

# PROVE DI IMPIEGO DI OLI VEGETALI PARZIALMENTE RAFFINATI COME FLUIDI IDRAULICI

Paolo Bondioli  
(INNOVHUB - SSI-SSOG)

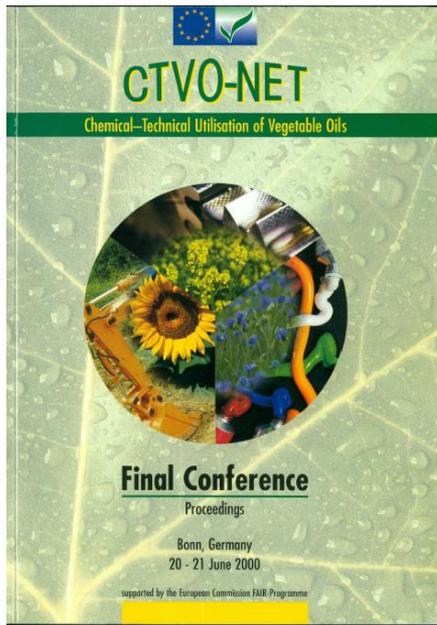




# SOMMARIO

1. Oli vegetali come lubrificanti
2. Il progetto di ricerca AGROENER
3. Coltivare oli vegetali a basso impatto/Pensare al fine ciclo di vita
4. Prove di raffinazione parziale
5. Il circuito che simula un impianto idraulico
6. Performance tests su olio di *Crambe abyssinica* e olio di *Carthamus tinctorius*
7. Migliorare la stabilità ossidativa
8. Il test finale su olio di *Crambe abyssinica*
9. Cosa fare di un olio esausto ?
10. Conclusioni

## SOSTITUIRE GLI OLI MINERALI CON OLI VEGETALI



Lubricants and Hydraulic Fluids

CHAIR

- Paolo Bondioli SSOG - IT
- Amaya Igartua TEKNIKER -SP

- Esiste un'ampia tradizione per la sostituzione dei lubrificanti a base minerale con quelli a base vegetale.
- Chimicamente i due prodotti sono diversi (idrocarburi vs. esteri)
- I prodotti di origine naturale offrono una superiore biodegradabilità, lubricità, minori variazioni della viscosità con le variazioni di temperatura, minore volatilità.
- Per contro sono molto più suscettibili all'idrolisi, all'ossidazione, alla polimerizzazione, alle basse temperature



## DIMENSIONI DEL MERCATO

### Il mercato dei biolubrificanti

Germania	30.000 ton/y	(3-4 % del totale)
Europa	100.000 ton/y	(2 % del totale)

### Lubrificanti in genere

Mercato Europeo	5.000.000 ton/y
Mercato Mondiale	40.000.000 ton/y

R. Luther: Making Ecolabels a reality. Standardisation Activity regarding biolubricants.

Workshop on biolubricants marketing chemistry and utilization, Milano 9-10 Ottobre 2014

### Ripartizione delle quote di mercato in funzione dell'impiego

Fluidi idraulici	15 % di cui il 10 % bio	..... → 2020	X 3
Chainsaw	1 % di cui il 50 % bio	..... → 2020	80 %
Calcestruzzo	2 % di cui il 10 % bio	..... → 2020	30 %
Altre applicazioni	1 % bio	..... → 2020	x 4

## EVOLUZIONE DEI BIOLUBRIFICANTI

Oli naturali **ossidazione, idrolisi, degradazione termica, freddo**  
**rinnovabili, biodegradabili, resistenti all'ignizione**

Esteri sintetici **ossidazione, idrolisi, freddo**  
**rinnovabili, biodegradabili, resistenti**  
**all'ignizione e alla degradazione termica**



Esteri complessi **idrolisi**  
**rinnovabili, biodegradabili, resistenti**  
**all'ignizione e alla degradazione termica**  
**al freddo e all'ossidazione**

