

Biolubrificanti e mitigazione della contaminazione ambientale. Mercato e principali applicazioni dei biolubrificanti

Webinar, 27 Ottobre 2021

Paolo BONDIOLI[✉], Igor CALDERARI¹, Marco BELLINI², Liliana FOLEGATTI³

¹ASSITOL – Associazione Italiana dell'Industria Olearia, Piazza Di Campitelli, 3 – 00186 Roma, Italy

²BELLINI LUBRIFICANTI SpA – Via Don Luigi Milani, 8 – 24050 Zanica, Italy

³INNOVHUB-SSI Area Oli e Grassi Via Giuseppe Colombo, 79 - 20133 Milano, Italy

✉ Autore corrispondente: Paolo Bondioli

Email: paolo.bondioli1956@gmail.com

Parole chiave: biolubrificanti, oli lubrorefrigeranti, oli da taglio, oli idraulici, lubrificazione impianti alimentari

Il *Webinar* è stato organizzato in collaborazione tra INNOVHUB-SSI e SSSG - Società Italiana per lo Studio delle Sostanze Grasse.

Possiamo definire i biolubrificanti come prodotti organici che contengono almeno un legame estere tra uno o più acidi carbossilici di origine naturale ed un alcol, sia esso mono-, di- o polifunzionale, di origine naturale o sintetica. In ogni caso questi lubrificanti sono caratterizzati dalla biodegradabilità, dall'assenza di tossicità e di idrocarburi di origine minerale. Il webinar si è articolato in quattro differenti presentazioni, volte ad illustrare le caratteristiche principali dei biolubrificanti, il quadro normativo di riferimento, alcune esperienze di successo sul campo e, infine, i risultati ottenuti nel corso di un progetto di ricerca per l'impiego dell'olio di sansa di oliva quale fluido idraulico per le macchine agricole.

Le presentazioni avevano anche il significato di promuovere la prevenzione della contaminazione da oli minerali che attualmente si verifica in tutte le fasi della catena produttiva dei prodotti alimentari, a partire dal campo per arrivare al packaging, attraverso pratiche agronomiche, raccolta, trasporto, stoccaggio, processing e confezionamento.

Riportiamo di seguito un riassunto delle singole presentazioni, ricordando che le presentazioni sono disponibili all'indirizzo:

https://drive.google.com/drive/folders/1TBNJQMwvDSc3xb7hwPy_yUWJBXllr4y9?usp=sharing

NATURA CHIMICA DEI BIOLUBRIFICANTI

Paolo Bondioli

La presentazione inizia con una breve rassegna delle problematiche relative all'impiego dei lubrificanti a livello globale. Dai dati ufficiali di impiego emerge che il consumo annuale di lubrificanti in toto ammonta a circa 40 milioni di tonnellate. Si può stimare che il 30-35 % di questa enorme quantità non venga recuperata e inviata a riciclo e viene quindi dispersa nell'ambiente. La situazione Italiana è molto migliore, grazie ad un efficientissimo sistema di raccolta capillare e riutilizzo dopo rigenerazione. I dati del 2013 indicano che in Italia il 98 % dei lubrificanti viene intercettato dal sistema consortile di raccolta, consentendo di ritornare al mercato il 90 % previa ri-raffinazione. Non tutti gli impieghi dei lubrificanti sono causa di contaminazione dell'ambiente: in alcuni casi la quasi totalità del fluido può essere recuperata e immessa nel circuito del riciclo. Al contrario esistono applicazioni a perdere, quali ad esempio gli oli utilizzati per la lubrificazione delle catene delle motoseghe, i fluidi di perforazione, quelli impiegati come agenti di distacco per le casseforme del calcestruzzo o quelli ad elevato rischio di dispersione come ad esempio gli oli utilizzati nei circuiti idraulici delle macchine movimento terra o delle macchine agricole. Queste applicazioni sono quelle verso le quali l'impiego di biolubrificanti deve essere indirizzato e incoraggiato.

