



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
*Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica,
Matematica e Scienze Naturali*
140° (2022), Vol. III, fasc. 1, pp. 63-68
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-51-5

La produzione di acido citrico da Scheele ai chimici dell'Arenella di Palermo

ANTONELLA M. MAGGIO* – ROBERTO ZINGALES**

* Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF), Università degli Studi di Palermo • E.mail: antonella.maggio@unipa.it

** Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
E.mail: robertozingales@outlook.it

Abstract – Citric acid is the organic acid of greatest industrial interest. Nowadays it is mainly obtained through the fermentation of raw sugars (e.g. molasses and corn starch) by the *Aspergillus niger* mould. For about a century, however, it was produced in Sicily from lemon juice.

In 1909, the Società Anonima Fabbrica Italiana Goldenberg was established, which was subsequently called the Fabbrica Chimica Arenella and, for over thirty years, was able to support the world's citric acid needs.

The present contribution will trace the history of the production of citric acid, from lemon juice, according to Scheele's method, and subsequently at the Chimica Arenella in Palermo, up to the crisis following the Second World War determined by the introduction of biochemical methods.

Keywords: Citric acid, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), Chimica Arenella, Sicilia

Riassunto – L'acido citrico è l'acido organico di maggiore interesse industriale. Oggi viene ottenuto prevalentemente attraverso la fermentazione degli zuccheri grezzi (es. melassa e amido di mais) da parte della muffa *Aspergillus niger*. Per circa un secolo esso però venne prodotto, in Sicilia, su scala industriale isolandolo, con metodi chimici, dall'agrococto, il succo di limone concentrato.

Nel 1909 fu costituita la Società Anonima Fabbrica Italiana Goldenberg, che successivamente fu denominata Fabbrica Chimica Arenella e, che per oltre trent'anni, sarebbe stata in grado di sostenere il fabbisogno di acido citrico mondiale.

In questo contributo verrà tracciata la storia della produzione di acido citrico, dal succo di limone, secondo il metodo di Scheele, e successivamente negli impianti della Chimica Arenella di Palermo, fino alla crisi successiva alla Seconda Guerra Mondiale determinata dall'introduzione dei metodi di produzione per fermentazione.

Parole chiave: Acido Citrico, Karl Wilhelm Scheele, Chimica Arenella, Sicilia

Produzione artigianale dell'acido citrico

L'acido citrico è uno degli acidi carbossilici di maggiore interesse industriale. Da una parte, la crescente inclinazione al consumo di cibi e bevande confezionati, e, dall'altra, la crescente domanda di prodotti biodegradabili, determinerà in futuro un aumento della produzione mondiale annua, che attualmente è di circa 2 milioni di tonnellate [3].

L'acido citrico è un acido tricarbossilico. È presente naturalmente in una varietà di frutta e verdura, in particolare negli agrumi del genere *Citrus*, da cui prende il nome. Limoni e lime ne contengono in concentrazioni particolarmente elevate, fino all'8% del peso secco [7].

È uno degli additivi più importante nell'industria alimentare. È impiegato sia come conservante per le sue proprietà antibatteriche, sia come aromatizzante. Viene usato per la preparazione di bibite e succhi di frutta, marmellate e gelatine, caramelle, dolci alla frutta. Viene aggiunto a verdure e carne in scatola e congelate.

Come agente chelante, l'acido citrico si lega agli ioni metallici e ne aumenta la solubilità. Viene quindi utilizzato per la manutenzione di caldaie ed evaporatori. È efficace nel solubilizzare la ruggine dall'acciaio.

Aumenta la schiumosità e l'efficacia pulente dei saponi nelle acque dure, e agisce come principio attivo per sciogliere macchie, cere e oli.

Nell'industria farmaceutica, l'acido citrico monoidrato è la materia prima di molti prodotti, come l'acido citrico piperazina (lumbricida), il citrato di ammonio ferrico (tonico del sangue), il citrato di sodio (farmaceutico per la trasfusione di sangue). Inoltre, l'acido citrico è anche usato come acidificante in molti prodotti farmaceutici.

