

Sviluppo di processi industriali per la produzione di lubrificanti da olio vegetale usato

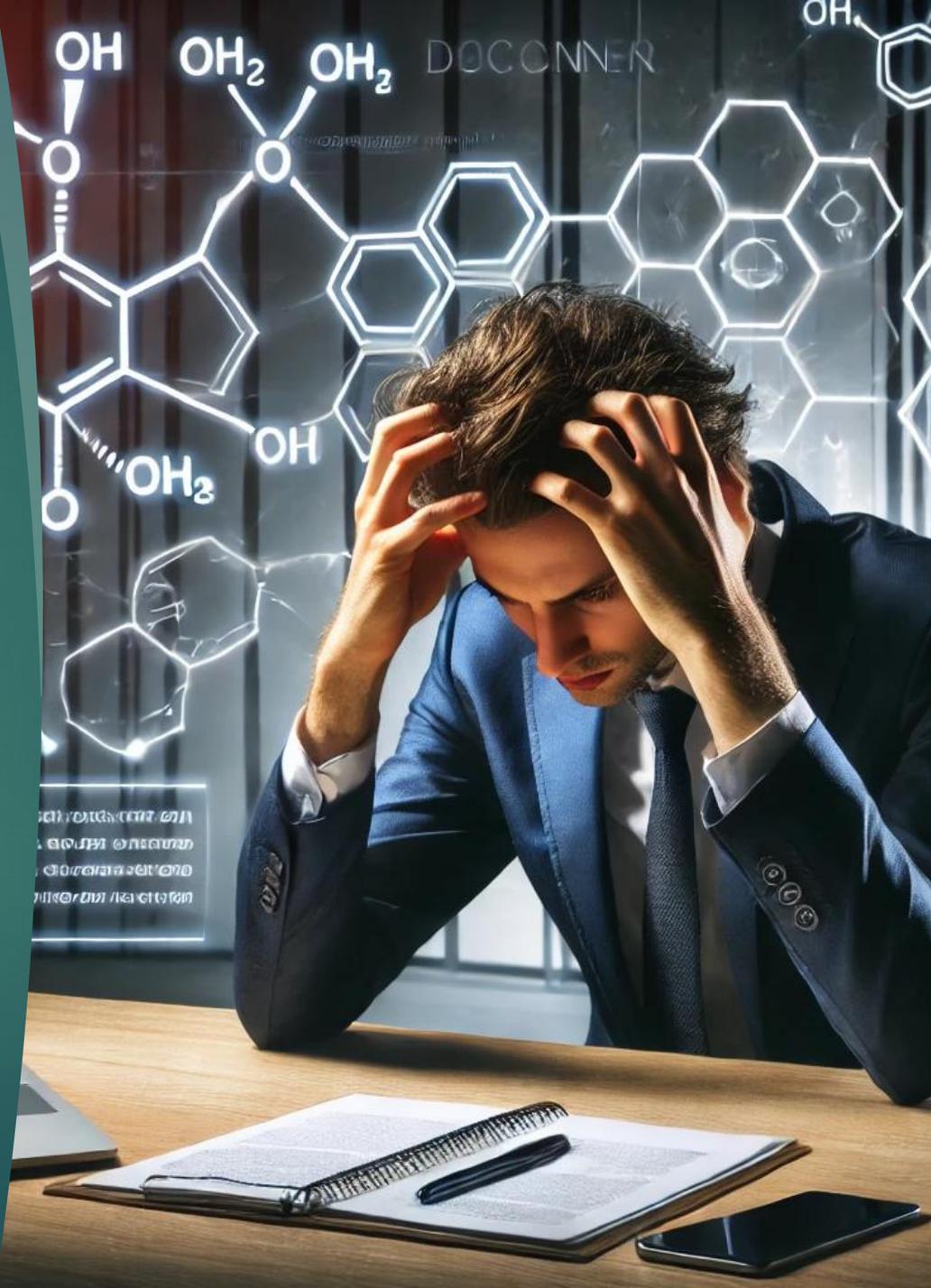
Milano, 29 Novembre 2024

Dott. Chim. Alberto Mannu, PhD



Come valorizzare l'olio vegetale usato

- ▶ E' un rifiuto pericoloso
- ▶ Viene prodotto ovunque in grandi quantità
- ▶ E' relativamente pulito
- ▶ Il 90% dell'olio vegetale usato viene riciclato nella filiera del biodiesel





