

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

Paolo Bondioli  
(Freelance Expert - Milano)



UNICHIM, Online Meeting, 10 Marzo 2021

# 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

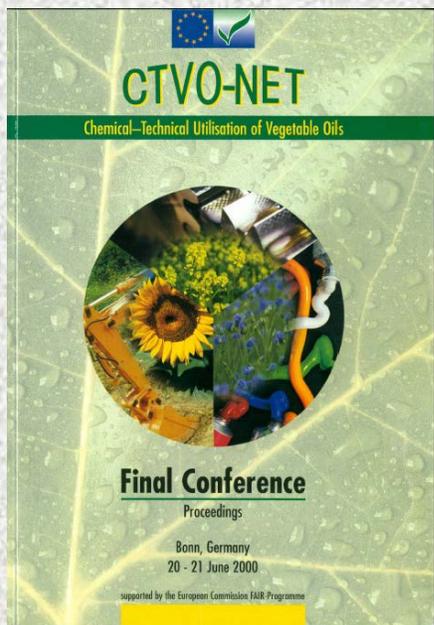


# SOSTITUIRE GLI OLI MINERALI CON OLI VEGETALI

Paolo Federico Bondioli

Food Technologist  
Oil Technology/Oleochemistry

Piazza Leonardo Da Vinci 10    paolo.bondioli1956@gmail.com  
20133 Milano - Italy    +39 380 6809 067



Lubricants and Hydraulic Fluids

CHAIR

- Paolo Bondioli SSO6 - 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

Paolo Federico Bondioli

Food Technologist  
Oil Technology/Oleochemistry

Plaza Leonardo Da Vinci 10    paolo.bondioli1956@gmail.com  
20133 Milano - Italy    +39 380 6809 067

### 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

G. Rizzuto, F. Bucelli Bio-based lubricants and chemical auxiliaries for manufacturing process and industrial productions

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

UNICHIM, Online Meeting, 10 Marzo 2021



# 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



UNICHIM, Online Meeting, 10 Marzo 2021

Filtrazione dell'olio



# OLI VEGETALI COME LUBRIFICANTI

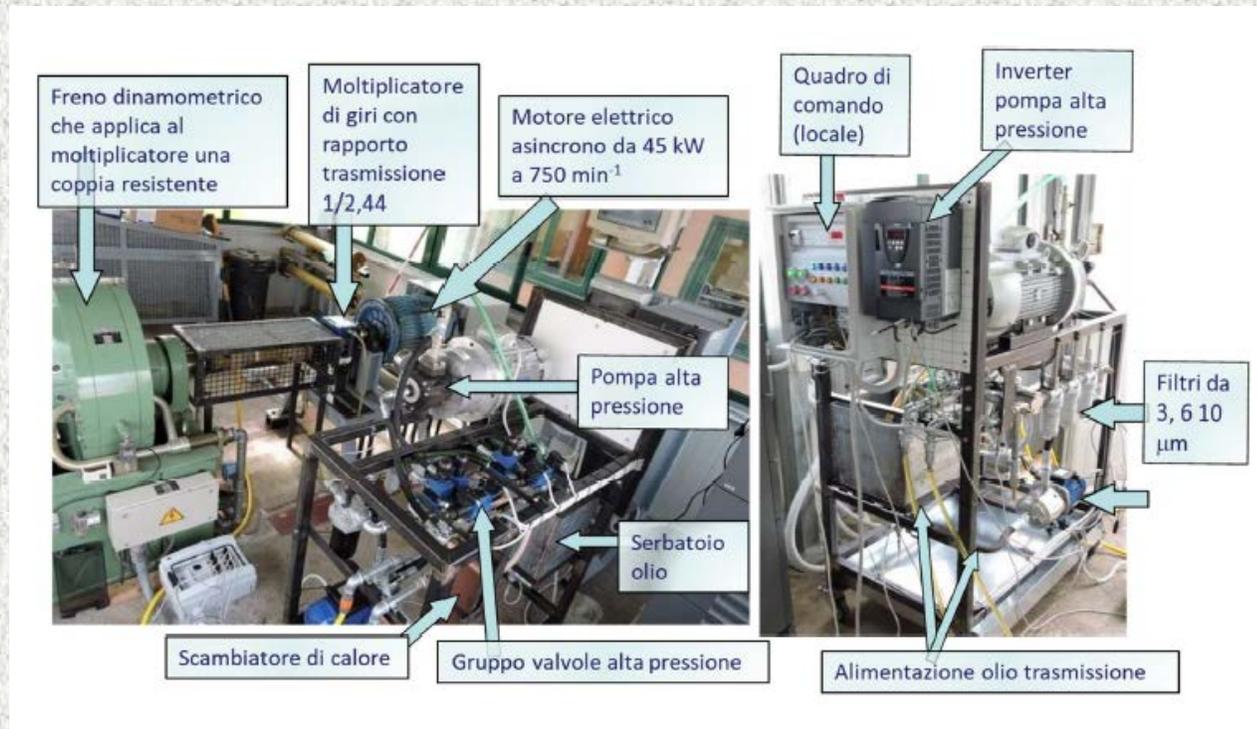
3. Studiare le minime manipolazioni e additivazioni per rendere gli oli idonei all'impiego

