

Proposta di programma agroindustriale

(Coordinatore Prof. Giovanni Giovannozzi)

La funzionalità biologica del pianeta Terra è legata al mantenimento degli equilibri tra i vari comparti biologici. Alcune alterazioni delle caratteristiche chimico-fisiche dei singoli comparti ambientali possono essere di grande impatto (anidride carbonica, ozono etc) o essere più limitate, ma non per questo meno bisognose di controllo, quali gli inquinamenti delle acque interne, di zone costiere dovute a fattori inquinanti, dei suoli. La limitazione di queste conseguenze può essere ottenuta con il controllo e modifiche dei processi produttivi e con la bioconversione o inertizzazione delle molecole inquinanti, particolarmente quelle organiche.

Tali modificazioni, principalmente con metodologie biologiche, sono molto efficienti nel caso di molecole facilmente biodegradabili, ma creano problemi di inquinamento nel caso di molecole "recalcitranti". In questo ambito assume particolare rilevanza il settore agroindustriale, comparto attivo e passivo per ciò che riguarda gli equilibri ambientali

Peraltro un particolare aspetto che diventa sempre più ricco di interesse e risultati è quello riguardante l'impiego di residui delle attività agricole per la produzione di composti ad alto valore aggiunto quali enzimi di interesse industriale, coloranti, tensioattivi biodegradabili, antiossidanti, e per la trasformazione ed immobilizzazione delle molecole inquinanti sulla componente organica dei suoli, ecc. mediante la utilizzazione di residui agroindustriali quali gli oleari, enologici, agrumari, da colture agrarie (grano, riso, mais, barbabietole, gusci di anacardio).

Detto vasto settore di ricerca ha pertanto due attività principali:

A)-il mantenimento degli equilibri ambientali nel settore agroindustriale

B)-la valorizzazione dei residui agroindustriali che costituiscono un incredibilmente vasta riserva di energia chimica e che permettono di utilizzare reflui di scarso valore o addirittura inquinanti per produrre beni nel settore della chimica fine.

Gli argomenti elencati rivestono notevole interesse scientifico di base ad applicato nonché commerciale e rispondono ai criteri di gestione ecologica dei processi produttivi per industrie alimentari, petrolifere, di materie plastiche, dietetiche, cosmetiche, farmaceutiche, e per problemi di inquinamento dovuto a composti organici

Per le due finalità sopra elencate vengono suggerite alcune linee di sviluppo che non esauriscono il programma

A) bioconversione di reflui e composti recalcitranti

Al **reflui di cantina** rappresentano per i Paesi a forte attitudine viti-vinicola un potenziale grave problema ambientale e sono costituiti da acque di lavaggio degli impianti, dei sistemi di raffreddamento ed imbottigliamento, la enorme variabilità nei volumi e nel carico inquinante (fino a 18-23000 mg/l di COD) di questo refluo rendono indispensabile l'individuazione di adeguati processi di trattamento (Mortgat, P.R. 1999. Env. Tech.; 190, 29-34).

Poiché le tecniche classiche di depurazione aerobia o anaerobia male si adattano a questo refluo; in alternativa, l'obiettivo è quello di mettere a punto processi di trattamento caratterizzati da bassi costi di installazione e gestione degli impianti e flessibilità ed elevata efficienza degli stessi dopo che sono stati sperimentati sistemi a dischi ruotanti, reattori anaerobi UASB, impianti multi-step, ecc. (Conti, F. 1994. Ind. Bev. 23, 583-588) che tuttavia hanno basse velocità di rimozione, sono piuttosto complessi e hanno elevati costi di installazione.

A2 pretrattamenti microbici aerobi e/o enzimatici ai fini delle rese e sulla cinetica del processo di metanogenesi. Durante gli ultimi 20 anni i batteri metanogenici hanno ricevuto un crescente interesse da parte della comunità scientifica..

Una delle possibili applicazioni dei metanobatteri può essere quella di produrre metano e di degradare nello stesso tempo residui agro-alimentari quali il siero di latte, le penne dei polli, o anche scarti alimentari con elevato contenuto di chitina. In questo modo, oltre a degradare il residuo agro-alimentare specifico e alla diminuzione dell'impatto ambientale, si possono ottenere prodotti con valore aggiunto quali metano, acidi organici ecc. con potenziali benefici per processi biotecnologici su piccola-media scala.