Gestión, transporte y tratamiento de **aceite**

GESTTA Medioambiental

- ▶ Raccolta di olio di frittura
- ▶ Riciclo: filtrazione – misura dell'acidità libera – taglio dei lotti con FFA > 3%
- ▶ Conferimento ad impianti che producono biodiesel

Problematiche

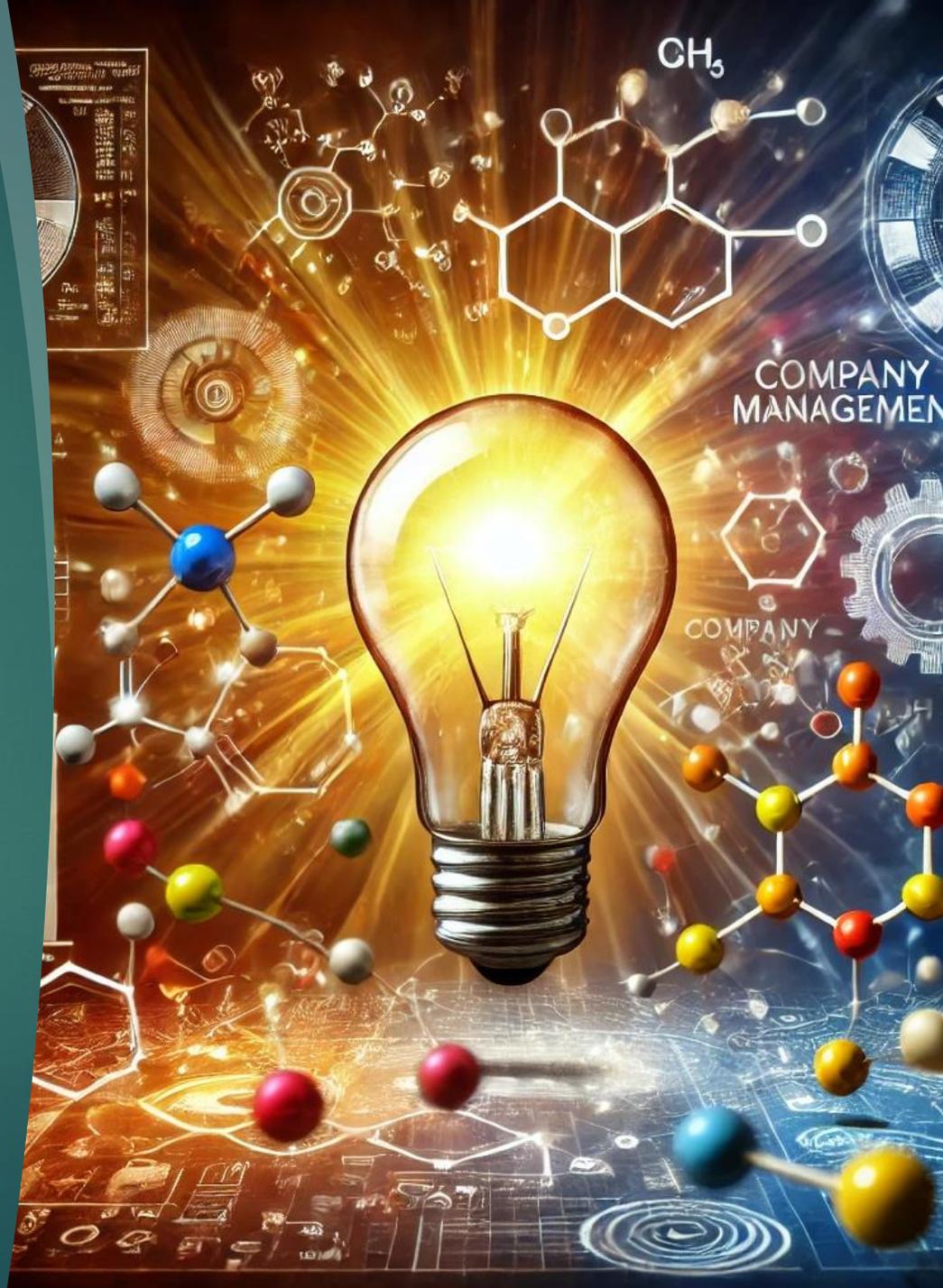
- ▶ Mercato in saturazione
- ▶ Elevate quantità di lotti con FFAs > 3% da smaltire
- ▶ marginalità bassa (olio per biodiesel al momento a circa 0,7 € / kg)

- ▶ Di fatto, non avendo un reparto R&D, l'azienda non può sviluppare altri prodotti e non può nemmeno esternalizzare lo sviluppo non avendo poi le conoscenze per sviluppare una strategia (chimica)