La presentazione prosegue con un excursus sullo sviluppo che hanno avuto i biolubrificanti negli ultimi decenni. A partire dagli oli nativi, facilmente disponibili ma con gamme limitate di viscosità, è possibile preparare esteri di mono-, di- e polialcoli mediante i quali è possibile ampi spettri di viscosità e di resistenza al freddo. In estrema sintesi si può affermare che combinando opportunamente la stessa miscela di acidi grassi con alcoli diversi [1] o variando la composizione acidica [2] è possibile esaltare al massimo

livello le caratteristiche di versatilità di questa classe di composti. Esistono poi altre classi di composti, più sofisticati e di più difficile preparazione che consentono di ovviare in parte o in toto ai classici punti deboli dei biolubrificanti, quali stabilità all'ossidazione, all'idrolisi e al freddo. Vengono illustrate le caratteristiche degli esteri complessi, molecole costituite da un acido bicarbossilico esterificato con due polialcoli che vengono successivamente esterificati con quattro acidi grassi a corta-media catena. Questi prodotti non contengono insaturazioni, è possibile modularne la viscosità e, grazie alle numerose ramificazioni presenti, posseggono una elevata stabilità al freddo [3]. Gli estolidi sono esteri di acidi grassi con altri acidi grassi, realizzati per ossidazione del doppio legame e successiva esterificazione dell'ossidrilico formatosi o per diretta esterificazione di acidi grassi ossidrilati (es. acido ricinoleico o acido lesquerolico). Si ottengono in questo modo oligomeri di diverso peso molecolare e diverse proprietà chimico-fisiche, molto stabili all'ossidazione e al freddo [4].

La presentazione si conclude con un riferimento alla possibilità di utilizzare biolubrificanti per la lubrificazione delle macchine dell'industria alimentare e con la presentazione di un Position Paper recentissimamente illustrato in occasione della Fiera ECOMONDO [5], mediante il quale viene presentato lo stato dell'arte del mondo biolubrificanti, analizzando gli aspetti tecnici, economici, normativi, regolatori e di igiene del lavoro.

BIOLUBRIFICANTI E MITIGAZIONE DELLA CONTAMINAZIONE AMBIENTALE

Igor Calderari

La presentazione inizia con la descrizione di Assitol, 'Associazione Italiana dell'Industria Olearia, dei settori rappresentati e delle attività istituzionali in cui è impegnata. Calderari prosegue, quindi, descrivendo il Gruppo "olio di sansa di oliva", costituito dalle imprese che svolgono l'attività di estrazione di olio dalle sansi vergini, ovvero il sottoprodotto del processo di produzione dell'olio di oliva in frantoio, composto, essenzialmente, dalle buccette, dai residui della polpa e dai frammenti di nocciolo.

Il Relatore richiama quindi l'attenzione sul fatto che la rete dei sansifici, presente su tutto il territorio nazionale, risponde alle esigenze locali in cui sono presenti numerosi frantoi oleari, in particolare nelle Regioni maggiormente vocate alla produzione olivicola, come la Regione Puglia.

Si sottolinea, inoltre, come l'olio di sansa abbia da sempre il ruolo di 'apripista' per l'olio d'oliva nei nuovi mercati, soprattutto in Asia e, in generale, nei Paesi non ancora abituati al gusto dell'extravergine.

Dal punto di vista della sostenibilità ambientale, i sansifici operano in un sistema di economia circolare: il residuo dell'estrazione dell'olio di sansa di oliva, ovvero la sansa di oliva disoleata, viene utilizzata primariamente per essiccare la sansa umida in entrata nel sansificio e, secondariamente, per provvedere, almeno in parte, al sostentamento energetico dell'impianto. La parte restante trova vari impieghi, tra cui quello mangimistico.

Dal punto di vista della produzione, si ricorda che l'Italia è il secondo produttore mondiale di olio di sansa di oliva, dopo la Spagna, con andamenti ciclici che seguono quelli della produzione dell'olio di oliva.

Nel dettaglio del progetto, Calderari illustra le motivazioni alla base dello stesso: l'idea nasce per tentare di arginare il problema della contaminazione da oli minerali negli alimenti, che trova tra le varie cause anche le perdite accidentali di fluido lubrificante (benché siano impiegati quelli di tipo "food grade"). Si tratterebbe, in sostanza, di impiegare un prodotto alimentare nell'industria alimentare.

Altro profilo di indubbio interesse, inoltre, si avrebbe con il miglioramento delle condizioni riguardanti la sicurezza sul luogo di lavoro e, in particolare, la riduzione dell'esposizione del lavoratore alle emissioni derivanti dall'utilizzo di oli minerali come lubrificanti a perdere.

