	50
MISURA INDICE ACIDITÀ	54
MISURA PERCENTUALE UMIDITÀ	58
MISURA PEROSSIDI	59
MISURA CFPP, CLOUD POINT E POUR POINT	63

CAPITOLO 4

REAZIONE IN SCALA DI LABORATORIO	65
PROCEDURA DI PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	67
METODOLOGIA IMPIEGATA	68
PROCEDURA PER LA PREPARAZIONE DELLA MISCELA	68
ESTRAZIONE CAMPIONI	69
LAVAGGIO DEL BIODIESEL	71
ELIMINAZIONE DEL CONTENUTO DI ACQUA	72
ANALISI CROMATOGRAFICA	74
PROCEDURA PER L'ANALISI CROMATOGRAFICA	75

CAPITOLO 5

INTRODUZIONE	79
DESCRIZIONE MODELLO DEL CINETICO	80
DISEGNO FATTORIALE	84
CALCOLO INFLUENZA DEI FATTORI X, Y E Z	85
CALCOLO LINEARE	86
CALCOLO NON - LINEARE	89
RENDIMENTO DELLA REAZIONE DI TRANSESTERIFICAZIONE	93

CAPITOLO 6

OLIO DI SOIA: CARATTERISTICHE	95
OLIO DI SOIA: PROPRIETÀ NUTRIZIONALI	96
OLIO DI COLZA: CARATTERISTICHE	100
PRODUZIONE DI DI BIODIESEL A PARTIRE DA OLIO DI COLZA E SOIA	104
PREPARAZIONE MISCELA BINARIA DI BIODIESEL	106
ANALISI VISCOSITÀ DELLA MISCELA BINARIA	107
ANALISI INDICE DI IODIO DELLA MISCELA BINARIA	108
ANALISI STABILITÀ ALL'OSSIDAZIONE DELLA MISCELA BINARIA	111
ANALISI CFPP DELLA MISCELA BINARIA	112

CAPITOLO 7

INTRODUZIONE	113
BILANCI CALCOLO COEFFICIENTE DI TRASPORTO DI MATERA LUMPED	114
BILANCI CALCOLO COEFFICIENTE DI TRASPORTO DI MATERA SCHEMA COMPLETO	115
PRODUZIONE DI DI BIODIESEL CONCLUSIONI	120

APPENDICE A	123
APPENDICE B	128
APPENDICE C	132
APPENDICE D	145
BIBLIOGRAFIA	147

Capitolo 1

INTRODUZIONE

La società moderna, sta affrontando una delle peggiori crisi energetiche della storia.

Molti paesi sono ancora dipendenti dal petrolio per quanto riguarda la produzione di energia e carburanti per trasporto, mentre il prezzo del barile di greggio sta salendo costantemente raggiungendo valori record.

Una strada perseguibile per fronteggiare questa crisi potrebbe essere quella di cercare nuove soluzioni ecosostenibili (rinnovabili) ed economicamente vantaggiose per la produzione di energia alternativa.

Le possibilità sono varie, per esempio solare, eolico, geotermica e biomassa, tutte quante soddisfano il criterio di eco-sostenibilità.

Tuttavia, le fonti che invece soddisfano il secondo criterio, e cioè quello del vantaggio economico, sono poche.

Il biodiesel al momento, rappresenta un buon compromesso tra eco - sostenibilità e vantaggio economico.

Si considerata biomassa tutta la materia vegetale che può essere ottenuta per fotosintesi.

L'energia derivante da biomassa rappresenta un'ampia percentuale dell'energia globale prodotta, 10,4% di quella primaria a livello mondiale e circa il 77,4% del fabbisogno mondiale di energia derivante da fonti alternative.

L'idea di impiegare questo biocarburante nei motori a combustibile diesel deriva da una dimostrazione del suo inventore Rudolph Diesel, durante l'esposizione mondiale di Parigi del 1900, che in questa occasione utilizzò, appunto, olio di semi di arachidi.

Più tardi, nel 1912, scrisse: "l'utilizzo di oli vegetali come carburante per motori oggi può apparire di scarsa importanza, però nel futuro potrà avere la stessa importanza del petrolio e del carbone".

Tuttavia, a causa dell'abbondanza avuta fin ad ora del petrolio, la ricerca legata allo sviluppo di fonti rinnovabili derivate da biomassa non è stata seriamente perseguita.

Questa nuova tipologia di combustibili sta ricevendo un'adeguata attenzione solamente negli ultimi decenni, quando ci si è accorti della costante e rapida diminuzione del petrolio e si è quindi individuata in questo tipo di carburanti una possibile alternativa eco-friendly.

I biocombustibili impiegati nel settore dei trasporti derivano per la maggior parte da biomasse e possono essere sia liquidi che gassosi.

I biocarburanti possono essere prodotti a partire da diverse varietà di materie prime biologiche, sono rinnovabili, sostenibili, biodegradabili, introducono carbonio necessario al ciclo vitale; incoraggiano la *green industry* e l'agricoltura, possono essere impiegati nei motori diesel normali senza bisogno di modificazione di tipo meccanico.

Molti biocarburanti come per esempio, bioetanolo, biometanolo, biodiesel e bio-idrogeno sembrano essere interessanti alternative per il futuro nel settore dei trasporti.

Ci si aspetta un incremento notevole nella loro produzione nei prossimi decenni.

Attualmente, molti paesi sia europei che extraeuropei, come per esempio Brasile, Stati Uniti, Germania, Australia e Italia stanno già utilizzando

bioetanolo e biodiesel questo numero è in continuo aumento, nel futuro molti altri paesi inizieranno ad utilizzare biocarburanti.

Il biodiesel, è un biocarburante liquido prodotto a partire da oli vegetali e grassi animali.

Le materie prime maggiormente utilizzate per produrre questo combustibile sono: la colza, il girasole e la soja considerate materie di prima generazione, la *Brassica Carniata*, olio di *Babassu* e scarti di friggitoria come materie di seconda generazione. Possono venire impiegati anche oli e grassi di natura animale.

Altre caratteristiche importanti di questo combustibile sono la biodegradabilità, la non tossicità e il basso contenuto di inquinanti nelle emissioni

Per questo motivo il biodiesel può essere considerato una forma di energia rinnovabile.

La ASTM (American Society for Testing and Material Standard) definisce il biodiesel come un estere monoalchilico di un acido grasso a lunga catena derivato da rinnovabili liquidi come grassi animali od oli vegetali, che vengono impiegati in motori ad iniezione e compressione.

La produzione di biodiesel a livello industriale richiede l'impiego di una reazione chiamata *transesterificazione*, una molecola di trigliceride reagisce con un alcol a catena corta in presenza di un catalizzatore.

Gli inconvenienti derivanti dall'utilizzo di oli vegetali o grassi animali puri, come combustibili riguardano l'alta viscosità degli stessi e la tendenza a polimerizzare. L'uso prolungato di questi olii nei motori, causa la formazione di depositi di carbonio, ad esempio negli iniettori, e l'addensamento e la gelificazione dell'olio lubrificante. Infatti, gli acidi grassi polinsaturi possono essere soggetti a polimerizzazione e formazione di gomme a causa dell'ossidazione durante la fase di stoccaggio oppure a causa di elevate temperature e pressioni di combustione; la gomma prodotta,

che non è bruciata completamente durante il processo, provoca la formazione dei depositi di carbonio e la gelificazione sopra citati.

Questi problemi vengono risolti, appunto, attraverso la reazione di transesterificazione (Muniyappa et al.,1996).

Alla fine del secolo passato, l'utilizzo di carburante diesel derivato da raffineria era la forma più economicamente favorevole, questo ha portato ad un ritardo nell'utilizzo di diesel derivante da fonti alternative. Dato che il biodiesel può essere prodotto impiegando differenti tipi di oli vegetali e utilizzando vari tipi di alcol, le caratteristiche del prodotto finale possono variare significativamente.

In generale però, le forme di alcol più utilizzate sono metanolo ed etanolo.

Gli acidi grassi presenti anche nell'olio vegetale solitamente sono acido oleico, stearico, palmitico, laurico etc. (Demirbas, 2008).

Alcune delle proprietà del metilestere prodotto, dipendono dalla lunghezza della catena e dal grado di saturazione della stessa (Graboki et al, 1998).

Il biodiesel può essere impiegato in forma pura (B100) oppure può essere miscelato in diverse proporzioni con il combustibile di raffineria.

Le miscele che solitamente sono prodotte sono composte dal 20%, 5% e 2% di biodiesel.

Queste miscele vengono denominate rispettivamente B20, B5 e B2 .

Le miscele B20, B5 e B2 possono essere impiegate in un motore diesel senza alcuna modifica di tipo meccanico, rendendo il prodotto molto più attraente dal punto di vista commerciale .

Esistono diverse norme che specificano i requisiti minimi di qualità che devono essere soddisfatti affinché un biocarburante possa essere definito biodiesel.

Tra le norme previste per la definizione di biodiesel si trovano le ASTM D6751 e la norma europea EN 14214:2001, che specificano i diversi

parametri che devono essere soddisfatti per il riconoscimento a biodiesel dei metil esteri e le procedure da effettuare per determinare le stesse.

Nella tabella 1.1 e 1.2 si possono trovare le proprietà più significative del biodiesel come combustibile e come estere:

Tabella 1.1: Norme per l'utilizzo di biodiesel come combustibile.

Proprietà	ASTM D975-97 Diesel	ASTM D975-97 Biodiesel	ISO Biodiesel
Punto d'infiammabilità (°C)	38	>130	>101
Viscosità cinematica (Mm/s)	Da 1.3 a 2.4	Da 1.9 a 6.0	Da 3.5 a 6.0
Acqua e sedimento (%vol)	0.05	0.05	500 mg/kg
Quantità di zolfo massima (%p/p)	0.5	0.05	500 mg/kg
Indice di cetano minimo	40	-	51
Numero di cetano minimo	40	47	-
Punto finale di distillazione °C (90%)	282-338	360 (sotto vuoto)	-

Tabella 1.2: Norme per l'utilizzo di biodiesel come estere EN 14214:2001

	Unità di misura	Limite		Metodo Test ^a
		Minimo	Massimo	
Contenuto di esteri	% (m/m)	96.5 ^q	-	EN 14103 ^d
Densità a 15 °C ^b	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosità a 40 °C ^c	mm ² /s	3.5	5	EN ISO 3104
Flash point	°C	Oltre 101	-	ISO/CD 3679 ^e
Contenuto di solfuri ^f	mg/kg	-	10	
Residuo carbonioso (su 10% distillato residuo)	% (m/m)	-	0.3	EN ISO 10370
Numero di cetani		51.0		EN ISO 5165
Contenuto di ceneri solfuree	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Contenuto di acqua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminazioni totali ^h	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosione test rame (3h a 50 °C)	Frazione	Classe 1		EN ISO 2106

Stabilità termica				
Stabilità ossidativa, 110 °C	ore	6	-	EN 14112 k
Valore di acidità	mg KOH/g		0.5	EN14104
Valore di iodio			120	EN 14111
Metil-estere dell'acido linoleico	% (m/m)		12	EN 14103 d
Metli-esteri poli-insaturi (≥ 4 doppi legami) ^r	% (m/m)		1	
Contenuto di metanolo	% (m/m)		0.2	EN14110 l
Contenuto monogliceridi	% (m/m)		0.8	EN 14105 m
Contenuto digliceridi	% (m/m)		0.2	EN 14105 m
Contenuto trigliceridi	% (m/m)		0.2	EN 14105 m
Glicerolo libero ^b	% (m/m)		0.02	EN 14105 m EN 14106
Totale glicerolo	% (m/m)		0.25	EN 14105 m
Metalli alcalini (Na+K) ⁿ	mg/kg		5	EN 14108 EN 14109

Contenuto	di	mg/kg		10	EN 14107
fosforo					p

- a** Vedere anche 5.5.1
- b** Vedere anche 5.5.2
- c** Se CFPP è - 20 o più basso, la viscosità misurata a -20 °C non supererà i 48 mm²/s.
- d** In questo caso, la norma EN ISO 3104 è applicata senza dati precisi.
- e** CEN/TC 307 pubblicazione del NF T 60-703:1997.
- f** Apparato equipaggiato con un dispositivo di rilevamento termico.
- g** Metodo di test utilizzabile con CEN/TC 19
- h** ASTM D 1160 che sarà utilizzato per ottenere il 10% del residuo di distillazione.
- i** Sviluppo di un sistema utilizzabile con CEN/TC 19, EN 12662, la precisione di EN 12662 è tuttavia ridotta per i prodotti FAME.
- j** Metodo test utilizzabili e limiti proposti da CEN/TC 19
- k** CEN/TC 307 pubblicazione di ISO 6886 modificata
- l** CEN/TC 307 pubblicazione di NTF 60-701 e DIN 51608
- m** CEN/TC 307 pubblicazione di NF T 60.704: 1997
- n** Estensione di questi limiti alla copertura addizionale di elementi Ca e Mg
- p** CEN/TC 307 pubblicazione di NF T 60.705: 1997
- q** Metodo test migliorabile

Da un punto di vista chimico e biochimico, il biodiesel, essendo una miscela di esteri metilici di acidi grassi (FAME, *Fatty acids methyl esters*), ha una configurazione molecolare più vantaggiosa rispetto al gasolio fossile per quanto concerne la biodegradabilità; infatti, la catena lineare di carbonio, con atomi di ossigeno alle estremità, è più facilmente attaccabile dai batteri, che in natura degradano oli e grassi, rispetto a quella del gasolio, che è povero di ossigeno ed è costituito da una miscela complessa di alcani a lunga catena (fino a C₂₀ con catene ramificate), di idrocarburi ciclici alifatici e policiclici aromatici, tra cui il benzene.

L'utilizzo di biocombustibili produce effetti molto positivi riguardo la riduzione delle emissioni di diossido di carbonio.

Per esempio, le emissioni prodotte durante la combustione di biodiesel sono assorbite dalla vegetazione entro un anno.

Inoltre, tali emissioni sono meno inquinanti rispetto a quelle prodotte da combustibili convenzionali in quanto:

- Il biodiesel non contiene zolfo: le emissioni di solfati e ossidi di zolfo, che rappresentano la maggior parte della composizione della pioggia acida, sono praticamente nulle rispetto a quelle derivanti dal diesel ottenuto in raffineria (Ruthkopf 2007).
- Il contenuto di ossigeno è del 10- 11% (rispetto al 2-3% in peso del gasolio) e non è presente nessun composto aromatico
- La combustione di biodiesel riduce le emissioni di particolato e di monossido di carbonio in atmosfera (Demirbas, 2008).

Tuttavia, l'utilizzo di biodiesel provoca un aumento delle emissioni di derivati dell'azoto, NO_x, leggermente superiore a quelle prodotte nella combustione di carburante convenzionale. Questo problema è dovuto al fatto che i nitrati sono presenti nei fertilizzanti utilizzati per le coltivazioni.

Sono stati realizzati diversi studi per valutare la biodegradabilità del biodiesel. È stata dimostrata una rapida scomparsa del gasolio biologico nel suolo e nei sistemi acquosi.

Il grado di biodegradabilità è comparabile a quello del glucosio e molto superiore ai diesel convenzionali.

Inoltre molti ricercatori hanno riconosciuto che la tossicità del biodiesel è notevolmente inferiore al diesel di raffineria.

D'altra parte, la produzione di biodiesel dipende direttamente dalle coltivazioni di piante di natura oliginosa che possono crescere con una quantità relativamente ridotta di acqua.

Questo significa che possono essere coltivate in terreni semidesertici, evitando così una futura desertificazione, e al tempo stesso forniscono una materia prima molto economica per la produzione di biodiesel .

Bisogna tenere in considerazione, dunque, che il biodiesel può essere prodotto anche a partire da materiali residui riciclati, per esempio da grasso o olio di frittura proveniente da ristoranti o da industrie.

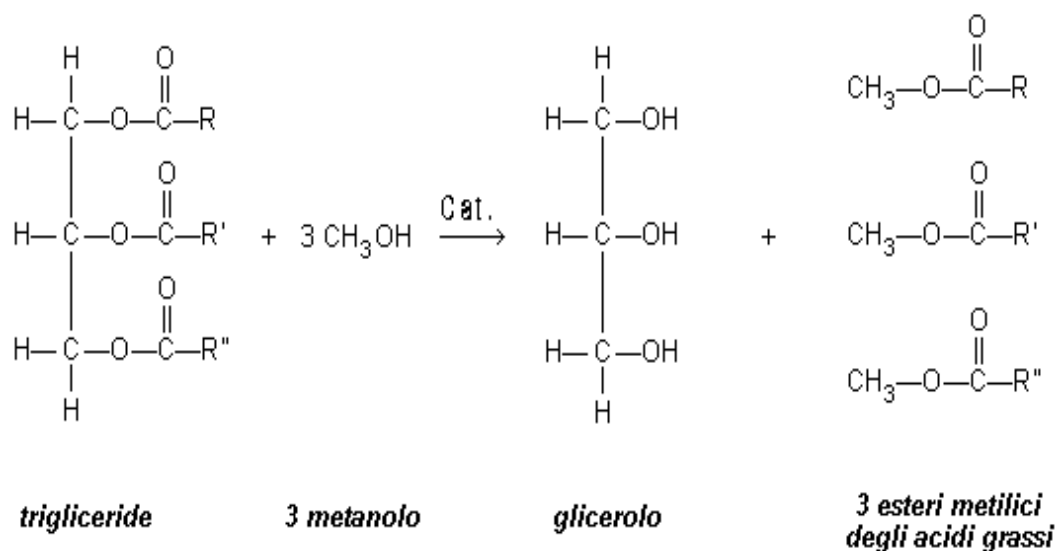
Questo comporta un notevole beneficio per l'ambiente dovuto al fatto che non devono essere trattati rifiuti, potendo così ridurre significativamente l'impatto ambientale che questi rifiuti altrimenti avrebbero.

Il consumo di biocombustibili potrebbe portare ad una importante riduzione nell'importazione di petrolio di questi paesi in via di sviluppo e una fonte di esportazione nel mercato internazionale.

Il processo che porta alla formazione di biodiesel è quello della transesterificazione (chiamato anche alcolisi): reazione tra un trigliceride e un alcol che porta alla formazione di una miscela di acidi grassi e glicerina.

La reazione si avvia una volta che sono stati mescolati tra di loro i reagenti, solitamente è necessario l'utilizzo di un catalizzatore acido o basico per far aumentare la velocità di reazione.

Figura 1.3: Reazione di transesterificazione.

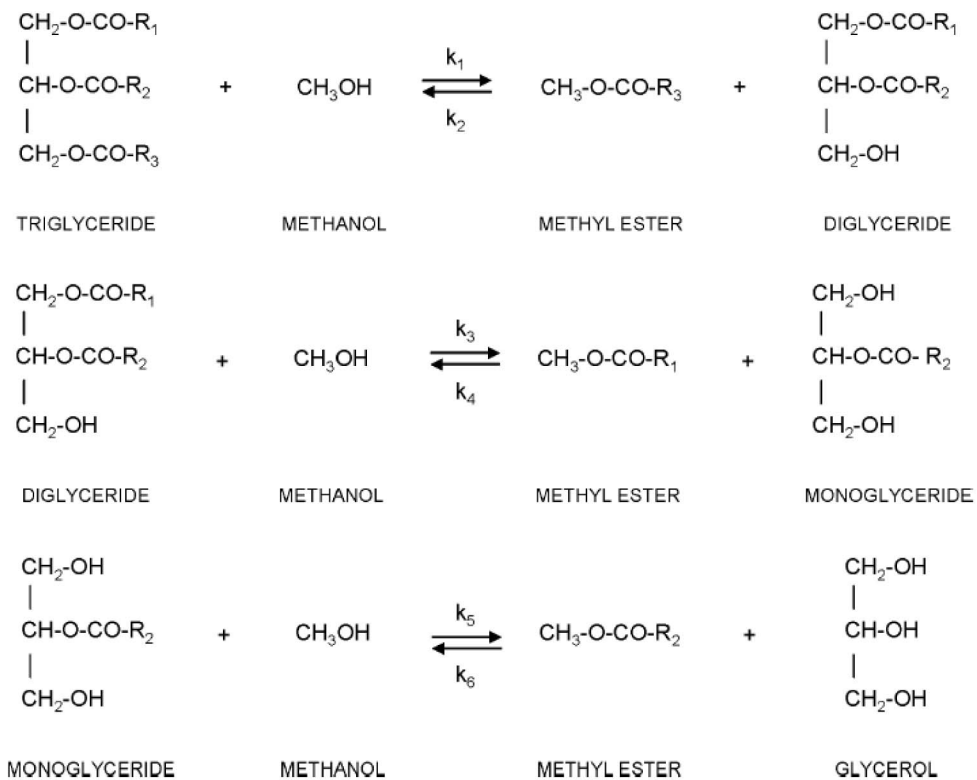


I prodotti di reazione ottenuti, presentano una viscosità molto inferiore rispetto a quella dell'olio vegetale di partenza, e del prodotto secondario, la glicerina, che contiene gran parte degli alcali necessari per eseguire la reazione.

La reazione avviene in tre diverse fasi, ognuna delle quali è reversibile, formando prima trigliceridi poi digliceridi e successivamente monogliceridi come prodotti intermedi (Figura 2.2).

Per spostare la reazione verso il massimo rendimento possibile e quindi avere solamente la formazione di prodotti trigliceridi, si può lavorare in condizioni di eccesso di alcol nel mezzo di reazione.

Figura 1.4: Reazione di transesterificazione (schema completo)



La reazione di transesterificazione, normalmente viene realizzata utilizzando catalizzatori basici, poiché questi permettono di lavorare ad una velocità di reazione molto più elevata rispetto a quello acidi.

Inoltre non sono presenti intermedi di reazione.

I catalizzatori basici che possono essere utilizzati per la produzione di biodiesel sono gli idrossidi di metalli alcalini e carbonati di potassio (Schuchart et al., 1998).

Gli alcossidi dei metalli alcalini (come il metossido $[\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+]$ e l'etossido di sodio $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+]$) sono i catalizzatori più attivi. Questo è evidenziato dall'elevata conversione che si può ottenere con un basso tempo di reazione (30 minuti) e una bassa concentrazione di catalizzatore.

Senza dubbio, il principale inconveniente che si riscontra nell'utilizzo di questo tipo di sostanze è la difficoltà nel mantenere l'ambiente di reazione completamente anidro.

Per questo motivo l'impiego di questo tipo di catalizzatori, derivati degli alcossidi, nel processo di transesterificazione richiede un controllo più accurato e completo dell'intero processo industriale.

Gli idrossidi sono molto meno reattivi rispetto agli alcossidi, a loro vantaggio hanno però un costo molto più ridotto.

Il loro interesse nell'impiego in questo tipo di applicazioni è dovuto al fatto che, aumentando la concentrazione di utilizzo, si possono ottenere conversione abbastanza elevate.

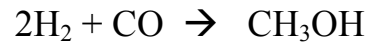
Per contro invece, hanno una forte affinità con gli alcoli a catena corta generando sottoprodotti come molecole di acqua.

La presenza di acqua nel mezzo di reazione però è un fattore negativo per l'intero processo di produzione di biodiesel a causa della possibile idrolizzazione dell'estere, che può provocare la formazione di intermedi indesiderati.

La formazione di questi intermedi porta a un abbassamento del rendimento globale, quindi ad una diminuzione della produzione di biodiesel rendendo più difficoltose le successive fasi del processo: quella della purificazione e quella del lavaggio.

L'utilizzo dei carbonati come catalizzatori, in concentrazione adeguata, si traduce nella formazione di bi-carbonati e successivamente di acqua,

essercene un'altra economicamente più vantaggiosa, anche se è frequente la produzione a partire da gas di sintesi, da carbone, da petrolio e da gas naturale (Demirbas, 2008) per mezzo della seguente reazione:



Il metanolo è polare, si dissolve rapidamente in NaOH e grazie al fatto di essere una molecola di dimensioni ridotte reagisce rapidamente con i trigliceridi.

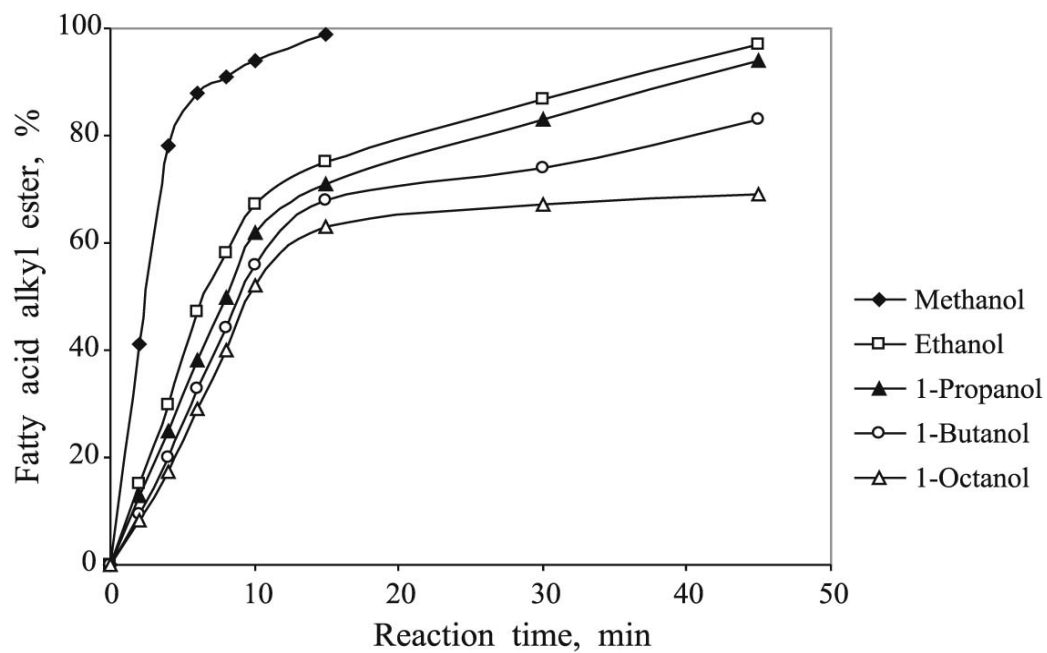
L'etanolo viene impiegato, invece, per la produzione di biocarburanti, in zone particolari, come per esempio il sud America, dove risulta essere più redditizio del metanolo.

Quando viene impiegato etanolo nel processo, si otterranno etil-esteri e non metil-esteri come nel caso del precedente.

È stato studiato, tuttavia che possono venire utilizzati anche alcoli a catena lunga o con ramificazioni fino a 8 atomi di carbonio, come: il propanolo, isopropanolo, butanolo, isobutanolo o pentanolo.

Il loro impiego però, è ridotto a causa dei bassi rendimenti nella produzione di trigliceridi del loro elevato prezzo di mercato (Knothe e col, 2005).

Figura 1.6: Percentuale di trigliceridi in relazione al tipo di alcol impiegato.



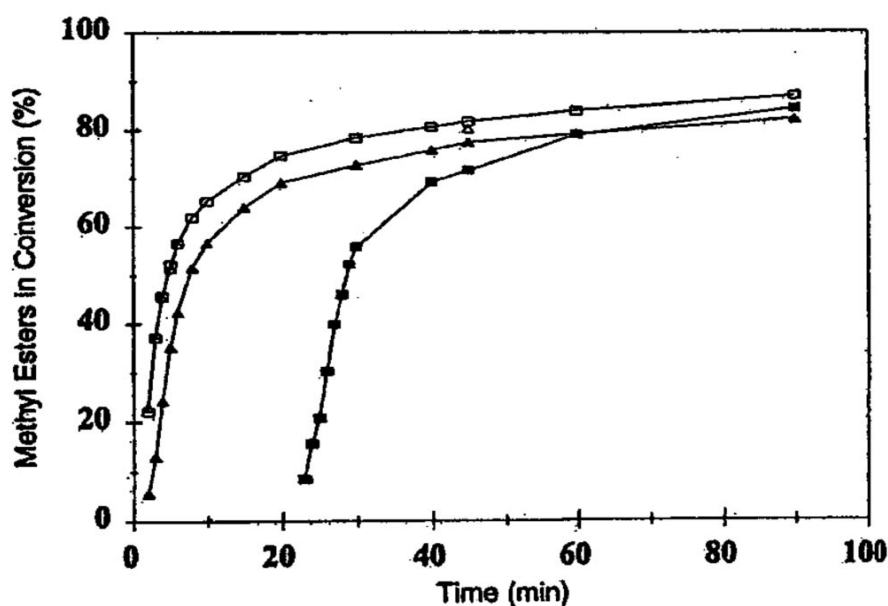
Fonte: Demirbas, 2008

1.1 Fattori che influenzano il processo

In qualunque processo chimico è necessario conoscere i fattori e le variabili più importanti che possono influenzare il processo, per poter così ottenere condizioni ottimali sia dal punto di vista del rendimento sia da quello economico.

Normalmente, in campo industriale, la transesterificazione è condotta in un processo continuo in reattori agitati nei quali il **grado di miscelazione** è un fattore fondamentale. L'agitazione meccanica è utilizzata con lo scopo di accrescere la superficie interfacciale di scambio di materia e far aumentare, di conseguenza, la velocità di trasporto di materia; infatti, è stato dimostrato che la variazione dell'intensità di miscelazione ha influenza sulla cinetica della reazione di transesterificazione (Noureddini e Zhu): in particolare, a parità di tempo di reazione (sistema batch) e a velocità di agitazione crescenti corrispondono conversioni man mano più alte, come mostrato nella seguente figura:

Figura 1.7 : Effetto dell'intensità di miscelazione e del tempo di reazione sulla conversione totale in metilesteri (150 rpm, 300 rpm, 600 rpm in ordine crescente delle curve)



Questo grafico evidenzia la presenza di tre regioni diverse a velocità di reazione differenti.

La regione a bassa velocità di reazione dipende dall' intensità di miscelazione; si nota, infatti, che l'intervallo di tempo in cui la velocità è bassa diminuisce all'aumentare dell'agitazione fino a raggiungere valori di pochi minuti per velocità elevate.

Tutto questo supporta la tesi che, durante lo stadio iniziale della reazione, il processo controllante sia il trasporto di materia, che è legato alla bontà della dispersione liquido-liquido, ossia, alla dimensione delle goccioline di alcol disperse nell'olio: al diminuire delle dimensioni di queste goccioline aumenta la velocità dello scambio di materia. Una volta creata la dispersione però, la miscelazione non ha più importanza e la velocità di reazione dipende solo dalla temperatura alla quale avviene la reazione. Quindi, dopo questa regione a bassa velocità di reazione, c'è una regione veloce controllata dalla cinetica e una regione finale lenta in cui si raggiunge l'equilibrio. L'analisi cinetica ci spiega, quindi, l'importanza della miscelazione.

Un secondo parametro fondamentale nelle reazioni di transesterificazione è la **temperatura**.

La temperatura alla quale viene condotta normalmente la reazione, è di circa 60 °C nel caso si utilizzi metanolo e di 75 °C con etanolo.

Questi due valori sono prossimi alle temperature di ebollizione dei due alcol, questo appunto rappresenta il limite fisico superiore oltre il quale non è conveniente condurre la reazione.

Seguendo l'equazione di Arrhenius, un incremento della temperatura produce un aumento esponenziale della costante di reazione .

Secondo alcuni autori (Vicente et col, 1998) un incremento della temperatura unito ad una concentrazione elevata di catalizzatore

favorirebbero il verificarsi di reazioni secondarie di saponificazione dell'olio e neutralizzazione degli acidi grassi liberi, entrambe le reazioni secondarie sono da evitare in quanto consumano catalizzatore e provocano una diminuzione della quantità di metil esteri prodotta.

