



Università degli Studi di Padova

*Dipartimento di Agronomia, Animali, Alimenti, Risorse Naturali e
Ambiente (DAFNAE)*

Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Viticole ed Enologiche

TESI DI LAUREA

Valorizzazione degli scarti di *Callinectes sapidus* in agricoltura

Relatore: Dott.ssa Maria Giordano

Correlatori:

Prof.ssa Angela Trocino

Prof. Carmelo Maucieri

Laureando:

Luca Pascon

Matricola n. 2075951

ANNO ACCADEMICO 2024/2025

INDICE

1	Introduzione.....	1
1.1.	Origine e diffusione	1
1.2.	Problematiche legate alla presenza del granchio blu nell'ecosistema marino.	3
1.3.	Morfologia e ciclo vitale di <i>Callinectes sapidus</i>	5
1.4.	Usi commerciali del granchio blu.....	8
2.	Valorizzazione degli scarti di granchio blu.....	10
2.1.	Chitina e chitosano e loro impiego in campo agricolo	10
2.2.	Impiego degli scarti nei vari settori economici.....	13
2.3.	Uso di chitosano in enologia	16
3.	Chitina e chitosano in agronomia	18
3.1.	Proprietà del chitosano in campo agronomico.....	18
3.2.	Chitosano in viticoltura	20
3.3.	Applicazioni del chitosano su diverse colture agrarie.....	23
4.	Conclusioni	25
5.	BIBLIOGRAFIA.....	27
	Ringraziamenti.....	30

RIASSUNTO

La presenza del granchio blu, *Callinectes sapidus*, nel mar Mediterraneo rappresenta una importante minaccia per l'ecosistema marino e per le attività di pesca ed acquacoltura. Tale mollusco è originario delle coste atlantiche americane, tuttavia la sua capacità di adattamento, in particolar modo alla salinità e alla temperatura dell'acqua, ha comportato una rapida diffusione lungo le coste italiane, più nello specifico nella laguna veneta, ambiente favorevole alla sua riproduzione. Lo sviluppo incontrollato della specie aliena sta causando gravi danni; perciò, si rende necessario trovare delle strategie sostenibili per gestire la sua presenza.

L'obiettivo di questa tesi è quello di analizzare le caratteristiche del granchio blu, ponendo attenzione alle opportunità che offre la valorizzazione degli scarti ottenuti dalle lavorazioni primarie. Lo scopo è trasformare un problema ambientale in risorsa da utilizzare in più settori produttivi, tra cui quello agricolo, viticolo ed enologico.

Chitina e chitosano, biopolimeri naturali derivati dal carapace di *Callinectes sapidus*, grazie alle loro proprietà biodegradabili, antimicrobiche, filmogene e biostimolanti trovano larga applicazione in campo agronomico per una gestione sostenibile delle colture di interesse economico. Più precisamente il chitosano può essere usato come fertilizzante, ammendante del terreno oppure principio attivo nei trattamenti fitosanitari, garantendo una buona crescita della pianta limitando l'uso di sostanze chimiche di sintesi.

In campo viticolo il chitosano è particolarmente apprezzato perché efficace nella lotta contro *Plasmopara viticola*, uno dei patogeni più pericolosi per la vite. Ciò permette di limitare l'impiego di rame, ed evitare così danni all'ambiente e alla salute umana. Oltretutto, consente anche di migliorare la qualità delle uve e di conseguenza del vino rimanendo in linea con un approccio sostenibile richiesto dal mercato.

La tesi vuole evidenziare come, a partire da una problematica per l'ambiente e l'uomo, si possa attraverso la ricerca trovare soluzioni innovative, sostenibili e soprattutto utili nella gestione di altri settori economici, in questo caso legati in particolar modo all'agricoltura. In quest'ottica nel futuro, anche nel settore viticolo, ci saranno ottime prospettive che permetteranno di seguire i principi di transizione ecologica.

1 INTRODUZIONE

1.1. *Origine e diffusione*

Callinectes sapidus, crostaceo decapode appartenente alla famiglia delle Portunidae, è originario della costa atlantica delle Americhe (Figura 1), a partire dalla regione della Nuova Scozia fino ad arrivare al Golfo del Messico, e ancora oggi tale zona è la più popolata.

Tale mollusco presenta caratteristiche euraline ed euriterme, ovvero ha un'elevata capacità di adattamento alla variazione di salinità e temperatura dell'acqua in cui vive; caratteristiche che ne determinano la resistenza anche in habitat non favorevoli.

La grande adattabilità del mollusco ai diversi ecosistemi ha garantito la sua diffusione in gran parte del mondo, in particolare sono state eseguite catture nelle coste della Turchia, in Nord Africa, nel Mar Nero e in tutto l'Adriatico principalmente in Italia, Albania, Montenegro e Croazia (Stefanov et al., 2021) (Figura 2). In Italia la gran parte della popolazione è situata nelle lagune venete e dell'Emilia-Romagna fino alla laguna di Marano e al Golfo di Trieste. Alcune segnalazioni arrivano anche dal porto di La Spezia, sulle coste della Sicilia orientale e della Sardegna (Manfrin et al., 2016).

La caratteristica di essere una specie euralina permette a *Callinectes sapidus* la possibilità di sopravvivere anche in acque dolci e quindi la possibilità di risalire i fiumi. L'habitat di sviluppo cambia in base alla taglia, il sesso e lo stadio di muta del mollusco. Generalmente gli esemplari maschili si trovano più vicino alla foce dei fiumi mentre quelli femminili migrano verso il mare per depositare le uova (Scalici et al., 2022).



Figura 1: Diffusione del granchio blu sulla costa atlantica delle Americhe

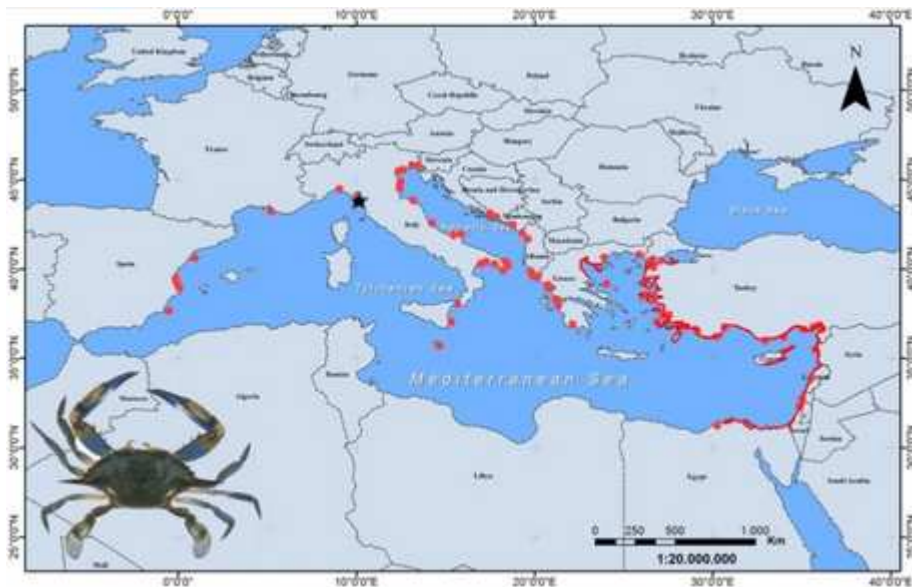


Figura 2: Diffusione del granchio blu nel Mar Mediterraneo

1.2. Problematiche legate alla presenza del granchio blu nell'ecosistema marino

La presenza del granchio blu nel Mar Mediterraneo rappresenta una problematica grave. Infatti, essendo una specie alloctona impatta sia sulla struttura e funzionamento degli ecosistemi marini, sia sulle attività ittiche di pesca e acquacoltura. I danni sono dovuti principalmente alla predazione o competizione con specie autoctone, che possono sfociare nei casi più estremi nell'estinzione locale di quest'ultime e nella riduzione della biodiversità dell'ecosistema. A questa problematica sono associati danni alle attrezzature, oltre che alla riduzione delle rese per effetto di predazione su specie di valore commerciale, tra cui pesci, molluschi e altri granchi (Bacchin, 2025).

Le tecniche di caccia del granchio blu sono molteplici: attiva nei confronti di piccoli pesci piatti soprattutto in fase giovanile che vengono infilzati oppure tagliati per mezzo delle chele, scavando nel substrato per ricercare molluschi localizzati tramite la capacità di captare vibrazioni sul fondale oppure filtrando le alghe alla ricerca di piccole prede, ed infine è frequente la tendenza di entrare all'interno delle reti usate dai pescatori per cibarsi dei pesci presenti.

Le principali caratteristiche che rendono *Callinectes sapidus* un abile predatore sono le notevoli dimensioni, la durezza delle chele, la forza dei muscoli adduttori e l'aggressività nei confronti delle specie predate (McConaughy et al., 2002).