Il Consulente e le opportunità

- ▶ Primo pensiero: l'olio con FFAs > 3% può essere venduto come lubrificante per catene dopo un rapido riciclo
- ▶ La marginalità sarebbe molto più alta, 3-4 euro / kg a fronte di un sistema di riciclo economico
- ▶ L'azienda potrebbe sviluppare un reparto R&D
- ▶ Con il tempo si potrebbero realizzare prodotti di grado superiore (lubrificanti, solventi)
- ▶ La nuova linea di produzione non disturberebbe l'attuale core-business



Il problema insormontabile

- ▶ Per poter avviare il processo descritto serve un incentivo. La maggior parte delle aziende sono diffidenti verso i cambiamenti che non possono capire e controllare.
- ▶ Non hanno la visione del processo chimico e non vedono la soluzione ovvia come noi.

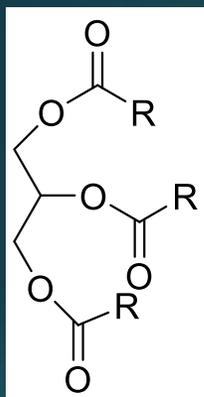


L'incentivo

- ▶ Inserirli in uno schema di finanziamento a fondo perduto in modo da fargli avere i soldi per lo start-up del nuovo processo
- ▶ Guadagnare credito e rispetto agli occhi dell'azienda
- ▶ Rendere fattibile lo sviluppo della nuova linea di produzione

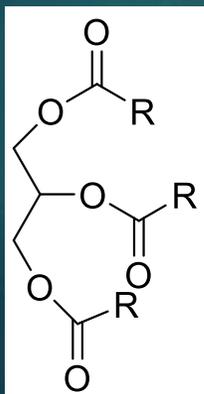


La Chimica del Processo

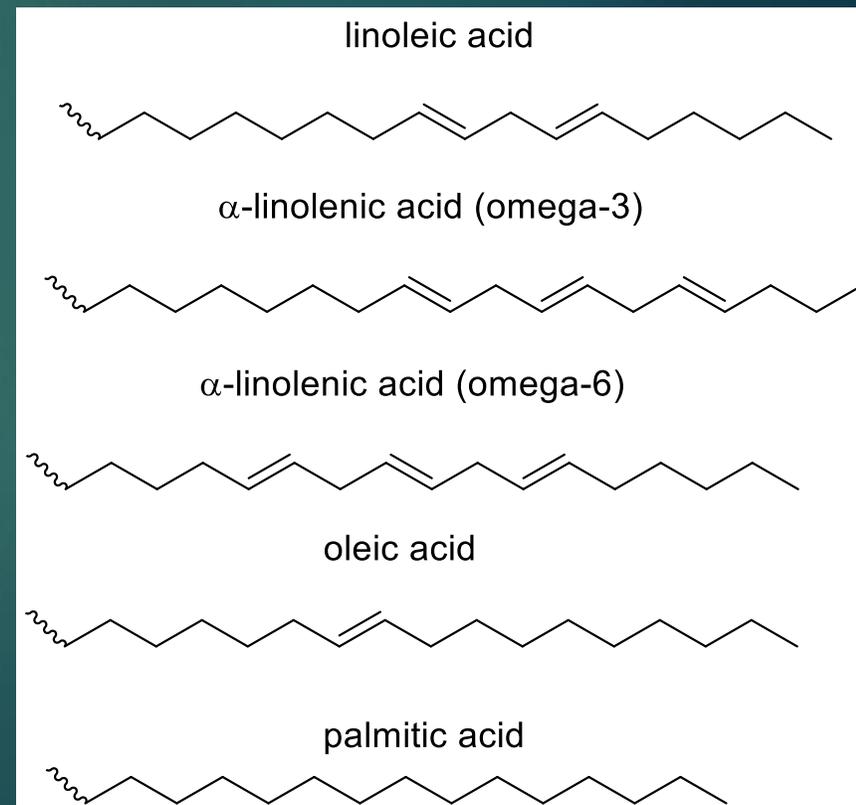


+ impurezze + FFAs $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O, T, t, pH}}$ Miscela di trigliceridi

Si ottiene una miscela di trigliceridi che può funzionare bene come lubrificante per catene