Estolidi **complementari agli esteri**  
**complessi**

# IL PROGETTO AGROENER

**Energia dall'agricoltura: innovazioni sostenibili per la bioeconomia  
(AGROENER)**

**MiPAAF DD n. 26329 del 1 Aprile 2016**

**WP 4. Bioraffinerie integrate in cicli produttivi agro-alimentari**  
WP leader: Daniele Pochi (CREA-IT, Monterotondo)

**Task 4.3: Valutazione di colture oleaginose non alimentari per  
l'autoproduzione di biocarburanti e/o lubrificanti nei trattori ed in  
altri utilizzi agricoli**

Task leader: Luca Lazzeri (CREA-CI, Bologna)

# IL PROGRAMMA DI LAVORO

1. Produzione di semi oleaginosi utilizzando pratiche colturali a basso impatto ambientale
2. Produzione di oli vegetali utilizzando tecnologie mild
3. Studiare le minime manipolazioni e additivazioni per rendere gli oli idonei all'impiego
4. Prove su circuiti idraulici sperimentali
5. Ipotesi sul fine vita dei prodotti

# OLI VEGETALI COME LUBRIFICANTI

1. Produzione di semi oleaginosi utilizzando pratiche colturali a basso impatto ambientale
2. Produzione di oli vegetali utilizzando tecnologie mild  
Gli oli sono stati prodotti utilizzando una pressa a coclea ed evitando l'impiego di solventi e chemicals.

Condizionamento  
del seme

Screw Pressing

Filtrazione dell'olio





# OLI VEGETALI COME LUBRIFICANTI

3. Studiare le minime manipolazioni e additivazioni per rendere gli oli idonei all'impiego

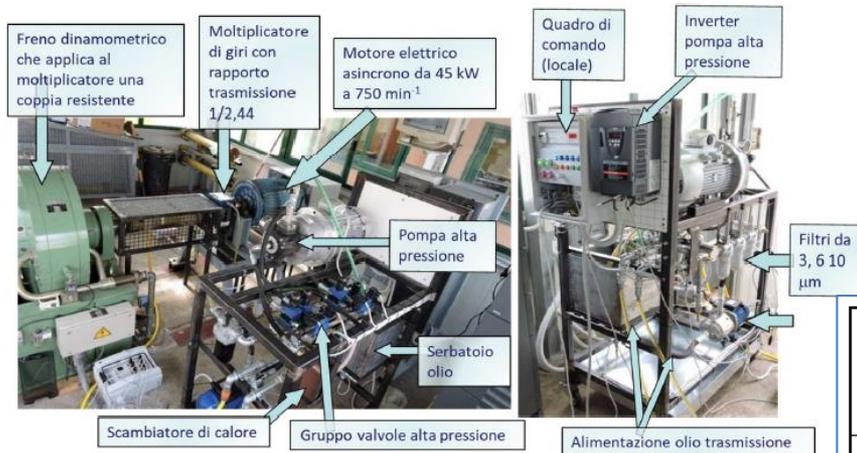
Riduzione del contenuto in P e metalli realizzato mediante water degumming

Filtrazione su filtro 5 micron

Additivazione con TBHQ come antiossidante

Parametro	Unità di misura	Crambe degommato e additivato	Cartamo degommato e additivato
Ag	mg/kg	< 1	< 1
Al	mg/kg	1,1	1,1
B	mg/kg	< 1	< 1
Ba	mg/kg	< 1	< 1
Ca	mg/kg	10,1	2,2
Cr	mg/kg	< 1	< 1
Cu	mg/kg	< 1	< 1
Fe	mg/kg	1	< 1
K	mg/kg	< 1	< 1
Mg	mg/kg	1,2	< 1
Mn	mg/kg	< 1	< 1
Mo	mg/kg	< 1	< 1
Na	mg/kg	1,1	< 1
Ni	mg/kg	< 1	< 1
P	mg/kg	7,4	3,6
Pb	mg/kg	< 1	< 1
S	mg/kg	25,2	< 1
V	mg/kg	< 1	< 1
Zn	mg/kg	< 1	< 1
Acidità	% acido oleico	1,21	0,55
T.A.N.	mg KOH/g	2,43	1,10
Tempo di induzione Rancimat (110 °C)	Ore	> 24*	> 24*
Viscosità @ 40 °C	mm <sup>2</sup> /sec	49,33	34,53
Viscosità @ 100 °C	mm <sup>2</sup> /sec	10,40	7,949

