

# CHIMICA & GREEN CHEMISTRY



Campo sperimentale di lino in località Treviglio (BG)

Incoronata Galasso<sup>a</sup>, Gianluca Ottolina<sup>b</sup>, Nicoletta Ravasio<sup>c\*</sup>,  
Maria Carmela Sacchi<sup>d</sup>, Giovanna Speranza<sup>e</sup>, Claudio Tonin<sup>f</sup>,  
Federica Zaccheria<sup>c</sup>

<sup>a</sup>IBBA CNR, Milano

<sup>b</sup>ICRM CNR, Milano

<sup>c</sup>ISTM CNR, Milano

<sup>d</sup>ISMAL CNR, Milano

<sup>e</sup>Italian Biocatalysis Center (IBC), Pavia

e Dipartimento di Chimica, Università di Milano

<sup>f</sup>ISMAL CNR, Biella

[www.velica.org](http://www.velica.org)

## L'ESPERIMENTO DELLA BIORAFFINERIA DA LINO E CANAPA

Un progetto finanziato da Regione Lombardia ha permesso di sperimentare un modello di bioraffineria integrata basato sulla coltivazione di lino e canapa. Sono stati sfruttati tanto l'olio che la fibra tecnica che i residui di tutte le trasformazioni, ottenendo un'ampia gamma di prodotti a diverso valore aggiunto.

Le bioraffinerie, sistemi integrati per la produzione di energia e prodotti chimici da biomasse, giocheranno un ruolo fondamentale nel prossimo futuro grazie al loro potenziale nello sviluppo della sostenibilità sociale, ambientale ed economica. Questo concetto mira infatti a svincolare l'uso delle colture non alimentari da una loro esclusiva destinazione in campo energetico, che comporterebbe un pesante limite sia dal punto di vista ambientale che economico.

La bioraffineria ha infatti la peculiarità di far convergere processi chimici, enzimatici e chimico-fisici per la trasformazione di una biomassa al fine di ricavarne energia, così come materiali e prodotti chimici ad alto valore aggiunto. Un elemento trainante di questo concetto è l'enorme aumento nella domanda di bioprodotto da parte del pubblico. La previsione di penetrazione nel mercato fino al 2025 per quanto riguarda *specialty* e *fine chemicals* è imponente, ma anche per *commodities* e *polimeri* è significativa, soprattutto se si considerano i volumi in gioco [1].

È proprio su questa filosofia che si è basato lo sviluppo del progetto VeLiCa (Fig. 1), nato dalla cooperazione di quattro istituti CNR (Istituto di Biologia e Biotecnologia Agraria, Istituto per lo Studio delle Macromolecole, Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari e Istituto di Chimica del Riconoscimento Molecolare) e dell'Italian Biocatalysis Center (IBC) e finanziato da Regione Lombardia attraverso il Fondo per la promozione di Accordi Istituzionali che sostiene lo sviluppo di

azioni concertate tra organismi di ricerca lombardi per lo sviluppo e la realizzazione di Programmi di R&S nei settori Energia e Ambiente, Agroalimentare, Salute e Manifatturiero Avanzato.

Il progetto VeLiCa (acronimo di Vegetali Lino Canapa) si è proposto di studiare nel corso dei tre anni appena trascorsi, la possibile reintroduzione sul territorio italiano, in particolare in Lombardia, delle colture

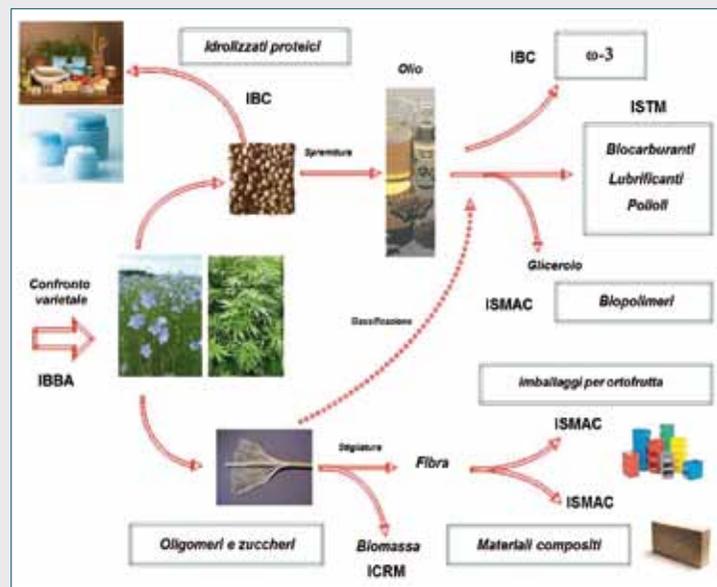


Fig. 1 - Schema delle principali attività del progetto VeLiCa



Fig. 2 - Gli oli vegetali offrono ampie possibilità nella preparazione di bioprodotti

