

Oli per uso energetico (biocarburanti o biodiesel): composizione, applicazioni e considerazioni analitiche

Dott.ssa Laura Giannelli Ricercatrice presso il Laboratorio di Chimica "Francesco Bonicolini" del CDR e Servizio Clienti della Divisione CDR FoodLab®

P2613

Introduzione

I biocarburanti sono combustibili rinnovabili derivati da risorse biologiche come colture, oli vegetali, grassi animali e rifiuti organici. Il loro sviluppo è stato fortemente incentivato dalle politiche internazionali volte a ridurre le emissioni di gas serra, diminuire la dipendenza dai combustibili fossili e promuovere un sistema energetico più sostenibile. A differenza dei combustibili fossili, che derivano da materia organica antica, i biocarburanti fanno parte del ciclo del carbonio a breve termine, poiché l'anidride carbonica rilasciata durante la combustione viene parzialmente compensata dal carbonio assorbito durante la crescita della biomassa.

Tra le varie categorie, il bioetanolo e il diesel da biomassa rappresentano le quote maggiori della produzione globale di biocarburanti. Il diesel da biomassa comprende il biodiesel e il diesel rinnovabile, con il biodiesel che è una delle alternative più diffuse al diesel convenzionale derivato dal petrolio nei trasporti, nella produzione di energia e nelle applicazioni industriali. La crescente domanda di biocarburanti ha incrementato significativamente l'utilizzo di oli vegetali come materie prime primarie, in particolare negli Stati Uniti e in Europa.

Composizione chimica

Il biodiesel viene prodotto attraverso un processo chimico noto come **transesterificazione**, in cui i trigliceridi presenti negli **oli vegetali o nei grassi animali** reagiscono con un **alcol**, tipicamente metanolo, formando esteri metilici degli acidi grassi, comunemente indicati come **FAME**, e glicerolo come sottoprodotto. La composizione chimica del biodiesel riflette quindi il profilo degli acidi grassi della materia prima di partenza.

Gli oli vegetali più comunemente utilizzati per la produzione di biodiesel includono olio di soia, olio di colza, olio di canola, olio di girasole e olio di palma. Anche le materie prime derivate da scarti, come l'olio da cucina esausto, gli acidi grassi liberi e i grassi animali, sono sempre più utilizzate, soprattutto nell'ambito di normative orientate alla sostenibilità. La proporzione di esteri metilici di acidi grassi saturi e insaturi gioca un ruolo fondamentale nel determinare le proprietà del carburante. Gli esteri saturi generalmente offrono una maggiore stabilità all'ossidazione, ma peggiori proprietà di scorrimento a freddo a causa delle

temperature di cristallizzazione più elevate. Al contrario, gli esteri insaturi migliorano le prestazioni a basse temperature, ma sono più soggetti alla degradazione ossidativa. Per questo motivo, la qualità del biodiesel è strettamente legata alla distribuzione degli acidi grassi e deve essere conforme agli standard internazionali come ASTM D6751 e EN 14214.

Proprietà e usi

Il biodiesel è un combustibile biodegradabile e a bassa emissione di inquinanti che può ridurre significativamente le emissioni di gas serra rispetto al gasolio di origine fossile, a seconda della materia prima e del processo produttivo. Non contiene carbonio di origine fossile e può essere miscelato con il gasolio convenzionale in diverse proporzioni, comunemente fino al 7% in molti mercati europei, oppure utilizzato in miscele con percentuali più elevate e persino puro in motori compatibili.

Oltre a minori emissioni di particolato, monossido di carbonio e composti solforati, il biodiesel presenta una lubrificazione superiore rispetto al gasolio a bassissimo contenuto di zolfo, contribuendo a ridurre l'usura del motore. Può essere generalmente utilizzato nei motori diesel esistenti senza modifiche significative, il che lo rende un'alternativa tecnicamente fattibile e scalabile.

