

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Studio di fattibilità per il miglioramento delle caratteristiche chimiche e fisiche di un fertilizzante organo-minerale industriale

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giulia Roncaglia

RELATORE

Chiar.mo Prof. Cristina Femoni

CORRELATORE

Dott. Federico Tonelli

Annarita Tomasselli

Abstract

Una qualsiasi sostanza che aumenta la fertilità nel terreno e dà il giusto sostentamento alle piante viene detta fertilizzante. Questa classe si può suddividere in tre macro aree: concimi, ammendanti e correttivi.

In questo progetto di tesi, svolto presso l'azienda SCAM S.p.A. di Modena, mi sono occupata dello studio e miglioramento di concimi organo minerali. Si tratta di prodotti intermedi tra i concimi organici, rispetto ai quali hanno un maggior contenuto di elementi nutritivi, e quelli minerali, rispetto ai quali hanno una maggiore efficienza.

Lo scopo assegnatomi in questo progetto, è stato quello di ridurre la grandezza dei grani di concime, uniformare i titoli degli elementi componenti il prodotto, ridurre la friabilità, partendo dallo studio più approfondito di alcune delle materie prime utilizzate per la sua produzione. Il lavoro di ricerca da me svolto ha compreso l'utilizzo di un impianto pilota (tramite il quale sono state condotte le prove), l'analisi dei prodotti ottenuti e l'elaborazione dei dati.

Any type of substance that increases soil fertility and gives sustenance to plants is called fertilizer. Fertilizers can be then divided into three macro areas: manures, improvers, and limiting materials.

Carried out in SCAM S.p.A., a company based in Modena, this thesis' project focuses mainly on the study and innovation of organic-mineral manures. These are intermediate materials between organic fertilizers, which in comparison have less nutrients, and minerals, which in comparison are less efficient.

The purpose of this project was to reduce the fertilizer grain size, to homogenize the amount of elements in the material and to reduce its brittleness, by starting from an accurate study of some raw materials used for its production. My research included the use of a pilot system (which was used for carrying out tests), the analyses of the obtained materials and of the final data.

Sommario

1. INTRODUZIONE	7
2. LA CONCIMAZIONE ORGANICA ⁵	8
3. LA CONCIMAZIONE MINERALE ⁶	8
3.1 Concimi chimici ³	9
3.1.1 Concimi azotati.....	9
3.1.2 Concimi fosfatici ¹²	11
3.1.3 Concimi potassici ¹⁰	12
3.2 Concimi minerali composti	12
4. CONCIMI ORGANO-MINERALI	13
4.1 Concimi contenenti elementi minori	13
5. LA RISPOSTA ALLA CONCIMAZIONE	14
6. LA DOSE OTTIMALE DI CONCIME	15
7. La distribuzione in campo ¹⁸	16
7.1 Meccanica della distribuzione	16
7.2 Modalità di distribuzione dei concimi solidi	17
8. DESCRIZIONE DELL'AZIENDA	20
8.1 I prodotti SCAM ¹⁹	20
.2 Problematiche nella produzione di fertilizzanti ¹⁸	22
8.3 Obbiettivi della tesi	24
9. DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO DI PRODUZIONE	25
RISULTATI E DISCUSSIONE	27
10. STUDIO DELLE MATERIE PRIME	27
10.1 Tecniche di analisi utilizzate	28
10.1.1. Diffrazione a raggi X su polveri (XRD)	28
10.1.2. Analisi Termogravimetrica (TGA) associata alla spettroscopia infrarossa (IR)	29
10.1.3. Microscopio elettronico a scansione (SEM)	29
10.2 Analisi delle torbe	30
10.2.1. Analisi XRD sulle torbe.....	33
10.2.2 Determinazione della presenza o meno di acqua trattenuta all'interno delle differenti materie prime	40

10.3. Analisi del verde sfuso	45
10.4. Analisi del fosfato biammonico e dell'urea	47
10.4.1. Determinazione morfologica.....	47
10.4.2. Analisi dei dati ottenuti dalle prove TOC	57
11. METODI PER IL MIGLIORAMENTO E L'OTTIMIZZAZIONE DEI CONCIMI	
ORGANO-MINERALI SCAM	58
11.1 Test svolti all'impianto pilota per la produzione di SUPERALBA MAX	58
11.1.1 Descrizione dell'impianto pilota:.....	58
11.1.2 Descrizione e analisi delle prove svolte:.....	60
11.1.3 Test delle classificazioni granulometriche (%) in mm:.....	64
11.1.4 Test di impaccamento:	66
11.1.5 Test di friabilità del granulo a diversi tempi di esercizio:.....	66
11.1.6 Determinazione del contenuto di umidità nel prodotto prima e dopo l'impaccamento.....	68
11.2 Prove svolte all'impianto pilota con differenti modalità di aggiunta di acido	70
11.3 Prove svolte per rendere i titoli omogenei nelle varie frazioni granulometriche e diminuire le dimensioni del grano	73
11.3.1 Procedimento per lo svolgimento delle analisi:	74
11.3.2 Analisi di laboratorio sui campioni ottenuti:	74
11.3.3 Metodo analitico: determinazione del P ₂ O ₅ totale. (metodiche NA – 1/022).	76
11.3.4 Metodo analitico: determinazione del AZOTO totale (metodiche NA – 1/016)	77
11.3.5 Metodo analitico: determinazione del K ₂ O totale solubile in acqua (metodiche NA – 1/007)	78
11.3.6 Analisi dei titoli SUPERALBA MAX bianco all'impianto pilota.....	79
11.3.7 Analisi dei titoli SUPERALBA MAX ranulato al 60 % in polvere all'impianto pilota.....	80
11.3.8 Analisi dei titoli SUPERALBA MAX granulato al 100 % in polvere all'impianto pilota.....	81
11.3.9 Analisi dei titoli SUPERALBA MAX bianco all'impianto reale	85

11.3.10 Analisi dei titoli SUPERALBA MAX granulato al 100 % in polvere all'impianto reale.....	86
11.4 Prova di termogravimetria associata ad IR effettuata su diversi prodotti finiti	88
11.4.1 Preparazione del campione	88
11.4.2 Studio e approfondimento dei dati ottenuti dalle indagini svolte	88
11.5 Prove effettuate per l'identificazione dell'anti-impaccante migliore da utilizzare.....	94
11.5.1 Prove di viscosità.....	94
11.5.2 Piano di lavoro	94
11.5.3 Esecuzione prove	95
11.5.4 Prove di conferma dei risultati ottenuti.....	100
11.5.5 Risultati.....	106
12. CONCLUSIONI	110
BIBLIOGRAFIA.....	112

1. INTRODUZIONE

Le pratiche coinvolte a favorire la nutrizione delle piante, attraverso l'approccio degli elementi nutritivi e tramite il miglioramento delle caratteristiche del terreno che influenzano lo sviluppo e la capacità di assorbimento radiale, fanno parte di una specifica tecnica chiamata.

Si consideri che le piante sono organismi che sintetizzano sostanza organica nutrendosi di minerali dall'acqua e dell'aria. Per questo motivo si deve riconoscere la notevole influenza che il terreno ha sui suoi processi nutritivi. Si può quindi affermare che la fertilizzazione si interessa in maniera diretta di tali esigenze attraverso apporti specifici e, in via indiretta, di contribuire al fatto che le piante trovino nel loro substrato ciò che non è possibile trovare naturalmente.

Queste finalità, diverse ma complementari, trovano un riscontro a livello normativo² nella suddivisione dei fertilizzanti in "concimi" ed in "ammendanti e correttivi": in base alla Legge 748/84 i primi vengono definiti come "qualsiasi sostanza, naturale o sintetica, idonea a fornire alle culture gli elementi chimici della fertilità a queste necessarie" mentre i secondi come "qualsiasi sostanza, naturale o sintetica, minerale o organica, capace di modificare e migliorare le proprietà e le caratteristiche chimiche, fisiche, biologiche e meccaniche di un terreno".

Si comprende, quindi, qual è l'importanza della fertilizzazione e in particolare della concimazione al suo interno nei confronti della quale è possibile procedere con la seguente logica: definire i fabbisogni tramite l'identificazione degli elementi nutritivi delle diverse colture, stimare quanto tali fabbisogni essere resi disponibili naturalmente dal terreno e fornire il complemento nel modo più efficiente ed economico possibile.¹

Gli elementi nutritivi essenziali e le loro funzioni principali all'interno delle piante sono indicati in Tabella 1. È possibile suddividere tutti gli elementi nutritivi in 3 macro aree: elementi principali, secondari e microelementi; oppure in alternativa si possono suddividere in 2 gruppi: i nutrienti principali e i secondari denominati come macroelementi, mentre gli altri come microelementi.³

Tabella 1: Elementi nutritivi delle piante

I termini “macro-“ e “micro-“ indicano il livello di assorbimento e di concentrazione nei tessuti, che sono nettamente più elevati per i primi rispetto ai secondi. Tra le due categorie, i macroelementi rappresentano i costituenti principali della materia vivente, o di porzioni maggioritarie di essa, mentre i microelementi hanno più spesso ruoli chiave nella regolazione fisiologica del vegetale.

A parte per i tre elementi carbonio, idrogeno ed ossigeno, l'assorbimento avviene principalmente per via radiale. Questo fa sì che si debba, di norma, concimare il terreno, che a sua volta provvede a rifornire le colture.

2. LA CONCIMAZIONE ORGANICA⁵

Per concimazione organica si intende l'apporto artificiale di sostanza organica (di origine vegetale, animale o mista) al fine di migliorarne la fertilità in senso lato. Ai concimi si attribuisce un insieme di azioni di carattere fisico, chimico e microbiologico che si manifestano però sul suolo coltivato con varia intensità anche in funzione del tipo di fertilizzante utilizzato.

I concimi organici possono essere classificati nel seguente modo:

- *Di origine mista:* letame, composte e letame artificiale, terricciati, spazzatura ed immondizia della città
- *Di origine animale:* orine, deiezioni solide, sangue, ossa, cornunghia, residui di pesca, farina di carne, residui di cuoio, cascami di lana, ecc.
- *Di origine vegetale:* residui colturali, torba, pennelli, semi, vinacce, foglie secche, alghe, borlande, ecc.

3. LA CONCIMAZIONE MINERALE⁶

Per concimazione minerale si intende la capacità di apportare sostanze minerali ai terreni agricoli allo scopo prevalente di esaltare la funzione nutritiva intervenendo soprattutto sulla sua fertilità chimica.⁷ Con questa pratica agronomica si forniscono al terreno gli elementi nutritivi asportati dalle colture precedentemente trattate in modo da permettere il perenne rinnovarsi dei

processi produttivi senza andare incontro alla graduale estinzione degli elementi nutritivi nel suolo di coltivazione.

Grazie all'utilizzo di concimi minerali, si è riusciti a migliorare l'attuale qualità dei metodi di agricoltura e della produttività vegetale stessa riuscendo ad ottenere risultati che prima sembravano quasi impossibili da raggiungere.

Il progresso agronomico è quindi vincolato alla disponibilità di fertilizzanti chimici.

3.1 Concimi chimici³

Possiamo distinguere vari gruppi di concimi chimici: azotati, fosfatici, potassici, composti, contenenti elementi minori. Si possono inoltre distinguere: concimi solidi e concimi fluidi (gassosi o liquidi).

Per "titoli" si intende la percentuale in di principio nutritivo contenuto nei diversi tipi di fertilizzanti. Ad esempio per gli azotati il titolo è espresso in N, per i fosfatici in P_2O_5 e per i potassici in K_2O .

3.1.1 Concimi azotati

L'azoto è un costituente fondamentale della materia vivente e quindi dove non è presente azoto non c'è vita. Esso viene considerato essenziale per poter incrementare la produzione agraria però, se usato in quantità non idonee, può recare qualche inconveniente. L'eccessiva disponibilità di questo elemento, infatti, può favorire un eccessivo sviluppo dei collenchima a discapito dello sclerenchima con conseguente maggior suscettibilità, da parte della pianta, a rotture e ad attacchi parassitari; in secondo luogo, sempre per lo stesso motivo, si può riscontrare una minore allegazione dei fiori, un allungamento del ciclo vegetativo e quindi una minore precocità di produzione⁸.

I concimi azotati vengono distinti in 5 gruppi principali: nitrici, ammoniacali, nitrici-ammoniacali, organici e a lento effetto.

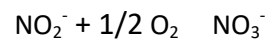
Concimi nitrici⁹ – Siccome lo ione nitrico è direttamente e facilmente assorbito dall'apparato radicale delle piante, questi concimi possiedono una prontezza d'azione che non si riscontra in altri fertilizzanti. Essi, quindi, si prestano molto bene per interventi eseguiti in copertura (quando le piante sono già nate) e soprattutto al fine di ottenere una risposta immediata dalla coltura.

Lo ione nitrico non è trattenuto dal potere assorbente del terreno per cui è notevolmente soggetto a perdite per dilavamento. Per limitare tali perdite di azoto in profondità si tende a frazionare la distribuzione di questo concime nel corso del ciclo colturale.

I concimi nitrici più noti in commercio sono due, il *nitrato di sodio* e il *nitrato di calcio*.

Il loro impiego è però limitato perché possiedono due difetti principali: titolo troppo basso e costo dell'azoto eccessivamente alto.

Concimi ammoniacali⁹ – Lo ione ammonio viene assorbito dalle piante generalmente in quantità molto minore dello ione nitrico ma, una volta arrivato nel terreno, subisce il processo di nitrificazione.



I concimi appartenenti a questo gruppo sono dunque caratterizzati da un'azione un po' più lenta rispetto ai precedenti.

Lo ione ammonio, inoltre, viene trattenuto dai colloidali del terreno per cui i concimi che lo contengono sono meno soggetti dei precedenti a perdite per dilavamento. Essi vengono normalmente considerati concimi da distribuirsi poco prima della semina, ma non è raro il loro impiego anche in copertura.

Il *solfato ammonico* solido (cristallo o granulato) è il classico concime azotato ammoniacale impiegato in Italia; il suo titolo è del 20-21% N.

Concimi nitrici-ammoniacali⁹ – In questa tipologia di concimi vengono raggruppate le caratteristiche fondamentali dei due gruppi precedenti.

Il composto principale è il nitrato ammonico che ha un titolo del 26,5% N.

Concimi azotati organici⁹ – I concimi azotati organici di sintesi possiedono caratteristiche agronomiche abbastanza simili ai composti ammoniacali. Essi sono ottimi per quanto riguarda l'utilizzo prima della semina perché non presentano la prontezza d'azione che è caratteristica dei nitrati per di più sono

relativamente poco dilavanti. Per l'urea, tuttavia, è molto frequente anche il suo utilizzo per la distribuzione in copertura.

L'urea è uno dei prodotti maggioritari di questo gruppo di concimi e presenta un titolo di N del 46%. Il prodotto nella sua forma granulare permette un gran risparmio nelle spese di trasporto, è facilmente distribuibile, possiede un'azione sufficientemente pronta e viene commercializzato in modo tale che l'unità N uno dei costi più bassi rispetto agli altri concimi azotati.

Concimi azotati a lento effetto o "ritardanti"⁹ – uno dei principali difetti dei concimi azotati è quello di essere soggetti a perdite per dilavamento che potrebbero anche raggiungere valori abbastanza elevati. Questa caratteristica negativa comporta un apporto inferiore di azoto utilizzato dalle piante rispetto a quello fornito al terreno. Per questo si viene costretti molto spesso ad interventi di copertura causare un impoverimento del terreno tale che la pianta può trovarsi in carenza dell'elemento soprattutto a fine ciclo produttivo.

Un concime azotato ideale dovrebbe essere intrinsecamente poco solubile, trattenuto dal terreno e liberare ioni nitrici in relazione alle esigenze delle piante coltivate. Si potrebbe in tal modo eseguire una sola concimazione alla semina.

3.1.2 Concimi fosfatici¹²

Il fosforo sostiene un ruolo importante nei processi riproduttivi delle cellule, è contenuto in sostanze di riserva, partecipa alla composizione di composti ad elevato valore biologico ed interviene nella glicolisi degli zuccheri.

A livello macroscopico una pianta allevata in carenza di fosforo presenta fenomeni di nanismo, ritardo vegetativo di stentata formazione di semi. Questo elemento inoltre favorisce fortemente l'espansione delle radici, rende la pianta più resistente alle malattie e meno suscettibile all'allettamento, migliora la qualità e la conservabilità dei frutti.

Un'agricoltura intensiva provoca sempre impoverimento del terreno per quanto riguarda la sua dotazione fosforica in quanto il fosforo entra a far parte dei prodotti più nobili (granelle, prodotti zootecnici) che escono normalmente dall'azienda.

Il fertilizzante più conosciuto è il perfosfato minerale o il perfosfato semplice che viene ottenuto trattando i fosfati naturali con acido solforico. Il titolo è espresso in P_2O_5 e nei prodotti commerciali in Italia si aggira attorno ad un 10-15%. Si trova sia sotto forma polverulenta che granulare (più spesso).

3.1.3 Concimi potassici¹⁰

Rispetto ai elementi appena descritti (di tipo plastico), il potassio è certamente meno importante ma, rispetto agli altri, è di tipo dinamico, cioè, interviene nei processi fisiologici della pianta.

La quantità di potassio presente nei terreni italiani è estremamente elevata e per questo, infatti, si dice che i nostri terreni siano estremamente ricchi in K. Inoltre, il potassio utilizzato dalle piante ritorna al terreno con il letame, le orine ed i residui di coltivazione.¹⁰

Tutto ciò, però, non deve distogliere l'attenzione da questo elemento essenziale alle piante, le quali ne necessitano grandi quantità soprattutto in alcuni tipi di coltivazioni (dove non si hanno consistenti quantità di residui di coltivazione e con poche o nulle letamazioni dove si possono creare delle pericolose carenze nel terreno.

I concimi potassici più diffusi sono il cloruro e il solfato potassico. Il primo è ottenuto sia dai grezzi di potassio che per sintesi chimica, il secondo, invece, è ottenuto dai di potassio e malgrado il suo costo molto più elevato, è preferito dagli agricoltori per il suo scarso quantitativo di cloro interno che potrebbe causare inconvenienti al terreno (entra in antagonismo di assorbimento con NO_3

3.2 Concimi minerali composti

Con la denominazione di composti si intendono i fertilizzanti che contengono due o tre elementi principali della fertilità (N, P, K). La terminologia migliore sarebbe suddividere i concimi in 2 macroaree: concimi complessi (elementi combinati chimicamente) e concimi composti (miscele di più fertilizzanti), ma la vigente legislazione non distingue le due tipologie quindi vengono racchiusi tutti sotto il nome di concimi composti.

Possono, invece, essere distinte le seguenti classi: concimi composti binari (NP, NK, PK), concimi composti ternari (NPK)¹³

Il titolo dei concimi complessi viene espresso in unità N, P₂O₅, K₂O; essi vengono sempre indicati nell'ordine NPK, quindi spesso nei sacchetti vengono definiti i loro titoli tutti assieme (es. 7-10-8 7% N, 10% P₂O₅ e 8% K₂O)¹⁸

I concimi composti contenenti due o più elementi nutritivi permettono un discreto risparmio nelle spese di distribuzione in campo, di trasporto e immagazzinamento. La maggior parte dei concimi composti si presenta sotto forma granulare, ma esistono anche in soluzione e sospensione.

4. CONCIMI ORGANO-MINERALI

Secondo quanto specificato dalla legge sui fertilizzanti: “sono concimi organo-minerali i prodotti ottenuti per reazione o miscela di uno o più concimi organici con uno o più concimi minerali semplici o composti”.

Si distinguono in: concimi organo-minerali azotati, organo-minerali NP, organo-minerali NK e organo-minerali ⁸

Questi concimi sono generalmente più costosi dei precedenti e mediamente meno impiegati nella pratica agricola. La sostanza organica che contengono può diminuire la disponibilità di azoto e migliorare, in condizioni favorevoli, la disponibilità di altri elementi nutritivi. Le quantità impiegate vengono decise in base alla richiesta di elementi nutritivi da parte del terreno.

Il mercato di questi prodotti si sta espandendo anche perché ne viene agevolata la produzione industriale al fine di recuperare biomasse organiche che altrimenti dovrebbero essere trattate come rifiuti.

4.1 Concimi contenenti elementi minori

È noto che accanto ad N, P, K, anche il calcio occupa un posto di grande importanza nel quadro dei fabbisogni nutritivi della pianta; esso, tuttavia, è normalmente contenuto in quantità sufficiente nel terreno, però comunque molti concimi aiutano a mantenere questo valore pressoché costante.

Altri elementi indispensabili per la vita delle piante ma che non possono evidenziare un certo interesse per la concimazione sono: S, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, B, ⁴

Analogamente a quanto si è detto con il calcio, molti fertilizzanti contengono già sufficienti quantità di S (perfosfati, solfato ammonico, solfati potassico, letame, ecc.) per cui in condizioni di normale coltivazione non si sente il bisogno di specifiche somministrazioni.

La situazione del magnesio non è molto diversa: l'assorbimento da parte delle piante è piuttosto elevato e molti fertilizzanti moderni non ne contengono affatto. Questo può portare a fenomeni di carenza di questo elemento che possono essere eliminati con somministrazione di dolomite, solfato di magnesio, solfato di magnesio e potassio, ecc.

Per evitare il più possibile manifestazioni di carenza da parte degli altri elementi minori (Fe, Cu, Mn, Zn, B, Mo) si possono seguire varie vie:

1. Impiego di fertilizzanti inorganici o minerali che contengano naturalmente tali elementi;
2. Arricchimento dei concimi con micro elementi;
3. Somministrazione diretta dei microelementi con appropriati fertilizzanti.

5. LA RISPOSTA ALLA CONCIMAZIONE

La risposta di una pianta coltivata alla somministrazione di un determinato elemento fertilizzante, come ad esempio un qualsiasi altro fattore della produzione, viene sempre espressa come un fattore quantitativo o qualitativo. Il massimo risultato produttivo può non coincidere, ad esempio, con la migliore espressione qualitativa dei prodotti.

La reattività delle varie colture alla concimazione con un certo elemento fertilizzante dipende, a parità di altre condizioni (luce, temperatura, presenza di altri elementi, ecc.) dai seguenti

1. Quantità di elemento richiesto nel complesso. Questa percentuale (vedi tab. 2) dipende a sua volta dalla resa e composizione del prodotto.

colture e parti di pianta	produzione (t · ha ⁻¹)	sostanza secca (%)	% sulla sostanza secca asportazioni (kg · ha ⁻¹)					
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Barbabietola da zucch. (radici)	50	18,0	1,1	0,4	2,0	99	36	180
Barb. da zucch. (foglie e colletti)	30	14,0	2,5	1,0	2,5	105	42	105
Carota (radici)	30	12,0	1,6	1,0	4,0	58	36	144
Fragola (frutti)	10	13,0	1,9	0,5	0,7	25	7	9
Frumento (granella)	5	86,0	2,3	0,9	0,6	99	39	26
Frumento (paglia)	4 ¹	88,0	0,5	0,3	2,3	18	11	81
Girasole (granella)	3	90,0	2,6	1,4	1,0	70	38	27
Mais (granella)	9	84,5	1,7	0,7	0,4	129	53	30
Mais (stocchi + foglie)	15	50,0	0,7	0,4	2,7	53	30	203
Mais fitto in fioritura	35	17,0	1,0	0,6	2,1	60	36	125
Medica (fieno)	13	82,0	2,7	0,5	1,9	288	53	203
Patata (tuberi)	40	24,0	1,0	0,6	2,3	96	58	221
Pomodoro (bacche)	50	5,5	3,1	1,8	6,8	85	50	187
Riso (granella vestita)	6	86,0	1,2	0,9	0,6	62	46	31
Tabacco (foglie)	15	15,0	4,0	0,8	5,0	90	18	113
Tabacco (fusti)	30	13,0	3,9	1,1	3,4	152	43	133
Soia (granella)	4	86,0	6,8	1,7	2,3	235	60	80
Soia (fusti + foglie)	6	66,6	2,3	0,7	1,7	80	25	60

Tabella 2: elementi nutritivi necessari per vari tipi di colture

2. Ritmo di assorbimento nel ciclo vegetativo. In certi periodi la coltura assorbe molto intensamente i principali elementi di cui necessita, per cui risente positivamente della concimazione che glieli fa trovare prontamente assorbibili.
3. Attitudine della specie a modificare la disponibilità dell'elemento nel terreno e ad assorbirlo fino ad un certo valore minimo del suo potenziale. Ci sono specie che assorbono certi elementi meno facilmente di altre specie le quali si avvantaggiano della concimazione.
4. Disponibilità dell'elemento nel terreno. In terreni molto poveri di elementi nutritivi l'effetto della concimazione è più elevato.

Quindi, contrariamente a quanto di solito si pensa, l'efficacia di un fertilizzante non dipende solamente dalla quantità di elemento complessivamente assorbito dalla pianta per accrescersi e fornire le produzioni richieste.

6. LA DOSE OTTIMALE DI CONCIME

Occorre innanzitutto distinguere tra “dose tecnica ottimale” e “dose economica ottimale”¹⁴ la prima (D_t) è quella oltre la quale la produzione non si accresce più

agendo solo sulla dose di fertilizzante; la seconda (D_e) è quella oltre la quale il reddito non cresce più agendo solo sulla dose di concime.

Il valore di D_t dipende, oltre che da fattori influenti sulla coltura, anche dai seguenti aspetti:

1. Perdite ed effetto residuo dei fertilizzanti;
2. Tecnica colturale.

Le perdite interessano soprattutto i concimi azotati e raggiungono valori dal 20-25%. Sono più elevate nei terreni fangosi e in climi piovosi.

Per il fosforo ed il potassio è invece più importante il fenomeno di immobilizzazione nel terreno che influenza direttamente il cosiddetto “effetto residuo”, o capacità del concime di estendere parte della sua azione anche nelle annate successive a quella in cui è stato distribuito. Per questo motivo, le concimazioni potassiche e fosfatiche devono apportare un quantitativo di principio nutritivo maggiorato del 50-100% rispetto alle altre.

Per quanto riguarda la tecnica colturale si ricorda che profondità, modalità di aratura, lavorazioni del terreno, apporti di densità organica, densità, modalità di semina, irrigazione e molti altri fattori influenzano più o meno intensamente la concimazione e di conseguenza la risposta della coltivazione, l'effetto residuo e le perdite, quindi il valore di dose tecnica ottimale da spargere.

7. La distribuzione in campo¹⁸

Scelta la dose di concime da impiegare su una determinata coltura, occorre decidere i tempi e le modalità di applicazione in campo. Esso coinvolge una problematica da non sottovalutare inerente alla localizzazione, l'interramento ed il frazionamento o meno della dose impiegata, ed esige soluzioni diverse in funzione del tipo di coltura trattata.

7.1 Meccanica della distribuzione

Le macchine impiegate per la distribuzione di fertilizzanti appartengono a categorie anche molto diverse soprattutto in funzione del fatto che i materiali da

distribuire possono essere solidi liquidi o gassosi. Nell'ambito delle macchine distributrici di concimi solidi possono esserci vari tipi di modelli che soddisfano le due prestazioni principali di concimazione: spargimento dei concimi su tutta la superficie o ⁸

Per i concimi liquidi e gassosi bisogna ricorrere a macchinari molto diversi da loro. In funzione della natura del fertilizzante e al tipo di concimazione che si vuole effettuare si avere una vasta gamma di macchinari (figura1).



Figura 1: tipico spargimento di concimi liquidi

7.2 Modalità di distribuzione dei concimi solidi

Siccome i tre elementi principali possiedono una differente mobilità nel terreno ed una diversa persistenza d'azione, sono state messe a punto diverse metodologie di distribuzione.

Esse sono fondamentalmente ⁸

1. Localizzazione con interrimento;
2. Localizzazione superficiale
3. Distribuzione su tutta la superficie con interrimento;
4. Distribuzione su tutta la superficie senza interrimento.

Le variabili sono quindi due: la localizzazione, in alternativa allo spargimento più o meno uniforme del concime, e l'interrimento, in alternativa alla distribuzione superficiale.

La localizzazione del concime è un'operazione molto comune e consiste nella sua distribuzione in bande in modo da creare delle zone ad elevata concentrazione di principio fertilizzante. Essa può essere realizzata meccanicamente facendo arrivare nel terreno il concime qualche centimetro sotto il seme, oppure lateralmente (figura 2). Con colture già in atto la localizzazione viene invece eseguita ai lati della fila di piante. I vantaggi che si attribuiscono ad un simile modo di procedere sono innumerevoli: aumento della concimazione con attivazione dell'assorbimento radiale, riduzione (almeno temporanea) dei fenomeni di insolubilizzazione ed adsorbimento.

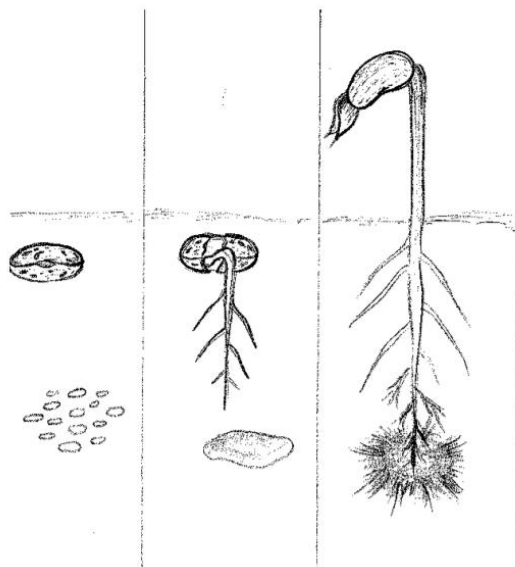


Figura 2: concimazione localizzata

La pianta appena nata trova subito nutrimento disponibile e supera più facilmente la prima parte della sua vita che la vede più soggetta ad attacchi da parte di parassiti, alla competizione con le malerbe e alle avversità climatiche.

Uno svantaggio per quanto riguarda la fertilizzazione localizzata di concimi azotati è l'aumento eccessivo di salinità e la crescita della pressione osmotica nel terreno che favoriscono il fenomeno di plasmolisi e provocano danni anche gravi.

In contrapposizione alla localizzazione sta, come si è detto, la distribuzione a pieno campo. Essa serve molto bene per concimazioni di fondo, che impieghino alti quantitativi di fertilizzanti ed elevino la fertilità del terreno nel suo complesso (in questi casi non ci sono da temere danni per il terreno). Lo spargimento uniforme di concime su tutto l'appezzamento riveste poi un particolare interesse per i prati e le colture seminate molto fitte come il frumento.

Il problema relativo all'interramento o meno dei fertilizzanti si pone in termini diversi a seconda che si considerino quelli a base di P o/e K e azotati. L'interramento dei concimi fosfatici e potassici, infatti, è necessario in quanto essi sono poco mobili nel terreno e quindi la distribuzione superficiale non ne permetterebbe il necessario contatto con le radici. Questa operazione può essere effettuata in più modi:

1. Direttamente con lo spandiconcime
2. Con lavorazioni complementari leggere che seguano la distribuzione superficiale
3. Con l'aratura.

Il primo sistema si attua soprattutto per la concimazione localizzata, il secondo è più usato per la distribuzione della semina a manciate sul terreno smosso, mentre il terzo serve per concimazioni di "arricchimento" alle quali si ricorre in terreni molto poveri. Oltretutto quest'ultimo metodo conferisce alle piante maggiore resistenza alla siccità. Per l'azoto la questione dell'interramento non si pone quasi mai perché si tratta di composti molto solubili quindi basta una modesta quantità di acqua per portarli fino alle radici anche se vengono applicati in superficie. Per i nitrati può bastare la condensazione notturna a permettere la penetrazione nel terreno. Gli aspetti principali da tener presente per decidere il tipo di concimazione sono soprattutto: dilavamento, perdite gassose, perdite dovute all'erosione.

Per quanto riguarda il dilavamento, si può minimizzare il suo effetto andando ad interrare il concime così da evitare perdite per scorrimento superficiale. Per quanto riguarda le perdite gassose, ad esempio quelle di ammoniaca nel terreno, queste possono essere diminuite evitando di mantenere per tempi

8. DESCRIZIONE DELL'AZIENDA

Ho svolto il mio periodo di internato presso l'azienda SCAM S.p.A. di Modena. L'attività produttiva di SCAM iniziò per volontà di alcuni agricoltori, nel 1951 nel comune di Carpi (Modena), con la produzione di fertilizzanti organo-minerali. Con SCAM iniziò dunque, in Italia, l'applicazione della concimazione umo-minerale, oggi riconosciuta come pratica di assoluta efficacia agronomica, particolarmente attenta alla necessità di salvaguardia dell'ambiente naturale e di preservazione della fertilità dei terreni.

Nel 1971 l'attività venne trasferita nel sito attuale, ubicato nel comune di Modena, in Strada Bellaria 164, dove, oltre alla produzione di fertilizzanti, è stata avviata l'attività di formulazione (miscelazione di molecole stabili) e confezionamento di prodotti agrofarmaci. Nel 1987 SCAM fu la prima azienda in Italia ad introdurre e commercializzare il primo insetticida d'origine biologica naturale, evidenziando fin da allora la propria filosofia aziendale. Oggi SCAM è una S.p.A i sono prevalentemente Cooperative di Servizi per l'Agricoltura e di Trasformazione Industriale di Prodotti Agricoli. Il Controllo Societario è detenuto da PROGEO (circa 90%), la più grande Cooperativa italiana produttrice di mangimi e farine alimentari. La proprietà, statutariamente impegnata a valorizzare le produzioni dei propri soci agricoltori, è profondamente interessata ad assecondare SCAM condividendone strategie ed obiettivi di qualificazione. SCAM è un'impresa industriale e commerciale focalizzata sui concimi organo-minerali, nell'ambito dei quali detiene la leadership nazionale; è diversificata sugli agrofarmaci e sui prodotti agrobiotecnici destinati anche alle produzioni agricole biologiche.

L'originalità della formula imprenditoriale, il costante sforzo di qualificazione dei processi, dei prodotti, delle tecniche d'uso degli stessi, sono i requisiti fondamentali destinati a garantire la soddisfazione dei clienti e fanno di SCAM il partner ideale per una agricoltura sostenibile.