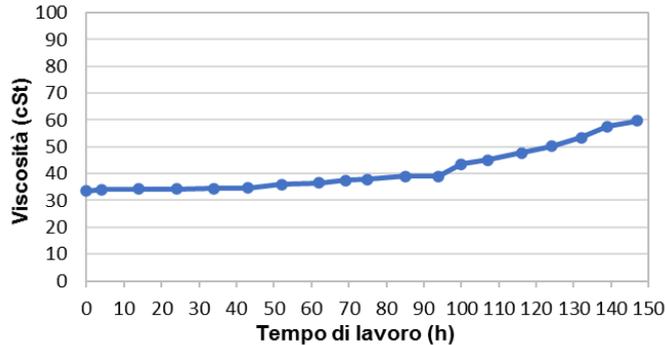
# IL CIRCUITO CHE SIMULA UN IMPIANTO IDRAULICO



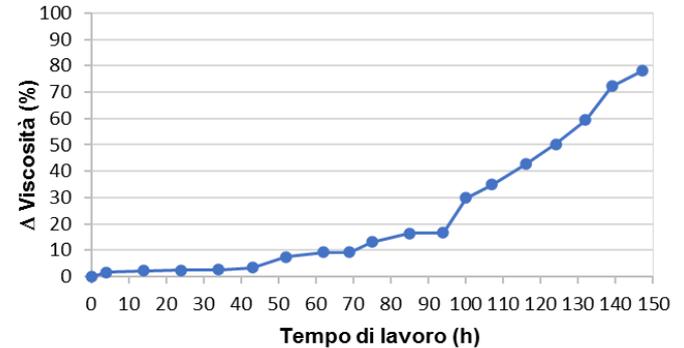
BPO1 section	Main parameter of working conditions	Period	
		February 2016 to June 2016	November 2016 to June 2017
Hydraulic	Tested fluid volume	25 L	25 L
	Pressure in the low pressure section	<1,5 bar	<1,5 bar
	Fluid temperature in the low pressure section	55 - 60°C	55 - 60°C
	Fluid temperature before high pressure pump	<60°C	<60°C
	Fluid temperature after lamination at 400 bar	<b>70 - 90°C</b>	<b>100 °C</b>
	Average flow-rate in the low pressure section	5,7 L/min	5,7 L/min
	Pressure in the high pressure section	400 bar	400 bar
	High pressure pump speed	1800 giri/min	1800 giri/min
	Hydraulic Power provided	3,8 kW	3,8 kW

