CHIMICA & TECNOLOGIA

DOI: http://dx.medra.org/10.17374/CI.2018.100.4.20



GIULIANO CAVAGLIÀ¹, MASSIMO SECONDO², MATTEO VILLA³,
JACOPO PAROLIN⁴, GIANCARLO CRAVOTTO¹⁵
¹K&E SRL, PESSIONE (TO)
²ANDRITZ, SCHIO (VI)
³HYDRO AIR RESEARCH ITALIA SRL, MERLINO (LO)
⁴TECNOIMPIANTI WATER TREATMENT SRL, POZZUOLO MARTESANA (MI)
⁵DSTF - DIPARTIMENTO DI SCIENZA E TECNOLOGIA DEL FARMACO, UNIVERSITÀ DI TORINO GIANCARLO.CRAVOTTO@UNITO.IT

VALORIZZAZIONE DEGLI SCARTI VEGETALI DELLA FILIERA DELL'ULIVO E DELLA VITE. UNA PROPOSTA DI INNOVAZIONE RADICALE

Questo articolo presenta un progetto di innovazione radicale volto a sviluppare un processo di valorizzazione di comuni biomasse agroalimentari per produrre estratti ricchi di polifenoli, attraverso tecniche di intensificazione di processo e senza l'uso di solventi organici. Un team multidisciplinare di chimici, farmacisti ed ingegneri di processo con esperienze accademiche ed industriali ha realizzato una piattaforma tecnologica "Green Technologies Development Platform" con impianti pilota a flusso per lo studio di processi innovativi ed un efficace trasferimento tecnologico. Tra gli studi affrontati dalla piattaforma tecnologica abbiamo selezionato due fra i più importanti esempi della filiera agroalimentare italiana ovvero la vite e l'ulivo. Sia le foglie di ulivo che le vinacce contengono infatti metaboliti secondari di considerevole valore per l'industria farmaceutica, cosmetica e degli integratori alimentari.

Introduzione

La valutazione di un'idea progettuale e del suo stadio di avanzamento, nonché degli investimenti necessari per l'industrializzazione e la commercializzazione si basano sul cosiddetto TRL - Technology Readiness Level, o livello di maturità di un processo tecnologico. Purtroppo nel nostro Paese la carenza di piattaforme tecnologiche in grado di colmare la distanza fra le conoscenze accademiche e le necessità dell'industria non ci rende competitivi nelle sfide globali. Di qui il nostro sforzo comune di università ed aziende per unire esperienze complementari e realizzare una piattaforma tecnologica in grado di studiare e ottimizzare un processo sia su scala laboratorio che su scala pilota, acquisendo buona parte dei dati necessari alla successiva industrializzazione (Fig. 1).

La valorizzazione di biomasse di origine agroindustriale e forestale ha trovato importanti applicazioni nel settore dell'energia con i digestori anaerobici per la produzione di biogas con oltre 12.000 impianti in Europa, di cui circa 1.000 in Italia. Attualmente, con molte matrici derivanti da scarti agroindustriali, attraverso un approccio a cascata nell'uso della biomassa, si possono recuperare prodotti naturali ad alto valore aggiunto di interesse farmaceutico, nutraceutico, cosmetico e mangimistico.

Un processo estrattivo ad elevata efficienza e selettività, nel rispetto dei sei principi della "Green Extraction" [1], deve necessariamente avvalersi di tecnologie di intensificazione di processo con sistemi a flusso. Nell'ottica della moderna bioraffineria è necessario utilizzare biomasse a chilometro zero con impianti versatili ma con processi a cascata ad



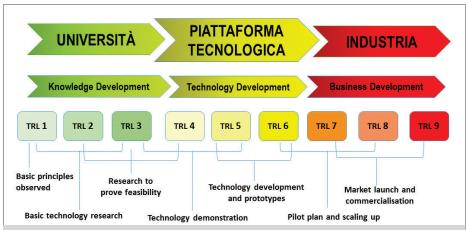


Fig. 1 - La piattaforma tecnologica *"Green Technologies Development Platform"*, quale anello di giunzione tra accademia ed impresa

elevata specificità per privilegiare i sottoprodotti più pregiati.

