

SOTTOPRODOTTI

Il riutilizzo degli scarti di lana

*ANGELA MUCCIOLO , **CLAUDIO MUCCIOLO

*Dottore in Scienze e Tecnologie delle Produzioni Animali

**Servizio Veterinario, ASL Salerno

Le biomasse di scarto sono fonti rinnovabili di biopolimeri e rappresentano un punto di partenza per un progresso economico eco-sostenibile. Per biomasse si intendono sostanze di origine biologica in forma non fossile come gli scarti agricoli forestali, gli scarti di lavorazione di alcune industrie (agro-alimentare, tessile, del legno etc.), i reflui di origine zootecnica fino ai rifiuti urbani.

Una biomassa che riveste una notevole importanza dal punto di vista ambientale è la cheratina.

La cheratina è una proteina molto abbondante, essendo il maggior componente dei peli, delle piume, delle corna e delle unghie di mammiferi, uccelli e rettili ed è disponibile in grande quantità sotto forma di sottoprodotti dell'industria della lana e di scarti dell'allevamento e della macellazione. Costituisce inoltre una biomassa di difficile smaltimento, valutata a livello globale intorno ai 5 milioni di tonnellate/anno. Della lana prodotta in Europa, il 25% viene utilizzato in ambito tessile, mentre il 75% costituisce uno scarto. Solo in Sardegna, il cui patrimonio ovino con oltre tre milioni di capi costituisce il 44,7% di quello italiano, si producono annualmente oltre 4.000 tonnellate di lana.

Derivati idrolizzati (peptidi o amminoacidi) della cheratina trovano attualmente impiego nell'industria cosmetica, nella produzioni di detergenti e di schiumogeni antincendio biodegradabili.

In questo lavoro abbiamo studiato numerosi metodi per estrarre dalle fibre di lana la cheratina e riutilizzarla in svariati settori, dalla filtrazione, al biomedicale, al vivaismo, al *feed*, al cosmetico.

Cheratina

Le cheratine rappresentano un gruppo di proteine fibrose prodotte nelle cellule epiteliali di alcuni vertebrati come rettili, uccelli e mammiferi.

Le proteine sono polimeri naturali di peso molecolare relativamente alto (> 3kDa) dove l'unità di base è costituita dagli α -amminoacidi. La condensazione di diverse molecole amminoacidiche produce un polimero lineare. Le cheratine si di-

stinguono dalle altre proteine fibrose per il loro elevato contenuto di zolfo presente nei residui dell'amminoacido cistina. La cistina deriva dalla reazione di due gruppi di cisteina. La quantità di cisteina dipende dalla fonte di cheratina e in genere varia tra il 7 e il 20% in moli di tutti i residui amminoacidici.

Nelle foto 1 e 2 si può osservare la complessa struttura morfologica di una fibra di lana vista mediante Microscopia Elettronica a Scansione (SEM). Secondo le ipotesi più accreditate, le catene polipeptidiche sono organizzate in gruppi di due o tre in strutture ad alfa-elica dette protofibrille; insieme di protofibrille, riunite in fascetti coassiali e cementate da una matrice amorfa proteica (CMC) ricca in zolfo costituiscono le microfibrille. Gruppi di microfibrille, orientate secondo l'asse maggiore e incluse anch'esse nella matrice interfibrillare, formano le macrofibrille, costituenti principali delle cellule corticali. L'insieme di queste cellule fusiformi, di lunghezza di circa 100 μm e diametro massimo di 4-5 μm , differenziabili per struttura morfologica e comportamento chimico-fisico nelle due tipologie "para" (acidofile, compatte, resistenti, poco reattive) e "orto" (basofile, più amorfe ed accessibili ai reattivi e più idrofile) è detto cortex e costituisce circa il 90% in peso del materiale fibroso. Il cortex è completamente avvolto da tre strati concentrici di materiale cheratinico chiamati, dall'interno verso l'esterno, rispettivamente endo, eso ed epicuticola, formanti le cellule cuticolari o scaglie, la cui forma e frequenza di riscontro dipendono dal tipo di pelo.