8.1 I prodotti SCAM¹⁹

CONCIMI ORGANO-MINERALI

COMPOSIZIONE DEI PRODOTTI

	N tot.	N org.	N amm.	N ur.	N urf.	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	B	Fe	Zn	C Org.	C Org. C(HA+FA)	HR	DA g/l	pH
AGROFERT MB	10	1	6,2	2,8	-	5	15	-	3	14	0,05	0,5	0,01	7,5	3,0	40	920	6,5 7,5
AZOTOP 30	30	1	6	23	-	-	-	-	-	7,5	-	-	0,01	7,5	2,7	36	770	6,5 7,5
BELFRUTTO MB	5	1	4	-	-	10	15	-	5	5	0,1	0,7	0,01	7,5	3,0	40	980	6,0 7,0
BELFRUTTO MBS	6	1	5	-	-	10	15	-	4	16	0,1	0,5	0,01	7,5	3,0	40	970	6,5 7,5
FERTIL AGRESTE START	10	1	9	-	-	12	7	-	2	16	0,1	0,5	0,01	7,5	3,0	40	950	6,5 7,5
FERTIL MBS	9	1	5,2	2,8	-	14	13	-	2	18	0,05	0,5	0,01	7,5	3,0	40	960	6,0 7,0
FOSFOKAL HP	3	1	2	-	-	9	18	8	4	5	0,1	-	0,01	7,5	3,0	40	970	4,0 5,5
NUTRIGRAN TOP	12	1	8,2	2,8	-	24,5	-	-	-	10	-	-	0,01	8,4	3,2	38	920	6,0 7,0
OLIVETO	15	1	11,5	2,5	-	5	6	-	-	26	0,05	0,5	0,01	7,5	3,0	40	890	6,5 7,5
SUPERALBA MAX	8	1	7	-	-	9	18	-	-	10	-	-	0,01	7,5	3,0	40	950	6,5 7,5
SUPER AZOFOS	20	1	12	7	-	10	-	-	-	20	-	-	0,01	7,5	3,0	40	890	6,5 7,5
SUPER ROBUR	15	1	11,5	2,5	-	5	5	-	-	26	-	0,5	0,01	7,5	3,0	40	890	6,5 7,5
UNIFERT	7	1	6	-	-	7	7	-	5	10	0,2	0,5	-	7,5	3,0	40	1030	6,0 7,0
VIGNAFRUT MB	10	1	6,2	2,8	-	5	14,5	-	3	14	0,05	0,5	0,01	7,5	3,0	40	920	6,5 7,5
VIGOR TOP 60	10	1	2,5	1,5	5	6	14	-	2	18	0,1	2	0,01	7,5	2,7	36	910	6,0 7,0
VIGOR TOP BS	8	1	7	-	-	8	16	-	-	10	-	-	0,01	7,5	3,0	40	960	6,5 7,5

LEGENDA DEGLI ELEMENTI

N tot.	Azoto (N) totale	SO ₃	Anidride solforica totale
N org.	Azoto (N) organico	B	Boro totale
N amm.	Azoto (N) ammoniacale	Fe	Ferro totale
N ur.	Azoto (N) ureico	Zn	Zinco totale
N urf.	Azoto (N) da ureaform	C Org.	Carbonio organico
P ₂ O ₅	Anidride fosforica totale	C Org. - C (HA+FA)	Carbonio organico umico e fulvico
K ₂ O	Ossido di Potassio solubile in acqua	HR	Tasso umificazione
CaO	Ossido di Calcio totale	DA	Densità apparente
MgO	Ossido di Magnesio totale		

.2 Problematiche nella produzione di fertilizzanti ¹⁸

Durante la produzione di fertilizzanti, l'azienda si trova a dover affrontare grandi problematiche e difficoltà di tipo chimico-fisico. I principali fenomeni che si possono riscontrare sono due:

1. Impaccamento²⁰

Per impaccamento si intende il processo in cui il fertilizzante perde la sua scorrevolezza.

L'impaccamento può essere considerato come un processo che si verifica in un lasso di tempo più o meno lungo, nel quale i grani interagiscono tra loro così come grumi di grosse dimensioni. Per questo tipo di varie teorie ma la principale descrive questo un problema causato dall'umidità interna ai grani. Altri fattori che influenzano l'impaccamento sono:

- Formazione di ponte cristallino tra granuli di fertilizzante dovuta alla diffusione di sali e successiva evaporazione dell'acqua dalla superficie (figura 3);

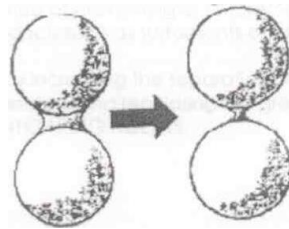


Figura 3: ponte cristallino causato dall'evaporazione dell'acqua.

- Adesione capillare;
- Deformazione dei granuli
- Reazione chimica tra i componenti dei fertilizzanti attraverso lo scambio ionico
- Crescita di piccoli cristalli durante lo stoccaggio (figura 4)

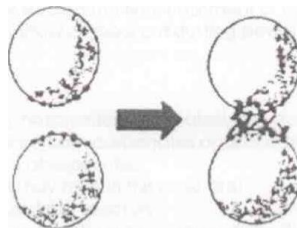


Figura 4: crescita di piccoli cristalli durante lo stoccaggio

È difficile che tutti questi fenomeni coesistano, infatti molto più spesso il fenomeno dell'impaccamento è dovuto solo ad alcuni di questi aspetti. Questa problematica può essere minimizzata tramite l'utilizzo di sostanze idrofobiche o tensioattive che operano per poter mantenere separati i grani singoli riducendo l'assorbimento di umidità e regolando la formazione di cristalli intergrani. Questi prodotti vengono chiamati anti-impaccanti.

2. Formazione di polvere¹⁸

Un altro grande inconveniente nella produzione di fertilizzanti lo si può riscontrare nella presenza e formazione di polvere nel prodotto finito. causa grandi problemi nello spostamento della materia e nell'imballaggio, anche nello spargimento del concime sul campo tramite l'uso di macchinari.

La formazione di polvere può essere dovuta a diversi motivi:

- Il rilascio dalla superficie dei grani delle polveri utilizzate come anti-agglomeranti;
- Non perfetta produzione dei granuli;
- La rottura del fertilizzante impaccato utilizzando i mezzi meccanici;
- Le vibrazioni risentite dal concime durante il trasferimento con i mezzi

8.3 Obiettivi della tesi

Alla luce di quanto sopra riportato, l'obiettivo del mio lavoro di tesi svolto presso l'azienda SCAM S.p.A. è stato quello di concimi organo-minerali di qualità superiore rispetto a quella attuale per quanto riguarda i seguenti parametri:

- 1) friabilità ridotta ed umidità ottimale;
- 2) titoli omogenei nelle varie frazioni granulometriche;
- 3) range granulometrico il più possibile centrato rispetto ad $2 < X < 4$ millimetri (quest'ultimo è un obiettivo di soluzione impiantistica chimica);
- 4) studio più approfondito delle materie prime.

Per poter ottenere concimi con tali caratteristiche ho studiato a fondo le caratteristiche delle materie prime utilizzate e le specifiche dei parametri di processo dell'impianto industriale di produzione.

9. DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO DI PRODUZIONE

Il ciclo di produzione dei concimi si compone delle seguenti fasi di lavorazione:

1. Alimentazione delle materie prime;
2. Pesatura/Dosaggio delle materie prime;
3. Omogeneizzazione delle materie prime;
4. Granulazione del formulato;
5. Essiccazione del formulato;
6. Raffreddamento del formulato;
7. Vagliatura del formulato;
8. Ricopratura del formulato;
9. Pesatura finale del formulato;
10. Stoccaggio intermedio del formulato.

Il diagramma di flusso che segue riporta in sequenza le varie fasi che compongono il ciclo sopra descritto (figura 5).

Entrando più nello specifico, la prima fase del ciclo di formulazione dei fertilizzanti organo-minerali è il dosaggio delle materie prime, le quali vengono prelevate dal magazzino di stoccaggio tramite pale meccaniche e caricate in apposite tramogge dosatrici con eliminazione di eventuale materiale non idoneo. Le materie prime dosate sono convogliate alle successive due fasi di omogeneizzazione, la prima prevede la miscelazione delle materie prime in un bioreattore dove subiscono un primo mescolamento meccanico con acqua e liquido da blow down (soluzione di solfato ammonico proveniente dallo scrubber di abbattimento dell'ammoniaca). Da qui passano alla seconda fase che, sfruttando la forza centrifuga, omogeneizza nuovamente la miscela di materie prime e la prepara per la successiva fase di granulazione. Attraverso un elevatore a tazze il formulato omogeneizzato viene trasportato all'impianto di granulazione, costituito da un cilindro rotante all'interno del quale per effetto della forza centrifuga avviene l'aggregazione delle materie prime in granuli.

Figura 5: diagramma a blocchi semplificato dell'impianto industriale

I granuli umidi sono sottoposti ad un trattamento di essiccazione con aria calda e quindi ad uno stadio di raffreddamento con aria a temperatura ambiente all'interno di cilindri rotanti. Terminata la fase di raffreddamento il formulato passa attraverso un sistema di vagli. La frazione di prodotto che presenta la granulometria desiderata è sottoposta allo stadio di rivestimento con resine anti-impaccanti che forniscono ai granuli una maggior resistenza fisica, evitandone la frantumazione durante lo stoccaggio e il confezionamento. Al termine della fase di ricopratura, il prodotto viene pesato e trasportato, attraverso un nastro trasportatore all'interno del magazzino dedicato, dove viene stoccato in cumuli. Ciascun cumulo è dotato di un sistema di raffreddamento ad aria compressa al fine di prevenire fenomeni di surriscaldamento e impaccamento.

Successivamente, una pala meccanica preleva il prodotto dai cumuli e lo carica nelle tramogge di alimentazione delle linee di confezionamento.

Il prodotto viene confezionato in sacchi da 25 kg (successivamente pallettizzati e stoccati) oppure in big-bags da 600 kg.

I punti di emissione (E1/1-E1/2-E1/3-E1/4) del reparto Fertilizzanti sono dotati di sistema filtrante a tessuto per minimizzare l'emissione in atmosfera di polveri. Tali sistemi sono provvisti di appositi misuratori di differenza di pressione, che consentono di controllarne l'efficienza, al fine di potere intervenire in caso si verificano intasamenti o rotture nel sistema stesso.

In aggiunta a ciò, l'emissione E1/1 è convogliata ad un impianto di abbattimento ad umido (scrubber), i cui parametri principali (quali la temperatura e la differenza di pressione tra la corrente in entrata ed in uscita dal sistema in oggetto) sono rilevati e registrati in continuo.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Per raggiungere gli obiettivi prefissati era indispensabile capire quali fossero i fattori che influenzavano la qualità del prodotto finito. Questi potevano dipendere o da parametri del processo di produzione, oppure dalle caratteristiche chimico-fisiche delle materie prime utilizzate.

Per quanto riguarda i parametri di processo, si è condotta un'attenta analisi dei dati forniti dall'azienda riguardanti numerosi cicli produttivi nell'arco di un anno, con le specifiche dei parametri utilizzati nelle diverse fasi del processo e le caratteristiche del prodotto finale. Non è possibile mostrare tali dati perché coperti da segreto industriale, tuttavia il risultato dello studio è stato che non si è trovata alcuna correlazione tra qualità del prodotto finito e parametri di processo.

Per questo motivo mi sono concentrata sullo studio delle materie prime.

Successivamente ho effettuato altre indagini sui prodotti finiti per il loro miglioramento in riferimento alle caratteristiche richieste.

10. STUDIO DELLE MATERIE PRIME

Le materie prime sono acquistate da fornitori esterni e spesso in lotti di diverse provenienze, quindi non hanno sempre caratteristiche costanti. Inoltre l'azienda ha rilevato che sono a volte ricoperte di sostanze oleose, le quali potrebbero influenzare la qualità della granulazione del prodotto SCAM. È stato quindi indispensabile analizzarle nel dettaglio.

Tra le materie prime utilizzate da SCAM nella produzione dei vari concimi, quelle oggetto di studio sono le seguenti:

- torba
- verde sfuso (prodotto di natura fogliare)
- fosfato biammonico
- urea

Le tecniche utilizzate sono descritte nel paragrafo seguente.

10.1 Tecniche di analisi utilizzate

10.1.1. Diffrazione a raggi X su polveri (XRD)

Principi teorici:

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica analitica, versatile e non distruttiva, utilizzata in molti settori scientifici ed industriali; è particolarmente impiegata per ricavare informazioni sulla struttura cristallina e per l'identificazione delle fasi cristalline presenti nei campioni solidi. I raggi X impiegati nell'analisi sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da una lunghezza d'onda confrontabile con la distanza interatomica; questi penetrano in profondità nella materia, generando così fenomeni di diffrazione che consentono di ottenere informazioni sulle posizioni atomiche e sulla loro natura.

Lo strumento utilizzato per le analisi XRD è un diffrattometro per polveri a geometria Bragg-Brentano. Si tratta della più comune apparecchiatura utilizzata per la determinazione di uno spettro di polveri, il cui principio si basa sull'applicazione della legge di Bragg. Un fascio di raggi X paralleli e monocromatici (con λ definita) incide sul campione; le radiazioni diffratte dal campione sono raccolte da un rivelatore che le trasforma in impulsi elettrici, i quali sono poi amplificati e inviati ad un computer che ne consente l'elaborazione.

Lo strumento impiegato per le analisi è un diffrattometro automatico Panalytical X'pert PRO PW 3040/60 con X'celerator e unità MPD PW 3710, equipaggiato con software X'pert Data Collector per l'acquisizione degli spettri diffrattometrici e X'pert Highscore Plus per l'interpretazione degli stessi. I parametri di acquisizione e le condizioni operative vengono così riassunte:

- radiazione $\text{CuK}\alpha$;
- 40 kV;
- 30 mA;
- monocromatore curvo a grafite;
- intervallo di scanning $3\text{-}50^\circ 2\theta$;
- step size pari a $0,020^\circ 2\theta$;
- tempo di conteggio pari a 30 s per step.

10.1.2. Analisi Termogravimetrica (TGA) associata alla spettroscopia infrarossa (IR)

Principi teorici:

Il termo-gravimetro è un particolare strumento che misura la variazione di peso di un materiale quando viene sottoposto ad una rampa di riscaldamento costante nel tempo. In conseguenza delle eventuali decomposizioni che esso subisce, si ha lo sviluppo di prodotti gassosi. La termo-gravimetria, pertanto, è una tecnica classica che consente un'analisi termica quantitativa di un campione, senza però identificare la natura dei componenti, ma che misura solo quanto peso viene perso dal campione ad una certa temperatura.

Per poter determinare il tipo di prodotto gassoso che si è formato, si associa alla TGA un organo di spettroscopia infrarossa. Tramite questo strumento si riesce ad analizzare il gas proveniente dal campione e successivamente, dopo confronto con la banca dati, è possibile risalire allo spettro caratteristico di ogni sostanza o composto uscente dallo strumento TGA.

10.1.3. Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Principi teorici:

Il SEM è uno strumento attraverso il quale è possibile condurre un'indagine di tipo non distruttivo grazie all'interazione tra un fascio di elettroni e il campione, oggetto d'esame. È in grado, anche, di garantire una risoluzione e un ingrandimento 1000 volte superiori alla microscopia ottica ordinaria. Mediante il SEM è possibile ottenere informazioni di tipo morfologico e strutturale del campione. Questa strumentazione sfrutta la generazione di un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto, il quale viene focalizzato da un sistema di lenti e deflesso per scandire un'area del campione. L'interazione fascio-campione, genera vari segnali che vengono acquisiti da opportuni detector e successivamente elaborati fino a fornire un'immagine a livello apprezzabile.

Alcuni microscopi elettronici a scansione SEM⁽³⁾ possono essere equipaggiati con detector per microanalisi EDX (Energy Dispersive X-ray microanalysis, detta anche EDS). Si tratta di una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione caratteristica di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato di

elettroni incidente sul campione. La metodica di analisi EDX, non distruttiva e veloce, permette di analizzare campioni solidi stabili a bassa pressione e sotto l'azione del bombardamento elettronico, ed elettricamente conduttivo. La combinazione dell'analisi elementare X-ray EDX con quella d'immagine del microscopio elettronico a scansione SEM forniscono uno strumento molto potente per la comprensione della composizione della struttura dei materiali.

10.2 Analisi delle torbe

Si è partiti dall'analisi delle torbe, le quali sono uno dei materiali predominanti del concime organo-minerale SCAM. La loro caratteristica principale è quella di possedere al loro interno quantità rilevanti di argilla, la quale migliora e facilita la granulazione e la produzione di concime.

L'argilla è un materiale caratterizzato da una particolare struttura cristallina e di base può essere formata da silicati o alluminosilicati. L'unità strutturale dei silicati è costituita da un tetraedro regolare con quattro atomi di ossigeno centrato da un atomo di silicio. Negli alluminosilicati è presente anche una seconda unità strutturale costituita da un ottaedro regolare con sei atomi di ossigeno o gruppi ossidrilici all'interno dei quali si dispone uno ione Al^{3+} (figura 6).²¹

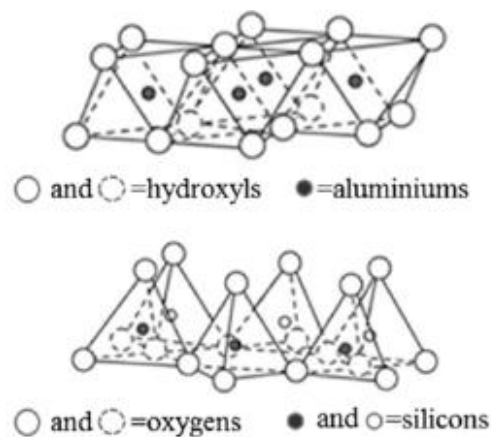
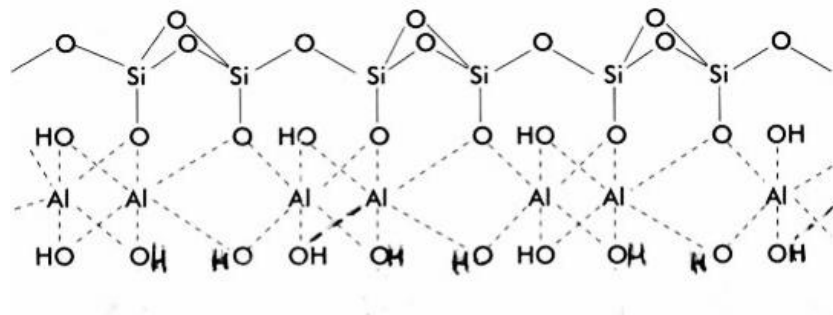


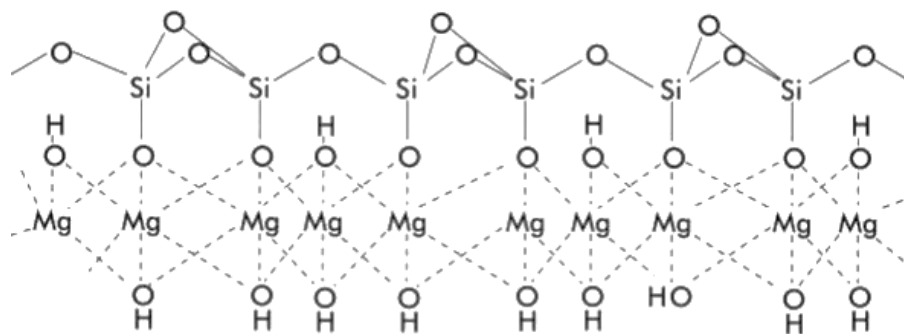
Figura 6: tetraedri di silice ed ottaedri di allumina

Quando le strutture tetraedriche e ottaedriche si combinano fra loro, si possono ottenere varie forme cristalline molto differenti tra loro. Per esempio possono

interagire 1:1 (o a struttura dimorfica) ed ottenere la CAOLINITE o il SERPENTINO:

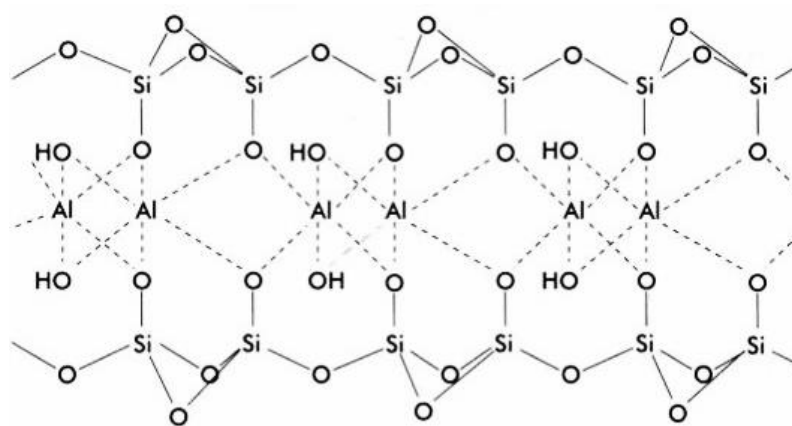


kaolinite

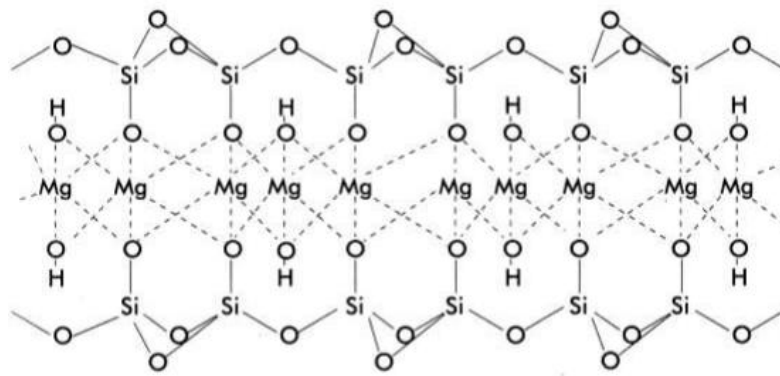


serpentino

Interagendo 2:1 (o a struttura trimorfica) portano alla PIROFILLITE oppure al TALCO:



Pyrophyllite



Talco

La distanza fra gli strati dipende anche dal grado di idratazione del minerale: aumentando il numero degli strati d'acqua il reticolo si dilata; per completa disidratazione, invece, perde il potere di espandersi.

Per poter determinare la reale presenza di argilla si è ricorsi all'utilizzo della diffrazione a raggi X su polveri (XRD), in collaborazione con il Prof. Massimo Gazzano dell'Istituto per La Sintesi Organica e Fotoreattività (ISOF) del CNR di Bologna. L'analisi è stata svolta su tre differenti tipi di torba: torba trentina, torba attuale, torba 4347.

10.2.1. Analisi XRD sulle torbe

Preparazione del campione:

Una settimana prima della prova sono state messe ad essiccare all'aria i tre tipi di torba su fogli di carta assorbente. Una volta eliminata tutta l'acqua presente al loro interno, si è proceduto alla loro macinazione con un mortaio per ottenere così una polvere adatta per la futura analisi. Una piccola quantità del campione è stata disposta, con caricamento laterale, su un vetrino cosparso da un sottile e omogeneo strato di vaselina e successivamente caricato nello strumento.

Studio dei dati ottenuti:

La caratteristica fondamentale delle argille, per quanto riguarda lo studio svolto tramite la strumentazione XRD è che, possedendo ampie distanze reticolari, esse mostrano picchi di diffrazione a bassi angoli (fino a 15°), quindi occorre indagare sulla loro presenza o meno principalmente all'inizio dello spettro.

Gli spettri ottenuti dall'analisi XRD sono i seguenti:

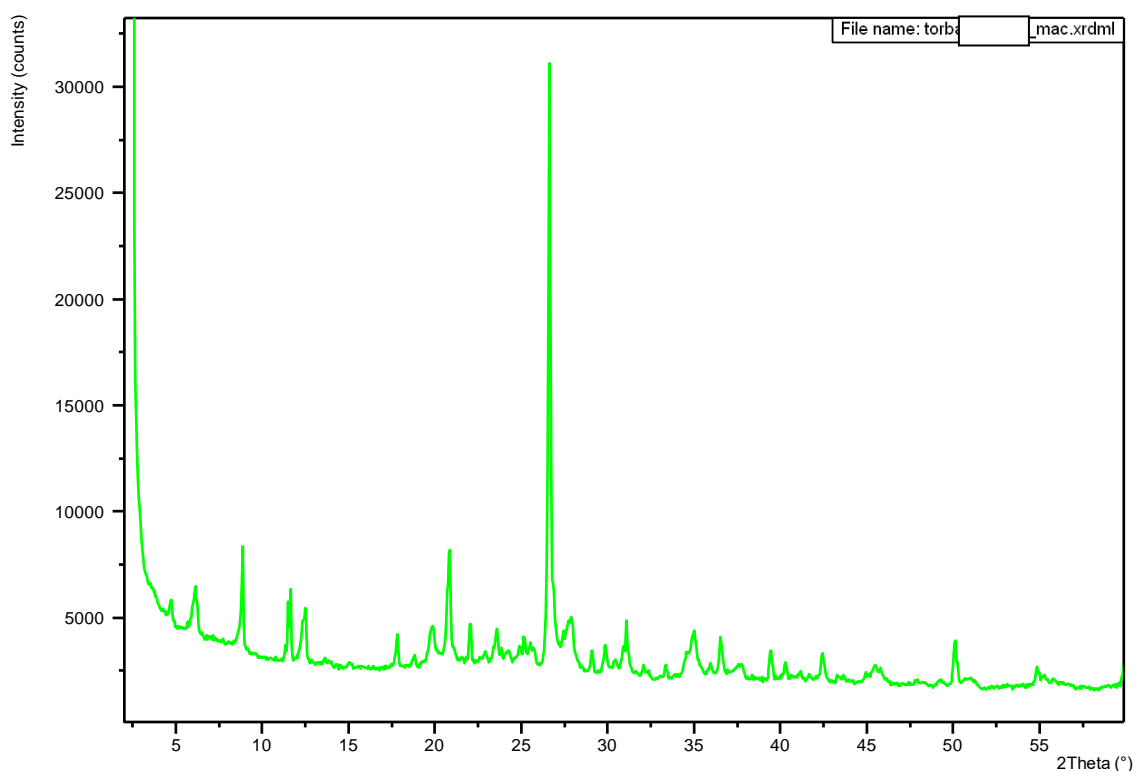


Figura 7: spettro XRD della torba Italia

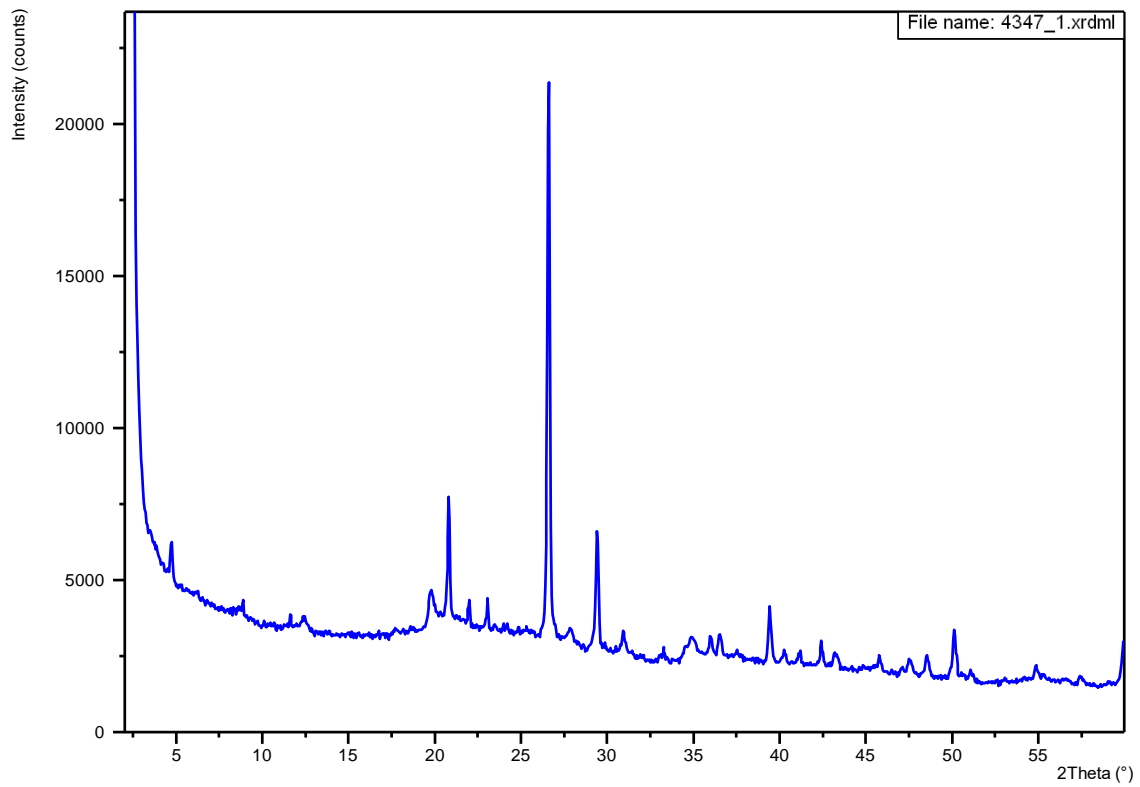


Figura 8: spettro XRD della torba 4347

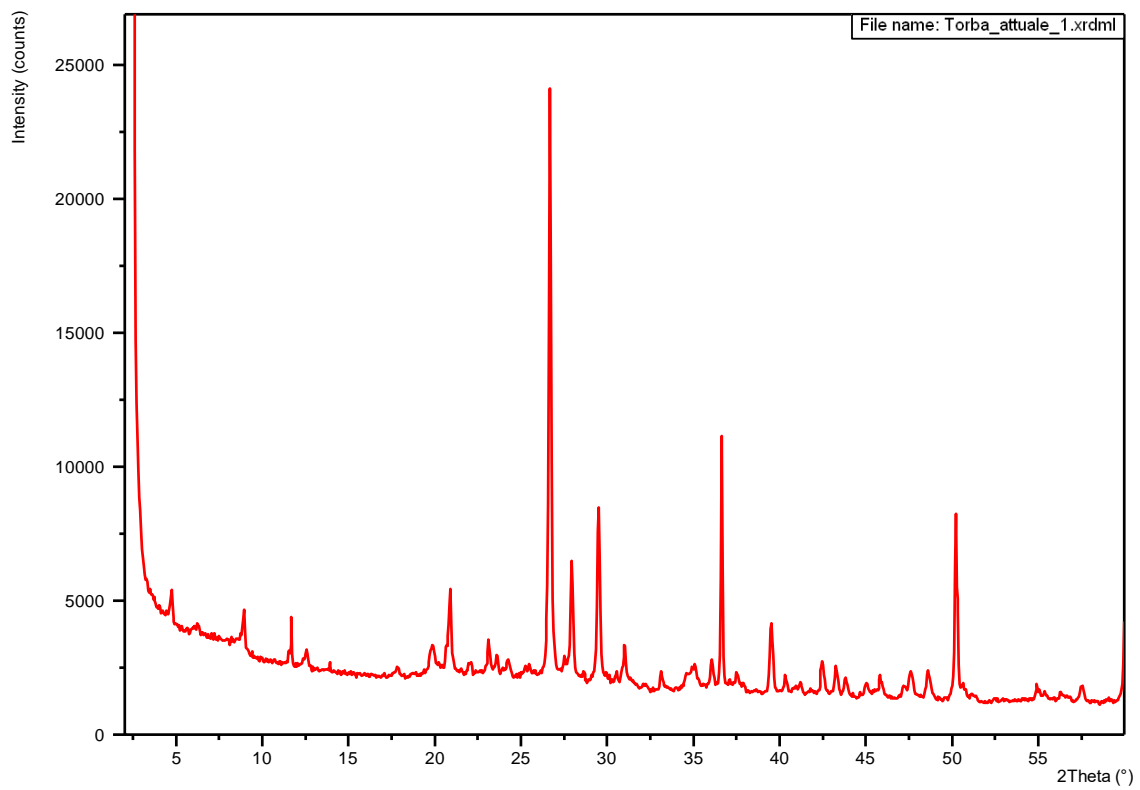


Figura 9: spettro XRD della torba attuale

Mettendo a confronto i tre grafici ottenuti si può notare come la presenza di argilla sia maggiore nella TORBA ITALIA (verde), a seguire nella TORBA ATTUALE (rosso) ed infine nella TORBA 4347 (blu).

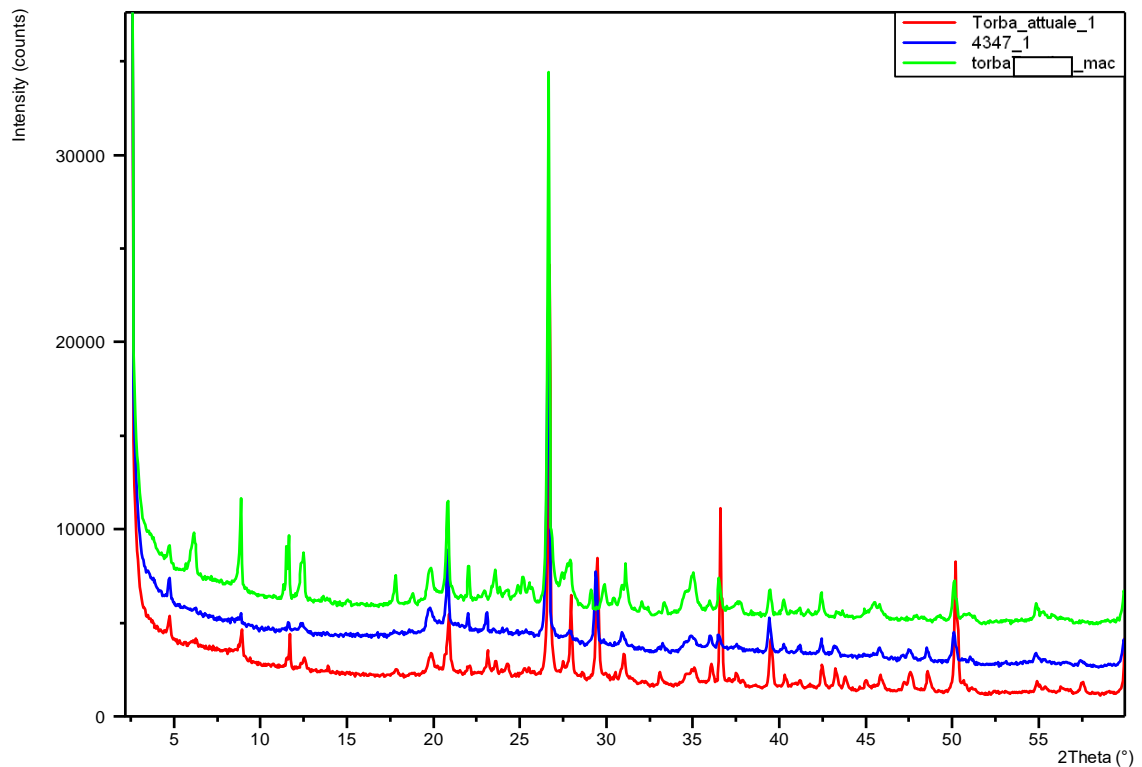


Figura 10: le tre torbe a confronto

Tramite l'utilizzo di una banca dati si sono identificati i materiali predominanti all'interno di questi tre differenti campioni. Tutte le torbe analizzate hanno fornito una stessa tipologia di fasi cristalline. Per questo motivo, essendo gli spettri ottenuti molto simili, viene illustrato solo il confronto con i risultati della banca dati con la torba Italia (figura 11). Come si può notare dal grafico, sono presenti prevalentemente quattro fasi cristalline predominanti. Si tratta di tre differenti tipi di argilla più il quarzo.

