



# DESIGN MOLECOLARE DI LUBRIFICANTI *BIO-BASED*

*Il presente articolo, tratto dalla tesi di dottorato dell'autore premiata come Miglior Tesi di Dottorato 2025 dalla Divisione di Chimica Industriale della SCI, evidenzia il ruolo centrale delle relazioni struttura-proprietà degli esteri nel design razionale di basi lubrificanti con caratteristiche mirate, anche a partire da matrici complesse come gli oli vegetali esausti (UCO).*

## Lubrificanti *bio-based* da oli vegetali esausti

La crescente attenzione verso la sostenibilità di processi e prodotti industriali ha portato il settore dei lubrificanti a rivalutare criticamente le materie prime di origine petrolifera, favorendo l'impiego di risorse rinnovabili e di scarto [1]. In questo contesto si inserisce l'attività di ricerca svolta nell'ambito della tesi di dottorato dell'autore, dedicata allo sviluppo razionale di lubrificanti *bio-based*, con particolare attenzione a quelli ottenuti a partire da oli vegetali esausti (UCO, *Used Cooking Oils*).

Dal punto di vista chimico, i bio-lubrificanti sono esteri alchilici degli acidi grassi (FAEEs) che, godono di bassa tossicità, parziale o totale biodegradabilità e di proprietà lubrificanti superiori rispetto agli oli minerali [2]. Essi sono ottenuti principalmente da fonti vegetali [3]; tra queste, l'impiego di UCO favorisce l'adozione di modelli di economia circolare, evitando al contempo la competizione con la filiera alimentare e risultando coerente con diversi Obiettivi di Sviluppo Sostenibile (Fig. 1). Tuttavia, gli UCO rappresen-

tano matrici chimicamente complesse e variabili, costituite da miscele di trigliceridi, acidi grassi liberi e prodotti di degradazione formati durante i processi di cottura che, devono essere eliminati mediante operazioni di purificazione [4, 5]. Solo dopo essere stati raffinati, gli oli vegetali esausti possono essere trasformati in lubrificanti. Tra le diverse vie sintetiche disponibili per bio-lubrificanti a partire da UCO, la più adatta prevede l'idrolisi dei trigliceridi per ottenere acidi grassi liberi, seguita da una reazione di esterificazione acido-catalizzata con alcoli selezionati, finalizzata a sostituire lo scheletro del glicerolo ed a migliorare, *in primis*, la stabilità termica del prodotto finale [6]. Una rappresentazione schematica della filiera di produzione di lubrificanti *bio-based* da UCO è mostrata in Fig. 2.

La sola origine "verde" della materia prima, tuttavia, non è sufficiente a garantire prestazioni adeguate e reale interesse industriale: lo sviluppo di bio-lubrificanti ad alto valore aggiunto richiede un approccio razionale basato sulla comprensione delle relazioni