Nella slide successiva vengono sinteticamente ripercorse le motivazioni socio-politiche ed economiche che hanno favorito la nascita e la diffusione dei biolubrificanti, come la crescente attenzione alle tematiche ambientali e il costo sempre maggiore del petrolio, congiuntamente al fatto che i lubrificanti minerali, contrariamente ai biolubrificanti, sono soggetti storicamente ad una accisa.

SUCCESS STORIES NELL'IMPIEGO DI BIOLUBRIFICANTI NELL'INDUSTRIA

Marco Bellini

La presentazione riguarda alcune *Success stories* che hanno consentito un'agevole sostituzione dei fluidi classici con biolubrificanti e le ricadute che hanno comportato in termini di efficienza, igiene e sicurezza nei luoghi di lavoro e qualità delle lavorazioni. Viene presentato un breve excursus sulla natura dei biolu-

brificanti e sulle diverse possibilità di sostituzione dei lubrificanti tradizionali con prodotti bio. Il primo principio enunciato per questa operazione riguarda il concetto fondamentale per la sostituzione: per avere successo è necessario che prestazioni prezzo e durata del lubrificante siano almeno uguali a quelle del fluido che si intende sostituire.

Il primo esempio di impiego di successo dei biolubrificanti riguarda quello degli oli lubrorefrigeranti dell'industria meccanica. Vengono riportati i risultati ottenuti nel corso di alcune prove industriali nel settore della tornitura e si dimostra come l'impiego dei biolubrificanti consenta di limitare l'usura degli utensili grazie ad un migliore potere lubrificante, effetto che si ripercuote anche sui consumi energetici. Di grande importanza in questo settore, con importanti ricadute sull'igiene del lavoro, è anche l'eliminazione degli aerosol potenzialmente dannosi che si formano impiegando oli minerali e impongono importanti misure di protezione del lavoratore e dell'ambiente di lavoro. Nel caso dei biolubrificanti è stata verificata la inferiore formazione nebbie oleose e la assenza di molecole pericolose nell'aerosol. Questo primo aspetto, che non risulta evidente ai non addetti ai lavori, rappresenta uno dei vantaggi fondamentali della sostituzione auspicata ed è determinato dalla inferiore/nulla volatilità dei prodotti a base lipidica nei confronti di quella dei derivati petroliferi. Questa differenza è facilmente verificabile per mezzo dei risultati del Noack test.

Anche l'impiego di biolubrificanti quali fluidi idraulici merita attenzione. In questo caso, oltre ai già menzionati vantaggi relativi a migliore lubricità, rinnovabilità, biodegradabilità importante nei casi di sversamento accidentale e mancanza di tossicità, si pongono in grande evidenza le caratteristiche *fire resistant* per questi fluidi. Si pensi all'enorme vantaggio derivante da questa proprietà per l'impiego nei circuiti idraulici di impianti che lavorano ad elevata temperatura quali ad esempio altoforni, impianti siderurgici, ecc.

Altro importante settore in grande sviluppo è quello della lubrificazione delle macchine dell'industria alimentare. Vengono illustrate le diverse categorie catalogate da FDA/NSF per i lubrificanti che potrebbero essere sostituiti con biolubrificanti:

- H1 - lubrificanti autorizzati per il contatto accidentale con gli alimenti
- H2 - lubrificanti che non devono entrare in contatto con gli alimenti
- H3 - coadiuvanti tecnologici utilizzati a diretto contatto con gli alimenti: lubrificanti per alluminio, agenti distaccanti per i prodotti da forno, ecc.

Tutte le categorie elencate possono in qualche modo contribuire alla contaminazione degli alimenti da parte degli idrocarburi, l'eliminazione dei quali dagli alimenti si dimostra sempre più urgente, anche in considerazione del fatto che per gli oli bianchi esenti da idrocarburi aromatici o per gli oli di sintesi (polialfaolefine, polialchilenglicoli) è stata dimostrata la possibilità di accumulo nei tessuti epatici.