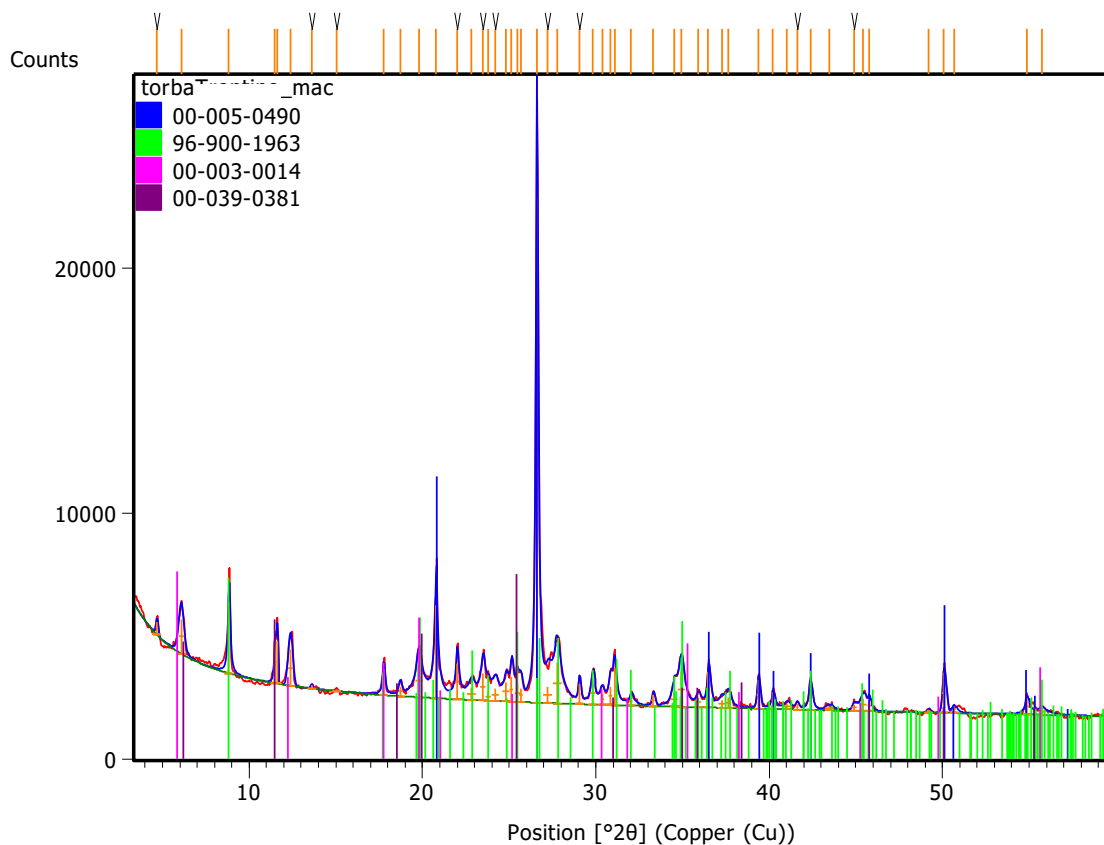


Figura 11: spettro TORBA ITALIA confrontato con banca dati

Il codice 00-005-0490 identifica il quarzo (SiO_2), il quale presenta un profilo caratteristico con angoli di diffrazione più elevati rispetto all'argilla (figura 12):

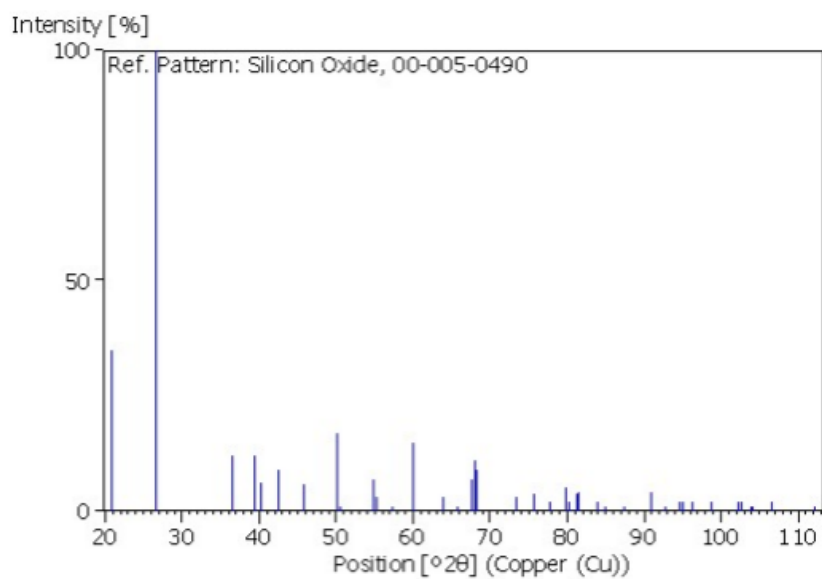


Figura 12: profilo di diffrazione del quarzo

Con il codice 96-900-1963 viene identificata la muscovite (sottogruppo dei fillosilicati), di formula $K_{3.72}Na_{0.04}Si_{12.80}Al_{10.12}Ti_{0.08}Fe_{0.64}Mg_{0.64}H_{1.36}O_{48.00}$, la quale fornisce un pattern molto ampio e articolato (figura 13):

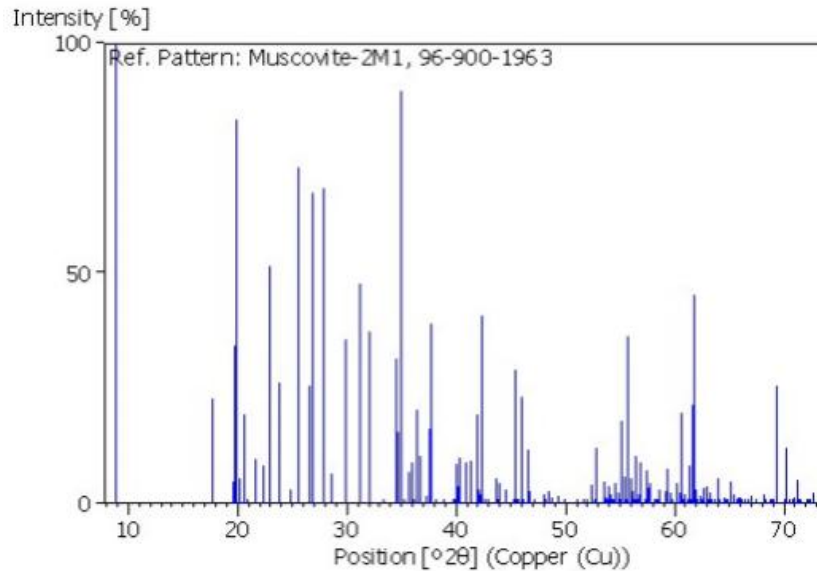
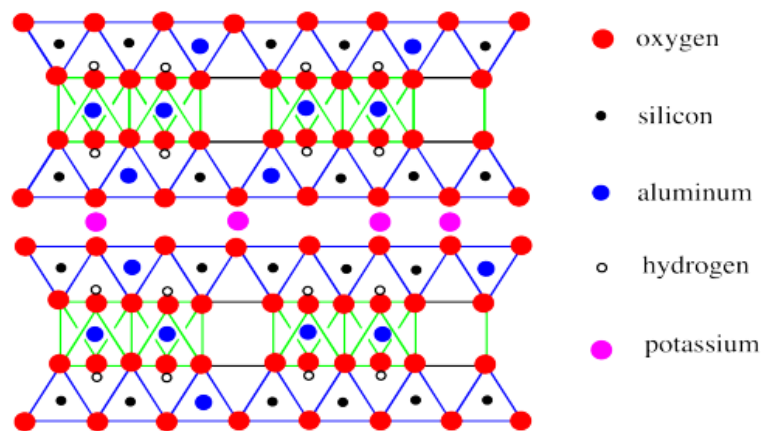


Figura 13: profilo di diffrazione dell'argilla muscovite



Con il codice 00-003-0014 viene identificata la montmorillonite (sottogruppo dei fillosilicati) con formula $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot xH_2O$, la quale fornisce un profilo di diffrazione leggermente traslato ad angoli maggiori rispetto ai picchi del campione (figura 14). Questo potrebbe significare che un elemento presente nella montmorillonite è stato sostituito con un altro elemento, con caratteristiche simili, all'interno della nostra argilla.

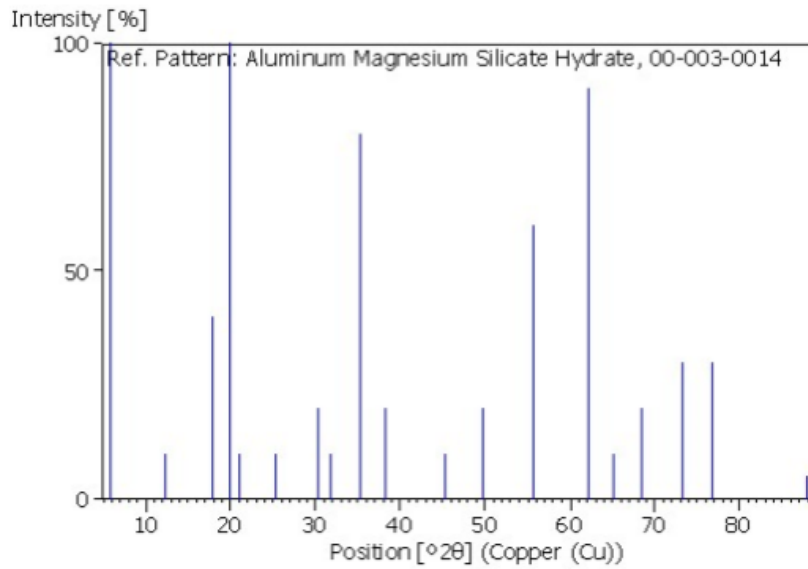
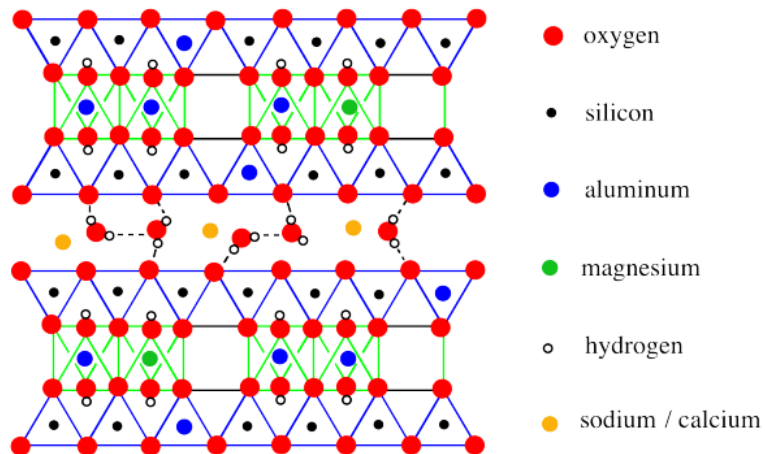


Figura 14: profilo di diffrazione della montmorillonite



Con il codice 00-039-0381, infine, viene identificata la clorite-vermiculite-montmorillonite (sottogruppo dei fillosilicati), con formula $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_6(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, la quale presenta un profilo di diffrazione molto più semplice, a differenza degli altri componenti precedentemente studiati (figura 15):

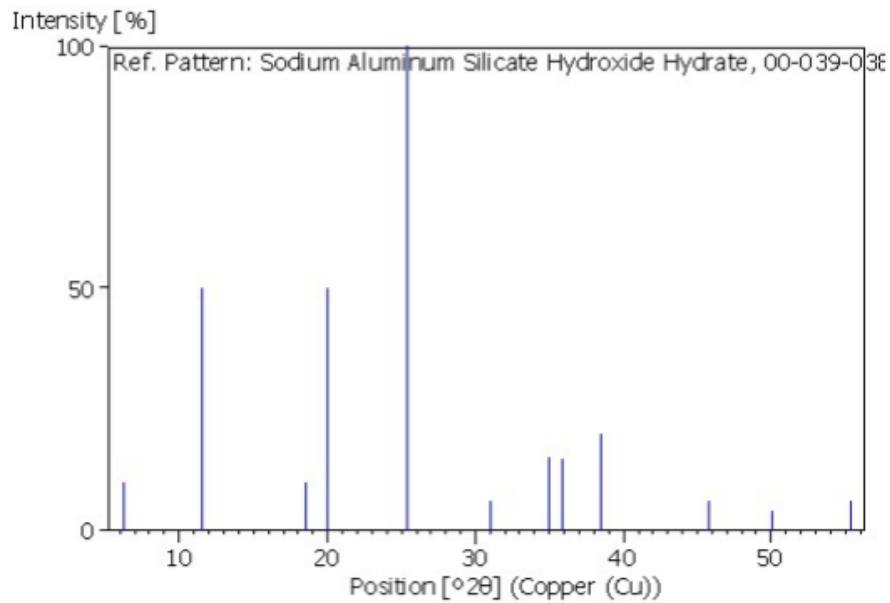


Figura 15: pattern della clorite-vermiculite-montmorillonite

A seguito dell'ottenimento di questi risultati, ed in funzione della qualità del prodotto ottenuto tramite l'utilizzo di queste torbe, si è potuto concludere che maggiore è la quantità di argilla presente nella torba, migliore è la granulazione del prodotto finito, in quanto l'argilla funge da legante e favorisce l'ottenimento di un grano più unito e levigato.

Questo è un metodo di analisi non facilmente riproducibile dall'azienda, che non è in possesso di un diffrattometro a raggi X su polvere, e poco conveniente da commissionare per analisi di routine. Si è quindi proceduto alla ricerca di un eventuale altro metodo più semplice e accessibile anche all'azienda stessa. Tramite l'utilizzo di assorbimento atomico si è in grado di determinare i quantitativi di silicati (tramite analisi di fusione in litio tetraborato) e alluminio totale (tramite fusione del campione in Na-K carbonato). L'unico inconveniente per queste prove è il fatto che si necessita di spatole, crogioli e pinze di platino, che non sono in possesso dell'azienda. In ogni caso, questa potrebbe essere un'ottima alternativa all'analisi XRD da poter studiare in un futuro per poter risalire alla quantità di argille presenti nel campione.

10.2.2 Determinazione della presenza o meno di acqua trattenuta all'interno delle differenti materie prime

Uno dei grandi quesiti che l'azienda mi ha posto era perché il grano, dopo essere passato all'interno dell'essiccatore (dove passa aria calda ad una temperatura superiore a 300-400 gradi), avesse al suo interno ancora un'umidità del 3-4%, determinata tramite l'utilizzo dello strumento Karl Fischer.

Questa è una tecnica analitica chiamata anche acquimetria, che consiste in una titolazione il cui punto finale è generalmente rilevato automaticamente per via amperometrica. La reazione principale basata sull'ossidazione dell'anidride solforosa ad opera dello iodio ($I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$) è condotta in una soluzione a pH compreso tra 5-7 formata dalla miscela di imidazolo, metanolo e diossido di zolfo.

Tra i vantaggi di questo metodo rispetto alla misurazione del contenuto di acqua per essiccamento del campione in stufa rientrano la rapidità (pochi minuti contro qualche ora) e la specificità (solo l'acqua reagisce, non gli altri composti volatili eventualmente presenti nel campione).

Un'ipotesi avanzata per giustificare questa umidità ancora presente nel prodotto finito era la possibilità che fosse presente dell'acqua non accessibile (cioè legata chimicamente) all'interno di strutture cristalline contenute nelle materie prime e che questa non potesse essere eliminata durante la fase di essiccamento.

Per poter dimostrare la veridicità di questa ipotesi è stato necessario svolgere delle analisi su differenti campioni di materie prime tramite l'utilizzo della strumentazione TGA associata ad un IR.

Preparazione del campione:

Tramite questa analisi sono state indagate due torbe e un'argilla per confronto:

- torba bagnata;
- torba Italia;
- argirec (tipo di argilla);

Questi materiali sono stati presi tal quali e non essiccati come per la prova svolta allo strumento XRD.

Studio dei dati ottenuti

L'analisi TGA è stata condotta in azoto, così da poter rilevare all'IR i gas prodotti fino ad una temperatura di 500°C (con rampa di riscaldamento di 10°C/min). Una volta raggiunta la temperatura limite superiore (dopo circa 50 minuti) è stata cambiata l'atmosfera del campione (da azoto ad aria) per poter rilevare e studiare anche la sua decomposizione e carbonizzazione.

Lo strumento fornisce degli spettri (blu) che non possono essere direttamente confrontati tra loro. Per fare questo è necessaria una funzione di integrazione dei picchi (verde) che fornisce, in base alla pendenza della curva ottenuta, un valore confrontabile in percentuale. Gli spettri dei campioni analizzati sono mostrati nelle figure 16, 17, 18. In tutti si è rilevata la presenza di tre macro aree definite da intervalli di temperatura:

1. Da 25°C (RT) a circa 175°C: in quest'area avviene la perdita di tutta l'acqua presente nel materiale.
2. Da 175°C a 380°C circa: combustione termica di polisaccaridi, decarbossilazione dei gruppi acidi, deidratazione delle strutture alifatiche o idrossiliche e formazione di composti a più basso peso molecolare.
3. Da 450°C a 500°C: degradazione delle strutture aromatiche e dei legami C-C.

Nei campioni di torba la perdita di acqua riferita alla prima area è stata del 68,15% per la torba bagnata e del 59,83% per la torba Italia. Le perdite nell'argilla invece sono state estremamente basse, in linea con le aspettative essendo questa molto povera di acqua. Dopo 50 minuti, cambiando l'atmosfera di lavoro da N₂ ad aria, si ha la completa combustione del materiale organico, ottenendo cenere, mentre il campione inorganico di argilla subisce solo una lieve perdita.

Sample: Torba bagnata
Size: 22.3600 mg

DSC-TGA

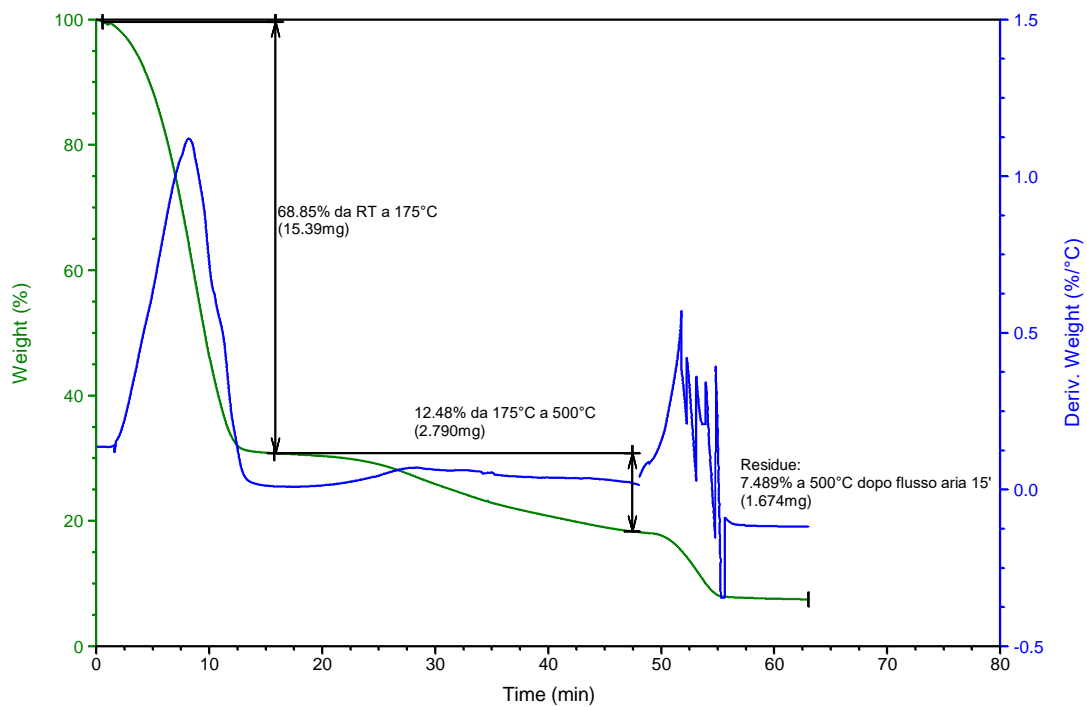


Figura 16: spettro TGA della torba bagnata

Sample: torba Italia
Size: 26.7370 mg

DSC-TGA

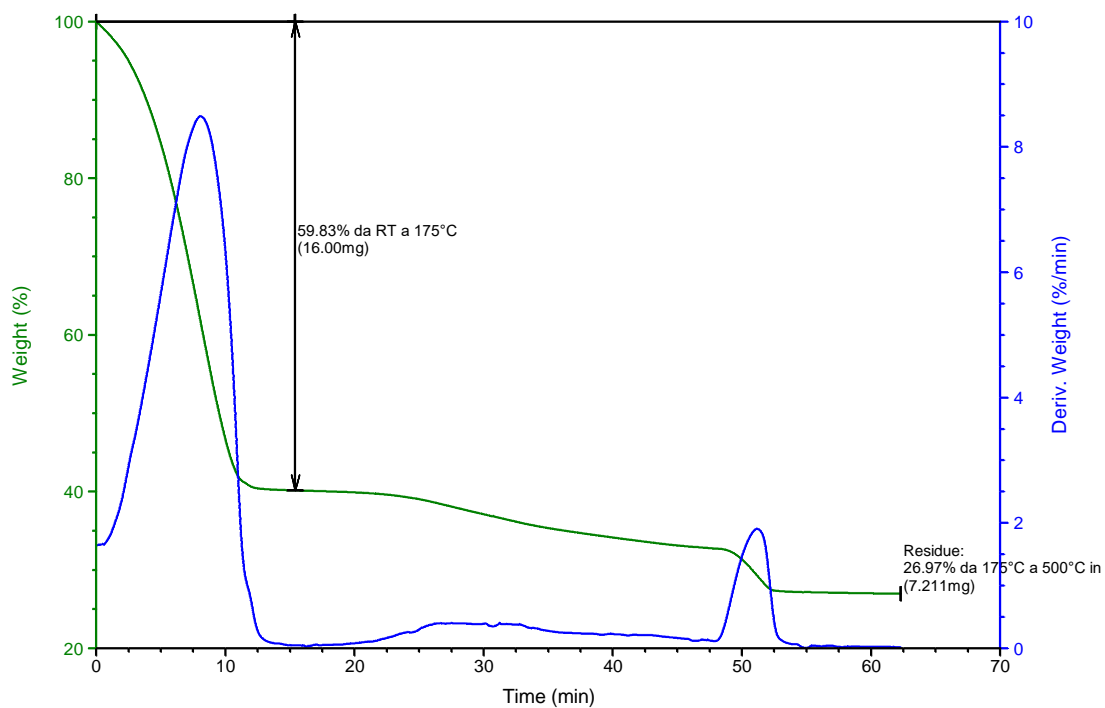


Figura 17: spettro TGA della torba Italia

Sample: argirec
Size: 20.4860 mg

DSC-TGA

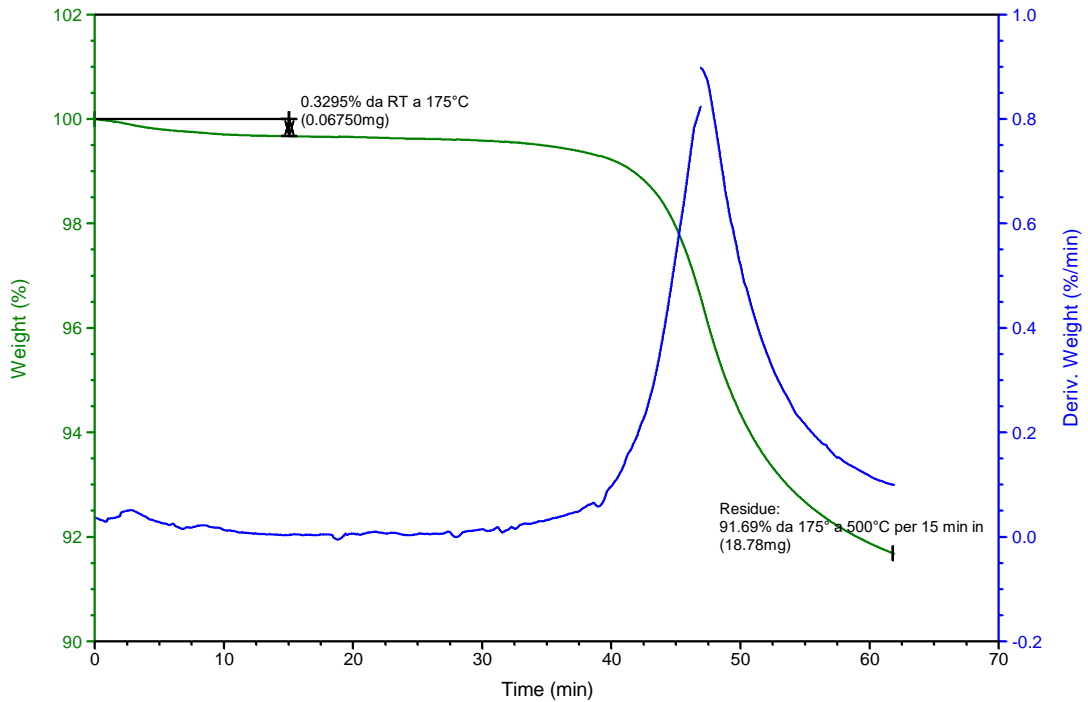


Figura 18: spettro TGA dell'argirec

Successivamente alle prove TGA, sono state svolte le analisi IR per identificare i componenti volatili prodotti dai campioni durante l'analisi. Sia per le torbe che per l'argilla, gli unici picchi ottenuti corrispondono alla presenza di acqua (nei primi minuti dell'analisi) e di anidride carbonica (con tempi di ritenzione più elevati che si aggirano attorno ai 50-55 minuti). In figura 19 è riportato lo spettro IR relativo alla torba bermar bagnata.

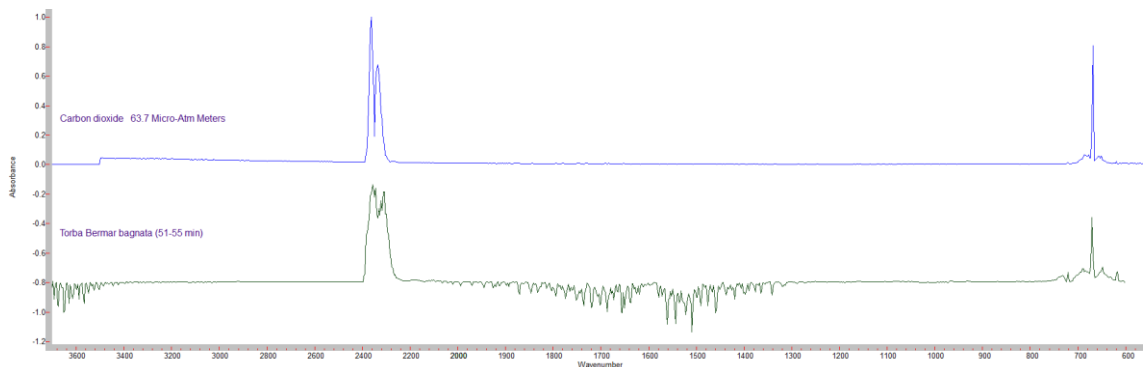


Figura 19: perdita di anidride carbonica e acqua dalla torba bagnata

Da questi dati si deduce che, dopo il passaggio all'essiccatore, le cui temperature arrivano fino a 400 °C, il prodotto finito non dovrebbe più avere umidità residua. Al contrario, come già riportato, questa rimane ed è pari a circa il 3-4% in massa. Occorre tenere presente che nell'analisi TGA i campioni vengono prima macinati, mentre nell'essiccatore passano i granuli già formati, quindi l'area superficiale è inferiore. Inoltre, la temperatura di processo non cresce gradualmente come nell'analisi TGA ma parte da 400 °C, diminuendo poi lungo il cilindro rotante. Questo potrebbe portare ad una disidratazione della superficie del grano e ad un ispessimento esterno impedendo così la completa fuoriuscita dell'umidità interna.

10.3. Analisi del verde sfuso

Come visto precedentemente per le torbe, anche sul campione di verde sfuso sono state effettuate analisi con strumentazione TGA associata ad IR.

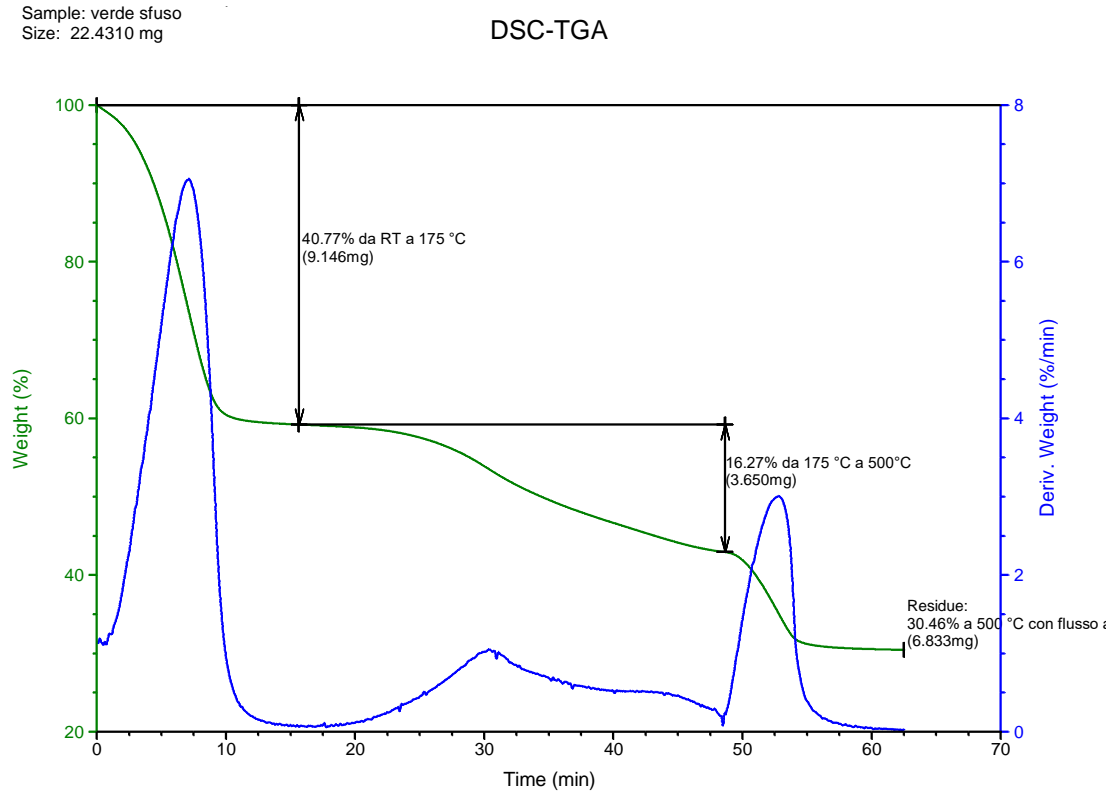


Figura 20: spettro TGA del verde sfuso

Anche in questo caso, è possibile individuare le stesse tre macro aree che costituiscono lo spettro TGA viste per le torbe e l'argilla. La perdita d'acqua del verde sfuso è pari al 40,77%, mentre dopo la decomposizione della parte organica rimane un residuo pari al 30,48% della massa iniziale. Una volta effettuate le analisi TGA, i componenti volatili formati sono stati rilevati all'IR e, come aspettato, corrispondono a H_2O e CO_2 .