Per quanto riguarda i danni recati al comparto ittico, una delle zone maggiormente colpite è sicuramente il delta del Po dove, nel 2023, è stato registrato un enorme aumento di tale specie aliena. In particolare, i pescatori registrano la diminuzione della presenza di prodotti autoctoni quali cefali, cozze, anguille e soprattutto della vongola verace, fonti di reddito per molte famiglie (Natin, 2024).

Un altro aspetto di danno da tenere in considerazione è il fatto che *Callinectes sapidus* ospita un parassita del genere *Hematodinium* che provoca la Bitter Crab Disease (BCD), nota anche come “malattia del granchio amaro” che compromette la sanità e il gusto delle carni di crostacei una volta cucinate (Morado, 2007). Su tale parassita sono state condotte delle ricerche dall'istituto Zooprofilattico Sperimentale delle Venezie, in particolar modo per studiare il livello di infettività con i crostacei di maggiore interesse economico (Gustinelli et al., 2023). Da tale studio effettuato per mezzo di catture nelle coste delle regioni di Veneto (33% di positività), Emilia Romagna (97% di positività) e Friuli Venezia

Giulia (0% di positività) è emerso che *Hematodinium* si manifesta in una serie di cambiamenti della fisiologia dei crostacei dovuta ad una diminuzione delle cellule coinvolte nel sistema immunitario che garantiscono rapido sviluppo del parassita, con conseguente scarsa presenza di glucosio nell'emolinfa che rende il granchio meno vitale, quasi in condizioni di letargia.

Il tasso di infettività nell'uomo è pressoché nullo. Tuttavia, possono verificarsi dei casi di intossicazione alimentare nel caso in cui l'alimento venga ingerito crudo. Al contrario, è possibile la trasmissione tra crostacei di diverse specie. Per questo motivo, tali infezioni vengono monitorate e sono in via di studio più approfondito (Gustinelli et al., 2023).

1.3. Morfologia e ciclo vitale di Callinectes sapidus

La morfologia di *Callinectes sapidus* è caratterizzata dal carapace grigio-verde-bluastro e dai 10 arti, localizzati anteriormente e posteriormente. Il carapace, maggiormente sviluppato in larghezza, si presenta liscio e di forma ellittica con il bordo seghettato per la presenza in posizione frontale di 2 denti orbitali e 1 dente centrale, mentre nella parte antero-laterale si notano 9 denti di cui l'ultimo più sviluppato chiamato spina (Zuccollo, 2023). La forma dell'addome è considerata identificativa per distinguere i sessi, dato il dimorfismo sessuale, in particolar modo nel maschio assume una forma a T mentre nelle femmine inizialmente è triangolare per poi diventare in fase adulta semicircolare (Figure 3 e 4). Anche le chele sono un tratto distintivo. Infatti, i maschi presentano la tipica colorazione blu con le punte rosse mentre nelle femmine la colorazione principale è arancione con l'estremità violacea. Gli arti posteriori di forma appiattita chiamati paddle permettono al mollusco di nuotare anche per lunghe distanze, garantendo di muoversi al di fuori del proprio areale di introduzione (Zuccollo, 2023).



Figura 3: morfologia a confronto di esemplare femminile (foto a destra) e maschile (foto a sinistra) di *Callinectes sapidus*



Figura 4: addome a confronto di esemplare maschile (foto a sinistra), e femminile (foto a destra)

Il ciclo vitale del *Callinectes sapidus* è composto da sette stadi di zoea, ovvero le prime fasi larvali dove la morfologia non è ancora definita, seguiti poi da un unico stadio di megalopa, dopo il quale seguiranno varie mute fino a raggiungere l'età adulta.

Un aspetto fondamentale nelle fasi del ciclo vitale è il grado di salinità dell'acqua, infatti, la schiusa e lo sviluppo dei giovani avviene in acque salate; invece, l'accoppiamento e la cova delle uova in acque meno salate. La schiusa delle uova con rilascio, dunque, delle larve avviene in modo veloce e sincrono al momento della marea mattutina, generalmente sulla foce dei fiumi o lungo il litorale adiacente (Natin, 2024).

Lo stadio larvale dura circa 3-4 settimane nella quale si sviluppano gli stadi di zoea, seguito poi dalla fase di megalopa di durata variabile. A termine di ciò, i giovani esemplari di granchio blu si spostano in habitat di crescita protetti da eventuali predatori dove vengono eseguite una serie di mute che portano allo sviluppo del carapace fino a 2-3 cm, momento in cui avviene lo spostamento lungo il fondale aperto (Hines, 2007).

Gli esemplari femminili raggiungono la maturità dopo circa una ventina di mute. Durante l'ultima di esse l'addome si allarga per garantire una maggiore superficie di deposizione delle uova. Nelle femmine l'accoppiamento è permesso dal tegumento non ancora calcificato; al contrario, i maschi presentano già il tegumento rigido e sono definiti promiscui per la possibilità di riprodursi con più esemplari femminili (Natin, 2024).

Durante la copulazione gli ovociti sono ancora indifferenziati, perciò le spermatofore contenenti gli spermatozoi vengono stoccate nelle spermateche (organi di stoccaggio) femminili in attesa della maturità delle uova per far avvenire la fecondazione. Questo

rappresenta il motivo per la quale un esemplare può deporre le uova per più volte nel corso del suo ciclo vitale.

L'accoppiamento avviene durante l'estate nelle zone in cui la salinità dell'acqua è intollerabile da parte delle larve; perciò, è necessaria una migrazione verso habitat più adatti (Brown, 2009). Prima del trasferimento è necessario che si aspetti un determinato periodo, detto refrattario, che permette la completa calcificazione del carapace in modo tale da garantire la normale alimentazione e accumulo delle sostanze di riserva. La migrazione vera e propria si suddivide in due fasi. La prima prevede il raggiungimento delle foci dei fiumi lungo il litorale, con successiva fecondazione delle uova che vengono espulse (fino ad un massimo di 2 milioni) attraverso i pori genitali sulla superficie addominale e covate fino al momento della schiusa. La seconda fase prevede il nuovo spostamento delle femmine con annesso uova verso la costa limitrofa, permettendo il rilascio delle larve con inizio di un nuovo ciclo (Oesterling et al., 1976).

1.4. Usi commerciali del granchio blu

La necessità di contrastare l'invasione del granchio blu vede come soluzione quella di utilizzarlo come risorsa.

Sulle coste americane la pesca di questo mollusco rappresenta una delle attività più importanti e di maggior valore. La polpa del *Callinectes sapidus* è un prodotto pregiato per il suo ottimo sapore e il suo grande valore nutrizionale: presenta un elevato contenuto di proteine, acidi grassi insaturi, vitamine, minerali e composti bioattivi. Può essere commercializzato intero, sia cotto che fresco (prodotto primario), oppure in parti. In quest'ultimo caso può essere commercializzata la polpa di colore bianco (prodotti secondari) o infine la carne lavorata usata soprattutto come additivo di altri prodotti alimentari, come il concentrato di proteine di soia (Lee et al., 1993). Tuttavia, l'industria di trasformazione di tale materia prima porta alla produzione di un'elevata quantità di scarti, considerando che la carne estraibile rappresenta solamente il 10-15 % del peso vivo totale (Nandaet et al., 2021).

Si stima che la quantità totale di rifiuti post lavorazione sia di 270.000 tonnellate. È evidente la necessità di trovare una via di valorizzazione che possa evitare lo smaltimento in discarica o tramite inceneritori, che renderebbe tale attività insostenibile dal punto di vista ambientale (Tamburini, 2024).

I processi di lavorazione per l'estrazione della polpa possono avvenire in vari modi:

- A mano, con cottura di qualche minuto a 121° con successiva selezione manuale.
- A macchina, eseguita per mezzo di lame che rimuovono gli arti e spazzole che tolgono il carapace ed eviscerano.

La commercializzazione avviene poi in confezioni sia fresche che congelate e precedentemente pastorizzate.

I prodotti terziari sono alimenti a base di carne di granchio blu. La polpa non è integra ma ridotta in pasta. Tali prodotti terziari sono sempre ottenuti meccanicamente tramite pressatura a rulli eseguita successivamente alla eviscerazione e pulizia del mollusco (Tamburini 2024).

Un utilizzo degli scarti di *Callinectes sapidus* è la produzione di mangimi per animali, in particolare gli scarti derivati dai processi di lavorazione vengono essiccati e

successivamente macinati, creando farine ad alto contenuto di proteine (circa il 35%) e calcio. Tale prodotto viene usato principalmente come alimento per l'allevamento delle galline ovaiole, come elemento di compostaggio mischiato a paglia per la produzione di insilato per bovini ed infine come mangime per l'itticoltura (Malaweera et al., 2013).

