

di Eva Baldaro, Valentina Langella, Ugo Pfeiffer
Unità Tecnologica Guar - Lamberti SpA - Albizzate (VA).
ugo.pfeiffer@lamberti.com

POLISACCARIDI DA LEGUMINOSE

Una risorsa rinnovabile in prodotti industriali

In diverse applicazioni nei più svariati settori industriali si utilizzano dei derivati di polisaccaridi, con l'intento di rendere i processi finali sempre più aderenti alle prestazioni richieste.

Una fonte particolarmente attraente di questi polisaccaridi sono alcune piante della famiglia delle leguminose, da cui essi sono ricavati con processi privi di significativo impatto ambientale.

I polisaccaridi da leguminose sono una classe di polimeri idrosolubili molto diffusa nella pratica industriale e nella vita quotidiana di ognuno di noi, ma curiosamente poco o affatto conosciuta, anche da chimici esperti. Utilizzati tal quali (vengono definiti "farine" o "gum") o dopo modifiche chimiche, entrano in un numero molto vasto di prodotti di grande diffusione e, anche se in maniera abbastanza misconosciuta, si ritrovano nella vita di tutti i giorni, contribuendo a valorizzare processi che portano a prodotti finiti tra i più comuni, come dolci e gelati, la carta e il cartone - anche di riciclo - le pitture e le vernici, gli intonaci e le malte, i tessuti stampati con cui si confezionano cravatte, foulard di seta, tovaglie, abiti estivi; le creme e gli shampoo; o in applicazioni più particolari come l'estrazione del petrolio, la preparazione di esplosivi e lo spegnimento di incendi boschivi. Il più diffuso, in particolare, è il guar gum, che proviene da un arbusto annuale coltivabile in zone semidesertiche in cui altre coltivazioni non sarebbero economiche. Viene ricavato dai semi grazie ad un processo termomeccanico in cui i materiali di scarto vengono integralmente utilizzati per l'alimentazione animale e fornisce un polisaccaride di elevata purezza e reattività, substrato per reazioni chimiche con limitati effluenti e prodotti in linea con le moderne esigenze di biodegradabilità e ecocompatibilità.

Polimeri idrosolubili

I polimeri idrosolubili, o idrocolloidi, sia naturali sia semisintetici, sono fondamentalmente polisaccaridi o proteine provenienti da materiale di origine animale, microbica o vegetale, il cui utilizzo è legato alla necessità di addensare delle soluzioni acquose e controllarne la loro reologia. Il mondo

animale fornisce caseine e gelatine, che sono, dal punto di vista storico, probabilmente i primi idrocolloidi utilizzati dall'uomo; dal mondo vegetale sono ricavati prodotti importantissimi anche da un punto di vista quantitativo, come le cellulose ed i suoi derivati eteri ed esteri, gli amidi, le pectine, le gomme essudative (come la notissima gomma arabica), gli alginati, e non ultime, le polveri ricavate dalla macinazione dei semi di alcune leguminose, di cui ci occupiamo in questo articolo. Un cenno a parte meritano gli ultimi arrivati sulla scena, ovvero gli idrocolloidi prodotti per fermentazione da batteri, dalle proprietà molto particolari, valga per tutte la citazione dello Xanthan Gum.

Polisaccaridi da leguminose

I principali rappresentanti della famiglia dei polisaccaridi ottenuti dai semi di leguminose sono: la polvere di carrube o, secondo gli anglosassoni, Locust Bean Gum, il guar gum, la tara gum e la polvere di cassia, che insieme, sotto forma di prodotto naturale o di derivati chimici, vantano una produzione media di più 200.000 t/anno, di cui oltre i tre quarti sono appannaggio del guar gum. I semi da cui si ricavano questi addensanti, sono conosciuti dall'uomo fin da tempi remoti, ed utilizzati spesso come cibo per umani ed animali; in epoca moderna, si è imparato a utilizzarne la polvere per un uso alimentare più raffinato, come additivo per bevande (succhi di frutta e bevande dietetiche) e cibi, soprattutto gelati, panetteria e dolci da forno. Solo in seguito, nel secondo dopoguerra, ne sono state amplificate le caratteristiche e le proprietà, con modifiche chimiche che li hanno resi adatti all'impiego nei più svariati settori industriali (Figura 1).