Figura 1.8: Effetto della temperatura e del tempo sulla conversione totale in metilesteri (150 rpm fissato)

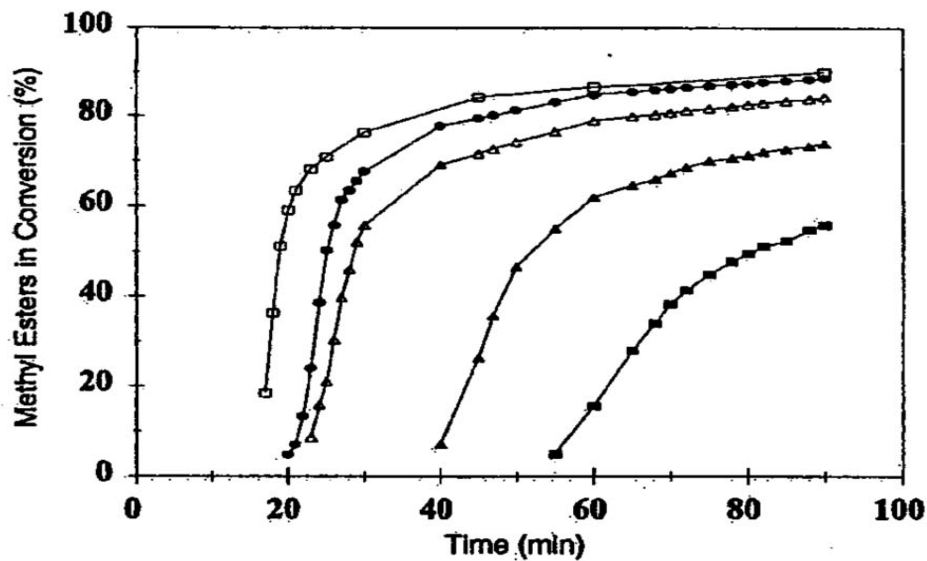


FIG. 3. The effect of temperature and time on the overall conversion to methyl esters at $N_{Re} = 3100$. (■) 30°C; (▲) 40°C; (△) 50°C; (●) 60°C; (□) 70°C. See Figure 1 for abbreviation.

Figura 1.9: Effetto della temperatura e del tempo sulla conversione totale in metilesteri (300 rpm fissato)

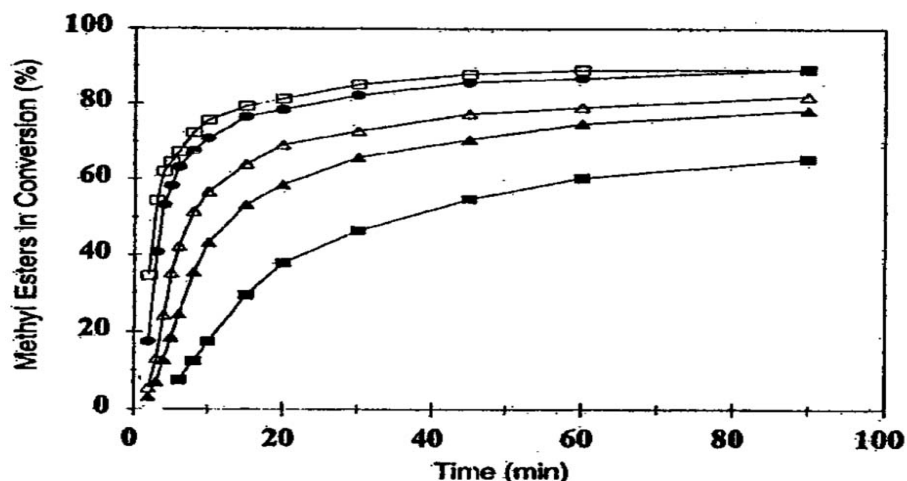


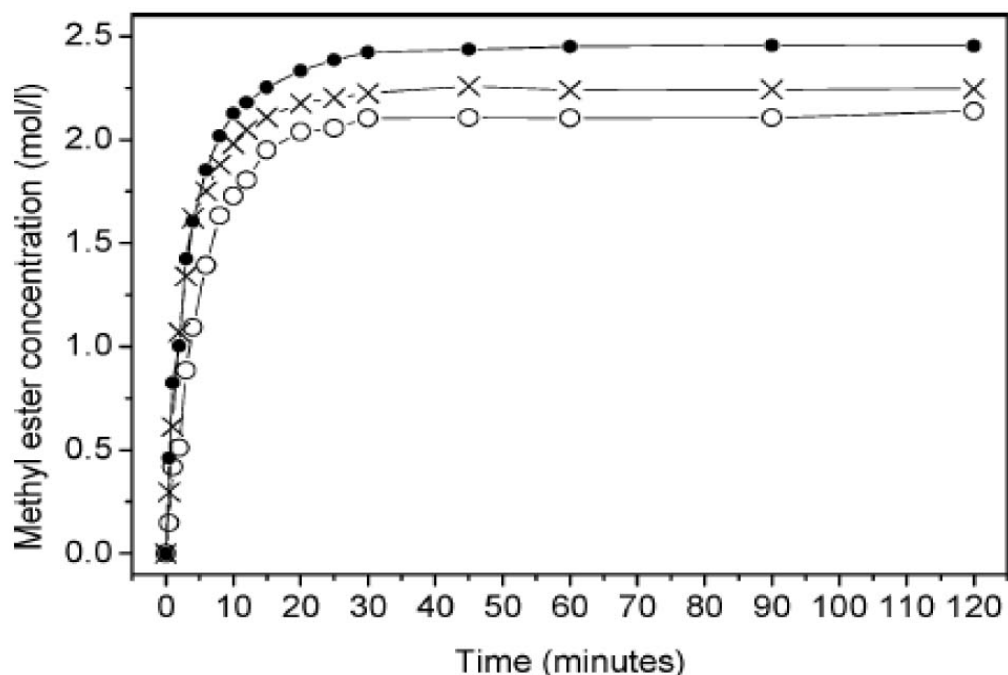
FIG. 4. The effect of temperature and time on the overall conversion to methyl esters at $N_{Re} = 6200$. (■) 30°C; (▲) 40°C; (△) 50°C; (●) 60°C; (□) 70°C. See Figure 1 for abbreviation.

L'effetto del **catalizzatore** è anch'esso di rilievo, in quanto riduce notevolmente i tempi di reazione.

In totale assenza di catalizzatore, con temperature comprese tra 120 °C e 150 °C e con tempi di reazione di circa 30 h la conversione raggiunge valori compresi tra il 15% e il 20%. Il processo di transesterificazione, come detto in precedenza, avviene sia in catalisi basica sia in catalisi acida; quest'ultima è più lenta, dal punto di vista cinetico, rispetto alla prima, ma dà dei buoni risultati se il contenuto di acidi grassi liberi e di acqua nell'olio è elevato. Vicente, Martinez, Aracil hanno dimostrato che, con l'aumento della quantità di catalizzatore, aumenta la conversione globale, fino ad un massimo di 1,5 %w/w come si vede chiaramente dalla figura seguente .

Industrialmente, la reazione è condotta in catalisi omogenea (1% in peso rispetto all'olio per NaOH o KOH, 1-5% in peso rispetto all'olio per H₂SO₄ o HCl), ossia la base o l'acido vengono disciolti nel metanolo e poi aggiunti all'olio nel reattore agitato.

Figura 1.10: Effetto della concentrazione di catalizzatore (dall'alto verso il basso: 1,5%w, 1%w, 0,5%w) a T=25°C e numero di giri fissato pari a 600 rpm

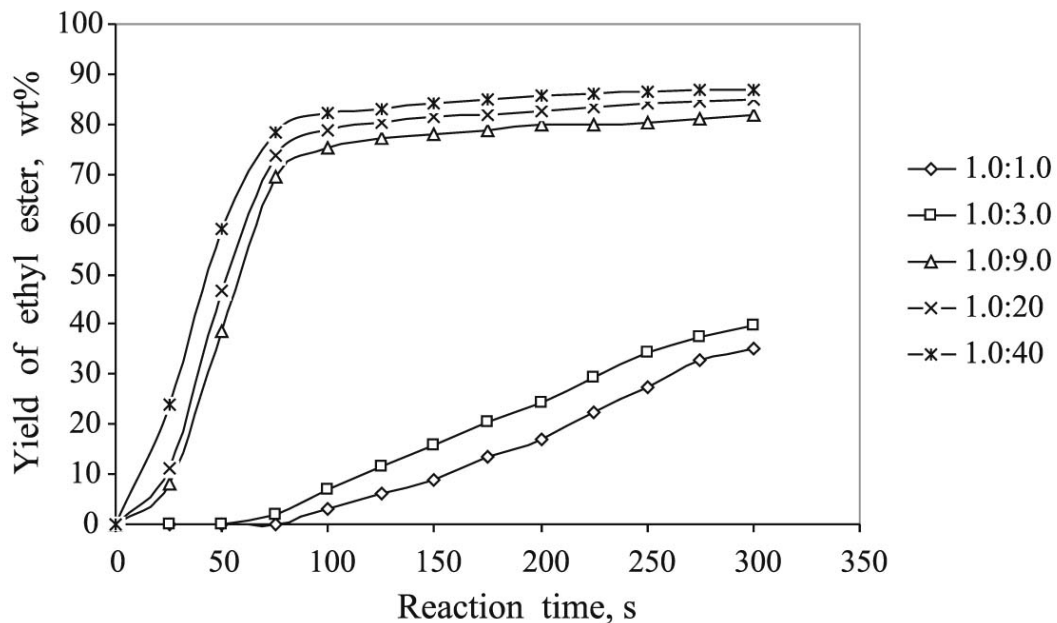


Di particolare importanza sono la **frazione molare alcol/olio vegetale** e **catalizzatore/olio vegetale**: è stato dimostrato che la frazione ottimale di alcol/olio per la produzione di biodiesel è di 6:1 circa (Knothe e col, 2005).

L'eccesso di alcol può provocare uno spostamento dell'equilibrio verso la formazione di prodotti, provocando pertanto, un aumento della produzione di biodiesel.

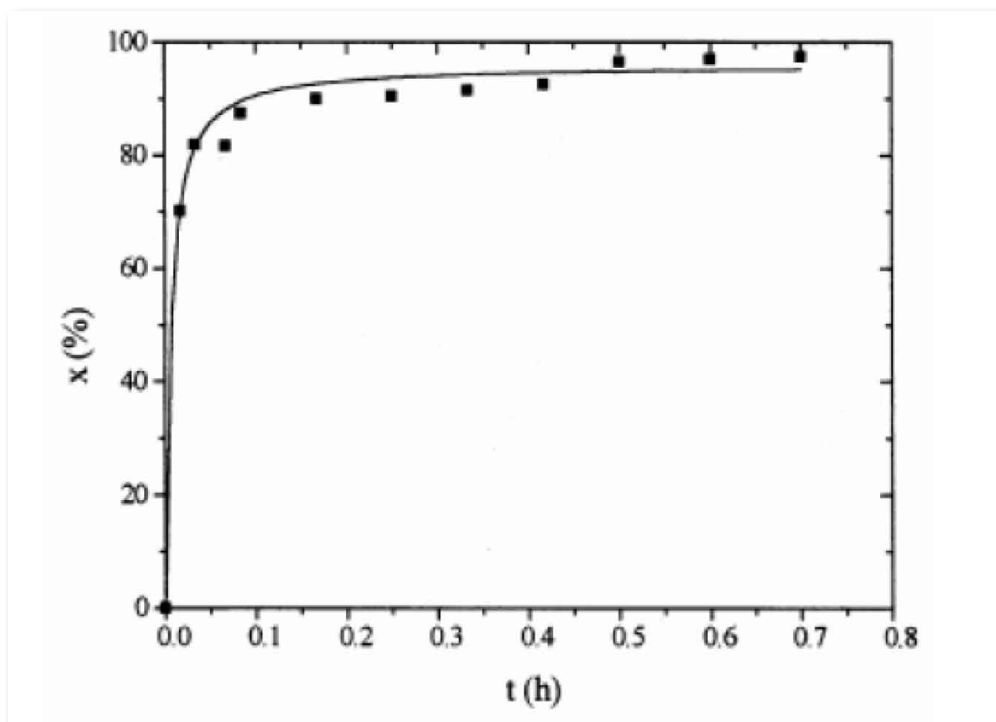
Riguardo alla frazione molare catalizzatore/olio, che è uno dei fattori più importanti del processo, il valore ottimale di catalizzatore iniziale è circa 1,5% w/w del catalizzatore (NaOH).

Figura 1.11: etil esteri prodotti a differenti frazioni molari.



Un altro parametro che deve essere considerato è il tempo di reazione. Dati sperimentali evidenziano un incremento della produzione di biodiesel legato all'aumento del tempo di reazione. Variando questi parametri è possibile ottenere diversi tempi di reazione per completare il processo di transesterificazione. E' possibile osservare l'andamento della reazione nel tempo in figura seguente.

Figura 1.12: Influenza del tempo di reazione nella reazione di transesterificazione.



Fonte: Vicente G. et col. 1998.

In ultimo dobbiamo considerare il contenuto iniziale di acqua e di acidi grassi liberi.

L'assenza di acqua nel medio di reazione è una condizione indispensabile.

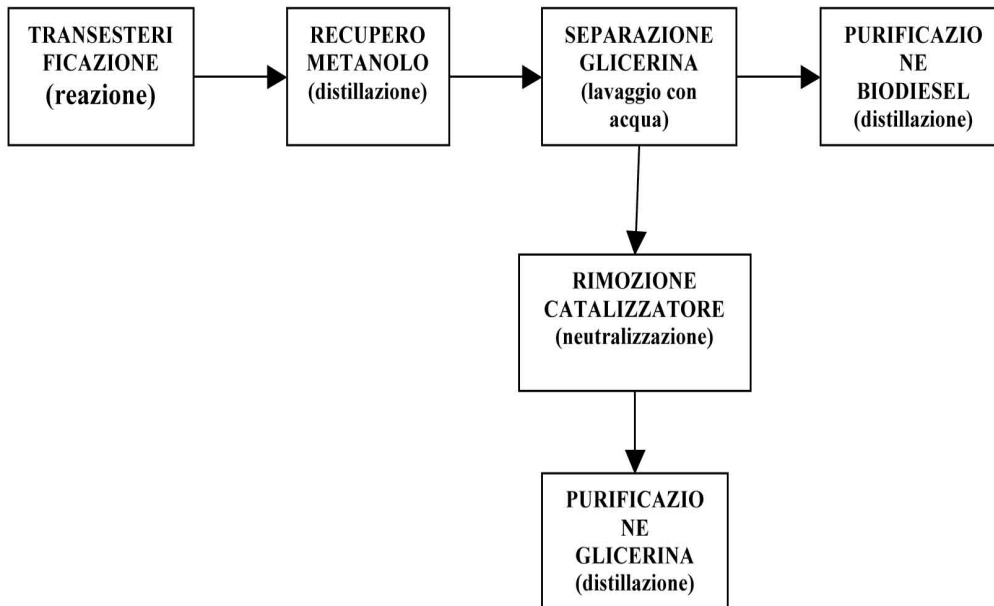
Come è stato detto precedentemente, la presenza di acqua comporta un'idrolisi degli alchil esteri formati.

Questo fatto, porta alla formazione di intermedi di reazione rendendo difficoltoso il processo di separazione tra biodiesel e glicerolo, inoltre riduce il rendimento del processo globale.

Inoltre il contenuto di acidi grassi liberi (FFA, *free fatty acids*) nell'olio deve essere inferiore allo 0,5% , poiché essi possono essere facilmente neutralizzabili con un catalizzatore basico, diminuendo così la carica di catalizzatore iniziale necessaria.

1.2 Fasi di produzione del biodiesel

Le fasi necessarie per la produzione di biodiesel a partire da olii vegetali sono:



- **Estrazione olio:** è necessario, innanzitutto, estrarre l'olio dai semi o frutti essiccati. L'estrazione può essere realizzata in forma meccanica (macinazione) o in forma chimica (utilizzo di un dissolvente);
- **Pretrattamento:** l'olio deve essere raffinato mediante un trattamento di purificazione preliminare per eliminare le impurità ed eventualmente l'acqua presente nell'olio. Questo processo è fondamentale quando si utilizza di olio proveniente da scarti di friggitoria;
- **Miscela di alcol e catalizzatore:** il catalizzatore viene preventivamente disciolto nell'alcol, sia che si trovi in forma liquida che in forma solida, creando così una miscela omogenea.
- **Reazione:** la miscela prodotta viene trasferita nel reattore di transesterificazione. Il tempo di reazione oscilla tra 1-8 ore. La temperatura del reattore è posta a circa 60 °C. Durante questa fase i

trigliceridi vengono trasformati in biodiesel e glicerina (seguendo lo schema di reazione precedentemente descritto);

- **Separazione:** la glicerina essendo più densa del biodiesel si deposita sul fondo, quindi è possibile eseguire una separazione per gravità, utilizzando un imbuto separatore nel caso in questione;
- **Eliminazione dell'alcol:** nella reazione di transesterificazione, l'alcol è addizionato in eccesso per spostare l'equilibrio di reazione verso la formazione di nuovi prodotti. Per questo motivo la frazione che non reagisce deve essere separata mediante distillazione o evaporazione. Se l'alcol non è stato eccessivamente contaminato può essere recuperato e nuovamente riutilizzato per il processo;
- **Neutralizzazione della glicerina:** la glicerina separata contiene una gran quantità di impurità come sapone o residui di catalizzatori. Per questo motivo la glicerina viene fatta reagire con un acido e successivamente raccolta in serbatoio di stoccaggio;
- **Lavaggio del biodiesel:** una volta separato dalla glicerina, il biodiesel deve essere lavato per poter eliminare tutte le impurezze contenute in esso. Il lavaggio può essere effettuato con acqua al fine di evitare la formazione di schiume ed emulsioni oppure utilizzando acido citrico $C_6H_8O_7$.

Il rapporto utilizzato è di 1:1, cioè un litro di acqua/acido citrico per litro di biodiesel. In una fase successiva si effettua una distillazione sottovuoto per eliminare l'acqua presente;

- **Rimozione del catalizzatore:** per rimuovere l'idrossido di sodio, ad esempio, si ricorre all'utilizzo di un reattore di neutralizzazione, con acido fosforico H_3PO_4 puro; il fosfato di sodio Na_3PO_4 risultante viene rimosso in un separatore gravimetrico e può essere utilizzato come fertilizzante.

Recenti studi puntano all'ottimizzazione delle diverse fasi sopra illustrate, in particolare la separazione dalla glicerina e la rimozione del catalizzatore, al fine di poter riutilizzare queste sostanze abbassando così i costi generali di produzione del biodiesel. Un'alternativa che si sta sviluppando negli ultimi anni è lo sviluppo del processo in catalisi eterogenea, la quale faciliterebbe senza dubbio queste due operazioni. Infatti, alla fine del processo, il catalizzatore si trova in entrambe le fasi liquide presenti nel reattore: una di maggior densità (sottostante) contenente glicerina e una meno densa (sovrastante) contenente olio e biodiesel; il metanolo non reagito si ripartisce nelle seguenti proporzioni: 60% con gli esteri e 40% con la glicerina. Nei processi cosiddetti convenzionali, il recupero del prodotto biodiesel è difficile e avviene tramite lavaggi con acqua, producendo ingenti quantità di acque di scarico inquinate, senza dimenticare che la successiva separazione del catalizzatore dall'acqua è anch'essa una operazione difficile. Nei processi con catalisi eterogenea questi problemi verrebbero completamente eliminati.

Ad esempio, come catalizzatori possono essere utilizzati: Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ [7], Sn(3-idrossi-2-metil-4-pirone)₂(H₂O)₂ [11], Pb(3-idrossi-2-metil-4-pirone)₂(H₂O)₂ [11], Hg(3-idrossi-2-metil-4-pirone)₂(H₂O)₂ [11], Zn(3-idrossi-2-metil-4-pirone)₂(H₂O)₂ [11] oppure zeoliti modificate attraverso scambio di ioni con metalli alcalini fortemente elettropositivi come K o Cs; in opportune condizioni di reazione, questi catalizzatori solidi hanno dato, dei buoni risultati e conversioni paragonabili a quelle dei processi con catalisi omogenea studiati finora, in prove su scala di laboratorio.

Altri obiettivi della ricerca odierna sono:

- sviluppo di sistemi di separazione più efficienti;
- sviluppo di reattori con minor consumo energetico.

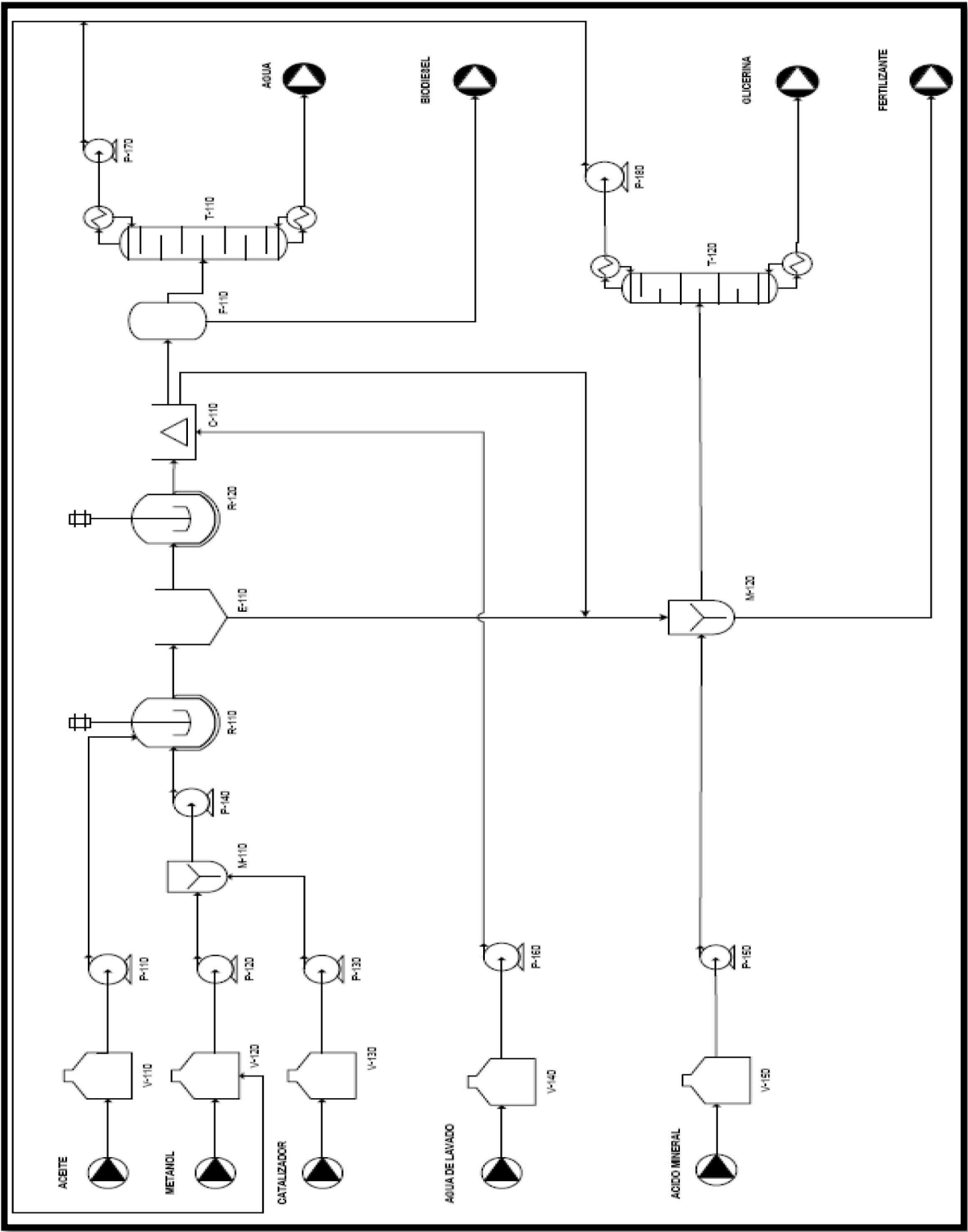
Nel primo caso si stanno studiando dei particolari *coalescers*, ossia dei separatori, costituiti da maglie intrecciate, che favoriscono la coalescenza delle goccioline della fase dispersa nella fase continua.

Nel secondo caso si stanno studiando, invece, reattori dotati di miscelatori statici, inseriti nelle tubazioni di carico dei reagenti; l'obiettivo di questi dispositivi è quello di creare e mantenere la dispersione di un liquido in un altro liquido. In questo modo si riducono i consumi energetici del reattore, poiché non c'è più bisogno di creare la dispersione all'interno con elevate velocità di agitazione, ma bisogna agitare la miscela di reazione, a velocità più basse, solo per garantire che la temperatura di reazione sia costante e non ci siano gradienti termici nella miscela. Un ulteriore sviluppo di questa soluzione è quello di inserire il catalizzatore solido all'interno dei miscelatori statici.

Tutte queste innovazioni hanno un impatto positivo sul bilancio energetico globale della filiera produttiva del biodiesel: si cerca di diminuire l'energia spesa per la produzione a tutto vantaggio dell'energia prodotta dal combustibile ottenuto.

Lo spirito della ricerca recente è volto, quindi, a cercare soluzioni innovative per le varie unità del processo, soluzioni che dovranno rendere macchine, impianti e processi sempre più efficienti.

Figura 1.13: schema impianto industriale continuo per la produzione di biodiesel



In E-110 avviene la decantazione principale nella quale viene eliminata la maggior parte della glicerina e consiste in un decantatore gravitazionale, mentre la seconda separazione avviene nell'apparato C-110 che è una centrifuga nella quale avvengono contemporaneamente sia il lavaggio con acido citrico che l'eliminazione del residuo di glicerina.

Chiaramente, risulta sconveniente effettuare la separazione direttamente nella centrifuga a causa della notevole viscosità e densità della glicerina.

I valori scelti come estremi, per la quantità di catalizzatore, provengono dalla letteratura, è stato studiato che per valori inferiori a 0,7 gr W%/W% la reazione avviene con difficoltà impiegando tempi lunghi, mentre per valori maggiori di 1,1 gr W%/W% è stata notata una maggiore probabilità di formazione di reazione parallele che porterebbero ad una diminuzione della resa finale del prodotto.

1.3 Tecnologie alternative per la produzione del biodiesel

Attualmente ci sono diverse alternative riguardanti la produzione di biodiesel che si differenziano per la transesterificazione catalitica di oli vegetali, nonostante sia il metodo più frequentemente utilizzato data la sua elevata versatilità ed applicabilità.

Di seguito verranno illustrati brevemente diverse possibilità di produzione di biodiesel:

Cracking termico e catalitico.

Il cracking termico si può definire anche come la trasformazione di una sostanza in un'altra per mezzo di calore in assenza di ossigeno o aria.

Questa trasformazione prevede la rottura dei legami chimici per la produzione di molecole più piccole (Fangrui e Milford, 1999).

Questo processo può essere eseguito in presenza di un catalizzatore, denominandosi così cracking catalitico.

Le sostanze che possono essere sottoposte a questo tipo di processo sono oli vegetali, grassi animali, acidi grassi naturali e metil esteri (Demirbas, 2008).

Per esempio, si può realizzare un cracking termico dell'olio di soia e realizzare una distillazione standard ASTM.

Circa il 60% in peso del prodotto ottenuto sono alcani o alchini, mentre circa il 10-15% risultano essere acidi carbossilici (Fangrui e Milford, 1999).

Per quanto riguarda il cracking catalitico si possono utilizzare tutti i catalizzatori tipici del cracking del petrolio.

Un esempio di questo tipo di catalizzatori sono il $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i quali a 450 °C producono un miscela di composti a basso peso molecolare che possono

subire un trattamento di purificazione per ottenere un biocombustibile (Fangrui e Milford, 1999).

Tuttavia il prodotto ottenuto presenta un'elevata quantità di composti aromatici, assomigliando così più ad una benzina che ad un combustibile diesel (Shay EG,1993).

Il cracking termico e catalitico per la produzione di biodiesel non è molto utilizzato a causa della complessità d'impianto e dei costi elevati.

Produzione di biodiesel mediante catalisi enzimatica

Il processo enzimatico utilizza la lipasi come catalizzatore biologico, potendo consumare olio residuali come materia prima senza produrre sottoprodotti contaminati. Questa tecnologia tenta di risolvere i problemi legati ai normali processi di produzione.

Il processo enzimatico ha, tuttavia, anche degli aspetti negativi ed inconvenienti al momento di produrre biodiesel:

- La transesterificazione con catalizzatore biologico non è una via economicamente perseguibile al momento. Senza dubbio però, si stanno realizzando molte sperimentazioni per cercare di trovare le condizioni ottimali per far avvenire la reazione (temperatura, pH, ceppo di microorganismo per generare l'enzima, solvente, etc.) con l'obiettivo di rendere il processo competitivo epr l'industria chimica. (Demirbas, 2008).
- La lipasi è un enzima molto più efficiente quando viene utilizzato con alcoli a catena lunga, per realizzare la transesterificazione, che

quando si utilizzano metanolo o etanolo. Inoltre il processo enzimatico necessita della presenza di un dissolvente organico.

Il principale inconveniente del processo enzimatico è l'alto costo del catalizzatore biologico o della lipasi.

Tuttavia, si stanno svolgendo studi, che hanno come obiettivo quello di aumentare la stabilità operativa dell'enzima (il riciclo nel processo discontinuo o aumentare l'uso nel processo continuo) diminuendo così l'incidenza dell'alto costo del catalizzatore nel costo globale del processo.

I tempi di reazione sono maggiori utilizzando catalizzatori biologici piuttosto che quelli basici, e per questo il rendimento del processo risulta più basso.

Produzione di biodiesel via Fischer-Tropsch

Un'altra tecnologia per la produzione di biodiesel è quella che sfrutta l'utilizzo di gas di sintesi derivati da biomassa.

Questo processo è molto flessibile e può essere sfruttato utilizzando differenti tipi di biomassa, includendo perciò anche olii vegetali e grassi animali.

Il processo può essere riassunto in due fasi:

- Produzione di gas di sintesi che provengono da biomassa mediante gasificazione in letto fluidizzato o in un reattore a flusso laminare. I prodotti della combustione della biomassa sono gas (come idrogeno, diossido di carbonio e metano), catrame e un residuo solido carbonioso.

I gas vengono poi separati per ottenere gas consistenti in H_2+CO .

- Il gas di sintesi è molto utilizzato nell'industria chimica per la produzione di molti prodotti organici. Il processo Fischer-Tropsch converte il gas di sintesi in idrocarburi liquidi a lunga catena utilizzando un catalizzatore di ferro di cobalto. Così facendo si trasforma un residuo in un prodotto con alto valore aggiunto che non deriva dalla raffinazione del petrolio. Questa via di produzione del biodiesel sta iniziando ad essere competitiva grazie alle migliorie che vengono effettuate ai catalizzatori e al processo (Demirbas, 2008)

Utilizzo di alcol supercritico

Questo metodo alternativo venne proposto per la prima volta da Saka e Kusdiana (2001) e Demirbas (2002) date le difficoltà che sorgono nel processo di transesterificazione quando le materie prime sono di bassa qualità.

I problemi che si verificano maggiormente, riguardano la formazione di intermedi indesiderati, la difficoltà di separazione, la purificazione di biodiesel e glicerina.

L'impiego di alcol supercritico (normalmente metanolo) risolve in parte questi problemi grazie alla formazione di una sola fase quando si porta a termine la reazione.