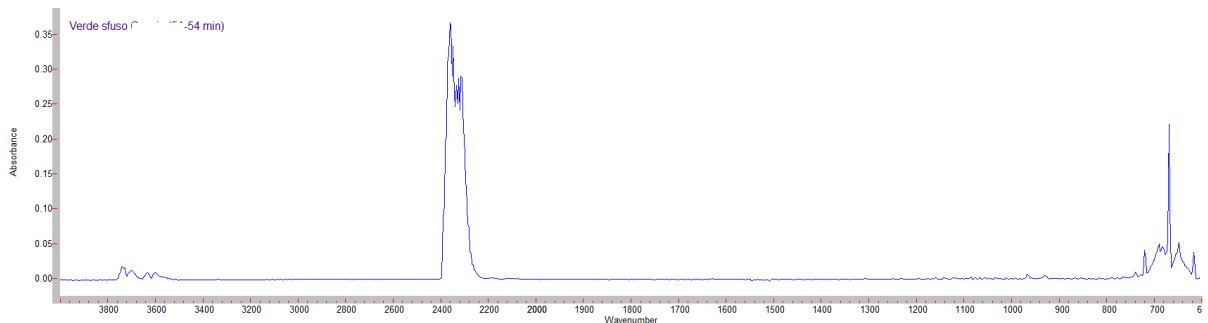


Figura 21: perdita di anidride carbonica dal verde sfuso

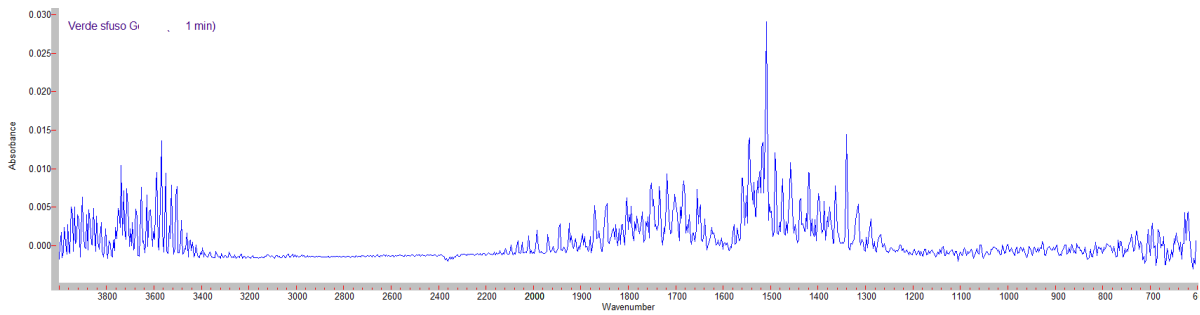


Figura 22: perdita di acqua dal verde sfuso

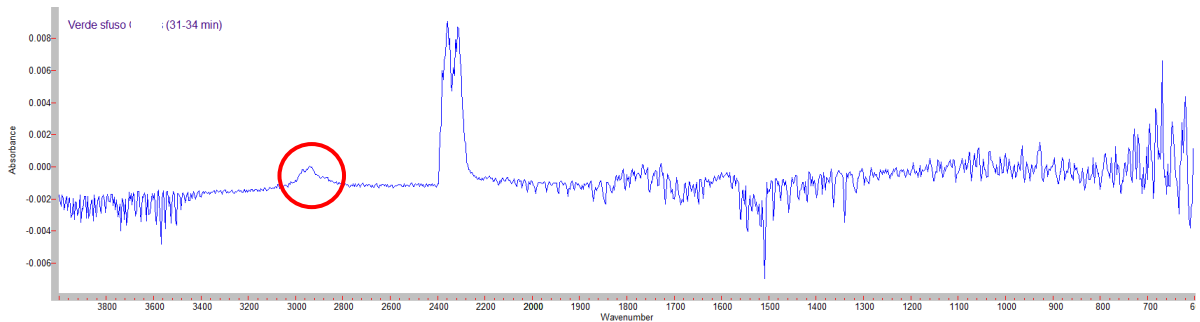


Figura 23: degradazione della lignina dal verde sfuso

Nell'ultimo spettro mostrato, quello dal minuto 31 al 34, si nota un picco di proporzioni ridotte (evidenziato in rosso) che non è presente negli altri spettri delle torbe. Il verde sfuso è un prodotto di natura fogliare, con tutti i residui di potatura, e quel picco, caratteristico della zona aromatica, è dato probabilmente dalla formazione di composti a più basso peso molecolare derivanti dalla lignina.

10.4. Analisi del fosfato biammonico e dell'urea

10.4.1. Determinazione morfologica

Dopo aver analizzato a fondo le torbe e il verde sfuso, si è passati a caratterizzare il fosfato biammonico e l'urea.

In azienda si ipotizzava che la rugosità di queste materie prime avesse un'influenza positiva sulla granulazione. Inoltre, si pensava che entrambe fossero trattate con sostanze oleose anti-impaccanti (presso il fornitore). Per provare queste supposizioni sono state svolte prove mirate utilizzando il microscopio elettronico a scansione (SEM).

Nel corso dell'analisi si è sfruttata anche la sonda EDX per avere un'analisi elementare delle materie prime utilizzate, da confrontare con le specifiche rilasciate dal fornitore.

Analisi dei campioni:

Sono stati analizzati i seguenti campioni:

- biammonico 1 (bianco) → da prove sperimentali fornisce una difficile granulazione
- biammonico 4306 → da prove sperimentali fornisce un prodotto di granulazione migliore
- biammonico 2 (verde) *(dati sul prodotto finale non disponibili)*
- biammonico 3 *(dati sul prodotto finale non disponibili)*
- urea 4340

Campione 1 → biammonico 1 (bianco)

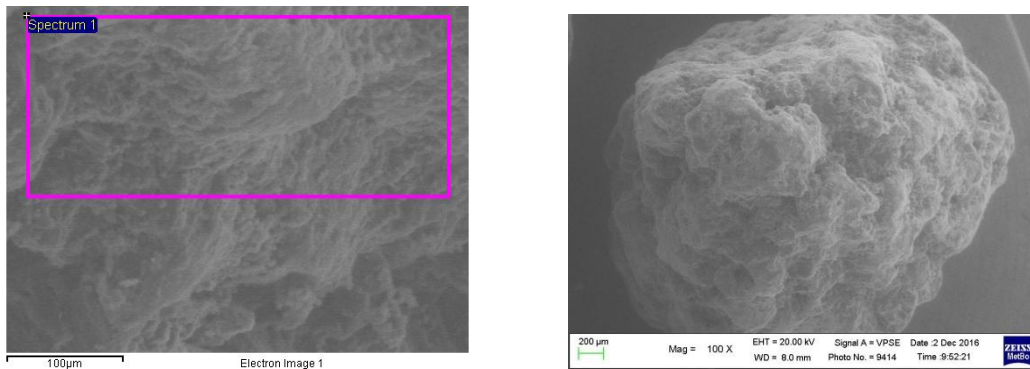


Figura 24: analisi SEM del fosfato biammonico bianco

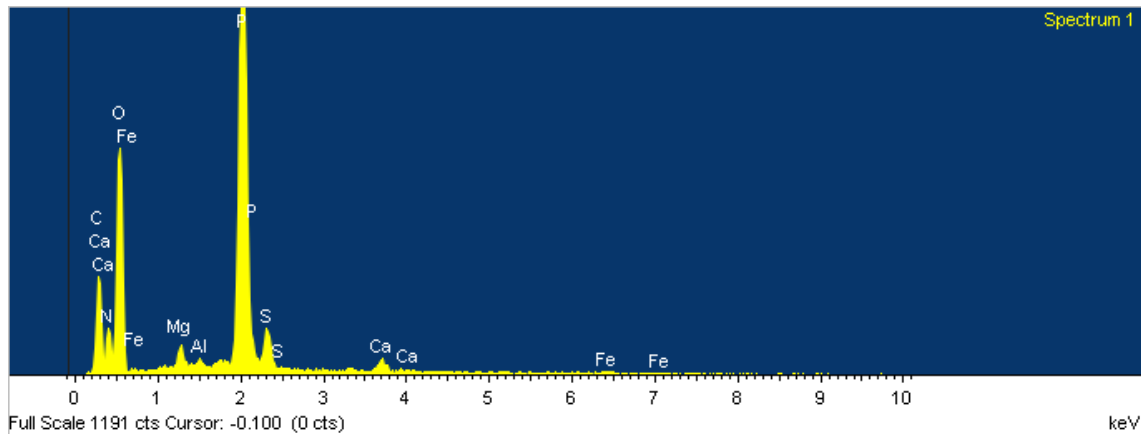


Figura 25: analisi EDX del fosfato biammonico bianco

Element	Weight%	Atomic%
C K	21.29	27.81
N K	20.71	23.20
O K	41.47	40.67
Mg K	0.62	0.40
Al K	0.17	0.10
P K	13.64	6.91
S K	1.26	0.62
Ca K	0.48	0.19
Fe K	0.36	0.10
Totals	100.00	

Come si può notare dalle immagini al microscopio elettronico, il grano è rugoso e non regolare. Secondo le ipotesi iniziali, questa caratteristica avrebbe dovuto migliorare la qualità del grano finito. Invece da dati di processo è esattamente il contrario.

Per quanto riguarda l'analisi elementare, non c'è corrispondenza con la formula dichiarata dal fornitore. Inoltre si può riscontrare la presenza di altri elementi, in parte responsabili della colorazione dei grani, come il ferro. **Questo potrebbe derivare dal contatto con parti dell'impianto del fornitore, o con il camion per il suo trasporto.**

Campione 2 → biammonico 4306

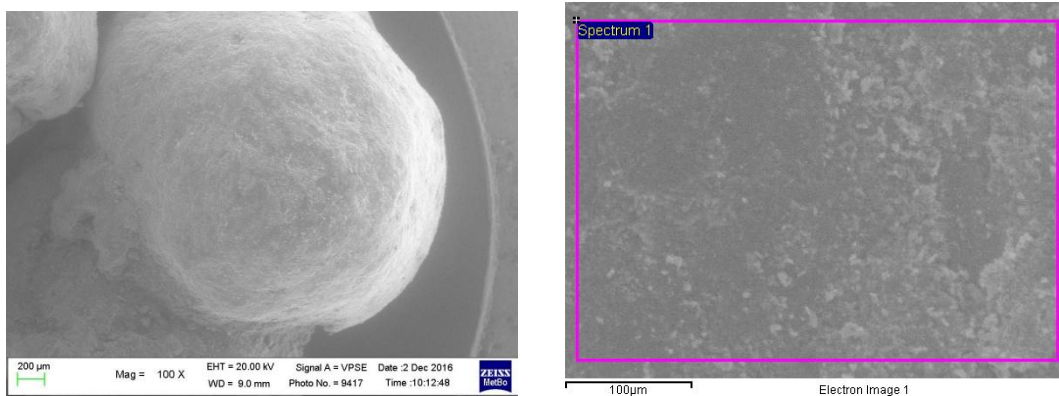


Figura 26: analisi SEM del fosfato bi ammonico 4306

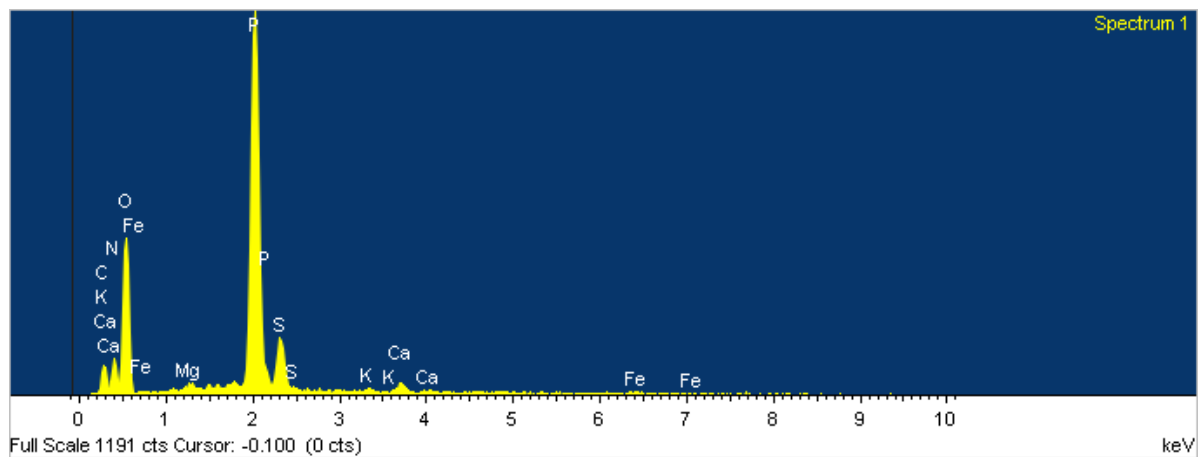


Figura 27: analisi EDX del fosfato bi ammonico 4306

Element	Weight%	Atomic%
C K	16.77	22.74
N K	20.25	23.54
O K	42.23	43.00
Mg K	0.25	0.17
P K	16.61	8.73
S K	2.67	1.36
K K	0.23	0.09
Ca K	0.63	0.26
Fe K	0.37	0.11
Totals	100.00	

Questo campione ha dato un prodotto finito ben granulato ma, come si può notare dalla figura, presenta una superficie molto più liscia e regolare rispetto al precedente. Anche in questo caso l'evidenza sperimentale è in contraddizione con le ipotesi aziendali.

Per quanto riguarda l'analisi chimica con sonda EDX, rispetto al campione 1 si ha una quantità di zolfo maggiore, che potrebbe essere data dalla presenza di solfuri che forniscono al campione una colorazione più scura. Come nel caso precedente, si hanno quantità limitate di ferro localizzate prevalentemente in alcune aree del campione (macchie bianche in foto).

Campione 3 → biammonico 2 (verde)

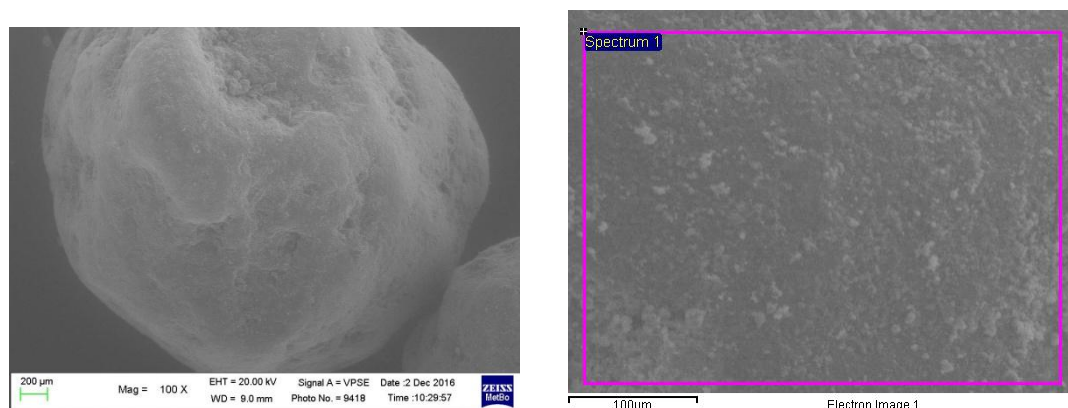


Figura 28: analisi SEM del fosfato bi ammonico 2 verde

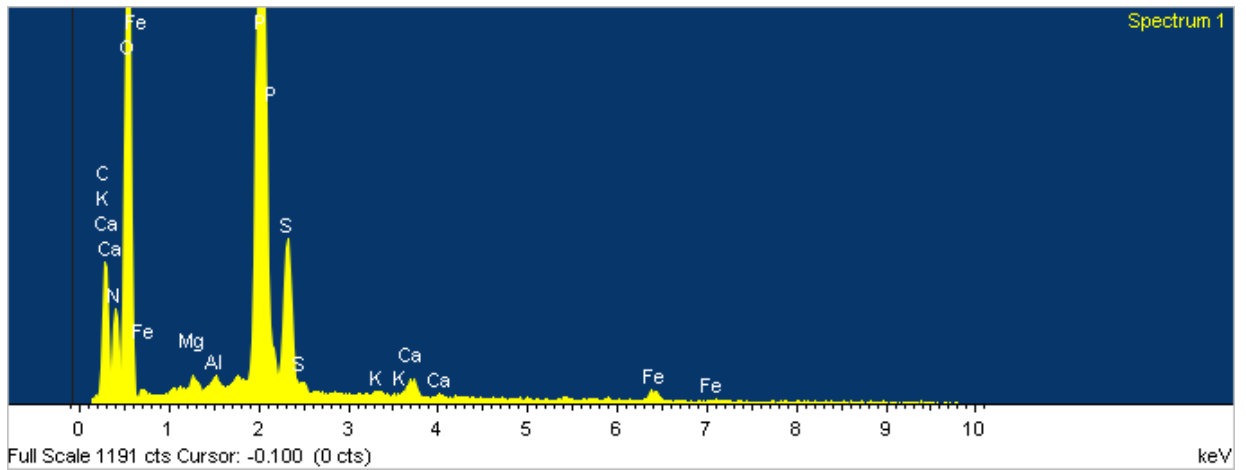


Figura 29: analisi EDX del fosfato bi ammonico 2 verde

Element	Weight%	Atomic%
C K	22.71	29.59
N K	18.67	20.86
O K	42.54	41.62
Mg K	0.20	0.13
Al K	0.15	0.09
P K	12.33	6.23
S K	2.36	1.15
K K	0.10	0.04
Ca K	0.37	0.14
Fe K	0.58	0.16
Totals	100.00	

La morfologia di questo campione risulta essere più uniforme e meno frastagliata rispetto a tutti gli altri. Per quanto riguarda la composizione chimica, si nota una maggior quantità di ferro che probabilmente è data dalla presenza di solfuro di ferro (di colore nero) che unito ad altri composti più chiari fornisce una colorazione verde al campione analizzato.

Campione 4 → biammonico 3

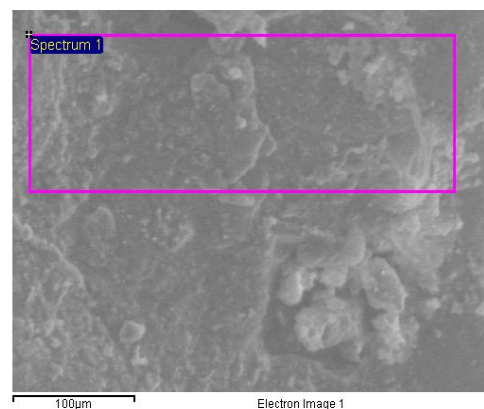
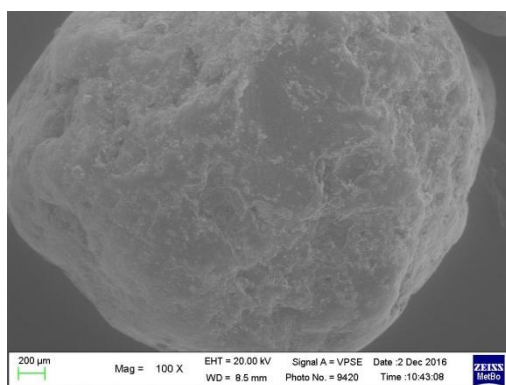


Figura 30: analisi SEM del fosfato bi ammonico 3

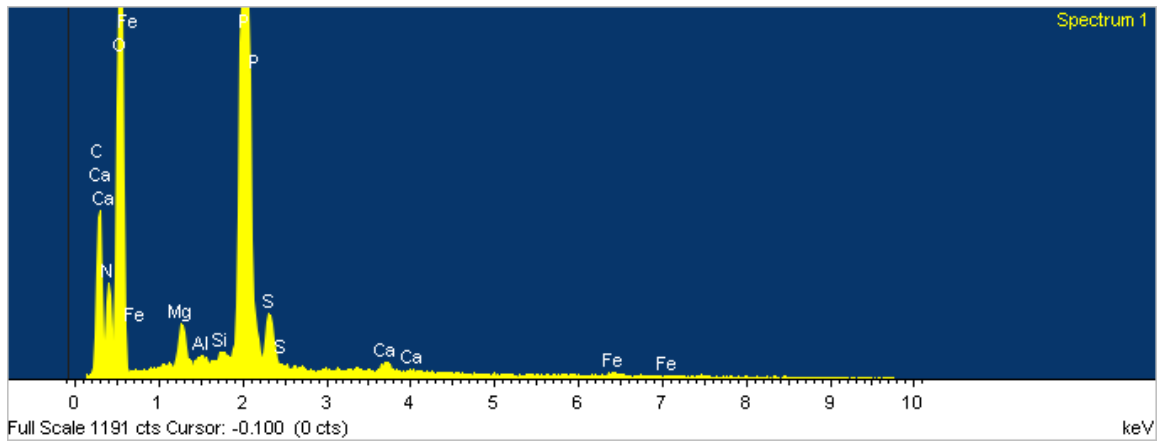


Figura 31: analisi EDX del fosfato bi ammonico 3

Element	Weight%	Atomic%
C K	18.71	24.60
N K	20.62	23.25
O K	44.45	43.86
Mg K	0.69	0.45
Al K	0.09	0.05
Si K	0.11	0.06
P K	14.04	7.16
S K	0.89	0.44
Ca K	0.23	0.09
Fe K	0.16	0.05
Totals	100.00	

La morfologia di questo campione è molto simile a quella del campione 1, anche se risulta meno frastagliato.

La composizione chimica effettuata tramite EDX su una singola macchia presente sul grano ha evidenziato la presenza di solfuro di calcio, come illustrato nelle figure 32 e 33

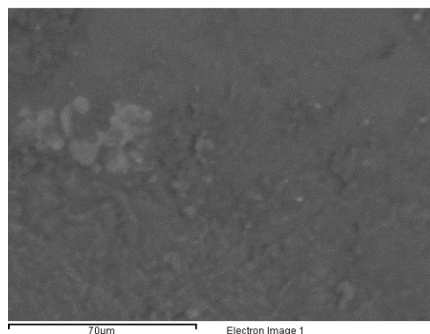


Figura 32: immagine reale del campione analizzato

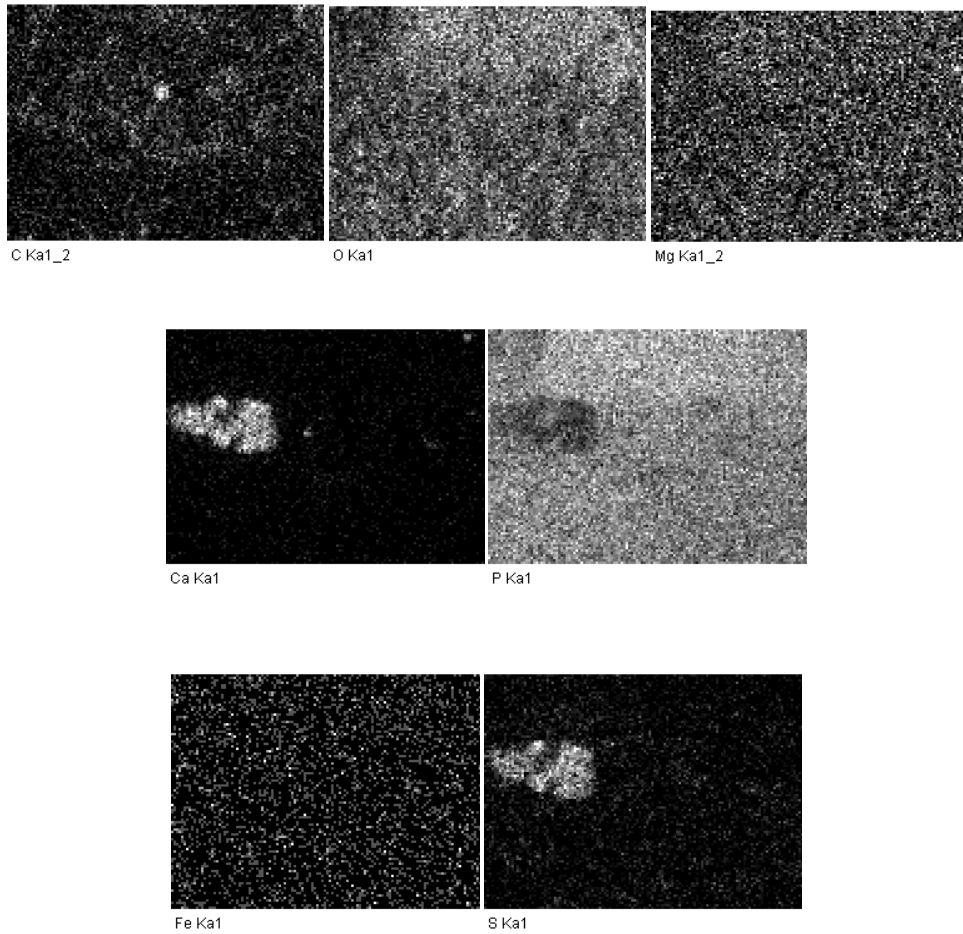


Figura 33: immagini che mettono in evidenza gli elementi costituenti una porzione di campione

Dalle immagini sopra riportate, si può quindi identificare in solfuro di calcio la macchia presente nella figura 32, la presenza di carbonio concentrata principalmente in un punto dell'immagine (probabilmente sotto forma di carbonato) e la presenza di ferro, magnesio e ossigeno costante su tutta la superficie del campione.

Campione 5 → urea 4340

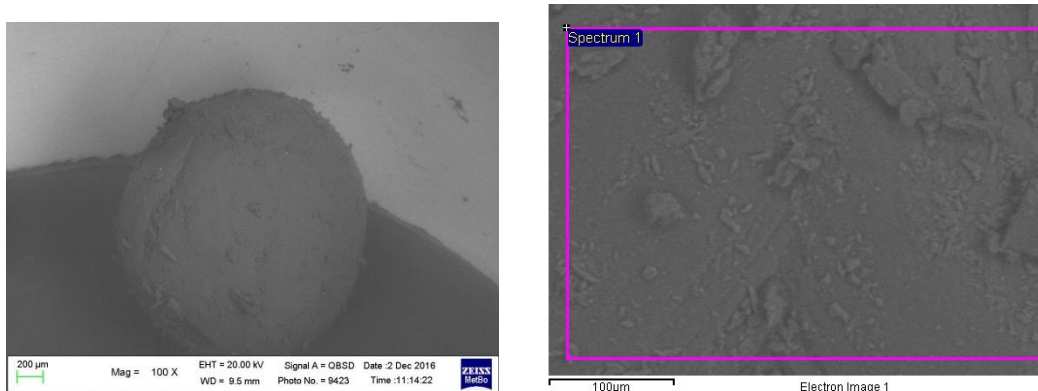


Figura 34: analisi SEM dell'urea 4340

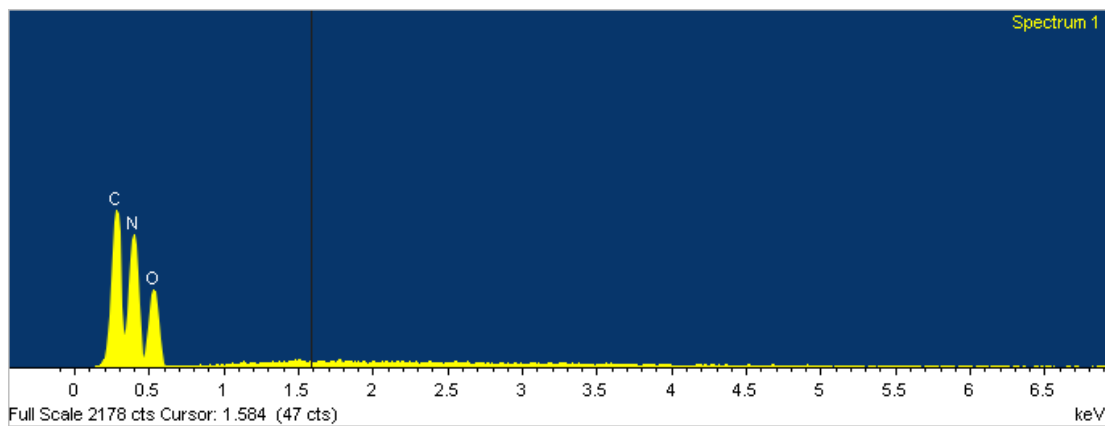


Figura35: analisi EDX dell'urea 4340

Element	Weight%	Atomic%
CK	19.65	23.11
NK	47.54	47.93
OK	32.80	28.96
Totals	100.00	

La morfologia del campione di urea risulta essere regolare e uniforme rispetto agli altri campioni analizzati. La composizione chimica dei vari elementi ottenuta dall'analisi, mantiene la proporzionalità diretta tra i componenti dichiarati e quelli rilevati, quindi non sono presenti all'interno del campione di urea altri composti o interferenti.

Per i campioni 1, 2, 3, 4, si può notare la presenza di carbonio in percentuale abbastanza elevata e questo potrebbe essere dato dal fatto che sulla superficie

del grano ci sia un film di anti-impaccante di materiale organico, come effettivamente ipotizzato dall'azienda. Per poter confermare ulteriormente questa ipotesi si sono svolte analisi TOC sugli stessi campioni di biammonico.

L'analisi TOC (o metodo Walkley-Black) consiste nella determinazione del carbonio organico totale. Questo viene ossidato ad anidride carbonica, in condizioni standardizzate, con soluzione di potassio bicromato in presenza di acido solforico. La velocità della reazione viene favorita dall'innalzamento della temperatura conseguente alla brusca diluizione dell'acido. Dopo un tempo stabilito, la reazione viene interrotta per aggiunta di un opportuno volume di H₂O e la quantità di potassio bicromato che non ha reagito viene determinata per titolazione con una soluzione di ferro (II) solfato eptaidrato. Il punto finale della titolazione viene accertato con l'aggiunta di un indicatore di ossidoriduzione.

Inoltre, si può supporre che più è spesso il film esterno di anti-impaccante "oleoso", minore sarà la quantità di fosforo determinata nel campione. Per questo motivo si è ipotizzato che il campione 1, essendo quello che fornisce una quantità di P minore rispetto agli altri, sia ricoperto da uno strato oleoso maggiore. Inoltre, anche a causa della sua morfologia esterna più frastagliata, impedisca una buona ricopratura per la produzione del concime.

DATI OTTENUTI DALLE ANALISI TOC:

	Massa del campione	Volume titolante	% di carbonio
Biammonico VERDE 2	0.5015g	18.7ml	1.44
Biammonico BIANCO 1	0.5018g	18.6ml	1.55
Biammonico 3	0.5015g	19ml	1.08
Biammonico 4306	0.5023g	19.25ml	0.78

Sono state effettuate altre tre prove uguali sui quattro campioni per poter confrontare i valori ottenuti e poterli considerare riproducibili.

	% C 1°prova	% C 2°prova	% C 3°prova	% C 4°prova
Biammonico VERDE 2	1.44	0.66	0.66	0.89
Biammonico BIANCO 1	1.55	0.89	0.78	1.13
Biammonico 3	1.08	0.90	0.89	0.66
Biammonico 4306	0.78	0.42	0.78	1.25

Come si può notare dai dati ottenuti, le prove TOC non sono riproducibili. Questo può dipendere da scostamenti della temperatura di riscaldamento o dalla modalità di svolgimento dell'analisi.

Considerando i grani di biammonico come delle sfere lisce ideali, si può procedere alla determinazione della superficie totale di un campione di massa nota. Tramite la formula $S=4\pi r^2$ si può determinare la superficie totale passando prima per il calcolo della superficie di ogni range granulometrico.

Tramite l'utilizzo di setacci di diverse grandezze, si può calcolare il raggio medio dei grani e successivamente, dopo aver determinato in modo statistico il peso medio di un grano per ogni raggio caratteristico, si può risalire alla determinazione della superficie totale considerando le percentuali granulometriche.

CALCOLI PER IL CAMPIONE DI BIAMMONICO VERDE 2:

Raggio (mm)	massa di un grano (g)	massa range granulometrico (g)	Numero di grani	Superficie di un grano (mm ²)	Superficie range granulometrico (mm ²)
2.5	0.1615	3.5	22	78.5	1727
2	0.1137	6.2	55	50.24	2763
1.5	0.0746	245.2	3287	28.26	92891
1	0.0343	739.0	21545	12.56	270605
0.7	0.0153	46.7	3052	6.15	18770
0.5	0.0025	5.0	2000	3.14	6280

Superficie totale range granulometrico = 393036 mm²

Massa totale del campione analizzato = 1047.2 g

$$\text{Massa di carbonio} \Rightarrow 1047.2 : 100 = x : 0.91^* \quad x = 9.56 \text{ g}$$

$$\frac{m_c}{S_{tot}} = 9.56 / 393036 = 2.43 * 10^{-5} \text{ g / mm}^2$$

* %C calcolato dalla media delle quattro prove

CALCOLI PER IL CAMPIONE DI BIAMMONICO BIANCO 1:

Raggio (mm)	m di un grano (g)	m range granulometrico (g)	Numero di grani	Superficie di un grano (mm ²)	Superficie range granulometrico (mm ²)
2.5	0.1406	0.2	2	78.5	157
2	0.1107	2.1	19	50.24	955
1.5	0.0551	777.5	14111	28.26	398777
1	0.0362	230.9	6396	12.56	80334
0.7	0.0074	6.5	878	6.15	5400
0.5	0.0024	0.9	375	3.14	1178

$$\text{Superficie totale} = 486801 \text{ mm}^2$$

$$\text{Massa del campione analizzato} = 1018.1 \text{ g}$$

$$\text{Massa di carbonio} \Rightarrow 1018.1 : 100 = x : 1.09^* \quad x = 11.1 \text{ g}$$

$$\frac{m_c}{S_{tot}} = 11.1 / 486801 = 2.28 * 10^{-5} \text{ g / mm}^2$$

* %C calcolato dalla media delle quattro prove.

10.4.2. Analisi dei dati ottenuti dalle prove TOC

Dai dati ottenuti si evince che i campioni di fosfato biammonico, che dovrebbero essere puri, in realtà contengono carbonio, confermando i dati ottenuti dall'analisi EDX. Il carbonio probabilmente deriva da anti-impaccante organico proveniente da lavorazioni precedenti (presso il fornitore), come ipotizzato dall'azienda. Pertanto si può concludere che anche gli altri campioni analizzati al SEM ma non sottoposti a prova TOC contengono anti-impaccante sulla superficie.

11. METODI PER IL MIGLIORAMENTO E L'OTTIMIZZAZIONE DEI CONCIMI ORGANO-MINERALI SCAM

Dopo aver svolto un'attenta analisi sulle caratteristiche e proprietà delle materie prime, si è proceduto allo svolgimento di prove necessarie per poter migliorare e ottimizzare i prodotti finiti SCAM.

Gli esperimenti precedenti avevano confermato l'ipotesi che le argille facilitano e migliorano la granulazione e le proprietà del prodotto. Pertanto si sono svolte prove con aggiunta di quantità differenti di Argirec all'impianto pilota.

Dopo alcune ricerche e supposizioni è emersa anche l'ipotesi che l'aggiunta di una quantità definita di acido potesse migliorare le proprietà dal punto di vista di umidità e impaccamento. L'acido è normalmente utilizzato nelle sintesi organiche come disidratante. Essendo un acido di Brønsted, questo potrebbe protonare i gruppi ossidrilici presenti all'interno della torba producendo acqua come gruppo uscente e riuscendo a diminuire l'umidità del prodotto appena formulato.

Sono quindi state svolte prove per la produzione di uno specifico concime, chiamato SUPERALBA MAX, aggiungendo alle materie prime ordinarie quantità variabili di argilla (Argirec) e acido solforico. Le prove sono state condotte su un impianto pilota.

11.1 Test svolti all'impianto pilota per la produzione di SUPERALBA MAX

11.1.1 Descrizione dell'impianto pilota:

L'impianto pilota è formato da un granulatore a miscelazione forzata a due colli (figura 36) con al suo interno un albero motore rotante sopra al quale sono fissate delle lame necessarie per la granulazione. Il corpo principale gira nel senso di rotazione opposto rispetto all'albero interno. Il liquido (acqua o blow down) che serve per granulare le materie prime viene nebulizzato all'interno tramite l'utilizzo di una fenditura laterale.



