

Azione 1.1.5 “Sostegno all’avanzamento tecnologico delle imprese attraverso il finanziamento di linee pilota e azioni di valutazioni su larga scala”

PO FESR Sicilia 2014-2020

Progetto di ricerca

“Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di frutti da colture mediterranee e gestione sostenibile dei sottoprodotti - MedFruit”



Allegato 20:

“Caratterizzazione degli oli essenziali e prove di laboratorio per il disinquinamento da pesticidi su oli essenziali mediante l’uso di resine e membrane semipermeabili”

- **Università degli studi di Catania**
- **Citrech snc**

Studio sulle metodologie per il controllo e/o l'eliminazione dell'inquinamento da pesticidi sugli oli essenziali

Durante i primi mesi del 2020 , in particolare nel periodo coincidente con il pieno sviluppo della campagna agrumaria del limone , sono state prelevate presso lo stabilimento della Citrofood di Capo d'Orlando sufficienti campionature di olio essenziale per proseguire l'attività di ricerca sopra indicata ; ovvero fra Gennaio ed Aprile ed a cadenza di 3 campionature settimanali , si è potuto costituire una vera e propria campionatura a carattere scientifico ma anche statistico su questo importante derivato Di tutte queste campionature è stata effettuata una analisi chimico analitica completa e della maggior parte di queste , accorpendo i vari campioni settimanali , è stata richiesta presso un laboratorio esterno accreditato l'analisi multiresiduale completa per i residui di pesticidi eventualmente presenti . Per quanto riguarda l'analisi chimica sono stati presi in considerazione i seguenti parametri :

ALDEIDI PER VIA CHIMICA
INDICE RIFRAZIONE (20°C)
ROTAZIONE OTTICA (20°C)
PESO SPECIFICO (20°C)
CD

Aldeidi per via chimica (% Citral)

Si tratta di una analisi titrimetrica che quantizza il totale delle aldeidi presenti , nel caso del limone coincidenti in maggior misura con le aldeidi nerale e geraniale , ma anche decanale ed altre minori ; le aldeidi costituiscono infatti il “ bouquet “ caratteristico dell'olio di limone ed in generale di tutti gli oli essenziali di derivazione citrus , essendo i principali costituenti odorosi del derivato unitamente ad alte minori classi di sostanze ossigenate (esteri-eteri-chetoni) . Con questa metodologia viene determinata la percentuale di aldeidi espresse come citral ; questo valore riveste grande importanza , tanto che il valore commerciale di un olio viene stabilito , in molti casi , proprio in base al tenore di Citral

Indice di rifrazione

E' il valore specifico ed adimensionale di rifrazione della luce nell'attraversare un sottile strato di olio essenziale ; diventa quindi un parametro di riconoscimento dell'olio stesso e del complesso dei suoi costituenti . Questo risulta sempre compreso fra 1,47 ed 1,48 .

Rotazione Ottica

Il potere rotatorio è la misura quantitativa dell'attività ottica di una sostanza, caratteristica quest'ultima che rappresenta la proprietà di ruotare il piano di rotazione della luce polarizzata posseduta dai composti otticamente attivi. Dal punto di vista ottico rappresenta un caso particolare di birifrangenza della luce linearmente polarizzata dovuta al diverso indice di rifrazione delle componenti destrogiro e levogiro ed in particolare nell'olio di limone rappresenta la combinazione finale delle capacità di ruotare il piano della luce polarizzata esercitata dalle differenti sostanze otticamente attive , e viene determinata tramite lettura su polarimetro . Il valore ottimale della rotazione ottica per un olio di limone è compreso fra + 57 e + 65 , ed i valori che si avvicinano al massimo si riferiscono ad oli di particolare alta qualità

Peso Specifico

Il peso specifico di un olio di limone è un parametro caratteristico ed è sempre compreso fra 0,849 e 0,859

Indice dei carbonili o CD

Alla lunghezza d'onda compresa tra 200 e 400 nm molti dei costituenti non volatili e facenti parte del generale residuo fisso negli oli essenziali presentano i massimi di assorbimento dello spettro UV . Il metodo consiste nel fare una scansione UV e dalla curva di assorbimento totale determinare graficamente il valore CD come distanza fra il massimo dell'assorbimento e la linea di base ; questo numero esprime il totale delle sostanze cumariniche e psoraleniche presenti nell'olio essenziale .

Riportiamo qui di seguito alcune delle analisi eseguite nei primi due mesi del 2020

<i>OLIO ESSENZIALE DI LIMONE PRODUZIONE 27/29/31 GENNAIO 2020</i>	
ALDEIDI PER VIA CHIMICA	2,95%
INDICE RIFRATTOMETRICO (20°C)	1,4746
ROTAZIONE OTTICA (20°C)	+64°12'
PESO SPECIFICO (20°C)	0,8498
CD	0,47

OLIO ESSENZIALE DI LIMONE PRODUZIONE 04/06 FEBBRAIO 2020	
ALDEIDI PER VIA CHIMICA	2,75%
INDICE RIFRATTOMETRICO (20°C)	1,4746
ROTAZIONE OTTICA (20°C)	+64°15'
PESO SPECIFICO (20°C)	0,8495
CD	0,44

OLIO ESSENZIALE DI LIMONE PRODUZIONE 10/17 FEBBRAIO 2020	
ALDEIDI PER VIA CHIMICA	2,99%
INDICE RIFRATTOMETRICO (20°C)	1,4746
ROTAZIONE OTTICA (20°C)	+64°21'
PESO SPECIFICO (20°C)	0,8499
CD	0,50

OLIO ESSENZIALE DI LIMONE PRODUZIONE 19/20/24 FEBBRAIO 2020	
ALDEIDI PER VIA CHIMICA	3,06%
INDICE RIFRATTOMETRICO (20°C)	1,4746
ROTAZIONE OTTICA (20°C)	+64°09'
PESO SPECIFICO (20°C)	0,8502
CD	0,52

Per quanto riguarda invece le analisi multiresiduali complete degli oli , queste sono state effettuate su campioni accorpati di varie giornate successive , e ci hanno dato un quadro chiaro del tipo di inquinamento presente , ovvero della presenza costante di principi attivi sui quali quindi si è concentrata la nostra attenzione . Qui di seguito mostriamo una tabella con le campionature più rappresentative ed i relativi risultati (in giallo la media calcolata):

Camp	Data	Clorpirifos	Exitiazox	Fludioxonil	Pyriproxyfen	Acrinatrina	Propizamide	Sulfentrazone	Fenitroton
E 10970	13-15-17/01	0,040	0,008	0,395	0,080	0	0	0	0
E10971	19-20-24/02	0,100	0	0	0,010	0	0	0	0
E11009	21-23/01	0,069	0,028	0,078	0,086	0,000	0,000	0,000	0,000
E11010	04-06/02	0,163	0,005	0,050	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
E11011	30/03	0,177	0,025	0,005	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
E11012	06-09-14/04	0,120	0,000	0,000	0,012	0,045	0,000	0,000	0,000
E11013	20-21-22/04	0,080	0,005	0,005	0,021	0,000	0,005	0,005	0,000
E11014	24-27-29/04	0,888	0,011	0,000	0,025	0,000	0,005	0,000	0,005

Media		0,205	0,010	0,067	0,031	0,006	0,001	0,001	0,001
--------------	--	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