Questo metodo evita l'utilizzo di catalizzatori e presuppone un risparmio di energia, tempo di reazione ridotto e separazione diretta dei prodotti di reazione.

Sono necessari solamente 240 secondi affinché si possa produrre la stessa quantità di metil estere ottenuta con il processo di transesterificazione convenzionale (Saka e Kusdiana, 2001).

Questa reazione catalizzata con metanolo supercritico viene eseguita in un reattore cilindrico in acciaio inossidabile (autoclave) alla temperatura di 520 K.

Gli inconvenienti del processo sono l'alta temperatura e pressione necessarie per eseguire la reazione (250 °C e 45 MPa) e la gran quantità di metanolo necessaria (rapporto molare pari a 42:1) (Saka e Kusdiana 2001).

Nella tabella seguente sono riportate le differenze operazionali tra i due processi.

Tabella 1.3: comparazione tra processo super critico e convenzionale

	Processo Convenzionale	Processo Supercritico
Alcol utilizzato	Metanolo	Metanolo
Catalizzatore	Alcali (NaOH o KOH)	No
Temperatura di reazione (K)	303.338	523.573
Pressione di reazione (MPa)	0.1	10-25
Tempo di reazione (min)	60-360	7-15
Produzione di	96	98

metil esteri (%w/w)		
Necessità di purificazione	Metanolo, glicerina, catalizzatore	Metanolo

A scoraggiare l'impiego di questo processo innovativo sono soprattutto i costi globali di reazione, al momento notevolmente superiori rispetto a quelli del processo convenzionale, per questo motivo l'utilizzo di alcol super critico è relegato in una posizione di secondo piano.

Capitolo 2

OBIETTIVO DELLA TESI

Il lavoro di tesi è stato svolto in collaborazione con l'*Universidad Complutense de Madrid* e l'Università di Bologna.

Tale progetto prevede l'impiego di nuove materie prime, utilizzabili nel processo di produzione del biodiesel.

L'innovazione riguarda lo studio di nuovi materiali impiegabili, chiamati di seconda generazione, la messa a punto di un processo ottimale in grado di produrre il massimo biocombustibile possibile.

Il lavoro fatto è diviso principalmente in tre parti.

La prima parte svolta presso il dipartimento *Ingenieria Quimica*, della facoltà di *Ciencias Quimica, dell'Univesidad Complutense de Madrid* (Madrid, Spagna), riguardava lo studio e il controllo di qualità del biodiesel prodotto da un particolare tipo di olio ricavato dai semi di una specie di palma, originaria del sud America, chiamata *Orbignya phalerata*, comunemente detta Babassu (o Babaçu).

Il lavoro riguardava uno studio preliminare delle caratteristiche intrinseche dell'olio e successivamente quelle del biodiesel ottenuto.

Nella seconda parte, svolta anch'essa presso l'*Univesidad Complutense de Madrid*, il biodiesel prodotto dall'olio di Babassu, è stato miscelato ad altri biocombustibili diesel ottenuti rispettivamente da olio di Colza (*Brassica*

napus o *Brassica napus oleifera*) e Soja (*Glycine max*), con il fine di trovare l'optimum economico corrispondente alle prestazioni ottimali.

Ognuno dei tre biodiesel presenta costi e proprietà differenti, punti di forza che permetterebbero al prodotto finale di ottenere caratteristiche altamente performanti. Il lavoro è stato principalmente quello di preparare diverse combinazioni di biodiesel, miscelando in proporzioni differenti i tre biocombustibili.

In seguito si è proceduti ad effettuare un controllo di qualità mirato a confermare le proprietà ottenute.

La terza fase del lavoro, che invece è stata svolta presso i laboratori DICMA (*Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e Ambientale*) dell'Università di Bologna, riguarda lo studio dei coefficienti di trasferimento di materia attraverso uno studio computazionale simulando processi di produzione di biodiesel mediante l'utilizzo di fogli excel al fine di migliorare la fase iniziale del progetto ottenendo un risparmio in termini energetici.

2.1 Olio di babassu

L'olio vegetale utilizzato è, come detto precedentemente, estratto dai semi della palma di Babassu, *Orbignya phalerata*, un pianta molto simile alla tradizionale palma da cocco, le cui proprietà principale sono descritte nella tabella seguente.

Nella tabella successiva invece sono riassunte le proprietà dei metil esteri ottenuti a partire da questo olio.

Gli esteri derivati da oli vegetali possono essere chiamati biodiesel solo se soddisfano gli standard imposti dalle norme ASTM o ISO.

Il Babassu, (in portoghese Babaçu) *Orbignya phalerata*, è una pianta simile alla palma da cocco, che produce semi delle dimensioni variabili tra 8 e 15 cm³ di volume.

La noce prodotta dalla palma di Babassu può essere suddivisa in parti:

- Esterna: fibrosa (Epicarpo);
- Intermedia: fibrosa-amidacea (Mesocarpo);
- Interna: legnosa (Endocarpo), nella quale è inserita la mandorla.

La composizione fisica è descritta nella figura successiva:

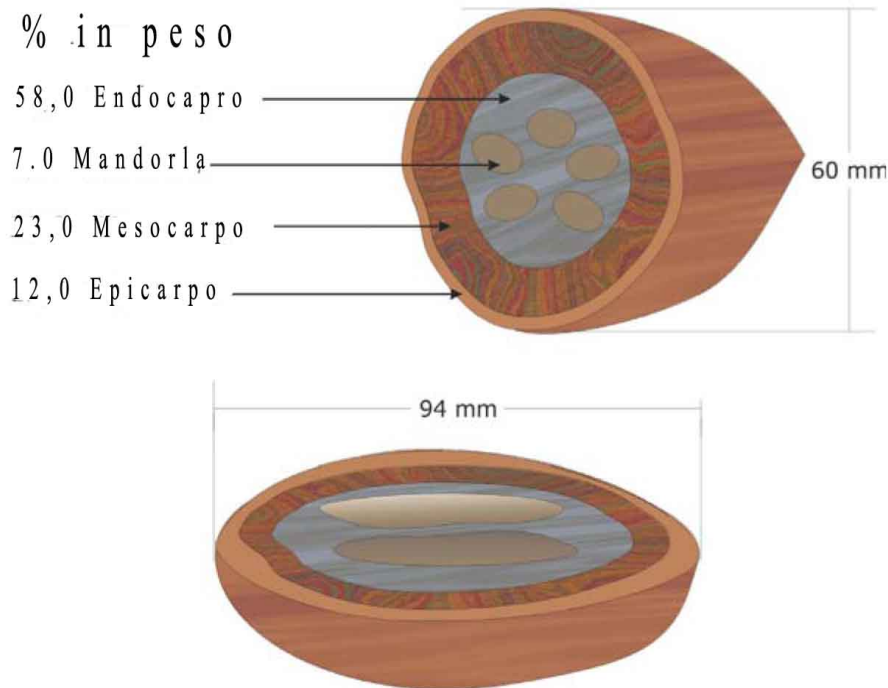


Figura 2.1: struttura interna noce di Babassu

La mandorla corrisponde a circa il 6-8% del peso totale della noce, avvolta in un tegumento castano separata da un'altra parete divisoria. Pesa circa 3-4 gr e contiene dal 60-68% fino ad un massimo del 72% dell'olio totale in condizioni di crescita particolarmente favorevoli.

La mandorla viene fatta essiccare completamente o fino ad un contenuto di acqua massimo del 4%.

Nel 2006, 117.150 tonnellate di noci Babassù sono state raccolte.

Nello regione di Maranhao (regione del Brasile situata a nord-est) è concentrata il 94,2% della produzione nazionale.

L'olio di babassu, essendo un olio vegetale, nel suo complesso è composto prevalentemente da glicerolo e acidi grassi a formare esteri che sono conosciuti come trigliceridi. Gli acidi grassi che sono presenti maggiormente, sono noti con il loro nome comune:

acido butirrico, caprico, laurico, miristico, palmitico, stearico tra gli acidi saturi e oleico, linoleico, linolenico e arachidonico tra gli acidi (Moretto e Fett, 1998; Bobbio e Bobbie, 2001).

Tabella 2.1: proprietà olio di Babassu

Proprietà dell'olio di Babassu	
Indice di Iodio	≈10-18
Indice Perossido (meqO/gr)	3,05
Indice Acidità (mg/gr)	0,301
Sedimenti (%v/v)	0,039
Indice di rifrazione	1,448 – 1,451
Materia insaponificabile (g/100g olio)	Max 1,2%
Percentuale Acidi Grassi (70% della massa totale)	
Acido Laurico C_{12:0}	≈48 %
Acido Miristico C_{14:0}	≈16%
Acido Palmitico C_{16:0}	≈10%
Acido Stearico C_{18:0}	≈2%
Acido Oleico C_{18:1}	≈14%
Acido Linoleico C_{18:2}	≈5%
Altri	≈5%
Proprietà fisiche	
Viscosità Cinematica 40°C (mm²/sec)	34,840
Numero Cetani	38

Tabella 2.2: Proprietà fisiche Biodiesel ottenuto da Babassu.

Proprietà	Biodiesel (metil esteri)
Indice di Iodio (Wijs)	18
Indice Perossido (meqO/gr)	3,05
Indice Acidità (mg KOH/gr)	0,301
Acidi grassi liberi (%)	0,06
Indice Saponificazione (mg KOH/gr)	130
Materia insaponificabile (g/100g olio)	1,13
Sedimenti (%v/v)	0,028
Umidità e Sost. Volatili (%)	0,038
Glicerina libera (% m/m)	0,026
Densità 25°C (g/cm³)	0,867
Viscosità Cinematica (mm²/s)	3,131
Numero Cetani	38,6
CFPP °C (Cold Filter Plugging Point)	-4
Pour Point °C	-6
Cloud Point °C	-3
Flash Point °C	116
Stabilità Ossidativa (h)	Superiore alle 6 h
Glicerina libera (%)	0,02

Figura 2.2a, 2.2b e 2.2c: palma di babassu, noce e olio di babassu



Capitolo 3

PARTE SPERIMENTALE METODI ANALITICI, APPARATI

3.1. Metodi analitici

In questo capitolo saranno descritti i metodi analitici e le apparecchiature utilizzate per l'analisi del biodiesel prodotto.

3.1.1 Misura della densità relativa

La misurazione della densità del biodiesel è stata effettuata attraverso l'impiego di un picnometro, di volume pari a 50 ml (25°C, 1 atm).

La procedura seguita è stata la seguente:

1. È stata misurata la massa del picnometro secco;
2. È stata misurata la massa del picnometro riempito con acqua distillata fino al segno di riferimento;
3. È stata pesata la massa di campione di biodiesel introdotto nel picnometro.

Questa misura sarà accurata solamente per campioni che non assorbono acqua.

Per ogni fase del procedimento sono state effettuate 5 misurazioni.

Ogni pesata è stata ripetuta 3 volte.

Per la misurazione del peso è stata utilizzata una bilancia da laboratorio con sensibilità fino a 0,00001 gr.

Parametri utilizzati:

- Densità acqua distillata (25°C, 1 Atm): **0.997 mg/ml**
- Media peso Picnometro secco: **45,666 gr**
- Media peso Picnometro + Acqua Distillata: **100,984 gr**
- Media peso campione Biodiesel: **93,794 gr**

$$\text{Densità Biodiesel} = \left[\frac{(M3 - M1)}{(M2 - M1)} \right] * \text{densità acqua distillata}$$

M1= peso picnometro secco

M2= peso acqua distillata

M3 = peso biodiesel + picnometro

Densità campione Biodiesel Babassu (25°C, 1atm) : 0,8674 gr/ml

Figura 3.1: picnometro 50 ml



3.1.2 Misura della viscosità

Per la misurazione della viscosità sono stati utilizzati tre viscosimetri a capillare Cannon-Fenske.

Il viscosimetro viene riempito con il campione e posto in un bagno termostatico a 40°C, lasciandolo stabilizzare per circa un ora.

Dopo di che, sono state effettuate tre prove, il risultato finale è ottenuto dalla media di queste.

Eq. Poiseuille:

$$Q = \frac{\pi * \Delta P * R^2}{8 * L * \mu}$$

$$\Delta P = \rho * g * h$$

$$\frac{\mu}{l} = \frac{g * h * R^4}{8 * L * Q}$$

$$\frac{\mu}{l} = \text{Viscosità Cinematica (cSt)}$$

$$t = \frac{v}{Q}$$

$$\frac{\mu}{l} = \frac{9 * h * R^4 * t}{8 * L * v}$$

$$K = \frac{9 * h * R^4}{8 * L * v}$$

K = costante viscosimetro

$$v = \frac{\mu}{l} = K * t$$

Tabella 3.1: costanti viscosimetri

Viscosimetri	Costanti Viscosimetro (K)
1298	0,0086848
1299	0,0081437
8990	0,036269

Risultati ottenuti per il campione di biodiesel di babassu:

tempo = 86,33 secondi

K = 0,036269

$$\nu = K * t = 86,33 * 0,036269 = 3,113 \text{ cSt}$$

Figura 3.2: viscosimetri a capillare



3.1.3 Misura della stabilità all'ossidazione

Il biodiesel è un combustibile derivato da olii e grassi animali e vegetali. Per cui soggetto a fenomeni di ossidazione, come i tempi di conservazione lunghi, esposizione al calore all'aria, inoltre la presenza di metalli in tracce e perossidi può favorire processi ossidativi e incidere sulla qualità del biodiesel.

La stabilità ossidativa del biodiesel dipende principalmente dalle differenti proporzioni di acidi grassi saturi e insaturi presenti negli olio utilizzato per la transesterificazione. Acidi grassi saturi, sono più stabili rispetto agli insaturi, la presenza di queste insaturazione favorisce processi ossidativi.

Per valutare la stabilità ossidativa di biodiesel sono usati test di ossidazione accelerata, in particolare il test del Rancimato, impiegando il *Rancimat 743* di *Metrohm*, come previsto dalla normativa europea EN 141112, una temperatura di 110°C per un tempo minimo di 6 ore necessario per analizzare i principali prodotti primari di ossidazione.

Lo schema di base del funzionamento della Rancimat come illustrato nella figura, consiste nel far passare il flusso d'aria attraverso il campione di biodiesel tenuto sotto costante riscaldamento di 110 ° C per un minimo di 6 ore.

L'entrata di O₂, permette di attivare meccanismi di ossidazione, con formazione di formaldeide, che evaporando passa alla cella di conduttività che, contenendo acqua riesce ad intrappolare questa molecola.

L'intorbidimento del campione di acqua indica l'avvenuta ossidazione del campione.

La cella di conduttività permette di effettuare una misura in continuo della conduttività della soluzione assorbente e porla in funzione del tempo.

La conducibilità della soluzione, costante, subisce un brusco innalzamento, fenomeno che sta ad indicare l'avvenuta ossidazione.

Figura 3.3 : Schema funzionamento Ranciamato

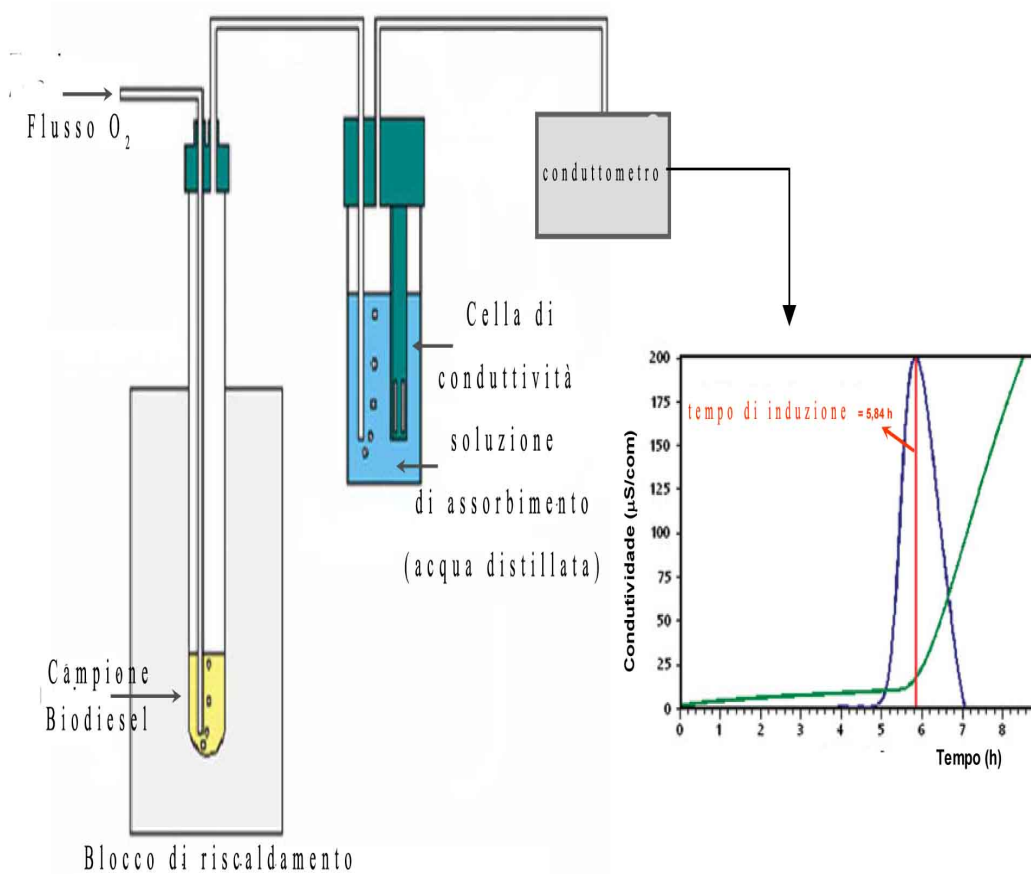
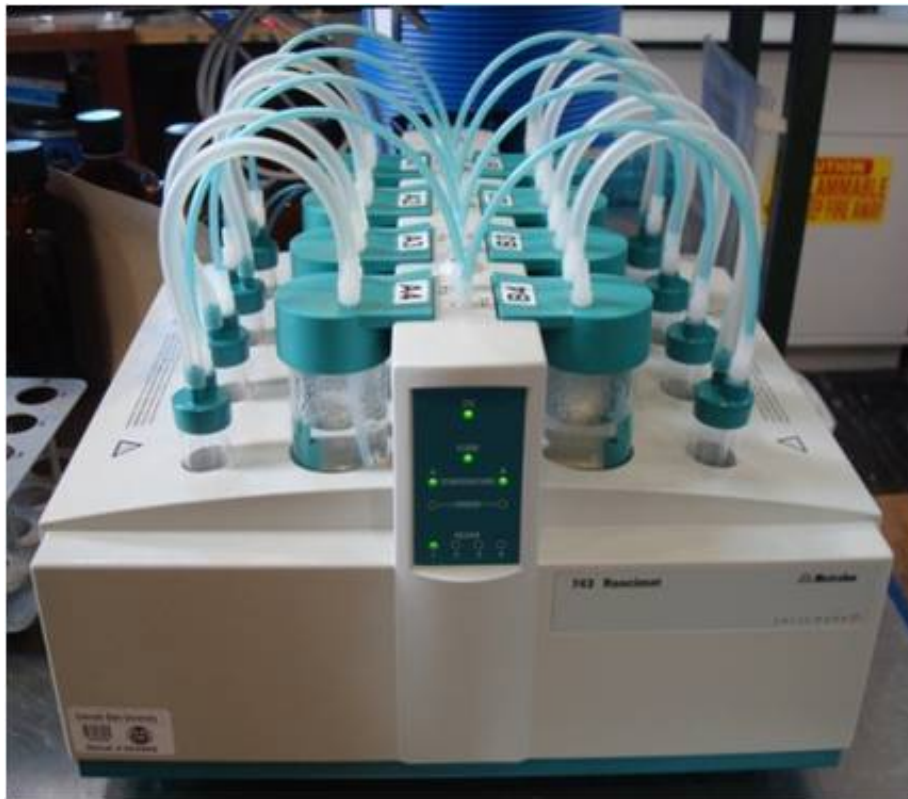


Figura 3.4: Apparato misurazione Rancimat (Universidad Complutense Madrid)



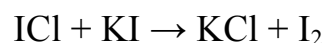
3.1.4 Determinazione indice di Iodio

L'indice di iodio rappresenta la quantità di Iodio, espressa in grammi, che può essere fissata in 100g di sostanza grassa. Tale indice esprime il grado di insaturazione degli acidi che costituiscono il grasso, sia in forma libera che combinati. La determinazione si fonda sulla caratteristica tipica degli acidi grassi non saturi, di fissare in opportuni condizioni, gli alogeni: $-\text{CH}=\text{CH}- + \text{I}_2 \rightarrow -\text{CHI}-\text{CHI}-$. Lo iodio in forma molecolare non avrebbe la reattività necessaria per far avvenire questa reazione, perciò si utilizzano composti deboli contenenti iodio e capaci di dissociarsi rapidamente e rilasciare iodio in forma attiva. Questa è ad esempio il tricloruro di iodio che, in soluzione acetica, si scinde in monocloruro e cloro: $\text{ICl}_3 \rightarrow \text{ICl} + \text{Cl}_2$.

La reattività è espressa dal monocloruro di iodio che è molto instabile e si addiziona al doppio legame $-\text{CHI}-\text{CHCl}-$.

L'aggiunta di un atomo di cloro e di un atomo di iodio equivale alla prima reazione indicata e in pratica rappresenta l'assorbimento di una molecola di iodio.

La determinazione dell'indice di Iodio, si determina tramite titolazione della iodio liberato attraverso la soluzione di KI dall'eccesso di monocloruro non reagito, con una soluzione di tiosolfato 0,1N (titolazione iodometrica).



Apparecchiatura utilizzata:

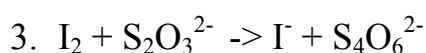
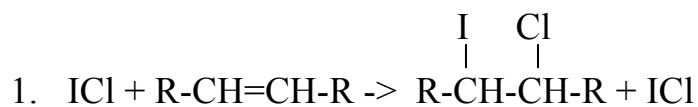
- Beute avente capacità di 500ml, provviste di tappi in vetro smerigliato e completamente asciutte
- Burette da 50ml graduata in 0.05ml
- Pipette graduate da 20 ml
- Cilindro graduato da 100ml

- Bilancia analitica
- Apparato per misurazioni titoli

Reattivi impiegati nella misurazione:

- Ioduro di potassio, soluzione di 100g/l, non contenente iodato o iodio libero
- Tiosolfato di sodio soluzione volumetrica standard $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1\text{N}$ (standardizzato non oltre 7 giorni prima dell'uso)
- Solvente preparato miscelando volumi uguali di cicloesano e di acido acetico
- Reagente di Wijs, contenente monocloruro di iodio in acido acetico.

Reattivo di Wijs (0,1 mol/l, 2 N): miscela formata da ICl_2 , CH_3COOH , CCl_4 .



Indice di Iodio = f(volume bianco – volume campione)

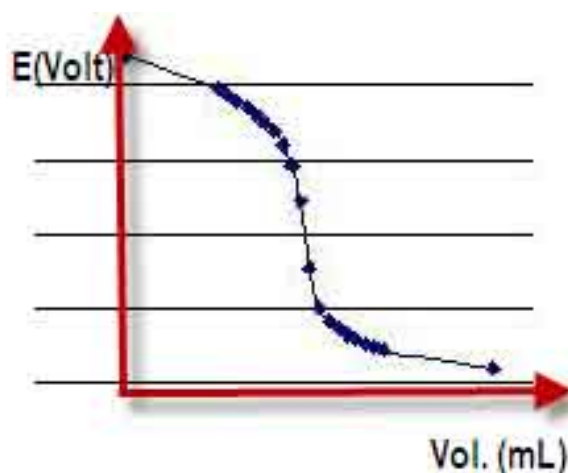


Figura 3.5: Apparechiatura misurazione Iodio



Versare la 0,3 gr di campione di biodiesel da analizzare nella beuta da 500ml . Aggiungere 20ml della miscela cicloesano/ acido acetico in modo da sciogliere il grasso. Aggiungere esattamente 25 ml del reattivo di Wijs, inserire il tappo, agitare il contenuto e riporre la beuta al buio per un tempo di 2 ore. Analogamente preparare un campione di bianco col solvente e il reattivo di Wijs, ma tralasciando la sostanza da analizzare. Trascorso il periodo necessario, terminare la reazione aggiungendo 20ml della soluzione di ioduro di potassio e 150 ml di acqua in ciascuna delle beute.

Tarare lo strumento con la soluzione di bianco.

Titolare con la soluzione standard di tiosolfato di sodio fino a colorazione giallo paglierino della soluzione.

Effettuare due determinazioni sullo stesso campione.

3.1.5 Determinazione acidità

La determinazione dell'acidità consiste nella misurazione degli acidi grassi liberi, FFA (*free fatty acid*) presenti nella miscela di biocarburante.

L'indice di acidità ci indica la stabilità del biodiesel durante il suo periodo di conservazione. E' definita come la quantità di NaOH (idrossido di sodio) necessaria a neutralizzare gli acidi liberi presenti in un grammo di campione.

Questo metodo consiste nell'analizzare una quantità nota di biodiesel con una miscela di etanolo ed etere etilico, seguita poi da una titolazione acido-base degli acidi grassi liberi con una soluzione etanolica di NaOH.

Reagenti impiegati:

- 10 gr biodiesel Babassu
- 50 ml di etanolo
- indicatore acido-base fenoftaleina
- gocce di NaOH

Strumentazione impiegata:

- beker da 250 ml
- beker da 150 ml
- matraccio tarato 1000 ml
- pipetta volumetrica 50 ml
- agitatore magnetico
- piastra riscaldante
- bilancia di precisione

Lo strumento utilizzato per la titolazione è lo stesso impiegato per la determinazione del numero di iodio, cioè 702 SM Tritino, con elettrodo solvotrodo.

Preparazione della soluzione di idrossido di sodio (NaOH) 0,1 N.

La soluzione si prepara dissolvendo 4 grammi di NaOH solido in 125 ml di acqua distillata, travasandola successivamente in un matraccio da 1000 ml.

Vengono pesati 0,3 gr della soluzione precedente.

Questa quantità viene dissolta in 50 ml di etanolo (neutralizzato con idrossido di sodio). Si aggiunge poi fenoftaleina e si titola nel titolatore automatico con la soluzione di idrossido di sodio preparata precedentemente.

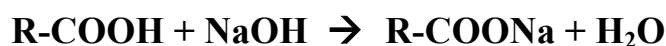
Alcol Etilico utilizzato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), purezza 97 %.

Soluzione indicatrice di fenoftaleina ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$), dissolvere 1gr di fenoftaleina in alcol etilico e diluire a 100 ml.

Procedura:

- Neutralizzare l'etanolo con la soluzione di idrossido di sodio 0,1 N;
- Si dissolvono 10 gr di biodiesel in 50 ml di etanolo neutralizzato;
- Si aggiungono 2 ml di indicatore fenoftaleina;
- Calibrazione dello strumento con soluzioni tampone a pH=4 e pH=7;
- Titolare la soluzione di idrossido di sodio nel titolatore automatico.

Durante la titolazione si osserva il passaggio da una soluzione trasparente ad una colorazione rosea, che indica il raggiungimento del punto di equivalenza.



Per la maggior parte dei grassi, la percentuale di acidi FFA si considera come percentuale di acido oleico presente (PM=282).

I FFA vengono espressi in acidità, anziché in percentuale di acidi grassi. Se in un campione sono presenti differenti tipi di acidi grassi liberi, come per esempio acido oleico, laurico, palmitico i cui pesi molecolari sono, rispettivamente: 202, 200 e 256, è normale osservare diversi punti di equivalenza per ogni acido grasso.

$$\% \text{ FFA} = \frac{V * N * 28,2}{\text{gr. Campione}}$$

- V= volume (ml) di NaOH consumato nella titolazione
- N = Normalità di NaOH
- gr. = grammi di biodiesel

$$\mathbf{ACIDITA' = \% \text{ acidi grassi liberi} * 1,99}$$

Questa tecnica può essere utilizzata per valutare la quantità di FFA presenti sia negli olii che nei biodiesel.

Tabella 2.2: Valori acidità biodiesel babssu puro

Campione Biodiesel puro	Indice acidità (mg KOH/gr)	Grado acidità
Prova n°1	0,301	0,598
Prova n°2	0,294	0,585

Tabella 3.3: valori acidità miscela binaria Colza-Babassu

Biodiesel Colza (%)	Biodiesel Babassu (%)	Indice acidità (mg KOH/gr)	Grado acidità
90	10	0,1559	0,3102
80	20	0,1473	0,2931
70	30	0,1735	0,3452
60	40	0,1036	0,2061
50	50	0,1896	0,3773
40	60	0,0615	0,1223
30	70	0,2122	0,4222
20	80	0,1711	0,3404
10	90	0,2071	0,4121

Tabella 3.4: valori acidità miscela terziaria Soia-Colza-Babassu

Biodiesel Soia (%)	Biodiesel Colza (%)	Biodiesel Babassu (%)	Indice acidità (mg KOH/gr)	Grado acidità
85	10	5	0,1070	0,2129
80	10	10	0,1848	0,3677
75	10	15	0,1984	0,3948
75	15	10	0,2184	0,4346
70	25	5	0,1546	0,3706
70	20	10	0,1895	0,3771
70	10	20	0,1704	0,3990
65	20	15	0,2122	0,4222
60	35	5	0,1592	0,3168
60	20	20	0,1150	0,2288
60	10	30	0,2240	0,4457
50	20	30	0,2278	0,4533

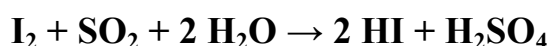
3.1.6 Umidità

Il contenuto di acqua presente nel biodiesel e nelle sue miscele viene determinato utilizzando il metodo Karl-Fisher.

Secondo la normativa europea, la percentuale di acqua non deve superare lo 0,05%.

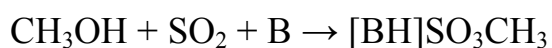
Il metodo di Karl Fischer consiste in una titolazione volumetrica il cui punto d'equivalenza è rilevato per via amperometrica: il metodo è molto sensibile ed è possibile rilevare concentrazioni di acqua fino a poche parti per milione (ppm).

Il principio della tecnica si basa sull'ossidazione dell'anidride solforosa ad opera dello iodio, reazione che richiede la presenza di acqua:



La titolazione si svolge in un solvente anidro, in presenza di una base in grado di neutralizzare l'acido solforico prodotto dalla reazione, così da creare una soluzione tampone ad un pH nel range 5÷7, ottimale per lo svolgersi della reazione.

Il processo si compone essenzialmente di due passaggi, la reazione del metanolo con l'anidride solforosa a dare un monometil-solfito che viene successivamente ossidato dallo iodio (RN rappresenta una molecola di base generica)



B rappresenta una molecola generica.

Procedura di calibrazione:

- si effettua una iniezione di 1 ml di acqua distillata
- Si attende la stabilizzazione dello strumento
- Si ripete la procedura 3 volte.

Procedura misurazione:

- Si pesa una siringa sterile vuota
- Si riempie la siringa con il campione di biodiesel
- Si inietta nel campionatore

3.1.7 Determinazione del numero dei perossidi , %

La determinazione dell'indice di perossido (IP), è una misura del contenuto di ossigeno relativo, in termini di equivalenti di O₂ per Kg di acido grasso.

Esprime la quantità di doppi legami presenti nell'olio o nel biodiesel e quindi il grado di ossidazione ottenibile.

L'IP è determinato dissolvendo il campione di biodiesel in una soluzione di acido acetico e cloroformio, addizionando iodato di potassio e titolando lo iodio liberato con una soluzione di tiosolfato di sodio, usando come indicatore Almidòn.