Fig. 1 - Fonti di lubrificanti *bio-based*

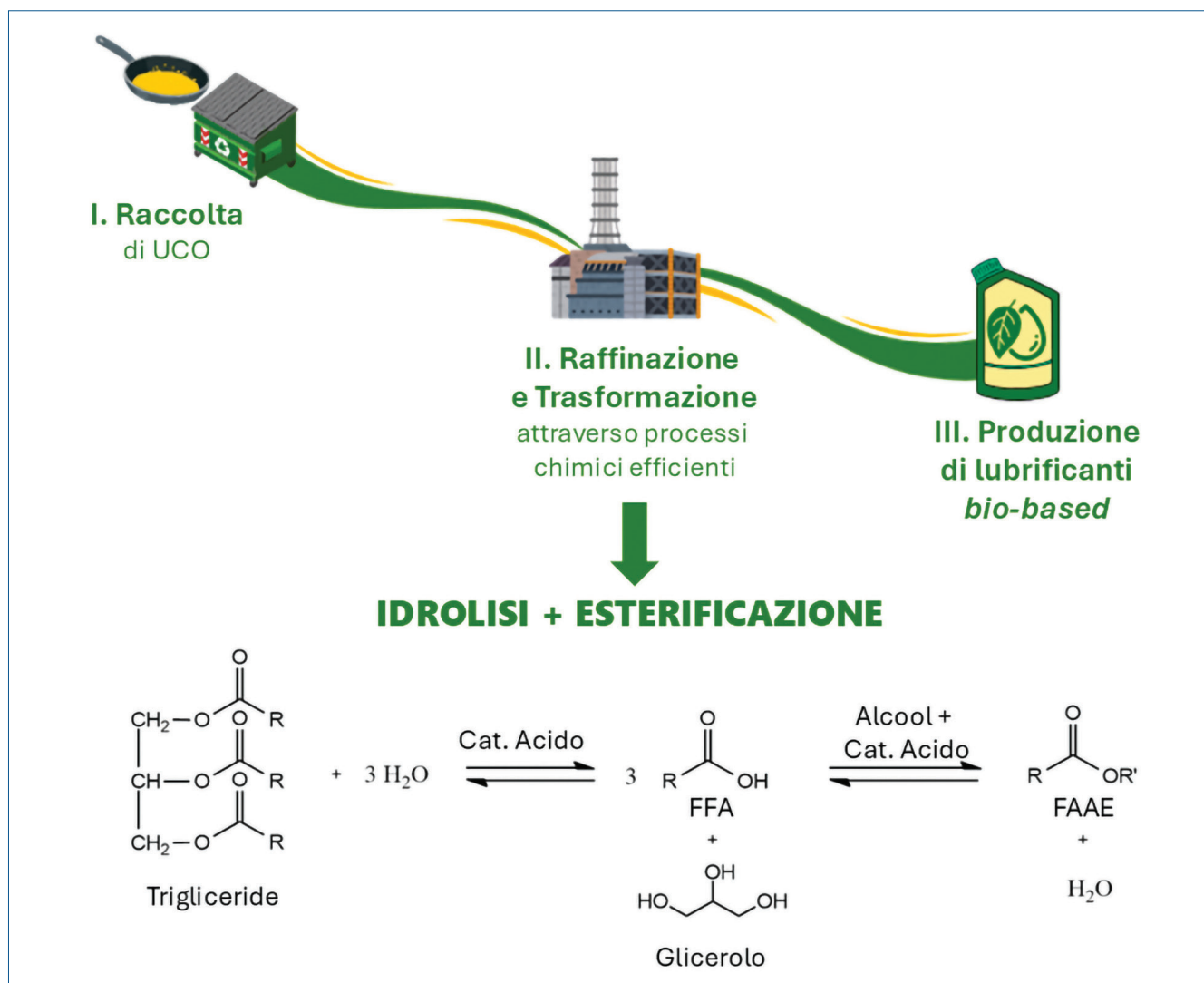


Fig. 2 - Rappresentazione schematica del processo di produzione di lubrificanti da UCO

tra struttura molecolare e proprietà chimico-fisiche del prodotto finale.

### Relazioni struttura-proprietà negli esteri degli acidi grassi

Lo studio delle relazioni proprietà-struttura, condotto su un'ampia serie di esteri sintetizzati, ha evidenziato come parametri dei materiali di partenza quali la lunghezza della catena, il grado di insaturazione e la presenza di ramificazioni influenzino in modo determinante proprietà chiave per l'impiego industriale del prodotto finale, tra cui viscosità, indice di viscosità, punto di scorrimento e stabilità ossidativa (Fig. 3). L'analisi ha incluso esteri derivati da acidi grassi insaturi, come l'acido oleico, e da acidi grassi sa-

turi quali pelargonico, laurico, miristico e palmitico, in combinazione con alcoli, dioli lineari e ramificati ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ ) e polioli di rilevanza industriale, come trimetilolpropano (TMP) e pentaeritritolo. In particolare, lo studio ha fornito risultati completamente nuovi per gli esteri dell'acido pelargonico [7], per i quali non erano disponibili in letteratura dati sistematici sulle proprietà chimico-fisiche. Inoltre, una parte significativa degli esteri investigati è costituita da composti completamente nuovi, sintetizzati e caratterizzati per la prima volta [7, 8].