+ impurezze + FFAs $\xrightarrow{\text{bentoniti}}$ Miscela di trigliceridi

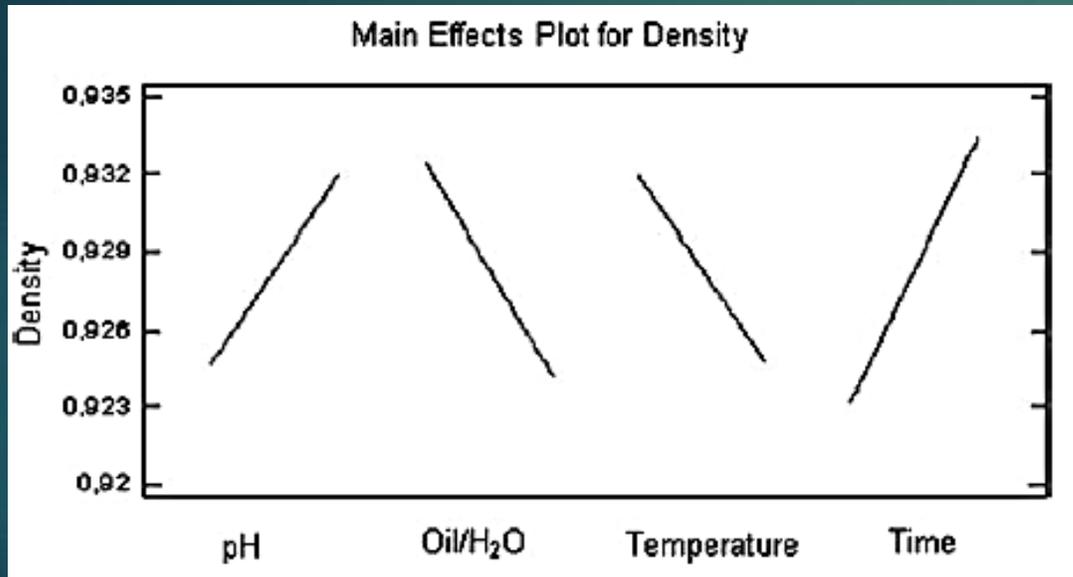


Riciclo mediante trattamento acquoso

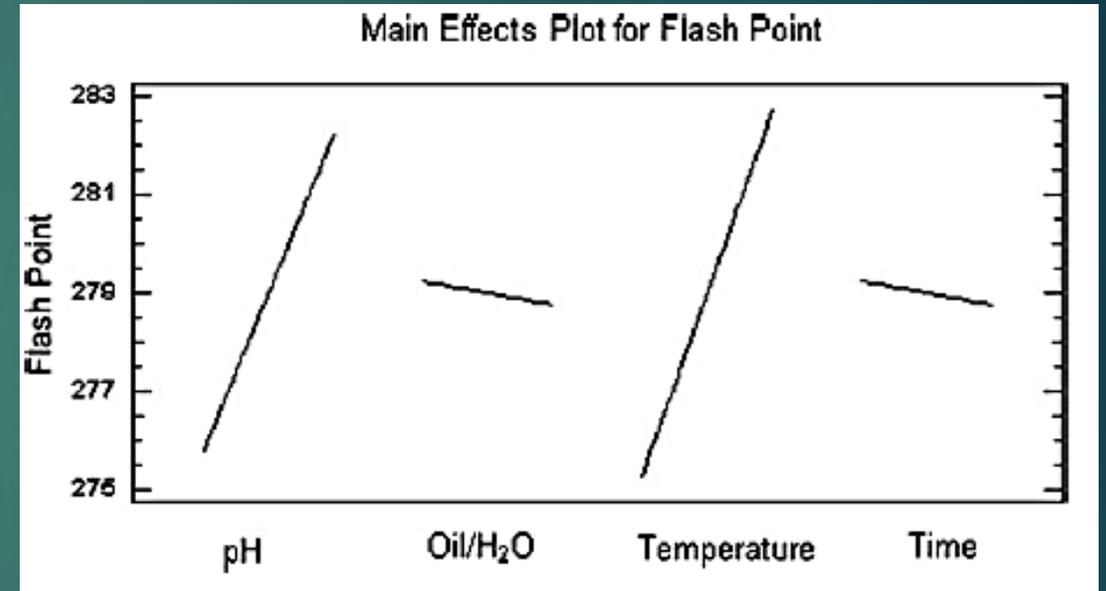
Full factorial 2^k screening
Design of Experiments (DoE)

Effetto della temperatura, tempo, pH, olio/ H_2O

J. Food Processing and Preservation 2017
DOI: 10.1111/jfpp.13533

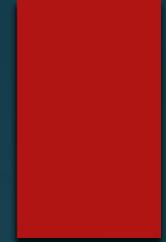


Density = $0.852164 + 0.0161645 \times \text{pH} + 0.00074693 \times \text{Oil } H_2O - 0.000148026 \times \text{Temperature} + 0.00259211 \times \text{Time} - 0.000225 \times \text{pH} \times \text{Oil } H_2O - 0.00009375 \times \text{pH} \times \text{Temperature} + 0.0000921053 \times \text{pH} \times \text{Time} + 0.00001625 \times \text{Oil} \times H_2O \times \text{Temperature} - 0.0000377193 \times \text{Oil} \times H_2O \times \text{Time} - 0.0000203947 \times \text{Temperature} \times \text{Time}$.