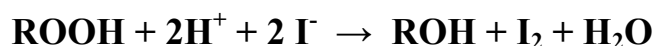
Il risultato sarà quindi espresso come espresso come equivalenti di perossido per 100gr di campione, secondo la seguente equazione:

$$IP = \frac{(V2 - V1) * N * f}{m}$$

Dove, IP è indice di perossido; V1 è il volume espresso (ml) della soluzione di Na₂S₂O₃ usata nel campione di bianco, V2 è il volume (ml) della

soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usata nel campione di biodiesel; N è la normalità della soluzione di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ impiegata; f è un fattore di correzione ed m è la massa, espressa in gr, di campione.

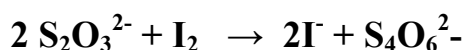
La determinazione dell'IP, si basa su di una titolazione redox secondo le seguenti reazioni:



Gli idroperossidi in presenza di KI si riducono.

La quantità di I_2 che si libera da questa reazione è direttamente proporzionale alla quantità di idroperossidi presenti nel campione, per cui si può risalire alla loro quantità mediante titolazione con tiosolfato di sodio a concentrazione nota.

In seguito alla titolazione con tiosolfato di sodio 0,01 N avviene la seguente reazione redox:



l'aggiunta di tiosolfato continua fino a quando non scompare il colore azzurro della soluzione: ciò indica che tutto lo I_2 liberato è stato titolato.

Reagenti impiegati:

- miscela acido acetico e cloroformio 3:2
- soluzione satura di KI
- soluzione di tiosolfato di sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N
- indicatore visuale Almidon 10%
- acqua distillata

Procedura:

5 gr di campione di biodiesel vengono disciolti in 30 ml di miscela acido acetico e cloroformio e 0,5 ml di KI.

La soluzione viene agitata e posta al buio per 5 minuti.

Dopo di che viene arrestata la reazione aggiungendo 20 ml di acqua distillata.

Tabella:3.5 valori indice perossido campione puro biodiesel Babassu

Campione Biodiesel puro	Indice perossido (meq/gr)
Prova n°1	3,05
Prova n°2	2,78

Tabella 3.6: valori indice perossido miscela binaria Colza-Babassu

Biodiesel Colza (%)	Biodiesel Babassu (%)	Indice perossido (meq/gr)
90	10	6.07
80	20	3,62
70	30	3,3
60	40	4,44
50	50	3,83
40	60	3,07
30	70	2,29
20	80	2,01
10	90	2,60

Tabella 3.7: valori indice perossido miscela terziaria Soia-Colza-Babassu

Biodiesel Soia (%)	Biodiesel Colza (%)	Biodiesel Babassu (%)	Indice Perossido (meq/gr)
85	10	5	4,74
80	10	10	2,93
75	10	15	3,09
75	15	10	3,19
70	25	5	3,05
70	20	10	3,60
70	10	20	2,26
65	20	15	3,65
60	35	5	3,13
60	20	20	3,36
60	10	30	3,24
50	20	30	2,52

3.1.8 Determinazione CFPP, Cloud Point e Pour Point.

La determinazione di questi tre parametri, permette di studiare il comportamento del biodiesel, in funzione della temperatura.

Questi parametri condizionano il comportamento del carburante e degli olii in climi freddi.

Il punto d'intasamento del filtro a freddo (*CFPP, Cold Filter Plugging Point/POFF, Punto de Obstruccion Filtro Frio*), è definito come la temperatura più bassa alla quale il combustibile non passa più attraverso il filtro.

Il punto d'intorbidimento, *Cloud Point*, temperatura alla quale si formano i primi cristalli.

Il punto di scorrimento, *Pour Point*, invece, indica la temperatura più bassa alla quale non si ha più lo scorrimento del combustibile.

Tutte e tre le prove sono state effettuate utilizzando lo stesso strumento.

Si dividono in una prima fase comune a tutte e tre le prove durante la quale il campione viene raffreddato, seguita da una seconda che si differenzia a seconda dell'analisi.

Nel caso del CFPP il fluido raffreddato alla temperatura fissata viene succhiato da un apposita pompa calcolando il tempo necessario a percorrere il capillare nel quale in campione è fatto passare.

Per la determinazione del Cloud Point, punto di formazione di solidi, il fluido in congelamento viene analizzato mediante IR.

Per il Pour Point il biodiesel riposto in un particolare porta campione viene fatto ruotare di circa 15° potendo così essere determinata la temperatura alla quale non si ha più movimento.

Figura 3.4 : strumentazione per misure di CFPP, PP e CP

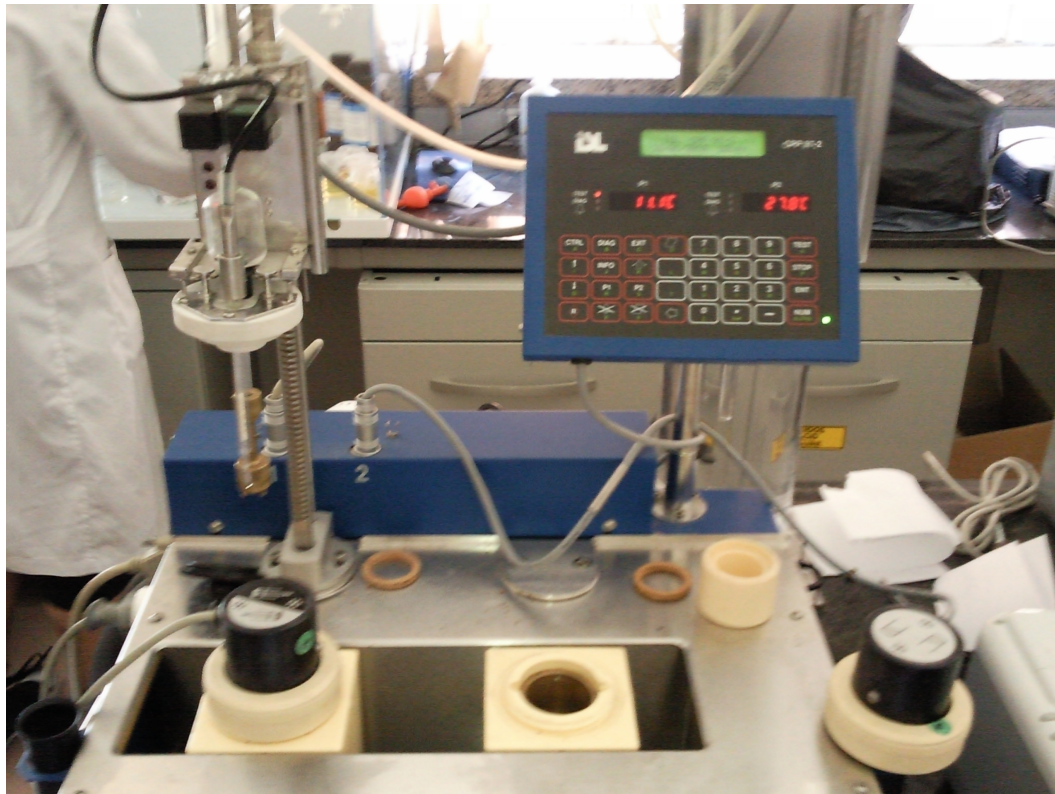


Tabella 3.8: valori di CFPP, PP e CP per biodiesel di babassu

	CFPP (°C)	Puor Point (°C)	Cloud Point (°C)
Biodiesel Babassu	-4	-6	-3

Capitolo 4

STUDIO CINETICO E OTTIMIZZAZIONE NELLA TRANSESTERIFICAZIONE DEL OLIO DI BABASSU

4.1 Reazioni in scala di laboratorio

Lo scopo di condurre una serie di prove su scala di laboratorio è quella di capire la reazione e studiarne il comportamento da un punto di vista cinetico.

Un secondo scopo è quello di determinare un metodo di misura veloce e accurato per la determinazione della conversione dell'olio in biodiesel e di mettere a punto un metodo per il trattamento dei campioni assicurandosi che la reazione si arresti una volta che il campione è stato estratto dal reattore.

Le variabili controllate in questa fase sono due: la quantità di catalizzatore impiegato e gli intervalli di decantazione.

Il catalizzatore impiegato nel processo è KOCH₃ utilizzato in tre diverse quantità: 0.7 % w/w , 0.9 % w/w e 1.1% w/w .

I valori della quantità di catalizzatori derivano da uno studio di letteratura, dal quale risulta che il valore di 0.7 è stato scelto come valore al di sotto del quale la reazione risulta lenta e con bassi rendimenti finali.

Mentre il valore di 1,1 è il valore massimo oltre il quale si potrebbero verificare reazioni parassite.

Gli intervalli di decantazione scelti sono: 1 tappa da 30 minuti, 2 tappe da 15 minuti ciascuna, 3 tappe da 10 minuti ciascuna.

La temperatura di conduzione della reazione è di 60 °C (da letteratura) considerando che la T_{eb} del metanolo è di 65 °C.

Il rapporto molare metanolo:olio utilizzato è di 6:1.

Il tempo di conduzione della reazione sarà di 30 minuti.

La pressione di conduzione 1 atm.

Lo studio prevede la preparazione di 12 reazioni variandone i parametri come riportato in tabella :

Tabella 4.1: schema preparazione campioni

Prova n°:	Numero tappe	Qta. Catalizzatore (gr)
1	1 x 30 min	0.7 % w/w
2	3 x 10 min	0.7 % w/w
3	1 x 30 min	1.1 % w/w
4	3 x 10 min	1.1 % w/w
5	1 x 30 min	0.9 % w/w
6	3 x 10 min	0.9 % w/w
7	2 x 15 min	0.7 % w/w
8	2 x 15 min	1.1 % w/w
9	2 x 15 min	0.9 % w/w
10	2 x 15 min	0.9 % w/w
11	2 x 15 min	0.9 % w/w
12	2 x 15 min	0.9 % w/w

4.2 Procedura preparazione campioni

4.2.1 Materiali impiegati

Per la preparazione dei campioni si è seguita la procedura preparata dal dipartimento di ingegneria chimica dell'Universidad Complutense de Madrid.

Apparecchiature utilizzate:

- reattore da 500 ml a tre colli;
- agitatore ad elica;
- motore elettrico per agitatore;
- termometro;
- bagno termostato;
- cilindri tarati;
- cuvette per raccolta del campione;
- pompa;
- imbuto separatore;
- porta imbuto;
- beker;
- cilindri tarati;
- temporizzatore;
- pipetta automatica con puntali da 1 ml;
- pompa per distillazione;
- bilancia di precisione;
- stufetta con agitatore.

4.2.2 Procedura seguita per la preparazione della miscela reagente

Procedura:

- la temperatura del bagno termostato viene posta a **60 °C**;
- vengono prelevati circa 200 ml di olio di Babassu;
- l'olio, che a temperatura ambiente si trova allo stato solido, viene posto in un beker a bagnomaria fino alla completa fusione.
- Con un cilindro tarato si prelevano **200 ml** di olio si versano nel reattore da 500 ml.
- Si pesa il catalizzatore **KOCH₃** (**32% in peso di catalizzatore, 68% in peso di metanolo**). Il peso va calcolato in base alla percentuale considerata per la prova:

0,7 % w/w KOCH₃	0,9 % w/w KOCH₃	1,1 % w/w KOCH₃
3,7 grammi	4,7 grammi	5,7 grammi

- 72 ml di alcol metilico vengono misurati con un cilindro graduato e successivamente versati in un beker, riscaldandolo e agitando.
- Il catalizzatore, pesato viene prima disciolto nel alcol metilico poi mescolato con un agitatore magnetico fino alla sua completa dissoluzione;
- La miscela ottenuta viene versata nel reattore;
- Vengono posizionati l'albero agitatore e il termometro;
- Il reattore viene immerso nel bagno termostato a 60 °C;
- L'agitatore viene posto a una velocità di **600 rpm**.
- L'agitazione viene mantenuta per il tempo necessario al tipo di prova: 10, 15 o 30 minuti.

4.2.3 estrazione dei campioni

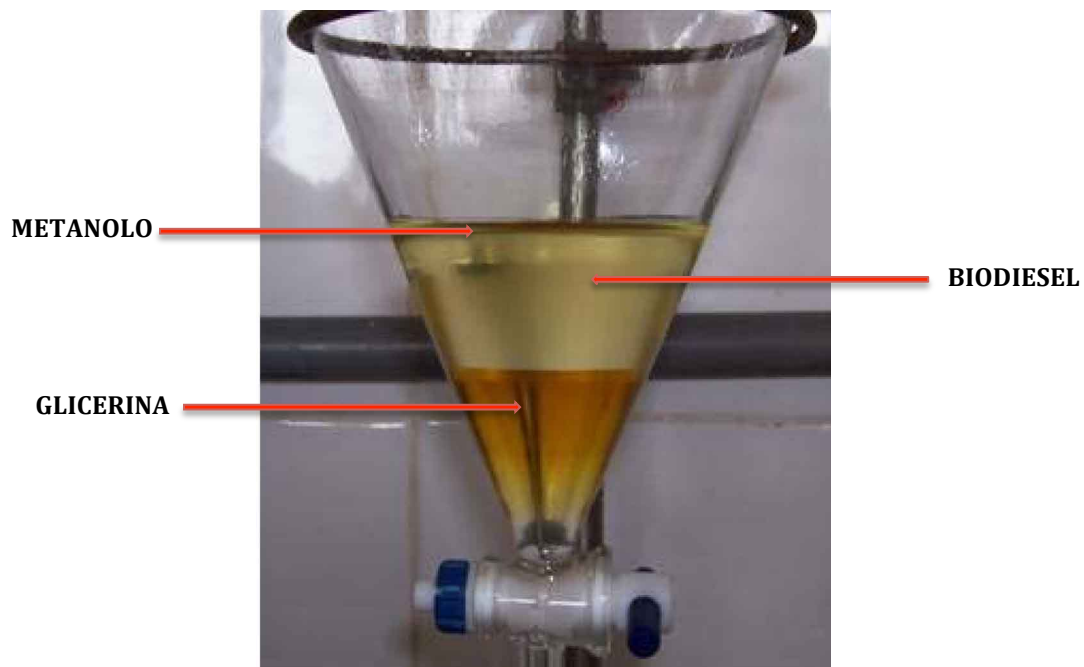
Trascorso il tempo della prova, che varia a seconda del numero di tappe considerate, l'agitazione viene fermata e la miscela reagente viene versata in un imbuto separatore.

Si lascia decantare la miscela per circa 15 minuti, trascorsi i quali si noterà la formazione di due fasi principali.

La fase polare composta da glicerina si posizionerà sul fondo dell'imbuto, mentre la fase apolare, costituita principalmente da biodiesel si posizionerà nella parte superiore.

In alcuni casi, però, è possibile notare anche una sottilissima fase costituita principalmente da metanolo, posta al di sopra della fase composta da metil esteri.

Figura 4.1: step di decantazione con formazione di 3 fasi



Completata la separazione si procede all'eliminazione della fase polare e al prelievo di 1 ml di campione mediante l'utilizzo di una pipetta automatica.

Il campione raccolto, viene posto in una cuvetta e numerato.

Il prelievo deve avvenire dopo ogni decantazione, così per la prova che prevede 3 tappe si eseguiranno 3 prelievi, per la prova con 2 tappe effettueremo 2 prelievi mentre per la prova con una tappa unica effettueremo un solo prelievo alla fine del processo.

A temperatura ambiente e senza un'agitazione apprezzabile la reazione può considerarsi arrestata.

Quindi non si assiste ad un rilevante avanzamento della reazione.

Il biodiesel viene privato dello strato inferiore di glicerina, nel caso siano previste 2 o 3 tappe viene versato nuovamente nel reattore ripetendo i passaggi precedenti seguiti da altre decantazioni e successivi prelievi di campione.

L'eliminazione della glicerina viene effettuata per far sì che l'equilibrio chimico secondo il principio di *Le Chatelier* venga spostato verso destra, verso cioè la formazione di prodotti.

4.2.4 Lavaggio del biodiesel

Una volta terminata l'ultima tappa e quindi dopo l'ultima decantazione, il biodiesel ottenuto viene posto in un altro imbuto separatore per il processo di lavaggio.

Questo processo prevede l'aggiunta di **acido citrico 0,1 M** bollente, goccia a goccia, e acqua distillata al biocarburante in maniera tale da eliminare eventuali residui di catalizzatore, metanolo e saponi che si sono formati, durante la reazione, come prodotti secondari.

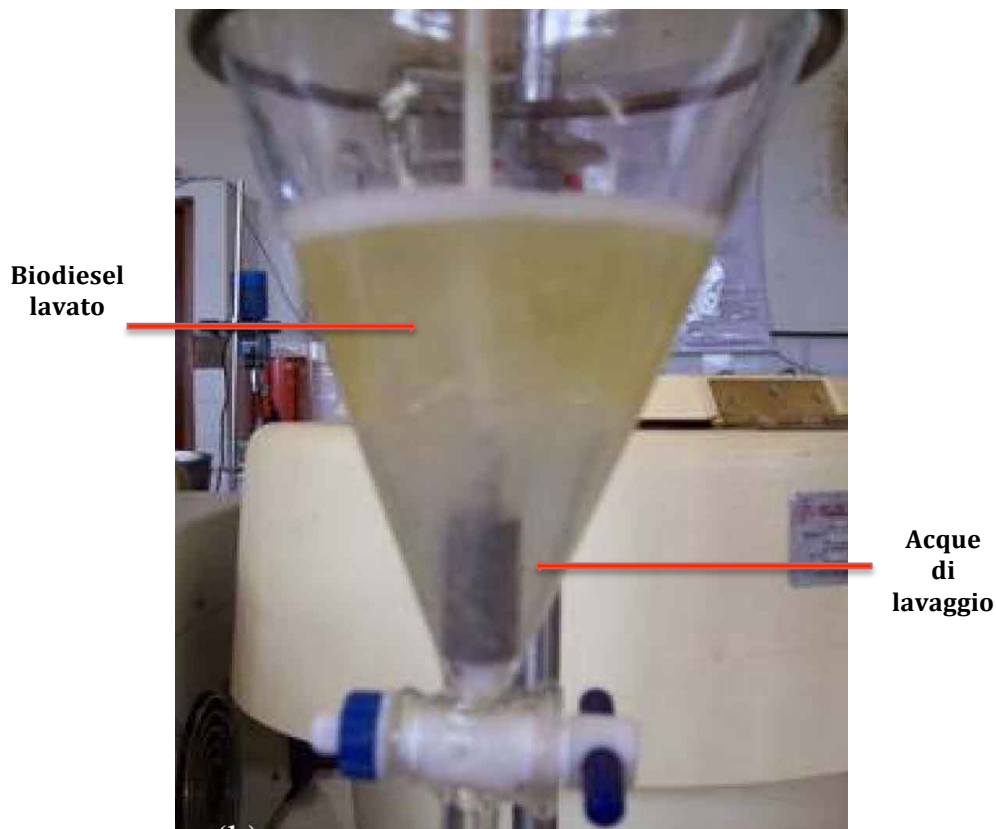
Inoltre l'aggiunta di acido citrico avviene sotto lenta agitazione, 150 rpm, in maniera tale da favorire il lavaggio.

La quantità di solvente aggiunta corrisponde a circa il doppio del volume di biodiesel aggiunto, nel caso studiato venivano aggiunti circa 750 ml di acido citrico.

Il lavaggio del biodiesel prodotto a partire da olio di babassu risulta più semplice e il prodotto finale ottenuto più chiaro rispetto a quello prodotto a partire da soia o colza, i quali necessitavano di un successivo lavaggio con acqua distillata bollente.

Al termine del lavaggio le due fasi vengono separate lentamente, fermando l'agitazione in maniera tale da conservare solo la parte di biodiesel.

Figura 4.1: fase di lavaggio



4.2.5 Eliminazione del contenuto di acqua

Terminata la fase di lavaggio e la successiva eliminazione delle acque di lavaggio, contenenti saponi e catalizzatore, si procede all'eliminazione dell'acqua tramite distillazione.

Il biodiesel purificato viene quindi posto in un altro reattore da 500 ml, assicurandosi che esso sia pulito e completamente asciutto.

Il reattore viene così nuovamente posto nel bagno termostato aumentando la temperatura dell'acqua fino a 90 °C per facilitare l'evaporazione del metanolo residuo.

Il reattore viene collegato successivamente ad una pompa a vuoto.

La distillazione viene condotta per circa 2 ore, tempo necessario affinché il contenuto di acqua scenda al di sotto del limite consentito dalla normativa europea, fissato a 0,05%.

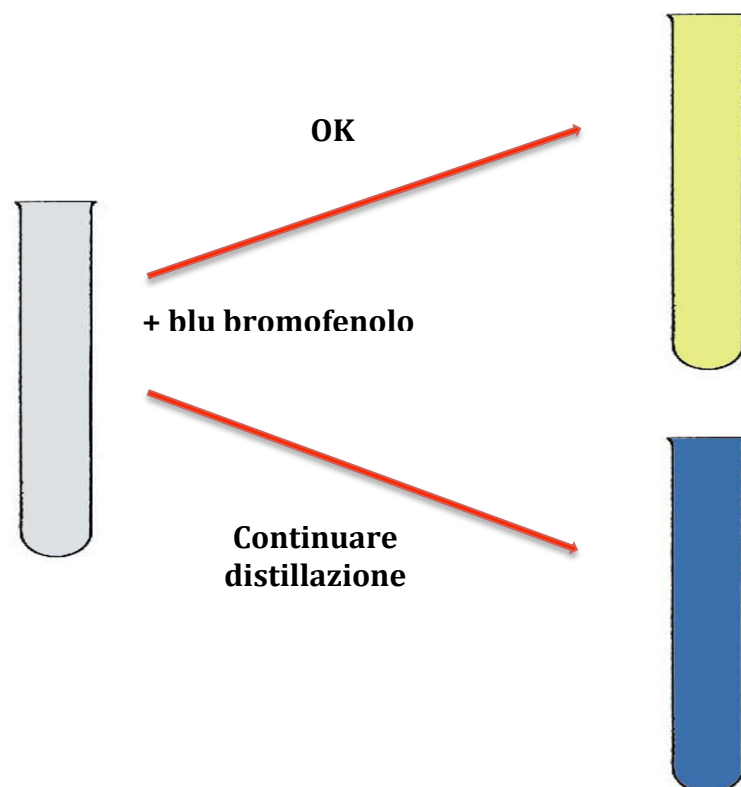
La presenza di acqua viene verificata qualitativamente utilizzando 10 ml di acetone 10 ml di biodiesel purificato ed alcune gocce di indicatore **blu bromofenolo**.

La presenza di acqua è evidenziata dal viraggio del colore della miscela dal bianco verso il blu, mentre una colorazione gialla indica una bassa quantità di acqua presente.

L'analisi quantitativa dell'umidità si effettua utilizzando il metodo Karl Fisher (Capitolo 3).

Se il contenuto di H₂O presente nella miscela di biodiesel risulta entro i limiti previsti dalla normativa il biodiesel può essere posto in bottiglie di vetro e quindi immagazzinato.

Figura 4.3: prova di valutazione presenza di acqua



Lo stesso procedimento deve essere eseguito per tutte le prove indipendentemente dalla quantità di catalizzatore impiegato e del numero di decantazioni effettuate.

4.2.6 Analisi Cromatografica

Ottenuti tutti i 24 campioni necessari per lo studio cinetico e l'ottimizzazione dei parametri di reazione si è passati all'analisi cromatografica per determinare la purezza dei metil esteri degli acidi grassi, FAME, contenuti nei campioni.

Per questa analisi si è utilizzato un gas cromatografo Hewlett-Packard serie 5890 II con rivelatore Hewlett-Packard 3396SA, capillare in silice fusa e rivelatore a ionizzazione di fiamma, FID, (*Flame Ionization Detector*).

Il sistema di iniezione utilizzato è stato split/splitless

Come gas di trasporto è stato utilizzato **elio** (flusso 1 ml/min)

La rampa finale di temperatura scelta, è stata:

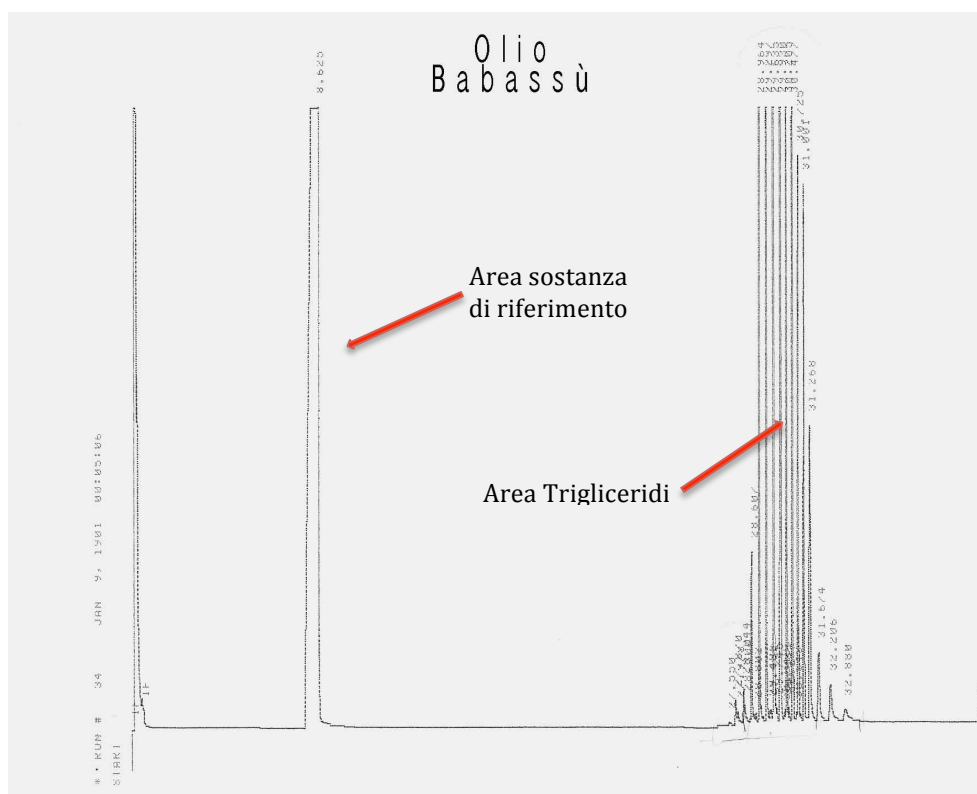
Tabella 4.3: rampa di temperatura per la gascromatografia

Temp. Iniziale	Tempo	ΔT	Temp. Finale
60 °C	2 minuti	5 °C/minuto	320 °C

4.2.7 Procedura per analisi Cromatografica

- La colonna cromatografica viene pulita mediante iniezione di CS₂, (disolfuro di carbonio), per un tempo di eluizione di 20 minuti.
- La rampa di temperatura viene impostata secondo i valori riportati nella tabella precedente.
- Si attende la stabilizzazione dello strumento.
- Pesare una quantità di sostanza di riferimento, nel nostro caso CS₂, variabile tra gli 0,0008 - 0,0012 gr, appuntandone il peso preciso.
- Pesare una quantità di campione variabile tra 0,0045 - 0,0055 gr.
- Si inietta la soluzione campione-sostanza di riferimento.
- Al termine dell'analisi iniettare 1 ml di CS₂.

Figura 4.4 : cromatogramma olio di Babassù



Di seguito sono riportati i valori ricavati dalle analisi al gas cromatografo dei campioni di biodiesel preparati:

Tabella 4.4: valori, in percentuale, di esteri prodotti

N° Campione	gr. Sost. riferimento	gr. campione	Area Sost. riferimento	Area esteri prodotti	gr. esteri prodotti	% Esteri prodotti
Olio Babassù	0,0012	0.0040	1398271	0	0	0
1.1	0.0012	0.0054	1810387	740253	0,00514664	97,8093
2.1	0.0013	0.0052	1282662	713698	0,00758717	94,1788
2.2	0.0008	0.0046	926314	470939	0,00426609	93,7990
2.3	0.0011	0.0048	2076949	257572	0,01430872	99,9554
3.1	0.0012	0.0045	1678160	785223	0,00588945	99,0106
4.1	0.0012	0.0053	2295328	892973	0,00489676	99,1132
4.2	0.0012	0.0055	1988347	587445	0,00371869	97,6020
4.3	0.0012	0.0054	2295329	852972	0,00467411	99,9558
5.1	0.0010	0.0049	2482482	648485	0,00273998	98,1649
6.1	0.0012	0.0051	1864413	785140	0,00530054	99,1613
6.2	0.0012	0,0047	2003305	466993	0,00293412	98,3519
6.3	0.0009	0.0048	1589718	617198	0,00366506	99,1535
7.1	0.0012	0.0055	211469	591411	0,03520125	96,5188
7.2	0.0008	0.0055	1031765	725886	0,00590353	99,8978
8.1	0.0012	0.0041	1864413	785140	0,00530054	99,1613
8.2	0.0012	0.0049	1889684	578743	0,00385489	99,6021
9.1	0.0011	0.0046	2055273	591187	0,00331880	99,6231
9.2	0.0009	0.0042	1765941	641499	0,00342923	98,6378
10.1	0.0010	0.0046	1861619	637606	0,00359249	97,2819
10.2	0.0008	0.0046	1727725	550752	0,00267488	97,2919
11.1	0.0011	0.0042	2125083	121658	0,0066053	98,3845
11.2	0.0008	0.0054	1222407	685165	0,00470330	99,9676
12.1	0.0012	0.0051	1964196	772615	0,00495101	99,8446
12.2	0.0009	0.0053	1258127	778689	0,00584273	99,6734

NOTA: la dicitura 1.1, 2.1, 2.2, 2.3, 7.1, 7.2 etc. indica il numero di campioni prelevati in funzione del tempo e delle decantazioni effettuate; Es: caso 1, prova effettuata in una sola tappa da 30 minuti, 1.1 indica un solo campione prelevato dopo 30 min, caso 2, prova effettuata in 3 tappe da 10 minuti ciascuna, 2.1 il primo campione prelevato dopo 10 min, 2.2 secondo campione prelevato dopo 20 min, 2.3 il terzo campione prelevato dopo 30 minuti; caso 7, prova effettuata in 2 tappe da 15 minuti ciascuna, 7.1 primo campione prelevato dopo 15 minuti e 7.2 secondo campione prelevato dopo 30 minuti.

$$\text{gr. Estere} = \frac{\text{Area estere} * \text{gr. sostanza di riferimento}}{0.95338 * \text{Area sost.di riferimento}}$$

L'area degli esteri totale viene calcolata dal cromatogramma ottenuto, sommando le aree sottese dai picchi formati dall'inizio dell'analisi fino a il 20esimo minuto circa.

La sostanza di riferimento ha un tempo di ritenzione pari a circa 8 minuti.

La percentuale di esteri prodotta, si calcola tenendo in considerazione la quantità di mono, di e trigliceridi che si formano, i quali sono identificabili avendo un tempo di ritenzione pari, rispettivamente a 19, 25 e 28 minuti.