Fra gli studi affrontati dalla piattaforma tecnologica abbiamo riportato la sperimentazione effettuata sugli scarti derivanti dalla filiera dalla vite e dell'ulivo. In particolare:

- a) stando ai dati riportati sul sito dell'ISMEA [2], la filiera dell'ulivo in Italia coinvolge oltre 900.000 aziende agricole e oltre 4.500 frantoi, con un'occupazione di territorio dedicato a olivicoltura che supera 1.050.000 ettari e con una produzione di olive nell'ordine di 40 g/ha, da cui si ricavano circa 400.000 t/anno di olio. Inoltre occorre osservare che il comparto olivicolo italiano sta assistendo ad un progressivo abbandono dovuto sia all'inefficienza legata all'alta frammentazione (i.e. poco più di 1 ettaro ad azienda agricola), sia al fatto che i costi di produzione dell'olio, che si aggirano nell'intorno dei 12-14 €/kg, non sono coperti dai ricavi (oggi le quotazioni dell'olio al dettaglio si aggirano tra gli 8 e i 12 €/kg). Attualmente circa il 10% in peso del conferimento dell'olivicoltore al frantoio è costituito da foglie di ulivo, che cumulativamente pesano circa 420.000 t/anno, e che, ai fini della produzione di olio, rappresentano uno scarto, che al momento non viene valorizzato e comporta oneri di smaltimento;
- b) come riportato sui documenti statistici dell'Unione Italiana Vini, la filiera della vite in Italia occupa un'estensione territoriale pari a circa 700.000 ettari, da cui si ottengono circa 6.100.000 t/anno

di uva, con cui si producono 45.600.000 hl/anno di vino. Dalla produzione di vino si ottengono circa 900.000 t/anno di vinacce come sottoprodotto, ad oggi poco o nulla valorizzate, e che, in ultima analisi, costituiscono uno scarto a cui sono collegati oneri di smaltimento.

I polifenoli

I polifenoli sono un'ampia famiglia di metaboliti secondari prodotti dalle piante quali di-

fesa da fattori esterni, come le radiazioni UV, l'inquinamento e le aggressioni di parassiti. La complessa miscela di metaboliti forma un fitocomplesso che massimizza l'effetto protettivo delle singole molecole grazie ad attività sinergiche e complementari. Questo insieme di molecole naturali, in particolar modo i polifenoli adeguatamente estratti dalle piante, o dagli scarti di lavorazione dell'industria agro-alimentare, hanno recentemente riscosso un grande interesse nel mercato come prodotti antiossidanti che possono essere impiegati, oltre che nell'industria alimentare, in vari settori come additivi per materie plastiche, elastomeri, lubrificanti, oltre che oli e combustibili. Particolare interesse è legato alla loro applicazione nel mercato dei prodotti per la salute dell'uomo sia come nutraceutici che come cosmeceutici. I composti fenolici rappresentano una delle principali classi di metaboliti secondari vegetali, che comprende un ampio spettro di sostanze strutturalmente eterogenee, ma tutte caratterizzate dalla presenza di un anello aromatico con uno o più gruppi ossidrilici dotati di spiccata azione antiossidante. L'attività antibatterica e antifungina è dovuta all'azione combinata del potere antiossidante e della capacità chelante degli ossidrili fenolici, che possono, inoltre, legare con ponti idrogeno le proteine della parete cellulare dei microrganismi. I polifenoli possono essere in forma libera oppure glucosilati o esterificati con acidi organici. Sono stati identificati oltre 800 agliconi e circa 4.000 sono presenti sotto forma di glicosidi, esteri

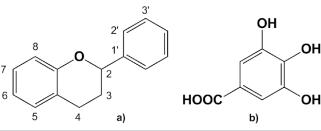


Fig. 2 - Nucleo flavonico (a), acido gallico (b)

e altre combinazioni. I più importanti gruppi di polifenoli che incidono su aspetto e proprietà "sensoriali" del cibo sono gli antociani, responsabili del colore rosso/viola di frutti e fiori, ovvero le catechine e le proantocianidine che, come i precursori dei tannini, sono responsabili di colore, gusto astringente e note aromatiche. I flavonoidi, sono invece noti per la loro funzione protettiva sui vasi sanguigni ed il microcircolo capillare. Non si riscontra nessun effetto tossico dovuto ai polifenoli ricavati dai vegetali presenti nell'alimentazione umana, anche se il loro ruolo nel metabolismo dell'organismo umano è tuttora oggetto di studio.