- 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

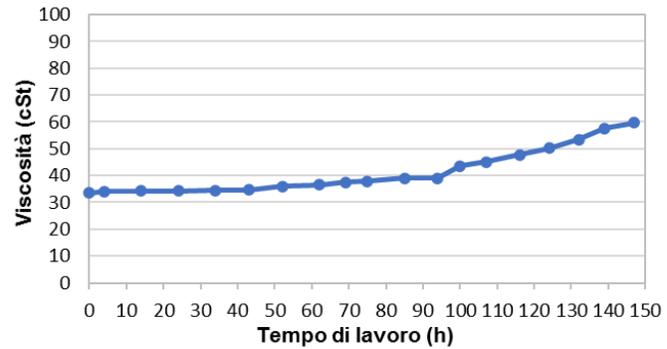
# PRIMA PROVA CON OLIO DI CARTAMO

Paolo Federico Bondioli

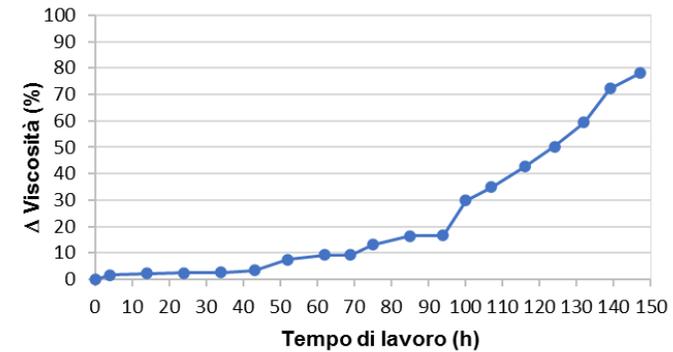
Food Technologist  
Oil Technology/Oleochemistry

Piazza Leonardo Da Vinci 10    paolo.bondioli1956@gmail.com  
20133 Milano - Italy    +39 380 6800 061