L'obiettivo è stato quello di costituire , una volta determinati i principali pesticidi presenti , un “ Lotto modello “ costituito dalla mescolanza degli oli più inquinati sul quale lavorare in seguito sui sistemi possibili per il suo disinquinamento ; questo ci permetterà di utilizzare sempre la stessa analisi di partenza ,e quindi di verificare in maniera più chiara ed evidente quale delle resine e / o membrane portino i migliori risultati di riduzione e/o eliminazione dei principi attivi trovati . Per questo motivo abbiamo scelto fra questi 3 campionature da mescolare per la costituzione del lotto modello :

Camp	Data	Clorpirifos	Exitiazox	Fludioxonil	Pyriproxyfen	Acrinatrina	Propizamide	Sulfentrazone	Fenitroton
E10970	13-15-17/01	0,040	0,008	0,395	0,080	0,000	0,000	0,000	0,000
E10971	19-20-24/02								
E11009	21-23/01								
E11010	04-06/02								
E11011	30/03								
E11012	06-09-14/04	0,120	0,000	0,000	0,012	0,045	0,000	0,000	0,000
E11013	20-21-22/04								
E11014	24-27-29/04	0,888	0,011	0,000	0,025	0,000	0,005	0,000	0,005

Media		0,349	0,006	0,132	0,039	0,015	0,002	0,000	0,002
--------------	--	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Ci è risultato tuttavia evidente che , evidentemente per via del fatto che le campionature si riferiscono a periodi (Gennaio – Aprile) dove è massimo l’afflusso del frutto alla trasformazione e quindi di diretta provenienza dal campo , l’assenza dei principi attivi relativi ai trattamenti di post raccolta (post harvest) , ovvero gli antimuffa / conservativi utilizzati dai magazzini di raccolta nel caso di stoccaggi di frutta per più giorni prima della consegna presso le aziende di trasformazione o anche presso i mercati di distribuzione del fresco (principalmente OPP ed Imazalil) . Per questo motivo abbiamo cercato e trovato un olio essenziale particolarmente inquinato da questo punto di vista , e lo abbiamo aggiunto alla precedente massa del lotto modello per creare un quadro analitico di inquinanti più corretto ; siamo certi che qualora avessimo allungato i tempi dei controlli e raggiunto periodi di scarsa trasformazione avremmo “naturalmente “ritrovato anche presso la Citrofood questi noti pesticidi di post raccolta . Inoltre dalla tabella vengono ora eliminati gli inquinanti presenti in tracce inferiori alle 15 ppb ,limite di rivelabilità di molti principi attivi nelle analisi multiresiduali.

Camp	Data	Clorpirifos	Exitiazox	Fludioxonil	Pyriproxyfen	Acrinatrina	OPP	Phosmet	Imazalil	Pyrimethanil
Camp Est		0,060	0,025	0,000	0,073	0,000	6,300	0,217	0,161	3,280
E10970	13-15-17/01	0,040	0,008	0,395	0,080	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E11012	06-09-14/04	0,120	0,000	0,000	0,012	0,045	0,000	0,000	0,000	0,000
E11014	24-27-29/04	0,888	0,011	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Media		0,277	0,011	0,099	0,048	0,011	1,575	0,054	0,040	0,820

Questa è la composizione del nostro “ Lotto modello “ , il quale è stato inviato comunque per conferma al laboratorio esterno accreditato :

I pesticidi invece si possono distinguere in base alla classe chimica cui appartengono (ditiocarbammati, organofosforati, piretroidi) oppure al tipo di utilizzo (insetticidi, erbicidi, fungicidi e topicidi).

In particolare questi sono quelli trovati nel corso delle campionature e che caratterizzano il Lotto Modello :

Il nome IUPAC è allil-1-(2,4 diclorofenil)-2-imidazol-1-etiletere, la formula bruta è $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$ ed appartiene alla classe degli imidazoli. Il peso molecolare è 297,2, è poco solubile in acqua e solubile nei comuni solventi organici. E’ un fungicida e la sua formula di struttura è riportata

qui accanto.

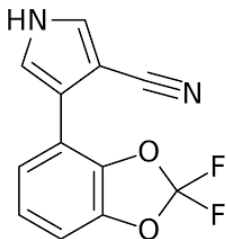
L'imazalil è un fungicida sistemico ad ampio spettro ed utilizzato su una vasta gamma di Colture; è particolarmente indicato per il trattamento post-raccolta degli agrumi. Esplica azione preventiva ed antisporulante contro *Penicillium* spp, *Diaphorte citri*, *Diplopia natalensis*, *Alternaria citri*, *Botrytis* spp e *Alternaria* spp. La tossicità è acuta (DL₅₀ orale per ratti = 227-343 mg/kg) ed è nocivo ed irritante. In condizioni normali non induce resistenza come altri fungicidi. Intossicazioni acute provocano negli animali mancata coordinazione muscolare, abbassamento della pressione arteriosa e vomito. Non presenta effetti da esposizione cronica, non da problemi riproduttivi, non sembra essere né mutageno, né teratogeno né cancerogeno. Gli organi bersaglio sono il sistema nervoso e il fegato. Generalmente non tossico per gli uccelli lo è invece in maniera moderata per pesci e organismi acquatici. Ha un'alta persistenza nel suolo con emivita da 120 a 190 giorni. Fortemente legato al terreno non si diffonde nelle falde acquifere. Persistente a lungo sui frutti raccolti. Si ferma prevalentemente sulla buccia ma si può trovare anche nella polpa sebbene in quantità molto limitate.

Il nome IUPAC è 1,1'-bifenil-2-olo; la formula bruta è C₁₂H₁₀O; il suo peso molecolare è 170,2. L'ortofenilfenolo è un fungicida e battericida attivo sui funghi del genere *Penicillium*, *Gloesporium*, *Fusarium*, *Botridis*. *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Cladosporium* con uno spettro di azione completato da un'azione antibatterica. E' piuttosto tossico (DL₅₀ orale per ratti maschi = 2.700 mg/Kg) ed irritante.

Il nome IUPAC è O,O'-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridilfosfotioato; la formula bruta è C₉H₁₁Cl₃N₃OPS; si tratta di un organofosfato appartenente alla classe dei tionofosfati ed è dotato di proprietà insetticide; il suo peso molecolare è 350,6. Il punto di fusione è 42-43°C. La

formula di struttura è riportata qui accanto. Le solubilità a 25°C sono le seguenti:

In particolare, nel caso degli agrumi, i pesticidi vengono usati non soltanto per combattere infestazioni da insetti o malattie della pianta, ma anche e soprattutto per preservare i frutti raccolti da un rapido deperimento nel periodo che intercorre fra la raccolta stessa ed il conferimento sia sul mercato del fresco che alle industrie di trasformazione (fungicidi o post-harvest)



Fludioxonil è un fungicida non sistemico, introdotto nel 1993 da Ciba-Geigy. È usato per il trattamento delle colture.

Formula: $C_{12}H_6F_2N_2O_2$

Massa molare: 248,185 g/mol

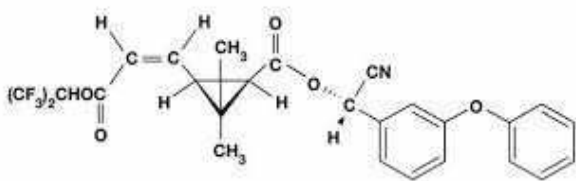
Il Piriproxifen o Piriproxifene è un insetticida appartenente a base piridinica attivo in particolar modo contro gli artropodi.

Formula: $C_{20}H_{19}NO_3$

Massa molare: 321,369 g/mol

Densità: 1,2 g/cm³

Formula bruta o molecolare: $C_{20}H_{19}NO_3$



L'Acrinatrina è un insetticida piretroide e acaricida derivati dall'esafluoro-2-propanolo. Nell'apicoltura viene utilizzato per controllare l'acaro

Formula: $C_{26}H_{21}F_6NO_5$

Massa molare: 541,44

Il Phosmet o Fosmet è un composto eterociclico della categoria dei fosfororganici impiegato come insetticida in agricoltura.