Altre applicazioni interessanti riguardano l'ambito farmaceutico, con la possibilità di estrazione di biomateriali come l'idrossiapatite e le polveri di idrossiapatite carbonata. I vantaggi nell'uso di tali prodotti, rispetto a quelli sintetici, sono la maggiore biocompatibilità con le ossa e il fatto di non usare prodotti chimici tossici durante le fasi di produzione (Malaweera et al., 2013).

I carapaci del granchio blu, oltre ad essere usati per l'estrazione di calcio per la produzione di integratori alimentari, sono adatti come materiali di rinforzo per protesi utilizzabili in campo medico (Bayuseno et al., 2022).

2. VALORIZZAZIONE DEGLI SCARTI DI GRANCHIO BLU

2.1. *Chitina e chitosano e loro impiego in campo agricolo*

Gli scarti di granchio blu, derivati dai processi di lavorazione primaria, rappresentano un'importante opportunità per via della loro composizione ricca di lipidi, proteine, minerali (soprattutto carbonati di magnesio e calcio), pigmenti e chitina. Proprio quest'ultimo è il composto di maggiore interesse, data la sua applicabilità in vari indirizzi industriali, tra cui il campo agricolo.

La chitina contenuta all'interno dei sottoprodotti è circa il 20-40% del peso vivo, estraibile mediante tecnologie chimiche oppure attraverso altre tecniche più ecologiche. Le prime possono avvenire con trattamento acido/alcalino oppure con l'uso di solventi green. Queste soluzioni, nonostante siano le più utilizzate, non sono sostenibili a causa dell'utilizzo di sostanze corrosive che ne aumentano i costi di produzione e innalzano l'impatto ambientale. Con le tecniche ecologiche, rappresentate dalla fermentazione degli scarti e l'idrolisi enzimatica delle proteine, invece è possibile limitare tali problemi (Rai et al., 2025).

La chitina è un polisaccaride composto da più unità di N-acetilglucosamina uniti per mezzo di legami glicosidici con struttura variabile. Una caratteristica importante è il comportamento di insolubilità nei solventi convenzionali e organici, tra cui l'acqua. Per questo spesso viene preferito il chitosano cioè un sottoprodotto ottenuto dalla deacetilazione della chitina che comporta l'idrolisi dei gruppi acetammide e l'introduzione di gruppi amminici, rendendo il composto solubile in solventi a pH inferiore a 6 (Rosaria Arena et al., 2024).

La chitina contiene all'interno della sua composizione un'alta percentuale di azoto amminico, macroelemento fondamentale, che garantisce buona crescita e ottima resa delle piante. Proprio per questo motivo viene considerata come un ottimo fertilizzante. Essendo tale composto insolubile nell'acqua però è necessaria la deacetilazione ed idrolisi, con conseguente trasformazione in chitosano e nanochitine. In particolar modo nell'ambito agricolo viene preferito l'uso delle nanoforme perché offrono una maggiore biodisponibilità e rilascio controllato, garantendo efficacia sia sulle applicazioni fogliari che nel terreno. Il chitosano, non è molto usato perché difficilmente solubile con terreni neutri o leggermente acidi. Il nanochitosano riesce a spostarsi efficacemente all'interno delle pareti cellulari della pianta per mezzo della natura semipermeabile della membrana;

permettendo così, nel caso della distribuzione fogliare l'assorbimento per mezzo dell'epidermide e gli stomi, mentre per quanto riguarda la distribuzione su terreno ciò avviene a livello radicale con successiva traslocazione mediante xilema verso le foglie (Rai et al., 2025).

Un'altra applicazione importante della chitina e dei suoi derivati riguarda la possibilità di rivestire le sementi, altamente sensibili al variare delle condizioni esterne quali fluttuazioni di temperatura e umidità. In particolare, viene svolta un'azione da elicitore, cioè viene simulata una condizione di stress che stimola la risposta di difesa della pianta, basata su specifici geni che si attivano in condizioni di stress. L'effetto di attivazione dei sistemi di difesa comporta una maggiore attività enzimatica (soprattutto di chitinasi e glucanasi), motivo per cui si nota una maggiore resistenza ai patogeni, minor tempo di germinazione e infine produzioni più abbondanti (Samarah et al., 2020).

Tra le varie applicazioni della chitina si trova anche la possibilità di utilizzarla per i trattamenti di terreni inquinati, in particolar modo quelli che presentano un eccessivo accumulo di pesticidi e metalli pesanti, in seguito all'uso di concimi inorganici, compost, letame, ecc... Proprio questi agenti inquinanti, spesso in combinazione con le sostanze nocive presenti nelle acque reflue degli impianti industriali, sono responsabili della diminuzione delle rese delle colture a causa della induzione di stress ossidativi che influenzano negativamente il metabolismo delle piante. Oltretutto rappresentano un importante rischio per la salute dell'uomo, dato che entrano all'interno della catena alimentare (Rashid et al., 2023).

Il rame è tra i metalli pesanti più pericolosi ed è stato oggetto di studio per la ricerca di sostanze che potessero risanare terreni inquinati per una sua eccessiva presenza. Da tali studi si è dimostrato come nanoparticelle di chitosano (CSNP) siano responsabili dell'immobilizzazione di particelle di rame e zinco, permettendo la coltivazione di piante sane anche in terreni dove tali elementi erano presenti in concentrazioni elevate. L'efficacia di risanamento viene migliorata facendo seguire l'uso di CSNP con materiali ad alto livello di adsorbimento, come ad esempio il grafene o l'acido citrico. In questi casi si parla di lavaggio a due stadi (Rai et al., 2025). Oppure, si può ricorrere anche alla tecnica di biorisanamento, basata sull'intervento di agenti biologici, come microrganismi e piante, per assorbire le particelle inquinanti. Questo rappresenta una valida opportunità più ecologica da adottare insieme ai sistemi di bonifica chimica e fisica (Kapahi et al.,

2019).

Nei terreni caratterizzati dalla presenza di metalli pesanti e sostanze inquinanti il biota del suolo viene compromesso, inibendo l'attività microbica della rizosfera, essenziale per il mantenimento della fertilità. Il processo di biorisanamento è basato sull'inoculo di nuovi microrganismi con maggiore resistenza che possano intervenire per la bonifica.

Tale sistema necessita tempi prolungati dovuti spesso alle attività inibitorie che i microbi già presenti nel suolo mettono in atto nei confronti di quelli inoculati. Proprio per questo, vari ricercatori stanno lavorando sull'uso di nanomateriali, tra cui le nanoforme di chitosano, che sembra siano in grado di immobilizzare i microbi in varie forme come fiocchi o perle rendendoli poi attivi nella bonifica del terreno dai metalli pesanti ed eventuali contaminanti quali petrolio, fungicidi e pesticidi.

La struttura del chitosano agisce come difesa fisica dei microrganismi da agenti biotici ed abiotici, garantendo un loro rilascio controllato nel terreno, inoltre il contenuto di ammina nella sua struttura fornisce nutrimento alle cellule microbiche. Perciò l'uso di chitina e chitosano nel biorisanamento dei terreni assume un grande valore per una gestione sostenibile dell'inquinamento dei terreni e dell'acqua (Pal et al., 2020).

2.2. Impiego degli scarti nei vari settori economici

Gli scarti di granchio blu, oltre ad essere una importante fonte di estrazione di chitina usata in campo agricolo, contengono elevate quantità di carotenoidi naturali. Tra le forme più presenti si trova l'astaxantina, responsabile della colorazione rosa-arancio tipica dei muscoli dei crostacei e dei salmonidi. In particolare, quasi tutti gli animali acquatici non sono in grado di sintetizzare tale sostanza, ma l'accumulano per mezzo dell'ingestione di zooplancton, presenti nelle alghe, loro principale alimento.

L'estrazione dell'astaxantina avviene mediante solvente, spesso rappresentato da acetone, metanolo, etanolo o alcol benzilico. Sono in via di studio anche altri processi di lavorazione più ecologici, in particolar modo mediante l'uso di oli vegetali (di girasole, soia e riso) usati come alternativa ai solventi precedentemente citati, ma i risultati sono ancora limitati (Routary et al., 2019). Tale sostanza estratta assume importanza soprattutto per le attività antinfiammatorie e antiossidante; dunque, trova il suo utilizzo nel settore medico, alimentare e zootecnico (Tamburini, 2024).

Nel carapace sono presenti anche alti contenuti di proteine, che possono essere trattate con varie proteasi ottenendo aminoacidi liberi. Questi sono i principali responsabili del caratteristico gusto del granchio, che possono anche essere estratti ed utilizzati in ambito alimentare. Inoltre, vari studi hanno dimostrato l'efficacia nei confronti della prevenzione a problematiche di salute quali diabete, malattie cardiovascolari e cancro (Harnedy et al., 2013).

Il carapace di *Callinectes sapidus* può essere valorizzato anche come un materiale carbonioso, trovando varie potenziali applicazioni, ad esempio, in campo medico oppure come biocatalizzatore, bio-assorbente per la gestione di terreni ed acque inquinate, ed infine come bioriempiativo per polimeri, cioè formando un materiale di origine naturale e rinnovabile usato per rinforzare o modificare le caratteristiche di un polimero.

