

# Chimica verde e agroindustria

## Ostacoli, sinergie, benefici

di Sandro Palmieri

Utili sinergie economiche e benefici ambientali potrebbero scaturire da una più incisiva utilizzazione delle risorse agricole, per loro natura rinnovabili, in alternativa a quelle di origine fossile, mettendo a punto nuove tecnologie estrattive e di trasformazione (bio) chemocatalitica. Viene portato come esempio l'utilizzo dei semi della pianta oleaginosa crambe, trasformati usando miscele di enzimi in soluzioni acquose o, più in dettaglio, con l'applicazione della tecnica a micelle inverse disperse in solvente idrocarburico di estrazione.



L'industria chimica negli ultimi decenni è stata una delle principali forze di progresso economico e di miglioramento della qualità di vita. L'evoluzione si è espressa anche sul piano ecologico, ad esempio realizzando tecnologie innovative di trattamento delle acque, di riutilizzo dei rifiuti e di abbattimento di emissioni gassose nocive. Tuttavia, nonostante il notevole rinnovamento di questi ultimi anni, l'industria chimica oggi è ancora percepita da molti come una delle maggiori cause del declino ambientale.

Questa convinzione è un indizio attendibile che i risultati della chimica sul piano ambientale sono ancora insufficienti per influenzare positivamente l'opinione pubblica. Quest'ultima è da tempo consapevole che è necessario fare di più per migliorare l'ambiente, nei suoi elementi essenziali: aria, acqua, suolo e biodiversità. Ci sono inoltre priorità, come la qualità degli alimenti e delle bevande, il risparmio energetico, la gestione oculata delle materie prime e dei rifiuti, a cui oggi nessuno vuol rinunciare. È evidente che la chimica può fare ancora molto per sostenere queste priorità.

Questa consapevolezza ha dato l'impulso decisivo per lanciare verso la metà degli anni Novanta "la sfida della chimica verde" che è stata voluta e sostenuta dall'amministrazione Clinton all'inizio del suo secondo mandato. Negli Usa i risultati sono stati incoraggianti. Alcune importanti produzioni industriali, come quella delle materie plastiche, degli inchiostri per tipografia e dei detersivi, sono realizzate in percentuali significative da fonti vegetali. In Europa, a parte l'iniziativa del biodiesel e gli sforzi della Commissione Europea in questo settore, non sono stati ancora raggiunti risultati analoghi. L'orientamento della politica agricola comunitaria in quest'ultimo decennio ha cercato di favorire non solo un maggior uso non alimentare delle eccedenze agricole tradizionali nei Paesi dell'Unione Europea, ma anche la diffusione di nuove colture ad uso esclusivamente industriale. L'attuazione di questa po-

litica agricola avrebbe dovuto incidere maggiormente sul raggiungimento di alcuni obiettivi della chimica verde in Europa che mirano a fornire prodotti più sicuri, realizzati con tecnologie a basso impatto ambientale, da fonti rinnovabili, senza formazione di residui tossici.

### Vantaggi e difficoltà

I benefici che la chimica verde può dare sono molteplici, soprattutto se vengono utilizzati sottoprodotti, e se vengono messe a punto speciali tecnologie estrattive alternative. Se applicata all'agroindustria, questo nuovo criterio di produzione dovrebbe promuovere un nuovo tipo di agricoltura capace di sostenere la sfida derivante dalla crescente liberalizzazione dei mercati agricoli. In quest'ambito, i vantaggi sarebbero ancor più visibili ed apprezzabili di quanto la chimica verde non possa manifestare in altri settori industriali.

L'uso di tecnologie chimiche di questo tipo in ambito agroindustriale, che prevede l'utilizzazione di risorse agricole, per loro natura rinnovabili, in alternativa a quelle di origine minerale e sintetica, favorirebbe utili sinergie e benefici non solo ambientali ma anche economici.