Formula: $C_{11}H_{12}NO_4PS_2$

Densità: 1,03 g/cm³

Temperatura di fusione: 72 °C (345 K)

Formula bruta o molecolare: $C_{11}H_{12}NO_4PS_2$
Tensione di vapore (Pa) a 323 K: 0,133
Classificazione: Organofosfato, Organothiophosphate

Il Pirimetanil è un fungicida ad ampio spettro spesso applicato ai semi. Inibisce la biosintesi della metionina, influenzando così la formazione delle proteine e la successiva divisione cellulare.

Formula: $C_{12}H_{13}N_3$

Massa molare: 199,26 g/mol

Densità: 1,15 g/cm³

ChemSpider: 82753 Punto di fusione: 96,3 °C (205,3 °F; 369.4 K)

Come si può notare dalle formule di struttura , molte di queste molecole possiedono delle cariche elettriche delocalizzate o localizzate su singoli atomi costituenti o, alternativamente , delle zone di maggiore elettronegatività ; alcune tuttavia sono decisamente apolari . L'idea base è quindi quella di verificare se la parte carica delle singole molecole dei principi attivi disciolte nell'olio essenziale possa essere “ scambiata” e quindi trattenuta dalla resina funzionalizzata durante il trattamento .Un esempio di pesticida acido che potrebbe essere rimosso per scambio ionico è costituito ad esempio dal Pyrimetanil , mentre un pesticida basico possibile di rimozione per scambio ionico potrebbe essere l'Imazalil .

Per questo motivo si è deciso di provare tutti i tipi di resine a scambio ionico , sia quindi cationiche che anioniche , e sia deboli che forti ; non abbiamo neanche escluso alcune prove su resine assorbenti non polari .

Di seguito descriviamo il funzionamento generale delle resine a scambio ionico:

esse si presentano, generalmente, sotto forma di piccole sfere di diametro compreso fra 0,3 e 1,3 mm. con una densità di 1,2-1,3 g/l; possono essere di due tipi:

- a struttura cellulare:
 - 1) traslucide
 - 2) scarsamente elastiche
 - 3) ad elevata capacità

- a struttura macroporosa:
 - 1) opache
 - 2) altamente porose
 - 3) a minore capacità

la struttura di base dei due tipi è comunque identica essendo entrambe ottenute per fra stirene e divinilbenzene. Lo stirene ha funzione di matrice della resina, mentre il divinilbenzene serve per dare consistenza alla resina. Le proprietà principali delle resine scambiatrici sono:

- la *capacità di scambio*: viene espressa in eq/l o eq/Kg. Essa viene definita come la quantità di uno ione di scambio che la resina può portare.
- la *dimensione* delle sfere di resina: l'importanza della dimensione risiede nel fatto che la cinetica, nonché il tasso di scambio ionico nelle colonne è funzione della stessa. In generale il tasso di scambio ionico è inversamente proporzionale al quadrato del diametro delle particelle.
- la *stabilità* della resina, che rende conto delle prestazioni della resina nel lungo periodo. Gli stress fisici che possono portare ad una degradazione sono infatti fattori importanti che ne riducono la vita utile.

Lo scambio ionico è un processo in cui ioni di una data specie sulla superficie di un materiale non solubile di scambio (resina a scambio ionico) sono sostituiti da ioni di una specie differente disciolti in soluzione. Nel processo in continuo le resine sono poste su un letto di scambio o più generalmente in colonne attraverso le quali viene fatto percolare il liquido da trattare. Generalmente il prodotto, immesso in pressione, fluisce dall'alto verso il basso della colonna.

- 1) Resine cationiche forti
- 2) Resine cationiche deboli
- 3) Resine anioniche forti
- 4) Resine anioniche deboli

Le resine cationiche forti si comportano in maniera simile ad un acido forte e vengono fortemente ionizzate sia nella loro forma acida ($\text{R-SO}_3\text{H}$) che in quella salina ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) in un ampio spettro di valori di pH.

Le Resine Cationiche deboli hanno un gruppo funzionale acido debole, tipicamente un gruppo carbossilico (COOH). Queste resine si comportano come acidi deboli e come tali hanno un basso grado di dissociazione.

Le Resine Anioniche scambiano tipicamente ioni ossidrilici presenti sui loro gruppi funzionali con gli ioni presenti in soluzione

Si noti che le reazioni di scambio ionico sono delle vere e proprie reazioni chimiche di equilibrio e come tali reversibili :

Sono state da noi utilizzate un totale di 12 resine , scelte fra le più diffuse a livello commerciale in funzione delle loro caratteristiche intrinseche ; tutti i tipi di scambio sopra indicati sono stati provati e per ognuna di queste sono state eseguite 2 prove variando la velocità di flusso ma non il totale dei B/V di trattamento

Purolite	MN200	Adsorbente, Macroporosa, Polistirenica	Rimozione pesticidi e sostanze organiche idrofobiche	MN200
Purolite	PAD550	Adsorbente, Macroporosa, Polistirenica	Decolorazione e deamarizzazione	PAD550
Purolite	A847 S	Anionica Debole, Gel, Poliacrilica	1,6 eq/l demineralizzazione	A847 S
Purolite	A830	Anionica Debole, Macroporosa, Poliacrilica	2,75 eq/l rimozione cidi organici	A830
Purolite	A100	Anionica Debole, Macroporosa, Polistirenica	Per rimozione anioni di acidi forti	A100
Purolite	A103 S Plus	Anionica Debole, Macroporosa, Polistirenica	1,5 eq/l demineralizzazione	A103 S Plus
Purolite	A500 Plus	Anionica Forte (tipo I) Macroporosa, Polistirenica	1,15 eq/l demineralizzazione	A500 Plus
Purolite	A510 SMB Plus	Anionica Forte (tipo II), Macroporosa, Polisterinica	1,15 eq/l demineralizzazione	A510 SMB Plus
Purolite	A513 FM	Anionica Forte (tipo II), Macroporosa, Polistirenica	1,0 eq/l demineralizzazione	A513 FM
Purolite	C104 E Plus	Cationica Debole, Macroporosa, Poliacrilica	4,7 eq/l addolcimento	C104 E Plus
Purolite	C160	Cationica Forte, Macroporosa, Polistirenica	2,3 eq/l demineralizzazione	C160
Purolite	C150 SH	Cationica Forte, Macroporosa, Stirenica	1,8 eq/l demineralizzazione	C150 SH

Le prove si sono articolate secondo le seguenti modalità :

Ogni resina è stata posta in acqua per la fase di idratazione e di espansione dei granuli ; questa è una operazione essenziale soprattutto per le resine adsorbenti , le quali richiedono specificatamente questo pretrattamento . Successivamente le resine sono state caricate nella colonna cromatografica , provvista di setto poroso finale e rubinetto , ed anche in questo caso sciacquate con acqua demineralizzata per 3-4 volumi rispetto al volume di resina installata ; per tutte le prove sono state caricate all'interno delle colonne ml 120 di resina . Sono state utilizzate 2 colonne cromatografiche con sede smerigliata superiore , dove abbiamo innestato 2 contenitori in vetro da ml 500 cadauno , anch'essi provvisti di rubinetto ; in questo modo lasciando aperto il rubinetto superiore si è potuto regolare il flusso dal solo rubinetto sottostante della colonna . Due palloni , cui abbiamo connesso la parte finale delle colonne , avevano la funzione di raccogliere le frazioni ed il volume totale .