Origini dei polisaccaridi da leguminose

Le piante che forniscono questi prodotti provengono da zone diverse: il carrubo (*Ceratonia siliqua L.*) è un albero presente soprattutto nel bacino del Mediterraneo, che prospera in terreni rocciosi e semiaridi; la tara (*Caesalpinia spinosa L.*) è un arbusto originario di Ecuador e Perù ed è coltivato in Kenya; il guar (*Cyamopsis tetragonolobus L.*) è una pianta annuale originaria della zona pre-desertica al confine indo-pakistano, con clima monsonico, da dove proviene praticamente tutta la produzione, con una coltivazione minoritaria negli Usa, in Texas; la cassia (*Cassia tora L.*) è una pianta erbacea che non viene coltivata, ma si trova allo stato selvatico in India. Sono quindi tutte piante potenzialmente coltivabili in zone in cui la maggior parte delle coltivazioni non cresce o lo fa con difficoltà e costituiscono quindi una fonte di reddito oltre che una possibilità di utilizzo di terreni altrimenti difficilmente sfruttabili (Figura 2). Il polisaccaride da guar è quello che viene maggiormente utilizzato nell'industria, in particolar modo per la produzione di derivati. La pianta è un arbusto che viene coltivato in piccoli appezzamenti a gestione familiare, che produce baccelli contenenti 10-12 semi, molto simili alle nostre lenticchie. Un ettaro di terreno fornisce, a seconda del clima e della possibilità di irrigazione, da 300 a 800 kg di semi, dei quali un terzo circa, diventerà polvere adatta all'esportazione ed all'uso alimentare o chimico. La tecnologia di trasformazione dal seme in polvere, è al tempo stesso semplice ed ingegnosa, ed è mutuata da tecnologie europee come la brillatura del riso o la pulizia del granturco. Si basa su un processo termomeccanico, che inizia con la spaccatura del seme



Figura 2 - Il guar (*Cyamopsis tetragonolobus*)

per separare la parte interna, il germe proteico, dai due dicotiledoni polisaccaridici (*splits*), e prosegue poi sfruttando il differente coefficiente di dilatazione termica fra la buccia esterna e la parte polisaccaridica, per facilitare la rimozione della prima e la pulizia della seconda (Figura 3). Il processo, che non usa solventi o reattivi chimici, e quindi non emette effluenti, fornisce anzi come sottoprodotto un materiale fibroso e proteico di grande valore per l'alimentazione animale, soprattutto nelle aride zone di produzione. La polvere che si ottiene ha una purezza sufficiente a permetterne l'impiego in processi chimici anche sofisticati, in quanto contiene sino al 95% di polisaccaride, misurato sulla sostanza secca.

Chimica dei poligalattomannani

Dal punto di vista chimico, i componenti principali dei semi di leguminosa sono poligalattomannani, ovvero polimeri formati da una lunga catena di unità di mannosio, legato con legame $\beta(1\rightarrow4)$, che porta ad intervalli più o meno regolari, dei residui di galattosio sul carbonio in 6. La quantità di galattosio, influenzando grazie al numero di ramificazioni sulla struttura spaziale del polimero, è fondamentale per determinare le caratteristiche chimiche e comportamentali dei prodotti. A seconda della frequenza delle ramificazioni, e quindi del rapporto medio galattosio:mannosio, distinguiamo - a grandi linee - i diversi componenti della famiglia dei poligalattomannani: nel guar il rapporto è circa 1:2, nella tara 1:3, nella carruba 1:4, nella cassia 1:5. Il più importante ed utilizzato fra questi è senza dubbio il guar gum, in cui le caratteristiche strutturali che influenzano positivamente il comportamento