A3 Utilizzazione di polifenolossidasi , perossidasi e ossigenasi per trattamento di reflui di lavorazione agro-industriale contenenti composti organici tossici polialogenati o policiclici

Molto spesso nei reflui di diversi processi industriali e/o agroindustriali si ritrovano concentrazioni significative di composti aromatici recalcitranti sia di origine naturale che sintetica (pesticidi , i cui residui possono essere presenti sia nei prodotti agrari che nei suoli) . I costi complessivi di disinquinamento di effluenti di processi agroindustriali possono essere fortemente abbattuti mediante una rimozione selettiva di componenti altamente tossiche dalla miscela mediante enzimi quali le polifenolossidasi, , le perossidasi e le mono- e diossigenasi, quest'ultime prodotte da batteri. L'uso di questi enzimi riveste un potenziale enorme anche nelle applicazioni non strettament legate al settore agroindustriale

A4 Biotrasformazioni di residui colturali e di agroresidui: Le biomasse, genericamente intese, quando non sono utilizzabili vantaggiosamente, rappresentano un rifiuto; quando, invece, consentono una qualsiasi forma di utilizzazione economica, costituiscono una risorsa.

Il processo di compostaggio, basato sulla trasformazione delle biomasse che conducono alla sintesi di sostanze umiche e non umiche , si è progressivamente guadagnato un'attenta considerazione dei settori della ricerca e della società civile, e porta alla formazione di un prodotto stabile, il compost, che costituisce un valido supporto per il mantenimento della fertilità dei suoli e del quale possono essere utilizzate grandi quantità

Le bioconversioni potranno essere effettuate su residui di origine agraria con rivoltamento manuale del cumulo o utilizzando bioreattori con controllo dei parametri di temperatura e pO₂

B Valorizzazione di residui agroindustriali

B1 residui agrumari, ed in particolare il pastazzo d'agrumi che residua dai processi di estrazione dei succhi e dalla deoleazione delle bucce, rappresenta un grave problema ambientale per diverse aree del bacino del Mediterraneo, Sicilia e Calabria, in particolare, le maggiori regioni produttrici di agrumi in Italia.

L'elevato contenuto in pectine ed in cellulosa ne rende auspicabile l'utilizzo e la valorizzazione nel settore fermentativo (Labaneiah, M.E.O., Abou-Donia, S.A., Mohamed, M.S. e El.Zalaki, E.M. 1979. J. Food Technol., 14, 95-100; Moresi M., Petruccioli M., Federici F. 1991. Appl. Microbiol. Biotechnol., 34, 742-748) per la produzione di enzimi idrolitici (pectinasi e cellulasi) che trovano ampia utilizzazione nelle tecnologie alimentari industriali.

Obiettivi: sviluppare tecnologie che prevedono una utilizzazione e valorizzazione di questi residui in produzione microbiche di interesse industriale. mediante messa a punti di processi fermentativi che utilizzino microrganismi , funghi filamentosi in particolare.

B2: Residui Oleari. Le acque di vegetazione (A.V.) prodotte in elevatissima quantità (30 milioni di m³ annui) nel bacino del Mediterraneo dalla lavorazione delle olive, sono ricche di composti fenolici (mediamente 5g/L) che presentano attività citotossica e sono sia dannosi per

l'ambiente, sia impediscono una utilizzazione delle acque stesse per processi enzimatici e di metanogenesi.

Il progetto di ricerca innovativo proposto prevede dapprima una separazione tramite ultrafiltrazione di tali frazioni fenoliche a basso peso molecolare, al fine di permettere l'utilizzo delle A.V. come substrato per processi enzimatici e successivamente la valorizzazione con processi chimici eco-compatibili di tali frazioni fenoliche da trasformare in fine-chemicals.

Specificatamente è prevista la conversione di tali fenoli in chinoni con una metodica di ossidazione recentemente messa a punto dalla nostra unità di ricerca che prevede l'utilizzo di acqua ossigenata attivata dal metil-triossorenio in condizioni di catalisi eterogenea e quindi in condizioni di eco-compatibilità con un possibile successivo trasferimento tecnologico ed applicazione industriale dei processi di laboratorio.

I chinoni sono molecole con attività antiossidante utilizzati nell'industria cosmetica e dietetica e come additivi stabilizzanti nelle vernici e nelle materie plastiche (Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edn. 1981, vol. 2, pg. 72; *ibid.*, 4th edn. 1992, pg. 113; Saladino, R.; Neri, V.; Mincione, E.; Carlucci, P.; 1999; Oxidative transformation of waste water phenol components by heterogeneous catalysis with MeReO₃/H₂O₂ system. 1st International Conference on Solid Waste, Rome (Italy), 7-9 April 1999, pp. 755).