Per tutte le resine di tipo non adsorbente , ovvero contenente gruppi funzionali di scambio , siano essi di tipo cationico o anionico , si è proceduto alla attivazione per sostituzione degli stessi con H^+ / OH^- . La sostituzione dei gruppi funzionali viene effettuata facendo percolare 5 BV di HCL al 5% (nel caso delle resine cationiche deboli o forti) e/o 5 BV di NaOH al 5% (nel caso di resine anioniche deboli o forti) ; si è mantenuta per questa operazione una velocità di flusso pari a 3 B/V H Infine le resine sono state risciacquate con 5 B/V di acqua demineralizzata , in modo da lasciarle pronte per il successivo trattamento . L'olio percola quindi su una resina precedentemente trattata con soluzioni acquose e quindi tende a formare una mescolanza di fasi le quali sono fra di loro immiscibili e questo significa che avremo nel corso delle prove sempre o quasi sempre una

problematica relativa alla formazione di emulsioni più o meno di grado importante .Per tutte le prove e per tutte le resine utilizzate abbiamo prelevato un campione di massa relativo a 1-2 B/V , a 3-6 B/V a 7-12 B/V ed infine a 13-16 B/V ; queste campionature sono state sottoposte a centrifugazione in quanto tracce di acqua presenti nella resina , sebbene vengono sempre allontanati i primi 40 ml costituiti soprattutto da acqua , tendono a rendere leggermente torbida ed emulsionata l'essenza . Le prove sono state eseguite in doppio eseguendo un primo test alla velocità di flusso di 2,5 B/V H ed il secondo a 4,0 B/VH

Trattamento su Resine Adsorbenti

Funzionalità	Assorbente		Assorbente	
Capacità scambio	na	na	na	na
Tipo Resina	MN 200	MN 200	PAD 550	PAD 550
Dimensione pori	700 A		130 A	
Area Superficiale	1100 m2/gr		950 m2/gr	
Peso Specifico	1,04		1.06	
Vol Resina ml	120	120	120	120
Flusso B/V H	2,5	4	2,5	4
Ciclo Totale B/V H	16	16	16	16
Scarto iniziale ml	40	40	40	40
Camp B7V 1-2	240	240	240	240
Camp B/V 3-6	480	480	480	480
Camp B/V 7-12	720	720	720	720
Camp B/V 13-16	480	480	480	480
Durata Prova h	6,5	4	6,5	4

Il trattamento su resine solamente adsorbenti per avere un successo nel ridurre e/o eliminare tutto o parte dell'inquinamento presente dovrebbe funzionare per intrappolamento delle molecole dei principi attivi direttamente all'interno dei pori dei singoli granelli della resina , e non invece per scambio ionico con il gruppo funzionale immobilizzato ; noi non abbiamo escluso che alcune delle molecole abbiano un peso molecolare sufficientemente alto da potere essere incluse in maniera irreversibile , ed anche maggiore potrebbe essere l'efficienza di trattenimento per quelle con bassissima polarità rispetto a quanto possibile ipotizzare con il trattamento su resine cariche funzionalizzate ; tuttavia il contraltare nell'uso delle resine adsorbenti è evidente , ovvero si corre il rischio che a fronte di un adsorbimento dei pesticidi da valutare con i dati sperimentali , si possa probabilmente verificare un assorbimento di tutte quelle sostanze naturalmente presenti nell'olio e che della qualità dell'olio stesso fanno parte , quindi sia del residuo fisso che dell'indice dei carbonili . L'utilizzo delle resine adsorbenti deve quindi essere valutato nel quadro analitico globale ; nel nostro caso la resina PAD 550 , caratterizzata da una dimensione dei pori più piccola e quindi di una attività di assorbimento più efficiente ci ha dato evidenza di trattenimento generalizzato , con formazione di un anello di colore giallo arancione che si è formato subito e che poi è lentamente sceso nel corso della prova . Pur avendo quindi portato a termine il test , abbiamo ritenuto di portare avanti solo la campionatura relativa alla MN 200 , la quale fra l'altro riporta proprio “ pesticide extraction “ fra le sue specifiche .

Resina PAD 550 , particolare della formazione dell'anello superiore indice di trattenimento diffuso

Scheda tecnica resina MN 200 con evidenza della specifica “ Pesticide Extraction “sotto la voce
Principal Applications

Trattamento su resina funzionale Cationica debole

Abbiamo avuto a disposizione una unica resina caratterizzata da una attività di tipo cationica con interazione debole , la C104 E ; la resina ha una capacità di scambio molto elevata pari a 4,7 eq/lt ed un peso specifico tale da potere essere ben gestita senza alcun problema di galleggiamento della stessa resina a contatto con un substrato (olio essenziale) con un peso specifico nettamente più basso .

Dopo l'allontanamento dei primi 40 ml (sostanzialmente acqua) l'olio in uscita si presenta leggermente opalescente , opalescenza che viene immediatamente risolta per semplice centrifugazione.

Funzionalità	Cationica debole	
Capacità scambio	4,7 eq/lt	
Tipo Resina	C 104 E	C 104 E
Gruppo Funzionale	Acido carbossilico	
Diametro granuli	300-1200 Micron	
Peso Specifico	1,19	
Vol Resina ml	120	120
Flusso B/V H	2,5	4
Ciclo Totale B/V H	12	12
Scarto iniziale	40	40
Camp B7V 1-2	240	240
Camp B/V 3-6	480	480
Camp B/V 7-12	720	720
Camp B/V 13-16	480	480
Durata Prova h	6,5	4

Trattamento su resina funzionale di tipo Cationica Forte

Allo stesso modo non abbiamo avuto alcun problema nel trattamento con le due resine cationiche forti , facili da gestire con l'olio essenziale , caratterizzate da un peso specifico ancora elevato e da una facilità di disgregazione della iniziale emulsione con l'acqua di imbibizione . Sono stati quindi prelevati in campioni di entrambe da inviare per le analisi multiresiduali.

Funzionalità	Cationica Forte		Cationica Forte	
Capacità scambio	2,3 eq/lt		1,8 eq/lt	
Tipo Resina	C 160	C 160	C 150 H	C 150 H
Gruppo Funzionale	Acido Sulfonico		Acido Sulfonico	
Diametro granuli	300-1200 micron		300-1200 micron	
Peso Specifico	1,3	1,3	1,25	1,25
Vol Resina ml	120	120	120	120
Flusso B/V H	2,5	4	2,5	4
Ciclo Totale B/V H	12	12	12	12
Scarto iniziale ml	40	40	40	40
Camp B7V 1-2	240	240	240	240
Camp B/V 3-6	480	480	480	480
Camp B/V 7-12	720	720	720	720
Camp B/V 13-16	480	480	480	480
Durata Prova h	6,5	4	6,5	4

Trattamento su resine di tipo Anioniche deboli

Queste resine , pur caratterizzate da una minore reattività del gruppo basico immobilizzato , sono caratterizzate da un buon livello di capacità di scambio , tuttavia per due di esse , precisamente per la A 830 e per la A 100 , abbiamo deciso di non procedere con la fase di campionatura ; questo perché nel passaggio dalla fase acquosa a quella costituita dall'olio essenziale , pur avendo eliminato i primi 40 ml di acqua , si è notata la formazione di una emulsione persistente e non risolvibile mediante semplice centrifugazione . Sono state fatte delle prove di disgregazione dell'emulsione mediante aggiunta di un policloruro di alluminio con buoni risultati , ma non riteniamo possibile pensare che un futuro impianto industriale debba avere dei periodi di discontinuità relativi a questo singolo passaggio , ma piuttosto la risoluzione della naturale formazione di una emulsione debba essere risolta semplicemente con la centrifugazione in tempi contigui con il trattamento stesso ; inoltre nel caso delle due resine su cui non abbiamo proceduto alla campionatura , si nota anche in questo caso una parziale decolorazione dell'olio essenziale .