L'entità di queste sinergie sarà tuttavia condizionata dagli andamenti delle produzioni agricole, dal mercato di taluni prodotti strategici, come ad esempio quelli energetici, ed infine dalle politiche nazionali e comunitarie in materia. La nuova proposta darebbe corso all'applicazione di un importante settore di "vera" chimica verde per la produzione di biocarburanti, fibre naturali, amidi, oli industriali, coloranti e loro derivati, nonché di molecole bioattive per l'uso in chimica fine. Una delle vie per rendere più economiche alcune di queste filiere passa attraverso il rinnovamento dei processi di trasformazione di alcune risorse agricole, consentendo un maggior frazionamento della materia prima, attuando tecnologie estrattive basate sul "biorefining". Sussistono però alcuni importanti elementi che ostacolano la piena affermazione di questa via al-

S. Palmieri, Istituto Sperimentale per le Colture Industriali - Bologna. sandro.palmieri@isci.it

ternativa delle produzioni agroindustriali. I principali appartengono a due ordini di fattori: uno prettamente tecnico-economico e l'altro di tipo politico-agrario. Il primo è da attribuire all'inerzia sia degli operatori agroindustriali, sia degli utilizzatori finali del prodotto "verde". I primi sono restii ad investire risorse economiche, seppur relativamente modeste, che sono necessarie al riadattamento degli impianti alle nuove tecnologie di trasformazione, i secondi all'uso di un prodotto con caratteristiche tecniche paragonabili a quello tradizionale ma spesso più costoso. Vi sono inoltre difficoltà oggettive nel far convergere interessi propriamente diversi: quelli degli agricoltori e quelli degli industriali.

In pratica esiste l'incertezza non solo ad attuare filiere di produzione innovative basate sulla coltivazione e trasformazione di nuove specie vegetali, ma anche a superare difficoltà di riordino e di riorientamento delle attuali filiere agroindustriali. Una possibile soluzione di questi problemi potrebbe derivare da una politica di incentivi sottoforma di promozione di progetti di ricerca di prodotto e di processo agroindustriale per particolari filiere di produzione.

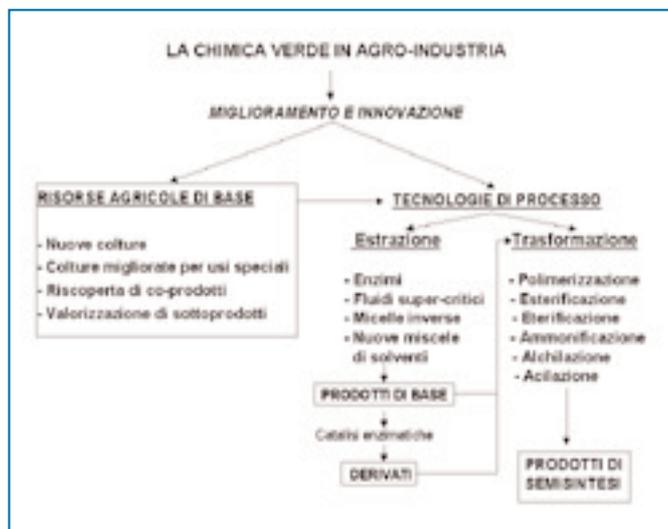


Figura 1 - Schema esemplificativo di prodotti e processi relativi all'applicazione della chimica verde a filiere agroindustriali

Analogamente, un'opportuna divulgazione delle tecnologie "soft" di produzione, come pure dei vantaggi che derivano dall'uso di prodotti "verdi" realizzati con risorse rinnovabili, sarebbe oltremodo auspicabile. Un'azione di questo tipo avrebbe anche il vantaggio indotto di attuare connessioni e sinergie importanti tra il mondo della ricerca, dell'agricoltura e dell'industria, su tematiche di filiera, in passato non sempre considerate con la debita attenzione.

I vantaggi che deriverebbero dalla realizzazione dell'approccio appena descritto sembrano più a portata di mano qualora si proceda al miglioramento dei prodotti iniziali di base agricola e cioè la coltivazione su ampia scala di nuove specie vegetali, lo sviluppo di varietà migliorate per usi speciali, la riscoperta e la valorizzazione di coprodotti e sottoprodotti agroindustriali mediante tecnologie estrattive alternative basate sull'uso di miscele di enzimi in ambiente acquoso, fluidi supercritici, nuove miscele di solventi e della tecnica delle micelle inverse disperse in un solvente idrocarburico. L'applicazione di queste tecnologie estrattive unitamente a quelle di sintesi chimica anche tradizionale (acilazione, alchilazione,

polimerizzazione, esterificazione, amminazione ecc.) permetterebbe di ottenere non solo i prodotti tradizionali (olio, proteine, amidi, zuccheri, fibre ecc.) ma anche importanti derivati semisintetici di seconda e terza generazione, alcuni dei quali potenzialmente di grande valore economico, tenendo conto della loro attività biologica specifica (Figura 1).