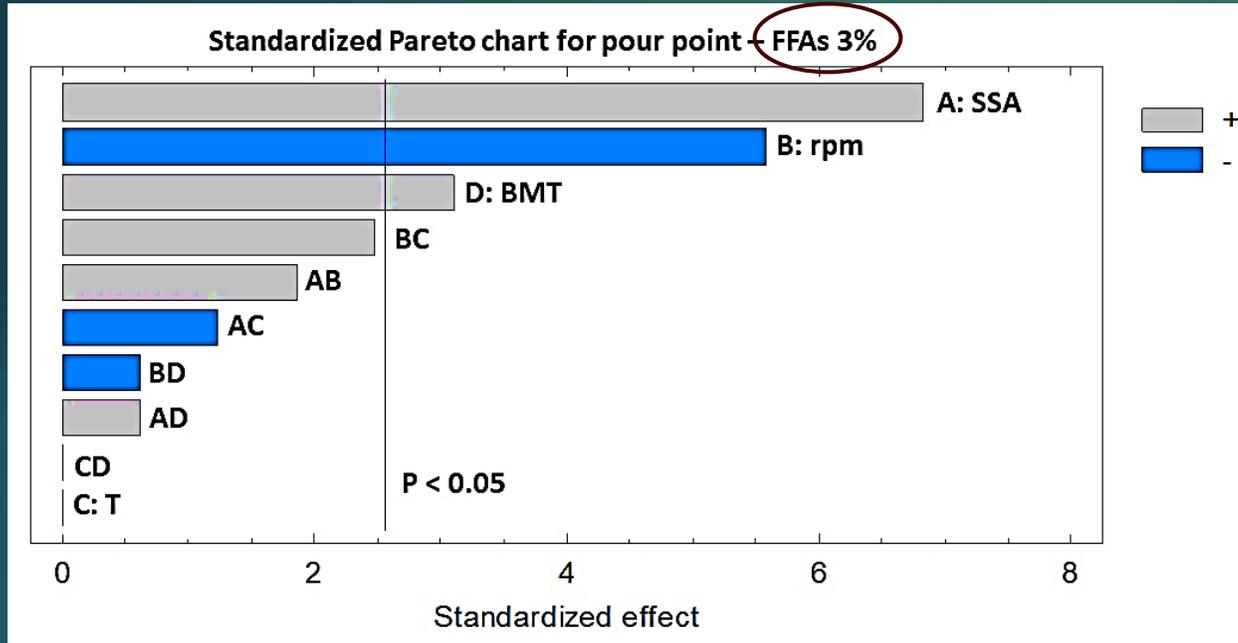


Flash point = $220.276 + 11.7237 \times \text{pH} + 0.544737 \times \text{oil } H_2O + 0.874342 \times \text{Temperature} - 1.60526 \times \text{Time} - 0.133333 \times \text{pH} \times \text{Oil } H_2O - 0.1 \times \text{pH} \times \text{Temperature} + 0.105263 \times \text{pH} \times \text{Time} - 0.005 \times \text{Oil } H_2O \times \text{Temperature} + 0.0210526 \times \text{Oil } H_2O \times \text{Time} + 0.00263158 \times \text{Temperature} \times \text{Time}$

Riciclo mediante adsorbimento su bentoniti



Applied Clay Science 2024
DOI: 10.1016/j.clay.2024.107607

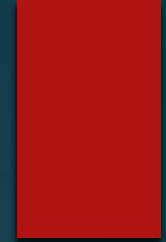


SSA = Specific Superficial Area
Rpm = rotations per minute
BMT = Ball Milling Time
C = temperature