L'acido citrico venne isolato per la prima volta dal chimico svedese Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) dal succo di limone [8], che ebbe modo di utilizzare grazie ad un metodo messo a punto dal collega J. C. Georgii [3], che ne consentiva il trasporto, dai paesi di produzione, sino alla lontana Svezia, senza subire alterazioni. Scheele fece evaporare il succo fino alla consistenza del miele e successivamente lo estrasse con etanolo, ottenendo una sostanza appiccicosa. Una volta eliminato l'etanolo per distillazione, Scheele si aspettava di ottenere una sostanza pura, che però non cristallizzava. Aggiunse quindi calce e ottenne un precipitato, che aveva un sapore amaro ed era solubile sia in acqua che in etanolo. Scheele mise quindi a punto il procedimento (espresso in moderne unità metriche) per ottenere acido citrico: *2.6 l di succo di limone vengono fatti bollire su un bagno di sabbia. A questi vengono aggiunti 130 g di carbonato di*

calcio in porzioni fino alla cessazione dell'effervescenza. La miscela viene lasciata raffreddare fino a che si completi la precipitazione (calcio citrato; Calx citrata). Il liquido surnatante viene travasato e il precipitato lavato con piccole porzioni di acqua fino a che l'acqua rimane incolore. A questa polvere vengono aggiunti 146 g di acido solforico concentrato, diluito con 10 volumi di acqua. La miscela è fatta bollire per 15 minuti, si filtra il solfato di calcio (gesso) e si aggiunge altro acido se la soluzione da ancora un precipitato con una goccia di acido solforico (cioè se contiene ancora calcio). L'evaporazione su un piatto di porcellana su sabbia calda permette la cristallizzazione dell'acido, che potrebbe anche essere cristallizzato lasciando la soluzione concentrata in una stanza fresca.

Da 2.6 l di succo di limone Scheele ottenne circa 100 g di acido puro, e il metodo funzionava anche con succo adulterato per aggiunta di acido solforico o ricoperto di muffa.

L'acido citrico di sintesi fu ottenuto la prima volta da Grimoux e Adams [4] dal glicerolo e successivamente trattando il dicloroacetone simmetrico (1,3-dicloroacetone) con acido cianidrico e acido cloridrico per dare acido dicloroacetico, poi convertito in acido dicianoacetico con cianuro di potassio. Da quest'ultimo, per idrolisi, acido citrico.

Il metodo venne usato da John e Edmund Sturge in Inghilterra dal 1823 in poi per produrre acido citrico commerciale. Prima della fine del secolo, si era affermato anche in Francia e Germania. Tuttavia non risultò mai competitivo rispetto alla produzione di citrato di calcio di produzione italiana derivato dal succo di limone e lime della Martinica, soprattutto quando nel 1920 anche gli italiani iniziarono a produrre acido citrico.

Nonostante ciò, da allora, furono pubblicati altri percorsi sintetici a partire da diverse sostanze, che, però, si rivelarono o inadatti o non competitivi.

Dalla seconda metà dell'Ottocento infatti era iniziato a Palermo un parziale sfruttamento delle principali materie prime disponibili nel territorio siciliano, fra cui gli agrumi per la preparazione dell'acido citrico. Inizialmente, era stata avviata soltanto la prima fase del processo messo a punto da Scheele, la preparazione dell'agrocotto (succo di limone concentrato), da parte di alcune piccole fabbriche artigiane, spesso installate nei siti di produzione, e attive solo nel periodo della raccolta degli agrumi.

L'agrocotto era ottenuto per riscaldamento in caldaie dell'agro crudo, il succo ottenuto dalla spremitura dei limoni per mezzo di torchi, fino a quando il suo volume si riduceva a un decimo di quello originario. Nel processo, parte dell'acido si carbonizzava e la resa era del 70%,

con un contenuto di acido citrico del 25-50% in peso. L'agrocotto così ottenuto era poi esportato, perché, richiedendo grandi quantità di energia, era più conveniente condurre il processo di conversione a citrato e poi ad acido nei paesi nei quali il combustibile aveva un costo minore.

