

**Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021**

Titolo del progetto: Solventi ad eutettico profondo per l'estrazione sostenibile di micronutrienti dagli scarti di lavorazione agricola.

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:  
SCIENZE CHIMICHE

Responsabile scientifico: Valentina Migliorati/Paola D'Angelo

Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6

Numero di mensilità da svolgere all'estero: 6 presso Laboratoire de Chimie Théorique UMR 7616 CNRS Sorbonne Université CC 137, 4, place Jussieu 75252 Paris Cedex 05 - France

Azienda: C4T S.r.l. Closeum Combinatorial Chemistry Centre for Technology. Via della Ricerca Scientifica snc, Ed. PP2 - Macroarea Scienze 00133 - Rome (IT)

Progetto di ricerca:

L'obiettivo di questo progetto è la sintesi, la caratterizzazione e l'applicazione di solventi ad eutettico profondo (DES dall'inglese Deep Eutectic Solvents) per l'estrazione sostenibile di micronutrienti dagli scarti di lavorazione agricola. L'importanza e la necessità di tali studi ricade sul fatto che le verdure, che rappresentano un'importante fonte di cibo, generano ogni anno un'enorme quantità di rifiuti durante le varie fasi del processo agricolo o nelle industrie alimentari. Se i rifiuti vegetali non vengono trattati correttamente possono portare alla contaminazione dell'ambiente e questo fenomeno ha spinto la comunità scientifica alla ricerca di una soluzione green a questo problema. Gli scarti vegetali o i loro sottoprodotti contengono molti metaboliti primari (carboidrati, proteine, lipidi, vitamine, ecc.) e secondari (flavonoidi, polifenoli, carotenoidi, ecc.) con potenziale efficacia terapeutica come antiossidanti, antinfiammatori, antitumorali e con attività cardioprotettiva. Valorizzando i sottoprodotti vegetali attraverso processi specifici è possibile renderli fonti potenziali di nutraceutici, ingredienti alimentari, alimenti funzionali, additivi alimentari e prodotti cosmetici, oltre a consentire una riduzione della contaminazione ambientale. Dato che la maggior parte delle piante medicinali vengono coltivate anche per la produzione di tali bioattivi, valorizzando gli scarti e i sottoprodotti vegetali si può ottenere una fonte alternativa e più economica per il loro sviluppo, ottenendo allo stesso tempo la protezione di specie vegetali in via di estinzione. Risulta quindi fondamentale sviluppare procedure per estrarre i micronutrienti dagli scarti di lavorazione agricola e ottimizzarne l'estrazione, l'isolamento, la separazione e la conservazione. A tal fine, una delle sfide più interessanti è trovare, creare e sviluppare metodologie green in linea con i dodici principi della chimica verde. Le tecniche di estrazione si basavano storicamente sull'utilizzo di solventi organici volatili, la maggior parte dei quali sono infiammabili, volatili e altamente tossici. Per questo motivo è fondamentale sviluppare tecniche di estrazione più rispettose dell'ambiente e, a tal proposito, sono stati inizialmente proposti come solventi verdi da utilizzare come alternativa ai solventi organici nelle tecniche di estrazione i liquidi ionici (LI). Alcuni studi hanno tuttavia evidenziato diversi limiti dei LI che includono la loro tossicità, scarsa biodegradabilità e i loro costi elevati.

Nell'ultimo decennio è emersa un'alternativa molto interessante ai LI che è rappresentata da una nuova generazione di solventi, i DES, che al contrario dei liquidi ionici non presentano problemi di tossicità né di costo elevato.

Il termine "eutettico" è usato fondamentalmente per descrivere una miscela di due o più composti che, ad una composizione ben definita, mostra un punto di fusione che rappresenta un minimo nel diagramma di stato. I DES in particolare sono costituiti da una miscela di un sale e di uno o più donatori di legami idrogeno e possiedono la

particolare caratteristica di avere un punto di fusione significativamente inferiore a quello dei singoli componenti. È stato dimostrato che i DES hanno proprietà interessanti simili a quelle dei LI, tra le quali una volatilità trascurabile, elevata conduttività e non infiammabilità. Tuttavia, i DES hanno tantissimi vantaggi rispetto ai LI, in quanto sono meno costosi, più sinteticamente accessibili, non tossici e biodegradabili. Inoltre, i componenti più comuni dei DES sono composti biocompatibili presenti in natura che non sono pericolosi se rilasciati nell'ambiente.