### Viscosità cinematica a 40°C

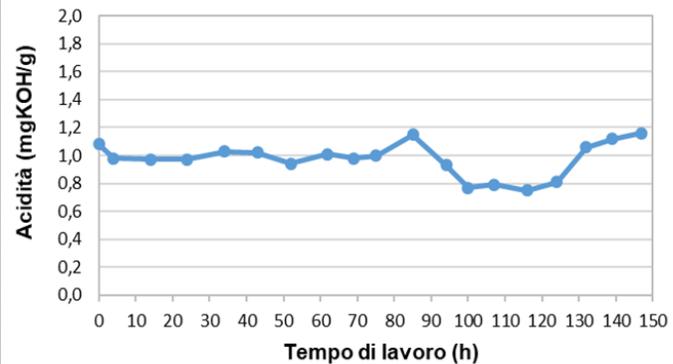


### Variazione di viscosità

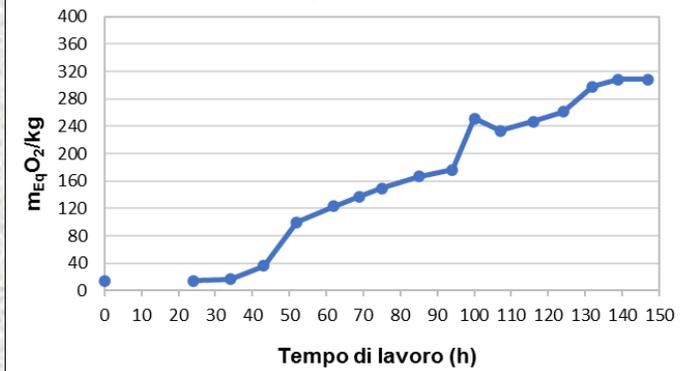


Additivazione  
con TBHQ 250  
mg/kg

### Total Acid Number (TAN)



### N. perossidi

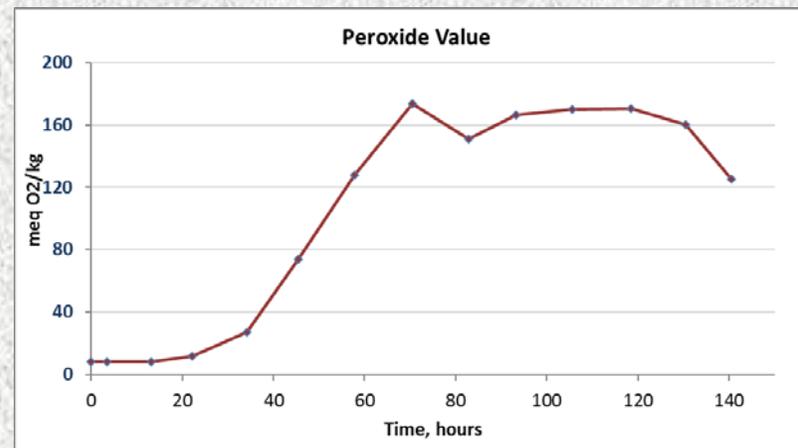
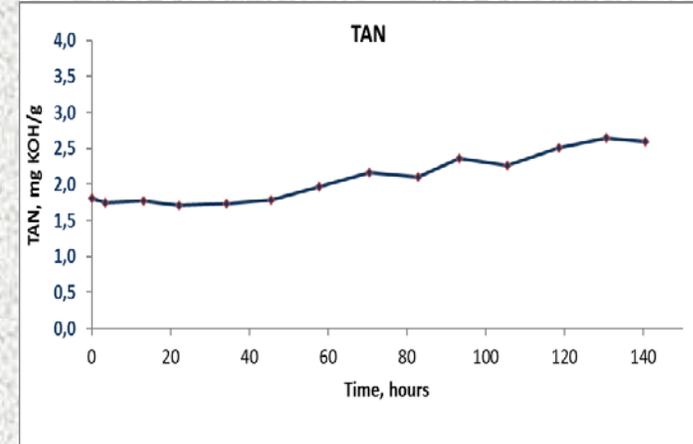
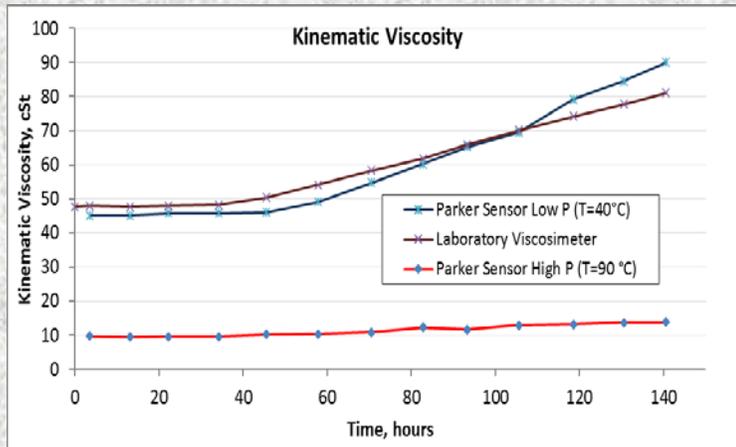