Funzionalità	Anionica Debole		Anionica Debole		Anionica Debole		Anionica Debole	
Capacità scambio	1,6 eq/lt		2,75 eq/lt		2,0 eq/lt		1,5 eq/lt	
Tipo Resina	A 847	A 847	A 830	A 830	A 100	A 100	A 103 Plus	A 103 Plus
Gruppo Funzionale	Ammina Terziaria		Ammina Complesso		Ammina Terziaria		Ammina Terziaria	
Diametro granuli	300-1200 micron		300-1200 micron		425-1200 micron		300-1200 micron	
Peso Specifico	1,08		1,1		1,04		1,04	
Vol Resina ml	120	120	120	120	120	120	120	120
Flusso B/V H	2,5	4	2,5	4	2,5	4	2,5	4
Ciclo Totale B/V H	12	12	12	12	12	12	12	12
Scarto iniziale ml	40	40	40	40	40	40	40	40
Camp B7V 1-2 ml	240	240	240	240	240	240	240	240
Camp B/V 3-6 ml	480	480	480	480	480	480	480	480
Camp B/V 7-12 ml	720	720	720	720	720	720	720	720
Camp B/V 13-16 ml	480	480	480	480	480	480	480	480
Durata Prova h	6,5	4	6,5	4	6,5	4	6,5	4

Trattamento su resine anioniche forti

Il passaggio dell'olio essenziale sulle resine funzionalizzate di tipo anionico forte ci ha invece dato qualche perplessità ; appare infatti evidente , soprattutto per una delle resine , la A 500 Plus , una attività di trattenimento generalizzato verso altre sostanze costituenti l'olio stesso . Questo viene verificato mediante una parziale riduzione del colore giallo-verde dell'olio in uscita rispetto al feed ed in seguito alla formazione di un anello di adsorbimento che scorre su tutta la sezione della resina

fino alla fine del trattamento . Abbiamo quindi escluso la resina A 500 Plus dalle attività di campionamento , mentre le prove sono state eseguite sulle altre due A 510 ed A 513 .

Funzionalità	Anionica Forte		Anionica Forte		Anionica Forte	
Capacità scambio	1,15 eq/lt		1,15 eq lt		1,0 eq/lt	
Tipo Resina	A 500 PLUS	A 500 PLUS	A 510 SMB	A510 SMB	A 513 FM	A 513 FM
Gruppo Funzionale	Ammonio Quaternario		Ammonio Quaternario		Ammonio Quaternario	
Diametro granuli	425-1200 micron		630-1200 micron		300-1200 micron	
Peso Specifico	1,08		1,07		1,08	
Vol Resina ml	120	120	120	120	120	120
Flusso B/V H	2,5	4	2,5	4	2,5	4
Ciclo Totale B/V H	12	12	12	12	12	12
Scarto iniziale ml	40	40	40	40	40	40
Camp B7V 1-2 ml	240	240	240	240	240	240
Camp B/V 3-6 ml	480	480	480	480	480	480
Camp B/V 7-12 ml	720	720	720	720	720	720
Camp B/V 13-116 ml	480	480	480	480	480	480
Durata Prova h	6,5	4	6,5	4	6,5	4

Qui di seguito viene espressa la tabella generale di trattamento , con evidenza delle singole concentrazioni trovate all'analisi multiresiduale per ogni singolo pesticida costituente il lotto modello (identificato come START) e per ogni intervallo di campionatura (4 campioni per trattamento) , con il calcolo delle medie e della percentuale di riduzione sulla concentrazione START .

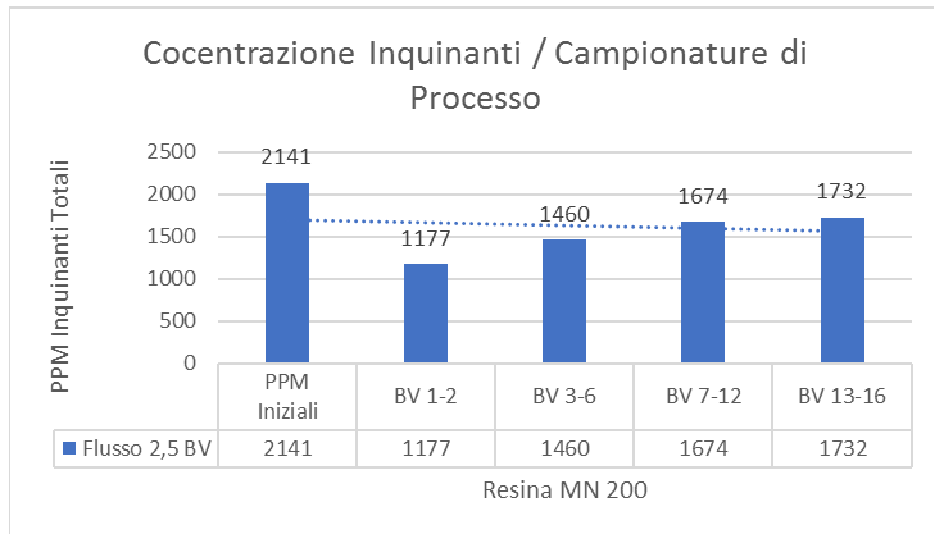
Resina	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
C 150 1-2	0	0,94	0,125	0,100	0,079	0,028	0	0	1,272
C 150 3-6	0	0,88	0,131	0,099	0,077	0,027	0	0	1,214
C 150 7-12	0	0,91	0,126	0,096	0,069	0,031	0	0	1,232
C 150 13-16	0	0,92	0,126	0,098	0,070	0,031	0	0	1,245
Media	0,000	0,909	0,127	0,098	0,073	0,030	0,000	0,000	1,236
Rid %su start	100,000	3,324	-0,893	5,097	-2,113	-2,155	100,000	100,000	42,282
C 160 1-2	0	0,9	0,132	0,103	0,08	0,027	0	0	1,242
C 160 3-6	0	0,78	0,127	0,093	0,07	0,031	0	0	1,101
C 160 7-12	0	0,92	0,139	0,100	0,082	0,03	0	0	1,271
C 160 13-16	0	0,92	0,141	0,095	0,078	0,029	0	0	1,263
Media	0,000	0,883	0,136	0,097	0,078	0,030	0,000	0,000	1,223
Var % su start	100,000	6,117	-7,639	5,461	-9,507	-2,155	100,000	100,000	42,883
MN 200 1-2	0,295	0,57	0,136	0,08	0,066	0,03	0	0	1,177
MN 200 3-6	0,44	0,68	0,133	0,103	0,077	0,027	0	0	1,46
MN 200 7-12	0,48	0,82	0,151	0,103	0,087	0,033	0	0	1,674
MN 200 13-16	0,51	0,82	0,126	0,104	0,075	0,03	0,045	0,022	1,732
Media	0,454	0,754	0,138	0,100	0,079	0,030	0,011	0,006	1,573
Rid % su start	22,987	19,814	-9,821	2,549	-11,092	-4,741	94,431	93,125	26,535
C 140 E 1-2	0,34	0,91	0,144	0,104	0,087	0,031	0	0	1,616
C 140 E 3-6	0,46	0,85	0,136	0,107	0,085	0,032	0	0	1,67
C 140 E 7-12	0,55	0,91	0,139	0,103	0,088	0,032	0	0	1,822
C 140 E 13-16	0,57	0,92	0,135	0,105	0,089	0,03	0,021	0,012	1,882
Media	0,506	0,898	0,138	0,105	0,087	0,031	0,005	0,003	1,773
Rid % su start	14,195	4,521	-9,425	-1,578	-23,063	-8,190	97,401	96,250	17,177
A 103 1-2	0,8	0,076	0,37	0,082	0,066	0,032	0,209	0,062	1,697
A 103 3-6	0,83	0,42	0,36	0,137	0,062	0,033	0,238	0,041	2,121
A 103 7-12	0,83	0,75	0,34	0,168	0,089	0,033	0,228	0,045	2,483
A 103 13-16	0,6	0,8	0,136	0,112	0,078	0,029	0,221	0,067	2,043
Media	0,769	0,596	0,298	0,136	0,077	0,032	0,226	0,052	2,184
Rid % su start	-30,297	36,622	-136,310	-31,553	-7,923	-9,914	-12,067	35,469	-2,020
A 847 1-2	0,78	0,63	0,27	0,202	0,08	0,032	0,076	0,057	2,127
A 847 3-6	0,91	1,55	0,293	0,212	0,105	0,032	0,094	0,057	3,253