I polifenoli dell'uva

Nell'uva, e quindi nei suoi scarti, sono presenti sostanze polifenoliche per lo più localizzate nelle frazioni solide strutturali. Poiché la formazione dei polifenoli è strettamente collegata alle condizioni climatiche, a seconda delle condizioni metereologiche, il contenuto di biofenoli nell'uva può variare sensibilmente. Le sostanze polifenoliche delle uve possono essere suddivise in due classi: derivati flavonici e derivati dell'acido gallico o acido protocatechico (Fig. 2).

Tali polifenoli sono generalmente costituiti da glucosidi esterificati con acido gallico e derivati, facilmente idrolizzabili per via chimica o enzimatica liberando l'aglicone (Fig. 3).

I poliidrossi derivati flavonoidici, invece si differenziano per il numero e la posizione dei gruppi ossidrilici presenti sul nucleo B, i più comuni sono il kaempferolo, la quercetina e la miricetina.

I composti fenolici di maggiore interesse nutraceutico sono: a) il resveratrolo, b) le antocianine, c) i tannini condensati e le catechine, d) le quercetine; tutti composti con azione protettiva antiossidazione delle lipoproteine a bassa densità (LDL) nel circolo sanguigno [3].

I polifenoli della foglia di ulivo

Le foglie di ulivo sono una ricca fonte di metaboliti secondari, come i secoiridoidi ed i fenoli. I secoiridoidi sono composti chimici che contribuiscono all'abbassamento della pressione arteriosa e della glicemia in soggetti diabetici [4]. Studi eziologici hanno dimostrato che il decotto di foglie di ulivo è efficace nella riduzione dei livelli di colesterolo plasmatici [5]. L'oleuropeina è uno dei metaboliti isolati più abbondante nelle foglie di ulivo e ha la peculiarità di migliorare il metabolismo dei lipidi e quindi riduce le cause correlate all'obesità; è altresì un agente chemopreventivo ed antivirale (anti HIV). Le foglie di ulivo sono state recentemente inserite nella Farmacopea Europea (estratto etanolico 80%). L'oleuropeina previene l'insorgere di patologie cardiovascolari agendo sul metabolismo lipidico e preservando la tonicità dei vasi sanguini [6]. L'oleuropeina non è tossica, quindi può essere somministrata senza particolari effetti collaterali. Ha una moderata biodisponibilità, ciò dipende dalla struttura planare; tuttavia la glicosilazione in posizione C-1 aumenta l'assorbimento da parte delle cellule epiteliali presenti nell'intestino tenue [7].

Da quanto detto precedentemente, emerge che i polifenoli contenuti nelle foglie di ulivo hanno interesse farmacologico e cosmetico e possono venir impiegati in integratori anti-invecchiamento e formulazioni farmaceutiche capillaro-protettive. Riassumendo: le proprietà farmacologiche principali della oleoeuropeina sono l'azione coronaro-dilatatrice, antiinfiammatoria, ipoglicemizzante e ipocolesterolemizzante. L'azione ipotensiva è legata, almeno in parte ad

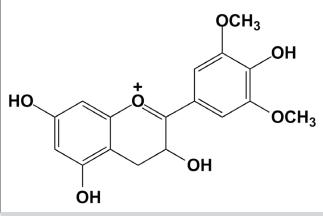


Fig. 3 - Aglicone della malvina, tipica antocianina delle bucce d'uva



Fig. 4 - Idrossitirosolo ed oleuropeina

un'azione di tipo calcio antagonista, dovuta essenzialmente ad un metabolita dell'oleuropeina, quale è il 3,4-diidrossifeniletanolo. Non trascurabile per questa attività è anche la quercetina, poiché è dimostrato che essa esercita azione calcio-antagonista sulla muscolatura liscia vasale.

Gli estratti di foglie di ulivo interferiscono anche con l'attività dell'enzima di conversione dell'angiotensina (ACE) riducendone l'attività, in particolare a livello renale, e questo meccanismo contribuisce a spiegare la sua azione ipotensiva.

