



CARMELO DRAGO^{A,*}, ANTONIO CAMMALLERI^B, NICOLA D'ANTONA^A,
ROSA LA MATTINA^A, VALERIA LA PAROLA^C, LEONARDA FRANCESCA LIOTTA^C,
MARIA LUISA TESTA^C, GIOVANNI NICOLOSI^A

^AISTITUTO DI CHIMICA BIOMOLECOLARE, CNR, CATANIA

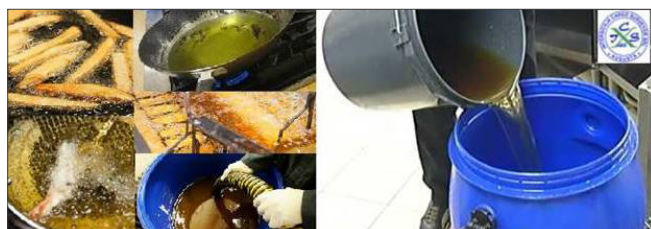
^BICS INTERSICILIA CARGO SURVEYOR SRL, AUGUSTA (SR)

^CISTITUTO PER LO STUDIO DEI MATERIALI NANOSTRUTTURATI, CNR, PALERMO

*CARMELO.DRAGO@CNR.IT

PROCESSO SOSTENIBILE PER LA PRODUZIONE DI BIODIESEL DA OLI VEGETALI ESAUSTI

Il presente studio riguarda lo sviluppo di un processo sostenibile per la trasformazione di oli di frittura esausti in una miscela dei corrispondenti esteri metilici degli acidi grassi ed eteri tert-butilici del glicerolo come potenziale biocarburante finale. Il processo riguarda una trasformazione acido catalizzata, assistita dalle microonde, utilizzando come reagente il metil tert-butil etere (MTBE) commercialmente disponibile.



Attualmente è ironico promuovere indiscriminatamente i biocarburanti come un'alternativa sostenibile ai combustibili fossili se consideriamo che, per la loro produzione, spesso vengono ancora oggi usate materie prime peculiarmente destinate all'alimentazione [1].

Globalmente, il dibattito sull'espansione del mercato dei biocombustibili e il conseguente incremento dei costi delle materie prime di origine agricola coinvolge opinioni controverse di natura economica, sociale e politica [2]. La produzione di biocarburanti è aumentata negli ultimi anni e alcuni prodotti agricoli, come il mais, la canna da zucchero o gli oli vegetali, possono essere utilizzati sia come alimenti o mangimi ma anche per soddisfare la crescente richiesta energetica [3]. Quasi ovunque, nell'ultimo decennio, terreni precedentemente destinati a coltivazioni per uso alimentare sono sfruttati per l'ottenimento di materie prime per la produzione di biocarburanti. La popolazione mondiale sta

crescendo e raggiungerà la soglia di nove miliardi nel 2050 e di conseguenza aumenterà la richiesta di cibo. Quindi, nell'ottica di una sostenibilità a lungo termine, l'industria dei biocarburanti per soddisfare le esigenze energetiche globali deve tener conto di ridurre al minimo la concorrenza con la filiera alimentare [4]. Un'alternativa per superare il dilemma "Food versus Fuel" potrebbe essere quella di utilizzare solo materie prime alternative a quelle destinate alle filiere alimentare e mangimistica e, in questo contesto, il biodiesel potrebbe essere prodotto da oli vegetali non edibili quali l'olio di jatropha, l'olio di lino, l'olio di ricino e così via [5]. Tuttavia, sarebbe superficiale non tenere conto che un altro dibattito aperto, a livello globale, riguarda la crescente richiesta di terreni agricoli destinati al settore dei biocarburanti. Questo fenomeno ha dato la sua massima espressione nei Paesi più poveri del mondo dove le grandi multinazionali dei biocarburanti hanno messo in atto una massiccia monopolizzazione di vasti territori agricoli [6]. Aree ecologicamente importanti del mondo, quali ad esempio la foresta pluviale indonesiana, sono state oggetto di una massiccia deforestazione per dare spazio a coltivazioni di palma da olio; attualmente lo stesso sta accadendo in Malesia, Sudamerica, America centrale, Thailandia e Africa occidentale. Inoltre, lo sfruttamento eccessivo di questi terreni agricoli con l'o-



biettivo del massimo rendimento energetico spesso ha come conseguenza finale la sua sterilità incrementando il processo di desertificazione [7, 8].