In questo progetto intendiamo dunque sviluppare, sintetizzare, caratterizzare e applicare DES per l'estrazione sostenibile di micronutrienti dai rifiuti di lavorazione agricola. Un grande vantaggio dei DES rispetto ai solventi molecolari è che hanno un'eccezionale flessibilità di formulazione che fa sì che possano essere progettati attraverso una scelta ragionata dei componenti di partenza per migliorare l'efficienza delle tecniche di estrazione ma anche per soddisfare specifici requisiti. Uno degli obiettivi del progetto sarà quello di conferire proprietà antiossidanti ai DES per poter preservare i micronutrienti estratti suscettibili di ossidazione. Inoltre, svilupperemo approcci per ripulire il DES dopo il processo di estrazione e riutilizzarlo per ulteriori purificazioni.

Lo sviluppo dei DES trarrà grande vantaggio dalla razionalizzazione delle proprietà dei DES sulla base di una comprensione dettagliata a livello atomico della loro struttura e dinamica. A tal fine effettueremo delle simulazioni di Dinamica Molecolare dei DES e da questi studi teorici sarà possibile ottenere una descrizione accurata delle proprietà chimico-fisiche di tutti i sistemi investigati. Inoltre, caratterizzeremo in modo dettagliato le proprietà strutturali dei sistemi da un punto di vista sperimentale mediante studi spettroscopici basati sulla spettroscopia di assorbimento dei raggi X e sullo scattering dei raggi X a largo e basso angolo.

Titolo del progetto (inglese): Deep eutectic solvents for sustainable extraction of micronutrients from agri-processing waste.

Progetto di ricerca (inglese):

The aim of this project is the synthesis, the characterization and the application of Deep Eutectic Solvents (DESs) for the sustainable extraction of micronutrients from agri-processing waste.

The importance and need for such studies resides on the fact that vegetables, which represents an important source of food, also generates a huge amount of waste annually during various stages of the agricultural process or in the food industries. If vegetable waste is not processed properly it can lead to contamination of the environment, which has led the scientific community to the search for a green solution to this problem. Vegetable wastes or their byproducts contain a large number of primary (carbohydrates, proteins, lipids, vitamins, etc.) and secondary metabolites (flavonoids, polyphenols, carotenoids, etc.) with potential therapeutic efficacy such as antioxidant, antiinflammatory, anticancer, and cardioprotective activities. Valorization of vegetable byproducts through various processes makes them a potential source of nutraceuticals, food ingredients, functional foods, food additives, and cosmetic products, along with enabling a reduction in environmental contamination. Since most of medicinal plants were also cultivated for production of these bioactives, valorization of vegetable wastes and byproducts serves as an alternate and cheaper source for their procurement, along with the protection of endangered plant species. It is therefore fundamental to develop procedures to extract micronutrients from agri-processing waste and to optimize their extraction, isolation, separation and preservation. To this end, one of the most attractive challenge is finding, creating and developing green methodologies that are in line with the twelve principles of green chemistry. Historically, extraction techniques were based on the use of volatile organic solvents and most of them are flammable, volatile and highly toxic. For these reasons it is fundamental to develop more environmentally friendly extraction techniques and in this respect, ionic liquids (ILs) have initially emerged as a class of green solvents to be used as valid alternatives to organic solvents in extraction techniques. However, some studies have highlighted the limitations of ILs, such as toxicity, poor biodegradability, and high cost. On the other hand, a new generation of green solvents emerged in the last decade to overcome the problems of high price and toxicity of ILs: the DESs.

Fundamentally, the term "eutectic" is used to describe a mixture of two or more compounds that, at a well-defined composition, displays a unique and minimum melting point in the phase diagram. In particular, DES consist of a

mixture of a salt and one or more hydrogen bond donors, having a melting point significantly lower than that of each individual component.

DES have been shown to have interesting properties similar to those of ILs, including negligible volatility, high conductivity, non-flammability and other unusual solvent properties. However, DES show many advantages over ILs, as they are less expensive, more synthetically accessible, nontoxic, and biodegradable. Furthermore, common components of DES are naturally occurring biocompatible compounds that are not hazardous if they are released back into nature.

In this project we intend to develop, synthesise, characterize and apply DES for the sustainable extraction of micronutrients from agri-processing waste. A great advantage of DESs over molecular solvents is their outstanding formulation flexibility, they are indeed considered as “designer solvents”, which allows one to design them through the reasoned selection of starting components to improve the efficiency of the extraction techniques but also to meet specific requirements. One focus of the project will be to impart antioxidant properties to the DESs which allows one also to preserve the extracted micronutrients susceptible to oxidation. Moreover, we will develop approaches to clean up the DES after the extraction process and reuse it for further purifications.

The development of the DES materials will take great advantage from the rationalization of the DES properties on the basis of a detailed atomic level understanding of their structure and dynamics. To this aim, accurate Molecular Dynamics simulations of the DESs will be carried out and from these theoretical studies an accurate description of the chemico-physical properties of the systems will be obtained. Moreover, a detailed experimental characterization of the system structural properties will be achieved by means of spectroscopic studies based on X-ray Absorption spectroscopy and small/wide angle X-ray scattering.