Non secondaria l'azione antiradicalica esercitata da oleuropeina, idrossitirosolo, tirosolo, rutina ed acido elenolico. Gli estratti di foglie di ulivo provocano aumento del glutatione e dell'attività della glutatione-disolfuro reduttasi. Gli estratti di foglie di ulivo combattono varie specie reattive dell'ossigeno, i radicali superossido, ossidrile, ossoferrile e l'ossido nitrico, con una marcata protezione della perossidazione lipidica. Infatti questi polifenoli sono in grado di ostacolare le modificazioni ossidative indotte dal rame sulle LDL, quali la carbonilazione delle ApoB (apolipoproteine B), le alterazioni della mobilità elettroforetica delle ApoB e la fluorescenza delle LDL. È noto che le LDL esposte ai radicali liberi vanno incontro ad un processo perossidativo, documentabile misurando, in vitro, le sostanze reattive all'acido tiobarbiturico, che compaiono dopo circa 30-60 minuti dall'esposizione, la cinetica di accumulo dei dieni coniugati e la formazione di esanale. Il pretrattamento con i polifenoli provoca, in vitro, una netta riduzione dei livelli di acido tiobarbiturico, di dieni coniugati e di esanale, con un'attività circa 4 volte superiore a quella dell'alfa tocoferolo (vitamina E).

Il mercato dei polifenoli

Come si legge su "Polyphenols Market size & share - Industry report 2024" [8], la domanda mondiale di polifenoli nel 2015 è stata di 16.400 tonnellate, corrispondenti ad un fatturato complessivo di 760 milioni di USD, ed è stato stimato da diversi analisti esperti del settore che, tra il 2016 e il 2024, si osserverà un CAGR, o incremento della

domanda di polifenoli, pari all'8,5%/anno in termini di volumi e pari al 6,3%/anno in termini di fatturato, raggiungendo nel 2024 un valore assoluto di 34.000 tonnellate, corrispondenti in termini di fatturato a 1.200 milioni di USD. La ripartizione del mercato nel 2015 è stata dominata dagli estratti ricchi di polifenoli derivanti da vinaccioli dell'uva, con una quota di mercato pari al 52% (in termini di fatturato), seguita dagli estratti ricchi di polifenoli derivanti da tè verde, con una quota del 24%, e poi da quelli derivanti dalla mela con una quota del 12%, mentre la restante quota del 12% è rappresentata da estratti ricchi di polifenoli derivanti da altre matrici (i.e. cacao, caffè, nocciole, pomodoro, foglie di ulivo, frutti rossi, rosmarino, carrube, ecc.). Il tè verde, con un CAGR o crescita annua prevista del 9,6%/anno dal 2016 al 2024, rappresenta il sotto-segmento di mercato su cui si prevede maggior tasso di crescita.

È ormai ampiamente provato l'elevato effetto salutistico derivante dall'introduzione di polifenoli nella dieta giornaliera, sia col cibo, sia sotto forma di integratori alimentari. Innumerevoli studi scientifici hanno dimostrato come i polifenoli possiedano proprietà anti-invecchiamento, anti-infiammatorie, anti-ipertensive, ipocolesterolemizzanti e chemopreventive. Inoltre sono tutt'ora abbondantemente impiegati nelle preparazioni cosmetiche in virtù delle loro proprietà anti-invecchiamento anche per uso topico.

Oltre a quanto sopra, a fare da vero e proprio propulsore della domanda di polifenoli, si aggiunge il progressivo innalzamento dell'età media della popo-



Fig. 5 - Principali aziende nel mercato mondiale dei polifenoli

lazione delle nazioni ricche o ad alto GDP (Gross Domestic Product, prodotto interno lordo), da cui dipende il progressivo innalzarsi dell'importanza di patologie croniche, quali le patologie cardiovascolari, le patologie neurodegenerative (i.e. Alzheimer, Parkinson, etc.), nonché l'osteoporosi. Inoltre, anche la maggior attenzione alla forma fisica della popolazione geriatrica contribuisce a far crescere la domanda mondiale di polifenoli.