L'estrazione della cheratina

Nella cheratina della lana, i legami a ponte di zolfo inter e intramolecolari danno origine a una struttura tridimensionale compatta che conferisce elevata stabilità e resistenza agli agenti chimici e agli attacchi enzimatici [1].

L'estrazione della cheratina, data la sua elevata stabilità tridimensionale, è un processo piuttosto complesso che può aver luogo solo mediante rottura dei legami a ponte di zolfo dei residui di cistina.



Foto 1. Fibre di lana viste al SEM 1000X (foto: C. Vineis, CNR – ISMAC, Biella, 2015).



Foto 2. Fibre di cashmere viste al SEM 1000X (foto: C. Vineis, CNR – ISMAC, Biella, 2015).

I metodi di estrazione che vengono attualmente utilizzati sono diversi a seconda del tipo di cheratina che si vuole ottenere (pesi molecolari, composizione amminoacidica, grado di ossidazione della cisteina, utilizzo finale). Sono utilizzati:

- metodi convenzionali per via chimica: mediante agenti riducenti, ossidanti (come proposto da Yamauchi *et al.*, 1996) o per solfitolisi dove, invece, si intende la reazione della lana con ioni solfito che provoca la rottura dei ponti di zolfo producendo residui di cisteina e sali di Bunte [5]. La solfitolisi ossidativa converte un bisolfuro a due anioni S-solfonati (sali di Bunte);
- metodi non convenzionali per via chimica: mediante idrossido di sodio;
- via chimico-fisica: mediante *steam explosion* o mediante idrolisi assistita da microonde. Il processo di *steam explosion* consiste in un trattamento della lana con vapore a temperature e pressioni elevate e successiva esplosione per decompressione. Tutto il materiale esplose contro le pareti del reattore e ne deriva un fango da cui è possibile separare una fase solida e una liquida tramite filtrazione. La fase solida viene essiccata, mentre la fase liquida viene centrifugata ottenendo un sedimento e un supernatante. Invece, l'idrolisi assistita da microonde consiste nel far avvenire l'idrolisi ottenuta mediante autoclave con temperature variabili da 150 a 180°C, all'interno di un microonde. Le reazioni chimiche in forno a microonde mostrano infatti vari vantaggi rispetto a come avverrebbero senza di esso: condizioni più blande (T e pH); no reazioni collaterali; tempi più brevi; risparmio di energia.
- via enzimatica: mediante l'utilizzo di nuove cheratinasi prodotte (Progetto presentato alla call KBBE del FP7).

Un metodo alternativo di estrazione delle proteine dalla lana consiste nel trattare le fibre di lana con acido peracetico o performico, in grado di ossidare la cistina in acido cisteico

[3-4]. L'estrazione della cheratina mediante ossidazione produce tre gruppi di proteine: α , β e γ che derivano rispettivamente dai filamenti intermedi, dalla matrice che li circonda e dal CMC.

I progressi fatti nei processi di estrazione, purificazione e caratterizzazione di cheratine, ha portato a una crescita esponenziale dei materiali a base di cheratina e dei loro derivati. In questi ultimi anni sono stati studiati diversi processi di trasformazione della cheratina; in particolare, la cheratina estratta dalla lana e dalle piume è stata trasformata in film, gel, schiume e fibre [6-8]. In molti casi, questi materiali a base di cheratina hanno dimostrato una eccellente compatibilità. I nostri studi si sono focalizzati molto, oltre a queste biotrasformazioni, anche nella produzione di nano fibre elettrofilate a base di cheratina.