Figura 36: granulatore pilota a miscelazione forzata

Una volta che il prodotto è granulato viene trasportato all'interno di un sistema formato da un essiccatore rotante e un raffreddatore (figura 37). Nella parte superiore dell'impianto si trova la parte di essiccazione, portata a temperatura (superiore a 400°C) da un phon industriale apposito. In questo apparato si fa entrare a poco a poco il prodotto precedentemente granulato, il quale viene trasportato avanti dalla spinta di rotazione data dall'essiccatore. Una volta giunti al termine del tamburo, i grani parzialmente asciugati, cadono per gravità all'interno dell'impianto di raffreddamento composto da un tubo lungo quanto l'essiccatore ma mantenuto a temperatura ambiente. Per poter garantire umidità simile a quelle ottenute all'impianto reale, il concime deve passare all'interno del sistema appena descritto per tre volte in modo lento.



Figura 37: sistema di essiccazione e raffreddamento

11.1.2 Descrizione e analisi delle prove svolte:

L'obiettivo da raggiungere, tramite la sperimentazione successivamente descritta, è quello di minimizzare la friabilità e l'umidità del prodotto fertilizzante cercando di ottimizzare le proprietà agglomeranti della torba, andando ad aggiungere diverse quantità di argilla (ARGIREC B22) e aggiungendo non più solo acqua acidificata ma acido solforico al 62% (con 1/3 del quantitativo totale di acqua) durante la fase di miscelazione. Le prove sono state svolte su sei campioni a differente composizione:

- SUPERALBA MAX F bianco
- SUPERALBA MAX F 3% Argirec B22
- SUPERALBA MAX F 2% Argirec B22
- SUPERALBA MAX F acido
- SUPERALBA MAX F acido 3 % Argirec
- SUPERALBA MAX F acido 2 % Argirec

Descrizione SUPERALBA MAX:

COMPOSIZIONE CHIMICA DICHIARATA	%	TOLLERANZE (%)
N totale	≥ 8,0	(*)
N organico	≥ 1,0	Min. 1.0
N ammoniacale	≥ 7,0	(*)
P ₂ O ₅ totale	≥ 9,0	(*)
P ₂ O ₅ solub. in citrato ammonico e acqua	≥ 9.0	(*)
P ₂ O ₅ solubile in acqua	≥ 5.4	(*)
K ₂ O solubile in acqua	≥ 18,0	(*)
SO ₃ totale	≥ 10,0	Min. 9,1
SO ₃ solubile in acqua	≥ 5,0	Min. 4.1
Zn totale	≥ 0,01	Min. 0,01
C org. (TOC)	≥ 7,5	Min. 7,5
C org. Umico e Fulvico (CHA+FA)	≥ 3.0	Min. 2,7
Tasso di umificazione (HR)	≥ 40,0	Min. 38
ALTRE CARATTERISTICHE CHIMICO- FISICHE DETERMINATE		

Granulometria 5.0 mm<X<1.0 mm	Min. 94%
Umidità	Max. 4 %
pH	Max. 5.5-7.5
Densità Apparente	800-1000 g/l

Descrizione ARGIREC B22:

Identificazione dei pericoli: non classificate

Composizione: nome sostanza = caolino (100%)

Proprietà chimiche e fisiche:

Aspetto: Polvere

Odore: Inodore

Soglia olfattiva: Non pertinente

pH (100 g/l acqua a 20 °C): 3 – 7

Punto di fusione / punto di congelamento: Non disponibile

Punto di ebollizione iniziale e intervallo di ebollizione: Non pertinente

Punto di infiammabilità: Non pertinente

Tasso di evaporazione: Non pertinente

Infiammabilità (solidi, gas): Non infiammabile

Limiti superiore/inferiore di infiammabilità o di

Esplosività: Non pertinente

Tensione di vapore: Non pertinente

Densità di vapore: Non pertinente

Densità relativa : 2 – 3 g/cm³

La solubilità / le solubilità Idrosolubilità: trascurabile (< 10-2 g/l)

Solubilità nell'acido fluoridrico: sì

Coefficiente di ripartizione: n-ottanolo / acqua: Non pertinente

Temperatura di autoaccensione: Non pertinente

Temperatura di decomposizione: Non pertinente

Viscosità : Non pertinente

Proprietà esplosive: Non pertinente

Proprietà ossidanti: Non pertinente

Reattività: inerte, non reattivo

Stabilità chimica: chimicamente stabile

SUPERALBA MAX F bianco

Osservazioni:

In fase di granulazione sono stati aggiunti 0,54 g di anti-impaccante e successivamente sul prodotto finito 1 g di talco. Il prodotto ha rispecchiato le caratteristiche che si ottengono in produzione, cioè buona granulazione e prodotto uniforme. La torba è stata prelevata dal centro del cumulo.

Condizioni operative:

tempo di miscelazione	5 minuti
giri barra	60
acqua aggiunta	350 ml

SUPERALBA MAX F 3 % Argirec B22

Osservazioni:

In fase di granulazione sono stati aggiunti 0,54 g di anti-impaccante e successivamente sul prodotto finito 1 g di talco. Il prodotto si presenta con una buona uniformità granulometrica, anche la compattezza al tatto sembra essere discreta. I tempi di granulazione e l'acqua aggiunta sono in linea con la prova in bianco. La torba è stata prelevata dal centro del cumulo.

Condizioni operative:

tempo di miscelazione	5 minuti
giri barra	60
acqua aggiunta	350 ml

SUPERALBA MAX F 2 % Argirec B22

Osservazioni:

In fase di granulazione sono stati aggiunti 0,54 g di anti-impaccante e successivamente sul prodotto finito 1 g di talco. Il prodotto granulato si presenta visivamente compatto e di un colore omogeneo. La torba è stata prelevata dal centro del cumulo.

Condizioni operative:

tempo di miscelazione	5 minuti
giri barra	60
acqua aggiunta	350 ml

SUPERALBA MAX F ACIDO**Osservazioni:**

In fase di granulazione sono stati aggiunti 0,54 g di anti-impaccante e successivamente sul prodotto finito 1 g di talco. Buona granulazione. Al miscelatore si è reso necessario diminuire l'acqua aggiunta in fase di granulazione rispetto alle precedenti prove in bianco fatte senza acido solforico. Il prodotto si presenta visivamente uniforme come colore. L'acido è stato aggiunto in fase di miscelazione del prodotto e successivamente nella fase di granulazione è stata aggiunta acqua.

Condizioni operative:

tempo di miscelazione	5 minuti
giri barra	60
H ₂ SO ₄ 62 % durante la miscelazione	115 ml
acqua aggiunta	200 ml

SUPERALBA MAX F ACIDO 2 % Argirec**Osservazioni:**

In fase di granulazione sono stati aggiunti 0,54 g di anti-impaccante e successivamente sul prodotto finito 1 g di talco. Il prodotto finale si presenta visivamente di colore uniforme e compatto ma il singolo grano ha un aspetto più frastagliato rispetto alle prove con solo acido o con solo Argirec. Questo potrebbe causare durante la movimentazione e confezionamento maggiore polverosità per sfregamento rispetto ad un grano meno frastagliato. L'acido è stato aggiunto in fase di miscelazione del prodotto e successivamente nella fase di granulazione è stata aggiunta acqua.

Condizioni operative:

tempo di miscelazione	5 minuti
giri barra	60
H ₂ SO ₄ 62 % durante la miscelazione	115 ml
acqua aggiunta	200 ml

SUPERALBA MAX F ACIDO 3 % Argirec**Osservazioni:**

In fase di granulazione sono stati aggiunti 0,54 g di anti-impaccante e successivamente sul prodotto finito 1 g di talco. Il prodotto finale uscito dal granulatore si presenta visivamente di due taglie rispetto alla formula con acido e 2% Argirec e necessita di più acqua. Anche questo, come il precedente, risulta essere un grano più frastagliato e meno uniforme. L'acido è stato aggiunto in fase di miscelazione del prodotto e successivamente, nella fase di granulazione, è stata aggiunta acqua.

Condizioni operative:

tempo di miscelazione	5 minuti
giri barra	60
H ₂ SO ₄ 62 % durante la miscelazione	115 ml
acqua aggiunta	260 ml

11.1.3 Test delle classificazioni granulometriche (%) in mm:

Questo test consiste nel prendere un'aliquota di prodotto, porla in testa ad un vibrovaglio (insieme di setacci con maglie di dimensioni variabili), e successivamente, dopo aver raccolto e pesato le varie porzioni di campione suddivise tra i diversi piatti, riuscire a stabilire la distribuzione dimensionale dei granuli componenti il solido in esame.

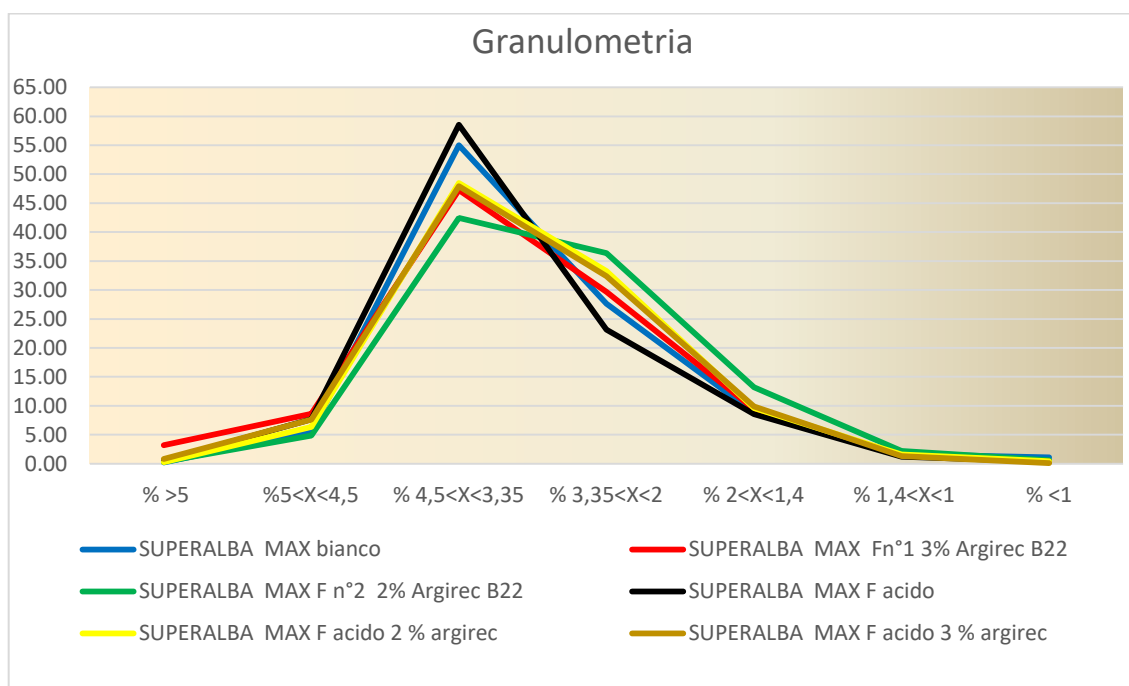
La granulometria ottimale prevedrebbe che più del 95% di prodotto rientri nel range 4 ÷ 2 mm. In questo modo si verrebbe incontro alle esigenze dei macchinari di nuova generazione che, per lo spargimento di fertilizzanti di tipo

granulare, necessitano di dimensioni specifiche per poter lavorare in condizioni ottimali.

La tabella e il grafico seguente raccolgono i dati di granulometria per i sei prodotti finiti. Come si può notare tutti i campioni hanno dimensioni centrate negli intervalli C e D (da 4,5 a 2 mm), quindi sono conformi alle esigenze aziendali. L'aggiunta di acido e/o argilla non ha influenzato questo parametro.

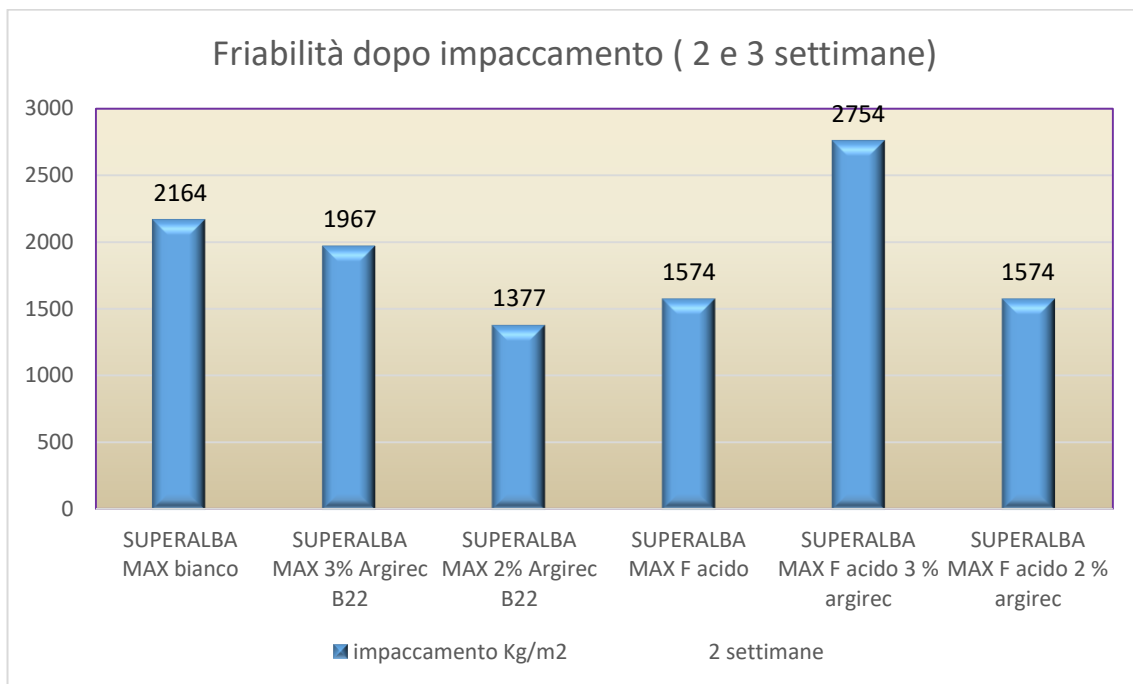
Granulometria	A >5	B 5<X<4,5	C 4,5<X<3,35	D 3,35<X<2	E 2<X<1,4	F 1,4<X<1	G <1	4,5<X<1,4 (c+d+e)	4,5<X<1,0 (c+d+e+f)
SUPERALBA MAX bianco	0,21	5,58	55,01	27,64	8,82	1,63	1,10	90,91	92,95
SUPERALBA MAX Fn°1 3% Argirec B22	3,22	8,63	47,26	29,67	9,45	1,50	0,27	86,38	87,88
SUPERALBA MAX F n°2 2% Argirec B22	0,32	4,86	42,43	36,36	13,21	2,22	0,59	92,00	94,22
SUPERALBA MAX F acido	0,52	7,66	58,56	23,16	8,56	1,19	0,36	90,28	91,46
SUPERALBA MAX F acido 3 % argirec	0,80	7,63	47,91	32,38	9,88	1,30	0,11	90,17	91,47
SUPERALBA MAX F acido 2 % argirec	0,28	6,35	48,48	33,26	9,62	1,59	0,42	91,36	92,95

Granulometrie medie



11.1.4 Test di impaccamento:

Questo test consiste nel porre all'interno di alcuni recipienti di dimensioni note varie aliquote di prodotto e sottoporle ad una compressione costante per un tempo definito con un peso standardizzato. In un successivo momento, dopo aver tolto dal rispettivo involucro di metallo i vari campioni, si procede nel porre il solido sotto un peso variabile fin quando non viene frantumato. Tramite l'utilizzo di opportune formule, avendo noti tutti i parametri necessari, si è in grado di stabilire l'impaccamento relativo ad ogni campione. Successivamente a questa prova sono state nuovamente svolte le analisi sull'umidità e sulla friabilità.

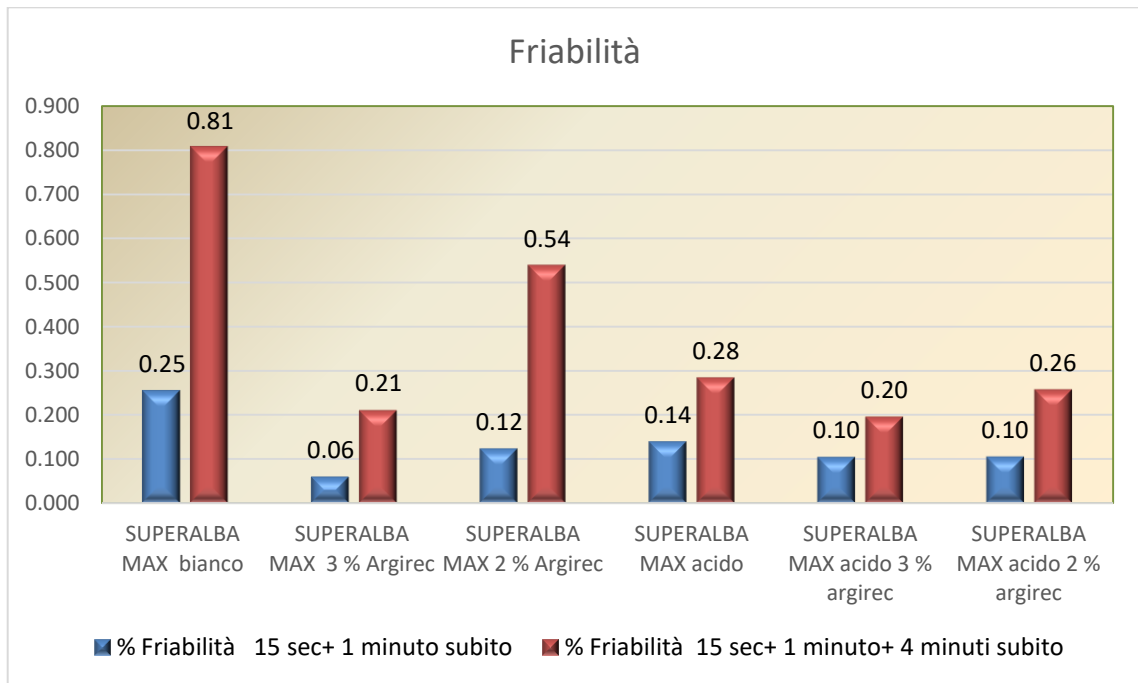


Da queste prove si evince che i campioni addizionati di argilla al 2% e/o acido sono i migliori dal punto di vista dell'impaccamento. Il peggiore sembra essere quello addizionato con argilla al 3% e acido.

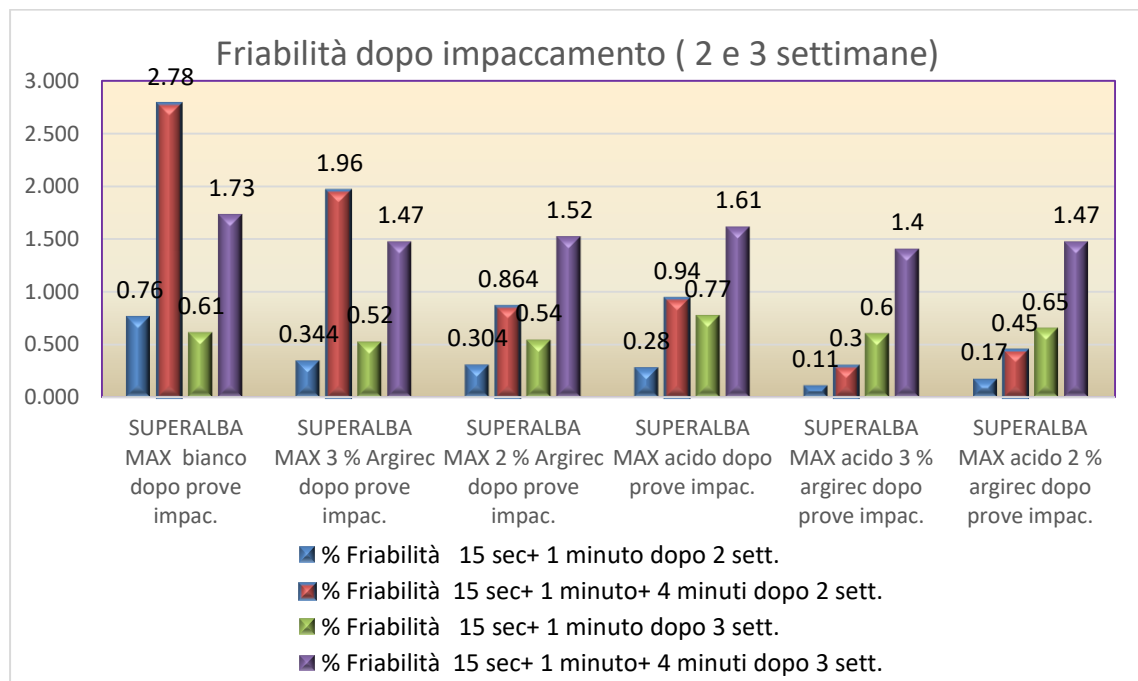
11.1.5 Test di friabilità del granulo a diversi tempi di esercizio:

Questo test consiste nel sottoporre il campione ad un getto di aria compressa per diversi tempi di esercizio. La polvere formatasi, dopo essere stata rimossa e pesata, fornisce indicazioni riguardanti la compattezza del granulo stesso. Meno polvere viene prodotta e più il granulo è resistente. Si sono sottoposti a questo

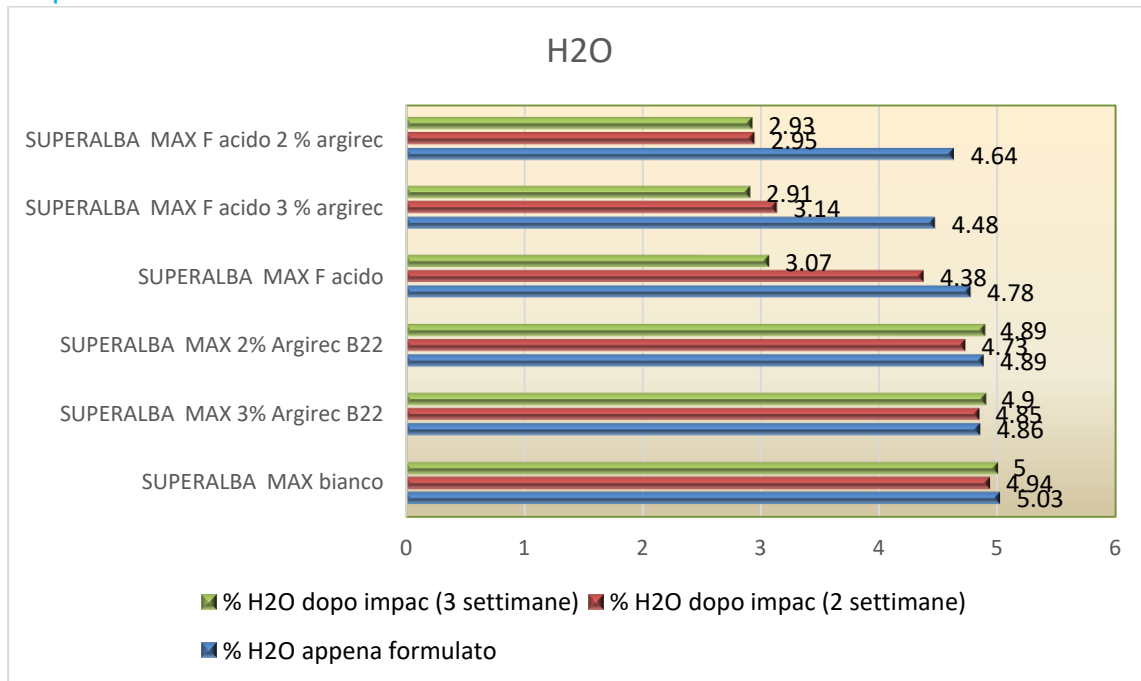
test tutti i campioni prodotti. Dai risultati ottenuti è evidente che quelli addizionati con argilla al 3%, indipendentemente dall'aggiunta o meno di acido, sono i meno friabili



Per quanto riguarda la friabilità dopo il test dell'impaccamento, il prodotto addizionato con argilla al 3% risulta essere meno performante, mentre rimane di qualità superiore quello addizionato con argilla 3% e acido.



11.1.6 Determinazione del contenuto di umidità nel prodotto prima e dopo l'impaccamento



Dall'analisi dei risultati si può affermare che le supposizioni fatte in precedenza sulla capacità di disidratazione dell'acido erano giuste. Infatti, grazie all'aggiunta di acido, si riesce a diminuire nel tempo (tre settimane) la quantità di acqua interna e questo non può che favorire il prodotto. Se si aggiunge anche argilla l'umidità scende anche dopo sole due settimane. Però nel concime appena ottenuto l'umidità del campione bianco è migliore.

A conclusione di tutte le prove svolte (granulometria, friabilità, impaccamento e umidità), si può affermare che

- la granulometria non è influenzata né dall'argilla né dall'acido:
- l'addizione di argilla generalmente migliora i parametri di friabilità, impaccamento;
- l'addizione di acido migliora il parametro relativo all'umidità del prodotto dopo un lasso di tempo di almeno due settimane;

Non sembra esserci un'azione sinergica derivante dalla combinazione dei due additivi.

L'unico inconveniente (da non sottovalutare) è che il materiale dell'impianto reale non è compatibile con l'utilizzo dell'acido, che andrebbe ad intaccare e corrodere

parte dell'impianto danneggiandolo gravemente. Per questo motivo si potrebbero svolgere indagini future su i vantaggi e gli svantaggi che questa prova porterebbe al prodotto e all'impianto.

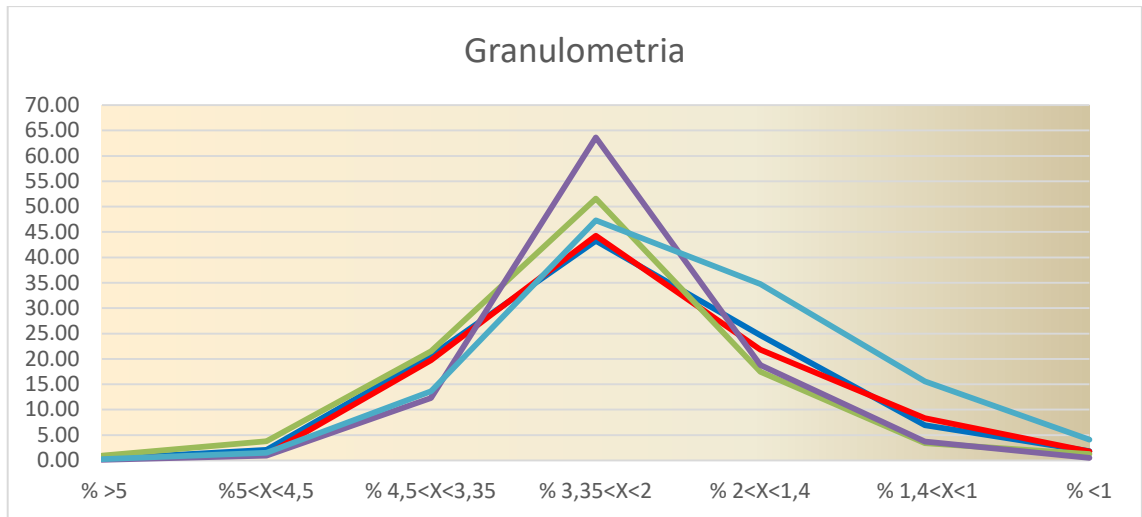
11.2 Prove svolte all'impianto pilota con differenti modalità di aggiunta di acido

L'azienda ha voluto verificare se cambiando non la quantità ma le modalità di aggiunta dell'acido e del blow down cambiassero anche le caratteristiche del prodotto finale. Inizialmente si è effettuata la prova in bianco, quindi quella con l'utilizzo del solo blow down (200ml), senza l'aggiunta di acido; successivamente si sono svolte altre due prove. Nella prima si è utilizzato acido solforico al 62% (115 ml) nella fase di miscelazione e blow down (200ml nebulizzati) nella fase di granulazione. Nella seconda prova acido e blow down sono stati precedentemente uniti ottenendo una soluzione di 315ml che è stata tutta nebulizzata durante la fase di granulazione.

Una volta completata la prova all'impianto pilota, sui prodotti ottenuti sono state effettuate le analisi di laboratorio di granulometria, umidità e friabilità come in precedenza, i cui dati sono di seguito riportati.

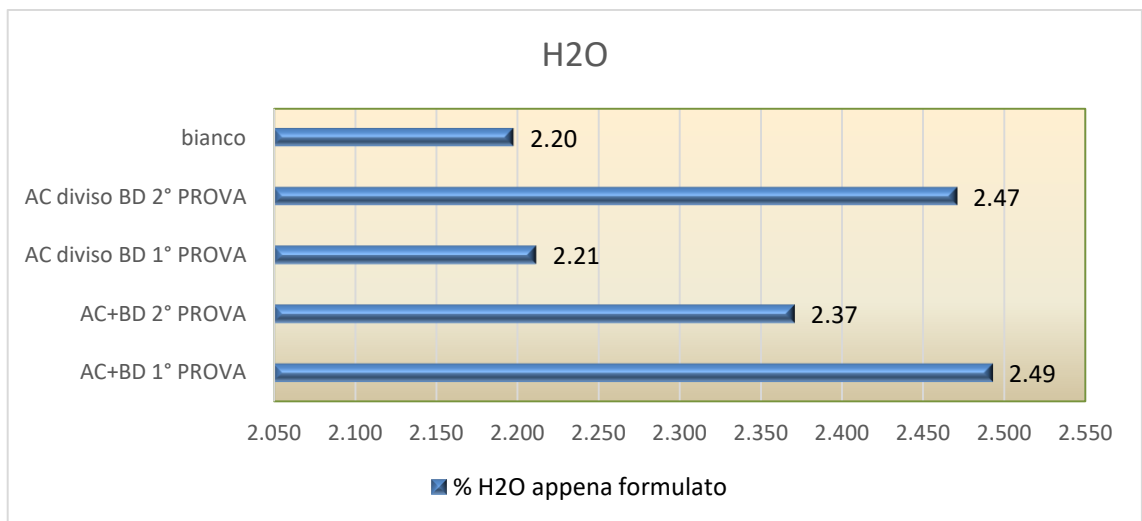
Granulometria

	A	B	C	D	E	F	G	(a+g)	100-(a+g)	(c+d+e)
Granulometria	% >5	% $5 < X < 4,5$	% $4,5 < X < 3,35$	% $3,35 < X < 2$	% $2 < X < 1,4$	% $1,4 < X < 1$	% <1	% scarto	% $1 < X < 5$	% $4,5 < X < 1,4$
AC+BD 1° PROVA	0.28	2.04	20.62	43.24	24.65	6.92	1.83	8.75	9.02	2.11
AC+BD 2° PROVA	0.32	1.13	19.73	44.26	21.80	8.32	1.73	10.05	10.38	2.06
AC diviso BD 1° PROVA	0.95	3.80	21.51	51.62	17.49	3.37	1.26	4.63	5.58	2.21
AC diviso BD 2° PROVA	0.14	0.95	12.27	63.64	18.78	3.70	0.53	4.23	4.36	0.66
bianco	0.22	1.50	13.59	47.28	34.72	15.59	4.09	19.68	19.90	4.31

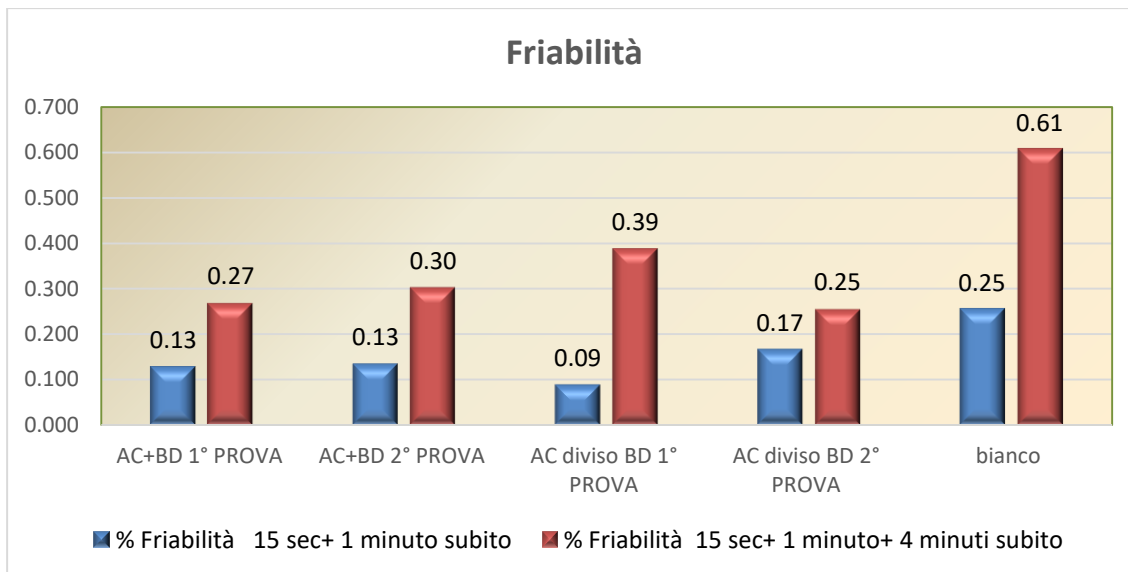


- SUPERALBA MAX bianco
 — SUPERALBA MAX F n°1 3% Argirec B22
— SUPERALBA MAX F n°2 2% Argirec B22
- SUPERALBA MAX F acido
 — SUPERALBA MAX F acido 2% argirec
— SUPERALBA MAX F acido 3% argirec

Umidità



Friabilità



Dalle prove svolte si può osservare una granulazione omogenea su tutti i campioni.

Le friabilità delle prove svolte tramite l'aggiunta di acido risultano essere tutte più basse del bianco e tutte molto simili tra loro.

Per quanto riguarda l'umidità del prodotto appena formulato, però, nel campione bianco questa risulta essere minore rispetto al campione contenente acido. Questo per l'azienda è un grosso inconveniente, quindi l'idea di apportare questo tipo di modifica al concime organo-minerale SCAM per la prova sull'impianto reale è stata abbandonata. Infatti i vantaggi dovuti all'inserimento dell'acido non sono così elevati per poter supportare un rinnovamento quasi totale del materiale con cui è costruito l'impianto. Se si volesse portare in scala reale questa prova la maggior parte dei componenti dovrebbe essere sostituita con altri inerti agli acidi, con una spesa che non sarebbe minimamente coperta dall'incremento di qualità del prodotto.

11.3 Prove svolte per rendere i titoli omogenei nelle varie frazioni granulometriche e diminuire le dimensioni del grano

Due degli obiettivi che mi erano stati assegnati erano la capacità di rendere i titoli degli elementi principali (N - P - K) omogenei nelle varie frazioni granulometriche e poter diminuire l'intervallo di grandezza dei grani da quello attuale (da 1.4 mm a 4.5mm) a quello richiesto dai clienti, che sarebbe da 2mm a 4mm.