A loro volta le foglie ottenute dalla potature dell'olivo sono ricche in flavonoidi, fenoli con molteplici attività biologiche e che attualmente sono di grande interesse per chimici, biologi e medici. Essi sono antiossidanti, capillaroprotettivi, germicidi, ipotensivi, estrogenici (Conference on polyphenols – Lille (France), 1998, vol. 1 e vol. 2 degli atti "Polyphenol communications '98"; Il Farmaco, 1995, vol. 50, pg. 245; *ibid.* 1995, vol. 50, pg. 595; *ibid.*, 1996, vol. 51, pg. 219).

Tali flavonoidi saranno sottoposti a processi di poliossidrilazione e trasformazione ossidativa utilizzando sia l'acqua ossigenata attivata da metil-triossorenio, sia un reagente estremamente selettivo il dimetil-diossirano già ampiamente sperimentato dalla nostra unità di ricerca.

Le molecole ottenute saranno testate ai fini sia di uno studio del rapporto attività/struttura, tuttora carente, che di una loro utilizzazione come antiossidanti (Bernini, R.; Mincione, E.; Sanetti, A.; Bovicelli, P.; Lupatelli, P. "An efficient Oxyfunctionalization by Dimethyldioxirane of the Benzylethereal Carbon of Flavonoids; a General and useful way to antocyanidins", *Tetrah. Lett.*, 1997, 38, 4651).

L'Oleuropeina, un glicoside iridoidico, presente in elevata percentuale nelle foglie dell'olivo, sarà sottoposta a processi di idrolisi enzimatica al fine di estrarne l'idrossitirosolo, un pregiato e costoso antiossidante naturale utilizzato nel settore dietetico ed alimentare.

B3: Residui della lavorazione dell'Anacardio. Dalla lavorazione della noce di Anacardio, tostata per ottenere le nocciole commestibili, si ottiene un olio contenente gli anacardoli, alchil-fenoli nei quali il residuo alchilico è costituito da una lunga catena a C15. Tali anacardoli, prodotti nei paesi subequatoriali nell'ordine di 2-3 milioni di tonnellate annue, sono un prodotto commerciale e di basso prezzo (circa L.1000/kg) e si sono dimostrati utili come additivi o componenti di vernici, adesivi, laminati, gomme, plastificanti, resine etc.. Tali utilizzazioni sono tutte coperte da brevetti internazionali (La Chimica e l'Industria, vol. 61, 1979, pg. 718). In Italia tale olio è praticamente sconosciuto e pochissimo utilizzato. Le sue caratteristiche contemporaneamente idrofiliche ed idrofobiche, unitamente alla elevata stabilità alla temperatura, ne fanno un utile additivo per oli lubrificanti in vari settori industriali. La ricerca, da condurre in collaborazione con industrie del settore, prevede la messa a punto di nuove formulazioni di tali oli utilizzando gli anacardoli tal quali o modificati. Parallelamente tali fenoli saranno convertiti con processi eco-compatibili a base di acqua ossigenata e metil-triossorenio nei corrispondenti chinoni con caratteristiche di antiossidanti e stabilizzanti (Mincione, E.; Saladino, R.; Neri, V.; Attanasi, O. "A new and efficient synthesis of ortho- and

para-Benzoquinones of Cardanol and Cardanol Derivatives by the Catalytic System MeReO₃/H₂O₂ Perkin Trans. I, 1999).

- **B4 le produzioni di enzimi a basso costo** costituiscono il presupposto per applicazioni biotecnologiche ecocompatibili che riguardano il settore alimentare, il disinquinamento, la degradazione di residui recalcitranti. Con l'impiego di residui provenienti dalle attività agricole è possibile produrre a basso costo per fermentazione in fase solida o sommersa enzimi, quali xilanasi, proteasi, amilasi cellulasi, lipasi, pectinasi, poligalatturonasi, polifenolo ossidasi, perossidasi, ossigenasi etc da applicare ai processi di bioconversione.

-

-B5 effetti agronomici del compost

L'impatto dell'attività antropica su un suolo può essere studiato valutando i cambiamenti delle sue proprietà. I fattori che determinano variazioni quali-quantitative della sostanza organica indirettamente causano delle modifiche allo stato di aggregazione delle particelle del suolo e quindi della micro e macroporosità. Inoltre, influiscono sulla massa, attività e biodiversità della microflora del suolo interagendo con il ciclo biogeochimico dei nutrienti e modificando il funzionamento dell'ecosistema. Per questa ragione è difficile che la qualità di un suolo possa essere definita da una singola misura. In questa linea di ricerca si prevedono determinazioni riguardanti gli effetti di compost di diversa origine su alcuni indicatori della struttura (porosità totale, analisi morfologica dei pori) , attività enzimatiche quali la deidrogenasica , fosfatase e proteasica-BAA e sulla qualità biologica e biochimica di un suolo coltivato a mais da foraggio in paragone con un fertilizzante di sintesi.