Nel primo caso in medicina si è scoperto la possibilità di sintesi di idrossiapatite o polveri di idrossiapatite carbonata a partire da carbonato di calcio ricavato dai gusci di granchio blu. Tali materiali possono essere utilizzati per le creazioni di protesi, con il vantaggio di avere maggiore compatibilità con le ossa umane, evitando rigetti e favorendo l'interazione cellulare. Inoltre, il processo di produzione di idrossiapatite biogenica, rispetto a quella sintetica, permette di ridurre i costi delle materie prime e di ottenere un prodotto più puro. Si trova applicazione anche nel settore farmaceutico, dove il calcio

derivato dagli scarti viene utilizzato come parte per la creazione di integratori (Bayuseno et al. 2022).

In merito alle applicazioni come biocatalizzatore il carapace di *Callinectes sapidus* può subire calcinazione. Ciò consiste nella sua essiccazione ad alta temperatura, permettendo di trasformare il carbonato di calcio in ossido di calcio, mediante la rimozione di anidride carbonica. Il prodotto della reazione diventa un catalizzatore attivo per ottenere biodiesel mediante esterificazione. Tale processo è ancora in fase di studio per quanto riguarda le materie prime da utilizzare, ma sono già stati ottenuti buoni risultati mediante l'uso di olio scarto di cucina e olio di palma (Cardoso et al., 2020).

Infine, come citato prima, i gusci di granchio blu possono essere impiegati come bio-riempitivo nella industria dei polimeri. Infatti, si è dimostrato che una loro aggiunta in polvere, ottenuta da essiccazione e macinazione, nelle gomme di uso comune (ad esempio parti di cavi, porte, finestre, tubi, scarpe) permette di migliorare i parametri di vulcanizzazione, resistenza alla trazione e densità del materiale. Inoltre, è possibile adottare questa tecnica anche per creare dei biofilamenti più resistenti per lo stampaggio in 3D (Akbay et al., 2022).

I vantaggi dell'uso dei scarti di *Callinectes sapidus* sta indirizzando ad una valorizzazione di tali scarti ottenuti dalla prima lavorazione del granchio blu, garantendo una filiera a zero sprechi (Tamburini, 2024).

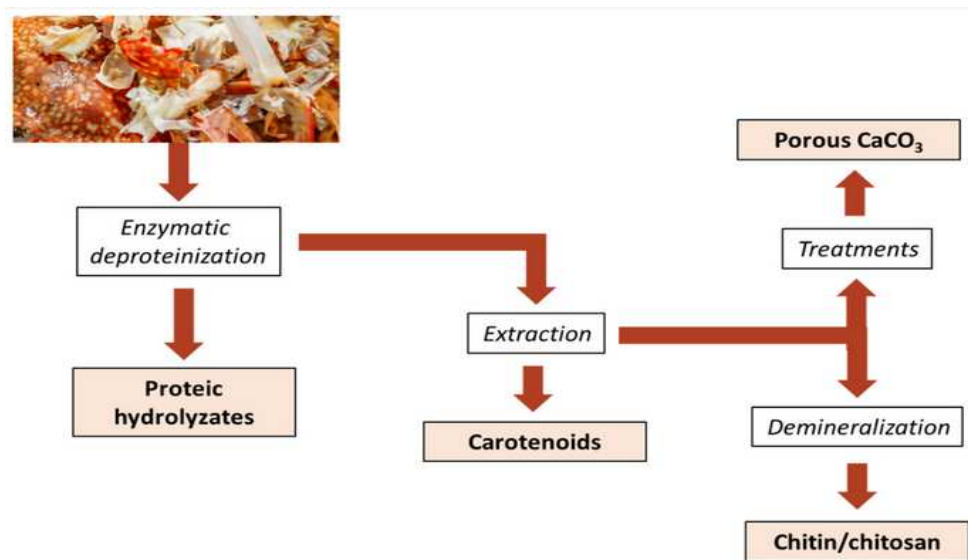


Figura 5: Schema della valorizzazione degli scarti di granchio blu per ottenere composti bioattivi senza sprechi

Come rappresentato in Figura 5 la prima operazione che viene effettuata è la deproteinizzazione enzimatica dei rifiuti di *Callinectes sapidus*, permessa per mezzo di idrolisi con specifiche proteasi. Da tale processo si ottengono idrolizzati ad alto valore nutrizionale. Successivamente viene eseguita una estrazione di CO₂ sulla parte insolubile che permette di recuperare un estratto lipidico-carotenoide al cui interno si trova anche l'astaxantina. La frazione residua dall'estrazione dei carotenoidi può subire due diverse lavorazioni: nel primo caso viene eseguito un trattamento termico con successiva macinazione dei frammenti del carapace che permette di ottenere un materiale nanoporoso e assorbente che trova applicazione, come precedentemente visto, nel risanamento di terreni ed acque inquinate. Nel secondo caso invece, viene effettuata una demineralizzazione con una soluzione di HCl al 7% seguita da una deproteinizzazione alcalina che porta alla produzione della chitina. In alternativa è possibile ottenere la stessa sostanza anche per mezzo del trattamento di carbonato di calcio con un acido (acetico, lattico, citrico, formico) ottenuto da fermentazione microbica (Nekvapil et al., 2023).

Questo tipo di approccio per la gestione dei rifiuti del *Callinectes sapidus* rappresenta una soluzione sostenibile ed ecologica con impatto quasi pari a zero. Dal punto di vista economico i singoli processi non sono sostenibili, almeno che non si crei una catena di lavorazioni che permetta di seguire l'intera bioraffineria. In tal caso si può considerare come un'economia sostenibile (Venugopal, 2021).

2.3. *Uso di chitosano in enologia*

Il chitosano viene utilizzato anche in campo enologico con varie applicazioni, permettendo di trovare soluzione ad alcune problematiche del vino. Uno dei primi vantaggi possibili da un suo utilizzo è il controllo dei microrganismi nocivi al processo di vinificazione, tra i quali troviamo i lieviti del genere *Brettanomyces* (in particolare *Brettanomyces bruxellensis*) responsabili dell'accumulo di fenoli volatili, che conferiscono al vino particolari odori sgradevoli, compromettendone le caratteristiche organolettiche (Paulin et al., 2020). Generalmente per risolvere tale problema viene utilizzata l'SO₂, ma la possibilità di resistenza da parte di alcuni ceppi indesiderati e la tossicità per la salute umana hanno portato a valutare il chitosano come alternativa più ecologica. L'attività biocida del polimero è associata alla natura cationica della molecola, che può causare cambiamenti morfologici tramite alterazioni della membrana cellulare e perdita di materiale intracellulare, inoltre possono verificarsi specifici meccanismi quali la chelazione dei metalli necessari allo sviluppo dei microrganismi nocivi, l'alterazione della loro espressione genetica e l'inibizione della sintesi proteica. Tale effetto si verifica, in parte, anche nei confronti di batteri acetici e lattici mentre per i lieviti del genere *Saccharomyces* non c'è alcun effetto. In merito alle proprietà del vino, se il trattamento viene eseguito in stabilità, non ci sono variazioni. (Bağder Elmacı et al., 2015).

Un altro aspetto su cui il chitosano può trovare utilizzo in cantina è l'imbrunimento chimico; infatti, svolge un'attività inibente nei confronti di tale processo. La problematica è caratterizzata dal cambio di colore del vino, dovuto a ossidazioni delle principali componenti del vino, che possono verificarsi sia nella fase di vinificazione che nella fase di conservazione. Inoltre, possono essere influenzate anche le caratteristiche sensoriali causate da perdita dell'aroma e aumento dell'astringenza. Il chitosano, grazie alle sue proprietà antiossidanti può essere considerato come una valida soluzione. Infatti, già nel mosto può essere effettuato un trattamento chiarificante che impedisce la degradazione proteica diminuendo il livello di torbidità, ma anche nel vino finito è possibile riducendo il contenuto di metalli pesanti, quali ferro e rame, e microrganismi indesiderati. Il polimero inoltre è responsabile della riduzione di alcuni composti fenolici attivi nella copigmentazione insieme alle antocianine (Marín et al., 2019).

L'imbrunimento del vino può verificarsi anche a causa di specifiche reazioni all'azione di enzimi definiti fenolossidasi, come la laccasi presente in grandi quantità in

uve attaccate da *Botrytis cinerea*. Questi processi avvengono soprattutto nel mosto perché l'attività degli enzimi viene inibita in presenza di alcol. Anche in questo caso può essere usato il chitosano che svolge un'attività preventiva di adsorbimento dei composti fenolici, evitando eventuali imbrunimenti di colore (Mármol et al., 2009).