A 847 7-12	0,83	1,42	0,283	0,223	0,104	0,03	0,096	0,047	3,033
A 847 13-16	0,66	1,05	0,187	0,167	0,085	0,031	0,156	0,052	2,388
Media	0,80	1,26	0,26	0,20	0,10	0,03	0,11	0,05	2,81
Rid % su start	-35,81	-34,18	-106,25	-97,69	-35,92	-6,90	46,53	35,00	-31,41
A 510 1-2	0,57	0	0,131	0	0	0,028	0,035	0	0,764
A 510 3-6	0,57	0	0,132	0	0	0,032	0,025	0	0,759
A 510 7-12	0,58	0	0,128	0	0	0,027	0,042	0	0,777
A 510 13-16	0,59	0	0,136	0	0	0,032	0,044	0	0,802
Media	0,58	0,00	0,13	0,00	0,00	0,030	0,037	0,00	0,78
Rid % su start	1,91	100,00	-4,27	100,00	100,00	-2,16	81,50	100,00	63,70
A 513 1-2	0,57	0	0,150	0	0	0,027	0	0	0,747
A 513 3-6	0,60	0	0,135	0	0	0,028	0	0	0,763
A 513 7-12	0,56	0	0,128	0	0	0,028	0	0	0,716
A 513 13-16	0,59	0	0,130	0	0	0,030	0	0	0,75
Media	0,579	0,000	0,133	0,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,740
Rid % su start	1,907	100,000	-5,556	100,000	100,000	2,155	100,000	100,000	65,431

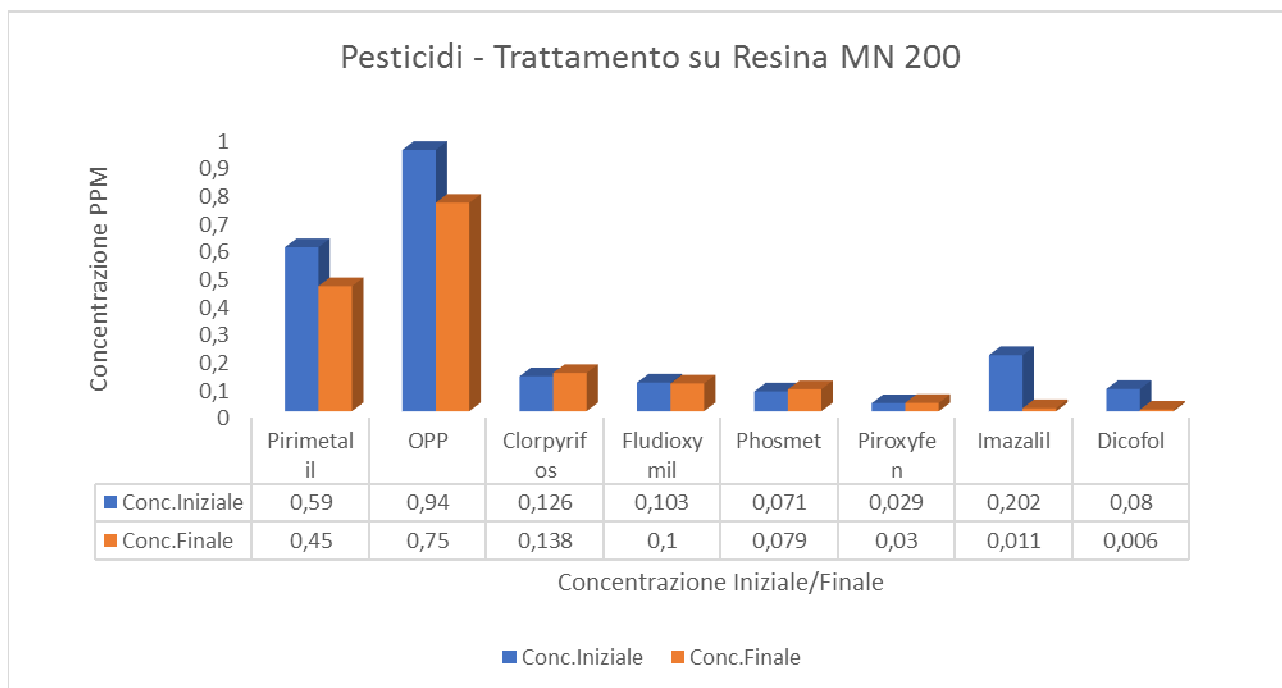
Andiamo quindi ad esaminare ogni singolo trattamento con i relativi grafici esplicativi ed i commenti per poi meglio comprendere la lettura della tabella generale sopra indicata , cominciano con l'analisi dei risultati sul trattamento dell'unica resina adsorbente provata , ovvero la MN 200 :

	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
MN 200 1-2	0,295	0,57	0,136	0,08	0,066	0,03	0	0	1,177
MN 200 3-6	0,44	0,68	0,133	0,103	0,077	0,027	0	0	1,46
MN 200 7-12	0,48	0,82	0,151	0,103	0,087	0,033	0	0	1,674
MN 200 13-16	0,51	0,82	0,126	0,104	0,075	0,03	0,045	0,022	1,732
Media	0,454	0,754	0,138	0,100	0,079	0,030	0,011	0,006	1,573
Rid % su start	22,987	19,814	-9,821	2,549	-11,092	-4,741	94,431	93,125	26,535

La resina si comporta come è normale aspettarsi da una adsorbente , ovvero con una concentrazione crescente dei residui nell'eluato mano a mano che si procede con il trattamento , molti dei quali subiscono comunque un adsorbimento importante ; la riduzione percentuale dato dal trattamento alla fine del passaggio dei 16 B/V previsti è comunque contenuta al 26,535% e questo di per se non è un valore elevato o comunque non al livello delle nostre aspettative :



Nella prima figura si può vedere come proceda l'adsorbimento sul totale carico degli inquinanti con il trattamento, da dove si può notare che un buon dato può essere definito solo nei primi 2 volumi di trattamento; alla fine comunque i dati mostrano una concentrazione finale di inquinanti rispetto al totale carico iniziale del 73,5%.