Tuttavia, le proprietà del biodiesel variano significativamente a seconda della composizione della materia prima. I carburanti ricchi di esteri insaturi possono presentare una minore stabilità all'ossidazione e richiedere l'aggiunta di antiossidanti, mentre quelli con un contenuto più elevato di esteri saturi possono presentare problemi legati al punto di intasamento del filtro a freddo e al punto di intorbidamento, soprattutto nei climi più freddi. Pertanto, un rigoroso controllo di qualità e un monitoraggio della stabilità sono essenziali per garantire la conformità agli standard normativi e prestazioni affidabili del motore.

Parametri essenziali per la caratterizzazione degli oli utilizzati come biocarburanti

La qualità degli oli vegetali e delle materie prime derivate da scarti destinate alla produzione di biodiesel deve essere attentamente controllata per garantire la conformità agli standard normativi e prestazioni affidabili del motore. Tra i parametri più

critici per la caratterizzazione delle materie prime vi sono il contenuto di **acidi grassi liberi**, il **numero di iodio** e il **numero di perossidi**. Questi indicatori forniscono informazioni essenziali sulla stabilità chimica, l'idoneità alla transesterificazione e il comportamento previsto del combustibile.

Acidi grassi liberi (FFA)

Il **contenuto di acidi grassi liberi** (FFA) è uno dei parametri più importanti nella valutazione degli oli destinati alla produzione di biodiesel. Gli FFA si generano principalmente attraverso l'idrolisi dei trigliceridi, un processo influenzato da tempo, temperatura e umidità durante lo stoccaggio e la manipolazione. Elevati livelli di FFA indicano degradazione e ridotta stabilità di conservazione, poiché gli acidi liberi sono più suscettibili all'ossidazione rispetto ai trigliceridi neutri. Dal punto di vista del processo, un elevato contenuto di FFA influisce significativamente sulla transesterificazione catalizzata da alcali, il metodo più diffuso per la produzione di biodiesel. Quando i livelli di FFA superano circa l'1 %, si verifica la formazione di sapone in presenza di catalizzatori alcalini, riducendo la resa di biodiesel e complicando la purificazione a valle.

La determinazione ufficiale degli acidi grassi liberi (FFA) viene effettuata mediante titolazione acido-base, in genere secondo procedure standardizzate come la norma ASTM D664 per la determinazione del valore di acidità. Il campione di olio viene disciolto in alcol neutralizzato e titolato con idrossido di potassio standardizzato, con risultati espressi in mg di KOH per grammo di olio o come percentuale di acidi grassi liberi. Questo parametro è fondamentale anche nel controllo di qualità del biodiesel, poiché gli FFA residui possono causare corrosione, instabilità termica e degradazione ossidativa.

Valore di iodio (IV)

Il **numero di iodio** misura il grado di insaturazione di un olio, espresso in grammi di iodio assorbito per 100 grammi di campione. Poiché i doppi legami sono siti reattivi suscettibili all'ossidazione e alla polimerizzazione, il valore di iodio è direttamente correlato alla stabilità ossidativa.

Gli oli con elevati valori di iodio contengono maggiori proporzioni di acidi grassi polinsaturi e sono quindi più soggetti ad auto-ossidazione, formazione di gomme e instabilità a lungo termine. Se da un lato l'insaturazione migliora la fluidità a basse temperature, dall'altro riduce anche la resistenza alla degradazione ossidativa. Pertanto, bilanciare l'insaturazione è fondamentale per ottenere prestazioni ottimali del biodiesel.

La determinazione convenzionale del valore di iodio viene effettuata utilizzando metodi di aggiunta di alogeni, in genere il metodo di Wijs, seguiti dalla titolazione dell'eccesso di iodio con tiosolfato di sodio. Sebbene la norma ASTM D6751 non imponga un limite rigoroso al valore di iodio per il biodiesel, questo parametro rimane essenziale per la selezione delle materie prime e la valutazione della stabilità.