Un metodo per poterli raggiungere entrambi era studiare la dimensione delle materie prime utilizzate. Normalmente il fosfato bi-ammonico presente nel concime è sottoforma granulare (come anche la dolomite o l'urea o altri materiali) e quindi il grano cresce attorno ad una "pallina" già esistente. Si viene a formare così un grano di dimensioni più grandi rispetto a quelle che si otterrebbero se si tenessero solo le frazioni granulometriche piccole e il resto renderlo in polvere, oppure se si utilizzassero direttamente tutti i precursori direttamente in polvere.

Sono state, quindi, effettuate 3 tipologie di prove differenti all'impianto pilota:

1. Prova in bianco con le materie in polvere tal quali (senza pre-trattamento, come una normale produzione all'impianto reale).
2. Prova svolta polverizzando solo parzialmente le materie prime; si tratta di superalba max ottenuto polverizzando parzialmente il fosfato biammonico e non la dolomite. Dopo un'analisi di granulazione del fosfato biammonico lo si è suddiviso in 3 parti: la prima da polverizzare, comprende le pezzature >5 e quelle $5 > x > 4.5$; la seconda, polverizzata al 60%, è relativa alle dimensioni che vanno dal $4.5 > x > 3.35$; la terza, da inserire tal quale, comprende tutte le pezzature più piccole.
3. Prova svolta con le materie tutte in polvere; si tratta di superalba max ottenuto polverizzando TOTALMENTE sia il fosfato biammonico che la dolomite.

11.3.1 Procedimento per lo svolgimento delle analisi:

Dopo aver effettuato manualmente una pre-miscelazione di tutti i componenti, si è proceduti al loro inserimento nel granulatore GRV. L'azionamento del macchinario deve essere effettuato avendo l'accortezza di far girare l'albero interno nel verso opposto rispetto al corpo esterno. Si sono aggiunti inizialmente 100 mL di acqua, e si è lasciato mescolare per 2 minuti, dopo di che se ne sono aggiunti altri 100 mL. Passati i 2 minuti di agitazione si è aperto il GRV e si è osservato il prodotto, per valutare se fosse necessaria altra acqua passo successivo è stato quello di estrarre interamente il campione dal GRV ponendo un secchio sottostante la bocca del granulatore. Una volta finita l'operazione di granulazione, si è passati all'essiccamento. Ci possono essere due metodi principali per poter effettuare l'essiccazione:

1. Aggiunta lenta di concime all'interno dell'essiccatore (necessita di 2 passaggi per poter ottenere l'umidità desiderata ma granulazione più fine).
2. Aggiunta più veloce di concime all'interno dell'essiccatore (necessita di 3 passaggi per poter ottenere l'umidità desiderata con granulazione più omogenea e "grossa").

Finito il processo di essiccamento e raffreddamento, si è vagliato il prodotto ottenuto eliminando la polvere e i granuli con dimensioni superiori a 5.6 mm per poter ottenere solo le dimensioni di concime ottimali.

Infine, si è lavato il GRV con acqua, inserendola all'interno per più della metà del suo volume e dopo aver chiuso il granulatore, azionarlo (sia il corpo che l'albero interno) per 5 minuti. Una volta terminati i minuti di mantenimento, si è fatta scendere l'acqua dalla bocca sottostante il GRV lasciandolo sgocciolare per una notte. Il giorno dopo si è eliminata l'acqua nella grata, mentre la fanghiglia rimasta alla base del secchio è stata smaltita in modo opportuno con i rifiuti speciali.

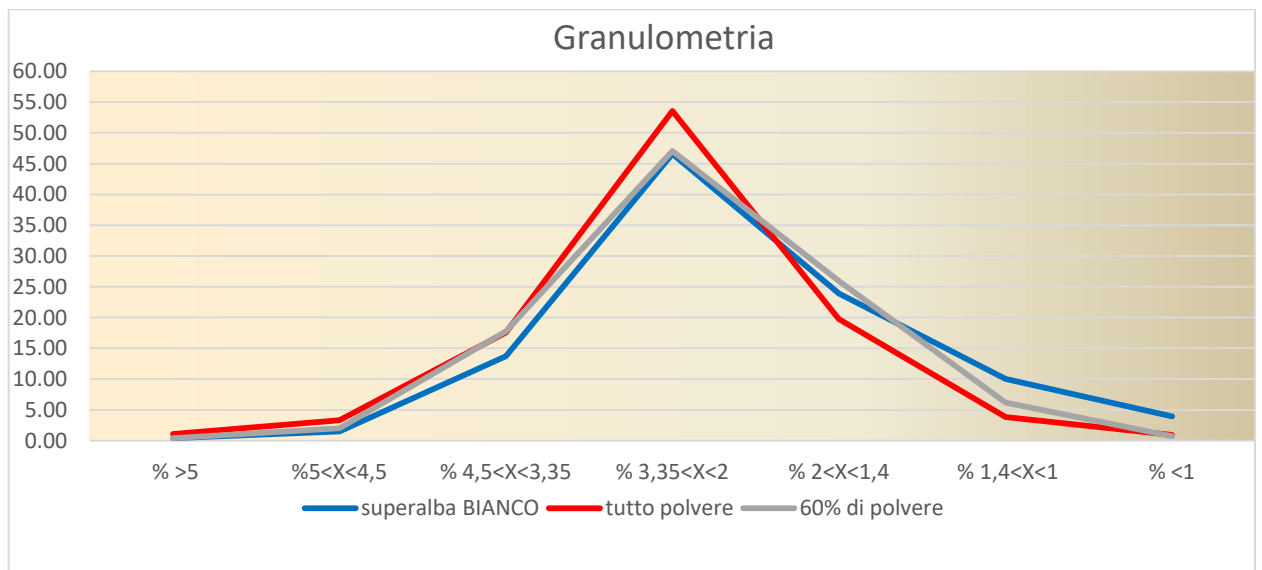
11.3.2 Analisi di laboratorio sui campioni ottenuti:

Granulometria

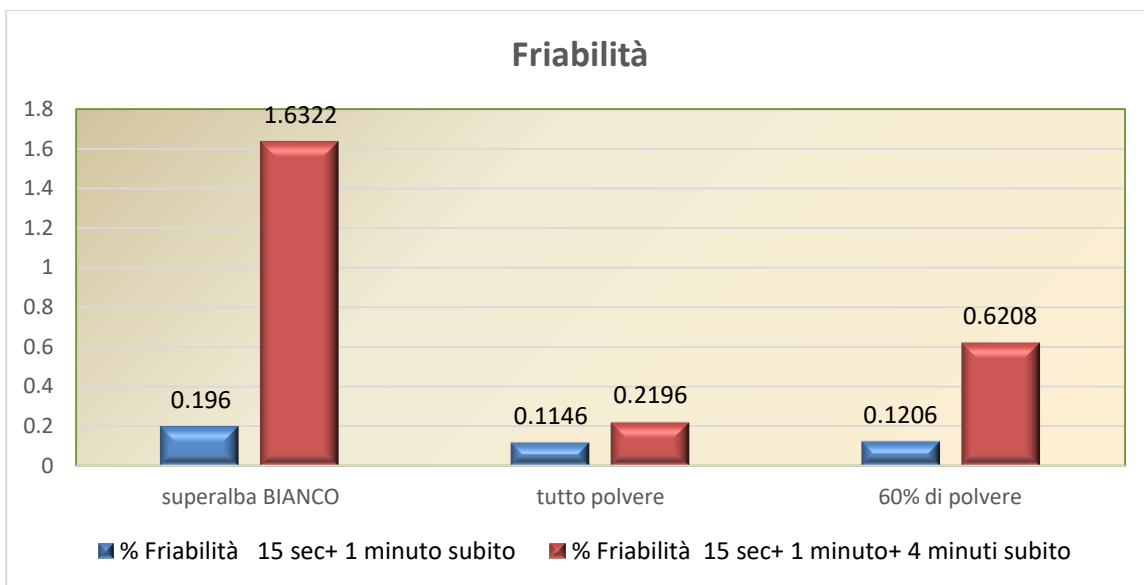
	A	B	C	D	E	F	G	(f+g+a)
--	---	---	---	---	---	---	---	---------

Granulometria	% >5	%5<X<4,5	% 4,5<X<3,35	% 3,35<X<2	% 2<X<1,4	% 1,4<X<1	% <1	% scarto
superalba BIANCO	0.39	1.48	13.69	46.57	23.93	10.01	3.92	14.33
tutto polvere	1.10	3.29	17.57	53.57	19.75	3.82	0.90	5.82
60% di polvere	0.38	2.00	17.76	47.06	25.93	6.19	0.69	7.26
media gran. prod.2017	0.20	1.57	45.28	27.78	20.20	3.91	1.06	5.17

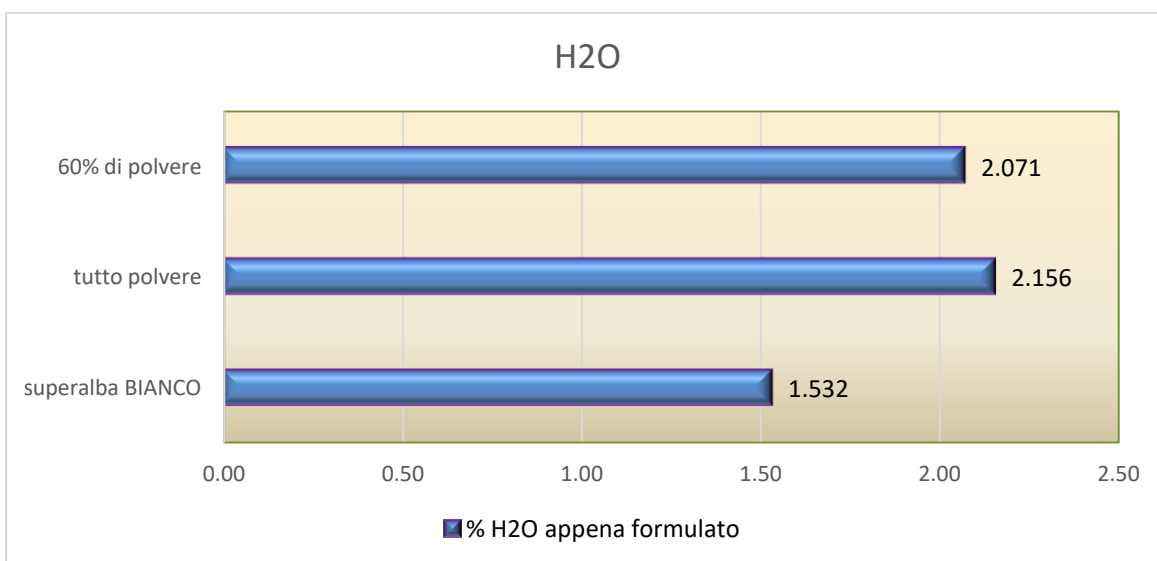
Granulometria	c+d
superalba BIANCO	60.27
tutto polvere	71.14
60% di polvere	64.82
media gran prod.2017 impianto reale	73.06
	c+d teorico rispetto a prod 2017
tutto polvere ipotesi impianto reale	86.25
60% di polvere ipotesi impianto reale	78.58



Friabilità



Umidità



11.3.3 Metodo analitico: determinazione del P₂O₅ totale. (metodiche NA – 1/022)

Apparecchiature e reattivi:

- Spettrofotometro UV-VIS
- Bilancia analitica
- Normale vetreria da laboratorio
- Acido solforico conc.
- Acido perclorico conc.

- Acido ascorbico 2.5%
- Ammonio molibdato
- KH_2PO_4

Preparazione del campione: una volta pesato 1 g di prodotto in beuta, tramite l'utilizzo di una bilancia analitica con precisione di g 0,0001, si aggiungono 20 ml di acido solforico concentrato, si porta ad ebollizione, si aggiungono alcune gocce di acido perclorico e si continua l'ebollizione fino a decolorazione della soluzione.

Dopo averlo lasciato raffreddare, si aggiungono 50 ml di acqua distillata e lo si porta ad ebollizione per 10 minuti. Lo si raffredda nuovamente e successivamente lo si porta a volume in matraccio tarato da 200 ml con acqua distillata.

Una volta eseguita la filtrazione, si prelevano 0,4 ml esatti di questa soluzione in un matraccio tarato da 100 cc, si aggiungono 2 ml di acido ascorbico 2,5% + 10 ml di ammonio molibdato + 50 ml di acqua distillata, lo si pone in un bagnomaria bollente per 30 minuti, lo si raffredda e lo si porta a volume con acqua bi distillata.

Una volta azzerato lo spettrofotometro UV-VIS con la prova in bianco si leggono le concentrazioni dei campioni preparati.

$$P_2O_5 = \frac{P_2O_5LETTA}{W(pesocampione)}$$

11.3.4 Metodo analitico: determinazione del AZOTO totale (metodiche NA – 1/016)

Apparecchiature e reattivi:

- comune vetreria di laboratorio
- bilancia analitica
- apparecchio Kjeldaltherm
- distillatore Vapodest 30
- Rame solfato
- Miscela selenica

- Potassio solfato
- Acido cloridrico 0,5 N
- Acido solforico concentrato
- NaOH al 32 %
- NaOH 0,5 N
- Indicatore taschino

Preparazione del campione: dopo aver pesato, con la bilancia analitica con precisione di g 0,0001, 0,25 g di prodotto in pallone per mineralizzazione, si aggiungono 20 g di potassio solfato + 5 g di rame solfato + 5 g di miscela selenica + 20 cc di acido solforico concentrato. Si porta ad ebollizione la soluzione fino a decolorazione (per circa 1 ora). Si procede con la distillazione aggiungendo 150 cc di NaOH 32%, raccogliendo il distillato in beuta contenente 10 cc di HCl 0,5 N.

Si svolge una titolazione con NaOH 0,5 N. Il viraggio è da viola a verde e viene utilizzato come indicatore il Taschino.

$$N = \frac{(ml.NaOHPB - ml.NaOHC) \times 0.7}{W(pesocampione)}$$

11.3.5 Metodo analitico: determinazione del K₂O totale solubile in acqua (metodiche NA – 1/007)

Apparecchiature e reattivi:

- Spettrofotometro ad assorbimento atomico
- Lampada specifica per assorbimento atomico
- Soluzione 1000 mg/l di calcio standard certificato potassio
- Soluzione 1000 mg/l di potassio standard certificato (diluire 10 volte in acqua distillata la soluzione di 1000 mg/l K standard certificata)
- Bilancia analitica
- Comune vetreria da laboratorio
- Acido cloridrico 6 M (diluire 1 volume di acido cloridrico concentrato con 1 volume di acqua distillata)
- Cesio cloruro (sciogliere in un matraccio da 1000 ml 12,7 g di cesio cloruro + 85 ml di acido cloridrico 6 M)

- Cesio cloruro soluzione al 10%

Preparazione del campione: dopo aver pesato, tramite l'utilizzo di una bilancia analitica con precisione 0,0001 g, 1 g di quantità di campione, lo si pone in un matraccio tarato da 200 ml con 100 ml di acqua distillata e si procede alla sua ebollizione per 30 minuti.

Dopo averlo raffreddato e portato a volume con acqua distillata, lo si filtra. Si preleva una quantità di filtrato che sia all'interno del range delle concentrazioni della curva di taratura e la si pone in un matraccio tarato da 200ml. Fatto ciò, si porta a volume con la soluzione di Cesio cloruro al 10 %.

$$K = \frac{letxDx100}{Wx1000000}$$

$$K_2O = Kx1,2046$$

11.3.6 Analisi dei titoli SUPERALBA MAX bianco all'impianto pilota

Nelle tabelle sotto riportate vengono inseriti i valori di granulometria, i quantitativi di ogni elemento trovato nelle analisi di laboratorio ed, infine, correlando i due dati a nostra disposizione, si riesce a risalire al quantitativo di elemento per ogni range granulometrico, la cui somma fornisce il titolo totale dell'elemento in esame nel campione.

DATI SENSIBILI COPERTI DA SEGRETO INDUSTRIALE

11.3.7 Analisi dei titoli SUPERALBA MAX ranulato al 60 % in polvere all'impianto pilota

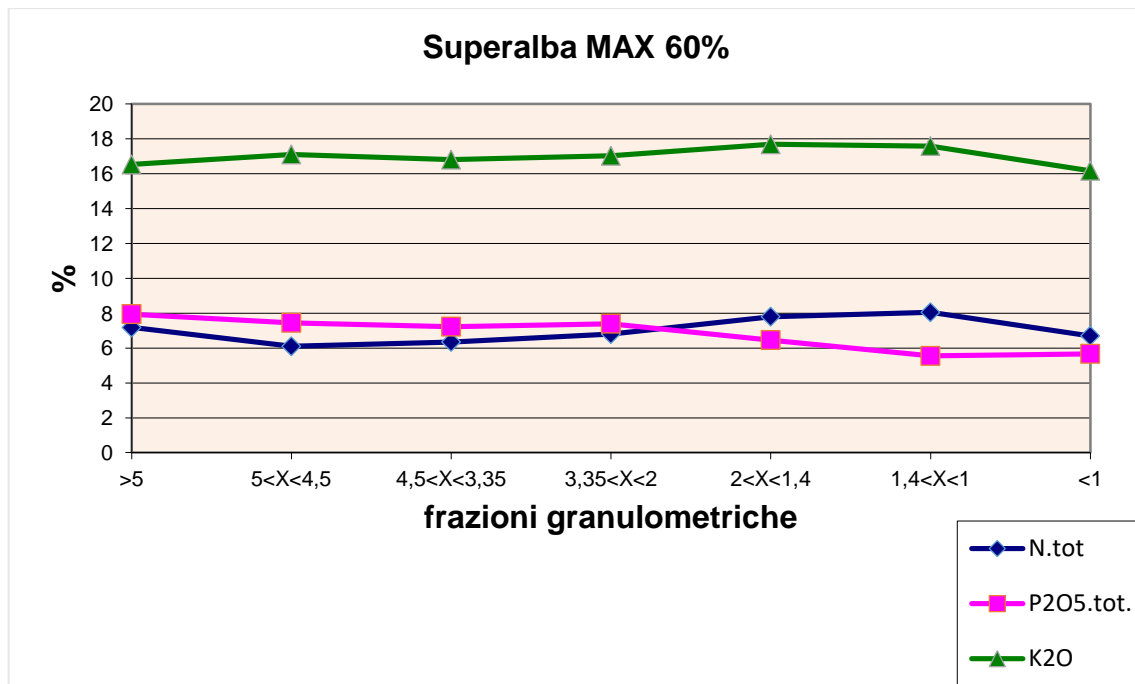
	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
	%	%	%	%	%	%	%
granulometria	0.38	2.00	17.76	47.06	25.93	6.19	0.69

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
	%	%	%	%	%	%	%
N tot	7.18	6.1	6.35	6.8	7.8	8.05	6.7
	0.03	0.12	1.13	3.20	2.02	0.50	0.05
							7.04

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
	%	%	%	%	%	%	%
P205 tot	7.95	7.45	7.23	7.4	6.46	5.55	5.67
	0.03	0.15	1.28	3.48	1.68	0.34	0.04
							7.00

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
	%	%	%	%	%	%	%
K2O	16.53	17.11	16.81	17.03	17.69	17.59	16.17
	0.06	0.34	2.99	8.01	4.59	1.09	0.11
							17.19

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
N.tot	7.18	6.1	6.35	6.8	7.8	8.05	6.7
P205.tot.	7.95	7.45	7.23	7.4	6.46	5.55	5.67
K2O	16.53	17.11	16.81	17.03	17.69	17.59	16.17



11.3. Analisi dei titoli SUPERALBA MAX granulato al 100 % in polvere all'impianto pilota

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
granulometria	1.10	3.29	17.57	53.57	19.75	3.82	0.90

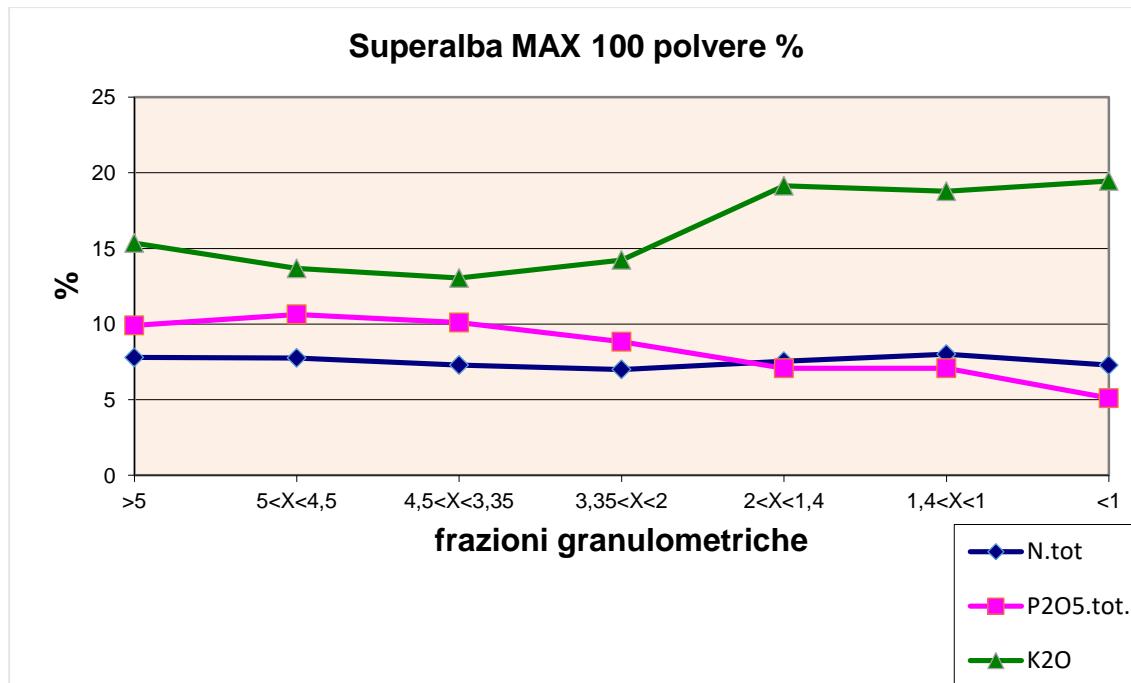
	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
N tot	7.79	7.76	7.29	7	7.54	8.01	7.28
	0.09	0.26	1.28	3.75	1.49	0.31	0.07
							7.23

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
P2O5 tot	9.91	10.64	10.1	8.83	7.08	7.08	5.1
	0.11	0.35	1.77	4.73	1.40	0.27	0.05
							8.68

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
K2O	15.36	13.68	13.04	14.24	19.14	18.78	19.46
	0.17	0.45	2.29	7.63	3.78	0.72	0.18
							15.21

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
--	----	---------	------------	----------	---------	---------	----

N.tot	7.79	7.76	7.29	7	7.54	8.01	7.28
P2O5.tot.	9.91	10.64	10.1	8.83	7.08	7.08	5.1
K2O	15.36	13.68	13.04	14.24	19.14	18.78	19.46



Tramite l'utilizzo di materie prime in polvere, si è in grado di omogeneizzare l'andamento dell'azoto, del fosforo e del potassio rendendo così uniforme il prodotto SCAM finito. Anche la granulazione per questi due prodotti risulta essere ottimale e più piccola rispetto al bianco. Infatti, dopo un calcolo puramente teorico di confronto con la produzione di superalba max bianco all'impianto reale e quella ottenuta dall'impianto pilota, siamo riusciti ad avere una stima di quanto prodotto potrebbe essere conforme con la granulometria richiesta. Abbiamo così ottenuto un valore di 86,25 % per quanto riguarda il 100 % polvere e un 78,58 % per il 60 % in polvere, contro il 73,06 % del prodotto bianco. L'unico inconveniente di quest'analisi è il fatto che il valore dell'umidità è leggermente più elevato sia nel 100% che nel 60% polvere rispetto al bianco.

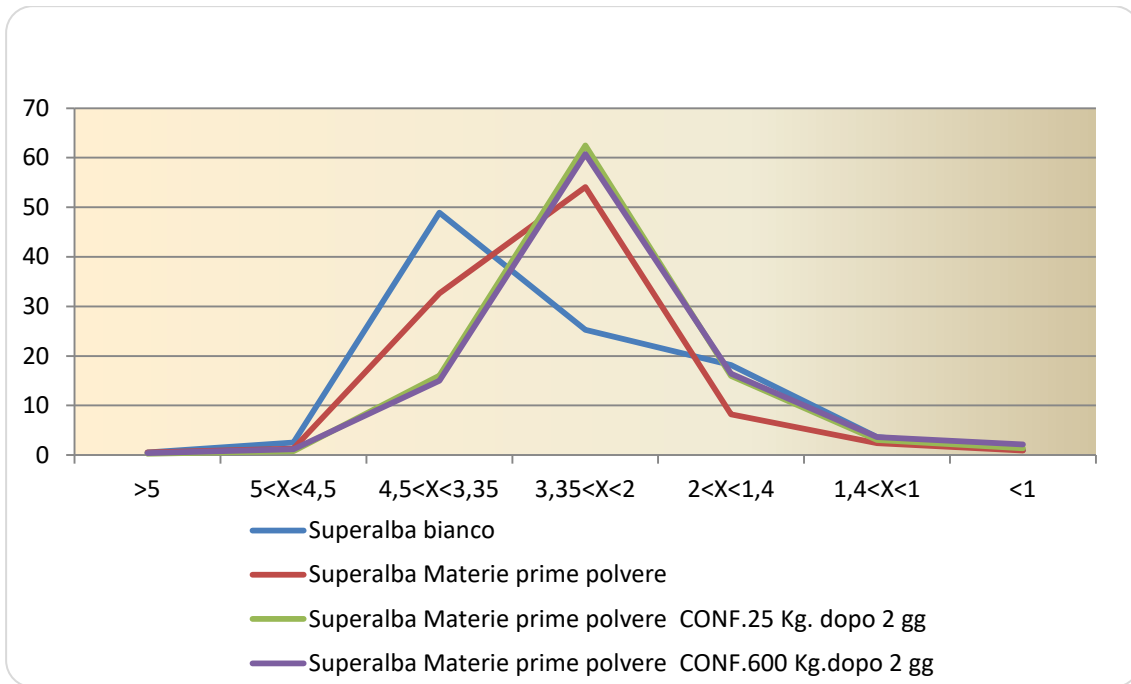
Dopo l'ottenimento di questi dati, e dopo aver avuto la prova che realmente le materie prime totalmente in polvere apportano un incremento nella qualità del prodotto, si è deciso di portare questo test non solo in scala pilota, ma anche nell'impianto reale. Sono state svolte prove solo con le materie prime macinate totalmente in quanto l'azienda non è in possesso di strumentazioni che

consentano la vagliatura e la macinazione di un quantitativo di materiale così elevato.

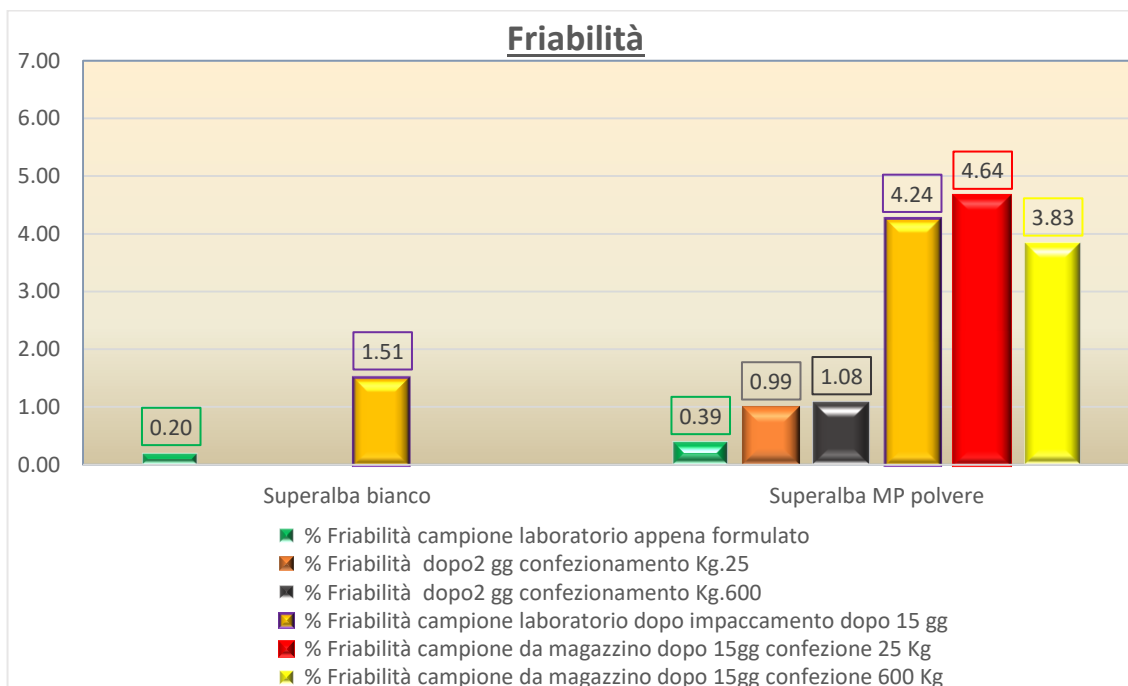
I dati ottenuti dalle prove appena descritte sono illustrati nelle tabelle seguenti:

granulometria

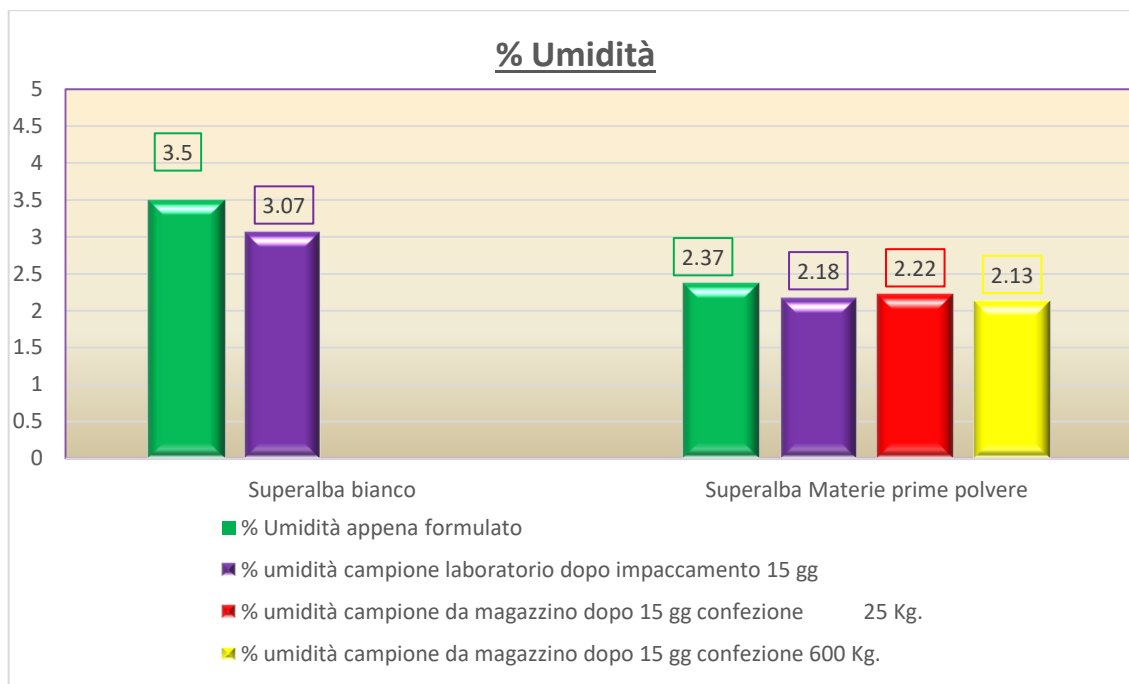
	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1	5.0 <X<1.0	4,50 <X<1.4	4,50 <X<2,0
	a	b	c	d	e	f	g			
Superalba bianco	0.55	2.54	48.94	25.25	18.14	3.61	0.98	98.47	94.86	76.72
Superalba Materie prime polvere	0.50	1.29	32.61	54.07	8.23	2.37	0.94	98.56	96.19	87.96
Superalba Materie prime polvere CONF.25 Kg. dopo 2 gg	0.26	0.77	16.06	62.47	15.98	3.06	1.39	98.34	95.28	79.30
Superalba Materie prime polvere CONF.600 Kg.dopo 2 gg	0.42	1.19	15.02	60.76	16.42	3.60	2.17	97.41	93.39	76.97
Dopo 15 giorni										
Superalba bianco	0.94	2.89	49.02	28.79	12.70	3.23	1.51	97.55	93.39	80.70
Superalba Materie prime polvere CONF.25 Kg.	0.32	1.79	18.05	60.19	15.67	2.72	1.25	98.42	95.70	80.03
Superalba Materie prime polvere CONF.600 Kg.	0.42	1.89	19.67	58.35	14.76	2.95	1.54	98.04	94.67	79.90



Friabilità:



Umidità



Impaccamento:

Superalba bianco
Superalba Materie prime polvere

impaccamento Kg/m ²
197.00
472.00

11.3.9 Analisi dei titoli SUPERALBA MAX bianco all'impianto reale

DATI SENSIBILI COPERTI DA SEGRETO INDUSTRIALE

11.3.10 Analisi dei titoli SUPERALBA MAX granulato al 100 % in polvere all'impianto reale

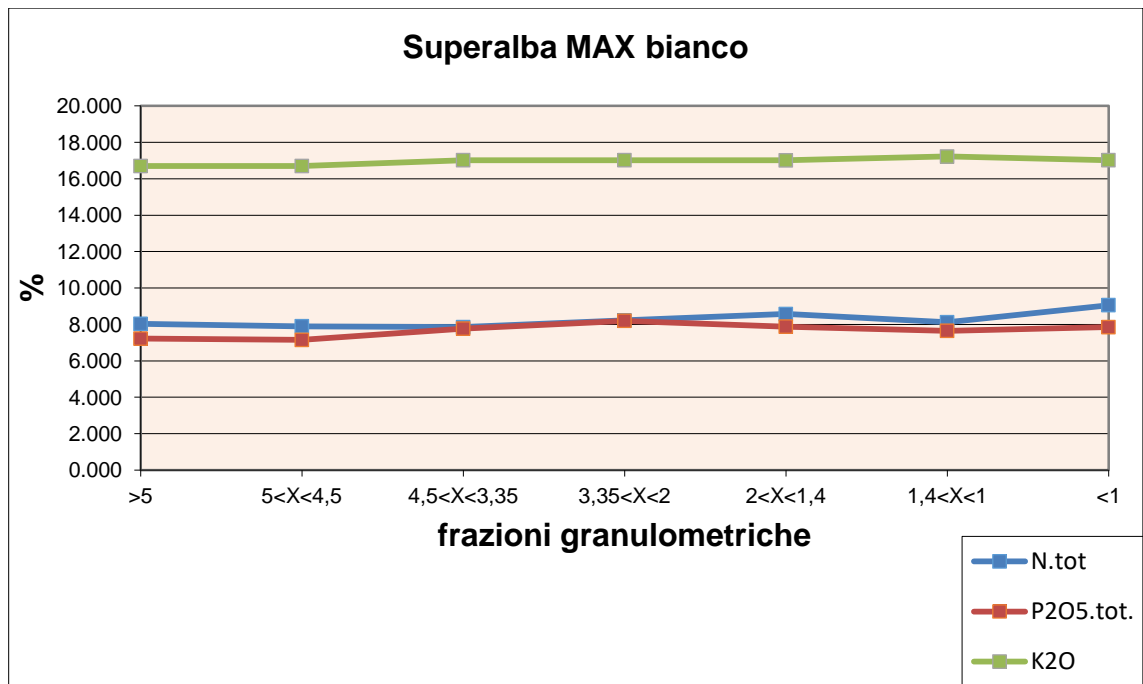
	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
	%	%	%	%	%	%	%
granulometria	0.50	1.29	32.61	54.07	8.23	2.37	0.94

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
	%	%	%	%	%	%	%
N tot	8.03	7.9	7.85	8.22	8.57	8.12	9.06
	0.04	0.10	2.56	4.44	0.71	0.19	0.09
							8.13

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
	%	%	%	%	%	%	%
P2O5 tot	7.22	7.15	7.77	8.2	7.88	7.65	7.85
	0.04	0.09	2.53	4.43	0.65	0.18	0.07
							8.00

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
	%	%	%	%	%	%	%
K2O	16.7	16.7	17.02	17.02	17.01	17.22	17.02
	0.08	0.21	5.55	9.20	1.40	0.41	0.16
							17.02

	>5	5<X<4,5	4,5<X<3,35	3,35<X<2	2<X<1,4	1,4<X<1	<1
N.tot	8.030	7.90	7.85	8.22	8.57	8.12	9.06
P2O5.tot.	7.22	7.15	7.77	8.2	7.88	7.65	7.85
K2O	16.7	16.7	17.02	17.02	17.01	17.22	17.02



Dopo aver svolto le prove all'impianto reale ed aver analizzato il campione, siamo arrivati alla conclusione che in quanto a titoli si è arrivati alla soluzione migliore che si potesse desiderare dato che si sono ottenuti degli andamenti costanti e omogenei in tutte le frazioni granulometriche. Osservando, invece, le analisi di laboratorio comuni, si nota che il prodotto totalmente in polvere è più friabile di quello bianco e che dopo un lasso di tempo sottoposto ad un peso costante, il prodotto si sfalda creando molta polvere e grani più fini. Alla fine delle analisi possiamo affermare di aver ottenuto risultati soddisfacenti e si sono avanzate proposte per prove future, come ad esempio integrare la prova del prodotto interamente in polvere con la prova svolta tramite l'aggiunta di argilla che potrebbe limitare il fenomeno della friabilità e sfaldamento. Queste prove, però, non sono potute essere svolte a causa dei tempi aziendali che sono molto ristretti, quindi in un futuro si potrebbe partire da questo per poter continuare l'indagine sul miglioramento del prodotto.