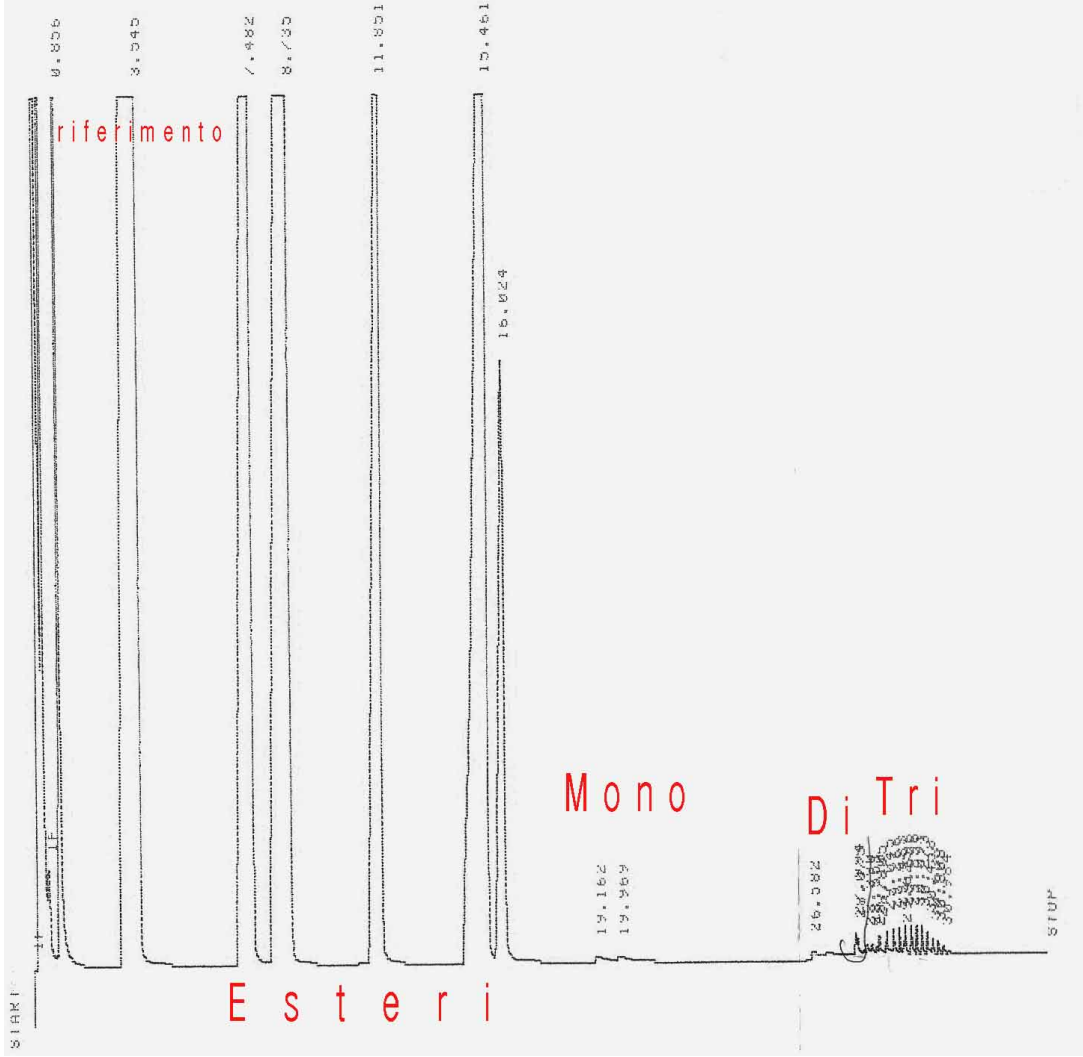
La quantità di acidi grassi presenti nel biodiesel non influisce sul calcolo finale in quanto, risultante pari a zero e quindi trascurabile.

Calcolo della percentuale di esteri prodotti:

$$\% \text{ Estere} = \frac{\text{gr. estere} * \text{gr. sostanza riferimento}}{(\text{gr. totale gliceridi} + \text{gr. acidi grassi})} * 100$$

- totale gliceridi= gr. monogliceridi + gr. digliceridi + gr. trigliceridi.
- acidi grassi= gr. acidi grassi (=0)

Fig 4.4: esempio cromatogramma, sono riportati i picchi per ordine di tempo di eluizione



Capitolo 5

DISCUSSIONE RISULTATI

5.1 Introduzione

I reagenti coinvolti nella reazione di transesterificazione, olio e metanolo, sono due liquidi immiscibili, pertanto il sistema non può essere del tutto omogeneo, dato che il metanolo non è solubile nei trigliceridi (componenti principali degli olii), né gli esteri metilici sono solubili nella glicerina. Per questo motivo nello stadio iniziale della reazione il sistema si trova diviso in due fasi e la cinetica del processo, inizialmente è controllata dal trasporto di materia.

Tuttavia, gli esteri si formano rapidamente durante lo svolgimento della reazione.

I prodotti formati quindi fungono da co-solventi, essendo essi stessi solubili sia nell'olio che nel metanolo, portando il sistema alla formazione di una sola fase, si passa così, dal controllo del trasporto di materia a quello della reazione chimica, regime cinetico.

5.2 Descrizione del modello cinetico

Lo studio cinetico del processo di transesterificazione affrontato in questo lavoro parte dalle seguenti ipotesi semplificative:

- Lo stadio iniziale della reazione, controllato dal trasporto di materia, si suppone essere trascurabile. Studi di letteratura dimostrano che questa ipotesi può essere applicata quando la velocità di agitazione del sistema è di circa 600 rpm. In questo senso si può supporre che lo stadio controllante sia solamente la reazione chimica. (*Vicente e Aracil, 2001*)
- Utilizzando olio di Babassù raffinato, la reazione di neutralizzazione degli acidi grassi può essere trascurata. (*Vicente e Aracil, 2001*)
- La reazione secondaria di saponificazione può essere anch'essa trascurata. (*Vicente e Aracil, 2001*)

Assumendo valide queste ipotesi, il sistema può quindi essere descritto come una reazione omogenea catalizzata.

Come già indicato precedentemente, la reazione di transesterificazione è una reazione reversibile che si sviluppa in tre stadi consecutivi, pertanto la si considera elementare, potendo così impostare il sistema di reazioni come se fossero di primo ordine rispetto sia alla formazione dei prodotti che alla scomparsa dei reagenti.

La velocità della reazione, nei sistemi pseudo-omogenei catalizzati è la somma della velocità della reazione catalizzata più la reazione in assenza di catalizzatore.

Inoltre, l'equazione cinetica proposta per la reazione catalizzata è di ordine uno, rispetto alla concentrazione del catalizzatore. Questo fatto si può osservare in molte altre reazioni di catalisi omogenea.

Secondo lo schema di reazione riportato a pag. 13, le equazioni delle reazioni dirette e inverse sono:

$$\frac{dT}{dt} = -(k_1C+k_{10})C_T C_A + (k_2C+k_{20})C_E C_D$$

$$\frac{dD}{dt} = (k_1C+k_{10})C_T C_A - (k_2C+k_{20})C_E C_D - (k_3C+k_{30})C_D C_A + (k_4C+k_{40})C_E C_M$$

$$\frac{dM}{dt} = (k_3C+k_{30})C_D C_A - (k_4C+k_{40})C_E C_M - (k_5C+k_{50})C_M C_A + (k_6C+k_{60})C_E C_G$$

$$\frac{dG}{dt} = (k_5C+k_{50})C_M C_A - (k_6C+k_{60})C_E C_G$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = & (k_1C+k_{10})C_T C_A - (k_2C+k_{20})C_E C_D + (k_3C+k_{30})C_D C_A - (k_4C+k_{40})C_E C_M \\ & + (k_5C+k_{50})C_M C_A - (k_6C+k_{60})C_E C_G \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = & -(k_1C+k_{10})C_T C_A + (k_2C+k_{20})C_E C_D - (k_3C+k_{30})C_D C_A + (k_4C+k_{40})C_E C_M \\ & - (k_5C+k_{50})C_M C_A + (k_6C+k_{60})C_E C_G \end{aligned}$$

- C: concentrazione catalizzatore.
- C_T: concentrazione Trigliceridi.
- C_D: concentrazione Digliceridi.

- C_M : concentrazione Monogliceridi.
- C_G : concentrazione Glicerina.
- C_E : concentrazione di Estere Metilico.
- C_A : concentrazione di Metanolo.

- k_1, k_3 e k_5 costanti di velocità reazione diretta catalizzata.
- k_2, k_4 e k_6 costanti di velocità reazione inversa catalizzata.
- k_{10}, k_{30} e k_{50} costanti di velocità reazione diretta NON catalizzata.
- k_{20}, k_{40} e k_{60} costanti di velocità reazione inversa NON catalizzata.

Dal meccanismo di reazione precedente se ne può sviluppare un altro più semplice a partire dalle costanti cinetiche effettive.

Queste costanti si possono ricavare dal prodotto della costante cinetica, k , e la concentrazione del catalizzatore, pertanto le costanti cinetiche della reazione non catalizzata possono essere trascurate rispetto alla costante cinetica della reazione catalizzata.

$$k'_1 = k C_1$$

$$k'_2 = k C_2$$

$$k'_3 = k C_3$$

$$k'_4 = k C_4$$

$$k'_5 = k C_5$$

$$k'_6 = k C_6$$

Dalle equazioni precedenti, è possibile sviluppare un sistema di equazioni utili per la descrizione della reazione di transesterificazione.

$$\frac{dT}{dt} = -k'_1 C_T C_A + k'_2 C_E C_D$$

$$\frac{dD}{dt} = k'_1 C_T C_A - k'_2 C_E C_D - k'_3 C_D C_A + k'_4 C_E C_M$$

$$\frac{dM}{dt} = k'_3 C_D C_A - k'_4 C_E C_M - k'_5 C_M C_A + k'_6 C_E C_G$$

$$\frac{dG}{dt} = k'_5 C_M C_A + k'_6 C_E C_G$$

$$\frac{dE}{dt} = +k'_1 C_T C_A - k'_2 C_E C_D + k'_3 C_D C_A - k'_4 C_E C_M + k'_5 C_M C_A - k'_6 C_E C_G$$

$$\frac{dE}{dt} = -k'_1 C_T C_A + k'_2 C_E C_D - k'_3 C_D C_A + k'_4 C_E C_M - k'_5 C_M C_A + k'_6 C_E C_G$$

Nel modello cinetico considerato, il catalizzatore aumenta la velocità della reazione diretta delle tre reazioni consecutive, e dato che, la costante di equilibrio rimane invariata, è evidente che si produca anche un aumento della velocità della reazione nel senso inverso.

5.3 Disegno fattoriale

Per l'elaborazione dei dati prodotti, è stato utilizzato un progetto sperimentale basato su uno studio fattoriale a due livelli, 3^2 (due fattori su tre livelli), riportando i risultati ottenuti su di una superficie di risposta, seguendo la metodologia, *surface response methodology (SRM)*.

La risposta scelta è stata la purezza del biodiesel, P.

I fattori scelti invece, sono stati, quantità di catalizzatore, (X) e intervalli di reazione, (Y).

Le condizioni di reazione fisse sono state: pressione, **1 atm**, velocità di agitazione **600 rpm**, temperatura, **60 °C**.

Considerati questi fattori è stato applicato un modello statistico di regressione multipla utilizzando software di calcolo come Origin8 e Statgraphics.

La forma dell'equazione ricavata è la seguente:

$$Z = A + B*X + C*Y + D*X^2 + E*Y^2 + F*X*Y$$

Dove A,B,C,D,E e F sono fattori numerici calcolati utilizzando i software sopra riportati, mentre Z corrisponde alla purezza del biodiesel ottenuto (in percentuale).

X,Y e X*Y invece corrispondono, rispettivamente, alla quantità di catalizzatore impiegato nella reazione, al numero delle tappe e al prodotto tra la quantità di catalizzatore e il numero delle tappe.

5.4 Calcolo dell'influenza dei fattori X, Y e X*Y

Considero le seguenti tabelle:

Tabella 5.1: matrice codificata:

	X	Y	X*Y	Z
1	-1	-1	1	97,809
2	1	-1	-1	99,955
3	-1	1	-1	99,016
4	1	1	1	99,956
5	-1	0	0	98,162
6	1	0	0	99,591
7	0	-1	0	99,602
8	0	1	0	99,897
9	0	0	0	99,619
10	0	0	0	99,562
11	0	0	0	99,972
12	0	0	0	99,280

Tabella 5.2: matrice valori reali:

	Quantità catalizzatore (% w/w)	Numero tappe (tempo)	Z
1	0,7	1 x 30 min	97,809
2	1,1	1 x 30 min	99,955
3	0,7	3 x 10 min	99,016
4	1,1	3 x 10 min	99,956
5	0,7	2 x 15 min	98,162
6	1,1	2 x 15 min	99,591
7	0,9	1 x 30 min	99,602
8	0,9	3 x 10 min	99,897
9	0,9	2 x 15 min	99,619
10	0,9	2 x 15 min	99,562
11	0,9	2 x 15 min	99,972
12	0,9	2 x 15 min	99,280

5.4.1 Calcolo lineare

Utilizzando l'equazione binaria (cioè escludendo i punti centrali della matrice, ovvero lo 0) è possibile calcolare l'**influenza** dei singoli fattori X, Y e X*Y, cioè è possibile verificare come una loro variazione possa incidere nello sviluppo del processo.

Tabella 5.3: matrice dei valori centrali

	X	Y	XY	Z
1	-1	-1	1	97,809
2	1	-1	-1	99,955
3	-1	1	-1	99,016
4	1	1	1	99,956

$$I_x = \frac{\sum X^+ - \sum X^-}{N/2}$$

Influenza del fattore X dove: $\sum X^+$ corrisponde alla sommatoria dei fattori positivi e $\sum X^-$ alla sommatoria dei fattori negativi N rappresenta il numero dei fattori considerati ;

$$I_y = \frac{\sum Y^+ - \sum Y^-}{N/2}$$

Influenza del fattore Y dove: $\sum Y^+$ corrisponde alla sommatoria dei fattori positivi e $\sum Y^-$ alla sommatoria dei fattori negativi N rappresenta il numero dei fattori considerati ;

$$xy = \frac{\sum XY^+ - \sum XY^-}{N/2}$$

Influenza del fattore XY dove: $\sum XY^+$ corrisponde alla sommatoria dei fattori positivi e $\sum XY^-$ alla sommatoria dei fattori negativi N rappresenta il numero dei fattori considerati .

$$I_x = \frac{99,955+99,956 - 97,809-99,016}{4/2} = \mathbf{1,543}$$

$$I_y = \frac{99,016+99,956 - 97,809-99,955}{4/2} = \mathbf{0,604}$$

$$I_{xy} = \frac{99,809+99,956 - 97,016-99,955}{4/2} = \mathbf{-0,603}$$

Il risultato mostra l'influenza avuta dai singoli parametri nell'intero processo;

In particolare si può notare come questa sia positiva per i primi due parametri e negativa per quanto riguarda il terzo.

Questi risultati ci portano quindi a ipotizzare come l'aumento della quantità di catalizzatore sia importante e influisca positivamente, portando cioè un aumento della purezza del prodotto finale, così come un aumento del numero di tappe (tempo di reazione e numero decantazioni con conseguente eliminazione di glicerina) sia ugualmente positivo aumentando la purezza finale.

Negativa, è invece, l'influenza che ha sull'intero processo il prodotto della quantità di catalizzatore per il numero di tappe, aumentando entrambe i fattori si aumenta la probabilità di reazione non desiderate, favorendo così lo sviluppo di reazioni secondarie durante il processo di transesterificazione, in primis reazioni di saponificazione, neutralizzazione di acidi grassi liberi e idrolisi che portano alla formazione di acidi grassi liberi e quindi ad un abbassamento della resa finale.

5.4.2 Calcolo non-lineare

Il calcolo della superficie di risposta viene effettuato utilizzando il metodo di analisi multiple, tenendo in considerazione tutti e 12 i risultati delle prove.

Sono stati utilizzati 8 ricavati da prove effettuate variando i parametri quantità di catalizzatore e numero di tappe (-1 , 0 , 1) più 1 (0,0) media dei 4 punti centrali (effettuati alla stesse condizioni).

L'equazione impiegata è la stessa utilizzata nel calcolo delle influenze dei parametri X, Y e X*Y cioè:

$$Z = A + B*X + C*Y + D*X^2 + E*Y^2 + F*X*Y$$

Equazione reale:

$$Z = 99,6209 + 0,8125 * X + 0,2502 * Y - 0,564 X^2 + 0,1282 Y^2 - 0,3015 X * Y$$

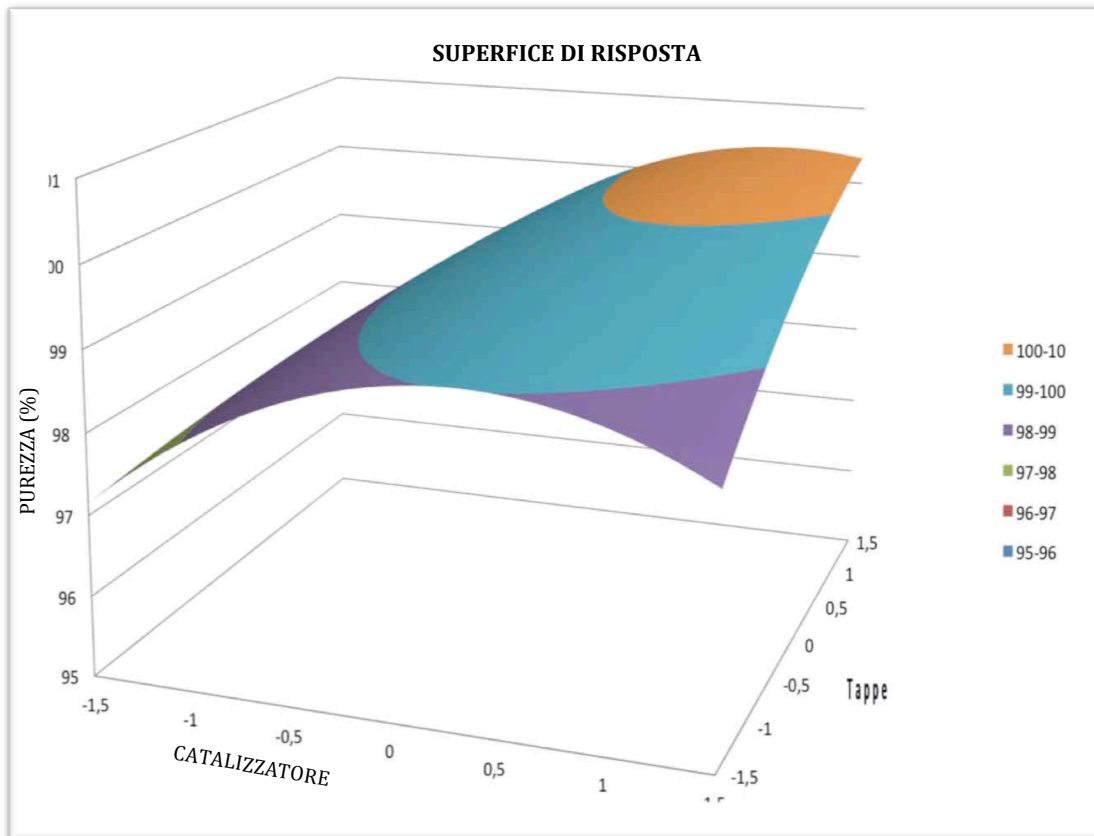


Fig. 5.1: superficie di risposta resa degli esteri

Dalla superficie di risposta posso vedere come varia la resa finale di biodiesel in funzione di parametri quantità di catalizzatore-tempo.

D'altro canto però la superficie di risposta deve essere considerata come un assunto matematico non sperimentale, è una simulazione di processo che interpolando in un intervallo più ampio potrebbe portare a conclusioni erranee. Per esempio, per un valore superiore a 1,1 gr W%/W% di catalizzatore si nota come la resa finale del biodiesel sia superiore al 100% risultato ovviamente privo di logica.

Questi risultati sono però, spiegabili considerando la bassa sensibilità del cromatografo che porta ad avere una linea base molto alta, problema che in letteratura è stato riscontrato anche per il biodiesel prodotto utilizzando come olio di partenza quello di cocco (che possiede proprietà molto simili al babaçu).

Il fatto di avere una linea base alta porta lo strumento a non contabilizzare i picchi più bassi appartenenti a mono-gliceridi, di-gliceridi e in misura minore a tri-gliceridi.

La bassa sensibilità del cromatografo, inoltre, non permette di evidenziare interamente la presenza di acidi grassi liberi che tuttavia andrebbero considerati separatamente nel processo.

Per questo motivo al momento del calcolo delle aree, la quantità di mono- e di-gliceridi risultava piuttosto bassa, in alcuni casi anche nulla.

Come era prevedibile il massimo riscontrato è posto ad una quantità di catalizzatore di 1,1 gr W%/W% e 3 tappe.

Dallo studio della tabella è possibile valutare come il variare di parametri incida sul processo, mostrando come l'ottimo economico non coincida con l'ottimo cinetico.

Notiamo, ad esempio, che un passaggio da condizioni -1, -1 di quantità di catalizzatore e numero di tappe, a condizioni 1, -1 comporti un significativo aumento della resa finale (quantità di esteri prodotti) passando da una percentuale di 97,809 % a 99,955 % (valore vicino al massimo cinetico).

	X	Y	XY	Z
1	-1	-1	1	97,809
2	1	-1	-1	99,955

Mentre il passaggio da una situazione con parametri 1, -1 ad una con parametri 1,1 di quantità di catalizzatore e numero di tappe (massimo cinetico) comporta un aumento della quantità finale di esteri solo dello 0,001 %.

2	1	-1	-1	99,955
4	1	1	1	99,956

Questi dati mostrano come il massimo economico differisca dal massimo di processo.

La massima resa a livello economico si ottiene, lavorando alla massima quantità di catalizzatore ed utilizzando un processo organizzato su due tappe .

E' evidente il risparmio energetico che si otterrebbe lavorando con un numero minore di tappe, risparmio sia di energia sia di tempo.

A livello industriale, il processo continuo viene condotto utilizzando una sola decantazione, nella quale viene eliminata la maggior parte della glicerina e una seconda decantazione che però è unita allo stadio di lavaggio con acido citrico entrambe effettuate all'interno di una centrifuga.

Lavorando quindi al massimo economico e non al massimo cinetico.

Effettuare la decantazione principale è utile ai fini economici per un risparmio energetico notevole, in quanto utilizzare una centrifuga per eliminare glicerina comporterebbe una grossa spesa a livello impiantistico, dovendone impiegare una di dimensioni notevoli e a livello economico dovuta alla spesa in energia elettrica.

5.5 Rendimento della reazione di transesterificazione

Il rendimento della reazione è stato calcolato partendo dai dati ricavati dalle analisi svolte sulla purezza del biodiesel.

Tabella 5.4: proprietà Biodiesel ottenuto da Babassu

Peso molecolare biodiesel Babassù (g/mol)	639,26
Densità olio di Babassù (g/l)	0,946
Quantità olio di Babassù utilizzata nel reattore (gr.)	189,2
Moli FAME teoriche	0,88790

NOTA: FAME, *fatty acid methyl esters*.

$$R(\%) = \left[\left(\frac{\text{gr. estere}}{296,49} * \text{gr. Olio} \right) * \frac{1}{(\text{ac grassi+esteri})} * \frac{1}{\text{moli FAME}} \right] * 100$$

- 296,49 PM medio metil esteri
- ac. grassi + esteri: somma grammi acidi grassi esteri formati monogliceridi formati, digliceridi formati, trigliceridi formati
- gr olio calcolati partendo dal volume di olio utilizzato nel reattore: 200 ml.

Tabella 5.5: rendimento transesterificazione

N° Campione	Rendimento (%)
Olio Babassù	0
1.1	70,2953
2.1	67,6861
2.2	67,4131
2.3	71,8377
3.1	71,1587
4.1	71,2324
4.2	70,1463
4.3	71,8380
5.1	70,5508
6.1	71,2670
6.2	70,6852
6.3	71,5762
7.1	69,3678
7.2	71,7963
8.1	71,2670
8.2	71,5838
9.1	71,5989
9.2	70,8908
10.1	69,9162
10.2	71,2843
11.1	70,7087
11.2	71,8465
12.1	71,7581
12.2	71,4498

Capitolo 6

Miscele binarie e ternarie ottenute miscelando biodiesel prodotto da olio di Babaçu, Colza e Soia

Questa parte di lavoro sperimentale è dedicata alla descrizione del metodo di preparazione delle miscele sintetiche di biodiesel, binarie e ternarie, ottenute dalla miscelazione di tre tipi di biocombustibili differenti.

Il principale componente delle varie miscele sarà il biodiesel ricavato dall'olio di Babaçu, oggetto principale dello studio condotto, che verrà miscelato con altri due biocarburanti, quello ricavato dall'olio di Colza e quello di Soia.

I tre olii, hanno caratteristiche differenti, pertanto i biocarburanti ricavati avranno anch'essi caratteristiche finali differenti.

Lo scopo di questa fase, quindi, è stato quello di valutare le caratteristiche finali della miscela prodotta, valutandone i parametri imposta dalla normativa europea e relazionandoli con il costo di produzione dei singoli biocarburanti, al fine di trovare quella che possa coniugare il minor costo di produzione e le migliore qualità performanti.

La prima fase del processo consiste nella produzione singola di tutti e tre i tipi di biodiesel, valutandone la qualità e si è passati poi alla miscelazione secondo differenti percentuali di volume, stabilite in base a studi di letteratura.

6.1 Olio di soia: caratteristiche

L'olio di soia si estrae dai semi dell'omonima pianta, che lo contengono in misura pari al 15-25% del peso a secco, in relazione alla varietà considerata, alle tecniche colturali ed alla variabilità stagionale.

Il processo produttivo dell'olio di soia è articolato in varie fasi. Innanzitutto, i semi vengono setacciati e lavati per eliminare le impurità esterne, quindi leggermente essiccati, depellicolati, spezzettati grossolanamente, condizionati e laminati fino allo spessore di 0,20-0,25 mm. Segue il processo di estrazione dell'olio con solventi chimici, in particolare con esano, successivamente allontanato per evaporazione a caldo. Si ottiene così un olio di soia grezzo, di colore giallo-rossastro, con odore e sapore particolarmente forti, simili a quelli dei legumi crudi. Tali caratteristiche vengono eliminate nei successivi processi di rettifica, fino ad ottenere un olio di soia chiaro e con migliori peculiarità organolettiche. Il residuo dell'estrazione è una farina ad alto tenore proteico destinata prevalentemente all'alimentazione del bestiame. Durante il processo di raffinazione vengono invece allontanati nutrienti preziosi, come la lecitina di soia ed altri componenti della frazione insaponificabile.

6.2 Olio di soia: Proprietà nutrizionali

L'olio di semi di soia è ricchissimo in acidi grassi polinsaturi; spicca, in particolare, il contenuto in acido linoleico (precursore della serie omega-sei, 58% c.a.) ed in acido alfa-linolenico (precursore della serie omega-tre, 4-10%). Buono anche il contenuto in acido oleico (19-30%), mentre rispetto ad altri oli vegetali si registra una netta carenza di vitamina E. Questa caratteristica, unitamente all'abbondante presenza di grassi polinsaturi, rende l'olio di soia particolarmente soggetto ai processi ossidativi, con conseguente tendenza all'irrancidimento precoce del prodotto. Per limitare tale fenomeno, molti produttori operano una parziale idrogenazione del prodotto, la stessa che, quando eseguita in maniera più spinta, permette di convertire l'olio di soia in margarina.

Come tutti gli oli vegetali, anche l'olio di semi di soia contiene una piccola quota di grassi saturi, in particolare acido stearico (4% c.a.) ed acido palmitico (10% c.a.).

La composizione quali-quantitativa in acidi grassi, nonché la disamina dei processi produttivi, permette di formulare un giudizio a luci ed ombre. Discreto è infatti il contenuto in omega-tre, grassi presenti soltanto in tracce nella maggior parte degli oli di semi; tale caratteristica, unitamente alla ricchezza in omega-sei ed acido oleico, dona all'olio di soia interessanti proprietà ipocolesterolemizzanti. Tale effetto, ascrivibile un po' a tutti gli oli vegetali, è comunque valido soltanto quando l'olio è usato con sobrietà ed in parziale sostituzione ai grassi animali. Nell'olio di soia grezzo si ritrovano anche discrete quantità di lecitina, anch'essa dotata di proprietà ipocolesterolemizzanti e potenzialmente utile in presenza di malattie neurologiche per la sua capacità di favorire la rigenerazione delle guaine mieliniche.

Giudizi negativi possono invece essere espressi sul basso contenuto in vitamina E, importantissima per limitare i fenomeni di perossidazione cui sono soggetti gli acidi grassi polinsaturi (PUFA). Come anticipato, tale caratteristica è anche responsabile dell'irrancidimento del prodotto, e può essere corretta attraverso la parziale idrogenazione dell'olio; purtroppo, è tuttavia risaputo che i processi di idrogenazione portano alla formazione di acidi grassi trans. Negli ultimi anni questo "problema" della ricchezza in acido alfa linolenico altamente ossidabile è stato bypassato all'origine tramite l'ingegneria genetica, che ha portato alla selezione di varietà di soia a bassissimo contenuto in acido alfa linolenico.

Tabella 6.1: Proprietà olio di soia

Proprietà dell'olio di Soia	
Indice di Iodio	≈10-18
Indice Perossido (meqO/gr)	3,05
Indice Acidità (mg/gr)	0,301
Sedimenti (%v/v)	0,039
Indice di rifrazione	1,448 – 1,451
Percentuale Acidi Grassi (70% della massa totale)	
Acido Laurico C_{12:0}	n.d.
Acido Miristico C_{14:0}	n.d.
Acido Palmitico C_{16:0}	≈ 11,29 %
Acido Stearico C_{18:0}	≈ 3.54 %
Acido Oleico C_{18:1}	≈ 22,45 %
Acido Linoleico C_{18:2}	≈ 54,62 %
Acido Linolenico C_{18:3}	≈ 8,11 %
Altri	≈5 %

Proprietà	
Densità 25°C (g/cm ³)	0,9165
Viscosità Cinematica (cP)	58,5 – 62,2
CFPP °C (Cold Filter Plugging Point)	-4
Pour Point °C	Da -12 a -16
Cloud Point °C	-9
Flash Point °C	324
Punto di fusione °C	0,6

Fig. 6.1: Pianta e semi di colza



6.2 Olio di Colza

L'olio di colza si estrae dai semi dell'omonima pianta (*Brassica napus oleifera*), che lo contengono in concentrazioni variabili dal 35 al 50%. Nota per il suo contenuto in acido erucico, lipide cardiotossico che negli anni '70 destò grosse preoccupazioni di ordine sanitario, la colza è stata oggetto di un'intensa opera di selezione delle colture.

La composizione acidica dell'olio di colza è simile a quella dell'olio di oliva; i semi della varietà canola sono infatti particolarmente ricchi di acido oleico, ma anche, caratteristica piuttosto rara tra gli oli vegetali, di acido alfa-linolenico. Quest'ultimo è il capostipite dei cosiddetti omega tre, acidi grassi particolarmente apprezzati in quanto essenziali per la buona salute dell'organismo e dotati di effetti ipotrigliceridemizzanti ed antinfiammatori. Nell'olio di colza risulta ottimale anche la proporzione tra omega-tre ed omega-sei, spesso sbilanciata a favore di questi ultimi per l'eccessivo consumo di oli vegetali (ad esclusione di quello di colza, di semi di lino e di canapa) e l'insufficiente introduzione di alimenti ricchi in omega-tre (pesce e relativo olio).

La selezione delle varietà di colza non si è però fermata alla nascita della canola, ma è poi proseguita per abbattere ulteriormente il contenuto in acido erucico, fibra e glucosinati; questi ultimi sono infatti responsabili della formazione di prodotti volatili di cattivo odore durante la pressione dei semi, mentre la riduzione della fibra ha lo scopo di abbattere la frazione non digeribile del pannello residuo, da destinare all'alimentazione animale aumentandone la capacità di accrescimento.