Un altro aspetto, in via di studio, legato alla caratteristica antiossidante del chitosano è la possibilità di preservare i tioli, composti chimici organici responsabili dell'aromaticità di alcuni vini varietali. Nello specifico tale trattamento permette di evitare la scissione delle strutture aromatiche appena citate in catechine e disolfuri, evitando cioè l'ossidazione. Dai primi dati scientifici si evidenzia l'effetto positivo del chitosano soprattutto quando sono stati usati bassi dosaggi di SO₂, mentre in alcuni casi dove il trattamento è stato effettuato troppo precocemente, la formazione di composti organici aromatici viene ostacolata (Velásquez, 2023).

Nonostante i vari vantaggi appena descritti, il chitosano presenta anche degli aspetti critici. In particolare, il polimero deve presentarsi con un alto grado di purezza, cioè non ci devono essere proteine, responsabili di problemi di intossicazione in individui sensibili. Proprio per questo motivo, soprattutto in ambito alimentare, è vietata l'estrazione dagli scarti di granchio blu, favorendo invece quello prodotto da funghi zoomiceti in particolare da *Aspergillus niger* (Velásquez 2023).

Un altro problema da considerare è la mancanza di riproducibilità nei risultati ottenuti quando si utilizza chitosano estratto da materiali diversi, oppure con metodi differenti l'uno dall'altro. Questo implica la necessità di testare il prodotto ogni volta che viene utilizzato, con dispendio economico e perdita di tempo che non permettono più la sostenibilità della filiera.

3. CHITINA E CHITOSANO IN AGRONOMIA

3.1. Proprietà del chitosano in campo agronomico

Il chitosano assume una notevole importanza anche per quanto riguarda il settore agronomico. Infatti, sia in prove di laboratorio che di campo, tra i vari composti studiati e per i risultati forniti risulta come una delle sostanze più promettenti per il futuro. In particolare, gli aspetti di pregio notati sono la biodegradabilità una volta a contatto con il terreno, per mezzo dei microrganismi che lo trasformano in metaboliti solubili. Proprio in questo settore è stata dimostrata la sua triplice attività a contatto con le superfici vegetali, rappresentata dalla capacità elicitante nei confronti dell'ospite, difesa antimicrobica ed attività filmogena (Cicconi, 2020).

L'azione elicitante del chitosano è permessa per mezzo della sua struttura chimica simile a quella delle pareti fungine in degradazione, ciò permette di simulare la presenza del patogeno nella pianta inducendola ad attivare le risposte difensive. Quest'ultime includono: l'accumulo di fitoalessine, l'attivazione degli enzimi glucanasi e lipossigenasi, la formazione di lignina, acidificazione del citoplasma e l'alterazione dell'espressione genetica (Caproli, 2020).

L'azione antimicrobica è resa possibile dall'interazione del chitosano nei confronti dei batteri e dei funghi, dalla quale si crea l'alterazione della permeabilità cellulare che permette di interferire con gli acidi nucleici microbici, inibendo così la sintesi di mRNA e proteine (Chiariotti, 2019).

Per quanto riguarda la gestione dei patogeni il chitosano oltre a difendere le piante nel modo appena descritto, svolge un'attività filmogena. Infatti, una volta applicato sulla superficie fogliare, per mezzo di un trattamento con apposite irroratrici, si forma un rivestimento semipermeabile con caratteristiche (spessore, viscosità, permeabilità) differenti in base all'acido in cui viene sciolto. Tale biofilm che si crea permette di ottenere una barriera che impedisce l'attacco di patogeni, e riduce la traspirazione della pianta. Le prove che sono state condotte hanno dimostrato che è sufficiente un solo trattamento per l'attivazione di tale protezione, mentre dopo 4/5 si arriva all'azzeramento della conduttanza stomatica. Gli effetti principali, oltre alla tossicità diretta e alla chelazione dei nutrienti per i patogeni, sono l'inibizione della germinazione delle spore fungine, ed inoltre vengono occluse le vie stomatiche che permettono gli scambi gassosi necessari

per il completamento del processo fotosintetico. Ciò determina un minor tenore fotosintetico che comporta difficoltà nel portare a termine la maturazione, ma soprattutto influisce creando una situazione di stress per la pianta che si traduce in maggiore vulnerabilità ai patogeni. Perciò si rende necessario bilanciare correttamente i trattamenti con il biopolimero. Nel complesso l'incidenza delle proprietà del chitosano possono essere riassunte nella figura 6, dove si attribuisce un 35-40% all'attività antimicrobica, un 20-30% all'attività filmogena ed infine un 30-40% alla capacità di indurre resistenza (Romanazzi et al., 2018).

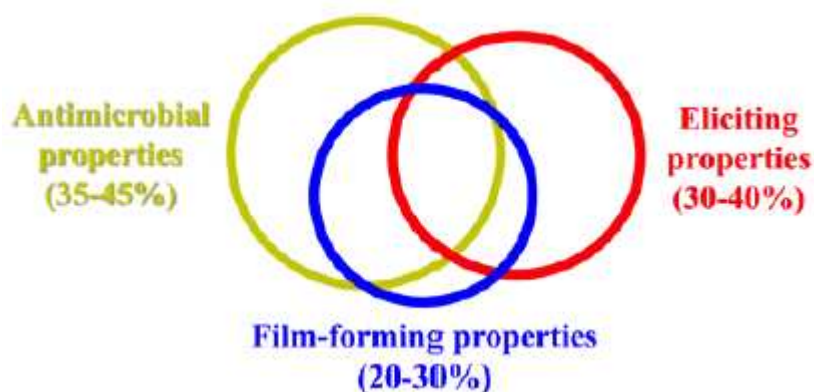


Figura 6: Percentuali delle proprietà del chitosano

I trattamenti con chitosano in campo possono essere realizzati singolarmente, oppure in combinazione con altri prodotti alternativi ai fungicidi sintetici, ad esempio gli oli essenziali, ciò permette di potenziare le proprietà elicитanti, antimicrobiche e filmogene e crea interazioni additive e sinergiche. Ovviamente l'efficacia dipende dalla concentrazione di principio attivo e al livello di bagnatura fogliare. Ad oggi sono disponibili in commercio varie formulazioni di chitosano, con efficacia variabile in base al grado di acetilazione residua, al peso molecolare e alla sua purezza. Tali parametri sono anche motivo di variazione sul prezzo. Si stima comunque che il costo di un trattamento con chitosano cloridrato all'ettaro con volumi di irrorazione di 300-600 L/ha e con concentrazioni di principio attivo dello 0,5% (3-6 kg/ha) sia indicativamente attorno ai 150-300 euro (Cicconi, 2020).

Il chitosano, per quanto riguarda il tema dei trattamenti fitosanitari, può essere anche utilizzato per brevettare delle sostanze attive a basso rischio. Quest'ultime sono una categoria di composti utili per la difesa delle piante che possiedono caratteristiche tossicologiche e ambientali favorevoli ed inoltre non sono nocive per l'uomo. Una delle

prime ad esser stata studiata è la COS-OGA derivante da una parte di chito-oligosaccaridi, ottenuti per depolimerizzazione del chitosano derivato dagli scarti di *Callinectes sapidus*, e un'altra di pectine estratte dalla buccia di mele e agrumi. Tale sostanza attiva svolge ruolo da elicitore, dunque innesca le difese naturali della pianta. Il meccanismo di funzionamento è basato sul fatto che i frammenti di chitosano sono riconosciuti dalla pianta come molecole estranee attribuite ad agenti patogeni, mentre le parti di pectina vengono rilevate come provenienti dalla degradazione della parete cellulare vegetale. Tali segnali vengono percepiti e tradotti con rapidità e maggiore intensità in risposta di difesa. Dal 2018 è stato esteso l'impiego di COS-OGA per la vite per combattere peronospora e oidio, utilizzabile anche per conduzioni biologiche (Cicconi, 2020).

3.2. Chitosano in viticoltura

L'utilizzo del chitosano in vigneto assume un ampio spettro d'azione contro vari patogeni, ma gli studi condotti sono incentrati soprattutto nella gestione di *Plasmopara viticola*, fungo appartenete alla famiglia degli *Oomycetes*. Si tratta di un parassita biotrofo, che richiede dunque dei tessuti ricettivi dell'ospite per poter penetrare all'interno delle strutture della pianta e completare il ciclo biologico (Pertot et al., 2007).

Lo sviluppo del patogeno è caratterizzato da infezioni primarie e secondarie: le prime hanno origine dalle oospore prodotte tra la fine dell'estate e l'autunno precedenti mediante riproduzione sessuata, che liberano in condizioni climatiche favorevoli da 4 a 8 zoospore, le quali per effetto battente della pioggia e del vento giungono sulla superficie fogliare (precisamente sugli stomi) dando origine alla prima infezione. In base all'andamento meteorologico possono susseguirsi una serie di infezioni secondarie, realizzate per mezzo di riproduzione asessuata che portano alla formazione nuovi microsporangii in grado di liberare zoospore germinanti. Infine, quando non ci sono più le condizioni adatte, il patogeno differenzia gli organi maschili (anteridio) e femminili (oogonio) originando la zoospora iniziale del ciclo (Furlotti, 2020).