In parallelo, negli ultimi anni, anche la domanda di prodotti alimentari e nutraceutici rinforzati in vitamine e probiotici, quali ingredienti fondamentali per la prevenzione, è significativamente aumentata. I consumatori dei Paesi ricchi sono sempre più propensi a spendere in elementi di nutrizione sana e integratori alimentari come fonte di benessere generale, e tutto ciò si traduce in miglioramento della quota di mercato dei prodotti ricchi di polifenoli.

I polifenoli entrano anche come ingredienti di "Functional Foods and Beverages" (cibi e bevande funzionali), in particolare le bevande funzionali sono la

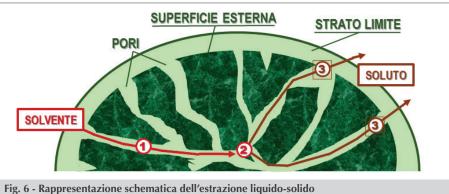
categoria con la maggior quota di mercato e la maggior percentuale di crescita.

Geograficamente, l'area asiatica del Pacifico ha rappresentato, nel 2015, la regione con il maggior consumo di polifenoli, con una quota del 40%. L'aumento della popolazione geriatrica in Giappone e Cina si prevede essere il fattore principale da cui dipenderà la porzione principale della crescita della domanda di mercato dei polifenoli nella prossima decade. Le società di rilievo nel mercato mondiale dei polifenoli sono riportate in Fig. 5.

Tecniche di estrazione - Stato dell'arte

La principale tecnica impiegata per estrarre composti bioattivi da matrici naturali è l'estrazione liquido-solido, ove la rimozione del soluto da una matrice solida avviene mediante l'impiego di un solvente o di un fluido supercritico, mediante principi basati essenzialmente su diffusione e osmosi (Fig. 6). In generale, un'estrazione liquido-solido prevede i seguenti passaggi fenomenologici fondamentali:

- 1. diffusione del solvente dal bulk della soluzione alla superficie del solido;
- 2. penetrazione del solvente nelle macroporosità e/o microporosità del solido (creando una fase imbibente continua);
- 3. dissoluzione del soluto presente nel solido, nel solvente (creando una soluzione concentrata in soluto);
- 4. diffusione del soluto verso la superficie del solido,





- generata dalla differenza di concentrazione del soluto nella soluzione, più concentrata all'interno della matrice rispetto all'esterno del solido;
- 5. diffusione del soluto attraverso lo strato limite nel bulk della soluzione.

Il processo estrattivo, e dunque la diffusione, si arresta quando si raggiunge una condizione di equilibrio tra la concentrazione di soluto nella soluzione che imbibisce il solido e quella più esterna. La velocità di diffusione delle molecole di soluto, da zone a maggior concentrazione a zone a minor concentrazione fino al raggiungimento dell'equilibrio, è governata dalla legge di Fick (Fig. 7).

In generale, il processo viene completato con la separazione meccanica della soluzione ricca di composti estratti dalla matrice solida esausta.

Tra le tecniche più tradizionalmente impiegate per l'estrazione di composti bioattivi da matrici vegetali si ricorda la macerazione statica, la macerazione con agitazione e la percolazione, ove la matrice solida da estrarre, dopo adeguata comminuzione viene messa a contatto con una fase liquida solvente, che nella maggior parte dei casi è costituita da soluzione idroalcolica con tenori di etanolo che possono variare dal 40 all'80%.

Occorre sottolineare che l'estrazione liquido-solido, è favorita da un efficiente ed intimo contatto matrice-solvente, per questo motivo nel tempo le tecniche sono state sviluppate nell'ottica di ottimizzare tale aspetto. Tuttavia tali tecniche tradizionali presentano limitazioni non ulteriormente superabili:

- impossibilità di effettuare estrazioni solvent-free;
- impossibilità di ottenere coefficienti di *mass transfer* oltre certi livelli, e di conseguenza l'impossibilità di ridurre i tempi di permanenza della fase di estrazione al di sotto delle 1-2 ore, con conseguenti stazionamenti (*hold-up*) non trascurabili di solventi negli apparecchi di estrazione.