Processi industriali per la produzione di acido citrico in Sicilia

La meccanizzazione delle tecniche e delle procedure permise, intorno alla seconda metà dell'Ottocento di produrre in Sicilia citrato su scala industriale. Inoltre, l'agro crudo era lasciato a fermentare per tre o più giorni, durante i quali i solidi sospesi e le impurezze precipitavano, e tutto lo zucchero si trasformava in alcool etilico, che poteva essere recuperato con una semplice colonna di distillazione, durante la preparazione dell'agrocotto. La fermentazione andava controllata molto accuratamente, per evitare la degradazione dell'acido citrico.

Successivamente, l'agrocotto si saturava con carbonato di calcio o calce, precipitava a caldo il citrato, che era recuperato per filtrazione. Si otteneva un prodotto giallastro, in zolle o polvere, che conteneva dal 62 al 65% in peso di acido citrico.

La Chimica Arenella

Nel 1908 fu istituita a Messina una Camera Agrumaria per disciplinare e sviluppare il commercio di agrumi e derivati, stabilirne il prezzo e presentarsi come unico interlocutore agli acquirenti stranieri.

Con la convinzione che la Camera agrumaria, al mo-

mento di decidere il prezzo del citrato, avrebbe favorito un'azienda che produceva in Sicilia, nel 1909, un gruppo di imprenditori italiani e stranieri, che intendeva penetrare nel mercato siciliano, costituì a Milano la Società Anonima Fabbrica Italiana Goldenberg, con sede a Messina, con lo scopo di ricavare acido citrico dagli agrumi, acido solforico dallo zolfo, cremor di tartaro dalla feccia dell'uva, e altri prodotti chimici.

Per realizzare la Fabbrica, furono acquistati circa 70.000 m² di terreni, lungo, il litorale, nella borgata dell'Arenella, alla periferia nord-occidentale di Palermo. La sua costruzione fu iniziata nel 1910, e completata nel febbraio del 1913 (Fig. 1).

La produzione dell'acido citrico iniziò nel 1910 in un locale provvisorio, messo a disposizione dalla ditta Hamnett, che produceva citrato. La Direzione e gli operai erano tedeschi, vista la mancanza di operai siciliani pratici di queste lavorazioni.

La fabbrica era organizzata in tre isolati, uno destinato alla produzione dell'acido solforico, con annesso un piccolo impianto per l'acido nitrico necessario a questo processo; un altro, il più vasto, destinato alle lavorazioni dell'acido citrico e del cremor di tartaro, poi dotato di un impianto frigorifero con diverse celle, per facilitare la cristallizzazione dell'acido citrico. Infine, l'isolato centrale ospitava il magazzino scorte, l'officina bottai, l'officina meccanica, la sala delle motrici, dinamo e compressori, le caldaie, oltre agli uffici e alle abitazioni. Un sistema interno di binari consentiva il trasporto delle materie prime e dei prodotti verso un pontile in cemento armato, da dove, con un rimorchiatore e barcacce proprie, erano trasferiti alle navi da carico. L'acqua dolce, indispensabile alla produzione del cremore, arrivava dalla sorgente di



Fig. 1. Prospetto della Chimica Arenella in una foto dei primi del 1900 e attualmente (foto di proprietà degli autori).



Fig. 2. Resti dei binari per il trasporto delle merci e del serbatoio per l'acqua dolce (foto di proprietà degli autori).

Maredolce, alla periferia orientale della città, attraverso una condotta in ghisa costruita nel 1916 (Fig. 2).

La produzione degli acidi citrico e solforico iniziò nel nuovo stabilimento Nel gennaio 1913, dalla combustione dello zolfo in forni di ghisa a padelle, si otteneva l'anidride solforosa, poi convertita in acido solforico.