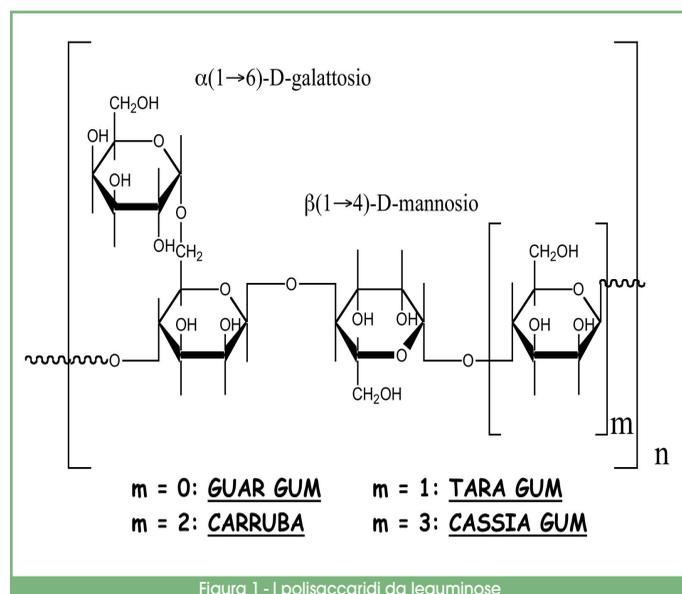


Figura 1 - I polisaccaridi da leguminose

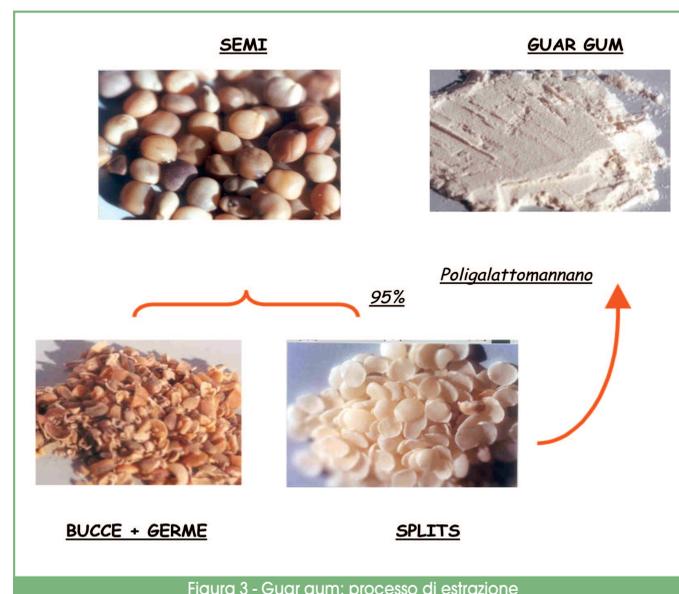
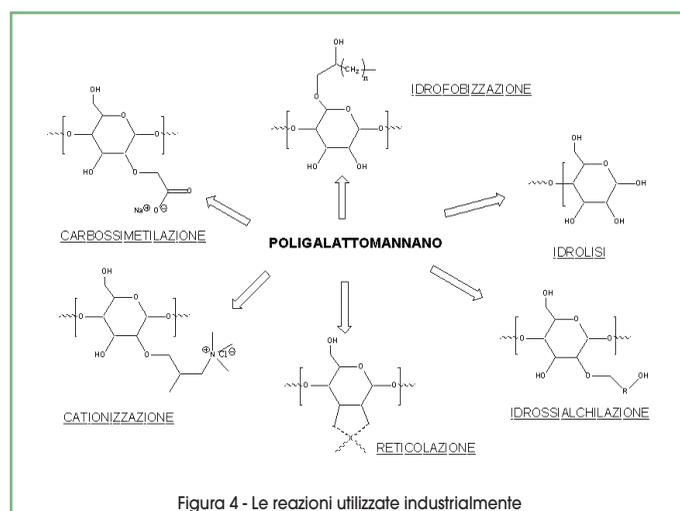


Figura 3 - Guar gum: processo di estrazione

chimico sono espresse al massimo livello, e quindi rendono l'utilizzo di questo prodotto particolarmente attraente. Vediamo come le caratteristiche strutturali di questo polisaccaride influenzino grandemente la chimica e l'utilizzo di questo prodotto. Il guar gum è dotato di tre elementi peculiari che gli conferiscono proprietà uniche:

- la fitta ramificazione di galattosio sul mannosio, che impedisce l'avvicinamento fra loro delle catene polisaccaridiche e quindi diminuisce il grado di cristallinità dell'intera struttura, il che giustifica la facile solubilità, anche in acqua fredda, del polimero;
- la presenza, su entrambi i residui zuccherini di una coppia di ossidrili orientati *cis*, quindi giacenti sullo stesso piano rispetto alla catena, costituenti una zona di ingombro sterico e reattività funzionale molto peculiare;
- la lunghezza della catena, uno dei più lunghi polisaccaridi presenti in



natura, con peso molecolare stimato intorno ai 2.500.000, che è responsabile dell'alta viscosità ottenibile anche a concentrazioni molto ridotte del polimero in acqua.

Tutte queste caratteristiche fanno sì che il guar gum sia un prodotto che offre molte caratteristiche vantaggiose rispetto ad esempio ad altri polisaccaridi non ramificati quali la cellulosa, che è viceversa completamente insolubile ed ha una reattività non altrettanto elevata. Interessante conseguenza è un'alta efficienza delle reazioni, e quindi una particolare "pulizia", ovvero assenza o quantomeno presenza in misura ridotta di sottoprodotti derivanti da reazioni collaterali o di reattivo non reagito. Infatti, tranne che per particolari applicazioni, i derivati di guar non hanno necessità di essere purificati al termine del processo; la ridotta quantità di sottoprodotti ne consente l'utilizzo diretto. Il vantaggio in termini di assenza di effluenti di purificazione e di costi di processo è evidente.