I primi sintomi visibili dell'infezione sono delle macchie tondeggianti di colore verde chiaro-giallo localizzate sulla pagina superiore. In corrispondenza di queste sulla pagina inferiore è possibile notare una muffa bianco grigiastra, corrispondente ai rami sporangiofori del patogeno che permettono la diffusione dei propaguli. Procedendo con il ciclo infettivo le macchie d'olio createsi tenderanno a necrotizzare determinando

disseccamenti parziali delle foglie. Ciò determina alla vite danni dovuti alla diminuzione della superficie fotosintetizzante, che si traducono in rese minori, qualità non ottimale delle uve e stress alla pianta causato dalla scarsità di nutrienti disponibili per gli organi di riserva. Il livello di gravità dipende dall'intensità dell'infezione, nei casi più estremi si può arrivare alla completa o parziale filloptosi della vite. Nonostante l'attacco all'apparato fogliare sia rilevante e necessità massimo controllo, sicuramente le infezioni ai grappoli rappresentano il pericolo maggiore perché responsabili di danni diretti sulla quantità e qualità delle uve. La peronospora in questo caso può colpire in vari stadi fenologici, dimostrando sintomi differenti: nel periodo di prefioritura e fioritura morfologicamente si nota un imbrunimento e ripiegamento ad uncino del rachide con la parte terminale ricoperta da fruttificazioni biancastre che fuoriescono dagli stomi. Nel periodo post fioritura, con grappoli neoformati si presenta un allessamento e ripiegamento ad uncino del rachide con presenza sempre di muffa biancastra localizzata in corrispondenza delle aperture stomatiche. Con il proseguire della maturazione gli acini non sono più fotosinteticamente attivi ma diventano organi di accumulo, di conseguenza gli stomi si atrofizzano chiudendo la principale via d'accesso di *Plasmopara viticola*. L'attacco alle bacche adesso potrà avvenire solo in modo indiretto fino all'invaiaitura, attraverso il peduncolo. In tal caso gli acini imbruniscono e perdono turgore fino al completo disseccamento, senza la presenza di microsporangii per la chiusura degli stomi. Questa viene definita come peronospora larvata (Pertot et al., 2007).

Plasmopara viticola rappresenta un'importante minaccia per i viticoltori, che ormai necessitano di un adeguato piano di difesa per poter arrivare al raccolto senza danni. I prodotti a disposizione sono molteplici e molto spesso le scelte dipendono dal progresso scientifico e tecnico e dalle decisioni politiche per la salvaguardia dell'ambiente. A tal proposito il rame, pur essendo un metallo pesante, è uno dei fungicidi principali usati a contrasto della peronospora sia nel biologico che nel convenzionale. Gli aspetti di vantaggio nell'uso di prodotti cuprici sono l'elevata efficacia accompagnata da costi contenuti. Il meccanismo di azione è preventivo cioè agisce nei confronti delle strutture riproduttive del patogeno evitando l'insorgenza di infezioni, permettendo dunque di evitare la necessità di intervenire con trattamenti curativi. Tali aspetti hanno reso il rame una delle sostanze più utilizzate nei trattamenti fitosanitari; tuttavia, a causa di ciò sono insorte nel tempo una serie di problematiche legate a fenomeni di tossicità residua,

riduzione della microflora e fauna del terreno e fitotossicità per le piante sensibili, tra cui la vite. Infatti, in alcuni casi la concentrazione di rame negli strati più superficiali del terreno ha raggiunto livelli elevati causando ridotta crescita di giovani radici e germogli con possibili clorosi fogliari. Inoltre, un altro aspetto negativo è dato dalla possibilità di contaminazione delle uve portando problemi al processo di vinificazione oltre che alla salute dei consumatori (Corrà, 2022).

In questa situazione si rende necessario trovare delle alternative valide all'utilizzo del rame, che possano avere la stessa efficacia. Una delle soluzioni più valide può essere il chitosano, il quale grazie alla sua triplice azione (elicitore, antimicrobica e filmogena) garantisce la possibilità di mantenere la vite in uno stato ottimale per mezzo dell'induzione all'attivazione dei sistemi naturali di difesa, del contrasto diretto allo sviluppo del patogeno ed infine grazie alla formazione di un biofilm che chiude le aperture stomatiche, sito di origine dell'infezione. A riguardo di ciò, nelle Marche è nato il progetto “Vitinnova” che presenta lo scopo principale di sostenere le aziende vitivinicole nella transizione verso la produzione di uve e vino di qualità seguendo un processo a basso impatto ambientale. Tra gli obiettivi prefissati vi è la limitazione o l'annullamento dell'uso del rame in vigneto, in favore di altri prodotti sostenibili che possano garantire la stessa efficacia, tra cui appunto il chitosano. Il biopolimero è uno dei protagonisti del progetto e si sta studiando la possibilità di sostituirlo al rame, dato che i risultati finora ottenuti hanno dimostrato ottima efficacia (Cicconi, 2020).

L'utilizzo del chitosano per la gestione delle malattie fungine in vigneto può influenzare la composizione amminoacidica e fenolica dell'uva prodotta e dunque del vino. In particolare, il patrimonio amminoacidico determina la componente azotata del mosto, responsabile dell'andamento della fermentazione alcolica e della formazione del “bouquet aromatico”. Generalmente la tendenza è quella di diminuire la quantità di amminoacidi presenti. Pertanto, è possibile organizzare la gestione dei trattamenti con chitosano in base ai fabbisogni di azoto della vite; nei casi in cui quest'ultimo è scarso si potranno effettuare trattamenti senza particolari ripercussioni negative, al contrario se è elevato sarà necessario limitarli (Cicconi, 2020).

3.3. Applicazioni del chitosano su diverse colture agrarie

La chitina e in particolare i suoi derivati rappresentano un enorme potenziale per quanto riguarda l'agricoltura sostenibile. In particolar modo oltre agli utilizzi già descritti, l'applicazione come fertilizzante azotato o ammendante del terreno rappresenta una ottima soluzione per migliorare la crescita delle colture. Infatti, l'azoto è il nutriente minerale più importante per le piante e una sua carenza influenza negativamente sullo stato di salute generale. Solitamente le concimazioni azotate con prodotti standard comportano gravi inquinamenti di aria, acqua e suolo, proprio per tal motivo è necessario valutare l'opportunità di usare i derivati della chitina, molto più sostenibili (Egusa et al., 2020).

In merito a questo tema sono stati condotti più studi su varie colture, in modo tale da comprendere dettagliatamente quali sono gli effetti sulle piante. Una delle prime ricerche è stata effettuata su pomodoro. In questo caso sono state valutate le differenze di sviluppo delle piante appartenenti a due diversi lotti, uno trattato con chitina a livello radicale mentre l'altro non trattato. I risultati ottenuti hanno evidenziato più aspetti in favore dell'utilizzo del biopolimero come fertilizzante: tra questi si nota un aumento nella crescita della parte aerea della pianta con un maggior numero di foglie fotosintetizzanti e dunque un valore maggiore di fotosintetati, un contenuto di azoto e carbonio più elevato. Ciò viene associato alla maggiore efficienza della pianta nell'assorbimento degli elementi minerali, in particolare oltre a quelli già citati si è notato un aumento della concentrazione anche di potassio, calcio, magnesio, sodio, zinco e manganese. Quest'ultimo aspetto è stato studiato mediante analisi accurata del genoma della pianta, da cui si è dimostrato che un certo numero di geni associati con trasportatori e processi metabolici correlati all'azoto sono stati alterati successivamente al trattamento con chitina. In particolare, c'è una sovraregolazione dei geni che permette una rapida assimilazione e distribuzione degli elementi minerali (Egusa et al., 2020).

Un altro studio, in merito agli effetti dell'uso delle nanofibre di chitina come fertilizzante, è stato condotto su piante di patata. L'analisi è stata eseguita su 35 vasi raggruppati in varie categorie, tra cui il primo trattato solo con acqua distillata (usato come controllo), il secondo irrorato con fertilizzante NPK ad alti dosaggi ed infine i gruppi rimanenti (terzo, quarto e quinto) sono stati spruzzati con fertilizzante a base di nanofibre di chitina con concentrazioni differenti. Dai dati ricavati si evidenzia che i

risultati migliori sono stati ottenuti nei casi 3, 4 e 5, dove la quantità e la qualità di tuberi per pianta sono stati i migliori. Questo è dovuto all'elevata necessità di azoto per la pianta di patata, fondamentale per un buon sviluppo della parte aerea che si traduce in un aumento del numero e delle dimensioni dei tuberi. In particolar modo come nel caso del pomodoro viene garantita la facilità di assorbimento degli elementi minerali permessa attraverso la modifica del genoma (Elshamy et al., 2019).