tradizionali di canapa e lino, rendendone nuovamente remunerativa la coltivazione attraverso l'uso razionale di tutti i prodotti ottenibili dalle varie parti della pianta.

La coltivazione di canapa e lino nel nord Italia ha infatti radici lontane ed ha rappresentato per molto tempo una preziosa risorsa economica. Basti pensare che fino agli anni Trenta l'Italia era seconda solo alla Russia nella produzione canapiera mentre era prima come qualità della fibra [2]. Tra le aree italiane di produzione più significative c'erano Emilia Romagna, Veneto, Campania, Piemonte e Lombardia (in particolare le zone affacciate sull'Adda e sul Mincio). Analogamente la coltivazione del lino, in un periodo ancora precedente (tra il 1850-1870), occupava in Italia una superficie di 45.000-50.000 ha.

Lo studio rivolto al confronto varietale ed all'individuazione delle varietà più adatte al nostro territorio svolto da IBBA CNR è stata una parte importante del progetto. Sono state eseguite nel biennio 2011-2012 delle prove di confronto varietale in due diverse località della Regione Lombardia. In totale sono state valutate 3 varietà dioiche italiane (Carmagnola, Carmagnola Selezionata e Fibranova) e 4 varietà monoiche francesi (Fedora, Futura, Ferimon, Felina) in località Treviglio (MI) e Cavriana (MN). I risultati ottenuti hanno confermato l'ottima attitudine della coltura alla produzione di biomassa, quindi di steli da cui ricavare fibra ed altri sottoprodotti. In particolare le varietà dioiche hanno offerto prestazioni decisamente superiori per questo parametro rispetto alle monoiche; fa eccezione la monoica Futura che ha mostrato rese in steli comparabili alle dioiche. La produzione di seme risulta piuttosto ridotta e solo in rari casi è stata di circa una tonnellata per ettaro; la resa media di seme delle varietà dioiche è risultata di poco inferiore a quella delle monoiche. Tra le monoiche, la varietà Futura appare la più interessante soprattutto per la buona produzione di steli (in media circa  $12 \text{ t ha}^{-1}$ ) e la discreta produzione di seme (in media circa  $0,280 \text{ t ha}^{-1}$ ). Tra le dioiche, la varietà Carmagnola, oltre che una grande produttrice di biomassa (più di  $17 \text{ t ha}^{-1}$  di steli), ha le potenzialità per produrre discrete quantità di seme (in media circa  $0,4 \text{ t ha}^{-1}$ ) [3].

Anche le prove eseguite utilizzando il lino hanno fornito risultati interessanti. Il confronto varietale tra sette varietà (Linoal, Festival, Solal, Valoal, Kaolin, Merlin, Natural) non ha evidenziato differenze significa-

tive per la resa in seme (produzione media  $1,40 \text{ t/ha}$ ), mentre differenze rilevanti di entità anche notevole sono risultate per la produzione in steli. Soprattutto è risultata statisticamente considerevole l'interazione tra l'ambiente di prova e la varietà, significando che l'effetto varietale non è univoco, ma cambia al cambiare delle condizioni ambientali. In linea generale è di rilievo il risultato di tre varietà, Festival, Solal e Linoal che sembrano rispondere discretamente in entrambi gli ambienti.

La produzione di canapa e lino è già di per sé tradizionalmente legata a due prodotti, quali l'olio dai semi e la fibra, prodotti entrambi che trovavano largo impiego rispettivamente nella preparazione di vernici ed oli siccativi e nell'industria tessile e dei cordami.