IMPIEGO DELL'OLIO DI SANSO RAFFINATO QUALE FLUIDO IDRAULICO DA UTILIZZARE IN MACCHINE AGRICOLE

Liliana Folegatti

L'ultima sezione del webinar è dedicata alla presentazione dei risultati preliminari ottenuti nel corso di un progetto di ricerca finanziato da Innovhub-SSI Srl in partnership con ASSITOL - gruppo Olio di Sansa di Oliva e con il Centro Ricerche Crea-IT di Montelibretti (Roma). Il progetto, fortemente voluto da Assitol era volto all'individuazione di impieghi alternativi non alimentari per l'Olio di Sansa di Oliva.

Scopo del progetto è quello di indagare la possibilità di utilizzare l'olio di sansa di oliva raffinato, addizionato con un comune antiossidante, come sostituto di fluidi idraulici convenzionali in trattori e macchine agricole.

Questa iniziativa si propone di affrontare la problematica legata alla contaminazione di idrocarburi di origine minerale negli alimenti e negli oli vegetali, rilevante per la salute umana per la presenza di MOSH, idrocarburi saturi di origine alifatica, e i MOAH, idrocarburi aromatici. Soprattutto quest'ultimi sono quelli a destare maggiore preoccupazione in quanto ritenuti genotossici e cancerogeni, mentre i MOSH possono accumularsi nei tessuti umani e provocare effetti avversi sul fegato.

Le cause della contaminazione sono da ricercarsi nell'utilizzo di lubrificanti e fluidi idraulici usati nelle macchine agricole e apparecchiature in campo, coadiuvanti tecnologici, additivi alimentari e materiali a contatto con i prodotti alimentari (imballaggi soprattutto se riciclati e inchiostri) nei vari passaggi della filiera agroalimentare.

Gli oli vegetali potrebbero rappresentare un'alternativa sostenibile ai prodotti a base di petrolio in quanto sono prodotti biodegradabili, non tossici, sostenibili, di food grade e possiedono le caratteristiche chimico-fisiche adatte all'impiego.

La prova è stata realizzata utilizzando 20-25 litri di olio preventivamente addizionati di un antiossidante di tipo alimentare per migliorare la stabilità ossidativa del fluido. Sulla base di esperienze precedentemente condotte su altri oli vegetali è stato utilizzato il tert-butil idrochinone (TBHQ), la cui concentrazione ottimale, 2 g/kg, è stata determinata studiando l'effetto della concentrazione dell'antiossidante in relazione al tempo di induzione Rancimat (RIT) per dosi crescenti di TBHQ.

Prima di essere sottoposto alla prova come fluido idraulico sull'olio sono state determinate alcune caratteristiche chimico-fisiche, quali le viscosità cinematiche a 40°C e a 100°C, l'indice di viscosità, il numero di acidità, il numero di perossidi e la composizione in acidi grassi.

L'olio così caratterizzato è stato sottoposto a un test di invecchiamento accelerato utilizzando un Banco Prova Oli sperimentale basato su cicli di lavoro di tipo idraulico di breve durata e ad alta intensità in condizioni controllate e ripetibili (40Mpa e 100°C), simulando quanto avviene in un circuito idraulico di un trattore agricolo. Nel corso della prova sono stati effettuati prelievi di oli determinandone i relativi parametri chimico-fisici.

Le condizioni di lavoro adottate sugli oli nel banco prova hanno consentito di stimare che 150 ore di lavoro in quelle condizioni equivalgono ad un anno di lavoro di un trattore di media potenza. La durata della prova è stata prolungata fino a 530 ore per consentire di valutare al meglio le prestazioni dell'olio come fluido idraulico in termini di caratteristiche chimico-fisico e parametri operativi.

Nel corso della prova non si sono verificate variazioni importanti delle viscosità cinematiche a 40°C e a 100°C, il che induce a pensare che l'olio non abbia dato luogo a processi di polimerizzazione con aumento delle viscosità. Le variazioni di viscosità registrate al termine della prova sono risultate essere molto ridotte, con un indice di viscosità che è rimasto invariato nel corso dell'intera durata del processo.

Anche il Numero di acidità (TAN) e il numero di perossidi (NP) non sono variati in modo sensibile nonostante un trend in lieve aumento, ma molto limitato in termini assoluti.

Sulla base dei dati sperimentali si può concludere che l'antiossidante utilizzato si è dimostrato efficiente nelle condizioni della prova proteggendo l'olio dai processi di ossidazione.