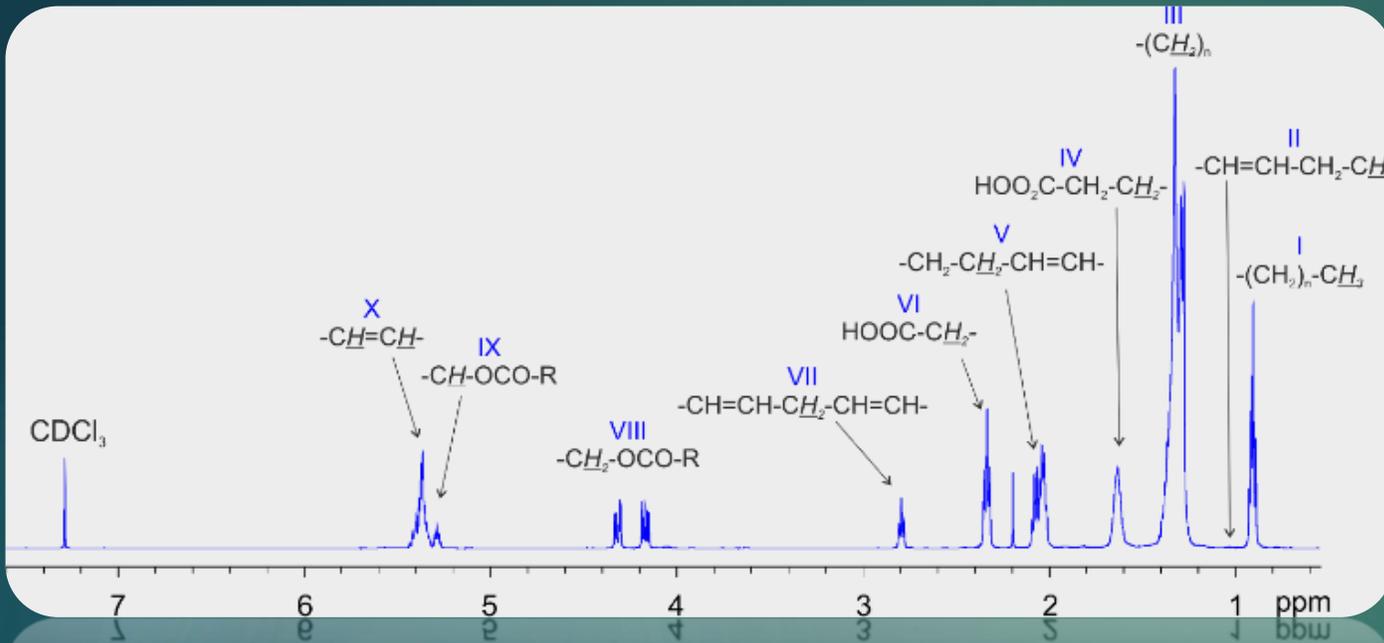
Pour Point range: da -3 °C a -11 °C

$$\text{Pour point} = -6.625 + 0.625 \cdot \text{BMT} + 1.375 \cdot \text{SSA} - 1.125 \cdot \text{rpm} + 0.0 \cdot \text{Temperature}$$

Analisi della composizione chimica via ^1H NMR



Waste Management 2019
DOI: 10.1016/j.wasman.2019.07.014



$$[1]: \text{Linolenic acid} = \frac{(2)}{(2)+(1)}$$

$$[2]: \text{Linoleic acid} = \frac{3*(7)-4*(2)}{(2)*[(2)+(1)]}$$

$$[3]: \text{Oleic acid} = \frac{3*(5)}{(4)*[(2)+(1)]} - [\text{linolenic}] - [\text{linoleic}]$$

$$[4]: \text{SFA} = \frac{(1)}{(2)+(1)} - [\text{linolenic}] - [\text{linoleic}] - [\text{oleic}]$$