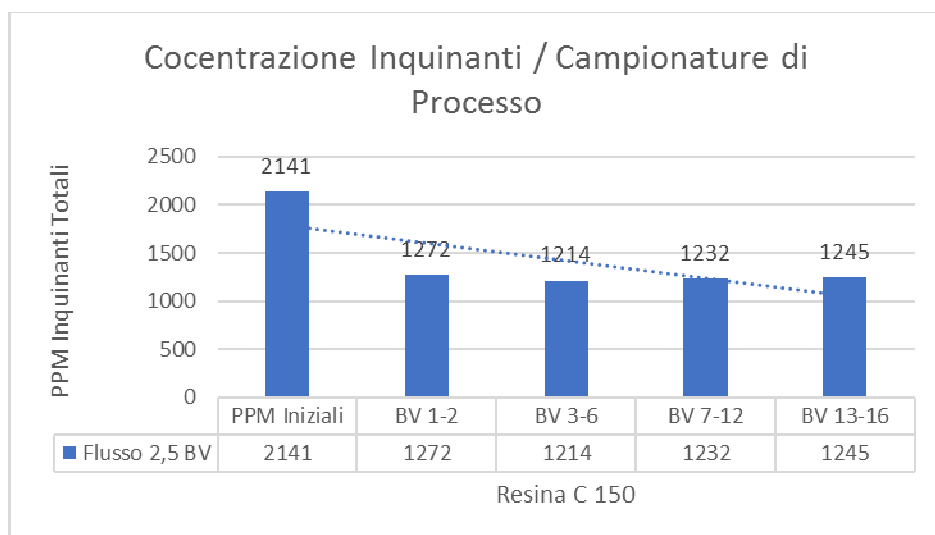
Da questa tabella si vede invece che gli unici principi attivi sui quali avviene una effettiva eliminazione per adsorbimento sono gli ultimi due , ovvero l'Imazalil ed il Dicofol , probabilmente a causa della conformazione molecolare della loro struttura che riesce ad essere fisicamente trattenuta dai pori della resina .

Passiamo quindi ad esaminare nello stesso modo grafico il trattamento effettuato sulle due resine funzionalizzate cationiche forti C 150 e C 160 , che proponiamo nella stessa espressione grafica in quanto i risultati ottenuti sono praticamente gli stessi ; questo sta a significare anche che il trattamento basato sullo scambio funzionale con gruppo acido può essere considerato affidabile e riproducibile

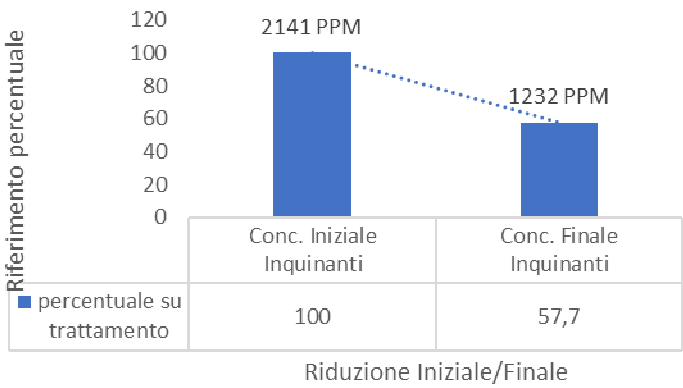
	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
C 150 1-2	0	0,94	0,125	0,100	0,079	0,028	0	0	1,272
C 150 3-6	0	0,88	0,131	0,099	0,077	0,027	0	0	1,214
C 150 7-12	0	0,91	0,126	0,096	0,069	0,031	0	0	1,232
C 150 13-16	0	0,92	0,126	0,098	0,070	0,031	0	0	1,245
Media	0,000	0,909	0,127	0,098	0,073	0,030	0,000	0,000	1,236
Rid %su start	100,000	3,324	-0,893	5,097	-2,113	-2,155	100,000	100,000	42,282

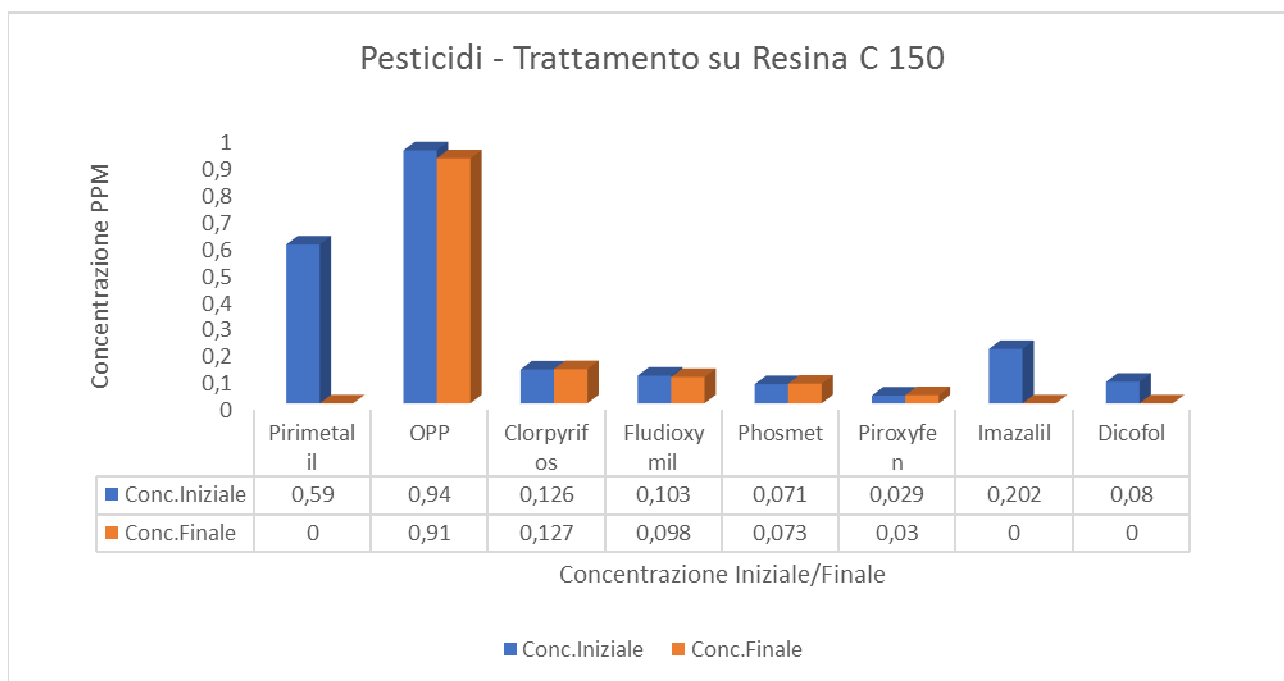
	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
C 160 1-2	0	0,9	0,132	0,103	0,08	0,027	0	0	1,242
C 160 3-6	0	0,78	0,127	0,093	0,07	0,031	0	0	1,101
C 160 7-12	0	0,92	0,139	0,100	0,082	0,03	0	0	1,271
C 160 13-16	0	0,92	0,141	0,095	0,078	0,029	0	0	1,263
Media	0,000	0,883	0,136	0,097	0,078	0,030	0,000	0,000	1,223
Var % su start	100,000	6,117	-7,639	5,461	-9,507	-2,155	100,000	100,000	42,883

I dati sperimentali sono migliori , infatti si può calcolare una riduzione percentuale sul totale carico degli inquinanti iniziali del 42,28% per la Resina C 150 e del 42,88% per la C 160 , dati che si avvicinano ad essere di un certo rilievo ; notiamo anche la eliminazione totale di tre principi attivi , come meglio vedremo nei grafici successivi .