Nel 1915, per non essere posta in amministrazione controllata come bene tedesco, la Fabbrica cambiò la ragione sociale e il nome in Fabbrica Chimica Arenella; fu depositato alla Prefettura di Palermo il marchio della Società Anonima Fabbrica Chimica Arenella, per etichettare le confezioni degli acidi citrico, solforico e nitrico, e del cremor di tartaro. Allo scoppio della guerra, esisteva personale locale, abile e competente, che fu in grado di sostituire il personale tedesco, richiamato alle armi.

Nel corso della guerra, l'accresciuta necessità di medicinali e disinfettanti costrinse la fabbrica a costruire un nuovo impianto, capace di produrre 28000 kg/24 h

di acido solforico 60 °Bé, per aumentare la produzione degli acidi citrico e tartarico.

Il procedimento per ottenere l'acido citrico, prima effettuato in Inghilterra e in Germania, consisteva nello spappolare il citrato di calcio in acqua e decomporlo con un leggero eccesso di acido solforico. Si allontanava per filtrazione il solfato di calcio, e il filtrato si concentrava sotto vuoto. Si otteneva una massa densa e bruna, che era posta nei tini, dove, per agitazione, si formavano dei piccoli cristalli ("cristalli scuri di prima"), che erano separati dalla soluzione madre e lavati in centrifughe a pagniere. Le acque madri erano ulteriormente trattate, per recuperare quanto più prodotto possibile.

I cristalli erano impuri per la presenza di residui della materia prima di partenza e di metalli derivanti anche dal processo di lavorazione. Il processo di purificazione consisteva nella solubilizzazione in acqua dei cristalli e nel trattare la soluzione ottenuta, prima con carbone vegetale, e poi con idrogeno solforato o un solfuro alcalino

(più tardi con ferrocianuro di potassio o di calcio), per precipitare i metalli pesanti. Per concentrazione sotto vuoto della soluzione incolore così ottenuta, si separavano i "cristalli bianchi di prima", che erano centrifugati, lavati e sciolti in acqua distillata. Il processo era ripetuto una seconda volta e i cristalli ottenuti erano venduti come acido citrico cristallizzato.

Poiché l'acido citrico prodotto con questi metodi diretti comportava un aumento dei tempi e dei costi di produzione, vennero messi a punto metodi in cui si separavano le impurezze per precipitazione, per esempio con una miscela alcol/etere, come nel processo Peratoner-Sgarlata, recuperando poi l'acido per cristallizzazione.

Il metodo messo a punto dal Dr. Restuccia presso la Scuola di Agricoltura di Milano consisteva nel separare le sostanze pectiche, gli albuminoidi e lo zucchero, filtrando e concentrando, fino a ottenere un liquido che conteneva da 95 a 105 g di acido citrico per 100 ml di soluzione. Dal liquido, si separava acido citrico chimicamente puro, esente da ferro, calcio e piombo, con una resa globale dell'85-90% dell'acido contenuto nel succo di limone. Il costo dei reattivi era insignificante, e, eliminato il passaggio attraverso il citrato di calcio, si risparmiavano lavoro ed energia, offrendo all'industria dell'acido citrico la possibilità di mettere salde e durature radici in Sicilia.

Nonostante le accuse infondate di connivenza con il nemico, il continuo arrivo di nuovo personale (per sostituire quello richiamato alle armi) e le difficoltà di approvvigionamento di alcune materie prime, la fabbrica ebbe un notevole sviluppo, fino a primeggiare nel suo campo in Europa: alla fine della guerra, la produzione annua era di circa 1000 t di acido citrico, 500 di cremor di tartaro e 3700 di acido solforico. Nonostante l'entrata in produzione, a Messina, nel 1921, di due fabbriche concorrenti, la ISAC e la SADA, e la riorganizzazione e l'ammodernamento della Goldenberg in Germania da parte di Neueberg, la Chimica Arenella mantenne il predominio, producendo da sola l'intero fabbisogno mondiale di acido citrico.