# PRIMA PROVA CON OLIO DI CARTAMO

Viscosità cinematica a 40°C

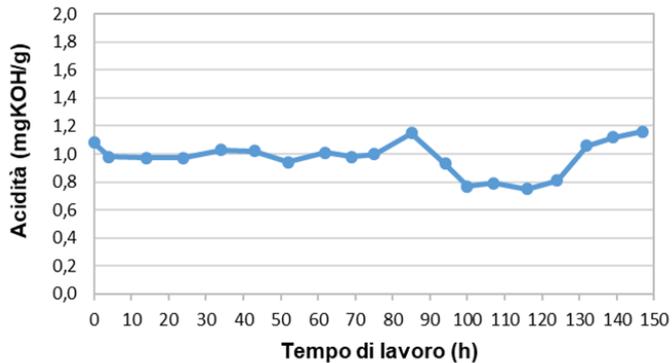


Variazione di viscosità

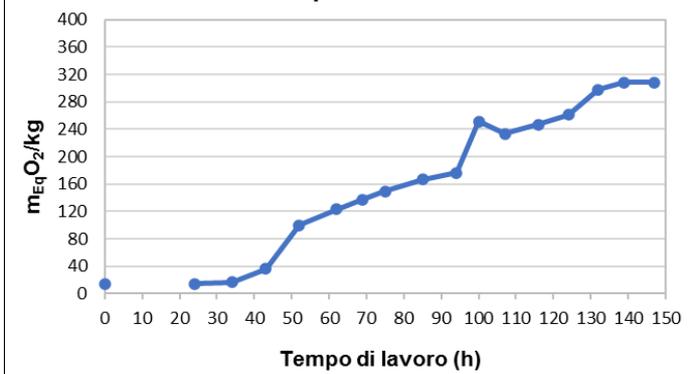


Additivazione  
con TBHQ 250  
mg/kg

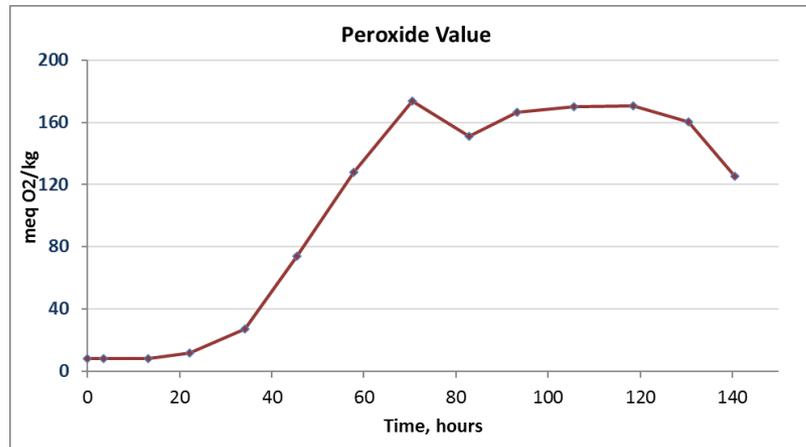
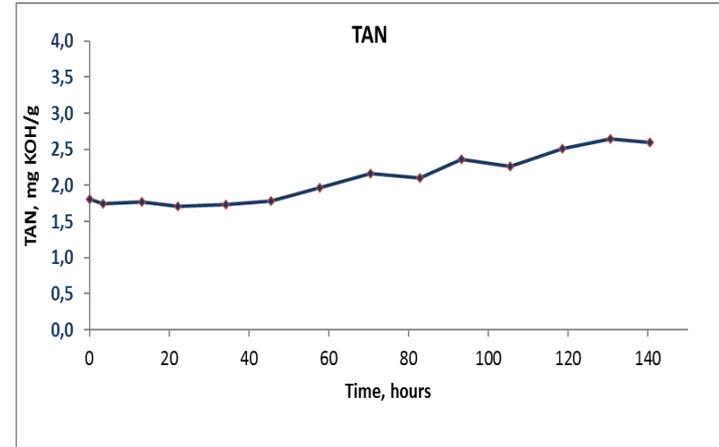
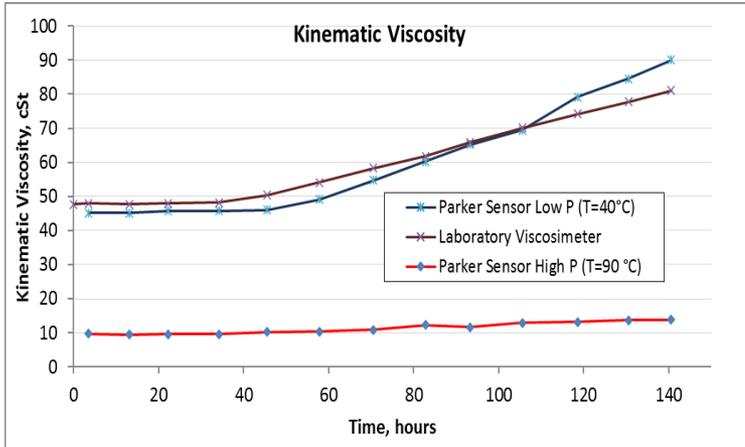
Total Acid Number (TAN)