Oltre alle applicazioni viste negli studi precedentemente citati, l'uso delle nanofibre di chitina trova un largo utilizzo anche su coltivazioni di grano e mais. Sono state sviluppate anche in questo caso delle ricerche circa gli effetti dei trattamenti, le quali evidenziano sempre un aumento della resa e un miglioramento della qualità, come effetto della maggior quantità di macro e microelementi assimilati. In particolare, nel caso del grano è stato notato l'aumento della quantità di saccaridi presenti nelle cariossidi (Abdel-Aziz et al., 2018).

Per quanto riguarda i metodi di applicazione delle nanofibre di chitina in agricoltura si possono considerare la nebulizzazione fogliare e il trattamento diretto al terreno. Nel primo caso i vantaggi sono legati all'effetto biostimolante della pianta, ma l'aspetto più rilevante è legato all'effetto barriera nei confronti dei patogeni e l'induzione all'attivazione dei meccanismi di difesa (proprietà da elicitore). Per quanto riguarda le applicazioni dirette al terreno permettono una maggiore disponibilità di azoto, una maggiore attività degli organismi che possono avere un effetto antagonista nei confronti dei patogeni delle colture, ed infine viene favorito anche il microbiota del suolo come micorrize e rizobi che agiscono sinergicamente per migliorare lo stato di salute della pianta. (Shahrajabian et al., 2021). Inoltre, in favore dell'utilizzo delle nano fibre di chitina c'è da tenere in considerazione il fatto che esse sono completamente biodegradabili e che l'assorbimento degli elementi nutritivi possa avvenire in modo diretto anche a livello fogliare. Ciò non accade nei trattamenti con fertilizzanti minerali che spesso possono disperdersi nell'ambiente causando gravi danni ambientali, oltre che ingenti perdite economiche (Shahrajabian et al., 2021).

4. CONCLUSIONI

Il granchio blu, *Callinectes sapidus*, è una specie aliena considerata come una delle più invasive e problematiche, soprattutto per quanto riguarda il Mar Mediterraneo. Gli effetti negativi ad esso correlati riguardano sia il deterioramento dell'equilibrio degli ecosistemi marini, sia i danni economici sulle attività legate alla pesca e all'acquacoltura. Nonostante ciò, vari studi hanno dimostrato che seguendo una corretta gestione e valorizzazione degli scarti è possibile trasformare tale minaccia in una risorsa sostenibile, mettendo in pratica i principi dell'economia circolare. Infatti, gli scarti del granchio blu rappresentano una importante risorsa di composti bioattivi, in particolar modo di chitina e del suo derivato chitosano, materiali naturali che trovano applicazione in vari settori industriali e in campo agricolo

Dalle ricerche effettuate dal punto di vista agronomico si è dimostrato che chitina e chitosano possono rappresentare una valida soluzione per lo sviluppo delle pratiche agricole sostenibili. Difatti questi biopolimeri date le caratteristiche di biodegradabilità, non tossicità e compatibilità ambientale sono delle valide integrazioni ai fitofarmaci e fertilizzanti di sintesi. In particolare, il chitosano può essere usato sfruttando la sua proprietà da elicitore, che permette di biostimolare e indurre la resistenza consentendo di attivare i meccanismi di difesa delle piante, migliorando la loro gestione degli stress abiotici e biotici. Anche le proprietà antimicrobica e filmogena sono una notevole opportunità per la gestione dei patogeni, soprattutto quelli di origine fungina, grazie alla formazione di barriere isolanti che garantiscono la protezione della coltura, riducendo il numero di interventi chimici necessari, rispettando così l'ambiente e la salute dell'uomo.

Uno degli ambiti di applicazione di maggiore interesse è quello viticolo, dove il chitosano permette il contenimento della *Plasmopara viticola*, uno dei maggiori problemi della vite. I risultati degli studi e di progetti sperimentali come “Vitinnova” dimostrano l'efficacia del biopolimero nel ridurre o sostituire l'uso del rame, pur mantenendo un buon livello di protezione fitosanitaria. Oltretutto, a parte l'effetto sanitario sulla pianta, viene garantito anche il miglioramento della qualità delle uve e di conseguenza del vino, seguendo quelli che sono gli obiettivi della transizione ecologica.

Allo stesso modo anche le nanofibre di chitina utilizzate come fertilizzante o ammendante del terreno rappresenta un'opportunità promettente per la coltivazione delle colture agrarie, ciò grazie all'incremento della disponibilità di nutrienti e dell'attività

microbica del terreno. Tali effetti permettono di migliorare l'assorbimento di macro e microelementi essenziali per garantire un'ottima crescita della pianta e l'ottenimento di rese quantitativamente e qualitativamente adeguate.

In conclusione, le ricerche svolte sul granchio blu e sui possibili impieghi di chitina e chitosano dimostrano come una pericolosa minaccia ambientale possa in realtà diventare un'occasione di innovazione e sostenibilità. La valorizzazione degli scarti del mollusco assume una duplice funzionalità, favorendo la mitigazione degli effetti dell'invasione biologica e sviluppando nuove pratiche agricole rispettose dell'ambiente e della salute umana. Nel futuro l'innovazione sarà legata all'ottimizzazione dei processi di estrazione e purificazione dei biopolimeri, cercando di ottenere dei prodotti con caratteristiche definite e che possano essere usate nelle filiere produttive in modo economicamente vantaggioso. Tali obiettivi saranno raggiungibili solamente attraverso la collaborazione della ricerca scientifica, delle imprese e delle istituzioni. Con questi presupposti il chitosano estratto da *Callinectes sapidus* potrà diventare una risorsa per una agricoltura e viticoltura sostenibile in linea con la transizione ecologica.

5. BIBLIOGRAFIA

-Abdel-Aziz, H., Hasaneen, M. N., & Omar, A. (2018). Effect of foliar application of nano chitosan NPK fertilizer on the chemical composition of wheat grains. *Egyptian Journal of Botany*, 58(1), 87-95.

-Akbay, İ. K., Güngör, A., & Özdemir, T. (2022). Assessment of blue crab Shell (*Callinectes sapidus*) particles as bio-based filler to EPDM rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(4), 51540.

-Arena, R., Renda, G., Ottaviani Aalmo, G., Debeaufort, F., Messina, C. M., & Santulli, A. (2024). Valorization of the invasive blue crabs (*Callinectes sapidus*) in the Mediterranean: nutritional value, bioactive compounds and sustainable by-products utilization. *Marine drugs*, 22(9), 430.

-Bacchin, D. Studio ecologico e analisi della distribuzione della popolazione di *Callinectes sapidus* in ambiente vallivo da pesca.

-Bağder Elmacı, S., Gülgör, G., Tokatlı, M., Erten, H., İşci, A., & Özçelik, F. (2015). Effectiveness of chitosan against wine-related microorganisms. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 107(3), 675-686.

-Bayuseno, A. P., Prasetya, A. I., Ismail, R., Setiyana, B., & Jamari, J. (2022). Reuse of waste crab shells for synthesis of calcium carbonate as a candidate biomaterial. *medicine*, 10, 14.

-Benucci, I., Liburdi, K., Cacciotti, I., Lombardelli, C., Zappino, M., Nanni, F., & Esti, M. (2018). Chitosan/clay nanocomposite films as supports for enzyme immobilization: An innovative green approach for winemaking applications. *Food Hydrocolloids*, 74, 124-131.

-Brown, C. E. (2009). Ovarian morphology, oogenesis, and changes through the annual reproductive cycle of the female blue crab, *Callinectes sapidus* Rathbun, in Tampa Bay.

-Caproli, S. (2020). Nuove strategie di protezione della vite dalla peronospora in biologico: sperimentazione dell'applicazione di chitosano in protocolli aziendali.

-Cardoso, C. C., Cavalcanti, A. S., Silva, R. O., Alves, S., Sousa, F. P. D., Pasa, V. M. D., ... & Pacheco, J. G. (2020). Residue-based CaO heterogeneous catalysts from crab and mollusk shells for FAME production via transesterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31(4), 756.