11.4 Prova di termogravimentria associata ad IR effettuata su diversi prodotti finiti

Una volta effettuate le prove per poter determinare la miglior modalità di granulazione e le sue caratteristiche, si è proceduti ad un'indagine di tipo qualitativo sul prodotto finito. Per poter effettuare questo tipo di prova, si è utilizzato la strumentazione TGA associata all' IR come era stato fatto per lo studio delle singole materie prime.

11.4.1 Preparazione del campione

Si sono prelevati campioni di differenti prodotti dall'impianto reale, tutti nello stesso punto per evitare dei cambiamenti dovuti al tempo di permanenza del grano nell'impianto. Il prodotto non era ancora stato sottoposto a trattamenti di ricopritura con anti-impaccante. Una volta prelevato, se ne è campionata un'aliquota rappresentativa dell'intero campione e grazie all'utilizzo di un mortaio la si è ridotta in polvere fine.

11.4.2 Studio e approfondimento dei dati ottenuti dalle indagini svolte

Tramite queste analisi, sono stati indagati 3 prodotti principali:

- Azotop 30
- Superalba max
- Nutrigran top

Le analisi TGA (a picchi e successivamente sottoposte a integrazione) hanno portato all'ottenimento dei seguenti risultati:

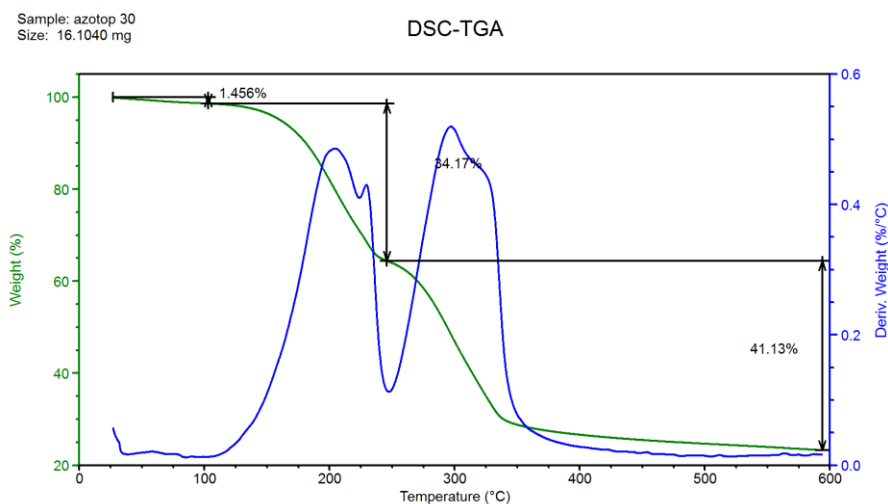


Figura 38: analisi TGA dell'azotop 30 a picchi

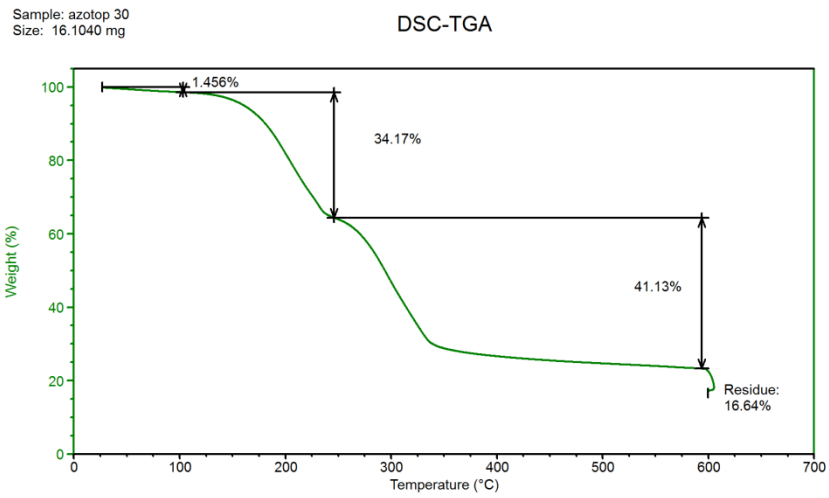


Figura 39: analisi TGA dell'azotop 30 integrata

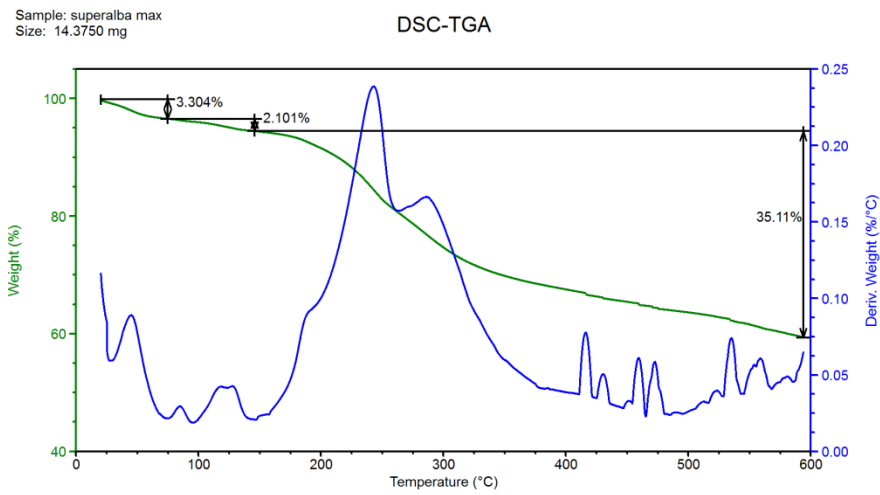


Figura 40: analisi TGA del superalba max a picchi

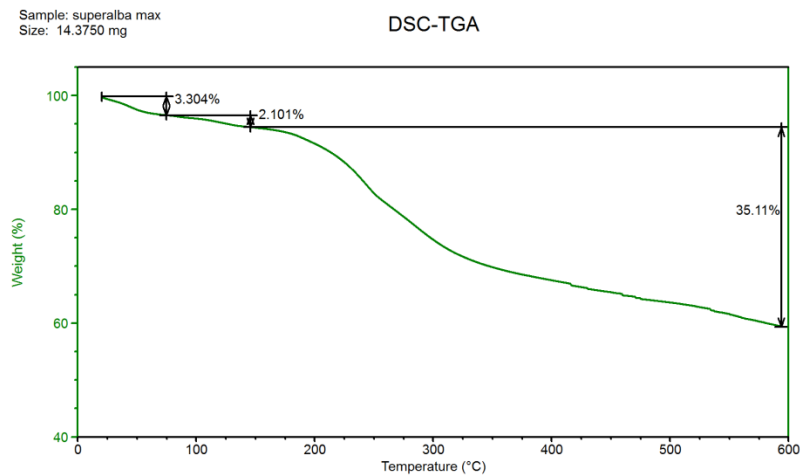


Figura 41: analisi TGA del superalba max integrata

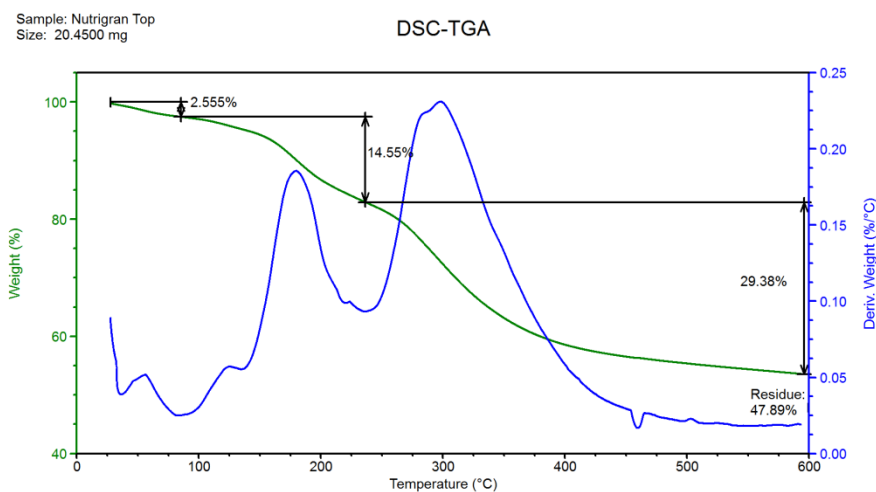


Figura 42: analisi TGA del nutrigran top a picchi

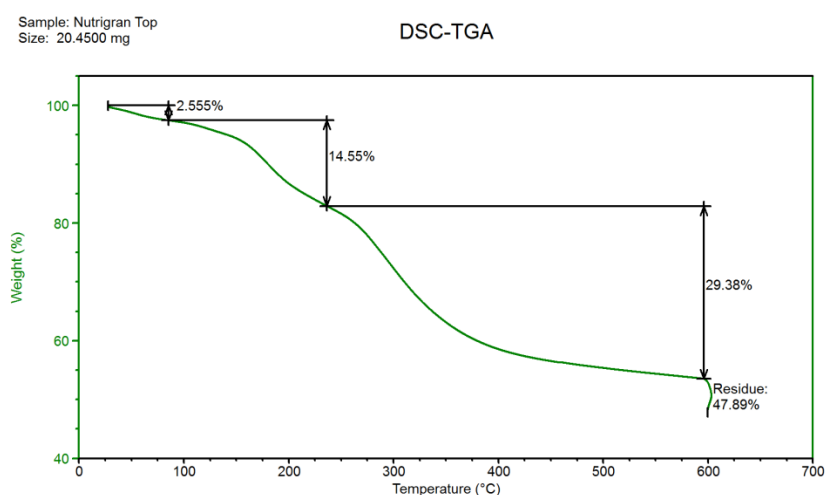


Figura 43: analisi TGA del nutrigran top integrata

Come era stato descritto per le materie prime, anche in questo caso il grafico si divide in tre macroaree che mantengono le stesse caratteristiche principali di quelle descritte in precedenza.

Alcune differenze, però sono state notate per quanto riguarda gli spettri ottenuti dalle analisi IR.

Per quanto riguarda il Nutrigran Top non si sono notate presenze di sostanze diverse da quelle attese (acqua e anidride carbonica) (vedi figura 44).

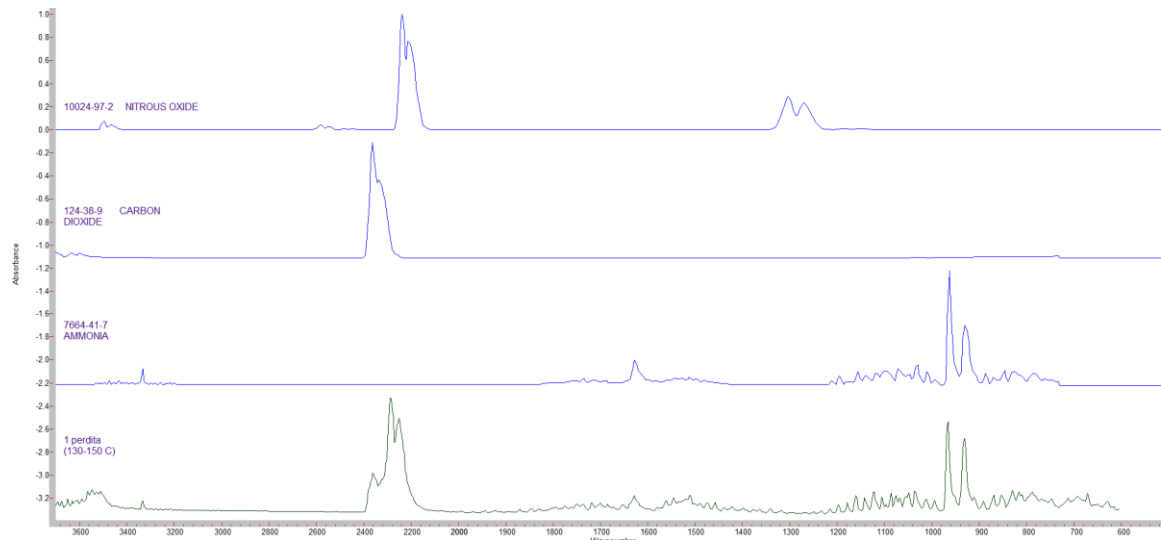


Figura 44: decomposizione del Nutrigran Top

Per l'Azotop 30, invece, si è ottenuta la presenza di picchi non riscontrati in banca dati (vedi figura 46) e che si è supposto essere dati dalla formazione del composto biureto formato da due molecole di urea fuse assieme con rilascio di una molecola di ammoniaca (vedi figura 45). Dato che da 4 atomi di azoto solo uno viene liberata all'aria sotto forma di ammoniaca, si è potuto dare anche una spiegazione sul perché il prodotto Azotop 30, che è quello che contiene un quantitativo di azoto più elevato rispetto agli altri prodotti, non dia un quantitativo così elevato di ammoniaca rilasciata all'aria come invece fanno tutti gli altri concimi SCAM.

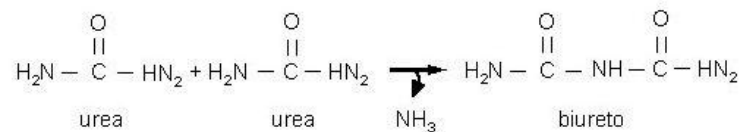


Figura 45: produzione del biureto dalla fusione di due molecole di urea e rilascio di ammoniaca.

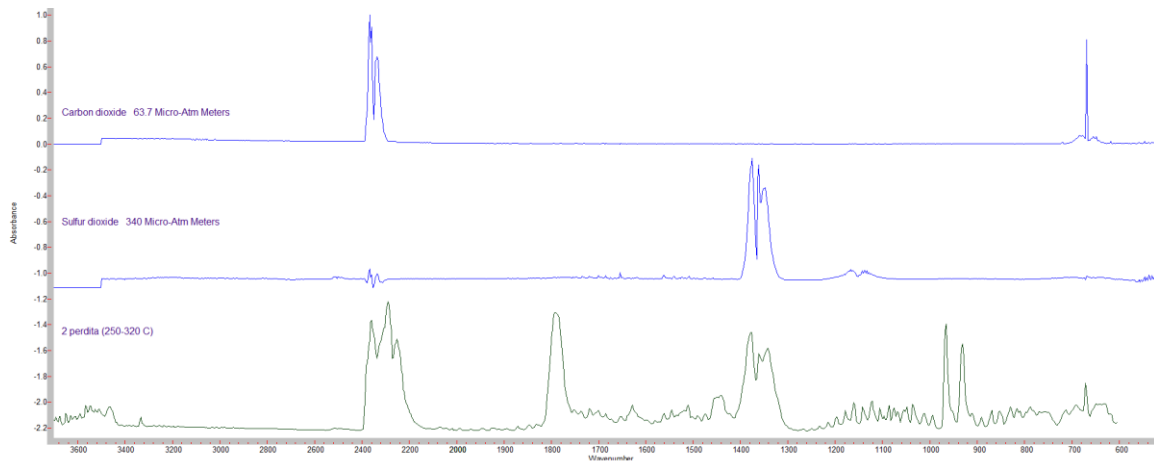


Figura 46: spettro IR del prodotto Azotop 30

Come ultimo prodotto è stato studiato il prodotto Superalba Max (vedi figure 47 e 48) che presenta ingenti quantità perse di acqua e ammoniaca e un piccolo picco con numero d'onda attorno ai 2400 che potrebbe essere attribuito a una perdita minima di anidride carbonica.

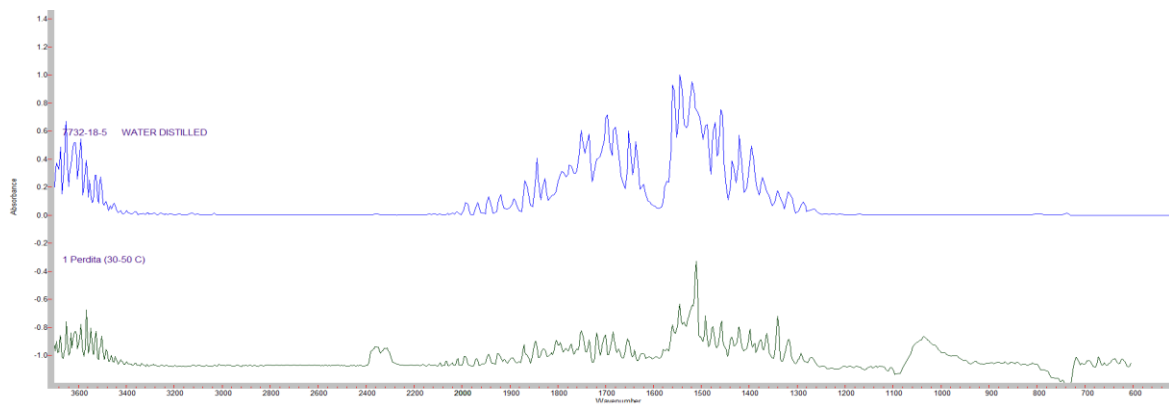


Figura 47: spettri IR del prodotto Superalba Max per la perdita di acqua.

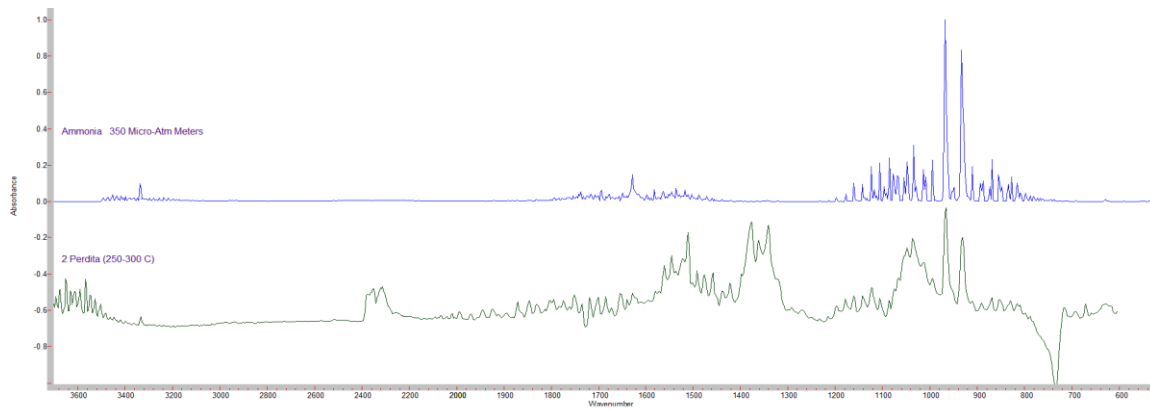


Figura 48: spettri IR del prodotto Superalba Max per la perdita di ammoniaca.

11.5 Prove effettuate per l'identificazione dell'anti-impaccante migliore da utilizzare

Per completare il ciclo produttivo del concime SCAM, si sono svolte prove finali per l'identificazione dell'anti-impaccante che fornisca le migliori qualità al prodotto rendendolo, così, più resistente alla friabilità (quindi più compatto) e all'impaccamento dovuto a carichi prolungati.

11.5.1 Prove di viscosità

Questo tipo di prova è finalizzata allo studio dei comportamenti dei vari materiali una volta che sono sottoposti a riscaldamento. Si evince quindi il loro carattere liquido, viscoso o solido e tramite i dati ottenuti da questa sperimentazione si svolgeranno, in seguito, prove su un impianto pilota per verificare il loro effetto sul prodotto finito.

	Viscosità (cP) T.ambiente	Viscosità (cP) 80°C	Viscosità (cP) 30°C	Tempo (da 80 °C a 30 °C)
3070 SCAM	990	100	280	1h 37
3042 SCAM	400	50	200	1h 30
E 1000	500	50	200	1h 30
25 PDS	SOLIDO	15	2550	1h 30 PROVA FALLITA STESSO COMPORTAMENTO Novoflow 3070
25 P	40			
AL 25	34			
HC 88/A	35			anti impaccante con aggiunta di ammina
25 DS	300	FLUIDO	FLUIDO	1h 30 si separa formando corpo di fondo quando si raffredda
IWC 5461	SOLIDO	30	500	2h a 51 °C comincia a cristallizzare

11.5.2 Piano di lavoro

Strumentazione

- Bitumiera da Kg. 60
- Pistola per spruzzo nebulizzante con ugello dimensioni 1.2 mm

Procedimento:

Ogni prova prevede l'utilizzo di 20 Kg di concime SUPERALBA MAX + 0,1% (1000ppm = 20 g) di anti-impaccante. Prima di ogni test bisogna pesare la pistola con 20 g di anti-impaccante (all'interno) e nebulizzare il tutto in un apposito

contenitore sigillato e tenere il tempo che impiega per nebulizzare tutto il suo contenuto. Successivamente viene ripesata la pistola dopo l'operazione di nebulizzazione per poter verificare quanti g reali di anti-impaccante siano stati "sparati" e quanti invece siano rimasti all'interno della pistola. Una volta finito questo test si procede con la prova vera e propria andando ad inserire nella pistola [20 g + il residuo trovato dal test precedente] di anti-impaccante.

Una volta terminato il tempo di nebulizzazione, si aggiungono 26 g di talco e si procede continuando a miscelare per altri 20 minuti.

Infine, si svuota l'impianto, si inserisce del concime "vergine" e si agita per 10 minuti per garantire una pulizia completa ed evitare la presenza di impurezze nelle prove successive.

Per ogni prova effettuata si devono ripetere tutte le operazioni precedentemente descritte per far sì che i campioni finali siano confrontabili.

11.5.3 Esecuzione prove

1° prova → 3042 SCAM

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52,5 g

m (serbatoio + tappo + residuo) = 55,0 g m (residuo) = 2,5 g

m (anti-impaccante + residuo) = 22,5 g

t (nebulizzazione) = 7 min

m (residuo reale) = 2,7 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,4 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g

tempo per l'omogenizzazione finale = 20 min

campionato ed analizzato in laboratorio.

Osservazioni:

- Nebulizzazione totale in circa 1 minuto.

- Prodotto omogeneo ed uniforme.
- No presenza di talco localizzato sui granuli.
- No imbrattamento e unto localizzato sui granuli e sulle pareti della betoniera

2° prova → 25 PDS

PROVA FALLITA → ANTI-IMPACCANTE SCARTATO

Osservazioni:

- ✚ Il problema principale per quanto riguarda questo anti-impaccante è la temperatura di lavoro, in quanto solidifica a 51° C. Il campione è prelevato ad una temperatura di 65° C e quando viene a contatto con le pareti del serbatoio della pistola nebulizzatrice (materiale metallico alla temperatura di 25° C circa), questo anti-impaccante crea un film di materiale solido e, per questo motivo ne viene persa una gran quantità che non rimane costante da prova a prova (non garantisce la riproducibilità).
- ✚ Prova per la determinazione del residuo ⇒ m (anti-impaccante residuo) = 5g
- ✚ Prova reale nella betoniera ⇒ m (anti-impaccante residuo) = 10 g
- ✚ ANTI-IMPACCANTE TROPPO SENSIBILE AI CAMBIAMENTI DI TEMPERATURA E CHE POTREBBE CAUSARE OTTURAZIONI ALL'UGELLO DEL NEBULIZZATORE NELL'IMPIANTO INDUSTRIALE ⇒ SCARTATO.

3° prova → IWC 5461

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52,5 g

m (serbatoio + tappo + residuo) = 55,1 g m (residuo) = 2,6 g

m (anti-impaccante + residuo) = 22,6 g

t (nebulizzazione) = 7 min

m (residuo reale) = 2,5 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,4 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g

tempo per l'omogenizzazione finale = 20 min

campionato ed analizzato in laboratorio.

Osservazioni:

- Nebulizzazione totale in circa 40 secondi.
- Prodotto omogeneo ed uniforme.
- No presenza di talco localizzato sui granuli.
- No imbrattamento e unto localizzato sui granuli e sulle pareti della betoniera.

4° prova → AL 25

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52,7 g

m (serbatoio + tappo + residuo) = 55,1 g m (residuo) = 2,4 g

m (anti-impaccante + residuo) = 22,4 g

t (nebulizzazione) = 7 min

m (residuo reale) = 2,1 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,4 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g

tempo per l'omogenizzazione finale = 20 min

campionato ed analizzato in laboratorio.

Osservazioni:

- Anti-impaccante molto più volatile rispetto agli altri precedentemente testati (maggior quantità di "polvere" all'esterno della betoniera).
- Nebulizzazione totale in circa 1 minuto.

- Prodotto omogeneo ed uniforme.
- No presenza di talco localizzato sui granuli.
- No imbrattamento e unto localizzato sui granuli e sulle pareti della betoniera.

5° prova → 25 P

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52,8 g

m (serbatoio + tappo + residuo) = 54,7 g m (residuo) = 1,9 g

m (anti-impaccante + residuo) = 21,9 g

t (nebulizzazione) = 7 min

m (residuo reale) = 2,0 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,4 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g

tempo per l'omogeneizzazione finale = 20 min

campionato ed analizzato in laboratorio.

Osservazioni:

- Anti-impaccante volatile (quantità di "polvere" elevata all'esterno della betoniera).
- Nebulizzazione totale in circa 1 minuto.
- Prodotto omogeneo ed uniforme.
- No presenza di talco localizzato sui granuli.
- No imbrattamento e unto localizzato sui granuli e sulle pareti della betoniera.

6° prova → E 1000

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52,5 g
m (serbatoio + tappo + residuo) = 55,7 g m (residuo) = 3,2g
m (anti-impaccante + residuo) = 23,3 g
t (nebulizzazione) = 7 min
m (residuo reale) = 3,2 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,4 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g
tempo per l'omogenizzazione finale = 20 min
campionato ed analizzato in laboratorio.

Osservazioni:

- Nebulizzazione totale in circa 50 secondi.
- Odore penetrante e pungente.
- Prodotto omogeneo ed uniforme.
- No presenza di talco localizzato sui granuli.
- No imbrattamento e unto localizzato sui granuli e sulle pareti della betoniera.

7° prova → 25 DS

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52,8 g
m (serbatoio + tappo + residuo) = 54,2 g m (residuo) = 1,4g
m (anti-impaccante + residuo) = 21,5g
t (nebulizzazione) = 7 min
m (residuo reale) = 1,4 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,4 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g

tempo per l'omogenizzazione finale = 20 min
campionato ed analizzato in laboratorio.

Osservazioni:

- Nebulizzazione totale in circa 40 secondi.
- Anti-impaccante volatile (quantità di "polvere" elevata all'esterno della betoniera).
- Molto liquido.
- Prodotto omogeneo ed uniforme.
- No presenza di talco localizzato sui granuli.
- No imbrattamento e unto localizzato sui granuli e sulle pareti della betoniera.

8° prova ⇒ HC 88/A (data 6-3-2017)

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52,3 g

m (serbatoio + tappo + residuo) = 54,6 g m (residuo) = 2.3g

m (anti-impaccante + residuo) = 22.4g

t (nebulizzazione) = 7 min

m (residuo reale) = 2,4 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,3 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g

tempo per l'omogenizzazione finale = 20 min
campionato ed analizzato in laboratorio.

11.5.4 Prove di conferma dei risultati ottenuti

1° prova → 3042 SCAM

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52.7 g
m (serbatoio + tappo + residuo) = 55.4g m (residuo) = 2.7 g
m (anti-impaccante + residuo) = 22.7 g
t (nebulizzazione) = 7 min
m (residuo reale) = 2,6 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,3 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g
tempo per l'omogeneizzazione finale = 20 min
campionato ed analizzato in laboratorio.

2° prova → IWC 5461

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52,8 g
m (serbatoio + tappo + residuo) = 55.9g m (residuo) = 3.1 g
m (anti-impaccante + residuo) = 23.1 g
t (nebulizzazione) = 7 min
m (residuo reale) = 3.0 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,3 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g
tempo per l'omogeneizzazione finale = 20 min
campionato ed analizzato in laboratorio.

3° prova → HC 88/A (data 6-3-2017)

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52.3 g
m (serbatoio + tappo + residuo) = 54.6g m (residuo) = 2.3 g

m (anti-impaccante + residuo) = 22.5 g

t (nebulizzazione) = 7 min

m (residuo reale) = 2,2 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,3 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g

tempo per l'omogeneizzazione finale = 20 min

campionato ed analizzato in laboratorio.

4° prova → IWC 5461 (data 6-3-2017)

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52,5 g

m (serbatoio + tappo + residuo) = 55.2g m (residuo) = 2.7 g

m (anti-impaccante + residuo) = 22.8 g

t (nebulizzazione) = 7 min

m (residuo reale) = 2.9 g

I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,3 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g

tempo per l'omogeneizzazione finale = 20 min

campionato ed analizzato in laboratorio.