# PRIMA PROVA CON OLIO DI CRAMBE

Paolo Federico Bondioli

Food Technologist  
Oil Technology/Oleochemistry

Piazza Leonardo Da Vinci 10    paolo.bondioli1956@gmail.com  
20133 Milano - Italy    +39 350 6809 007



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

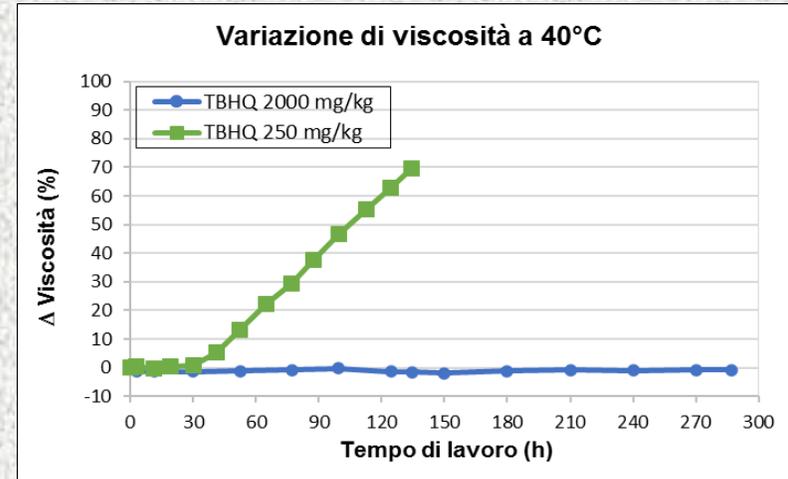
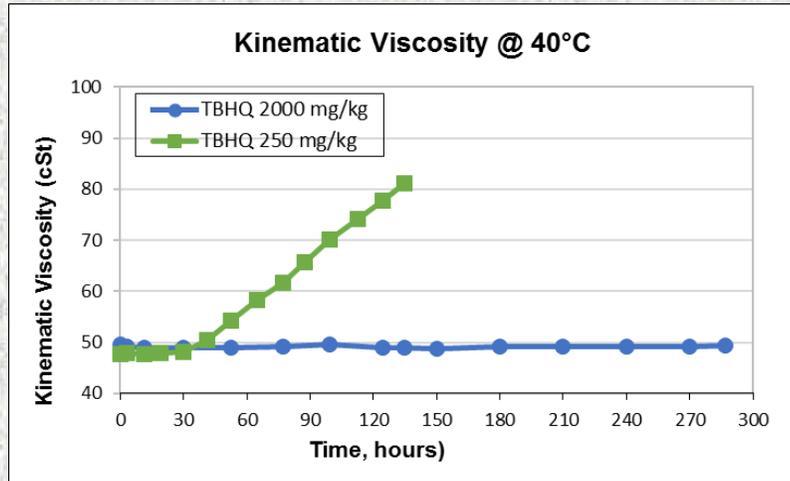