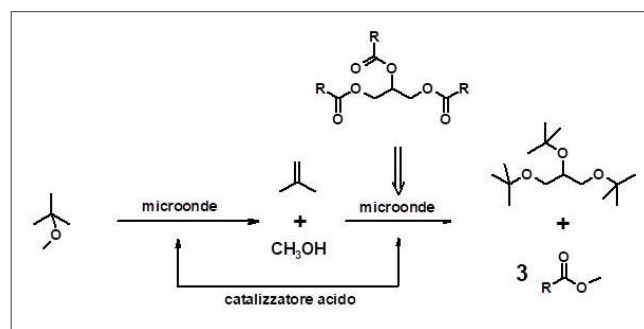
È ovvio che una reale sostenibilità a lungo termine nel settore dei biocarburanti può essere realizzata sfruttando materie prime alternative, escludendo lo sfruttamento di terreni agricoli.

Per quanto riguarda la produzione di biodiesel, la prospettiva è quella di spostare l'attenzione verso le biomasse fotosintetiche acquatiche: le microalghe offrono realmente nuove soluzioni "solar to fuel".

Tuttavia, una materia prima preziosa e non trascurabile dovrebbe derivare dalla riciclabilità dei rifiuti e dal loro riutilizzo. In questo contesto la nostra attenzione è incentrata sugli oli di scarto da fonti domestiche e industriali. L'ottenimento di biodiesel a partire da olio di frittura esausti è un modo efficace per ridurre i costi a carico delle materie prime [9] e presenta il vantaggio di recuperare un rifiuto altrimenti destinato ad un opportuno smaltimento e riposizionarlo come risorsa nel settore energia [10]. È comunque necessario notare che un olio di frittura esausto presenta delle proprietà diverse rispetto allo stesso prima del suo uso in quanto l'elevata temperatura dei processi di frittura e l'acqua presente nei cibi accelerano il processo di idrolisi dei trigliceridi con il conseguente incremento degli acidi grassi liberi nell'olio [11]. In genere, per oli ad elevato contenuto di acidi grassi liberi, il biodiesel non può essere ottenuto mediante un processo di transesterificazione catalizzata da basi in quanto si avrebbe la neutralizzazione e la disattivazione del catalizzatore e la conseguente parziale formazione di saponi che comportano un'ulteriore difficoltà nel recupero del prodotto finale [12, 13]. In questi casi è necessario un processo in due passaggi: il primo per convertire gli acidi grassi liberi nei corrispondenti esteri metilici mediante un processo a catalisi acida mentre il secondo è un processo di transesterificazione a catalisi basica [14]. Industrialmente, è evidente che questo rende poco appetibili gli oli vegetali acidi nella produzione di biodiesel.

Un altro problema da affrontare è l'inevitabile produzione di glicerolo come co-prodotto (circa il 10% del biodiesel prodotto), che deve essere rimosso e la cui formazione ha un impatto sul costo dell'intero processo [15, 16].

Qualche anno fa abbiamo riportato in letteratura lo sviluppo di un processo *one-pot*, assistito da irraggiamento da microonde, per la trasformazione acido-catalizzata di trigliceridi in una miscela dei corrispondenti esteri



Schema 1 - Trasformazione *one-pot*

metilici degli acidi grassi (biodiesel) ed eteri *t*-butilici del glicerolo utilizzando come reagente il metil-*t*-butil etere commercialmente disponibile. Il catalizzatore selezionato per questa trasformazione era una silice amorfa funzionalizzata al 10% (p/p) con gruppi propil-solfonici. In questo processo il metil-*t*-butil etere risulta essere il reagente sia di transesterificazione che di eterificazione. L'idea di una trasformazione *one-pot* di questo tipo ci è sembrata inizialmente tanto semplice quanto piuttosto ambiziosa poiché il successo del processo dipende dalla capacità del catalizzatore di fare avvenire simultaneamente ed efficacemente tre processi distinti: la decomposizione del metil-*t*-butil etere, la transesterificazione del trigliceride e l'eterificazione del glicerolo (Schema 1).

A completa conversione della miscela dei trigliceridi nei corrispondenti esteri metilici degli acidi grassi si è potuto osservare che la miscela finale risultava essere esente da glicerolo libero e che quest'ultimo si era trasformato interamente in una miscela principalmente di eteri *mono*- e *di*-*t*-butilici del glicerolo [17, 18].