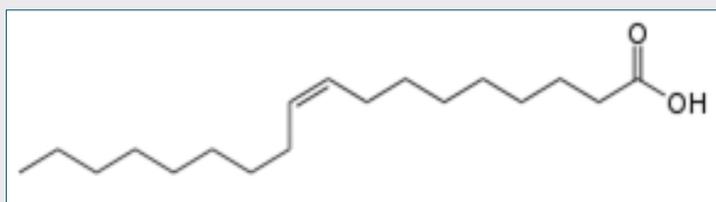
Le nuove tecnologie e le nuove tendenze nell'utilizzo delle materie prime di origine naturale offrono ed al contempo incoraggiano nuovi utilizzi di questi due prodotti: in particolare l'uso di oli vegetali per la produzione di *oleochemicals* trova un riscontro sempre crescente (Fig. 2). Uno degli aspetti che può limitare lo sfruttamento di olio di lino e canapa è legato alla loro elevata insaturazione. Entrambi sono infatti caratterizzati da un elevato contenuto in acidi grassi poliinsaturi. Nell'ambito della ricerca svolta presso ISTM CNR è stato però messo a punto un processo di idrogenazione selettiva promosso da catalizzatori eterogenei a base di rame in grado di stabilizzare e standardizzare oli poliinsaturi massimizzandone il contenuto in acido oleico e rendendo così oli quali quelli di canapa e lino adatti ad un loro più ampio utilizzo sia come combustibili che come intermedi per la preparazione di *oleochemicals* [4].

Nell'ambito del progetto VeLiCa sono state studiate le potenzialità di olio di canapa e lino per un loro uso in diversi settori. Oltre al più noto utilizzo per la produzione di biodiesel, è infatti stato studiato l'impiego di catalizzatori eterogenei acidi per la preparazione di lubrificanti biodegradabili ad elevato punto di fiamma e di polioli per la sintesi di poliuretani da fonte rinnovabile.

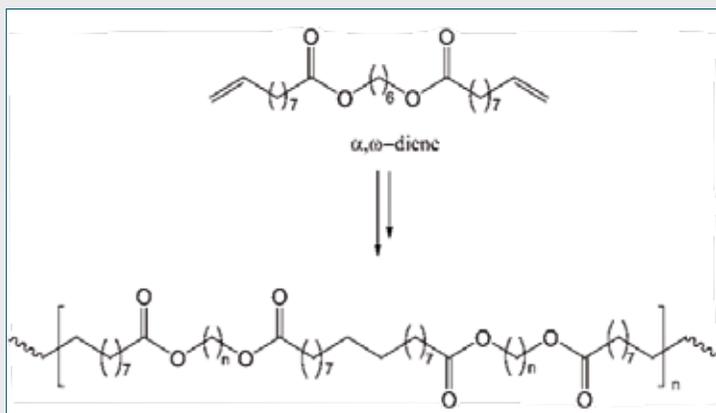
I lubrificanti che sfruttano oli vegetali come base posseggono diversi vantaggi: sono rapidamente biodegradati nell'ambiente rispetto agli oli minerali (75-95% vs 10-40% in 28 giorni), hanno maggior potere lubrificante, elevato punto di fiamma ( $326 \text{ }^\circ\text{C}$  per l'olio di soia contro i  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  degli oli minerali), elevato indice di viscosità (223 nel caso dell'olio di soia rispetto a 90-100 degli oli minerali) e la materia prima è rinnovabile, tutti aspetti cruciali anche relativamente alla sicurezza [5]. D'altra parte soffrono di scarsa stabilità termica e all'ossidazione. È possibile però sviluppare fluidi idraulici a base di oli vegetali che posseggano anche buone proprietà in termini di resistenza termica e ossidativa sostituendo il glicerolo con polioli differenti (es. trimetilolpropano, TMP). La ricerca intrapresa nell'ambito del progetto VeLiCa ha permesso di mettere a punto un processo a basso impatto ambientale per la sintesi di fluidi idraulici da acidi grassi liberi e TMP, utilizzando catalizzatori acidi eterogenei che non sono corrosivi, né pericolosi per gli addetti e non richiedono neutralizzazione, non generando così reflui contenenti sali inorganici [6].

È proprio da questa applicazione di catalizzatori solidi acidi alla

# CHIMICA & GREEN CHEMISTRY



Schema 1 - Acido oleico



Schema 2 - Poliestere contenente lunghe catene alifatiche di 16 atomi di carbonio

trasformazione di acidi grassi che è scaturita la collaborazione con Domus Chemicals SpA, un'azienda che da oltre quarant'anni produce esteri di alta qualità ottenuti per sintesi chimica da materie prime accuratamente selezionate e che si impegna a garantire prodotti chimici sicuri in conformità con gli standard europei adempiendo al Reach.