# SECONDA PROVA SU OLIO DI CRAMBE

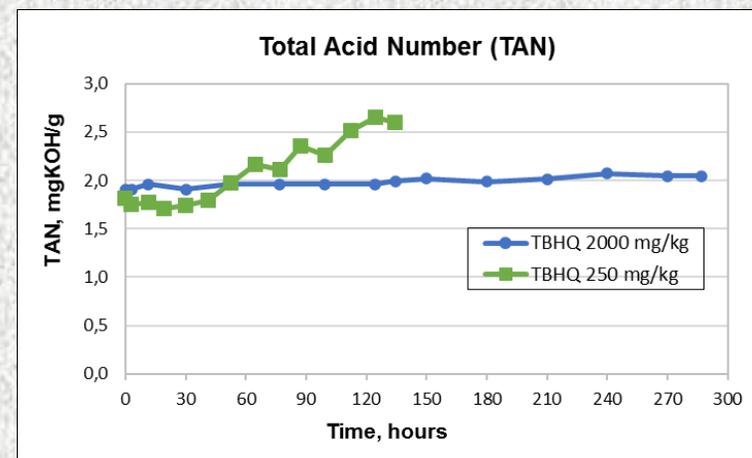
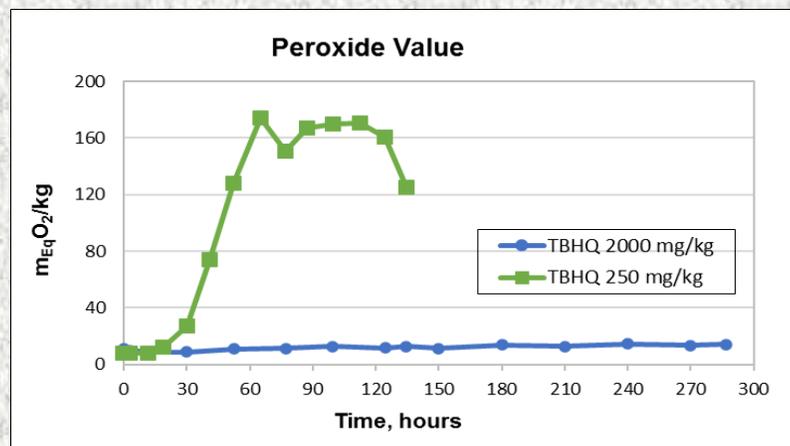
Paolo Federico Bondioli

Food Technologist  
Oil Technology/Oleochemistry

Piazza Leonardo Da Vinci 10    paolo.bondioli1956@gmail.com  
20133 Milano - Italy    +39 380 6800 061



Additivazione  
con TBHQ  
2000 mg/kg



# EVOLUZIONE 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

Paolo Federico Bondioli

Food Technologist  
Oil Technology/Oleochemistry

Piazza Leonardo Da Vinci 10    paolo.bondioli1956@gmail.com  
20133 Milano - Italy    +39 380 6809 047

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 FEEDSTOCK PER 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	<b>40,298</b>	<b>37,815</b>	<b>11,7</b>
Crambe additivato 2000 mg/kg TBHQ, tempo 287 h	<b>40,352</b>	<b>37,850</b>	<b>11,8</b>
Cartamo additivato 250 mg/kg TBHQ, tempo 0	<b>39,653</b>	<b>37,170</b>	<b>11,7</b>
Cartamo additivato 250 mg/kg TBHQ, tempo 148 h	<b>38,920</b>	<b>36,180</b>	<b>11,5</b>

# QUINDI .....

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

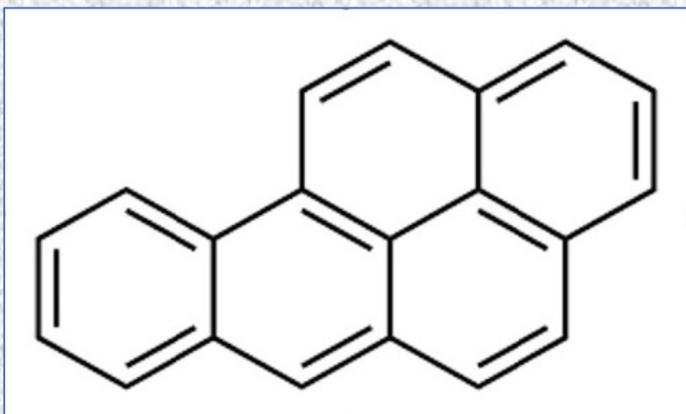
Molto interessante è il fatto che a fine vita i prodotti possano essere convertiti in biocarburante, allo stesso modo degli oli esausti di frittura