N. perossidi



# PRIMA PROVA CON OLIO DI CRAMBE



Additivazione  
con TBHQ 250  
mg/kg

## DOPO LE PRIME PROVE ...

Analisi delle cause

Evidente ossidazione/  
Polimerizzazione

Simile ad una curva di  
degradazione  
Rancimat

Limitazioni  
nell'aggiunta di  
additivi

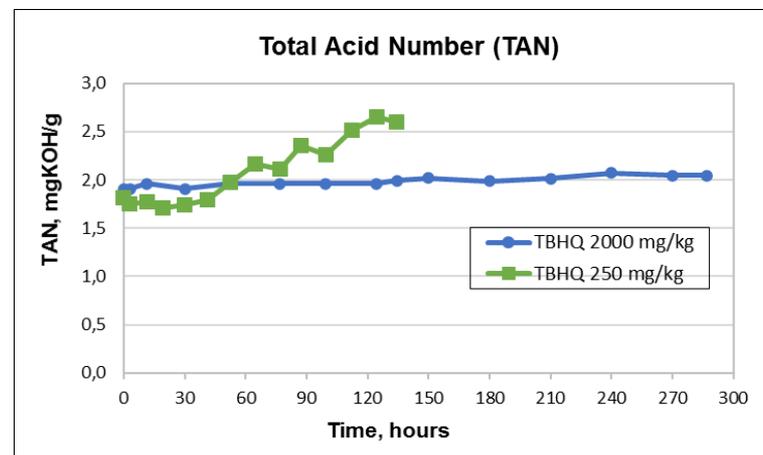
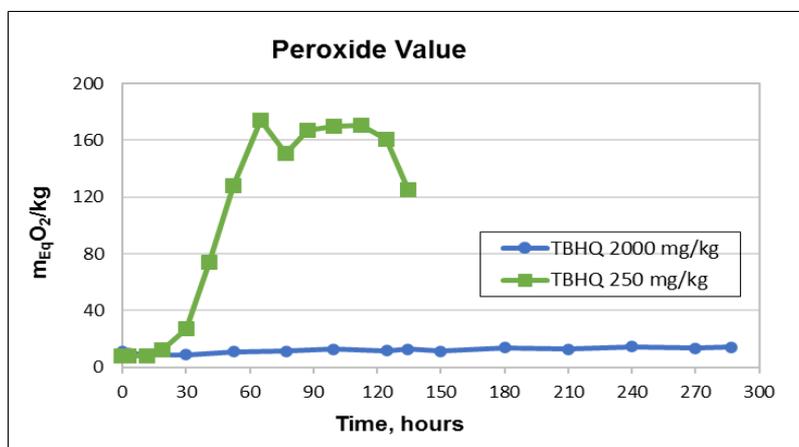
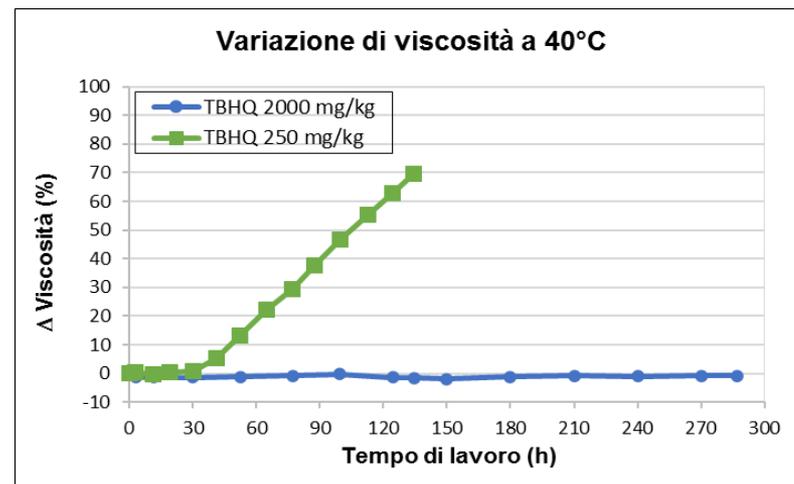
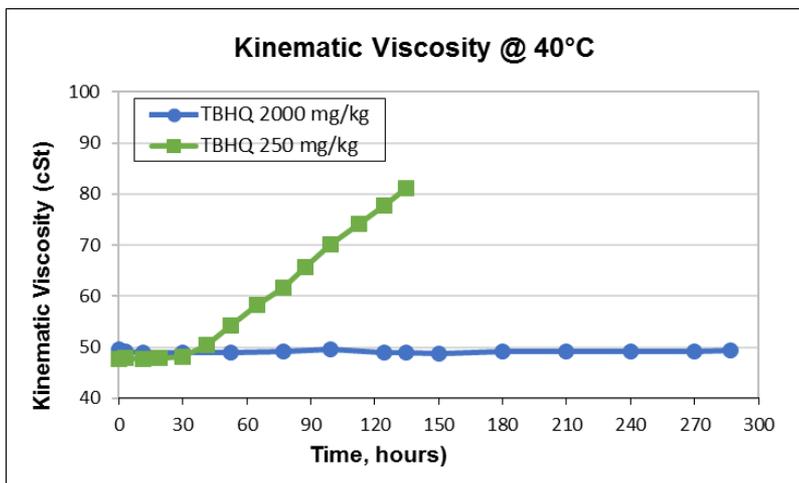