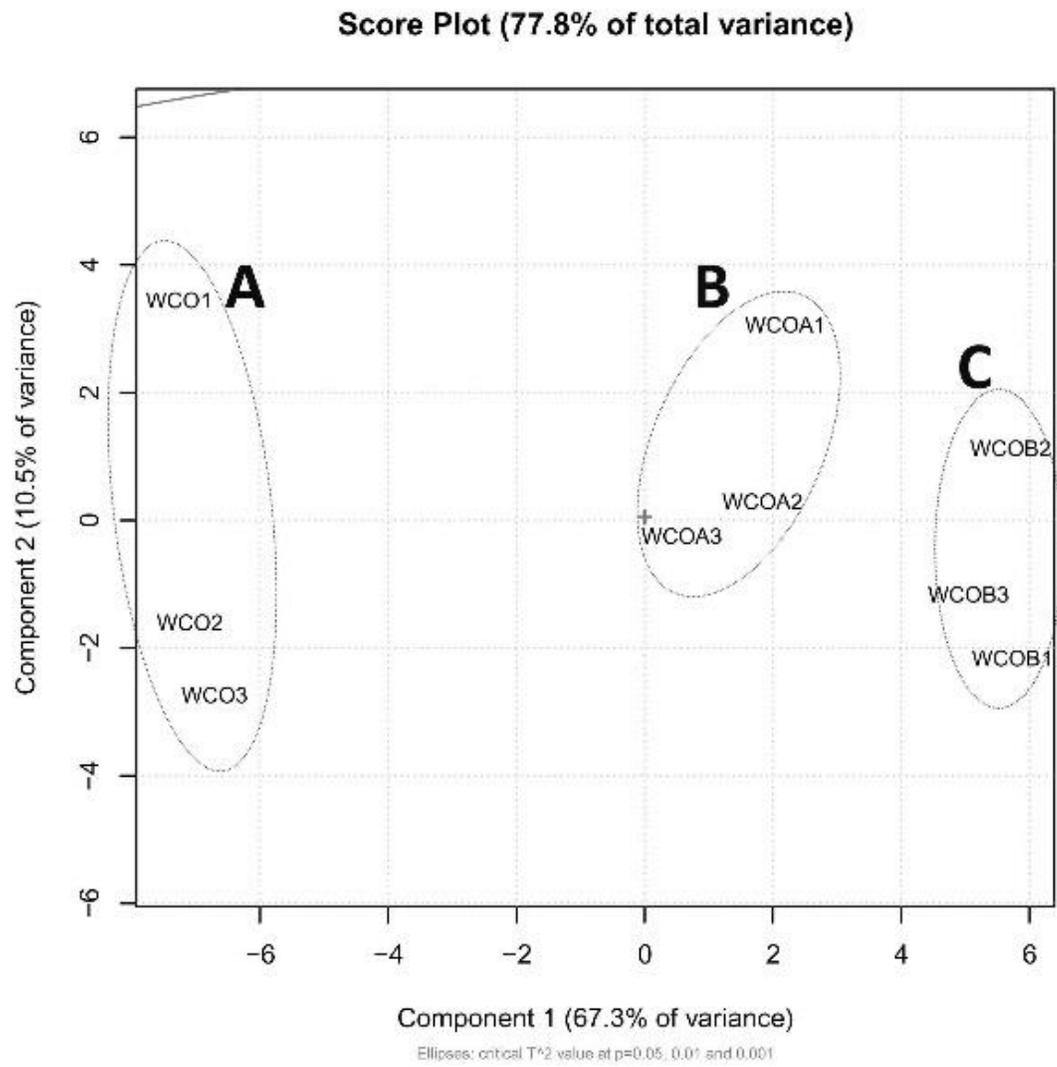
$$[5]: IV (\text{global insaturation}) = \frac{\frac{10}{2}}{\frac{[(2)+(1)]}{3}} * 86$$

Entrambi I trattamenti (acquoso e con bentoniti) non variano significativamente la composizione chimica principale.