Prodotti di questo tipo troverebbero utilizzazioni in diversi settori industriali: chimica fine, tecnologia alimentare, fitofarmaci, materie plastiche biodegradabili, coloranti e fibre naturali hi-tech. Molti prodotti menzionati potrebbero essere ottenuti da colture tradizionali come le proteo-oleaginose (soia, colza, cotone, girasole ecc.), i cereali (mais, orzo, grano), le piante da fibra (canapa, lino) ma anche da quelle non tradizionali (crambe ed altre crucifere minori, ricino, kenaf, sorgo, cardo, guado, tagete ecc.).

## I semi oleaginosi e le nuove tecnologie

Per valutare a fondo la potenzialità delle nuove tecnologie chimiche applicate ad alcune filiere agroindustriali, la trasformazione dei semi oleaginosi ci offre un interessante esempio di come la combinazione di un buon prodotto di base iniziale ed un'adatta tecnologia estrattiva possa fortemente elevare il potenziale di sfruttamento di un'importante risorsa agricola come quella costituita dal comparto dei semi oleaginosi. Per ragioni di spazio, l'esempio sarà limitato ai semi oleaginosi delle piante crucifere ed a quelli di crambe (*Crambe abyssinica*) in particolare. La scelta è motivata dal fatto che il crambe è una coltura non tradizionale, ancora poco coltivata in Europa, ma anche perché l'olio che ne deriva è il più ricco in assoluto di acido erucico, un acido grasso ricercato in lipochimica per la produzione di svariati derivati.

Il crambe come altre crucifere oleaginose produce semi con un contenuto di olio intorno al 35%, la cui composizione acidica è caratterizzata da un elevato contenuto di acidi grassi a lunga catena (oltre l'80%) di cui l'acido erucico, come appena ricordato, è il più rappresentativo (fino quasi al 60%). Questa tipica composizione in acidi grassi conferisce all'olio di crambe speciali proprietà chimico-fisiche (viscosità e punto di fumo) che lo rendono adatto per un impiego tal quale o dopo formulazione specialmente nell'industria tessile e meccanica (lavorazione e tempra di leghe metalliche, lubrificazione ecc.). Infine, l'industria lipochimica isola l'acido erucico per distillazione o cristallizzazione, dopo lipolisi dei gliceridi per via chimica od enzimatica. L'acido erucico è usato principalmente per produrre erucamide, ma anche alcool erucilico, erucati cerosi, acido pelargonico e brassilico e tensioattivi non ionici, rispettivamente con processi di ammonificazione, esterificazione, ozonolisi ed eterificazione.

L'impiego di oli ad alto contenuto di acido erucico per scopi industriali è in continua espansione. Nonostante ciò il costo tende a rimanere significativamente più alto di altri oli vegetali più comuni come quello di soia, colza o girasole. Ciò è dovuto principalmente al mancato o minor provento che l'industria estrattiva può trarre dalla vendita delle farine proteiche di estrazione per uso mangimistico. Il mancato reddito è determinato unicamente dalla presenza di elevati contenuti di composti antinutrizionali o precursori di composti tossici quali i glucosinolati (4-6%). Questa limitazione, più o meno marcata, esiste anche per altri semi oleaginosi per la presenza di peculiari sostanze antinutrizionali.

L'esempio più clamoroso è quello del seme di ricino, ricco di sostanze molto tossiche come la ricina e la ricinina. Questa caratteristica si riflette negativamente sulla disponibilità e sul prezzo dell'olio, apprezzato per le sue speciali caratteristiche chimiche e fisiche, che lo rendono indispensabile in oleodinamica e per alcune preparazioni cosmetiche e farmaceutiche. Per superare questo tipo d'inconveniente, oggi esistono procedure estrattive efficienti che permettono una maggiore diversificazione dei prodotti estraibili dai semi oleaginosi (biorefining). La nuova procedura dovrebbe portare ad un incremento della capacità di frazionamento degli impianti di estrazione e conseguentemente ad una compensazione dei maggiori costi con ampliamento e valorizzazione economica dei prodotti derivati. Questa tecnica può essere praticata usando miscele di enzimi in soluzioni acquose [1] o con l'applicazione della tecnica a micelle inverse disperse in solvente idrocarburico di estrazione [2].