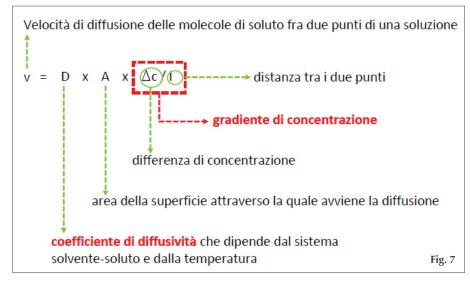
Proposta di "innovazione radicale"

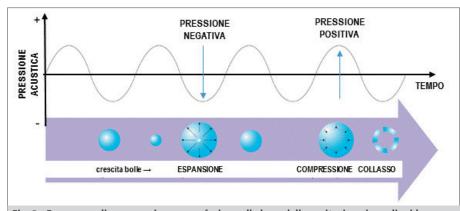
Dagli studi teorici, nonché dalle valutazioni sperimentali eseguite dalla "Green Technologies Development Platform", piattaforma tecnologica del DSTF (Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco dell'Università di Torino), emerge che, tra le tecniche di intensificazione di processo innovative ed emergenti, quella più promettente per l'estrazione dei microcomponenti ad alto valore nutraceutico, come nel caso nelle vinacce e nelle foglie di ulivo, risulta essere l'estrazione assistita da cavitazione controllata o "CAE" (Cavitation Assisted Extraction). Con il termine "cavitazione" si indica la transizione di fase liquido-vapore, in condizioni isoterme, causata da riduzione di pressione sino al valore della tensione di vapore della fase liquida. La cavitazione controllata può essere generata industrialmente per via acustica (ultrasuoni) e idrodinamica.

Nel caso di cavitazione generata da ultrasuoni (sonicazione) le onde acustiche, generate dai sonotrodi, si propagano nel mezzo fluido (solvente estraente), provocando la generazione di micro-getti, ovvero spostamenti meccanici, di piccola ampiezza

(dell'ordine dei micron) e di alta frequenza (in genere 20-40 mila oscillazioni al secondo).

La propagazione di un'onda acustica in un fluido, e in particolar modo di ultrasuoni, genera un'oscillazione di pressione di tipo sinusoidale. La prima parte dell'onda è di tensione, che genera una serie di bolle (per acqua e soluzioni acquose, di raggio compreso generalmente tra 10 e 200 micron), mentre la seconda parte, che segue immediatamente, è di compressione, che fa collassare le bolle create.





 $\mbox{Fig. 8 - Fenomeno di compressione e rarefazione alla base della cavitazione in un liquido } \\$

La bolla, quindi, si genera, cresce di dimensione e collassa, in un tempo di pochi microsecondi.

Quando le bolle collassano, le alte pressioni e temperature generano dei micro getti diretti verso la superficie solida da trattare, responsabili della rottura delle pareti delle cellule e del rilascio del loro contenuto nel mezzo estraente (Fig. 8).

La cavitazione è favorita in condizioni di bassa temperatura e quando le condizioni chimico-fisiche dell'hold-up del sistema cavitazionale sono tali da indurne la cavitazione, con la conseguente generazione di sciami di bolle in una massa liquida. Per un osservatore esterno, è come se il sistema fosse ad una temperatura ("T") e pressione ("P") decisamente più elevate rispetto a quelle della media del sistema stesso. Questo accade proprio perché la parte di quota di trasformazione chimica che avviene all'interno di ciascuna micro bolla per il relativo periodo di vita, avviene a condizioni di T e P di qualche ordine di grandezza superiore a quelle medie del sistema stesso.

La giustificazione dell'incremento di prestazioni nell'estrazione mediante l'impiego di ultrasuoni è da attribuirsi all'intensificazione del trasferimento di massa e alla facilitazione dell'accesso del solvente alle cellule vegetali; in altre parole, le onde sonore con frequenze superiori ai 20 kHz generano un incremento significativo della resa di estrazione in quanto causano alternativamente espansioni e compressioni della matrice, con formazione di micro bolle, accentuando la penetrazione del solvente nelle cellule della matrice.

Nel caso di cavitazione idrodinamica, la cavitazione controllata è generata da elementi cavitazionali o ca-

vitatori idrodinamici di tipo "rotore-statore", in cui l'elemento rotore impone al fluido una velocità tale da generare cavitazione. Controllare la cavitazione significa controllare la dinamica delle bolle di vapore che si creano, facendole implodere dinamicamente in una regione confinata a più alta pressione.