Un'altra applicazione dell'olio idrogenato studiata nel corso del progetto riguarda la preparazione di schiume poliuretaniche. L'utilizzo di oli vegetali invece di polioli di origine fossile per la preparazione di schiume poliuretaniche è infatti stata studiata negli ultimi anni per i notevoli vantaggi che si ottengono sia in termini di biodegradabilità che di caratteristiche del prodotto finito [7]. Nel corso del progetto sono stati utilizzati, in collaborazione con il Politecnico di Cracovia, oli vegetali idrogenati e quindi stabilizzati nei confronti dell'ossidazione, per la preparazione di schiume poliuretaniche. L'uso di oli idrogenati ha mostrato un ulteriore miglioramento delle caratteristiche fisico-meccaniche delle schiume ottenute in termini di resistenza alla tensione e alla compressione grazie alla maggiore regolarità della struttura polimerica [8].

Presso ISMAC-Milano si è anche esplorata un'ulteriore, interessante possibilità di utilizzo degli oli vegetali, che ancora una volta trae vantaggio dalla loro mono-insaturazione.

Come tutti i grassi, gli oli vegetali sono esteri di glicerina con una diversa miscela di acidi grassi mono e polinsaturi aventi lungo la catena un numero variabile di doppi legami. Ad esempio, i semi di *Cannabis sativa* e di *Linum usitatissimum* sono ricchi in acido linoleico C18:2 e linolenico C18:3 rispettivamente. La presenza di elevate quantità di componenti poli-insaturi rende improponibile la reazione di metatesi che darebbe origine ad una pleora di prodotti. Attraverso il trattamento di idrogenazione selettiva precedentemente descritto si ottengono invece oli contenenti elevate quantità di acido oleico che

è il substrato ideale per reazioni di *self* e *cross* metatesi (Schema 1). Il lavoro di ricerca si è concentrato sulla sintesi di un *building block*  $\alpha,\omega$ -dienico ottenuto a partire dall'estere metilico dell'acido oleico, attraverso una reazione di metatesi con etilene e successiva reazione con un opportuno diolo. A partire da questo "macrodiene" si sono potuti ottenere dei poliesteri di sintesi a struttura ben definita e peso molecolare variabile (Schema 2) che rispondono pienamente all'esigenza di produrre materiali per imballaggio e manufatti in genere partendo da fonti rinnovabili, biocompatibili e/o biodegradabili.

D'altra parte i componenti poliinsaturi dei due oli non sono altro che gli acidi grassi essenziali  $\omega$ -3 ed  $\omega$ -6 indispensabili per il corretto funzionamento dell'organismo, in quanto entrambi precursori di acidi grassi caratterizzati da importanti proprietà biologiche e farmacologiche: antiipertensiva, antiinfiammatoria e antitumorale. Tuttavia, poiché l'uomo non è in grado di biosintetizzare questi composti, essi devono essere necessariamente assunti con la dieta. Per questi motivi, vi è un grande interesse da parte dell'industria farmaceutica, nutraceutica e alimentare per estratti puri e/o concentrati di questi acidi grassi essenziali. Nell'ambito del progetto VeLiCa gli oli di lino e di canapa sono stati arricchiti nei componenti LA (acido linoleico) e ALA ( $\alpha$ -linolenico) mediante biotrasformazioni selettive condotte presso IBC. In particolare sono stati ottenuti risultati interessanti utilizzando la lipasi da *Pseudomonas cepacia*.

Anche l'utilizzo della fibra è stato rivisitato rispetto a quello più tradizionale. Una maturazione della pianta tale da consentire una produzione soddisfacente in semi da olio, fornisce infatti una fibra corta e di scarsa qualità per un suo proficuo utilizzo nell'industria tessile. D'altro canto la fibra così ottenuta, detta fibra tecnica, può trovare interessanti sbocchi applicativi nella preparazione di materiali compositi. Con questa fibra si possono produrre lane isolanti, già utilizzate nella bioedilizia, ma anche materiali compositi con materie plastiche tradizionali (e.g.: poliolefine, PET) o con poliesteri biodegradabili (e.g.: Ecoflex, PLA). Materiali, di questo tipo sono già stati utilizzati in vetture prototipo di Lotus e Citroen ed anche in aeronautica poiché sono estremamente resistenti all'urto e molto leggeri. Il lavoro di ricerca svolto presso ISMAC-Biella ha portato alla brevettazione di nuovi materiali compositi costituiti da canapa tecnica e lana di scarto per la produzione di pannelli isolanti che possiedono ottime caratteristiche in termini di densità, spessore, porosità, proprietà meccaniche e conducibilità termica [9]. In particolare è possibile modulare tutte queste caratteristiche variando trattamenti e quantità di fibra di canapa. L'aspetto che risulta peculiare rispetto agli altri materiali noti a base di fibra di canapa consiste nella possibilità di preparare pannelli autoportanti, elemento non trascurabile per una loro applicazione nella bioedilizia.