Analisi della composizione chimica via HS SPME GC

Resources 2019

DOI: 10.3390/resources8020108



PCA score plot

A: rifiuto oleoso

B, C: trattato con due diverse bentoniti

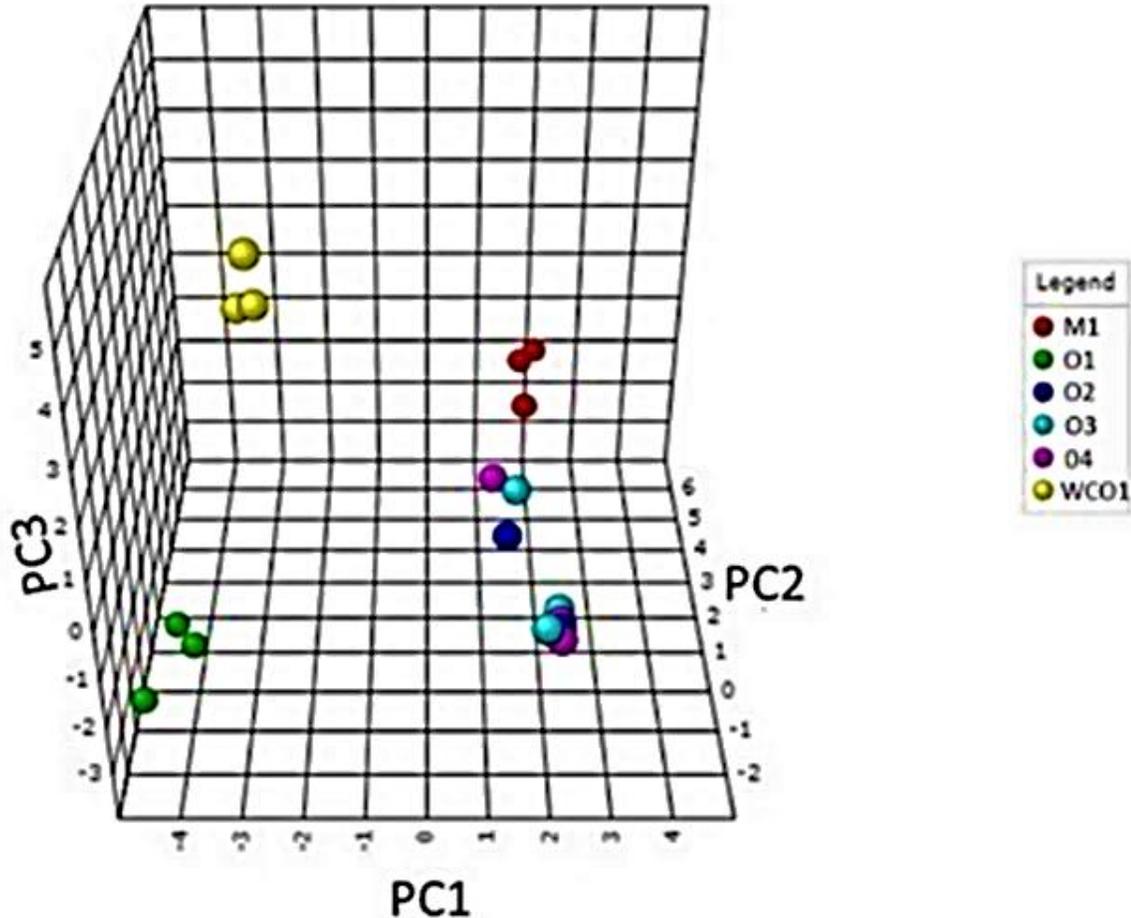
Simili classificazioni possono essere ottenute da analisi untargeted da dati

FT-IT, UV-VIS (Resources, Conservation and Recycling 2022 – DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.106088)

RAMAN (Natural Product Research 2024 – DOI: 10.1080/14786419.2024.2409395)

Untargeted PCA a partire dai dati della spettrometria di massa

Waste Management 2019
DOI: 10.1016/j.wasman.2019.07.014



M1 Sunflower commercial oil

WCO1 M1 subjected to several frying cycles

O1 WCO1 after treatment at pH = 3 and T = 25 °C

O2 WCO1 after treatment at pH = 9 and T = 25 °C

O3 WCO1 after treatment at pH = 3 and T = 80 °C

O4 WCO1 after treatment at pH = 9 and T = 80 °C

Quali condizioni preferire?

Da analisi statistiche su diversi parametri risulta che oli sottoposti a lavaggio acquoso non migliorano dopo trattamento con bentoniti.

Il lavaggio acquoso è quindi preferito, possiamo fare quindi una valutazione di sostenibilità.

$$eCO_2 = 0.436528 - 4.1431 \cdot 10^{-18} * pH + 1.25556 \cdot 10^{-3} * temperature + 8.43333 \cdot 10^{-3} * oil/water$$

RSC Sustainability 2024
DOI: 10.1039/d4su00372a

Metric	Unit	pH = 2, 25 °C	pH = 6, 70 °C	Target
Mass Yield	%	78.23	78.70	100
Mass Productivity	%	59.22	67.19	100
E-Factor	kg kg ⁻¹	0.689	0.488	0
PMI	kg kg ⁻¹	1.689	1.488	1
EcoScale	-	83.12	86.35	100

Prototipo scalato presso impianto GESTTA - Burgos

300 kg prototipo con controllo di temperatura ed agitatore verticale, attualmente installato presso l'azienda GESTTA, Burgos (Spagna).

Con i dati acquisiti possiamo produrre lubrificanti per catene, commercializzazione prevista a partire dal 2025.

Quali competenze sono servite fino ad ora

- Chimica organica di base
- Chimica analitica (spettroscopie IR, UV, RAMAN, NMR, spettrometria di massa, ...)
- Disegno sperimentale
- Statistica di base (analisi di dati targeted e untargeted)
- Comprensione dei processi decisionali aziendali
- Abilità nell'interfacciarsi con il settore privato
- Scrittura di progetti, reperimento fondi



Thank you for your attention!



www.mannuconsulting.com



info@mannuconsulting.com

albertomannu@gmail.com



www.linkedin.com/in/albertomannu