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

Paolo Federico Bondioli

Food Technologist  
Oil Technology/Oleochemistry

Piazza Leonardo Da Vinci 10    paolo.bondioli1956@gmail.com  
20133 Milano - Italy    +39 380 6809 067

## 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 .....

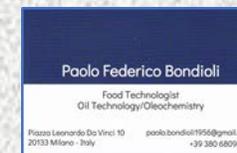


Paolo Federico Bondioli

Food Technologist  
Oil Technology/Oleochemistry

Piazza Leonardo Da Vinci 10    paolo.bondioli1955@gmail.com  
20133 Milano - Italy    +39 380 6809 067

# 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





## Semi-refined *Crambe abyssinica* (Hochst. EX R.E.Fr.) oil as a biobased hydraulic fluid for agricultural applications

Roberto Fanigliulo<sup>1</sup> • Daniele Pochi<sup>1</sup> • Paolo Bondioli<sup>2</sup> • Renato Grilli<sup>1</sup> • Laura Fornaciari<sup>1</sup> • Liliana Folegatti<sup>2</sup> • Lorena Malaguti<sup>3</sup> • Roberto Matteo<sup>3</sup> • Luisa Ugolini<sup>3</sup>  • Luca Lazzeri<sup>3</sup>

Received: 6 October 2020 / Revised: 11 December 2020 / Accepted: 14 December 2020  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2021



### Abstract

Vegetable oils are well known for their potential applications in green chemistry, including use as hydraulic fluids. Among oilseed crops, *Crambe abyssinica* Hochst. EX R.E.Fr. gained attention for its low-input requirements during cultivation and for the properties of its oil, characterised by a high erucic acid content. This long-chain mono-unsaturated fatty acid provides appreciable features that make the oil suitable for interesting green chemistry sectors, as biolubricants and cosmetics. In the present work, Crambe oil was tested as a hydraulic fluid for sustainable agricultural applications. Crambe oil was partially refined through phospholipid removal and added with a food-grade antioxidant (*tert*-butylhydroquinone) at two different concentrations. The fluid efficiency tests were carried out using an experimental test rig, able to simulate a real hydraulic device, performing heavy work cycles at 40-MPa pressure and at 100 °C temperature, with the aim of strongly accelerating the ageing of the tested fluid. At a lower antioxidant concentration, 0.25 g kg<sup>-1</sup>, the oil underwent a very quick degradation process. However, increasing the additive dose to 2.0 g kg<sup>-1</sup>, the fluid maintained stable performances. Indeed, all parameters, referred to oil chemical-physical stability and technical performance, were constant along the entire work cycle, up to 290 h. Finally, the present work showed how Crambe seed cultivation, oil extraction and exploitation in the hydraulic circuit of farm machinery could be developed applying green chemistry approaches aiming at small-scale biorefineries linked to the local supply.

# 16 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.

UNICHIM, Online Meeting, 10 Marzo 2021

# UN FATTO SORPRENDENTE

Paolo Federico Bondioli

Food Technologist  
Oil Technology/Oleochemistry

Piazza Leonardo Da Vinci 10 paolo.bondioli1955@gmail.com  
20133 Milano - Italy +39 380 6809 067