Studio sulla  
possibilità di  
aumentare la  
concentrazione di  
additivo

# OTTIMIZZAZIONE DELL'ADDITIVAZIONE

Additivazione	Cartamo	Crambe
Tempo di induzione Rancimat 0 mg/kg TBHQ (120 °C), ore	1,91	5,66
Tempo di induzione Rancimat 500 mg/kg TBHQ (120 °C), ore	6,67	13,00
Tempo di induzione Rancimat 1000 mg/kg TBHQ (120 °C), ore	9,91	18,05
Tempo di induzione Rancimat 2000 mg/kg TBHQ (120 °C), ore	13,38	19,13

# SECONDA PROVA SU OLIO DI CRAMBE



# DESTINO DELL'ANTIOSSIDANTE

Campione	Tempo di induzione Rancimat @ 120 °C, ore	Contenuto residuo in TBHQ, mg/kg
Crambe degommato tal quale	6,67	0
Crambe additivato, tempo 0	19,13	1862
Crambe additivato, tempo 52,5 h	18,55	1287
Crambe additivato, tempo 134,5 h	6,05	762
Crambe additivato, tempo 180 h	5,05	551
Crambe additivato, tempo 287 h	2,42	interferenza

# FINE VITA PER GLI OLI IDRAULICI A BASE VEGETALE

Un olio idraulico a base vegetale al termine del suo periodo di utile impiego si presenta degradato e deve essere smaltito o destinato ad altro uso.

Una lista di sostanze indesiderate:

Acidi grassi liberi  
Acidi grassi ossidati  
Idroperossidi  
Polimeri dei trigliceridi  
Metalli da usura  
Elastomeri solubilizzati

# OLI VEGETALI ESAUSTI COME BIOCOMBUSTIBILI

Campione	Potere Calorifico Superiore, MJ/kg	Potere Calorifico Inferiore, MJ/kg	Contenuto di Idrogeno, % m/m
Crambe additivato 2000 mg/kg TBHQ, tempo 0	40,298	37,815	11,7
Crambe additivato 2000 mg/kg TBHQ, tempo 287 h	40,352	37,850	11,8
Cartamo additivato 250 mg/kg TBHQ, tempo 0	39,653	37,170	11,7
Cartamo additivato 250 mg/kg TBHQ, tempo 148 h	38,920	36,180	11,5



## QUINDI .....

Con questa sperimentazione è stato possibile dimostrare che oli vegetali minimamente raffinati possono essere utilizzati in circuiti idraulici di macchine agricole

Molto interessante è il fatto che a fine vita i prodotti possano essere convertiti in biocarburante, allo stesso modo degli oli esausti di frittura

Gli oli idraulici esausti possono essere assimilati come composizione grossolana agli oli esausti di frittura, ma non come presenza di contaminanti

Per questo motivo non debbono MAI entrare in contatto con la catena alimentare



## MA NON SOLO .....

Negli ultimi anni sta emergendo in maniera prepotente il problema della contaminazione degli alimenti da parte di idrocarburi alifatici (MOSH - Mineral Oil Saturated Hydrocarbons) e idrocarburi di tipo aromatico (MOAH - Mineral oil Aromatic Hydrocarbons)

In un futuro più o meno prossimo sarà necessario sostituire in toto o in parte i lubrificanti a base minerale con quelli di origine naturale per tutte le applicazioni legate alla manipolazione degli alimenti ed alla possibilità di contatto, anche accidentale, con gli alimenti stessi