Nanofibre a base cheratina

Il diametro delle fibre è una delle caratteristiche che condiziona maggiormente le proprietà estetiche e tecnologiche dei manufatti tessili. La diminuzione del diametro comporta un enorme incremento della superficie specifica tanto che un grammo di materiale può avere la superficie di un campo da tennis. Fibre così fini consentono di fabbricare prodotti con particolari requisiti di traspirabilità, termocoibenza, porosità, flessibilità e morbidezza.

Queste eccellenti caratteristiche rendono le nanofibre candidate ideali per lo sviluppo di molte applicazioni nel campo della tecnologia dei materiali fibrosi.

I principali impieghi delle nanofibre in generale possono essere: dispositivi biomedicali (es. protesi, *scaffold* per la crescita cellulare, sistemi di rilascio controllato di farmaci, sistemi diagnostici); dispositivi elettronici e fotovoltaici; supporti filtranti a elevata efficienza; dispositivi per la protezione



Foto 3. Membrana di nanofibre di cheratina elettrofilate e dettaglio della membrana vista al SEM (foto: Vineis C. et al., 2013).

individuale (es. tessuti protettivi contro agenti infettivi); rinforzi per materiali compositi; non-tessuti con caratteristiche di elevato potere pulente e grande leggerezza.

Dal momento che la cheratina possiede proprietà particolari, quali la biodegradabilità (*in vitro* e *in vivo*), la capacità di supportare la crescita dei fibroblasti, la capacità di assorbire la formaldeide e altri composti organici volatili (VOC) e infine di complessare i metalli pesanti, unendo queste caratteristiche con quelle tipiche delle nanofibre, elettrofilando nanofibre a base di cheratina è possibile ottenere dei materiali utili in diversi settori.

Vineis C. et al., 2013 [10] hanno elettrofilato nanofibre di cheratina *in blend* con diversi polimeri (cheratina/polietileno, cheratina/fibroina, cheratina/nylon, cheratina/chitosano e cheratina pura) da utilizzare nel settore biomedicale (come scaffold per la crescita cellulare) e nel settore della filtrazione aria e acqua (come filtri “attivi”).

L'apparato di elettrofilatura consiste generalmente di un estrusore che spinge la soluzione polimerica all'interno di un capillare metallico e di uno schermo di raccolta posto di fronte al capillare. Il capillare e lo schermo collettore sono caricati elettrostaticamente a un diverso potenziale elettrico. Il sistema di alimentazione della soluzione polimerica è costituito da una pompa di precisione che spinge una siringa collegata a un capillare che termina con un ago metallico.

L'ago è collegato elettricamente al generatore di alta tensione che può alimentare una tensione da -30 a +30 kV. Il piatto di raccolta è un disco metallico rotante messo a terra, la cui di-

stanza dal capillare può essere variata da circa 8 a oltre 30 cm. Il processo di formazione del filamento con l'elettrofilatura avviene in diverse fasi. In una prima fase le cariche elettriche tendono ad accumularsi sulla goccia di soluzione polimerica che si trova sulla punta del capillare. Con l'aumento della densità di carica la goccia passa dalla tipica forma sferica a una forma conica detta “cono di Taylor”.

A questo punto, dall'apice del cono viene emesso un getto carico di fluido avente un diametro nettamente inferiore al capillare. Il getto inizialmente ha traiettoria rettilinea in quanto le forze elettrostatiche di repulsione a cui è sottoposto sono molto elevate. Successivamente il campo elettrico diverge e l'intensità della forza elettrostatica diminuisce. La traiettoria del getto polimerico diventa allora disordinata e caotica. Il getto polimerico elettricamente carico emesso dal capillare è infatti soggetto a diverse forze di natura viscoelastica ed elettrostatica che rendono la sua traiettoria simile al movimento di una frusta (fenomeno di *whipping*). Il filamento prodotto durante l'elettrofilatura è uno solo che si deposita in modo casuale sul collettore formando una membrana con struttura di tessuto-non-tessuto di nanofibre (foto 3).