- Chiarotti, R. (2019). Uso del chitosano da solo e combinato con il rame per il controllo della peronospora della vite in vigneti commerciali.
- Cicconi, M. V. (2020). Impiego di induttori di resistenza nella gestione della peronospora della vite: efficacia in campo ed effetti sulla qualità delle uve e dei vini.
- Corrà, L. (2022). Tossicità da eccessi di rame in viticoltura: l'alternativa delle varietà resistenti.
- Egusa, M., Matsukawa, S., Miura, C., Nakatani, S., Yamada, J., Endo, T., ... & Kaminaka, H. (2020). Improving nitrogen uptake efficiency by chitin nanofiber promotes growth in tomato. *International journal of biological macromolecules*, *151*, 1322-1331.
- Elshamy, M. T., Husseiny, S. M., & Farroh, K. Y. (2019). Application of nano-chitosan NPK fertilizer on growth and productivity of potato plant. *Journal of scientific research in science*, *36*(1), 424-441.
- Furlotti, A. (2020). La peronospora della vite: confronto tra diverse strategie di difesa.
- Gustinelli, A., Are, R., Caffara, M., Tedesco, P., Quaglio, F., & Fioravanti, M. L. (2023). Indagine parassitologica su granchio blu (*Callinectes sapidus*) in alto adriatico. In *XXVII CONVEGNO NAZIONALE SIPI Società Italiana di Patologia Ittica. Genova, 22-24 giugno 2023. Atti del Convegno* (pp. 28-28).
- Harnedy, P. A., & Fitzgerald, R. J. (2013). Bioactive proteins and peptides from macroalgae, fish, shellfish and marine processing waste. *Marine proteins and peptides: Biological activities and applications*, 5-39.
- Hines, A. H. (2007). Ecology of juvenile and adult blue crabs. *The Blue Crab Callinectes sapidus. Maryland Sea Grant College, College Park, Maryland*, 565-654.
- Kapahi, M., & Sachdeva, S. (2019). Bioremediation options for heavy metal pollution. *Journal of health and pollution*, *9*(24), 191203.
- Lee, E., Meyers, S. P., & Godber, J. S. (1993). Minced meat crabcake from blue crab processing by-products—Development and sensory evaluation. *Journal of Food and Science*, *58*(1), 99–103.
- Malaweera, B. O., & Wijesundara, W. N. M. (2013). Use of seafood processing by-products in the animal feed industry. In *Seafood processing by-products: trends and applications* (pp. 315-339). New York, NY: Springer New York.
- Mancinelli, G., Chainho, P., Cilenti, L., Falco, S., Kapiris, K., Katselis, G., & Ribeiro, F. (2017). The Atlantic blue crab *Callinectes sapidus* in southern European coastal waters:

Distribution, impact and prospective invasion management strategies. *Marine pollution bulletin*, 119(1), 5-11.

-Manfrin, C., Comisso, G., Dall'Asta, A., Bettoso, N., & Sook Chung, J. (2016). The return of the Blue Crab, *Callinectes sapidus* Rathbun, 1896, after 70 years from its first appearance in the Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea, Italy (Decapoda: Portunidae). *Check List*, 12(6).

-Marín, A. C., Culcasi, M., Cassien, M., Stocker, P., Thétiot-Laurent, S., Robillard, B., ... & Pietri, S. (2019). Chitosan as an antioxidant alternative to sulphites in oenology: EPR investigation of inhibitory mechanisms. *Food Chemistry*, 285, 67-76.

-Mármol, Z., Cardozo, J., Carrasquero, S., Páez, G., Chandler, C., Araujo, K., & Rincon, M. (2009). Evaluation of total polyphenols in white wine dealt with chitin. *Revista de la Facultad de Agronomía*, 26(3), 423-442.

-McConaughy, J. (2002). Alternative feeding mechanisms in megalopae of the blue crab *Callinectes sapidus*. *Marine Biology*, 140(6), 1227-1233.

-Morado, J. F. (2007). Bitter crab syndrome: a major player in the global theater of marine crustacean disease. *AFSC Quarterly Report*, 1-6.

-Nanda, P. K., Das, A. K., Dandapat, P., Dhar, P., Bandyopadhyay, S., Dib, A. L., ... & Gagaoua, M. (2021). Nutritional aspects, flavour profile and health benefits of crab meat based novel food products and valorisation of processing waste to wealth: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 252-267.

-Natin, S. (2024). Distribuzione, abbondanza e condizione del Granchio blu (*Callinectes sapidus* Rathbun, 1896) in differenti habitat acquatici costieri dell'alto Adriatico.

-Nekvapil, F., Mihet, M., Lazar, G., Pinzaru, S. C., Gavrilović, A., Ciorîță, A., ... & Soran, M. L. (2023). Comparative Analysis of Composition and Porosity of the Biogenic Powder Obtained from Wasted Crustacean Exoskeletons after Carotenoids Extraction for the Blue Bioeconomy. *Water*, 15(14), 2591.

-Oesterling, M. J. (1976). Reproduction, growth, and migration of blue crabs along Florida's gulf coast.

-Pal, P., Pal, A., Nakashima, K., & Yadav, B. K. (2021). Applications of chitosan in environmental remediation: A review. *Chemosphere*, 266, 128934.

-Paulin, M., Miot-Sertier, C., Dutilh, L., Brasselet, C., Delattre, C., Pierre, G., ... &

Dols-Lafargue, M. (2020). + *Brettanomyces bruxellensis* displays variable susceptibility to chitosan treatment in wine. *Frontiers in Microbiology*, *11*, 571067.

-Pertot, I., Dagostin, S. I. L. V. I. A., Ferrari, A. L. E. S. S. A. N. D. R. O., Gobbin, D. A. V. I. D. E., Prodorutti, D. A. N. I. E. L. E., & Gessler, C. E. S. A. R. E. (2007). *La peronospora della vite*. Istituto agrario di San Michele all'Adige.

-Rai, S., Pokhrel, P., Udash, P., Chemjong, M., Bhattarai, N., Thuanthong, A., ... & Nirmal, N. (2025). Chitin and chitosan from shellfish waste and their applications in agriculture and biotechnology industries. *Critical Reviews in Biotechnology*, 1-19.

-Rashid, A., Schutte, B. J., Ulery, A., Deyholos, M. K., Sanogo, S., Lehnhoff, E. A., & Beck, L. (2023). Heavy metal contamination in agricultural soil: environmental pollutants affecting crop health. *Agronomy*, *13*(6), 1521.

-Romanazzi, G., Feliziani, E., & Sivakumar, D. (2018). Chitosan, a biopolymer with triple action on postharvest decay of fruit and vegetables: Eliciting, antimicrobial and film-forming properties. *Frontiers in Microbiology*, *9*, 2745.

-Routray, W., Dave, D., Cheema, S. K., Ramakrishnan, V. V., & Pohling, J. (2019). Biorefinery approach and environment-friendly extraction for sustainable production of astaxanthin from marine wastes. *Critical reviews in biotechnology*, *39*(4), 469-488.

-Samarah, N. H., Al-Quraan, N. A., Massad, R. S., & Welbaum, G. E. (2020). Treatment of bell pepper (*Capsicum annuum* L.) seeds with chitosan increases chitinase and glucanase activities and enhances emergence in a standard cold test. *Scientia Horticulturae*, *269*, 109393.

-Scalici, M., Chiesa, S., Mancinelli, G., Rontani, P. M., Voccia, A., & Nonnis Marzano, F. (2022). Euryhaline aliens invading Italian inland waters: The case of the Atlantic blue crab *Callinectes sapidus* Rathbun, 1896. *Applied Sciences*, *12*(9), 4666.

-Shahrajabian, M. H., Chaski, C., Polyzos, N., Tzortzakis, N., & Petropoulos, S. A. (2021). Sustainable agriculture systems in vegetable production using chitin and chitosan as plant biostimulants. *Biomolecules*, *11*(6), 819.

-Stefanov, T. (2021). Recent expansion of the alien invasive blue crab *Callinectes sapidus* (Rathbun, 1896)(Decapoda, Crustacea) along the Bulgarian coast of the Black Sea. *Historia naturalis bulgarica*, *42*(7), 49-53.

-Tamburini, E. (2024). The blue treasure: comprehensive biorefinery of blue crab (*Callinectes sapidus*). *Foods*, *13*(13), 2018.

-Velásquez, C. L. (2023). Chitosan and its applications in oenology. *Oeno One*, 57(1), 121-132.

-Venugopal, V. (2021). Valorization of seafood processing discards: Bioconversion and bio-refinery approaches. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 5, 611835.

-Zuccollo, E. Analisi morfologiche del granchio blu, *Callinectes sapidus* (Portunidae).(2023)

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare la Dott.ssa Maria Giordano per la disponibilità e l'aiuto fornitomi nella stesura di questa tesi.

Ringrazio i miei genitori Gianni e Francesca, grazie per il supporto che mi date. Il vostro affetto e sostegno mi aiuta ad affrontare al meglio ogni giornata.

A mio fratello Andrea ed Elena, per me persone speciali. Vi ringrazio per esserci sempre, sia nei momenti tristi che felici riuscite sempre a strapparmi un sorriso. Il vostro sostegno mi rassicura.

A tutta la mia famiglia, e in particolar modo ai nonni Ermenegildo, Clara, Luisa grazie per tutti gli insegnamenti, ma soprattutto per il vostro aiuto, ogni momento con voi mi rende felice. Ringrazio anche il nonno Francesco che da lassù mi guarda e protegge guidandomi verso le scelte giuste.

A tutti i miei amici, vi ringrazio per tutti i momenti di spensieratezza vissuti assieme, la vostra presenza mi dà forza.

Grazie.