Sul fronte opposto, sono state selezionate anche varietà di colza ad alto contenuto in acido erucico, da destinare alla preparazione di lubrificanti, carburanti (biodiesel), vernici, gomme, decapaggio degli acciai ed olio siccativo. L'olio di colza a basso contenuto in acido erucico è invece

impiegato come olio da tavola, da cucina e nella fabbricazione di margarine e shortening.

L'olio di colza grezzo ha un colorito ambrato, ma dopo rettifica diviene particolarmente chiaro, con un colorito giallo-pallido ed un aspetto piuttosto limpido. Per l'elevato punto di fumo conferitogli dalla ricchezza in acido oleico, l'olio di colza (canola) può essere utilizzato anche per la frittura.

In Europa, specie nella nostra penisola, l'olio di colza (canola) è in gran parte destinato all'utilizzo industriale, inclusa la produzione di biodisel; negli Stati Uniti, al contrario, viene ampiamente utilizzato dalla popolazione come olio alimentare, date le già ricordate proprietà nutritive. Caratteristiche, queste, che sulla carta lo renderebbero addirittura migliore rispetto all'olio extravergine di oliva e a tutti gli altri oli vegetali, anche se va ricordato come questi ultimi, incluso l'olio di colza (canola), di regola subiscano dei processi di estrazione e rettifica con sostanze chimiche a temperature elevate. Tutti questi processi tendono a "svuotare" la frazione insaponificabile dell'olio di colza (canola), all'interno della quale, oltre a sostanze indesiderate, sono presenti micronutrienti importanti, come tocoferoli, fitosteroli e clorofilla.

Tabella 6.2: Proprietà olio di colza

Proprietà dell'olio di Colza	
Acido Laurico C_{12:0}	n.d.
Acido Miristico C_{14:0}	< 1 %
Acido Palmitico C_{16:0}	≅ 1,5 - 6,4 %
Acido Palmitoleico C_{16:1}	< 3 %
Acido Stearico C_{18:0}	≅ 0,5 - 3,1 %
Acido Oleico C_{18:1}	≅ 8 - 45 %
Acido Linoleico C_{18:2}	≅ 11 - 29 %
Acido Linolenico C_{18:3}	≅ 5 - 16 %
Altri	≅ 3 - 15 %

Proprietà	
Densità 25°C (g/cm³)	0,91
Viscosità Cinematica (mm²/s)	38
CFPP °C (Cold Filter Plugging Point)	-14
Indice di Iodio	≅ 100 - 120
Stabilità Ossidazione (h)	5,0
Indice Acidità (mg/gr)	0,184
Perossidi	2.01

Fig. 6.2: Pianta e semi di colza



6.2 Produzione di Biodiesel di Babaçu, Colza e Soia.

Per questa fase del lavoro sono stati utilizzati due reattori in vetro da 5 litri, ognuno dei quali equipaggiato con camicia interna per il raffreddamento, miscelatore, motorino elettrico e pompa sottovuoto.

Per la produzione di questi biodiesel sono stati utilizzati 1,5 litri di ciascun olio, 0,540 l di metanolo e 6 gr di catalizzatore KOCH_3 (0,9 %w/w).

Lo schema di produzione prevede l'impiego di 3 tappe da 10 minuti ciascuna seguite da successiva decantazione (30 minuti) e prelievo della glicerina formata.

Temperatura di conduzione della reazione 60° C.



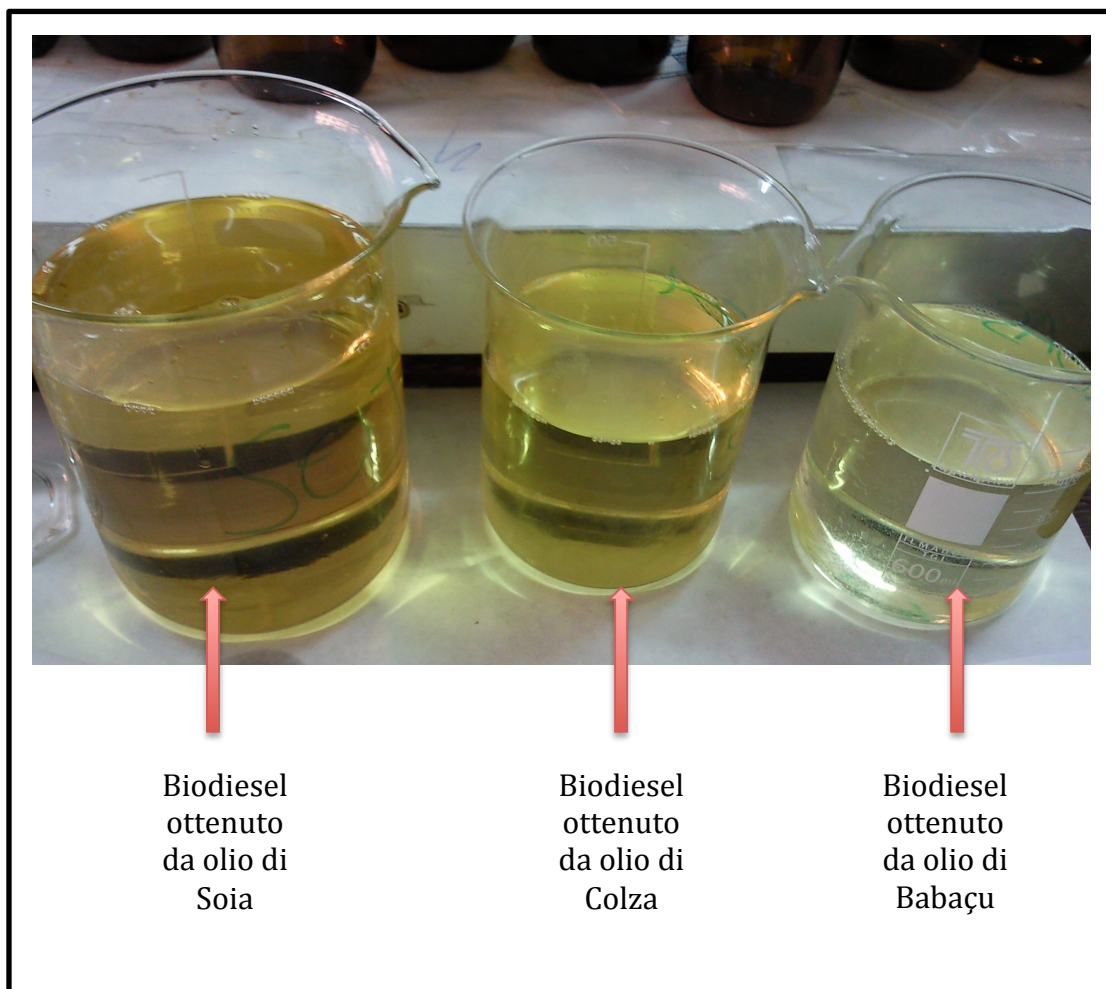
Figura 6 3: reattori in vetro da 5 litri.

Per la produzione del biodiesel di babaçu si è seguita la procedura descritta nel capitolo 4.2 senza prelievo intermedio di campioni.

Per la produzione di biodiesel da olio di semi di colza e soia, invece, la procedura seguita è stata ancora quella standard con l'eccezione della fase di lavaggio, nella quale oltre ad un primo lavaggio con acido citrico bollente, ne segue uno successivo con acqua distillata bollente.

Il biodiesel ottenuto è stato immagazzinato in contenitori di alluminio.

Figura 6.4: biodiesel soia, colza e babassu



6.4 Composizione miscela biodiesel binaria

La miscela binaria è stata ottenuta dalla miscelazione di biodiesel di babassu e di colza.

Le percentuali volumetriche di olio utilizzate sono riportate nella tabella seguente :

Tabella 6.3: percentuali miscela

Biodiesel Colza	Biodiesel Babassù
100	0
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50
40	60
30	70
20	80
10	90
0	100

Le analisi eseguite per queste miscele sono state:

- analisi viscosità
- indice di Iodio
- CFPP (punto di ostruzione filtro freddo)
- Stabilità all'ossidazione
- Indice perossido
- Grado di acidità

6.4.1 Analisi viscosità miscela

Le procedure di analisi sono le stesse descritte nel capitolo precedente.

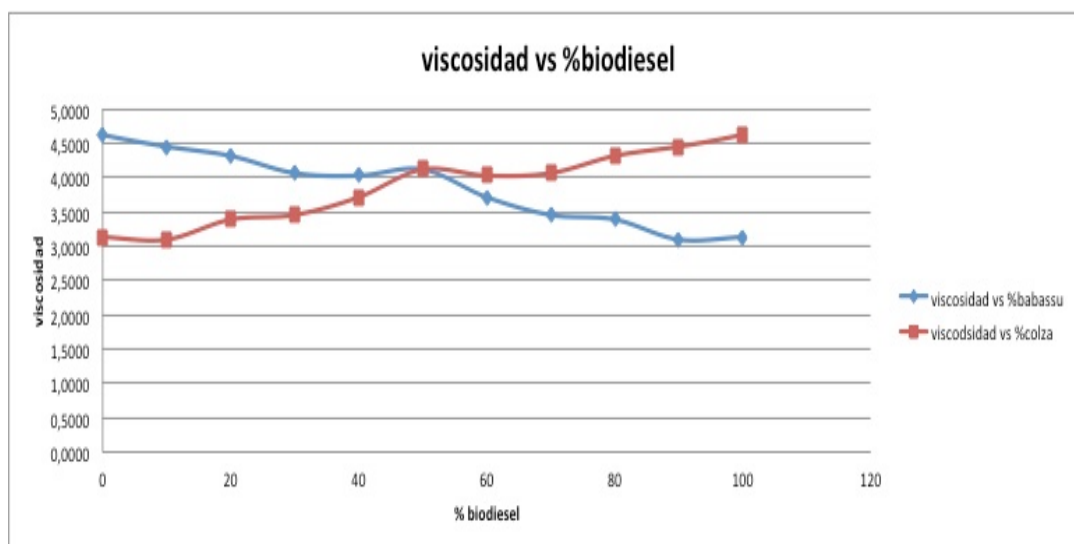
I risultati ottenuti sono i seguenti (NOTA: le quantità di biodiesel componenti la miscela, sono riportate in percentuale):

Tabella 6.4: percentuali miscela, proprietà di viscosità

Colza	Babassu	Viscosidad (cSt)
100	0	4,6062
90	10	4,4488
80	20	4,3134
70	30	4,0621
60	40	4,0254
50	50	4,1166
40	60	3,7114
30	70	3,4529
20	80	3,3870
10	90	3,0949
0	100	3,1311

I risultati precedenti possono essere riportati in grafico al fine di visualizzare come varia la viscosità al variare della composizione della miscela.

Figura 6.5: grafico variazione viscosità biodiesel colza vs babassu



6.4.2 Analisi Indice di Iodio

I risultati ottenuti dalla misurazione dell'indice di iodio sono i seguenti (NOTA: le quantità di biodiesel componenti la miscela, sono riportate in percentuale):

Tabella 6.6: percentuali miscela, indice iodio

Colza	Babasu	Índice Yodo
100	0	113,11
90	10	102,09
80	20	90,16
70	30	77,97
60	40	73,52
50	50	64,45
40	60	54,6
30	70	44,47
20	80	37,35
10	90	24,95
0	100	18,10

Riportando i valori precedenti in relazione alla percentuale di colza utilizzata ottengo i seguenti grafici:

Figura 6.6: grafico variazione Iodio biodiesel colza vs babassu

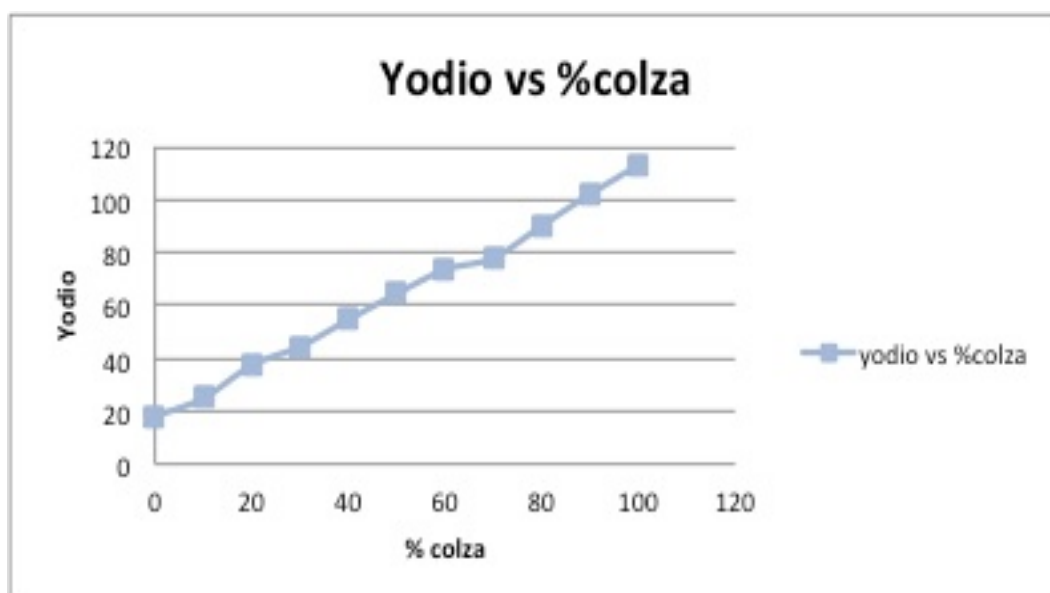
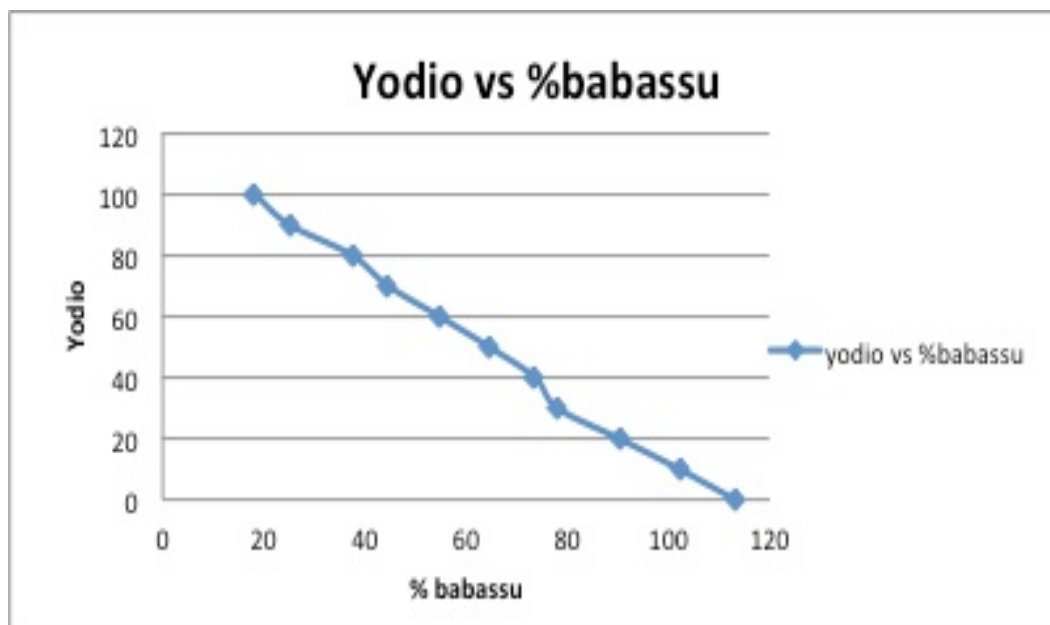


Figura 6.7: grafico variazione viscosità biodiesel colza vs babassu



6.2.3 Analisi Stabilità all'ossidazione

Tabella 6.7: percentuali miscela, stabilità all'ossidazione

Colza	Babassu	Stabilità all'ossidazione
100	0	-
90	10	6,07
80	20	3,62
70	30	3,3
60	40	4,44
50	50	3,83
40	60	3,07
30	70	2,29
20	80	2,01
10	90	2,6
0	100	-

Figura 6.8: grafico variazione Stabilità all'ossidazione biodiesel colza vs babassu

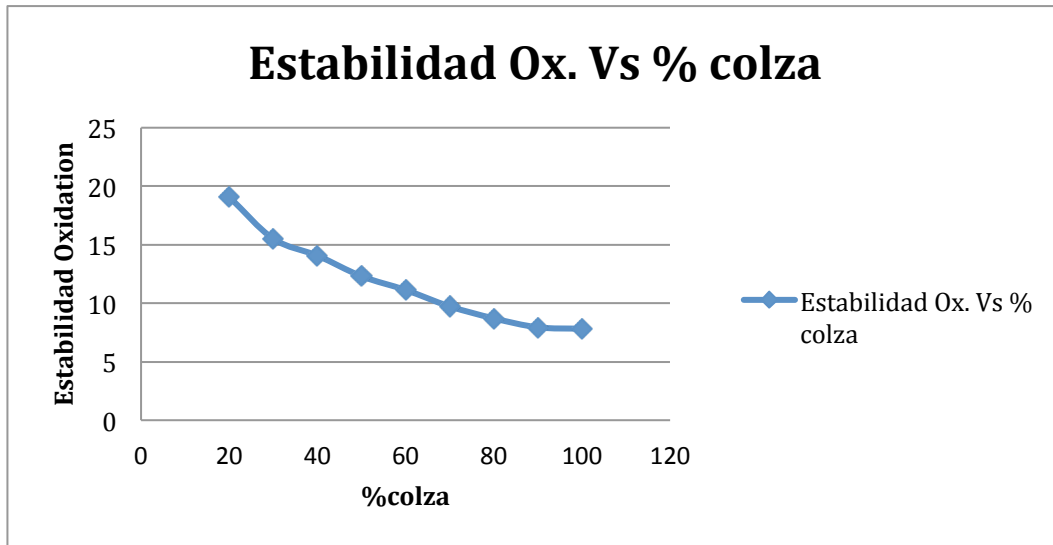
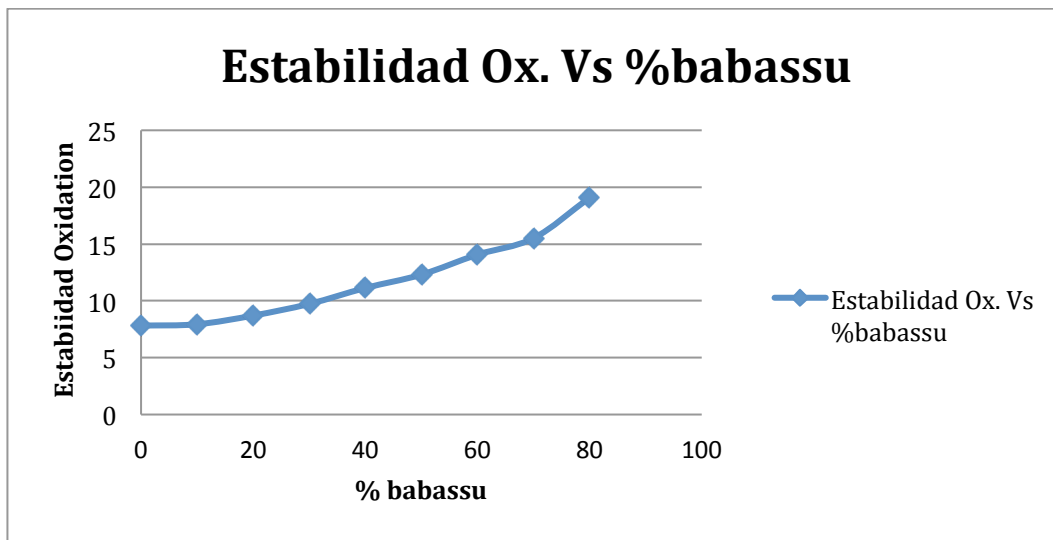


Figura 6.9: grafico variazione Iodio biodiesel colza vs babassu



6.4.4 Determinazione POFF (CFPP) della miscela

Tabella 6.8: percentuali miscela, indice CFPP

Colza	Babasu	CFPP
100	0	-14
90	10	-14
80	20	-13
70	30	-9
60	40	-8
50	50	-7
40	60	-7
30	70	-6
20	80	-6
10	90	-5
0	100	-4

Figura 6.10: grafico variazione POFF (CFPP) biodiesel colza vs babassu

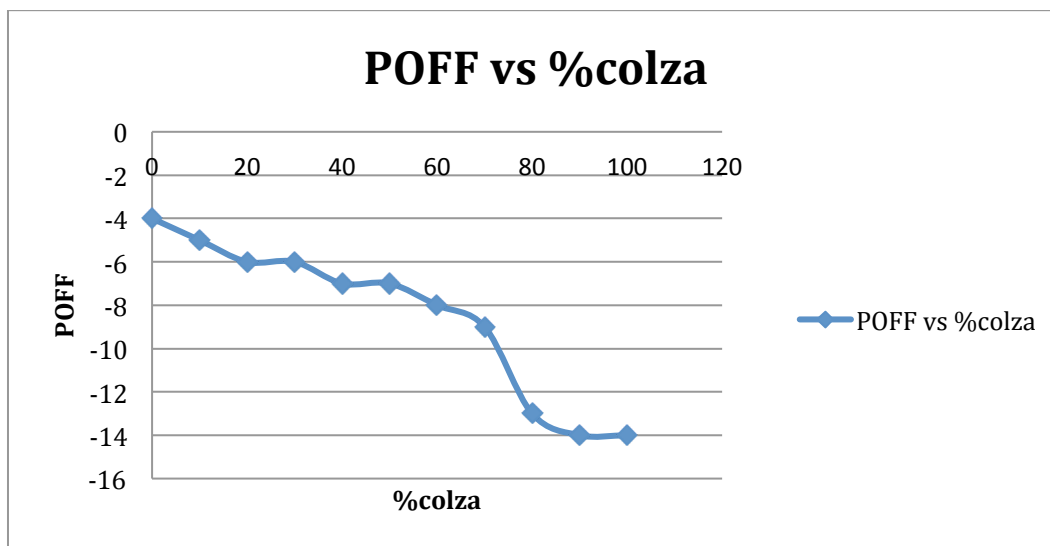
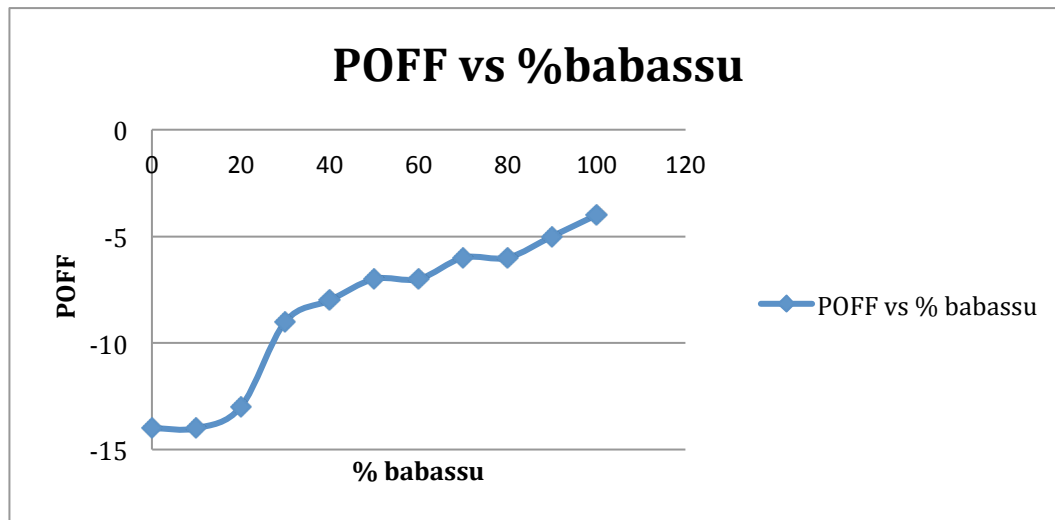


Figura 6.11: grafico variazione POFF (CFPP) biodiesel colza vs babassu



La miscelazione viene effettuata per migliorare le singole caratteristiche del biocarburante finale.

I grafici precedenti mostrano la quantità di biodiesel di colza necessaria a migliorare i punti deboli di quello ottenuto dal babassu.

Per quanto riguarda la viscosità, osserviamo che a partire dalla miscela 60% babassu e 40% otteniamo un combustibile compatibile con le norme europee.

Per quanto riguarda l'indice di iodio invece, osserviamo che per rientrare nei limiti dobbiamo utilizzare una miscela di 80 % colza e 20 % babassu.

Il CFPP da specifica, lo si ottiene al contrario con una miscela di 80% Babassu e 20% colza.

Capitolo 7

Calcolo sperimentale dei coefficienti globali di trasporto di massa

In questa parte di tesi, sono stati calcolati i coefficienti globali di trasporto di materia per il sistema bifasico formato.

Lo studio effettuato parte dal presupposto che la reazione si pseudo omogenea, dal momento che olio e metanolo sono sì, entrambe in fase liquida, ma non sono miscelabile quindi il sistema risulterebbe diviso in due fasi liquide.

Esistono però in letteratura modelli che non tengono conto di questa precisazione e semplificano il calcolo considerando il sistema come omogeneo trascurando così il trasferimento di materia e considerando controllante la reazione chimica.

Sulla base dei dati precedentemente ottenuti dal gruppo di ricerca dell'università di Bologna è stato sviluppato un modello di simulazione utilizzando fogli di calcolo elettronici Excel.

In questo caso è stato considerato un sistema bifasico ed è stato tenuto in considerazione il trasporto di materia.

Sono stati seguiti due approcci: il primo tiene in considerazione un modello LUMPED, semplificazione che riduce il calcolo a solo un'equazione; mentre il per il secondo è stato tenuto in considerazione l'intero schema di reazione, cioè tutte e tre le reazioni consecutive che portano dai trigliceridi agli esteri. È stato considerato un reattore batch.

Bilanci di materia schema LUMPED:



$$V_{NP} \cdot \frac{d C_{T,NP}}{dt} = -K_L a \cdot \left(\frac{C_{T,NP}}{m_T} - C_{T,P} \right) \cdot V_T$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{T,P}}{dt} = -K_L a \cdot \left(\frac{C_{T,NP}}{m_T} - C_{T,P} \right) \cdot V_T + (-k_1 \cdot C_{T,P} \cdot C_{A,P} + k_2 \cdot C_{G,P} \cdot C_{E,P}) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{A,P}}{dt} = 3 \cdot (-k_1 \cdot C_{T,P} \cdot C_{A,P} + k_2 \cdot C_{G,P} \cdot C_{E,P}) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{G,P}}{dt} = (k_1 \cdot C_{T,P} \cdot C_{A,P} - k_2 \cdot C_{G,P} \cdot C_{E,P}) \cdot V_P$$

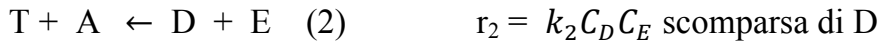
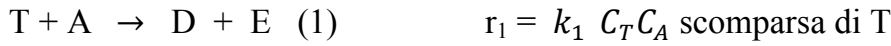
$$V_P \cdot \frac{d C_{E,P}}{dt} = -K_L a \cdot \left(\frac{C_{E,NP}}{m_E} - C_{E,P} \right) \cdot V_T + 3 \cdot (k_1 \cdot C_{T,P} \cdot C_{A,P} - k_2 \cdot C_{G,P} \cdot C_{E,P}) \cdot V_P$$

$$V_{NP} \cdot \frac{d C_{E,NP}}{dt} = K_L a \cdot \left(\frac{C_{E,NP}}{m_E} - C_{E,P} \right) \cdot V_T$$

NOTE:

P= fase polare; NP= fase non polare; T= trigliceridi; A=alcol; G=glicerina;
E=estere

Bilanci di materia schema completo:



$$V_{NP} \cdot \frac{d C_{T,NP}}{dt} = - K_L a \cdot \left(\frac{C_{T,NP}}{m_T} - C_{T,P} \right) \cdot V_T$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{T,P}}{dt} = - K_L a \cdot \left(\frac{C_{T,NP}}{m_T} - C_{T,P} \right) \cdot V_T \\ + \left(- k_1 \cdot C_{T,P} \cdot C_{A,P} + k_2 \cdot C_{D,P} \cdot C_{E,P} \right) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{A,P}}{dt} = \left(- k_1 \cdot C_{T,P} \cdot C_{A,P} + k_2 \cdot C_{D,P} \cdot C_{E,P} \right) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{D,P}}{dt} = \left(k_1 \cdot C_{T,P} \cdot C_{A,P} - k_2 \cdot C_{D,P} \cdot C_{E,P} \right) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{E,P}}{dt} = - K_L a \cdot \left(\frac{C_{E,NP}}{m_E} - C_{E,P} \right) \cdot V_T + 3 \\ \cdot \left(k_1 \cdot C_{T,P} \cdot C_{A,P} - k_2 \cdot C_{D,P} \cdot C_{E,P} \right) \cdot V_P$$

$$V_{NP} \cdot \frac{d C_{E,NP}}{dt} = K_L a \cdot \left(\frac{C_{E,NP}}{m_E} - C_{E,P} \right) \cdot V_T$$



$$V_{NP} \cdot \frac{d C_{D,NP}}{dt} = -K_L a \cdot \left(\frac{C_{D,NP}}{m_D} - C_{D,P} \right) \cdot V_T$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{D,P}}{dt} = -K_L a \cdot \left(\frac{C_{D,NP}}{m_D} - C_{D,P} \right) \cdot V_T \\ + \left(-k_3 \cdot C_{D,P} \cdot C_{A,P} + k_4 \cdot C_{M,P} \cdot C_{E,P} \right) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{A,P}}{dt} = 3 \cdot \left(-k_3 \cdot C_{D,P} \cdot C_{A,P} + k_4 \cdot C_{M,P} \cdot C_{E,P} \right) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{M,P}}{dt} = \left(k_3 \cdot C_{D,P} \cdot C_{A,P} - k_4 \cdot C_{M,P} \cdot C_{E,P} \right) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{E,P}}{dt} = -K_L a \cdot \left(\frac{C_{E,NP}}{m_E} - C_{E,P} \right) \cdot V_T + \left(k_3 \cdot C_{D,P} \cdot C_{A,P} - k_4 \cdot C_{M,P} \cdot C_{E,P} \right) \cdot V_P$$

$$V_{NP} \cdot \frac{d C_{E,NP}}{dt} = K_L a \cdot \left(\frac{C_{E,NP}}{m_E} - C_{E,P} \right) \cdot V_T$$



$$V_{NP} \cdot \frac{d C_{M,NP}}{dt} = - K_L a \cdot \left(\frac{C_{M,NP}}{m_M} - C_{M,P} \right) \cdot V_T$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{M,P}}{dt} = - K_L a \cdot \left(\frac{C_{M,NP}}{m_M} - C_{M,P} \right) \cdot V_T + (-k_5 \cdot C_{M,P} \cdot C_{A,P} + k_6 \cdot C_{G,P} \cdot C_{E,P}) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{A,P}}{dt} = (-k_5 \cdot C_{M,P} \cdot C_{A,P} + k_6 \cdot C_{G,P} \cdot C_{E,P}) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{G,P}}{dt} = (-k_5 \cdot C_{M,P} \cdot C_{A,P} + k_6 \cdot C_{G,P} \cdot C_{E,P}) \cdot V_P$$

$$V_P \cdot \frac{d C_{E,P}}{dt} = - K_L a \cdot \left(\frac{C_{E,NP}}{m_E} - C_{E,P} \right) \cdot V_T + (-k_5 \cdot C_{M,P} \cdot C_{A,P} + k_6 \cdot C_{G,P} \cdot C_{E,P}) \cdot V_P$$

$$V_{NP} \cdot \frac{d C_{E,NP}}{dt} = K_L a \cdot \left(\frac{C_{E,NP}}{m_E} - C_{E,P} \right) \cdot V_T$$

Dal grafico che riporta la conversione di biodiesel ottenuta rispetto al tempo variando la velocità di agitazione, si nota come a velocità basse, 200 e 250 rpm, il controllo di materia si il fenomeno controllante nelle fasi iniziali della reazione.