Reazioni industriali sul guar gum

Sempre grazie a queste caratteristiche strutturali abbiamo nel guar gum un esempio di substrato versatile che si presta ad un numero non

limitato di reazioni, molte delle quali applicabili industrialmente.

È da sottolineare come questi derivati siano dotati di favorevolissime caratteristiche ambientali: nel tempo sono completamente mineralizzabili, fornendo come prodotti ultimi acqua e anidride carbonica; nulla a che vedere con alogeni, metalli pesanti o molecole organiche tossiche. Ciascuna derivatizzazione comporta una modifica delle caratteristiche "comportamentali", ovvero del modo con cui la sostanza interagisce con l'ambiente circostante, spesso rappresentato da soluzioni acquose o sospensioni di cariche minerali, pigmenti organici, fibre o quant'altro possa essere utilizzato nei moderni processi industriali (Figura 4).

Idrossialchilazione

I derivati più diffusi sono gli idrossialchilidriverati, che vengono prodotti per reazione del guar con ossido di etilene o propilene, in reazioni catalizzate dalla soda. Questo tipo di sostituzione fornisce al polimero una migliore ritenzione d'acqua, ne accelera e migliora la solubilizzazione, in quanto aumenta il grado di ramificazione della molecola, impartisce una buona resistenza alla degradazione enzimatica, sempre possibile in presenza di umidità e acqua non sterile; se spinta a gradi di sostituzione elevati permette la dissoluzione in solventi, creando quindi una classe di addensanti naturali, ad esempio per soluzioni idroalcoliche. Combinate con le caratteristiche intrinseche del guar gum di addensante e modificatore reologico, queste ulteriori caratteristiche fanno, soprattutto dell'idrossipropilguar, un additivo eccellente per la preparazione di malte, intonaci, colle per piastrelle, pitture e tempere. L'aggiunta di additivo nel formulato permette di soddisfare le necessità applicative fondamentali: che la piastrella, una volta applicata ad una parete, non tenda a scivolare verso il basso, oppure che un intonaco non asciughi troppo in fretta, formando così delle crepe o una pittura non sia troppo liquida non aderendo quindi al rullo o al pennello.

Idrofobizzazione

Se oltre alla sostituzione idrossipropilica si fa reagire il prodotto con molecole reattive recanti lunghe catene lineari alchiliche, si ottengono i cosiddetti prodotti "idrofobizzati". Questo tipo di sostituzione ha lo scopo di dotare il polimero di proprietà associative in soluzione. Ovvero a riposo le molecole tenderanno ad associarsi tramite delle interazioni idrofobiche, formando dei reticoli tridimensionali che potranno però venire distrutti fornendo energia al sistema per superare la "soglia di scorrimento", ad esempio per agitazione. Queste proprietà vengono utilizzate nella formulazione di pitture e vernici di alto valore applicativo, in quanto dotate della proprietà "antigoccia", ovvero minimizzano l'emissione di spruzzi durante l'applicazione a rullo e non tendendo a colare una volta applicate alle pareti.

Depolimerizzazione

La prima applicazione industriale di derivati del guar, ed ancora oggi una delle più diffuse e praticate, è la stampa tessile. Durante l'operazione di stampa dei tessuti il pigmento è disperso in una pasta da stampa,

ed il disegno è costruito passando questo formulato attraverso un retino serigrafico dai forellini minuscoli. La pasta deve quindi possedere particolari caratteristiche: deve avere grande fluidità per passare attraverso il retino in maniera rapida e completa, senza lasciare residui che possano otturare i buchi; ma si vuole anche che una volta depositata, essa perda questa fluidità per mantenere il disegno definito e senza sbavature. Deve inoltre riuscire a penetrare all'interno del tessuto in maniera sufficiente da colorare il tessuto anche sul retro, ma non così tanto da sporcare il supporto su cui questa è applicata. La particolarissima reologia richiesta per questa operazione viene raggiunta tramite idrolisi controllate del polimero, sia esso quello nativo sia il derivato idrossietilguar o idrossipropilguar. Le idrolisi possono essere catalizzate da condizioni acide o alcaline, ossidative, o in tempi più recenti da enzimi, ed ognuno di questi processi porta a prodotti con diverse distribuzioni di pesi molecolari, che si adattano, quindi, a differenti esigenze d'impiego. Le modifiche chimiche descritte vanno anche nella direzione di assicurare una buona lavabilità della pasta da stampa, necessaria alla completa rimozione del veicolo dal tessuto dopo l'applicazione del colore.