A questo punto abbiamo preso in considerazione il tentativo di adattare il processo *one-pot* alla trasformazione di oli di frittura esausti provenienti dal settore della ristorazione. L'uso di un olio di frittura esausto rispetto allo stesso, prima del suo uso, comporta lo sviluppo di un nuovo processo distinto che va a sommarsi a quelli già descritti, ovvero l'esterificazione degli acidi grassi liberi nei corrispondenti esteri metilici. Nell'ottica di un'efficienza dell'intero processo di trasformazione, questo deve avvenire simultaneamente. Quindi, a tale scopo abbiamo iniziato mettendo a confronto un olio di frittura esausto e un campione dello stesso olio prima del suo uso. Il dato chimico-fisico più evidente è la diversa acidità dei due oli esaminati; infatti l'olio di frittura esausto presenta un'acidità quasi dodici volte superiore rispetto allo stesso prima del suo uso, confermando l'incremento della quantità di acidi grassi liberi



Fig. 1 - Particolare di prototipo per la produzione di biofuel da oli esausti di frittura



Fig. 2 - Particolare di prototipo per la produzione di biofuel da oli esausti di frittura

a causa dell'inevitabile degradazione termica durante i vari cicli di frittura. L'analisi HPLC ha inoltre evidenziato la presenza di una quantità non trascurabile di *mono-* e *di-*gliceridi che invece sono assenti nello stesso olio prima del suo uso.

Sorprendentemente, la trasformazione catalitica dell'olio di frittura esausto nelle stesse identiche condizioni di reazione sviluppate in precedenza, come da noi auspicato, ha come risultato la completa conversione della frazione di acidi grassi liberi e della miscela di *mono-*, *di-* e *tri-*gliceridi nei corrispondenti esteri metilici degli acidi grassi e, ancora una volta, non sono state rilevate tracce di glicerolo libero, poiché totalmente convertito nei corrispondenti eteri *t*-butilici. Questo risultato conferma la versatilità ed efficienza del processo per la trasformazione diretta di oli vegetali acidi, risultando quindi un valido metodo alternativo ai processi attualmente esistenti per la produzione di biodiesel in quanto non necessita di un processo di pre-trattamento dell'olio prima della sua trasformazione e il prodotto finale è esente da glicerolo libero.

Grazie a queste peculiarità, abbiamo intrapreso un'attività di prototipazione per uno sviluppo dimensionale

da laboratorio del processo, in collaborazione con la società Intersicilia Cargo Surveyor Srl, con sede ad Augusta. Insieme abbiamo progettato, costruito ed ottimizzato un primo prototipo per la validazione su quantità significative di prodotto (circa 2 litri) del processo *one-pot* (Fig. 1 e 2).

L'obiettivo comune è quello di mettere a punto tecniche operative per la costruzione e ottimizzazione di un prototipo semi industriale per la produzione di biofuel da oli vegetali esausti e di scarto provenienti dalla filiera agro-alimentare.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Ziegler, *The Guardian*, 26 novembre 2013.
- [2] P.D. Patil *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 10850.
- [3] M. Takase *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2015, **43**, 495.
- [4] J. Popp *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2014, **32**, 559.
- [5] M.M. Gui *et al.*, *Energy*, 2008, **33**, 1646.
- [6] D.Y.C. Leung *et al.*, *Appl. Energy*, 2010, **87**, 1083.
- [7] E. Holt-Giménez *et al.*, *B. Sci. Technol. Soc.*, 2009, **29**, 180.
- [8] X. Cai *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 334.
- [9] A. Mohammadshirazi *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2014, **33**, 44.
- [10] A.N. Phan *et al.*, *Fuel*, 2008, **87**, 3490.
- [11] G.G. Muciño *et al.*, *Fuel*, 2014, **138**, 143.
- [12] Z.J. Predojevic, *Fuel*, 2008, **87**, 3522.
- [13] W. Xie, L. Zhao, *Fuel*, 2013, **103**, 1106.
- [14] J.A. Melero, *et al.*, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1285.
- [15] V.L.C. Gonçalves *et al.*, *Catal. Today*, 2008, **133**, 673.
- [16] N. Rahmat *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2010, **14**, 987.
- [17] C. Drago *et al.*, *Fuel*, 2013, **113**, 707.
- [18] C. Drago *et al.*, PCT N° PCT/IB2014/058783

Sustainable Process for Biodiesel Production from Waste Vegetable Oils

The present study concerns the development of a sustainable process for waste frying oil (WFO) transformation into a mixture of the corresponding fatty acid methyl esters (FAME) and *tert*-butyl glycerol ethers (GBTEs) as a potential final biofuel. The process involves an acid catalysed transformation, microwave assisted, using a commercially available methyl *tert*-butyl glycerol ether (MTBE) as a reagent.