Mentre a velocità elevate, 600 e 700 rpm, il trasporto di materia può essere trascurato quindi il fenomeno cineticamente controllante è la reazione chimica

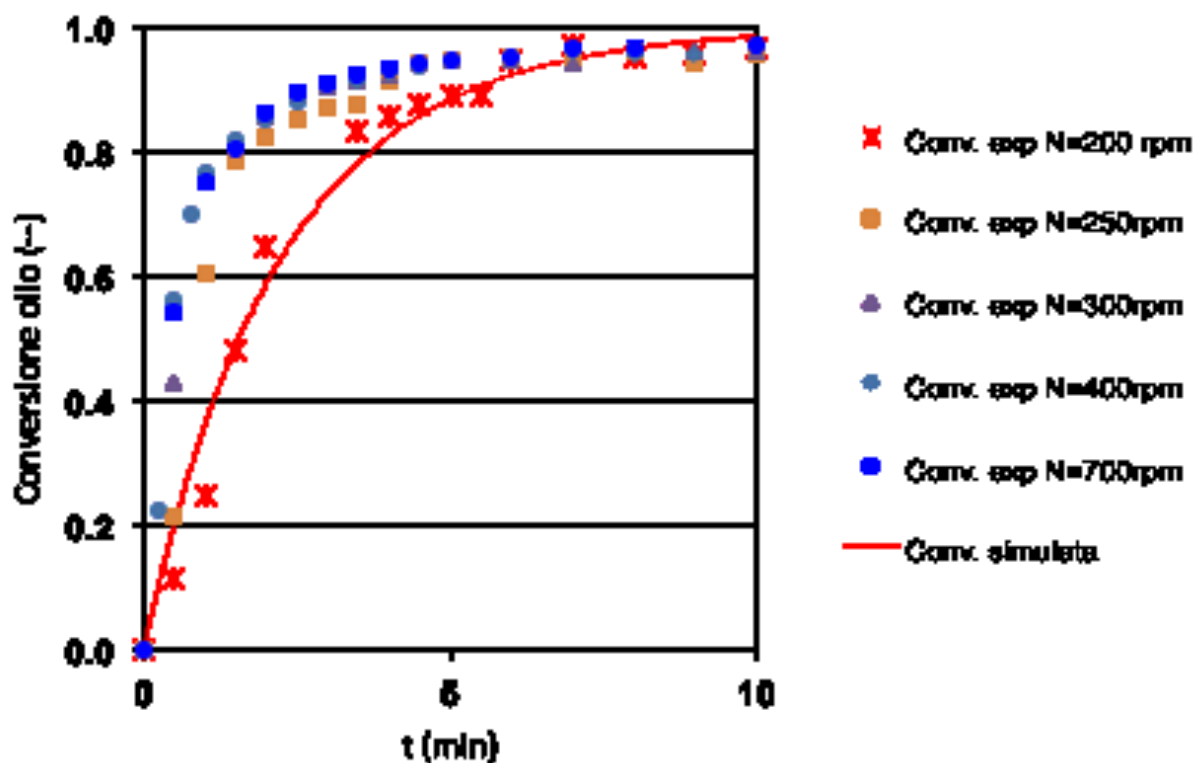
Queste simulazioni sono state effettuate per determinare le condizioni operative ottimali in un ottica di risparmio energetico.

Come detto precedentemente, a velocità di 600-700 rpm il controllo di trasferimento di materia può essere trascurato, tuttavia viene consumata una quantità di energia maggiore.

Mentre a 200, si ha sicuramente un risparmio energetico, però la reazione è controllata dal trasporto di materia.

A 250 e 300 rpm, si ottiene un buon compromesso tra limitazione del trasporto di materia e risparmio energetico dovuto all'agitazione della miscela. Nel primo caso, sia ha un debole controllo del trasporto di materia a fronte di un notevole risparmio energetico.

Fig. 7.1: grafico che mette in relazione conversione e tempo a differenti velocità di agitazione



CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha portato i seguenti risultati:

- Il biodiesel ottenuto a partire dall'olio di babassu risulta essere un biocarburante con buone caratteristiche. Quindi l'olio di babassu può essere considerato come una buona materia prima di partenza, che non si pone in competizione con gli oli commestibili ed inoltre ha un basso costo.

Dalle analisi effettuate per il controllo di qualità, si evidenziano alcuni aspetti positivi come per esempio..... che rientrano nei parametri stabiliti dalla comunità europea.

Altri parametri invece non sono in accordo con la normativa, come per esempio il CFPP, pertanto dovranno essere aggiunti additivi, i quali però hanno un costo elevato che potrebbe influire sul valore finale del prodotto aumentandolo notevolmente, effetto da evitare poiché il prezzo finale al litro di biocarburante dovrà essere competitivo rispetto ai carburanti tradizionali.

Per evitare ciò, è possibile miscelare biodiesel diversi ottenuti da differenti oli che hanno quindi proprietà diverse. Questo permetterà di migliorare i punti deboli del biodiesel di partenza.

In questo lavoro, le miscele sono state ottenute da olio di babassu colza principalmente, dato il basso costo della materia prima, e in percentuale minore da soia.

Una miscela composta da 40% di babassu e 60% percento di colza evidenzia buone proprietà che rientrano nella specifica europea e un basso prezzo, senza dover ricorrere all'utilizzo di additivi.

- La seconda parte di lavoro, invece, riguardava lo studio cinetico della reazione di transesterificazione, condotta variando due parametri principali: la quantità di catalizzatore e il numero di decantazioni effettuate.

La reazione è stata condotta in scala di laboratorio in un reattore da 500 ml.

La quantità di catalizzatore impiegata è stata 0,7 % w/w, 0,9 % w/w e 1,1 % w/w.

Il numero delle tappe invece sono 3: 1 da 30 minuti, 2 da 15 minuti ciascuna e 3 da 10 minuti.

Al termine di ogni tappa, arrestata l'agitazione, si è lasciata decantare il biodiesel ed è stata eliminata la glicerina.

La reazione viene condotta ad una temperatura di 60 °C, con una velocità di agitazione di 600 rpm.

Sono state effettuate un set di 12 reazioni, combinando i vari parametri.

I risultati dimostrano :

- La combinazione di 3 tappe con catalizzatore 1,1% w/w sembrerebbe essere la più efficace, in realtà durante la reazione principale si sviluppano reazioni secondarie come saponificazione o neutralizzazione di FFA che portano ad una riduzione della resa finale.
- La combinazione 2 tappe (quindi una sola decantazione intermedia) con catalizzatore 1,1% w/w, sembra essere la soluzione migliore nella resa finale.
Inoltre questa combinazione può essere applicata anche su reattori da 5 L.

Tuttavia su scala industriale si preferisce utilizzare un processo di tipo continuo che consente un maggiore risparmio di energia.

APPENDICE A

COMPOSIZIONE MISCELE BINARIE OLIO DI BABASSU E COLZA: PROPRIETA'

Colza	Babasu	Viscosidad (cSt)
100	0	4,6062
90	10	4,4488
80	20	4,3134
70	30	4,0621
60	40	4,0254
50	50	4,1166
40	60	3,7114
30	70	3,4529
20	80	3,3870
10	90	3,0949
0	100	3,1311

Colza	Babasu	Acidez (mg/g)
100	0	-
90	10	0,1559
80	20	0,1473
70	30	0,1735
60	40	0,1036
50	50	0,1896
40	60	0,0615
30	70	0,2122
20	80	0,1711
10	90	0,2071
0	100	-

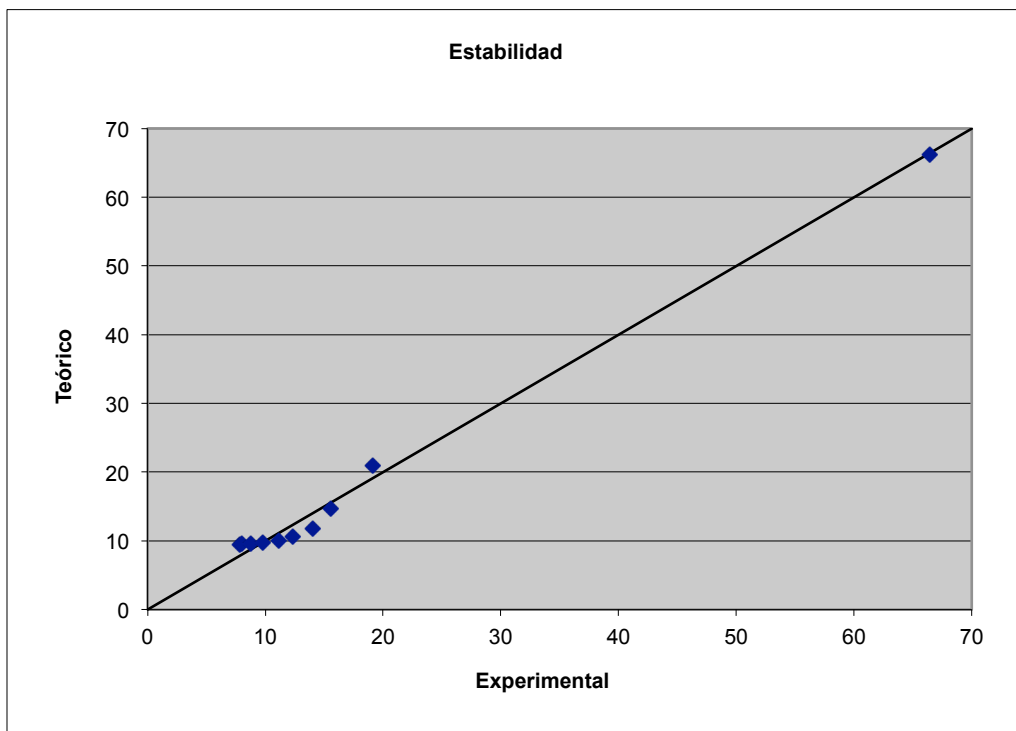
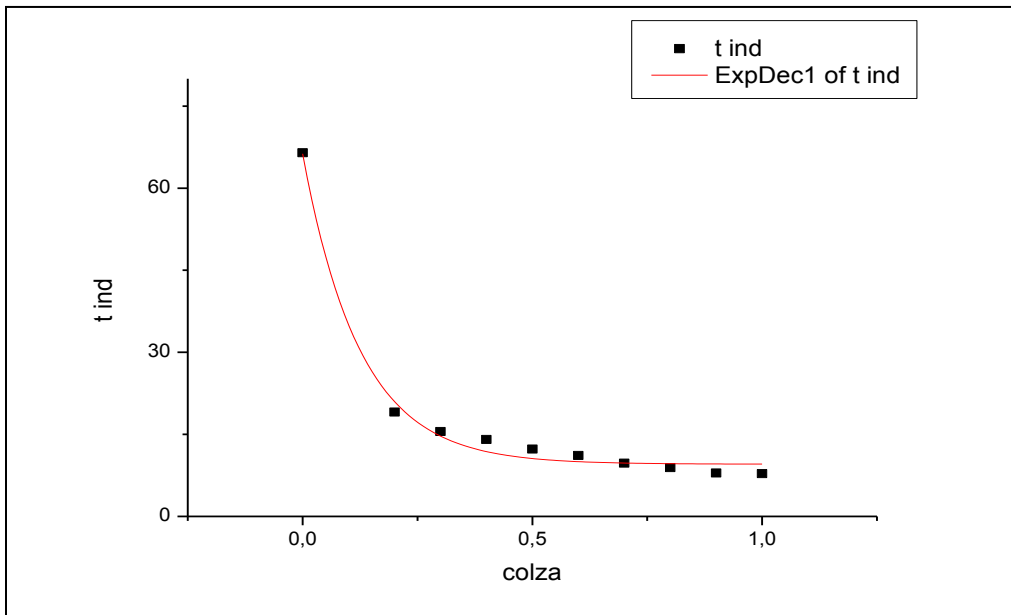
Colza	Babasu	Peróxidos(meq/g)
100	0	-
90	10	6,07
80	20	3,62
70	30	3,3
60	40	4,44
50	50	3,83
40	60	3,07
30	70	2,29
20	80	2,01

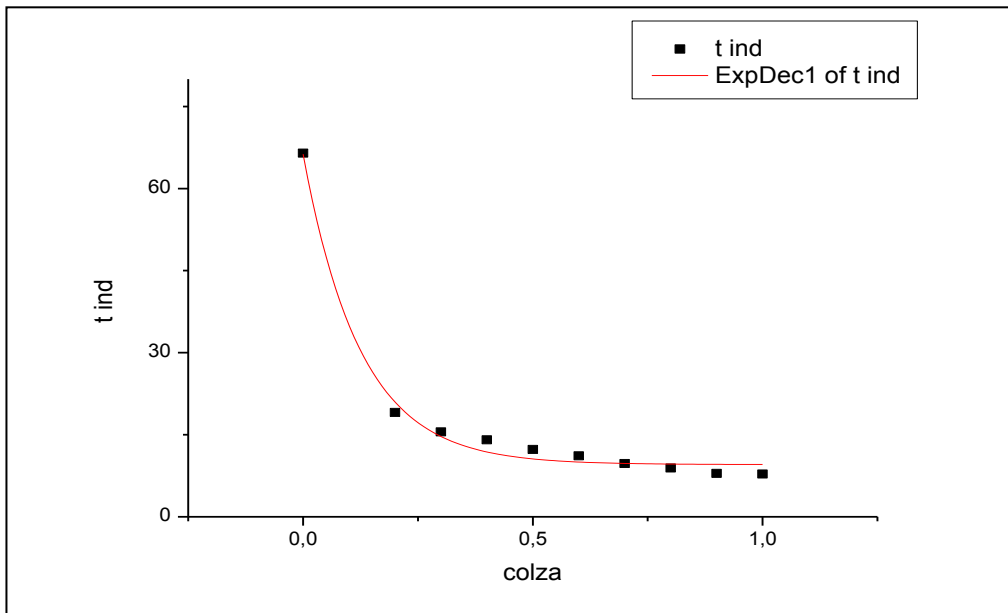
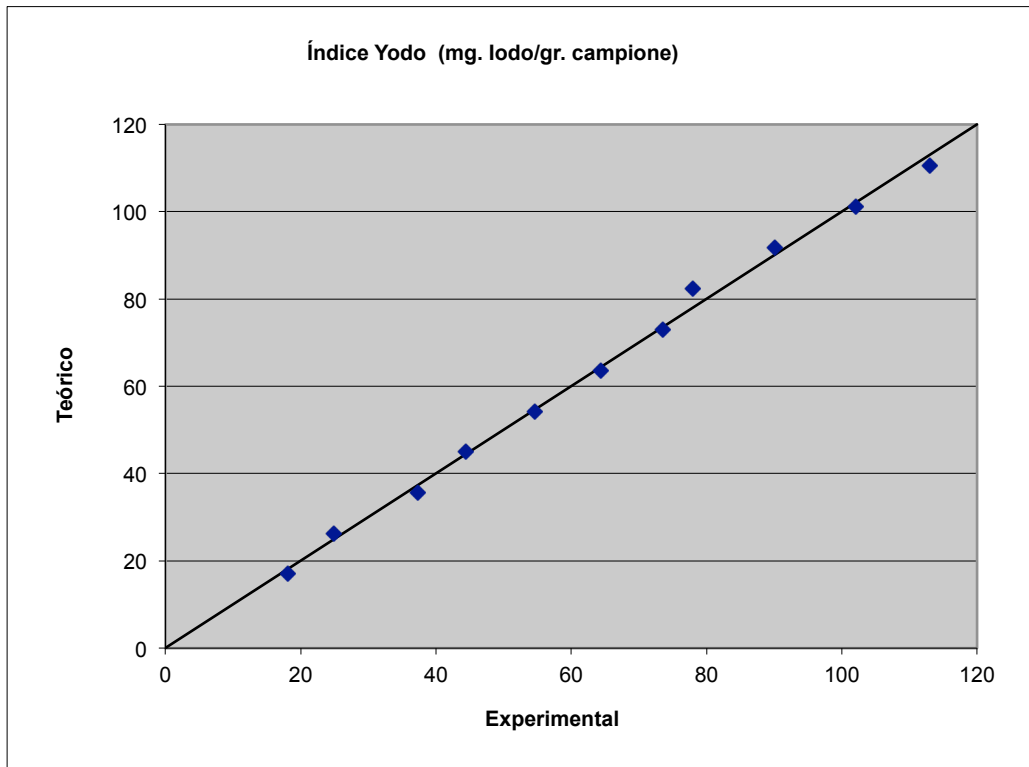
10	90	2,6
0	100	-

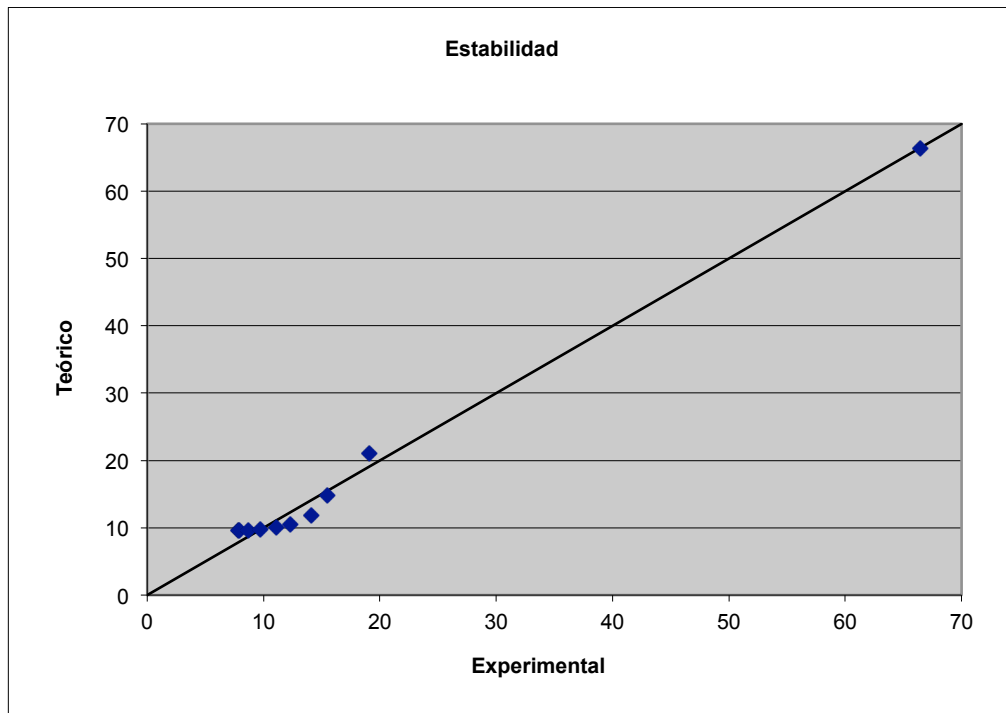
Colza	Babasu	Índice Yodo
100	0	113,11
90	10	102,09
80	20	90,16
70	30	77,97
60	40	73,52
50	50	64,45
40	60	54,6
30	70	44,47
20	80	37,35
10	90	24,95
0	100	18,10

Colza	Babasu	Estabilidad Oxidación(h)
100	0	7,815
90	10	7,94
80	20	8,71
70	30	9,73
60	40	11,13
50	50	12,31
40	60	14,07
30	70	15,51
20	80	19,08
10	90	-
0	100	-

Colza	Babasu	POFF (°C)
100	0	-14
90	10	-14
80	20	-13
70	30	-9
60	40	-8
50	50	-7
40	60	-7
30	70	-6
20	80	-6
10	90	-5
0	100	-4







APPENDICE B

COMPOSIZIONE MISCELE TERZIARIE DI OLIO DI BABASSU COLZA E SOIA: PROPRIETA'

Soja	Colza	Babasu	Viscosidad (cSt)
85	10	5	4,4600
80	10	10	4,3523
75	10	15	4,2324
75	15	10	4,4302
70	25	5	4,4350
70	20	10	4,3160
70	10	20	4,1357
65	20	15	4,5442
60	35	5	4,5161
60	20	20	4,1951
60	10	30	3,9796
50	20	30	4,0080

Soja	Colza	Babasu	Acidez (mg/g)
85	10	5	0,107
80	10	10	0,1848
75	10	15	0,1984
75	15	10	0,2184
70	25	5	0,1546
70	20	10	0,1895
70	10	20	0,1704
65	20	15	0,2122
60	35	5	0,1592
60	20	20	0,2115
60	10	30	0,2240
50	20	30	0,2278

Soja	Colza	Babasu	Peróxidos(meq/g)
85	10	5	4,74
80	10	10	2,93
75	10	15	3,09
75	15	10	3,19
70	25	5	3,05
70	20	10	3,6
70	10	20	2,26

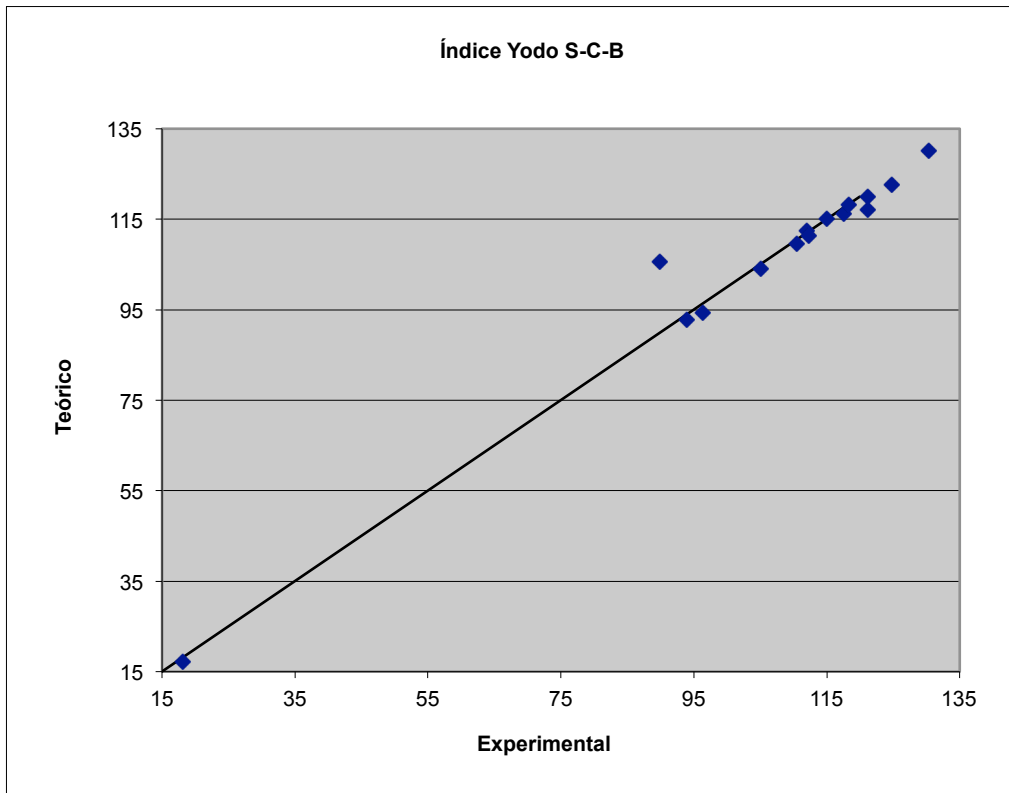
65	20	15	3,65
60	35	5	3,13
60	20	20	2,36
60	10	30	3,24
50	20	30	2,52

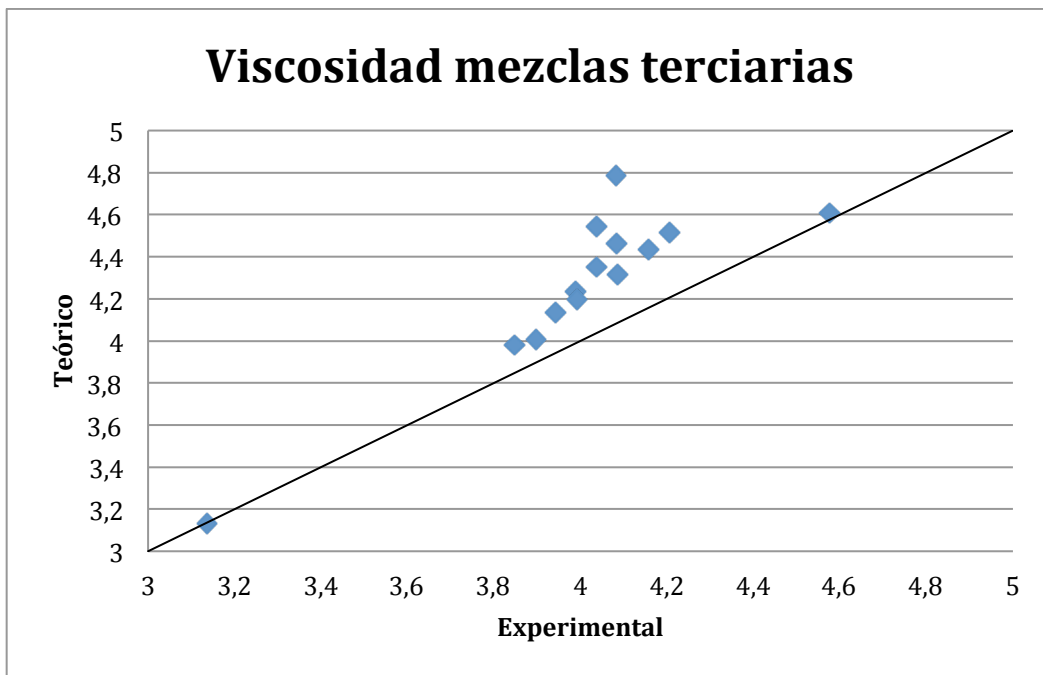
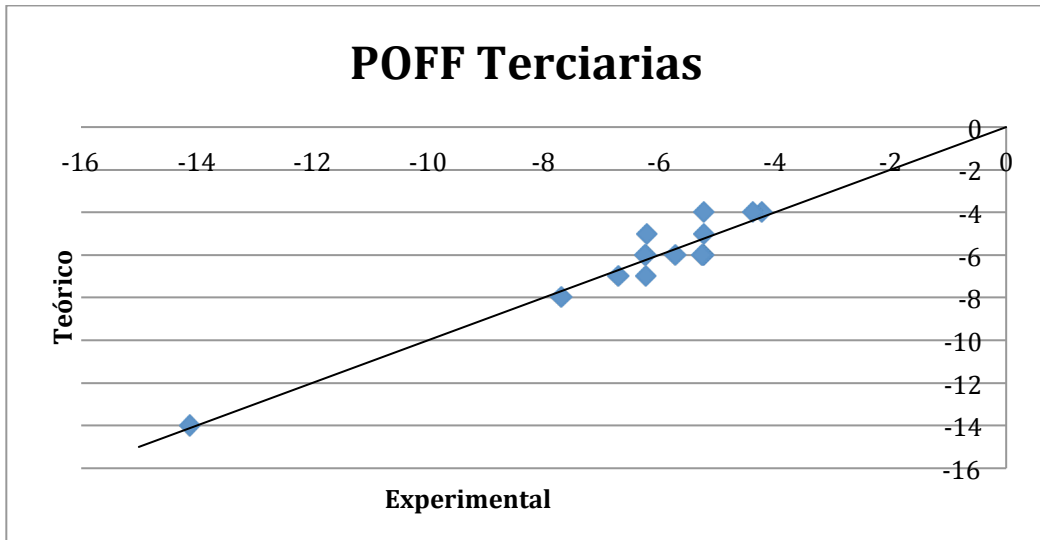
Soja	Colza	Babasu	Índice Yodo
85	10	5	124,78
80	10	10	121,13
75	10	15	112,29
75	15	10	117,52
70	25	5	121,24
70	20	10	115,05
70	10	20	89,84
65	20	15	110,48
60	35	5	118,3
60	20	20	105,04
60	10	30	96,32
50	20	30	93,95

Soja	Colza	Babasu	Estabilidad Oxidación(h)
85	10	5	6,69
80	10	10	6,68
75	10	15	7,01
75	15	10	5,78
70	25	5	6,85
70	20	10	6,13
70	10	20	6,53
65	20	15	6,97
60	35	5	6,59
60	20	20	7,28
60	10	30	7,86
50	20	30	8,71

Soja	Colza	Babasu	POFF (°C)
85	10	5	-4
80	10	10	-5
75	10	15	-6
75	15	10	-6
70	25	5	-7
70	20	10	-5
70	10	20	-6

65	20	15	-6
60	35	5	-6
60	20	20	-7
60	10	30	-6
50	20	30	-8





APPENDICE C

SCHEMA DI SICUREZZA REAGENTI

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

SCHEMA DI DATI DI SICUREZZA

secondo il Regolamento (CE) Num. 1907/2006

Versione 6.0 Data di revisione 08.02.2013

Data di stampa 15.07.2013

SEZIONE 1: Identificazione della sostanza o della miscela e della società/impresa

1.1 Identificatori del prodotto

Nome del prodotto : HYDRANAL®-Water-in-methanol 5.0

Codice del prodotto : 34802
Marca : Fluka
N. INDICE : 603-001-00-X
Num. REACH : 01-2119433307-44-XXXX
N. CAS : 67-56-1

1.2 Usi pertinenti identificati della sostanza o miscela e usi sconsigliati

Usi identificati : Chimici di laboratorio, Produzione di sostanze chimiche

1.3 Informazioni sul fornitore della scheda di dati di sicurezza

Società : Sigma-Aldrich S.r.l.
Via Gallarate 154
I-20151 MILANO
Telefono : +39 02-3341-7310
Fax : +39 02-3801-0737
Indirizzo e-mail : eurtechserv@sial.com

1.4 Numero telefonico di emergenza

Telefono per le emergenze : +39 02-6610-1029 (Centro Antiveleni Niguarda
Ca' Granda - Milano)

SEZIONE 2: Identificazione dei pericoli

2.1 Classificazione della sostanza o della miscela

Classificazione secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008

Liquidi infiammabili (Categoria 2), H225
Tossicità acuta, Inalazione (Categoria 3), H331
Tossicità acuta, Dermico (Categoria 3), H311
Tossicità acuta, Orale (Categoria 3), H301
Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione singola (Categoria 1), H370

Per il testo completo delle indicazioni di pericolo (H) citate in questa sezione, riferirsi alla sezione 16.

Classificazione secondo le Direttive EU 67/548/CEE o 1999/45/CE

F Facilmente infiammabile R11
T Tossico R23/24/25, R39/23/24/25

Per il testo completo delle frasi R citate in questa sezione, riferirsi alla sezione 16.

2.2 Elementi dell'etichetta

Etichettatura secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008

Pittogramma



Avvertenza Pericolo

Indicazioni di pericolo

H225 Liquido e vapori facilmente infiammabili.
H301 Tossico se ingerito.
H311 Tossico per contatto con la pelle.