A differenza della prima, quest'ultima procedura non comporterebbe profondi cambiamenti degli attuali impianti di estrazione. Il solvente d'estrazione è molto simile a quello in uso in molti impianti (*n*-esano). Nella nuova tecnica si usano solventi della stessa natura, che però contengono moderate quantità d'acqua (1-5%), disciolta sfruttando le proprietà di un adatto tensioattivo [3]. Il procedimento estrattivo tradizionale dei semi fornisce solo due prodotti finali, l'olio e un pannello d'estrazione di modesto valore economico (Figura 2a). Nell'ipotesi di "biorefining", per esempio di semi di crucifere oleaginose, i prodotti che possono essere recuperati sono più numerosi e, nell'insieme, di maggior valore economico ri-

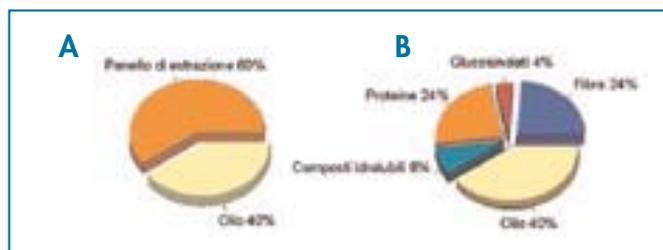


Figura 2 - Prodotti ottenibili da semi di crucifere con tecnologia tradizionale (A) e di frazionamento (biorefining) (B)

petto a quelli ottenibili con processi estrattivi tradizionali (Figura 2b). In questo caso, infatti, si potrebbero recuperare oltre alla stessa percentuale di olio, talune proteine, varie molecole idrosolubili, fibre (anche di tipo dietetico) ed *epi*-progoitrina, che è il glucosinolato tipico del crambe. Nel caso di altri semi oleaginosi, sono teoricamente recuperabili nuovi importanti metaboliti secondari biologicamente attivi, tipici delle specie oleaginose trattate.

In quest'ultima eventualità sarebbero disponibili acido clorogenico da girasole, gossipolo da cotone, linamarina da lino e gli isoflavoni genisteina e daizeina, nonché la soiasaponina B<sub>b</sub>, da soia. Quest'ultimo composto è d'importanza terapeutica per il trattamento della patologia policistica epatica (PKD). Per dare un'idea del valore economico che possono avere alcuni di questi composti, molti dei quali non ancora in commercio, si consideri che gli isoflavoni da soia appena menzionati, genisteina e daizeina, hanno un prezzo di mercato

compreso tra 70 e 75 dollari al grammo [4], mentre l'*epi*-progoitrina, il glucosinolato contenuto nei semi di crambe viene offerto oggi in Europa da un'azienda danese a 1.260 euro al grammo [5]. Nei semi di crambe la frazione proteica segue per importanza quella lipidica. Il contenuto di proteine nel seme secco maturo è del 20% ca., mentre nelle farine sgrassate ottenute da seme decorticato è del 40% ca. Le proteine del seme di crambe, come quelle di molti altri semi di oleaginose crucifere, presenta un profilo amminoacidico ben bilanciato da un punto di vista nutrizionale, con un buon contenuto di amminoacidi solforati, cisteina e metionina, ed un sufficiente contenuto di lisina.

Queste caratteristiche rendono le proteine di crambe adatte per l'alimentazione animale. Tuttavia, alcune di loro, possedendo speciali proprietà biologiche, se isolate, aumenterebbero di molto il valore del prodotto. Ciò potrebbe avvenire semplicemente sottoponendo la frazione proteica ad un'altra estrazione con tecnica a micelle inverse, opportunamente dimensionate, consentendo così la suddivisione della frazione in classi di peso molecolare crescente [6]. La frazione proteica di basso peso molecolare (<10 kD) è di interesse in chimica fine essendo ricca di proteine solforate denominate tionine di cui la crambina [7] è quella caratteristica dei semi di crambe. Inoltre, ed analogamente a quanto osservato in semi di senape bianca ed altri semi di crucifere, questa frazione proteica contiene una nuova famiglia di inibitori di proteasi, interessanti per la