Nell'ottica di uno sfruttamento completo delle parti della pianta, oltre ai due prodotti più comuni è stato fatto un notevole sforzo nella trasformazione di quelli che sono apparentemente scarti, quali il pannello, residuo della spremitura dei semi, e la parte di massa lignocellulosica residua dopo separazione della fibra.



Fig. 3 - Compositi di fibra di canapa e lana di scarto

Il *panello* contiene un'elevata quantità di proteine ed è quindi pregiato per la zootecnia. Nel progetto si è però cercato di fare un passo avanti individuando nuovi prodotti derivati da queste proteine che trovino una possibile applicazione nel campo cosmetico e degli esaltatori di gusto e portino quindi alla preparazione di prodotti ad alto valore aggiunto.

I semi di canapa contengono quantità non trascurabili di acido glutammico, una delle principali sostanze a gusto *umami*. Il gusto *umami*, che prende il nome dalla parola giapponese che significa delizioso e saporito, è stato individuato come quinto gusto principale accanto ai quattro più noti (dolce, aspro, salato ed amaro) [10]. Le molecole di gusto *umami* sono genericamente quelle che contribuiscono ad aumentare il gusto dei cibi rendendoli appetibili per esaltazione della sensazione di sapidità [11]. Il campo degli additivi alimentari è infatti un altro segmento strategico a livello economico ed è opportuno ricordare che il settore della chimica destinata all'alimentare (additivi, coadiuvanti, aromi, amidi e ingredienti funzionali) riesce a limitare le perdite grazie alla sua spinta innovativa e a un crescente orientamento verso i mercati esteri, nonostante risenta inevitabilmente della debolezza dei consumi in Italia degli ultimi anni [12].

Anche le mucillagini ottenute dai semi di lino sono state esaminate dal punto di vista del gusto e si sono rivelate insapori. Questo è un aspetto interessante poiché la caratterizzazione chimica, la stabilità in sospensione, l'ampia gamma di viscosità, la buona capacità di assorbire acqua, le diverse proprietà schiumogene ed emulsionanti osservate tra le diverse varietà coltivate suggeriscono la possibilità di usare questi prodotti come nuovi additivi alimentari [13]. Il rivestimento dei semi di lino è inoltre ricco in lignani (fitoestrogeni), che si sono dimostrati in grado di ridurre l'insorgere di diabete e malattie cardiovascolari e di rallentare lo sviluppo di alcuni tumori ormonodipendente.

Altro importante residuo, di grande impatto a livello massivo soprattutto nel caso della canapa, è costituito dalla *biomassa lignocellulosica* rimanente dopo stigliatura della fibra (fusti, parti legnose, foglie circa il 70-80% della biomassa totale). La separazione delle componenti principali (lignina, cellulosa ed emicellulosa) è possibile con metodi organosolv e la frazione cellulosica è idrolizzabile completamente a glucosio con un alto grado di purezza per mezzo di cocktails enzimatici contenenti glucosidasi.

Sebbene molte tecnologie per la trasformazione di cellulosa siano



Fig. 4 - Blend polimero-lignina

ormai mature e parte di importanti realtà industriali, offre ancora ampio spazio lo studio delle possibili applicazioni della lignina. Oltre alle trasformazioni chimiche ed enzimatiche, proprio per le sue peculiarità, la lignina può essere usata in molte applicazioni, tra cui la produzione di miscele con altri materiali polimerici. La fusione di due o più polimeri consente infatti di modularne le potenziali proprietà e la lignina rappresenta un'ottima scelta in quanto è un materiale altamente reticolato e con numerose funzionalità. Le caratteristiche fisico-chimiche, inoltre, possono in molti casi migliorare la resistenza alla trazione, il modulo di compressibilità o proteggere il composito contro la degradazione ossidativa o la temperatura elevata. In aggiunta sono possibili modificazioni chimiche con opportuni gruppi per controllarne anche le proprietà intrinseche, quali ad esempio l'idrofobicità. Le miscele possono essere fatte con polimeri biodegradabili, quali ad esempio l'acido polilattico, l'alcool polivinilico, l'amido, le proteine, la cellulosa o, in alternativa, con resine e polimeri sintetici (resine fenol-formaldeide, miscele di poliolefine, poliuretani sintetici, poliesteri). L'attività di ricerca di ICRM, fortemente impegnato nelle trasformazioni enzimatiche si è rivolta anche a questo tipo di sviluppo della lignina, così da valorizzare al massimo un residuo che deve essere considerato tutt'altro che uno scarto.