## Il problema della contaminazione da idrocarburi

### Vegetable oils from the market (2000/2005)

	n. samples	positive samples	Min	Max	Mean
soybean oil	4	2	<LQ	20	8
corn oil	8	5	<LQ	33	10
peanut oil	5	5	3	34	10
sunflower oil	10	10	5	53	12
mixseed oil	6	6	6	40	15
grapeseed oil	10	10	22	40	30
extra virgin olive oil	73	10	<LQ	120	4
olive oil	13	13	6	30	14
olive pomace oil	10	10	115	250	137
other vegetable oils	17	14	<LQ	260	37

*Moret, Populin, Conte; Riv. Ital. Sost Grasse, 86, 3-14 2009*

### Olive oil from the market (2014-2015)

- Extra virgin olive oil (40 samples, mean MOSH 8 mg/kg.; only 2 sample with MOAH above LOQ 2 mg/kg))
- Olive oil (16 samples, mean MOSH 18 mg/kg))
- Olive pomace oil (11 samples, mean MOSH 174 mg/kg))

## Le possibili fonti di contaminazione

Un'analisi approfondita delle cause di contaminazione da idrocarburi ha messo in luce che contaminazione può derivare da:

- Ambiente (vicinanza da grandi vie di comunicazione)
- Pratiche agronomiche, uso di petrolati
- Lubrificanti chain saw (motoseghe, abbacchiatori, scuotitori)
- Motori a due tempi (dispersione come aerosol)
- Circuiti idraulici delle macchine agricole
- Macchine dell'oleificio
- Macchine del confezionamento
- Ancora .....

# IL TEAM DEL PROGETTO AGROENER



**Daniele Pochi e Roberto Fanigliulo**

Consiglio per la ricerca in agricoltura e l'analisi dell'economia agraria  
Centro di ricerca Ingegneria e Trasformazioni agroalimentari  
CREA-IT Monterotondo, Roma

**Luca Lazzeri, Luisa Ugolini e Lorena Malaguti**

Consiglio per la ricerca in agricoltura e l'analisi dell'economia agraria  
Centro di ricerca per i cereali e le colture industriali  
CREA-CI Foggia, sezione di Bologna

**Paolo Bondioli e Liliana Folegatti**

INNOVHUB - SSI - SSOG, Milano

# 14 ANNI FA .....

## *I lubrificanti destinati alle macchine dell'industria alimentare*

P. BONDIOLI, M. SALA

STAZIONE SPERIMENTALE PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI E DEI GRASSI - MILANO

Con questo lavoro si vuole presentare una panoramica aggiornata relativa ai diversi aspetti ed alle problematiche correlati a una vasta gamma di prodotti lubrificanti formulati specificatamente per il settore alimentare. Di particolare rilievo appare la trattazione relativa alle regole vigenti, in parte derivanti da criteri di buona pratica industriale e, in misura minore, da precise prescrizioni normative. L'ambito normativo appare in questo momento in evoluzione e si può ipotizzare che questa evoluzione fornirà grande impulso alle dinamiche di settore, sia in termini di aumento della domanda di lubrificanti food grade che nella richiesta di ricerca e sviluppo di nuove formulazioni da utilizzare per le macchine dell'industria alimentare.

**Riv. It. Sostanze Grasse**  
**82, 142-146 (2005)**

Sicuramente la situazione dovrà subire a breve termine un radicale cambiamento, grazie all'entrata in vigore di nuove norme internazionali ed all'aumentata consapevolezza dei consumatori per la sicurezza delle preparazioni alimentari. Le industrie che commercializzano e producono questi lubrificanti appaiono preparate a raccogliere la sfida di sviluppo che si può prevedere per il prossimo futuro. Di particolare interesse appare anche il potenziale di crescita connesso con l'impiego di lubrificanti prodotti da fonti rinnovabili e dotati di favorevoli caratteristiche nei confronti della salute umana e dell'ambiente (biolubrificanti). Attualmente questa categoria di fluidi lubrificanti non è utilizzata nell'industria alimentare, ma numerosi sono i segnali che lasciano intuire un prossimo incremento della richiesta di servizi di ricerca e sviluppo di nuove formulazioni da utilizzare per le macchine dell'industria alimentare.