5° prova → 3042 SCAM (data 9-3-2017)

Condizioni operative:

m (serbatoio vuoto + tappo) = 52,3 g

m (serbatoio + tappo + residuo) = 54.9 g m (residuo) = 2.6 g

m (anti-impaccante + residuo) = 22.8 g

t (nebulizzazione) = 7 min

m (residuo reale) = 2.7 g

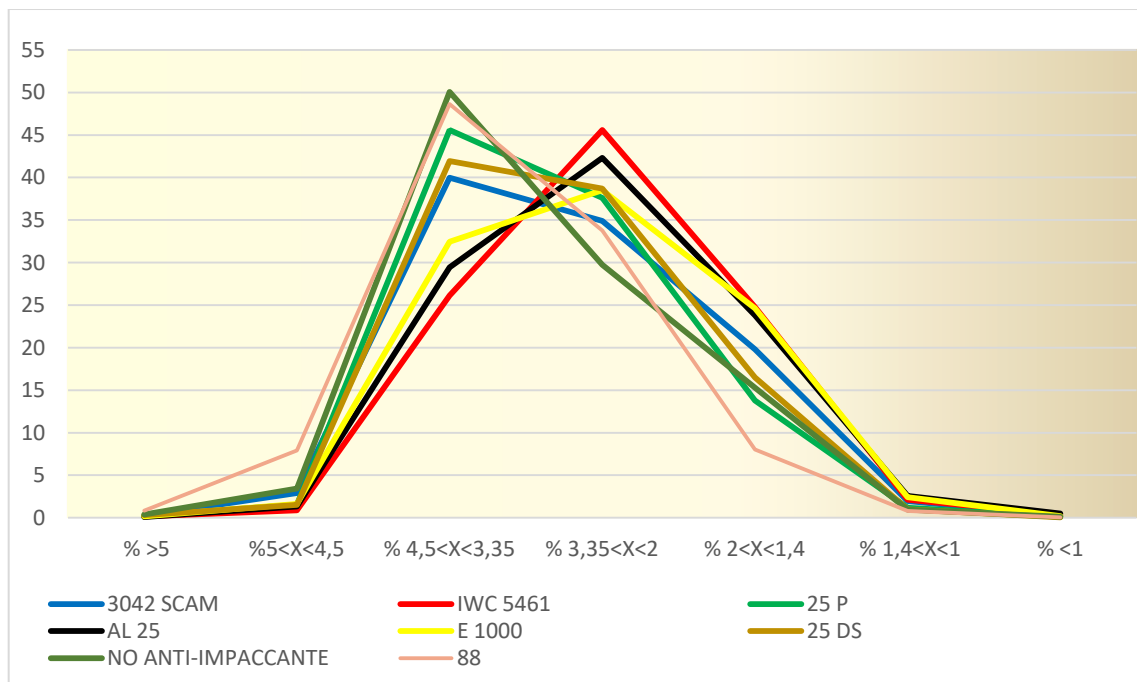
I 26 g di talco sono stati suddivisi in 3 aggiunte differenti e mantenute in agitazione per 2 minuti e 33 secondi l'una, cosa da rendere il più compatibile possibile la prova su piccola scala rispetto a quella in scala industriale.

m (talco 1) = 8,3 g m (talco 2) = 8,8 g m (talco 3) = 8,8 g

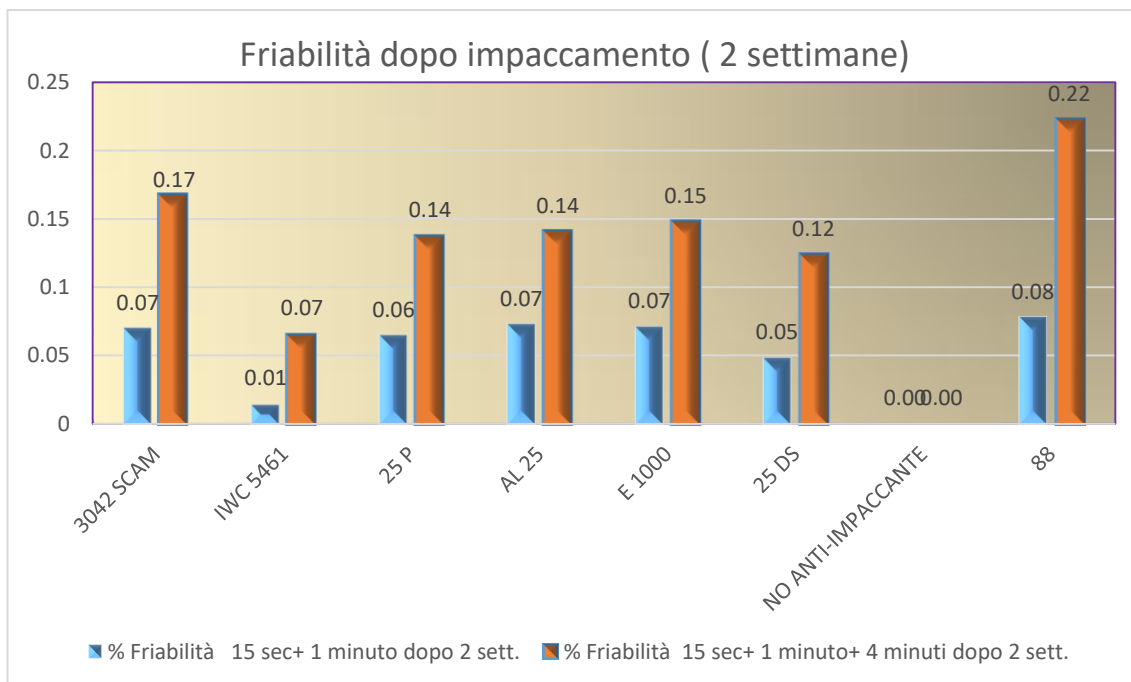
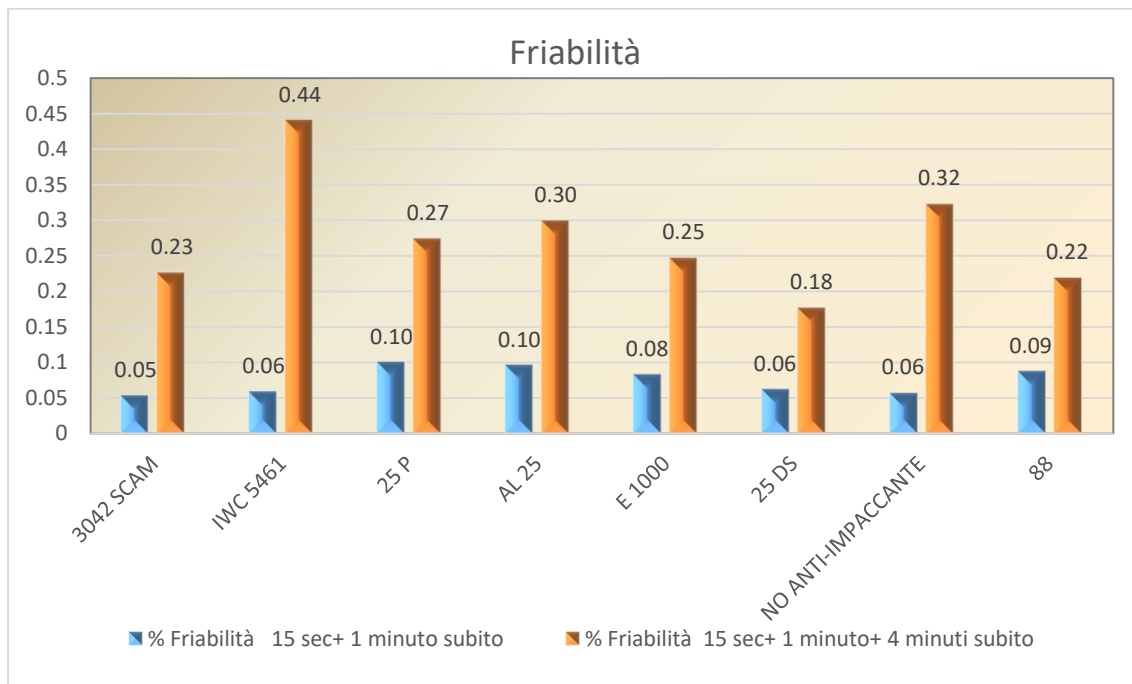
tempo per l'omogeneizzazione finale = 20 min

campionato ed analizzato in laboratorio.

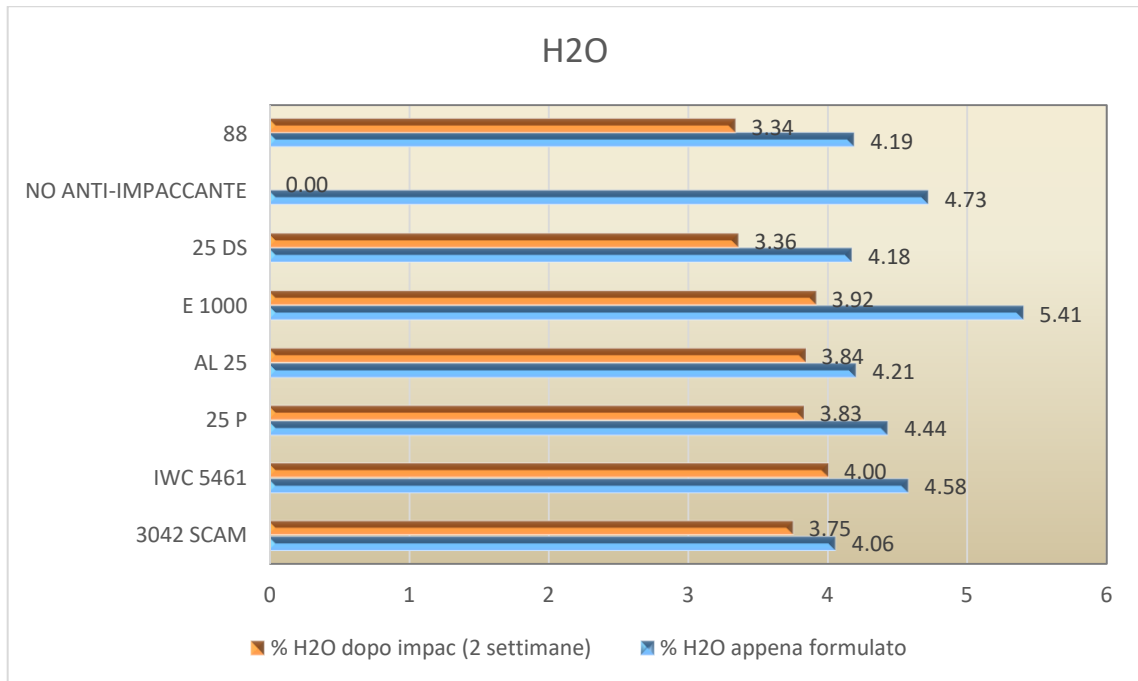
Granulometria



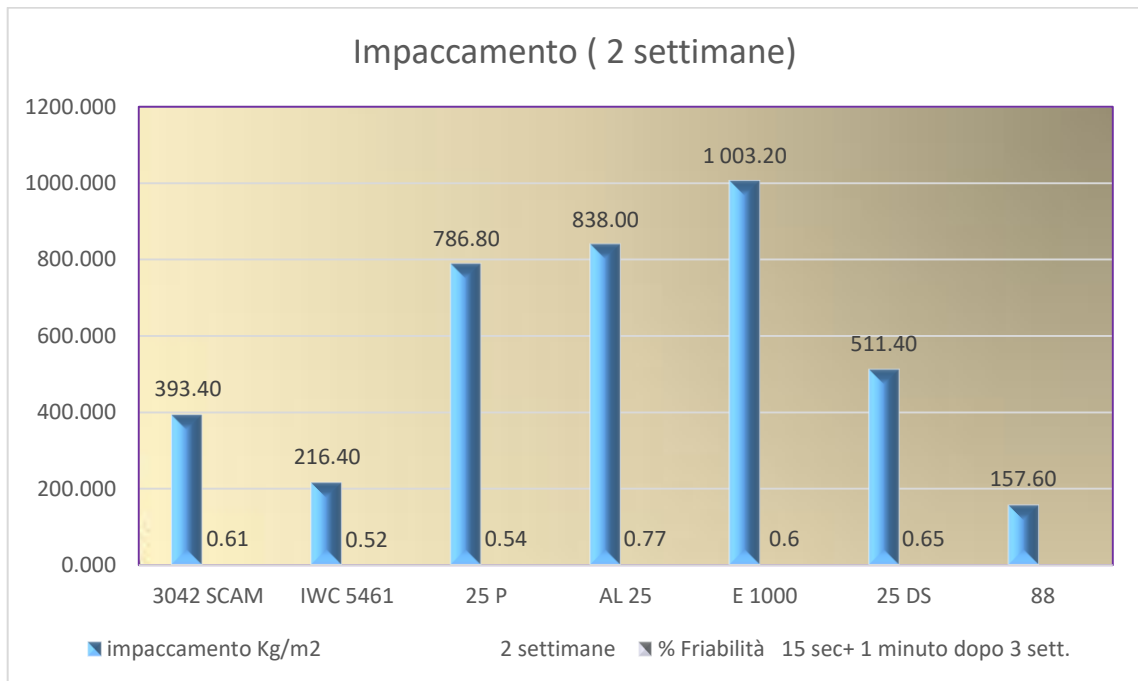
Friabilità



Umidità



Impaccamento



11.5.5 Risultati

Dopo aver effettuato le prove con tutti gli anti-impaccanti e sottoponendo ognuno a test di laboratorio (granulazione, friabilità, umidità e impaccamento), si sono confrontati i risultati ed è emerso che i 3 migliori anti-impaccanti sono il 3042 (SCAM), IWC 5461 e HC 88.

Il 25 PDS, invece, non è stato analizzato in laboratorio, perché durante la prova all'impianto pilota si sono riscontrati vari problemi a causa del fatto che si solidificava a contatto con il serbatoio (freddo) della pistola nebulizzatrice e causava l'intasamento dell'ugello. Per questa complicazione riscontrata nelle prove preliminari non si è proceduti allo svolgimento della prova effettiva con il concime.

Da queste prove è emerso che l'anti-impaccante 3042 (attualmente utilizzato per la produzione dei concimi SCAM) conferisce al prodotto ottime proprietà sia appena dopo la lavorazione che dopo 2 settimane.

In alternativa, però, possono essere utilizzati anche l'anti-impaccante IWC 546 o il HC 88.

Per gli anti-impaccanti sono necessari alcuni accorgimenti, ad esempio occorre scaldarli fino a temperatura di 55-60°C (nel caso del 3042 l'ideale sarebbe tenerlo alla temperatura di 80°C) e mantenerli sotto agitazione prima del loro utilizzo. Per evitare problemi di solidificazione, quindi di intasamento dei tubi, bisogna mantenere la linea di alimentazione e le pompe utilizzate sotto riscaldamento costante.

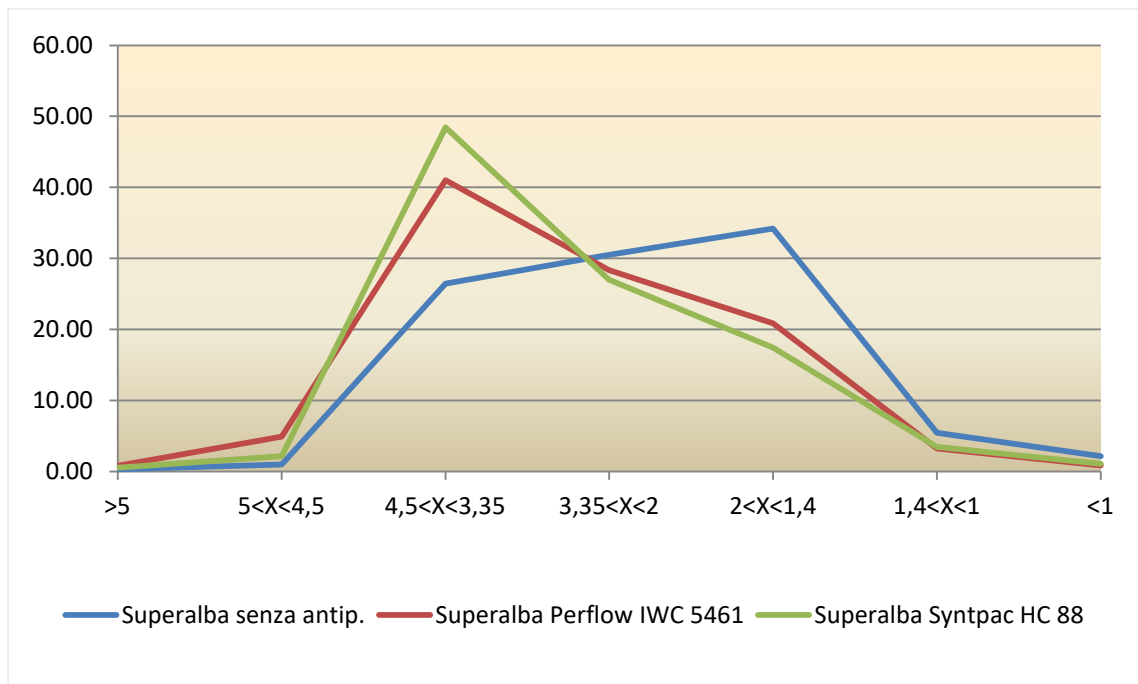
I risultati migliori si ottengono quando vengono spruzzati sul concime, tramite l'utilizzo di una pistola nebulizzante, all'interno di un tamburo rotante così da poterli spargere in modo uniforme su tutto il grano.

Dopo aver ottenuto risultati così soddisfacenti con questi due prodotti, si è proceduti a realizzare la prova non solo su impianto pilota ma anche su scala reale. In seguito ad un minimo apporto di modifiche all'impianto (inserendo tubi coibentati e aggiungendo un riscaldatore di fusti per poter riscaldare l'anti-impaccante alla temperatura ottimale) si è proceduto con la prova vera e propria. Le condizioni operative dell'impianto sono state mantenute uguali ed è stato variato solamente il tipo di anti-impaccante aggiunto.

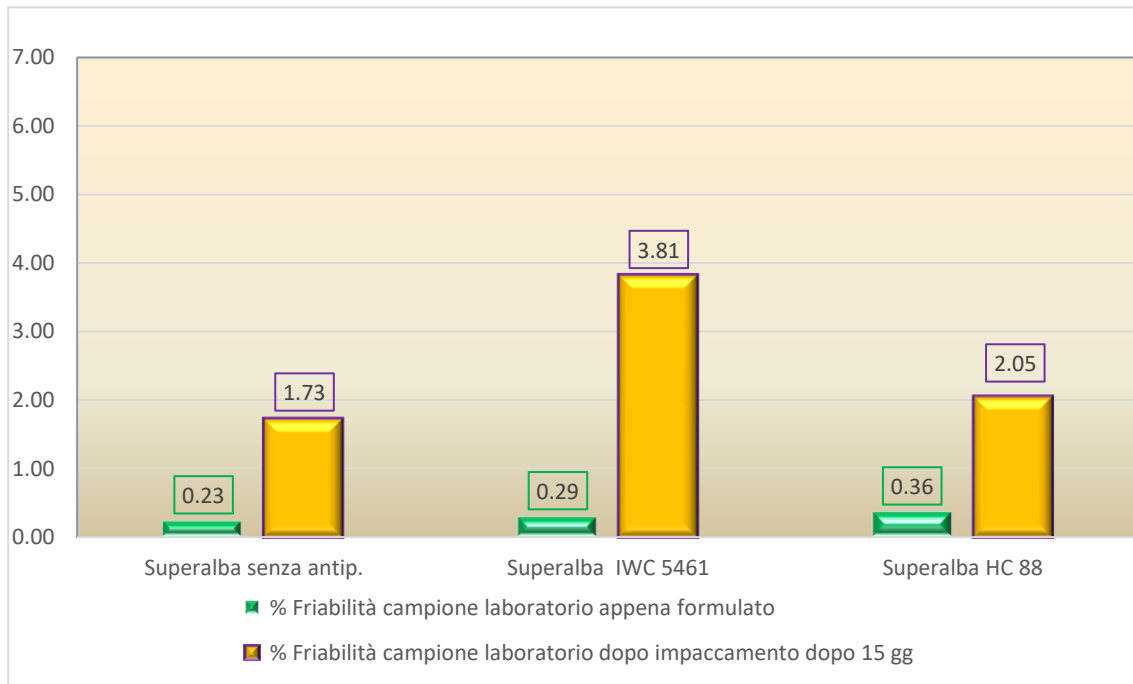
Sono state svolte tre prove:

- Superalba max senza anti-impaccante (bianco)
- Superalba IWC 5461
- Superalba HC 88

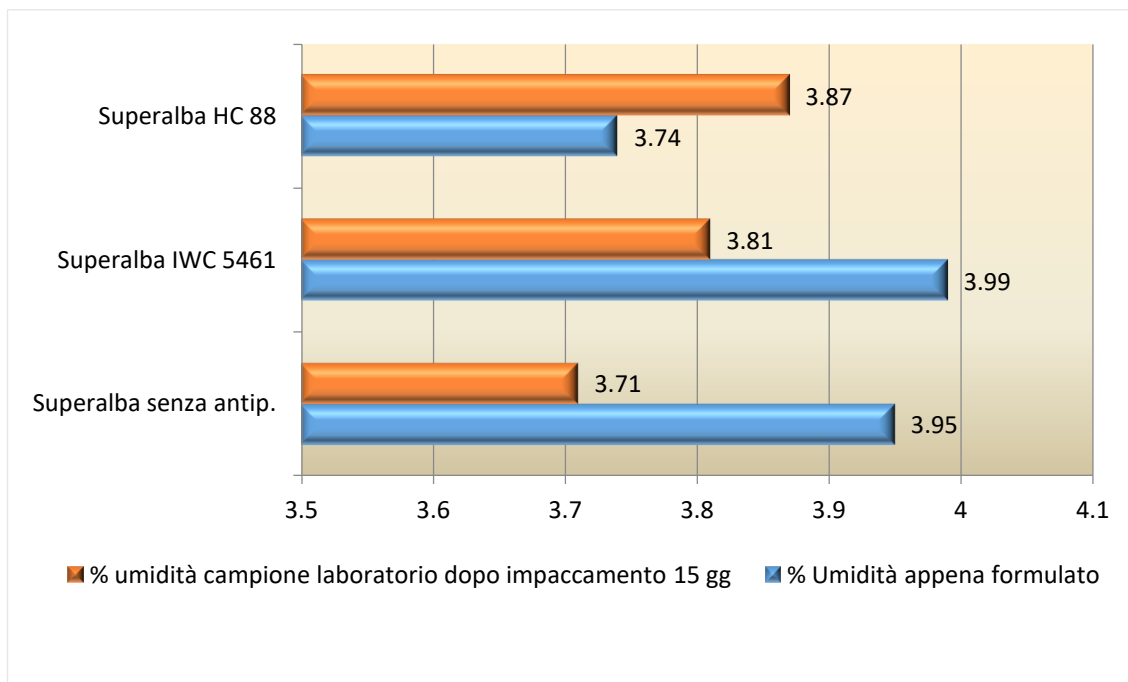
Granulometria



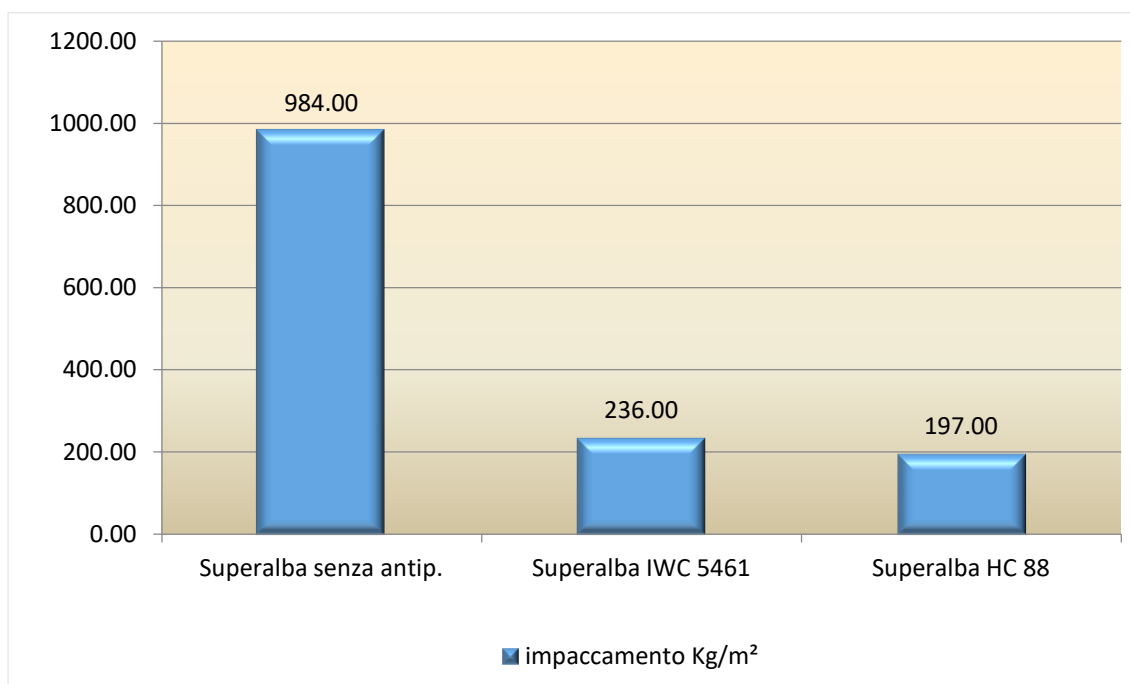
Friabilità



Umidità



Impaccamento



Come si può notare dalle prove elencate, i risultati ottenuti sono soddisfacenti entrambi perché conferiscono al prodotto buona stabilità alla friabilità e all'impaccamento e un buon mantenimento del basso quantitativo di umidità. L'unica differenza sostanziale che fa preferire un anti-impaccante all'altro è che il IWC 5461 si presenta in forma solida, quindi deve essere scaldato e mantenuto sotto agitazione tramite l'utilizzo di tubi coibentati, e possibilmente riscaldati, mentre il HC 88 è in forma liquida limpida e non ha bisogno di trattamenti prima di essere nebulizzato sul concime. Quindi, dopo attente analisi e riflessioni, si può affermare che il miglior anti-impaccante provato è il HC 88 che potrebbe andare a sostituire l'attuale anti-impaccante in uso.

12. CONCLUSIONI

Gli obiettivi prefissati all'inizio del percorso erano i seguenti:

1. Svolgere uno studio più approfondito delle materie prime.
2. Diminuire la friabilità del prodotto, ottenendo di conseguenza un'umidità ottimale.
3. Ottenere dei titoli maggiormente omogenei nelle varie frazioni granulometriche.
4. Ridurre il range granulometrico da $1.4 < X < 4.5$ a $2 < X < 4$, andando ad agire più sulla parte industriale che sull'aspetto chimico.

Come illustrato precedentemente si è partiti andando a studiare l'effetto di alcuni parametri industriali sul cambiamento del prodotto e si è notato che questo non era un aspetto che ne avrebbe influenzato la qualità. Una volta ottenuta chiarito questo, si è proceduti allo studio di alcune materie prime tra quelle utilizzate per la formulazione del concime SCAM.

Per prime sono state indagate le torbe, le quali presentavano al loro interno differenti quantità di argilla e, tramite strumentazione XRD, si è riusciti a determinare che il quantitativo maggiore di argilla favoriva la granulazione del prodotto e la sua qualità. Successivamente sono state svolte analisi TGA su due tipi differenti di torba, un'argilla e un campione di verde sfuso (prodotto di natura fogliare) e dai risultati evince il fatto che l'acqua interna al materiale potrebbe essere inserita fra uno strato e l'altro dell'argilla che la trattiene, ma considerando le elevate temperature a cui è sottoposto il prodotto nel momento dell'essiccazione, anche quest'acqua dovrebbe essere eliminata. Per questo motivo l'umidità residua nel prodotto finale non è stata imputata alla presenza di acqua interna alle materie prime ma al tipo di essiccazione a cui è sottoposto il grano, in cui avviene un ispessimento esterno e così l'umidità interna farà più fatica ad uscire.

Come ultimo studio delle materie prime si è proceduti svolgendo delle analisi SEM su quattro campioni di fosfato biammonico e uno di urea. Essendo che questi materiali provengono da lavorazioni precedenti, l'azienda suppone che sulla loro superficie ci possa essere una quantità di sostanza oleosa inquinante che potrebbe peggiorare la granulazione del concime. Dopo attente analisi, si è

arrivati al risultato che una morfologia superficiale più rugosa non facilita la granulazione, anzi, la peggiora mentre una superficie più liscia la migliora. Inoltre più elevata è lo strato di sostanza inquinante attorno, minore sarà l'interazione tra biammonico ed urea che assieme, creerebbero una pellicola oleosa (data dal gruppo amminico dell'urea) che peggiorerebbe la granulazione del prodotto.

Una volta terminato lo studio delle principali materie prime, si è passati a individuare un metodo per la diminuzione della friabilità, quindi per il miglioramento della compattezza del grano. Come visto precedentemente, più argilla è presente internamente alla torba, migliore sarà la qualità del prodotto. Per questo motivo, si sono svolte prove con differenti quantitativi di argilla per verificare se effettivamente anche con un'aggiunta esterna il prodotto otteneva qualità superiori. Contemporaneamente a queste prove, se ne sono svolte altre combinando assieme l'aggiunta di argilla e quella di acido che dovrebbe fungere da disidratante così da ottenere un prodotto con maggior compattezza e minor umidità. I risultati delle prove non sono stati come quelli attesi, in quanto la disidratazione non è un processo istantaneo ma graduale nel tempo, quindi non ha portato a miglioramenti abbastanza soddisfacenti per poter svolgere questa prova anche sull'impianto industriale. Le prove, però, svolte con la sola aggiunta di argilla, hanno portato all'ottenimento di un prodotto più stabile e compatto, quindi meno friabile.

Per poter soddisfare anche gli ultimi due obiettivi rimasti è stata svolta una prova in cui le materie prime utilizzate per la produzione del concime venivano totalmente macinate. Il prodotto ottenuto è stato confrontato con quello granulato con le materie prime tal quali, e si sono così osservati miglioramenti dal punto di vista della diminuzione del range granulometrico (si è passati da un 73,06% di concime conforme nel bianco ad un 86,25% di concime conforme nella formulata 100% polvere) che per quanto riguarda i titoli (N-P-K). Questa prova è stata portata anche in scala reale e il miglioramento del prodotto è stato notevole. L'unico grande inconveniente che si è riscontrato è stata la friabilità molto maggiore rispetto alla prova in bianco. Un'idea per evitare questo inconveniente potrebbe essere quella di svolgere, in futuro, una prova in cui si utilizzano materie macinate per ottimizzare il prodotto e l'aggiunta di argilla esterna per poter stabilizzare il concime dal punto di vista della friabilità.

BIBLIOGRAFIA

1. Libro Verni Mariano A. I fertilizzanti, il terreno e la pianta. Guida pratica alla nutrizione della pianta., edizione il sole 24 ore edagricole collana tecnica e pratica.
2. Gazzetta ufficiale della repubblica italiana. Serie generale n.175 data 30 luglio 2015
3. Di Giovanni Casalicchio, Graziano P. Luigi, Chimica agraria. I fertilizzanti. edito da CLUEB 1984
4. Essential nutrients. Washington State University 15 July 2004
5. Rong Yang, Yong-Zhong SU, Tao Wang, Qin Yang. Effect of chemical and organic fertilization on soil carbon and nitrogen accumulation in a newly cultivated farmland. *Journal of Integrative Agriculture* **2016**, 15, 658-666.
6. L. in Faranah, Guinea. Lamine Diallo, Cao Qing-Jun, Yang Zhen-ming, Cui Jin-hu, Teybelassma Ibrahim Mustafa Dafaalla. Effects of Various Doses of Mineral Fertilizers (NPKS and Urea) on Yield and Economic Profitability of New Varieties of *Zea mays*. *Journal of Northeast Agricultural University (English Edition)* **2016**, 23, 1-8
7. Giunta Demetra. Orto e frutteto biologico, il grande libro. Linea BIO.
8. Cheng-Wei Liu, Yu Sung, Bo-Ching Chen, and Hung-Yu Lai; Effects of Nitrogen Fertilizers on the Growth and Nitrate Content of Lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Int J Environ Res Public Health*. **2014** 11, 4427–4440.
9. Francesco Sodi; Concimi azotati, rivista di Agraria- zootecnica- ambiente; anno 2009 n°72
10. Francesco Sodi; Concimi fosfatici e potassici, rivista di Agraria- zootecnica- ambiente; anno 2009 n°74
11. Curtis E. Swift, Ph. D., Area; Characteristics of nitroso (N) fertilizers; Extension agent (orticulture) Colorado State University Cooperative Extension Tri river area. 2017.
12. Jain LIU, Qiang ZUO, Li-mei ZHAI, Chun-yan LUO, Hong-bin LIU, Hong-yuan WANG, Shen LIU, Guo-yuan ZOU, Tian-zhi. Phosphorus losses *via* surface runoff in rice-wheat cropping systems as impacted by rainfall regimes and fertilizer applications. *Journal of Integrative Agriculture* **2016**, 15, 667-677

13. Lan Wu, Mingzhu Liu, Rui Liang. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention. *Bioresource Technology* **2008**, 99, 547–554.
14. Paolo Sequi coordinatore; *Chimica del suolo*; PA'TRON EDITORE
15. Fabrizio Quaglietta Chiaranna; *Scienze e tecnologie agrarie; principi di agronomia e coltivazione erbacee; tecniche di coltivazione.*
16. Pierluigi Meriggi; *Gli interventi sulle erbacee*; Terra è Vita 28 Agosto 2013
17. Pietro Violante; *Chimica del suolo e nutrizione delle piante; edagricole.*
18. *La concimazione*; IAAS Sassari
19. *Catalogo generale SCAM 2017*
20. *Additivi per fertilizzanti*; KEPHAS s.r.l.
21. Tesi di laurea Laura Pirolandi, prof.ssa Elisabetta Zendri. Caratterizzazione chimica e fisica di impasti a terra cruda e proposta di metodologie per il loro consolidamento; 2014.
22. Dibyen Mondal, Md. Masud R.Mollick, Biplab Bhowmick, Dipanwita Maity, Mrinal K. Bain, Dipak Rana, Asis Mukhopadhyay, Kausik Dana, Dipankar Chattopadhyay. Effect of poly(vinyl pyrrolidone) on the morphology and physical properties of poly(vinyl alcohol)/sodium montmorillonite nanocomposite films; *Progress in Natural Science: Materials International*, **2013**, 23, 579-587.

RINGRAZIAMENTI

Eccomi giunta alla fine di questa tesi e di questi cinque splendidi anni di Università, nei quali credo di essere maturata come professionista in quella mia grande passione che è la Chimica, ma soprattutto come persona. Sono tante le conoscenze che ho fatto durante questo percorso, le amicizie coltivate e i rapporti che ho stretto. Vorrei dedicare queste ultime pagine per ringraziare tutte le persone che in me hanno sempre creduto e che mi hanno sempre sostenuto sia nei momenti di difficoltà sia in quelli felici e spensierati. Vorrei che questi ringraziamenti siano un punto di arrivo da una parte, ma anche un punto d'inizio, perché credo che non si finisca mai di crescere e spero di raggiungere nuovi traguardi importanti nella mia vita con tutte loro ancora al mio fianco.

Vorrei ringraziare tutti coloro che mi hanno aiutato per lo sviluppo di questa tesi, partendo dalla Prof. Cristina Femoni che mi ha indirizzato verso la scelta dell'azienda SCAM S.p.A. e che mi ha sempre seguito con pazienza e dedicato molto del suo tempo. Ringrazio Dr. Federico Tonelli e Annarita Tomasselli che mi hanno inserita e seguita nello svolgimento del mio tirocinio all'interno dell'azienda.

Il ringraziamento più speciale va ai miei genitori, Claudia e Claudio che mi sono sempre stati vicini in tutte le mie scelte, da quelle più pazze a quelle più consapevoli appoggiandomi e sostenendomi sempre. Spero di averli resi fieri ed orgogliosi di me come io lo sono di loro. Genitori migliori credo di non poterli desiderare. Vi voglio bene!

Un "grazie" è rivolto anche a tutte le persone che ho conosciuto durante questo percorso, che ho ri-incontrato dopo tanto tempo e a quelle che ci sono sempre state. Ringrazio le mie amiche di sempre con le quali passo ogni volta momenti fantastici, spensierati e felici. Ringrazio i ragazzi della montagna e quelli ritrovati che mi riescono ad ascoltare e sostenere e con i quali ogni uscita è una nuova avventura.

Ed infine un grazie speciale va a tutti coloro che ho incontrato in questo mio percorso universitario, con i quali si sono creati legami solidi e stabili e con i quali ho condiviso gioie e delusioni, vittorie e sconfitte.