Le proprietà chimico-fisiche dell'olio, registrate al tempo 0 e al termine della prova a 530 h, hanno mostrato variazioni di lieve entità ad eccezione del tempo di induzione Rancimat (RIT) che al termine della prova si è quasi dimezzato. Per meglio comprendere questo fenomeno è stato effettuato uno studio in cui è stata messa in relazione la concentrazione di antiossidante residua con il RIT, osservando una diminuzione lineare della concentrazione residua di TBHQ in funzione del RIT. La concentrazione residua di TBHQ al termine della prova è risultata pari a 0,079 % corrispondente circa al 40% di quella iniziale. Ciò porta a ritenere che l'olio di sansa possa ancora essere utilizzato per qualche centinaio di ore prima di degradarsi completamente.

Le analisi per la determinazione di elementi metallici nei campioni di olio ai vari prelievi hanno mostrato la quasi totale assenza della maggior parte di essi e che non si sono verificati fenomeni di usura e corrosione sui componenti metallici del BPO.

In conclusione è stato considerato anche il fine vita dell'olio di sansa come fluido idraulico in un'ottica di economia circolare.

I risultati del progetto permettono di concludere che la prova sperimentale dell'olio di sansa raffinato addizionato con 2 g/kg di TBHQ ha fornito risultati incoraggianti per il suo possibile utilizzo come fluido idraulico in macchine agricole e impianti idrodinamici.

Le esperienze realizzate dal gruppo di lavoro sono diventate oggetto di due articoli recentemente pubblicati. Nel primo, che è servito da base per il progetto, sono riportati i risultati della sperimentazione sull'olio di *Crambe abyssinica* [6], mentre il secondo lavoro riporta tutti i risultati della ricerca sopra illustrata [7].

Si intende ora passare dalla prova su impianto da laboratorio alla prova in campo utilizzando l'olio di sansa, opportunamente additivato, in macchine agricole o trattori che abbiano la sezione idraulica e di trasmissione separate. Altri studi sono in corso per valutare la possibilità di sostituire l'olio lubrificante nelle motoseghe con olio di sansa additivato con prodotto viscosizzante e untuosante biodegradabile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Bondioli, L. Inzaghi, G. Postorino, P. Quartuccio: *Crambe abyssinica oil and its derivatives as renewable lubricants: synthesis and characterization of different esters based on Crambe fatty acids*. J. Synth. Lub. 15, 271-281 (1999)
- [2] P. Bondioli: *Lubricants and Hydraulic Fluids in Oleochemical Manufacture and Applications*, ed. by F. D. Gunstone and R. J. Hamilton. Sheffield Academic Press, Sheffield UK (2001)

- [3] P. Bondioli, L. Della Bella, A. Manglaviti: "Synthesis of biolubricants with high viscosity and high oxidation stability", OCL – Oleagineux, Corps Gras, Lipides 10, 150-154 (2003)
- [4] T. A. Isbell: Chemistry and physical properties of estolides. Grasas y Aceites 62(1), 8-20 (2011)
- [5] ASSITOL (Associazione Italiana dell'Industria Olearia), Bellini SpA, Brembo SpA, CNR-SCITEC, Domus Chemicals SpA, P. Bondioli, Fincantieri, Fondazione Ecosistemi, NextChem SpA, Renoils, Sogis SpA, Terna SpA, Università di Salerno. Osservatorio sui Biolubrificanti: position paper. Biolubrificanti, le caratteristiche, i benefici, le prospettive. Copyright 2021 NextChem – Fondazione Ecosistemi. Scaricabile presso: <https://nextchem.it/media/our-points-view>
- [6] R. Fanigliulo, D. Pochi, P. Bondioli, R. Grilli, L. Fornaciari, L. Folegatti, L. Malaguti, R. Matteo, L. Ugolini, L. Lazzeri "Semi-refined *Crambe abyssinica* (Hochst. EX R.E.Fr.) oil as a biobased hydraulic fluid for agricultural applications" - Biomass Conversion and Biorefinery 2020 <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01213-y>
- [7] R. Fanigliulo, P. Bondioli, L. Fornaciari, L. Folegatti, R. Grilli, S. Benigni, I. Calderari, and D. Pochi "Bench test of a hydraulic biofluid based on refined pomace oil" Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2021, 2100116