È emerso come l'introduzione di ramificazioni svolga un ruolo chiave nel migliorare le proprietà di flusso alle basse temperature, riducendo il punto di scorrimento e ostacolando la cristallizzazione. Gli esteri




	 ELEVATA LUNGHEZZA DI CATENA	 ELEVATO GRADO DI RAMIFICAZIONE	 ELEVATO GRADO DI INSATURAZIONE
VISCOSITA'	✓	✓	✗
INDICE DI VISCOSITA'	✓	✗	✓
POUR POINT	✗	✓	✓
STABILITA' OSSIDATIVA	✓	✗	✗

Fig. 3 - Schema generale delle relazioni struttura-proprietà degli esteri. Il simbolo ✓ indica un effetto favorevole, corrispondente ad un aumento di viscosità, indice di viscosità e stabilità ossidativa, oppure a una riduzione del punto di scorrimento. Il simbolo x indica invece un effetto sfavorevole sulle proprietà considerate

ottenuti da polioli mostrano, inoltre, una combinazione favorevole di elevata viscosità, legata al maggiore peso molecolare, e bassi punti di scorrimento. Gli esteri derivati da acidi grassi saturi si distinguono invece per l'elevata stabilità ossidativa, ma presentano un punto di scorrimento più elevato che ne limita l'intervallo di utilizzo; tale limite può essere superato intervenendo sulla struttura della componente alcolica, ad esempio mediante l'impiego di dioli ramificati, che consente di ridurre significativamente il pour point preservando le altre proprietà del composto [8]. Nel complesso, il confronto con lubrificanti commerciali ha evidenziato prestazioni comparabili, ed in alcuni casi superiori, confermando il potenziale industriale di questi esteri.

## Dalle molecole pure agli UCO

Una volta definite le relazioni struttura-proprietà su sistemi molecolari semplici e controllati, è stato possibile trasferire tali conoscenze a matrici più complesse come gli UCO. Un esempio significativo è rappresentato dalla sintesi, condotta anche su scala pilota, di esteri a partire da UCO e TMP. Poiché l'olio utilizzato risultava ricco in acido oleico, l'estere ottenuto ha mostrato proprietà chimico-fisiche molto simili a quelle dell'estere sintetizzato da acido oleico puro e TMP, in accordo con quanto previsto dagli studi sui sistemi modello.

Dal punto di vista applicativo, l'estere UCO-TMP ha evidenziato prestazioni comparabili a quelle di un lubrificante commerciale *bio-based* impiegato come fluido idraulico, dimostrando come un approccio di progettazione razionale consenta di valorizzare feedstock complessi ottenendo prodotti con caratteristiche mirate e riproducibili. Una volta definita la

struttura della base, le prestazioni possono essere ulteriormente ottimizzate mediante l'impiego di additivi, completando la formulazione in funzione delle specifiche richieste applicative. In questo contesto, la chimica degli esteri si configura non solo come uno strumento di sostenibilità, ma come un mezzo efficace di progettazione del prodotto finale.

## Ringraziamenti

L'autore desidera ringraziare i supervisori della tesi di dottorato, i Professori Martino Di Serio e Vincenzo Russo, per il costante supporto scientifico ed il prezioso contributo alla definizione e allo sviluppo dell'attività di ricerca. Un sentito ringraziamento è inoltre rivolto al partner industriale del progetto, Itelyum Regeneration, per la collaborazione, il supporto tecnico e l'interesse dimostrato verso le potenziali applicazioni industriali dei risultati ottenuti.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] N.K. Attia, S.A. El-Mekkawi *et al.*, *Fuel*, 2020, **271**, 117578.
- [2] C.J. Reeves, A. Siddaiah, P.L. Menezes, *Springer International Publishing*, 2017, **3**, 11.
- [3] M. Kingsley, *Lube Magazine*, p. 24, Aug. 2021.
- [4] C.S.K. Lin *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2.
- [5] A. Mannu *et al.*, *Resources*, 2019, **8**, 108.
- [6] S. Boyde, "Esters," in *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants*, CRC Press, 2020, pp. 45-76.
- [7] M.E. Fortunato *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, **11**, 33.
- [8] M.E. Fortunato *et al.*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2025, **127**, 7.

## Molecular Design of Bio-based Lubricants

This article, based on the author's PhD thesis awarded as Best PhD Thesis 2025 by the Division of Industrial Chemistry of the Italian Chemical Society, highlights the central role of structure-property relationships of esters in the rational design of lubricant base oils with tailored properties, even when starting from complex matrices such as used cooking oils (UCO).