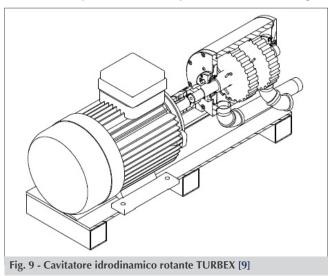
È proprio grazie alle alte temperature e alle pressioni locali che si generano dinamicamente nel-

la fase di implosione delle bolle dello sciame cavitazionale, che la cavitazione controllata può essere impiegata competitivamente per estrarre composti ad alto valore aggiunto da matrici vegetali solide.

Un dispositivo di cavitazione idrodinamica controllata può impartire ad un liquido che lo attraversa alti sforzi di taglio, che generano micro-getti nel liquido, causa di implosioni asimmetriche delle bolle che massimizzano temperature e pressioni locali.

Questo può essere realizzato con una configurazione multirotore-multistatore, in cui uno o più dischi di opportuna geometria, collegati a un albero motore, ruotano all'interno di una camera confinata, generando attrito con il liquido contenuto e quindi creando cavitazione.

La matrice solida che contiene i composti da estrarre viene quindi sottoposta all'azione di diversi fenomeni, shock di pressione e temperatura, sforzi di taglio





e turbolenza, che la disgregano, rendendo più accessibili i composti da estrarre (Fig. 9).

L'estrattore cavitazionale realizza inoltre un mixing a livello microscopico, che elimina gli agglomerati solidi, rendendo più accessibile all'estrazione la matrice, quindi minimizzando il tempo di trattamento. Pertanto, alimentando una dispersione matrice solida-fase liquida a un cavitatore di tipo dinamico, si garantisce un effetto di disgregazione della matrice, con associata generazione di area interfacciale e incremento della volumetria della porosità della matrice stessa, quindi un effetto di micromescolamento di quest'ultima con la fase liquida estraente che, in un processo continuo, assicura l'ottimizzazione della resa di estrazione.

Inoltre, l'estrattore cavitazionale idrodinamico TUR-BEX permette l'alimentazione in controcorrente di fase liquida e fase solida, in una configurazione di operazione multistadio in controcorrente, ove a 3 stadi rotore-statore fisici corrispondono più di 15 stadi teorici di equilibrio, consentendo in tal modo il perfetto esaurimento delle matrici da estrarre, nonché la minimizzazione della portata di fase liquida. Sia la cavitazione generata da ultrasuoni, che la cavitazione idrodinamica, consentono di ottenere rese significativamente maggiori (i.e. dell'ordine di grandezza di +20÷+30% rispetto alla tecnica di estrazione tradizionale), in tempi considerevolmente minori (i.e. all'incirca <75% rispetto alla tecnica di estrazione tradizionale), lavorando a temperature di processo decisamente più basse rispetto alla tecnica di estrazione tradizionale (i.e. temperatura ambiente o poco superiore alla temperatura ambiente, contro la temperatura di ebollizione del solvente della tecnica tradizionale) e, per queste ragioni, stando agli approfondimenti sin qui svolti, potrebbe rivelarsi un'idea di innovazione radicale con potenzialità di divenire una "disruptive technology" nell'ambito della valorizzazione di scarti della filiera agroalimentare, quali foglie di ulivo e vinacce.

I ricercatori del DSTF dell'Università di Torino, nell'ambito delle attività della "Green Technologies Development Platform" hanno condotto con successo una serie di cosiddetti "proof of principle tests", nonché esperimenti di estrazione assistita da cavitazione sia ultrasonica con reattori a flusso (WEBER Ultrasonics AG), sia idrodinamica su cavitatore multistadio controcorrente TURBEX (BOB Service Srl) su vinacce

e su foglie di ulivo facendo uso di fase liquida estraente composta da sola acqua, in assenza di etanolo o altri solventi organici. Si tratta di processi continui o semicontinui in *loop* che forniscono un'eccezionale intensificazione di processo in un percorso virtuoso in linea con i principi della "Green Extraction" [1].