**Congratulations, Paolo!**

Your article reached 3,000 reads

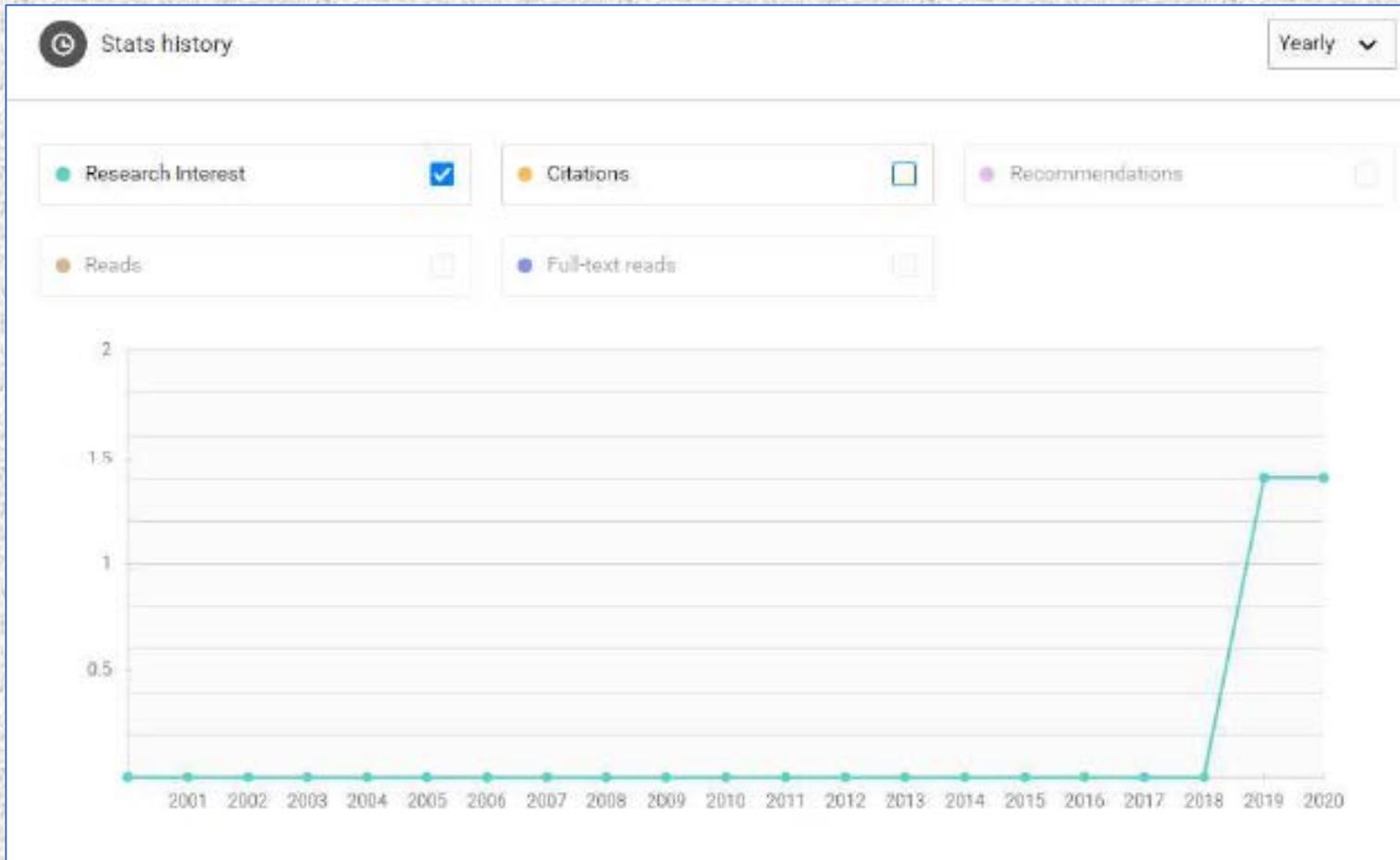
Achieved on February 12, 2020

Article: I lubrificanti destinati alle macchine dell'industria alimentare

Fonte: [www.researchgate.com](http://www.researchgate.com)

UNICHIM, Online Meeting, 10 Marzo 2021

# UN FATTO SORPRENDENTE



Fonte: [www.researchgate.com](http://www.researchgate.com)

# CONVEGNO: OLI MINERALI NEGLI OLI ALIMENTARI



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

**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, Federollo, 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, Alissa Mattei, Giovanni Morchio.

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

**Segreteria Organizzativa:** Paolo Federico Bondioli, Alissa Mattei, Chiara Olivi.

# GRAZIE PER L'ATTENZIONE



**Paolo Federico Bondioli**

Food Technologist  
Oil Technology/Oleochemistry

Piazza Leonardo Da Vinci 10  
20133 Milano - Italy

paolo.bondioli1956@gmail.com  
+39 380 6809 067

UNICHIM, Online Meeting, 10 Marzo 2021