Come riconoscimento dell'attività svolta e apprezzamento dei risultati conseguiti, nel corso del Congresso di Palermo (1926), la Fabbrica ricevette la medaglia d'oro al merito industriale per aver voluto e saputo perfezionare, utilizzando gli studi del laboratorio scientifico di ricerche, i suoi metodi di lavoro e realizzato una grande esportazione di concentrato ed il recupero dell'alcool e dell'essenza di limone che prima andavano perduti. Tra le numerose attività collaterali dei congressisti, fu organizzata anche una visita agli impianti della Fabbrica, gui-

data dal Direttore, Andrea Ricevuto, e dai suoi collaboratori, della quale fu redatta un'estesa relazione.

Tuttavia, l'aumento dei prezzi degli agrumi e del citrato, concesso ai produttori dalla Camera Agrumaria, e i dazi imposti negli Stati Uniti all'importazione di citrato e acido citrico orientarono gli altri produttori verso metodi di estrazione diversi e/o di produzione dell'acido citrico per sintesi.

Pietro Leone, professore di Tecnologie chimico-agrarie alla Scuola di Ingegneria di Palermo, aveva brevettato un metodo, acquistato dal gruppo Montecatini-Arenella nel 1933, che consentiva l'estrazione dell'acido citrico direttamente dal succo di limone, che, se utilizzato industrialmente, avrebbe reso superflua la fase intermedia di estrazione del citrato [5].

La produzione di acido citrico per via biochimica

Già nel 1893 il botanico tedesco Carl Friedrich Wilhelm Wehmer (1858-1935) [9] aveva scoperto che funghi del genere *Citromyces* (ora considerati un sottogenere di *Penicillium*) accumulavano acido citrico in un mezzo contenente zucchero e sali inorganici. Dopo la fermentazione, la muffa era filtrata e l'acido citrico isolato dalla soluzione risultante, facendolo precipitare e poi ri-generandolo come nel processo precedente. Le colture, dopo 4 o 5 settimane, avevano una resa corrispondente al 50%, in qualche caso anche al 70% del glucosio. Wehmer ne registrò il brevetto. Ma questo processo, applicato industrialmente in Alsazia, venne ben presto abbandonato per l'impossibilità di sostenere la concorrenza dell'acido citrico prodotto dagli agrumi.

Nel 1914 i chimici statunitensi Currie e Thom, riuscirono a selezionare alcuni ceppi di *Aspergillus niger*, particolarmente attivi nella produzione di acido citrico. Studi successivi permisero di stabilire che un mezzo contenente zuccheri e sali a un pH iniziale di 2.5-3.5 costituiva le condizioni ottimali per la produzione di acido citrico [1]. Durante la prima guerra mondiale, John Anderson, dell'industria americana Pfizer, si rese conto della vulnerabilità dell'azienda, perché la guerra aveva interrotto la fornitura di agrumi italiani, e l'importazione di materie prime dall'Europa erano minacciate dal blocco dei sottomarini tedeschi. La fornitura di medicinali e prodotti chimici per la guerra aveva aiutato l'azienda a sopravvivere, ma le vendite complessive erano diminuite. Ora, più che mai, Pfizer aveva bisogno di trovare il modo di produrre acido citrico senza utilizzare gli agrumi. La scoperta di Currie rispondeva alle loro necessità.

Nel 1937, i chimici Hans Adolf Krebs (1900-1981) e

William Arthur Johnson pubblicarono su *Enzymologia* un articolo dal titolo «Il ruolo dell'acido citrico nel metabolismo intermedio nei tessuti animali», due mesi dopo che era stato rifiutato da *Nature* per mancanza di spazio. La descrizione del ciclo dell'acido citrico costituì una pietra miliare nella biochimica e nel 1953 Krebs ricevette il Premio Nobel per la Medicina per questo contributo allo studio del metabolismo intermedio nella scomposizione ossidativa dei carboidrati. È stato dimostrato successivamente che il meccanismo biochimico attraverso cui *Aspergillus niger* accumula acido citrico non è un'interruzione del ciclo di Krebs, bensì in questi organismi coesistono due cicli per la produzione di acido citrico.