Le attività svolte nel corso del progetto ben si inseriscono quindi nell'ambito della ricerca sul concetto di bioraffineria. Infatti l'IEA (International Energy Agency) definisce la bioraffineria come la via di trasformazione sostenibile di biomassa in uno spettro di prodotti commerciabili.

Essa prevede pertanto un sistema integrato nel quale tutte le parti della pianta vengono sfruttate per formulare prodotti a diverso valore aggiunto in modo sostenibile dal punto di vista ambientale, sociale ed economico. Nel progetto VeLiCa tutte le parti delle due piante vengono sfruttate, dai semi alla fibra agli steli e alle foglie per ottenere prodotti che vanno dai biolubrificanti ai polimeri funzionali agli additivi alimentari ai pannelli termoisolanti. Inoltre tutte le trasformazioni coinvolte avvengono per via catalitica, salvaguardando così la sostenibilità ambientale.

Il progetto VeLiCa rappresenta inoltre un esempio raro, se non unico, di creazione di una rete di competenze di ricerca di base che vanno dall'agronomia alla biologia molecolare, dalla catalisi omogenea, eterogenea ed enzimatica alla chimica dei polimeri, dalla formulazione di compositi alla chimica delle sostanze naturali. L'attività di ricerca

# CHIMICA & GREEN CHEMISTRY

svolta dai diversi partner si è articolata sfruttando la sinergia tra i vari enti attraverso questa rete che rispecchia di fatto il cluster di prodotti e tecnologie che sono alla base della buona riuscita di una bioraffineria, vincente dal punto di vista dell'impatto economico e sociale solo se completa ed integrata nello sfruttamento di tutte le risorse.



*Cannabis sativa* prima della fioritura

## Bibliografia

- [1] <http://ec.europa.eu/enterprise/policies/innovation/policy/lead-market-initiative/biobased-products/>
- [2] S. Capasso, Canapicoltura e sviluppo dei Comuni Atellani, Istituto di Studi Atellani, Giugno 1994, Frattamaggiore (NA).
- [3] P. Masella *et al.*, 19th EUCARPIA General Congress in Budapest Ungheria, 21-24 maggio 2012.
- [4] F. Zaccheria *et al.*, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2012, **114**(1), 24.
- [5] J. Salimon *et al.*, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2010, **112**, 519.
- [6] S. Brini *et al.*, Italian Patent application MI2012A001189, 2012; Application n. PCT/IB2013/055509, 2013.
- [7] D.P. Pfister *et al.*, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 703.
- [8] S. Dworakowska *et al.*, *Catal. Today*, accettato.
- [9] A. Patrucco *et al.*, Italian Patent Application GE2012A000028, 2012.
- [10] K. Ikeda, Japanese Patent 4805, 1908.
- [11] L. Bagnasco *et al.*, *Food Research International*, 2013, **50**, 420.
- [12] Schede settoriali disponibili su: [www.federchimica.it/DATIEANALISI.aspx](http://www.federchimica.it/DATIEANALISI.aspx)
- [13] T. Kaewmanee *et al.*, *Food Chemistry*, 2014, **148**, 60.

## ABSTRACT

### **Biorefinery Model Based on Flax and Hemp Crops**

A research project funded by Regione Lombardia provided the opportunity to test an integrated biorefinery model based on flax and hemp crops. The exploitation of the oil, the fiber and all the residues made the creation of a wide bio-products portfolio possible.

**Dedicated to High Quality Content**

**ChemPubSoc Europe**

**Its journals:**


"2013 Release of Journal Citation Reports"  
Source: Thomson Reuters 2013 Citation Data

**Its member societies:**

**[www.chempubsoc.eu](http://www.chempubsoc.eu)**