A causa delle difficoltà di maneggiare le membrane di nanofibre, la produzione di media filtranti avviene depositando lo strato di nanofibre su supporti porosi, in generale, filtri in microfibre convenzionali (compositi nanofibre-microfibre). Inoltre alcuni lavori [9] hanno evidenziato come un sottile strato di nanofibre posto sopra un filtro di cellulosa, non solo migliora l'efficienza di filtrazione senza un decremento della durata del filtro, ma protegge dall'intasamento riducendo la penetrazione di particelle di polvere submicrometriche, facilitando i processi di pulizia.

Nella foto 4 si osserva un supporto filtrante costituito di fibre in polipropilene su cui abbiamo elettrofilato nanofibre di cheratina. Tale filtro ha la particolarità di unire le proprietà tipiche delle nanofibre e cioè di migliorare l'efficienza di filtrazione meccanica di aria e acqua, alle proprietà della cheratina e cioè quelle di essere attiva nei confronti della formaldeide e dei metalli pesanti (in quanto la cheratina è in grado di legarli chimicamente e in modo stabile).

Su tali filtri sono stati fatti numerosi studi per testare la capacità di assorbire i metalli pesanti e la formaldeide. Per brevità verranno qui presentati solo alcuni risultati.

Un esempio è stato lo studio di assorbimento di ioni Cu^{2+} sulle membrane di nanofibre di cheratina/nylon (PA6) a diversi rapporti in peso.

L'effetto della concentrazione iniziale di ioni rame, è stato studiato paragonando le capacità di adsorbimento delle nanofibre di cheratina ottenute partendo da soluzioni a concentrazioni di ioni Cu^{2+} che variano da 40 a 35.000 $\mu\text{g/l}$, a pH 5,8 e lasciando le membrane immerse per 24 ore.

Si è visto che le capacità di adsorbimento aumentano all'aumentare della concentrazione iniziale di ioni rame, in quanto più è concentrata la soluzione di partenza e maggiore è la forza di tra-

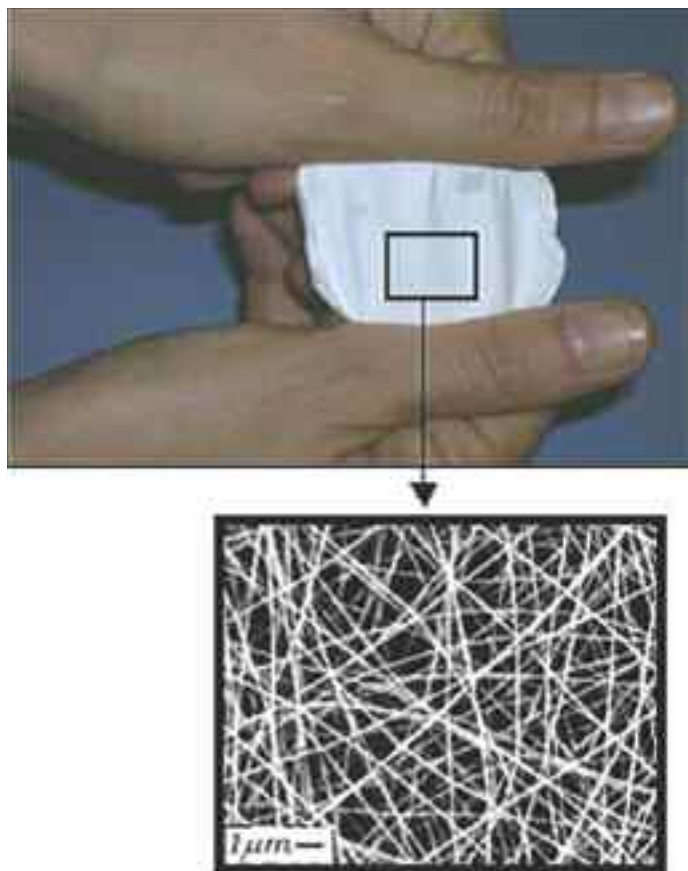


Foto 4. Nanofibre di cheratina su substrato filtrante viste al SEM (foto: Vineis C. et al., 2013).