Carbossimetilazione

La carbossimetilazione, effettuata con acido monocloroacetico ed eventualmente associata all'idrossipropilazione, fornisce prodotti dal carattere ionico caratterizzati da una superiore velocità di dissoluzione e dall'aumentata resistenza alla degradazione termica. Queste doti vengono sfruttate nelle operazioni di recupero del petrolio presente nelle formazioni rocciose, dopo l'aspirazione di quello che si presenta libero nel giacimento. In molti giacimenti petroliferi infatti il petrolio è intrappolato in formazioni rocciose porose, dal quale va quindi estratto con particolari tecniche. Una delle più diffuse è il *fracturing*, nella quale il derivato di guar entra come modificatore di reologia in un fluido viscoso che viene pompato sotto pressione nella cavità sotterranea per frantumare la formazione rocciosa. Questo fluido contiene delle piccole sferette ceramiche che penetrano nella roccia frantumata, impedendo che la formazione collassi rimprigionando il petrolio una volta tolta la pressione idrodinamica. Il fluido viscoso può essere quindi rifuudificato mediante variazione di pH o idrolisi enzimatica permettendo al petrolio di fuoriuscire liberamente.

Reticolazione

La reattività speciale dei due ossidrilici cis già ricordata, viene sfruttata nelle reazioni di reticolazione reversibile: i due ossidrilici di due catene polimeriche diverse vengono legati da reattivi tetradentati. Questo esteso

cross-linking produce insolubilizzazione delle catene, o formazione di gel particolarmente forti. Poiché questo tipo di legame è fortemente sensibile alle variazioni di acidità, si può scindere modificando il pH, riportando così le catene ad una condizione di libertà relativa e ripristinandone la solubilità. Questa possibilità di modulare la solubilità con il pH offre vantaggi tecnologici nei settori della cosmetica, delle pitture e vernici, degli adesivi, delle estrazioni petrolifere.

Cationizzazione

La più recente derivatizzazione apparsa sul mercato è quella che prevede l'introduzione di un gruppo ammonico quaternario, quindi carico positivamente, tramite la reazione con un'opportuna cloridrina o epossido. Queste molecole trovano applicazione in cosmetica, dove entrano sempre più spesso nella formulazione di shampoo e balsami per capelli. Il motivo è da ricercarsi nell'interazione che si instaura tra la carica positiva e quelle negative provenienti da aminoacidi solforati presenti nelle proteine dei capelli.

Il polimero viene così trattenuto ed esplica le sue proprietà filmanti meglio e più a lungo. Analogamente il meccanismo per cui, nella lavorazione della carta il polimero contribuisce a ritenere le cariche minerali negative (carbonati, caolino...) limitandone la dispersione nell'ambiente e, interagendo con la cellulosa, favorisce l'ottenimento di carte con ottime caratteristiche meccaniche.

Conclusioni

Quelle qui descritte sono solo le più importanti fra le applicazioni dei poligalattomannani da guar, altre, di nicchia, sono possibili ed altre ancora in continuo sviluppo; si vuole qui solo dare una visione essenziale, e concludere ricordando i punti fondamentali a favore di questa tecnologia chimica:

- i prodotti industriali provengono da fonti agricole rinnovabili, coltivate annualmente che non richiedono cicli di anni e anni per essere utilizzate, come le cellulose degli alberi pregiati d'alto fusto. Completamente mineralizzabili nel tempo, e senza lasciare nell'ambiente prodotti dannosi, sono intrinsecamente biodegradabili;
- sono suscettibili di trasformazioni chimiche con processi a basso impatto ambientale, che producono una quantità nulla o trascurabile di effluenti; grazie alla loro versatilità, possono essere trasformati in ausiliari chimici che trovano impiego in un numero veramente rilevante di processi industriali, contribuendo a migliorarne le caratteristiche dei processi o dei prodotti finali.

Polysaccharides from Leguminosae. A Renewable Resource for Industrial Products

Several applications in a wide number of industrial sectors utilise polysaccharides derivatives, aimed at rendering the final processes more responding to the required performances. A very attractive source of such polysaccharides are some shrubs belonging to the Leguminosae family. They afford these compounds through environmental friendly processes.

ABSTRACT 