Valore di perossido (PV)

Il **numero di perossidi** è un indicatore chiave dell'ossidazione primaria e riflette la concentrazione di perossidi e idroperossidi formati durante le prime fasi dell'ossidazione lipidica. Quando gli acidi grassi insaturi reagiscono con l'ossigeno, si generano perossidi come prodotti iniziali di degradazione, che portano infine all'irrancidimento, allo scolorimento e a cambiamenti nelle proprietà fisiche.

Per le materie prime destinate alla produzione di biodiesel, un numero di perossidi elevato indica un progressivo deterioramento ossidativo e una ridotta idoneità alla produzione di carburante. Sebbene il numero di perossidi sia più informativo nelle prime fasi dell'ossidazione, rimane un indicatore importante delle condizioni e della durata di conservazione. Gli oli con valori di perossido inferiori a circa 10 meq O₂/kg sono generalmente considerati freschi, mentre valori significativamente più elevati indicano un degrado.

La determinazione ufficiale del valore di perossido si basa sulla titolazione iodometrica, come descritto nei metodi standard quali ISO 3960 o AOCS Cd 8b-90. I perossidi presenti nell'olio ossidano gli ioni ioduro a iodio, che viene poi titolato con tiosolfato di sodio standardizzato. I risultati sono espressi in milliequivalenti di ossigeno attivo per chilogrammo di olio.

CDR FoodLab® per il controllo qualità di oli e grassi: facile, rapido e adatto all'industria

CDR FoodLab® rappresenta una soluzione pratica ed efficiente per il controllo qualità di oli e grassi utilizzati nella produzione di biocarburanti. A differenza dei metodi di titolazione tradizionali, che richiedono una preparazione significativa del campione, la manipolazione di solventi e personale di laboratorio specializzato, **CDR FoodLab®** opera con un trattamento minimo del campione e reagenti pronti all'uso, riducendo la complessità analitica e i tempi di risposta. Il sistema fornisce risultati in pochi minuti, consentendo un rapido processo decisionale durante l'accettazione delle materie prime, il monitoraggio dello stoccaggio e il controllo del processo. Il suo approccio fotometrico garantisce misurazioni affidabili e ripetibili, e

risultati correlati con i metodi di riferimento, limitando al contempo l'esposizione dell'operatore a sostanze chimiche pericolose.

Compatto e adatto sia ad ambienti di laboratorio che di produzione, CDR FoodLab® soddisfa le esigenze del settore in termini di analisi rapide, accurate e conformi alle normative, contribuendo a migliorare l'efficienza dei processi, il controllo dei costi e la qualità costante del carburante.

Bibliografia

- American Oil Chemists' Society (AOCS). (n.d.). *Official Method Cd 8b-90: Peroxide Value, Acetic Acid-Isooctane Method*. Champaign, IL, USA: AOCS.
- ASTM International. (n.d.). *ASTM D664 – Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.
- ASTM International. (n.d.). *ASTM D6751 – Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.
- European Committee for Standardization (CEN). (n.d.). *EN 14214 – Liquid petroleum products – Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines – Requirements and test methods*. Brussels, Belgium.
- International Organization for Standardization (ISO). (n.d.). *ISO 3960 – Animal and vegetable fats and oils – Determination of peroxide value – Iodometric (visual) endpoint determination*. Geneva, Switzerland: ISO.
- Canesin, E. A., Oliveira, C. C., Matsushita, M., Dias, L. F., Pedrão, M. R., & Souza, N. E. (2014). Characterization of residual oils for biodiesel production. *Electronic Journal of Biotechnology*, 17(1). <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2013.11.001>
- Kumar, M., & Sharma, M. P. (2016). Selection of potential oils for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1129–1138. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.032>
- Umeh, S. I., & Okonkwo, P. A. (2025). The essential properties of oils for biodiesel production. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1008694>