sferimento di massa sulla membrana. Inoltre, per le nanofibre, la capacità di adsorbimento aumenta all'aumentare del contenuto di cheratina, e questo perché le nanofibre più ricche di cheratina hanno una superficie specifica maggiore. Tuttavia, l'effetto della superficie specifica è molto più evidente se si paragona la capacità di adsorbimento delle nanofibre a base di cheratina con quella delle fibre di lana: le nanofibre a base di cheratina hanno una capacità di adsorbimento di due ordini di grandezza superiore a quella delle nanofibre e questo è dovuto alla più elevata superficie specifica che possiede una membrana nano strutturata rispetto a un materiale preparato usando fibre di diametro micrometrico. I test di adsorbimento di formaldeide invece sono stati effettuati su filtri multicomponenti costituiti da un non-tessuto in microfibrilla di polipropilene (filtro convenzionale per aria) su cui sono state depositate nanofibre di cheratina/nylon 90/10. I test di adsorbimento di formaldeide sono stati effettuati usando una camera satura di vapori di formaldeide. La ca-

pacità di adsorbimento di formaldeide delle nano fibre contenenti il 90% di cheratina è stata paragonata con quella di nanofibre di puro nylon (PA6).

Si è visto che l'abbattimento di formaldeide è maggiore quando si usano nano fibre contenenti il 90% di cheratina; infatti, il filtro di polipropilene e il filtro di polipropilene funzionalizzato con nanofibre di nylon riducono del 30% la concentrazione iniziale di formaldeide, mentre le nanofibre a base di cheratina sono in grado di ridurre fino al 70% la concentrazione iniziale di formaldeide.

Altre trasformazioni della cheratina

Abbiamo considerato la cheratina estratta dalle fibre di lana non solo sotto forma di nanofibre, ma anche sotto forma di film in miscchia intima con nylon o con polipropilene per il *packaging*. È interessante per il futuro prossimo la produzione di vasi biodegradabili per il vivaismo, prodotti con cheratina proveniente da fibre di lana sciolte in soda e miscelata a solido digerito proveniente da digestione anaerobica di deiezioni animali. Questi vasi sono molto interessanti, oltre che per il fatto di utilizzare scarti di lana e scarti animali di difficile smaltimento, anche in quanto hanno la particolarità di essere biodegradabili e non è più necessario il trapianto delle piantine [10].

Bibliografia

1. Alexander P, Earland C. Nature, 1950;166,396.
2. Anker CA. Method of preparing keratin-containing films and coatings. US Pat., 1972; 3:642,498.
3. Cecil R, McPhee JR. Adv. Protein Chem., 1959;14:302.
4. Dowling M, Crewther WG, Parry DAD. Biochem. J., 1986;236:705.
5. Kawano Y, Okamoto S. Film and gels of keratin. Kagaku Seibutsu, 1975;13:291-292.
6. Okamoto S. Formation of films from some proteins. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 1977;24:40-50.
7. Grafe TH, Graham KM. Nonwovens in Filtration Meeting, Fifth International Conference, Stuttgart (GER) 2003. <http://donaldson.com/en/filtermedia/support/datalibrary/003321.pdf>.
8. Thompson EOP, O'Donnel IJ, Aust. J. Biol. Sci., 1959;12:282.
9. Vineis C, Aluigi A, Varesano A, Tonetti C, Mazzuchetti G. CNR-ISMAL, Istituto per lo studio delle Macromolecole, Biella - ALIMENTA. 2013; XXI (3): 63-68.
10. Yamauchi K, Yamauchi A, Kusunoki T, Kohda A, Konishi Y. J. Biomed. Mater. Res. 1996;31:439-44.