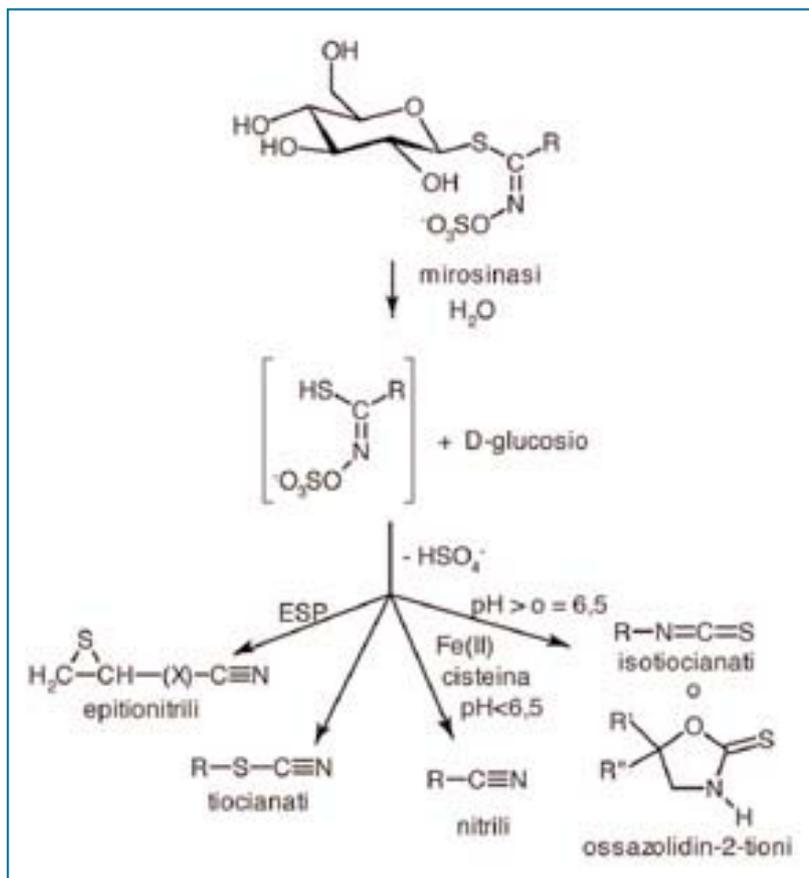


Figura 3 - Schema generale di reazione di idrolisi dei glucosinolati conseguibile mediante reazione idrolitica catalizzata dall'enzima mirosinasi

loro struttura primaria che è del tutto inusuale rispetto a quelle sinora note nel mondo vegetale [8]. La frazione di medio peso molecolare (<670 kD) è di sicuro interesse in tecnologia alimentare data la sua elevata capacità schiumogena ed emulsionante in un ampio intervallo di pH [3-11], mostrando nel contempo una non comune solubilità (>80%) in questo intervallo di pH [9]. Infine, la frazione con elevato peso molecolare (>670 kD) pur avendo attitudine a migliorare le sue proprietà funzionali per un uso in alimentazione, per esempio dopo aggiunta di NaCl [9], pare possa trovare impieghi interessanti in mangimistica o per destinazioni non-food.

Tra le proteine più importanti presenti nel seme delle piante crucifere, vi è la mirosinasi che per le sue caratteristiche proprietà chimico-fisiche e la sua stabilità alla denaturazione chimica e termica potrebbe essere considerata quasi un catalizzatore industriale. Questo enzima, che è considerato un marcatore delle piante crucifere e dei materiali derivati, catalizza l'idrolisi dei glucosinolati, anch'essi composti caratteristici di queste piante, producendo una serie di prodotti di degradazione ad elevata attività citotossica la cui struttura chimica dipende dal glucosinolato idrolizzato, dall'eventuale presenza di cofattori di mirosinasi e dal pH del mezzo di reazione (Figura 3) [10, 11]. I glucosinolati si possono considerare la terza importante frazione dei semi di crambe e di crucifere, più in generale.

Attualmente si conoscono 120 diversi glucosinolati [12], isolati prevalentemente da tessuti di piante della famiglia delle crucifere e poi caratterizzati per via spettrometrica. Da un punto di vista chimico, i glucosinolati si possono considerare  $\beta$ -D-tioglicosidi anionici, caratterizzati da una struttura comune e da una catena laterale variabile che può essere di tipo alifatico, aromatico ed eteroaromatico.