Fluka - 34802

Pagina 1 di 16

H331	Tossico se inalato.
H370	Provoca danni agli organi.
Consigli di prudenza	
P210	Tenere lontano da fonti di calore/scintille/fiamme libere/superfici riscaldate. - Non fumare.
P260	Non respirare la polvere/ i fumi/ i gas/ la nebbia/ i vapori/ gli aerosol.
P280	Indossare guanti/ indumenti protettivi.
P301 + P310	IN CASO DI INGESTIONE: contattare immediatamente un CENTRO ANTIVELENI o un medico
P311	Contattare un CENTRO ANTIVELENI o un medico.
Descrizioni supplementari del rischio	nessuno(a)

2.3 Altri pericoli

Questa sostanza non è considerata come persistente, bioaccumulante e nemmeno tossica (PBT)., Questa sostanza non è considerata molto persistente e nemmeno molto bioaccumulante (vPvB).

SEZIONE 3: Composizione/informazioni sugli ingredienti

3.1 Sostanze

Sinonimi	: Methanol
Formula	: CH ₄ O
Peso Molecolare	: 32,04 g/mol
N. CAS	: 67-56-1
N. CE	: 200-659-6
N. INDICE	: 603-001-00-X
Numero di registrazione	: 01-2119433307-44-XXXX

Componenti pericolosi secondo il Regolamento (CE) No 1272/2008

Component	Classificazione	Concentrazione
Methanol		
	Flam. Liq. 2; Acute Tox. 3; STOT SE 1; H225, H301 + H311 + H331, H370	-

Componenti pericolosi secondo la Direttiva 1999/45/CE

Component	Classificazione	Concentrazione
Methanol		
	F, T, R11 - R23/24/25 - R39/23/24/25	-

Per il testo completo dei codici H e delle frasi R citati in questa sezione, vedere la sezione 16.

SEZIONE 4: Misure di primo soccorso

4.1 Descrizione delle misure di primo soccorso

Informazione generale

Consultare un medico. Mostrare questa scheda di sicurezza al medico curante.

Se inalato

Se viene respirato, trasportare la persona all'aria fresca. Se non respira, somministrare respirazione artificiale. Consultare un medico.

In caso di contatto con la pelle

Lavare con sapone e molta acqua. Portare subito l'infortunato in ospedale. Consultare un medico.

In caso di contatto con gli occhi

Sciacquare accuratamente ed abbondantemente con acqua per almeno 15 minuti e rivolgersi ad un medico.

Se ingerito

NON indurre il vomito. Non somministrare alcunchè a persone svenute. Sciacquare la bocca con acqua. Consultare un medico.

4.2 Principali sintomi ed effetti, sia acuti e che ritardati

I più importanti sintomi ed effetti conosciuti sono descritti nella sezione 2.2 sull'etichettatura e/o nella sezione 11.

4.3 Indicazione dell'eventuale necessità di consultare immediatamente un medico oppure di trattamenti speciali

nessun dato disponibile

SEZIONE 5: Misure antincendio**5.1 Mezzi di estinzione****Mezzi di estinzione idonei**

Utilizzare acqua nebulizzata, schiuma alcool resistente, prodotti chimici asciutti o anidride carbonica.

5.2 Pericoli speciali derivanti dalla sostanza o dalla miscela

Ossidi di carbonio

5.3 Raccomandazioni per gli addetti all'estinzione degli incendi

Indossare in caso di incendio, se necessario, dispositivi di protezione delle vie respiratorie con apporto d'aria indipendente.

5.4 Ulteriori informazioni

Spruzzi d'acqua possono essere usati per raffreddare contenitori chiusi.

SEZIONE 6: Misure in caso di rilascio accidentale**6.1 Precauzioni personali, dispositivi di protezione e procedure in caso di emergenza**

Usare una protezione respiratoria. Evitare di respirare vapori/nebbia/gas. Prevedere una ventilazione adeguata. Eliminare tutte le sorgenti di combustione. Evacuare il personale in aree di sicurezza. Attenti ai vapori addensati che possono formare delle concentrazioni esplosive. I vapori si possono addensare in zone poco elevate.

Vedere Sezione 8 per i dispositivi di protezione individuale.

6.2 Precauzioni ambientali

Evitare sversamenti o perdite supplementari, se questo può essere fatto senza pericolo. Non lasciar penetrare il prodotto negli scarichi.

6.3 Metodi e materiali per il contenimento e per la bonifica

Contenere e raccogliere quanto riversato accidentalmente con un aspirapolvere protetto dalle scariche elettriche o con una spazzola bagnata e porlo in un recipiente rispettando le direttive locali (riferirsi alla sezione 13).

6.4 Riferimenti ad altre sezioni

Per lo smaltimento riferirsi alla sezione 13.

SEZIONE 7: Manipolazione e immagazzinamento**7.1 Precauzioni per la manipolazione sicura**

Evitare il contatto con gli occhi e con la pelle. Non inalare vapori o nebbie.

Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Prendere misure preventive per evitare la produzione di cariche elettrostatiche.

Per le precauzioni vedere la sezione 2.2.

7.2 Condizioni per l'immagazzinamento sicuro, comprese eventuali incompatibilità

Immagazzinare in luogo fresco. Tenere il contenitore ermeticamente chiuso in un ambiente secco e ben ventilato. Chiudere accuratamente i contenitori aperti e riporli in posizione verticale per evitare perdite.

7.3 Usi finali specifici

A parte gli usi descritti nella sezione 1.2 non sono contemplati altri usi specifici.

SEZIONE 8: Controllo dell'esposizione/protezione individuale**8.1 Parametri di controllo****Componenti con limiti di esposizione**

Component	N. CAS	Valore	Parametri di controllo	Base
Methanol	67-56-1	TWA	200 ppm 260 mg/m ³	Valori indicativi di esposizione professionale
	Osservazioni	Identifica la possibilità di significativo assorbimento attraverso la pelle Indicativo		
		TWA	200 ppm 260 mg/m ³	Valori limite indicativi di esposizione professionale agli agenti chimici
		La notazione 'Pelle' attribuita ai valori limite di esposizione indica possibilità di assorbimento significativo attraverso la pelle.		

Livello derivato senza effetto (DNEL)

Campo di applicazione	Via di esposizione	Effetti sulla salute	Valore
Lavoratori	Inalazione	Effetti locali acuti	260 mg/m ³
Lavoratori	Inalazione	Effetti sistemici acuti	260 mg/m ³
Lavoratori	Contatto con la pelle	Effetti sistemici a lungo termine	40Mg/kg peso corporeo/giorno
Lavoratori	Inalazione	Effetti sistemici a lungo termine	260 mg/m ³
Lavoratori	Inalazione	Effetti locali a lungo termine	260 mg/m ³
Consumatori	Contatto con la pelle	Effetti locali acuti	8Mg/kg peso corporeo/giorno
Consumatori	Inalazione	Effetti locali acuti	50 mg/m ³
Consumatori	Ingestione	Effetti locali acuti	8Mg/kg peso corporeo/giorno
Consumatori	Inalazione	Effetti sistemici acuti	50 mg/m ³
Consumatori	Contatto con la pelle	Effetti sistemici a lungo termine	8Mg/kg peso corporeo/giorno
Consumatori	Inalazione	Effetti sistemici a lungo termine	50 mg/m ³
Consumatori	Ingestione	Effetti sistemici a lungo termine	8Mg/kg peso corporeo/giorno
Consumatori	Inalazione	Effetti locali a lungo termine	50 mg/m ³
Lavoratori	Contatto con la pelle	Effetti locali acuti	40Mg/kg peso corporeo/giorno

Concentrazione prevedibile priva di effetti (PNEC)

Compartimento	Valore
Suolo	23,5 mg/kg
Acqua di mare	15,4 mg/l
Acqua dolce	154 mg/l
Sedimento di acqua dolce	570,4 mg/kg
Impianto di trattamento locale	100 mg/kg

8.2 Controlli dell'esposizione**Controlli tecnici idonei**

Evitare il contatto con la pelle, con gli occhi e con gli indumenti. Lavarsi le mani prima delle pause e subito dopo aver maneggiato il prodotto.

Protezione individuale**Protezioni per occhi/volto**

Visiera e occhiali di protezione. Utilizzare dispositivi per la protezione oculare testati e approvati secondo i requisiti di adeguate norme tecniche come NIOSH (USA) o EN 166 (EU)

Protezione della pelle

Manipolare con guanti. I guanti devono essere controllati prima di essere usati. Usare una tecnica adeguata per la rimozione dei guanti (senza toccare la superficie esterna del guanto) per evitare il contatto della pelle con questo prodotto. Smaltire i guanti contaminati dopo l'uso in accordo con la normativa vigente e le buone pratiche di laboratorio. Lavare e asciugare le mani.

I guanti di protezione selezionati devono soddisfare le esigenze della direttiva UE 89/686/CEE e gli standard EN 374 che ne derivano.

Pieno contatto

Materiale: gomma butilica

spessore minimo: 0,3 mm

Tempo di penetrazione: 480 min

Materiale testato: Butoject® (KCL 897 / Aldrich Z677647, Taglia M)

Contatto da spruzzo

Materiale: Gomma nitrilica

spessore minimo: 0,4 mm

Tempo di penetrazione: 31 min

Materiale testato: Camatril® (KCL 730 / Aldrich Z677442, Taglia M)

Fonte dei dati: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, tel. +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, metodo di prova: EN374

Se usato in soluzione, o mischiato con altre sostanze, e in condizioni diverse da quelle menzionate nella norma EN 374, contattare il fornitore di guanti approvati dalla CE. Questa raccomandazione vale a titolo di consiglio e dev'essere valutata da un igienista industriale e da un responsabile della sicurezza al corrente della situazione specifica dell'uso previsto dai nostri clienti. Non si deve interpretare come un'approvazione di uno specifico scenario di esposizione.

Protezione fisica

Indumenti protettivi completi resistenti alle sostanze chimiche, Indumenti protettivi antistatici a prova di fiamma, Il tipo di attrezzatura di protezione deve essere selezionato in funzione della concentrazione e la quantità di sostanza pericolosa al posto di lavoro.

Protezione respiratoria

Qualora la valutazione del rischio preveda la necessità di respiratori ad aria purificata, utilizzare una maschera a pieno facciale con filtri combinati di tipo AXBEK (EN 14387) come supporto alle misure tecniche. Se il respiratore costituisce il solo mezzo di protezione, utilizzare un sistema ventilato a pieno facciale. Utilizzare respiratori e componenti testati e approvati dai competenti organismi di normazione, quali il NIOSH (USA) il CEN (UE).

Controllo dell'esposizione ambientale

Evitare sversamenti o perdite supplementari, se questo può essere fatto senza pericolo. Non lasciar penetrare il prodotto negli scarichi.

SEZIONE 9: Proprietà fisiche e chimiche

9.1 Informazioni sulle proprietà fisiche e chimiche fondamentali

- | | |
|---|---|
| a) Aspetto | Stato fisico: liquido
Colore: incolore |
| b) Odore | acre |
| c) Soglia olfattiva | nessun dato disponibile |
| d) pH | nessun dato disponibile |
| e) Punto di fusione/punto di congelamento | Punto/intervallo di fusione: -98,0 °C |
| f) Punto di ebollizione iniziale e intervallo di ebollizione. | 64,0 - 65,0 °C a 1.013 hPa |
| g) Punto di infiammabilità. | 9,7 °C - vaso chiuso |
| h) Tasso di evaporazione | nessun dato disponibile |

i)	Infiammabilità (solidi, gas)	nessun dato disponibile
j)	Infiammabilità superiore/inferiore o limiti di esplosività	Limite superiore di esplosività: 36 %(V) Limite inferiore di esplosività: 6 %(V)
k)	Tensione di vapore	130,3 hPa a 20,0 °C 546,6 hPa a 50,0 °C 169,27 hPa a 25,0 °C
l)	Densità di vapore	1,11
m)	Densità relativa	0,79 g/cm ³ a 20 °C
n)	Idrosolubilità	completamente miscibile
o)	Coefficiente di ripartizione: n-ottanolo/acqua	log Pow: -0,77
p)	Temperatura di autoaccensione	455,0 °C a 1.013 hPa
q)	Temperatura di decomposizione	nessun dato disponibile
r)	Viscosità	nessun dato disponibile
s)	Proprietà esplosive	Non esplosivo
t)	Proprietà ossidanti	La sostanza o la miscela non è classificata come ossidante.

9.2 Altre informazioni sulla sicurezza

Energia minima di accensione	0,14 mJ
Conducibilità	< 1 µS/cm
Densità di vapore relativa	1,11

SEZIONE 10: Stabilità e reattività

10.1 Reattività

nessun dato disponibile

10.2 Stabilità chimica

Stabile nelle condizioni di stoccaggio raccomandate.

10.3 Possibilità di reazioni pericolose

nessun dato disponibile

10.4 Condizioni da evitare

Calore, fiamme e scintille. Temperature estreme e luce diretta del sole.

10.5 Materiali incompatibili

Cloruri acidi, Anidridi di acido, Agenti ossidanti, Metalli alcalini, Agenti riducenti, Acidi

10.6 Prodotti di decomposizione pericolosi

Altre prodotti di decomposizione pericolosi - nessun dato disponibile
In caso di incendio: vedere la sezione 5

SCHEDA DI DATI DI SICUREZZA

secondo il Regolamento (CE) Num. 1907/2006

Versione 5.0 Data di revisione 13.12.2012

Data di stampa 15.07.2013

1. IDENTIFICAZIONE DELLA SOSTANZA O DELLA MISCELA E DELLA SOCIETÀ/ IMPRESA**1.1 Identificatori del prodotto**

Nome del prodotto : Soluzione di Wijs

Codice del prodotto : 35071

Marca : Fluka

1.2 Usi pertinenti identificati della sostanza o miscela e usi sconsigliati

Usi identificati : Chimici di laboratorio, Produzione di sostanze chimiche

1.3 Informazioni sul fornitore della scheda di dati di sicurezza

Società : Sigma-Aldrich S.r.l.

Via Gallarate 154

I-20151 MILANO

Telefono : +39 02-3341-7310

Fax : +39 02-3801-0737

Indirizzo e-mail : eurtechserv@sial.com

1.4 Numero telefonico di emergenzaTelefono per le emergenze : +39 02-6610-1029 (Centro Antiveleeni Niguarda
Ca' Granda - Milano)**2. IDENTIFICAZIONE DEI PERICOLI****2.1 Classificazione della sostanza o della miscela****Classificazione secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008 [EU-GHS/CLP]**

Liquidi infiammabili (Categoria 3)

Corrosione cutanea (Categoria 1A)

Classificazione secondo le Direttive EU 67/548/CEE o 1999/45/CE

Infiammabile. Provoca gravi ustioni.

2.2 Elementi dell'etichetta**Etichettatura secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008 [CLP]**

Pittogramma



Avvertenza

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H226

H314

Liquido e vapori infiammabili.

Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.

Consigli di prudenza

P280

P305 + P351 + P338

Indossare guanti/ indumenti protettivi/ Proteggere gli occhi/ il viso.

IN CASO DI CONTATTO CON GLI OCCHI: sciacquare accuratamente per parecchi minuti. Togliere le eventuali lenti a contatto se è agevole farlo. Continuare a sciacquare.

P310

Contattare immediatamente un CENTRO ANTIVELENI o un medico.

Descrizioni supplementari del rischio

nessuno(a)

Secondo la Direttiva Europea 67/548/CEE, e successive modifiche.

Simbolo/i di pericolo



Frasì "R"

R10

Infiammabile.

R35

Provoca gravi ustioni.

Frasì "S"

S26

In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico.

S36/37/39

Usare indumenti protettivi e guanti adatti e proteggersi gli occhi/la faccia.

S45

In caso di incidente o di malessere consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta).

2.3 Altri pericoli - nessuno(a)**3. COMPOSIZIONE/ INFORMAZIONI SUGLI INGREDIENTI****3.2 Miscela**

Sinonimi

: Iodine monochloridesolution
 Chloriodidesolution
 Wijs solution
 Iodine according to Wijs for the iodine value determination

Formula

: ClI

Peso Molecolare

: 162,36 g/mol

Component	Classificazione	Concentrazione
Acetic acid		
N. CAS	64-19-7	Flam. Liq. 3; Skin Corr. 1A; H226, H314 C, R10 - R35
N. CE	200-580-7	
N. INDICE	607-002-00-6	
Iodine		
N. CAS	7553-56-2	Acute Tox. 4; Aquatic Acute 1; H400, H312, H332 Xn, N, R20/21 - R50
N. CE	231-442-4	
N. INDICE	053-001-00-3	
		< 10 %

Per il testo completo dei codici H e delle frasi R citati in questa sezione, vedere la sezione 16.

4. MISURE DI PRIMO SOCCORSO**4.1 Descrizione delle misure di primo soccorso****Informazione generale**

Consultare un medico. Mostrare questa scheda di sicurezza al medico curante.

Se inalato

Se viene respirato, trasportare la persona all'aria fresca. Se non respira, somministrare respirazione artificiale. Consultare un medico.

In caso di contatto con la pelle

Togliere immediatamente gli indumenti e le scarpe contaminate. Lavare con sapone e molta acqua. Portare subito l'infortunato in ospedale. Consultare un medico.

In caso di contatto con gli occhi

Sciacquare accuratamente ed abbondantemente con acqua per almeno 15 minuti e rivolgersi ad un medico.

Se ingerito

NON indurre il vomito. Non somministrare alcunchè a persone svenute. Sciacquare la bocca con acqua. Consultare un medico.

4.2 Principali sintomi ed effetti, sia acuti e che ritardati
Il prodotto danneggia gravemente le mucose e le vie respiratorie superiori nonchè gli occhi e la cute., spasmo, infiammazione ed edema della laringe, spasmo, infiammazione ed edema dei bronchi, polmonite, edema polmonare, sensazione di bruciore, Tosse, asma, laringite, Mancanza di respiro, Mal di testa, Nausea

4.3 Indicazione dell'eventuale necessità di consultare immediatamente un medico oppure di trattamenti speciali
nessun dato disponibile

5. MISURE ANTINCENDIO

5.1 Mezzi di estinzione

Mezzi di estinzione idonei

Utilizzare acqua nebulizzata, schiuma alcool resistente, prodotti chimici asciutti o anidride carbonica.

5.2 Pericoli speciali derivanti dalla sostanza o dalla miscela

nessun dato disponibile

5.3 Raccomandazioni per gli addetti all'estinzione degli incendi

Indossare in caso di incendio, se necessario, dispositivi di protezione delle vie respiratorie con apporto d'aria indipendente.

5.4 Ulteriori informazioni

Spruzzi d'acqua possono essere usati per raffreddare contenitori chiusi.

6. MISURE IN CASO DI RILASCIO ACCIDENTALE

6.1 Precauzioni personali, dispositivi di protezione e procedure in caso di emergenza

Usare una protezione respiratoria. Evitare di respirare vapori/nebbia/gas. Prevedere una ventilazione adeguata. Eliminare tutte le sorgenti di combustione. Evacuare il personale in aree di sicurezza. Attenti ai vapori addensati che possono formare delle concentrazioni esplosive. I vapori si possono addensare in zone poco elevate.

6.2 Precauzioni ambientali

Evitare sversamenti o perdite supplementari, se questo può essere fatto senza pericolo. Non lasciar penetrare il prodotto negli scarichi. La scarica nell'ambiente deve essere evitata.

6.3 Metodi e materiali per il contenimento e per la bonifica

Contenere e raccogliere quanto riversato accidentalmente con un aspirapolvere protetto dalle scariche elettriche o con una spazzola bagnata e porlo in un recipiente rispettando le direttive locali (riferirsi alla sezione 13).

6.4 Riferimenti ad altre sezioni

Per lo smaltimento riferirsi alla sezione 13.

7. MANIPOLAZIONE E IMMAGAZZINAMENTO

7.1 Precauzioni per la manipolazione sicura

Evitare il contatto con gli occhi e con la pelle. Non inalare vapori o nebbie.
Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Prendere misure preventive per evitare la produzione di cariche elettrostatiche.

7.2 Condizioni per l'immagazzinamento sicuro, comprese eventuali incompatibilità

Immagazzinare in luogo fresco. Tenere il contenitore ermeticamente chiuso in un ambiente secco e ben ventilato. Chiudere accuratamente i contenitori aperti e riporli in posizione verticale per evitare perdite.

7.3 Usi finali specifici

nessun dato disponibile

8. CONTROLLO DELL'ESPOSIZIONE/PROTEZIONE INDIVIDUALE

8.1 Parametri di controllo

Componenti con limiti di esposizione

Component	N. CAS	Valore	Parametri di controllo	Base
Acetic acid	64-19-7	TWA	10 ppm 25 mg/m3	Direttiva 91/322/CEE della Commissione relativa alla fissazione di valori limite indicativi
	Osservazioni	Indicativo		

8.2 Controlli dell'esposizione

Controlli tecnici idonei

Evitare il contatto con la pelle, con gli occhi e con gli indumenti. Lavarsi le mani prima delle pause e subito dopo aver maneggiato il prodotto.

Protezione individuale

Protezioni per occhi/volto

Occhiali di sicurezza ben aderenti. Visiera protettiva (minimo 20 cm). Utilizzare dispositivi per la protezione oculare testati e approvati secondo i requisiti di adeguate norme tecniche come NIOSH (USA) o EN 166 (EU)

Protezione della pelle

Manipolare con guanti. I guanti devono essere controllati prima di essere usati. Usare una tecnica adeguata per la rimozione dei guanti (senza toccare la superficie esterna del guanto) per evitare il contatto della pelle con questo prodotto. Smaltire i guanti contaminati dopo l'uso in accordo con la normativa vigente e le buone pratiche di laboratorio. Lavare e asciugare le mani.

I guanti di protezione selezionati devono soddisfare le esigenze della direttiva UE 89/686/CEE e gli standard EN 374 che ne derivano.

Protezione fisica

Indumenti protettivi completi resistenti alle sostanze chimiche, Indumenti protettivi antistatici a prova di fiamma, Il tipo di attrezzatura di protezione deve essere selezionato in funzione della concentrazione e la quantità di sostanza pericolosa al posto di lavoro.

Protezione respiratoria

Qualora la valutazione del rischio preveda la necessità di respiratori ad aria purificata, utilizzare una maschera a pieno facciale con filtri combinati di tipo ABEK (EN 14387) come supporto alle misure tecniche. Se il respiratore costituisce il solo mezzo di protezione, utilizzare un sistema ventilato a pieno facciale. Utilizzare respiratori e componenti testati e approvati dai competenti organismi di normazione, quali il NIOSH (USA) il CEN (UE).

9. PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

9.1 Informazioni sulle proprietà fisiche e chimiche fondamentali

- | | |
|---|---|
| a) Aspetto | Stato fisico: liquido
Colore: marrone |
| b) Odore | nessun dato disponibile |
| c) Soglia olfattiva | nessun dato disponibile |
| d) pH | nessun dato disponibile |
| e) Punto di fusione/punto di congelamento | nessun dato disponibile |
| f) Punto di ebollizione iniziale e intervallo di ebollizione. | 118 °C a 1.013 hPa |
| g) Punto di infiammabilità. | 40 °C - vaso chiuso |
| h) Tasso di evaporazione | nessun dato disponibile |
| i) Infiammabilità (solidi, gas) | nessun dato disponibile |
| j) Infiammabilità superiore/inferiore o | Limite superiore di esplosività: 17 %(V)
Limite inferiore di esplosività: 4 %(V) |

	limiti di esplosività	
k)	Tensione di vapore	nessun dato disponibile
l)	Densità di vapore	nessun dato disponibile
m)	Densità relativa	1,060 g/cm ³ a 20 °C
n)	Idrosolubilità	nessun dato disponibile
o)	Coefficiente di ripartizione: n-ottanolo/acqua	nessun dato disponibile
p)	Temperatura di autoaccensione	> 500 °C
q)	Temperatura di decomposizione	nessun dato disponibile
r)	Viscosità	nessun dato disponibile
s)	Proprietà esplosive	nessun dato disponibile
t)	Proprietà ossidanti	nessun dato disponibile

9.2 Altre informazioni sulla sicurezza
nessun dato disponibile

10. STABILITÀ E REATTIVITÀ

10.1 Reattività

nessun dato disponibile

10.2 Stabilità chimica

nessun dato disponibile

10.3 Possibilità di reazioni pericolose

nessun dato disponibile

10.4 Condizioni da evitare

Calore, fiamme e scintille.

10.5 Materiali incompatibili

Basi forti, Agenti ossidanti, Metalli, Ammine, Materie organiche, Alcoli, Perossidi, permanganati, ad esempio permanganato di potassio, Carbonati e fosfati solubili, idrossidi

10.6 Prodotti di decomposizione pericolosi

Altre prodotti di decomposizione pericolosi - nessun dato disponibile

11. INFORMAZIONI TOSSICOLOGICHE

11.1 Informazioni sugli effetti tossicologici

Tossicità acuta

nessun dato disponibile

Corrosione/irritazione cutanea

nessun dato disponibile

Lesioni oculari gravi/irritazioni oculari gravi

nessun dato disponibile

Sensibilizzazione respiratoria o cutanea

nessun dato disponibile

Mutagenicità delle cellule germinali

nessun dato disponibile

Cancerogenicità

IARC: Nessun componente di questo prodotto presente a livelli maggiori o uguali allo 0.1% è identificato come cancerogeno conosciuto o previsto dallo IARC.

Tossicità riproduttiva

nessun dato disponibile

Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione singola

nessun dato disponibile

Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione ripetuta

nessun dato disponibile

Pericolo in caso di aspirazione

nessun dato disponibile

Potenziali conseguenze sulla salute

Inalazione	Tossico se inalato. Il presente prodotto provoca lacerazioni del tessuto delle mucose e delle vie respiratorie alte.
Ingestione	Può essere pericoloso se ingerito. Provoca ustioni.
Pelle	Nocivo se assorbito attraverso la pelle. Provoca ustioni alla pelle.
Occhi	Provoca ustioni agli occhi.

Segni e sintomi di esposizione

Il prodotto danneggia gravemente le mucose e le vie respiratorie superiori nonché gli occhi e la cute., spasmo, infiammazione ed edema della laringe, spasmo, infiammazione ed edema dei bronchi, polmonite, edema polmonare, sensazione di bruciore, Tosse, asma, laringite, Mancanza di respiro, Mal di testa, Nausea

ulteriori informazioni

RTECS: nessun dato disponibile

12. INFORMAZIONI ECOLOGICHE**12.1 Tossicità**

nessun dato disponibile

12.2 Persistenza e degradabilità

nessun dato disponibile

12.3 Potenziale di bioaccumulo

nessun dato disponibile

12.4 Mobilità nel suolo

nessun dato disponibile

12.5 Risultati della valutazione PBT e vPvB

nessun dato disponibile

12.6 Altri effetti avversi

Nocivo per gli organismi acquatici.

13. CONSIDERAZIONI SULLO SMALTIMENTO**13.1 Metodi di trattamento dei rifiuti****Prodotto**

Bruciare in un inceneritore per prodotti chimici dotato di sistema di postcombustione e di abbattitore. Esercitare tuttavia estrema cautela all'atto dell'accensione, poichè il presente prodotto è estremamente infiammabile. Conferire le soluzioni non riciclabili e le eccedenze ad una società di smaltimento rifiuti autorizzata.

Contenitori contaminati

Smaltire come prodotto inutilizzato.

14. INFORMAZIONI SUL TRASPORTO**14.1 Numero ONU**

ADR/RID: 2920

IMDG: 2920

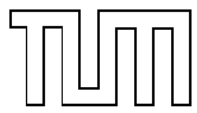



IATA: 2920

14.2 Nome di spedizione dell'ONU

ADR/RID: LIQUIDO CORROSIVO INFIAMMABILE, N.A.S. (Iodine trichloride, Acetic acid)

APPENDICE D

TABELLA PROPRIETA' OLIO DI COLZA

 	LTV-Work-Session on Decentral Vegetable Oil Production, Weihenstephan Quality Standard for Rapeseed Oil as a Fuel (RK-Qualitätsstandard) 05/2000	in Cooperation with:  		
Properties / Contents	Unit	Limiting Value		Testing Method
<i>characteristic properties for Rapeseed Oil</i>				
Density (15 °C)	kg/m ³	900	930	DIN EN ISO 3675 DIN EN ISO 12185
Flash Point by P.-M.	°C	220		DIN EN 22719
Calorific Value	kJ/kg	35000		DIN 51900-3
Kinematic Viscosity (40 °C)	mm ² /s		38	DIN EN ISO 3104
Low Temperature Behaviour				Rotational Viscometer (testing conditions will be developed)
Cetane Number				Testing method will be reviewed
Carbon Residue	Mass-%		0.40	DIN EN ISO 10370
Iodine Number	g/100 g	100	120	DIN 53241-1
Sulphur Content	mg/kg		20	ASTM D5453-93
<i>variable properties</i>				
Contamination	mg/kg		25	DIN EN 12662
Acid Value	mg KOH/g		2.0	DIN EN ISO 660
Oxidation Stability (110 °C)	h	5.0		ISO 6886
Phosphorus Content	mg/kg		15	ASTM D3231-99
Ash Content	Mass-%		0.01	DIN EN ISO 6245
Water Content	Mass-%		0.075	pr EN ISO 12937

00 1ER 100e

BIBLIOGRAFIA:

- Demirbas, A. 2002. *Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol*. *Convers Mgmt* 43:2349–56.
- Demirbas, A. 2003. *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*. *Energy Convers Mgmt* 44:2093–2109.
- Frasconi D, Zuccaro M, Paglianti A, Pinelli D. 2009. *Optimization of mechanical agitation and evaluation of the mass-transfer resistance in the oil transesterification reaction for biodiesel production*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48:7540-7549.
- Frasconi D, Zuccaro M, Paglianti A, Pinelli D. 2008. *A pilot-scale study of alkali-catalysed sunflower oil transesterification with static mixing and with mechanical agitation*. *Energy & Fuels*, 22: 1493-1501.
- Larissa Freitas, Patricia C.M. Da Rós, Julio C. Santos, Heizer F. de Castro, 2009, *An integrated approach to produce biodiesel and monoglycerides by enzymatic interestification of babassu oil (Orbinya sp)*. *Process Biochemistry* 44 (2009) 1068–1074
- Noureddini H, Harkey D, Medikonduru V. 1998. *A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids*. *JAOCS* 75: 1755-1783.
- Noureddini H, Zhu D. *Kinetics of transesterification of soybean oil*. *J Am Chem Soc* 1997;74:1457–63.
- Santacesaria, E.; DiSerio, M.; Tesser, R.; Tortorelli, M.; Turco, R.; Russo, V.; *A simple device to test biodiesel process intensification*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*; doi:10.1016/j.cep.2011.05.023 13.
- Santacesaria, E.; Tesser, R.; Di Serio, M.; Guida, M.; Gaetano, D. & Agreda, A.G. (2007a). *Kinetics and mass transfer of free fatty acids esterification with methanol in a tubular packed bed reactor: A key pretreatment in biodiesel production*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 15, (July 2007) (5113-5121), 0888-5885

Santacesaria, E.; Tesser, R.; Di Serio, M.; Guida, M.; Gaetano, D.; Agreda, A.G. & CamMarchota, F. (2007b). *Comparison of different reactor configurations for the reduction of free acidity in raw materials for biodiesel production*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 25, (December 2007) (8355-8362), 0888-5885

Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., Aracil, J., 1998. *Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production*. *Ind. Crops Prod.* 8 (1), 29–35.

Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., 2004. *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. *Bioresour. Technol.* 92 (3), 297–305.

Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., 2005. *Kinetics of sunflower oil methanolysis*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5447–5454.

Vicente, G., *Study of the biodiesel production*. Ph.D. Thesis, 2001, Faculty of Chemistry. Complutense University of Madrid..