Il declino della Chimica Arenella

Dopo il boom di produzione del 1929, quando la fabbrica cambiò la denominazione sociale in "Arenella, Società Italiana per l'Industria dell'Acido citrico e affini", la concorrenza dei metodi biochimici per la produzione dell'acido ne iniziò la crisi. Alla metà degli anni '30 del Novecento, la produzione mediante fermentazione di *A. niger* superava di gran lunga l'estrazione dagli agrumi, nella quale l'industria siciliana aveva detenuto il monopolio per anni.

La produzione della Chimica Arenella fu interrotta tra il 1931 e il 1932, la fabbrica fu posta in liquidazione dall'IRI e ceduta nel 1940 al gruppo zuccheriero Montesi. Dopo la Seconda Guerra Mondiale, la Fabbrica continuò il lento declino, per l'incapacità di adeguarsi alle nuove richieste del mercato e tenersi al passo con la concorrenza, per una serie di gestioni fallimentari, e per gli interventi della politica non sempre corretti e opportuni, fino alla definitiva chiusura nel 1987. L'attuale mercato mondiale dell'acido citrico e dei suoi derivati è difficile da stimare con precisione; i limoni, che hanno dato il via a tutto producono ancora circa 140000 tonnellate di acido citrico!

Conclusioni

La storia dell'acido citrico è influenzata dalla politica e dall'economia dell'epoca, oltre che dal progresso

scientifico e tecnico; la produzione di acido citrico è un fenomeno biotecnologico «classico», in cui la scienza, sebbene importante, è secondaria rispetto all'economia e alla politica della produzione. "Verranno spremuti, come si sprema un limone, fino a quando i semi non cigolano. Il mio unico dubbio non è se possiamo spremere abbastanza forte, ma se c'è abbastanza succo (Sir Eric Geddes, 1918)".

L'attuale mercato mondiale dell'acido citrico è approssimativamente di 400 000 t/anno e la tendenza è al rialzo. Di questi solo 140 000 t/anno sono ancora ottenute dai limoni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BIKASH Chandra Behera, Citric acid from *Aspergillus niger*: a comprehensive overview, (2020), Critical Reviews in Microbiology, DOI: 10.1080/1040841X.2020.1828815
- [2] DE MEDEIROS Alexandre D'Lamare Maia, Thiago Petrus Maia DE MEDEIROS, Citric acid production by *Aspergillus* spp. through submerged fermentation using different production mediums containing agroindustrial residues, (2022), Research, Society and Development, 11 (6), e8011628839. e8011628839
- [3] GEORGI Johann Gottlieb, Huru Citron-saft genom frysning kan med förmån Concentreras och förvaras. Traduzione italiana: Come il succo di limone mediante congelamento può essere vantaggiosamente concentrato e conservato. (1774), KVA Handl, 35, 245-250.
- [4] GRIMAUX Louis Édouard, Paul ADAM, Synthèse de l'acide citrique, C. R. Hebd Seance Acad Sci., (1880), 90, 1252-1255.
- [5] MAGGIO Antonella Maria, Roberto ZINGALES, La Chimica a Palermo tra le due guerre, Chimica nella Scuola, (2022), numero speciale, 100-114.
- [6] MATTEY Michael, Bjørn KRISTIANSEN, A Brief Introduction to Citric Acid Biotechnology, in KRISTIANSEN Bjørn, Michael MATTEY, Joan LINDEN, Citric Acid Biotechnology, (1999), Taylor & Francis Ltd, (UK)
- [7] PENNISTON Kristina L., Stephen Y. NAKADA, Ross P. HOLMES, Dean G. ASSIMOS, Quantitative assessment of citric acid in lemon juice, lime juice, and commercially-available fruit juice products. J Endourol., (2008), 22(3), 567-570. doi: 10.1089/end.2007.0304. PMID: 18290732; PMCID: PMC2637791.
- [8] SCHEELE C.W. Kongl. Vetenskaps Academiens Nya Handlingar, (1784), 5, 105-109. Original title translated to English: Remarks on lemon juice, and a way to crystallise it.
- [9] WEHMER Carl, Note sur la fermentation citrique, (1893), Bull. Soc. Chem. Fr., 9, 728.