# CONVEGNO: OLI MINERALI NEGLI OLI ALIMENTARI



**SISSG**  
SOCIETÀ  
ITALIANA PER LO  
STUDIO DELLE  
SOSTANZE  
GRASSE

www.sissg.it ✉ sissg@sissg.it

**WORKSHOP**

## MOSH AND MOAH IN EDIBLE OILS AND FATS

**toxicologic and analytical issues  
sources of contamination**

December 12 - 13 2019  
**BOLOGNA**



**Euro Fed Lipid**  
European Federation for the science and technology of lipids

**PROGRAM**

**Thursday 12 December 2019**

- 🕒 08:30 ✂ **Opening of registration**
- 🕒 09:00 **Welcome addressess**
- 🕒 09:15 👤 *Konrad Grob*  
**MOSH and MOAH: occurrence in fats  
and oils ad toxicologic issues: an updating**
- 🕒 10:15 ☕ **Coffee Break**
- 🕒 10:45 👤 *Florence Lacoste* ITERG  
**ISO activity on MOSH and MOAH**
- 🕒 11:10 👤 *Wenceslao Moreda*  
CSIC INSTITUTO DEL LA GRASA  
**The JRC Task force on MOSH and MOAH**
- 🕒 11:30 👤 *Sabrina Moret* UNIUD
- 🕒 11:50 👤 *Jan Kuhlmann* SGS
- 🕒 12:10 👤 *Nadja Liebmann* EUROFINS
- 🕒 12:30 👤 *Arianna Luisi* CHEMISERVICE
- 🕒 12:50 👤 *Ludger Bruhl* MAX RUBNER INSTITUT
- 🕒 13:10 👤 *Eileen Schulz* IKB  
**The experiences of laboratories**
- 🕒 13:30 🍴 **Lunch**
- 🕒 14:30 👤 *K. Grob*, 👤 *J. Kuhlmann*, 👤 *N. Liebmann*,  
👤 *S. Moret*, 👤 *L. Bruhl*, 👤 *F. Lacoste*, 👤 *W. Moreda*,  
👤 *G. Morchio*, 👤 *E. Schulz*, 🏢 *Federolio*, 🏢 *Assitol*  
**Round table**
- 🕒 17:00 **Conclusion and closing remarks**
- 🕒 20:30 🍴 **Social Dinner**

**Friday 13 December 2019**

- 🕒 09:30 👤 *Sabrina Moret* UNIUD,  
👤 *Luca Ursol Menegoz* UNIUD  
**The UNIUD PhD Project on monitoring  
of MOSH and MOAH in the production  
chainof olive oils**
- 🕒 10:00 👤 *Paolo Bondioli* ssog  
**INNOVHUB-SSOG and ASSITOL joint  
research project on the use of pomace oil  
as a substitute of mineral oils in the in the  
olive oil production chain**
- 🕒 10:30 ☕ **Coffee Break**
- 🕒 11:30 **SISSG Annual Assembly**
- 🕒 12:30 **Closing remarks and farewell**
- 🕒 13:00 🍴 **Light lunch**

**Comitato organizzatore:** *Paolo Federico Bondioli, Lanfranco Conte, Allssa Mattel, Giovanni Morchio.*

**Comitato Scientifico:** *Lanfranco Conte, Giovanni Morchio, Allssa Mattel, Paolo Federico Bondioli, Giampaolo Carelli, Lucio Carli, Anna Maria Cane, Valentina Cardone, Dora De Santis, Giovanni Lercker, Mario Renna, Maurizio Senili, Paola Tamplieri, Tullio Forcella, Domenico Grieco, Igor Calderari*

**Segreteria Organizzativa:** *Paolo Federico Bondioli, Allssa Mattel, Chiara Olivì.*

# GRAZIE PER L'ATTENZIONE



**INNOVHUB**  
STAZIONI SPERIMENTALI  
PER L'INDUSTRIA

Innovation and research

Divisione

**SSOG**

STAZIONE SPERIMENTALE  
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI  
E DEI GRASSI

**Paolo Bondioli**

Progetti di Ricerca e Rapporti con le Aziende

Via G. Colombo, 79  
20133 Milano  
Tel +39 02.706497.65  
Fax +39 02.2363953  
paolo.bondioli@mi.camcom.it