La sospensione recuperata dagli estrattori cavitazionali ha subito separazione di fase su decantatori e centrifughe (ANDRITZ), concentrazione su sistemi a membrana (Hydro Air Research Italia) e su idonee colonne di resine (Tecnoimpianti), con essiccamento finale su essiccatori a tamburo sotto vuoto (*vacuum drum dryer*) (ANDRITZ).

Rese di processo attese

Sulla base dei risultati delle prove di principio svolte si possono ipotizzare le seguenti rese di processo:

- vinacce: partendo da 1 tonnellata di vinacce da coltivazione biologica piemontese (al 45% di umidità) si prevede di ottenere 20 kg di estratto secco ricco in polifenoli valorizzabile 40 €/kg se venduto all'ingrosso in fusti, o 400-500 €/kg se venduto al dettaglio in confezioni di capsule da 500 mg;
- foglie di ulivo: partendo da 1 tonnellata di foglie di ulivo si prevede di ottenere 80 kg di estratto secco ricco in oleuropeina e altri polifenoli, valorizzabile 30 €/kg se venduto all'ingrosso in fusti, o 300 €/kg se venduto al dettaglio in confezioni di capsule da 500 mg.

Conclusioni

La nuova piattaforma tecnologica, con una serie di laboratori multifunzionali sviluppati con la diretta collaborazione delle aziende partner, è stata creata per colmare il *gap* fra accademia e industria e svolgere attività di ricerca, sviluppo e industrializzazione di processi innovativi, basati su apparecchiature di processo sviluppate dai partner, nei seguenti settori merceologici:

- i) estrazione microcomponenti, metaboliti primari e secondari (es. amidi, cellulose, lignina, polifenoli, antociani, xantine, pectine, flavonoidi, carotenoidi ecc.) da scarti agro-alimentari;
- ii) estrazione selettiva di principi attivi da matrici vegetali;
- iii) trasformazione multifase nel settore alimentare, nutraceutico, farmaceutico, cosmetico e degli aromi.

Inoltre, in senso generale o immateriale, la *Green Technologies Development Platform* è rappresentata dalla sommatoria delle conoscenze di tecnologia e processo dei partner, nonché dall'insieme di conoscenze e innovazioni generate dall'attività di ricerca e sviluppo congiunta. Gli esempi qui riportati illustrano come sia stato possibile affrontare studi ad ogni livello di *TRL (Technology Readiness Level)*, riducendo i tempi di sviluppo di un processo tecnologico innovativo che vede il business industriale come *driving force* e collettore di esperienze e competenze accademiche di aziende del settore.

BIBLIOGRAFIA

[1] F. Chemat et al. Int. J. Mol. Sci., 2012, **13**, 8615.

[2] www.ismeamercati.it

[3] P. lacopini et al., J. Food Comp. Anal., 2008, 21, 589.

[4] M. Gonzalez et al., Planta Med., 1992, 18, 251.

[5] R. De Pasquale et al., Plantes Med Phytoter., 1991, **25**, 134.

[6] I. Andreadou et al., J. Mol. Cell. Cardiol., 2007, **42**, 549.

[7] N.S. El et al., Nutrition Rev., 2009, **67**, 632.

[8] www.grandviewresearch.com

[9] G. Cavaglià, PCT Patent Application n. PCT/IB2018/050850, 2018.

Waste Valorisation from Olives and Grapes Supply Chain. A Proposal of Radical Innovation

This article presents a project of radical innovation aiming to valorise common agro-food biomasses to produce extracts rich in polyphenols without organic solvents, using efficient techniques for process intensification. A multidisciplinary team of chemists, pharmacists and process engineers with academic and industrial expertise has created a "Green Technologies Development Platform" with pilot flow systems for the study of innovative processes and effective technology transfer. Among the studies tackled by the technological platform we have selected two of the most important examples of the Italian agro-food chain, namely vine and olive oil production. Both the olive leaves and the grape pomace contain valuable secondary metabolites requested by pharmaceutical, cosmetic and food supplements industries.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 21

È disponibile il
21° volume della serie
"Targets in Heterocyclic Systems",
a cura di Orazio A. Attanasi,
Pedro Merino e Domenico Spinelli
http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/ths/vol_21_2017



Sono disponibili anche i volumi 1-20 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURIIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it