L'elemento comune più importante di questa classe di molecole è il legame tioglicosidico, che è facilmente idrolizzato alla presenza di mirosinasi, dando luogo, come già accennato, alla formazione di composti di degradazione, quali isotiocianati, nitrili, tioni, tiocianati ed epitionitrili, alcuni di loro notoriamente molto reattivi e quasi tutti biologicamente attivi (Figura 3) [13-15]. Idrolizzando glucosinolati chirali, come quello contenuto nel seme di crambe, l'*epi*-progoitrina, si ottengono composti di degradazione in forma enantiomericamente pura. Tale caratteristica rende queste molecole particolarmente adatte ad ulteriori trasformazioni chimiche mirate a migliorarne le proprietà biologiche [16].

### Conclusioni

In conformità a quanto esposto, l'impiego su scala industriale della tecnica estrattiva a micelle inverse, capace di estrarre simultaneamente olio, glucosinolati od altri metaboliti secondari, appare di rilevanza industriale e agricola, inducendo utili sinergie tra i due comparti. Le aziende estrattive avrebbero oli ad alto contenuto di acido erucico vendibili all'industria lipochimica ed oleochimica a prezzi più competitivi.

Nello stesso tempo il pannello proteico "detossificato" troverebbe migliore remunerazione. In caso di applicazione più estensiva del processo estrattivo si potrebbero rendere disponibili frazioni proteiche con diverse caratteristiche per usi speciali. Inoltre, sarebbero accessibili grandi quantità di nuovi composti naturali di origine "verde", disponibili per un uso in chimica fine e nella protezione delle piante come "biopesticidi".

Tutto ciò sarebbe realizzabile senza dover modificare profondamente gli attuali impianti estrattivi a solvente. Infine, la possibilità di produrre composti di semisintesi innovativi, da utilizzarsi in svariati settori della chimica industriale e farmaceutica, è da considerarsi un elemento di notevole importanza. In questo contesto, le attività agricole connesse alla produzione di semi oleaginosi potrebbero trovare nuovo impulso ed un maggior ritorno economico, oltre a permettere l'introduzione in coltura di nuove piante oleaginose come crambe, *Brassica juncea*, *Brassica carinata*, *Brassica nigra* ed altre.



Alcune di queste, essendo piante coltivabili nella stagione autunno-invernale accrescerebbero le possibilità di rotazione colturale nelle aziende e permetterebbero in ogni caso di interrompere la monosuccessione di grano duro negli ambienti meridionali. Di più, la sola adozione di una tecnica estrattiva basata sul "biorefining" consentirebbe di valutare l'opportunità di reintrodurre la coltivazione di vecchie varietà di colza alimentare ad alto tenore di glucosinolati, meno esigenti e più resistenti alle avversità biotiche proprio perché dotate di un più efficiente sistema mirosinasi-glucosinolati.

### Bibliografia

- [1] Progetto Europeo FAIR CT95-0260 "High quality oils, proteins and bioactive products for food and non-food purposes on biorefining of cruciferous oilseed crops" (BOP).
- [2] P.L. Luisi, *Angew. Chem.*, 1985, **97**, 439.
- [3] *Brevetto N.* BO2003A 0000068.
- [4] M. Morrison, Agriculture and Agri-Food, Ottawa, Canada, Comunicazione personale.
- [5] Bioraf, Denmark, [www.glucosinolates.com](http://www.glucosinolates.com)
- [6] M. Leser *et al.*, *Biotechnol. Bioeng.*, 1989, **34**, 1140.
- [7] C.H. Van Etten *et al.*, *Phytochemistry*, 1965, **4**, 467.
- [8] E. Menegatti *et al.*, *FEBS Lett.*, 1992, **301**(1), 10.
- [9] J.M. Vereijken *et al.*, Proceedings of Concerted Action Meeting: Crambe abyssinica, production and utilization. A comprehensive programme, San Miniato, Pisa, 15-16 maggio 1997.
- [10] S. Palmieri *et al.*, *Agro-Food Ind. hi-tech*, 1998, **9**, 24.
- [11] P. Daubos *et al.*, *Ind. Crops Prod.*, 1998, **7**, 187.
- [12] J.W. Fahey *et al.*, *Phytochemistry*, 2001, **56**, 5.
- [13] L. Lazzeri *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 1993, **41**, 825.
- [14] O. Leoni *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 1997, **5**, 1799.
- [15] S. Galletti *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**, 471.
- [16] O. Leoni *et al.*, *Tetrahedron Asymm.*, 1999, **10**, 4775.