Riduzione % Pesticidi - Trattamento su
Resina C 150



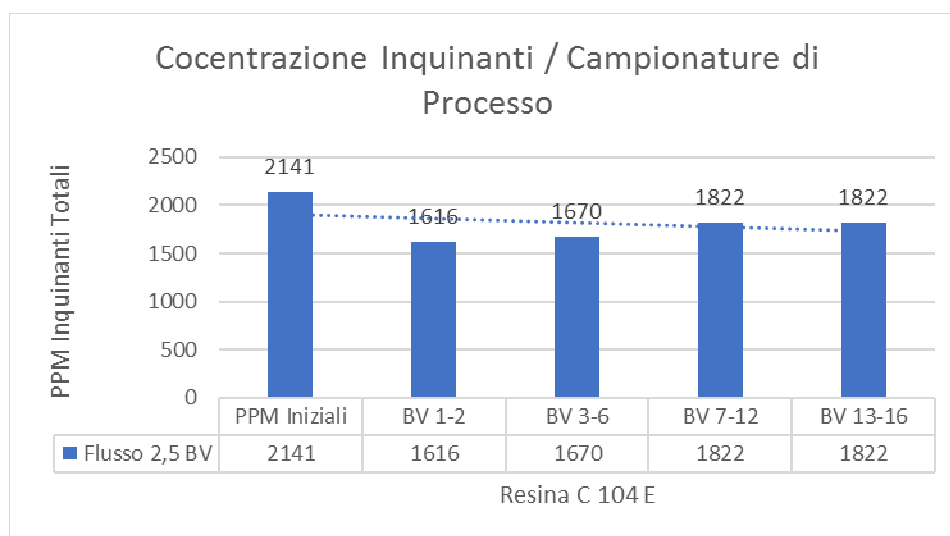


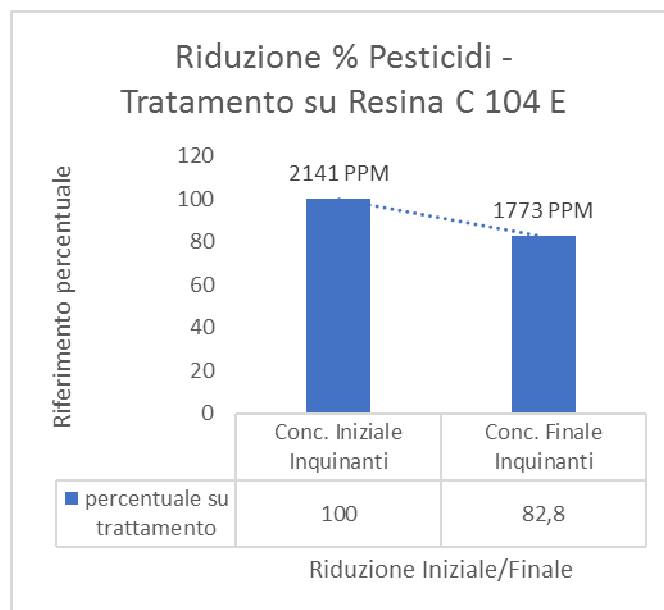
I buoni risultati di riduzione percentuale del carico degli inquinanti sono dovuti principalmente , e per entrambe le resine , alla totale eliminazione del Pirimetanil , dell’Imazalil e del Dicofol , mentre per gli altri principi attivi le riduzioni sono marginali ; questo significa che il trattamento con le resine cationiche forti porta a dei risultati importanti solo su quelle molecole che si prestano allo scambio con il gruppo acido della resina stessa , e quindi si differenzia per la sua specificità rispetto al precedente trattamento esaminato basato sulla capacità di adsorbimento (MN 200) .

E' stato eseguito il test sull'unica resina funzionale cationica debole la C 104 E , con risultati tuttavia non importanti , come dimostrato dalla sottostante tabella :

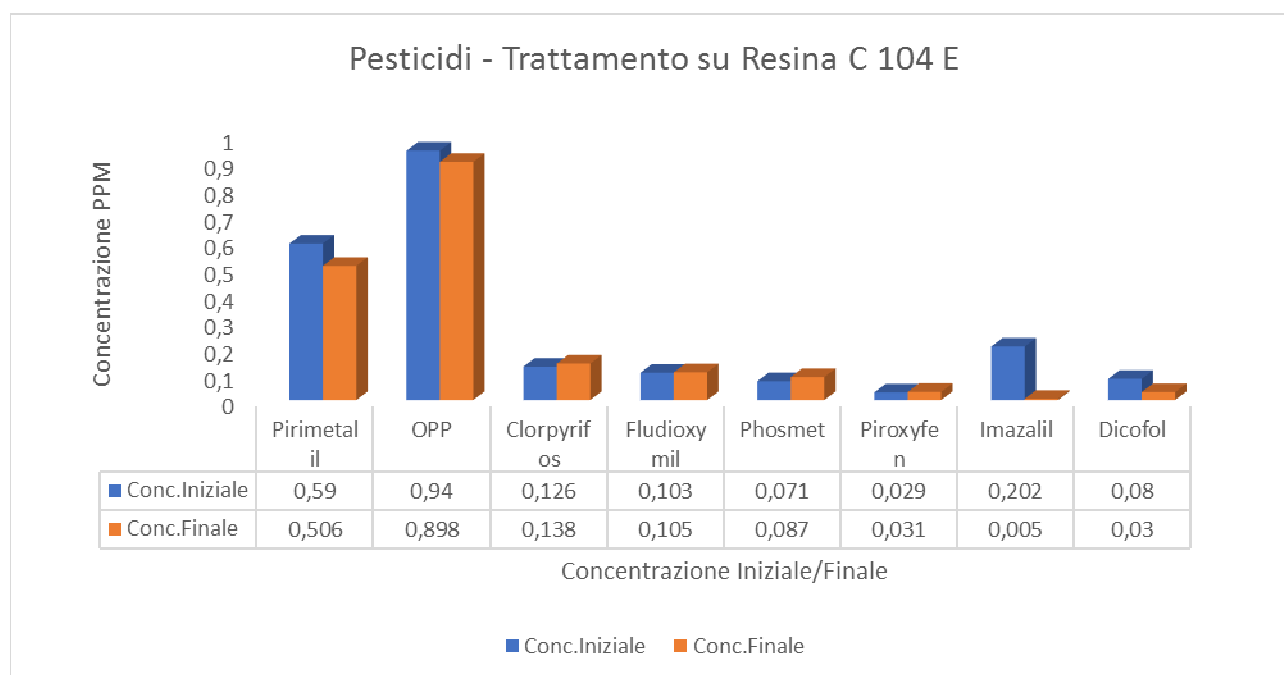
	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
C 140 E 1-2	0,34	0,91	0,144	0,104	0,087	0,031	0	0	1,616
C 140 E 3-6	0,46	0,85	0,136	0,107	0,085	0,032	0	0	1,67
C 140 E 7-12	0,55	0,91	0,139	0,103	0,088	0,032	0	0	1,822
C 140 E 13-16	0,57	0,92	0,135	0,105	0,089	0,03	0,021	0,012	1,882
Media	0,506	0,898	0,138	0,105	0,087	0,031	0,005	0,003	1,773
Rid % su start	14,195	4,521	-9,425	-1,578	-23,063	-8,190	97,401	96,250	17,177

In questo caso infatti la riduzione percentuale sul totale del carico inquinante sul campione medio finale è di solo il 17,17% , principalmente dovuto al quasi totale trattenimento sulla resina dell'Imazalil e del Dicofol , ma , contrariamente a quanto avvenuto con le due resine cationiche forti , non del Pirimetanil che viene solo parzialmente ritenuto .



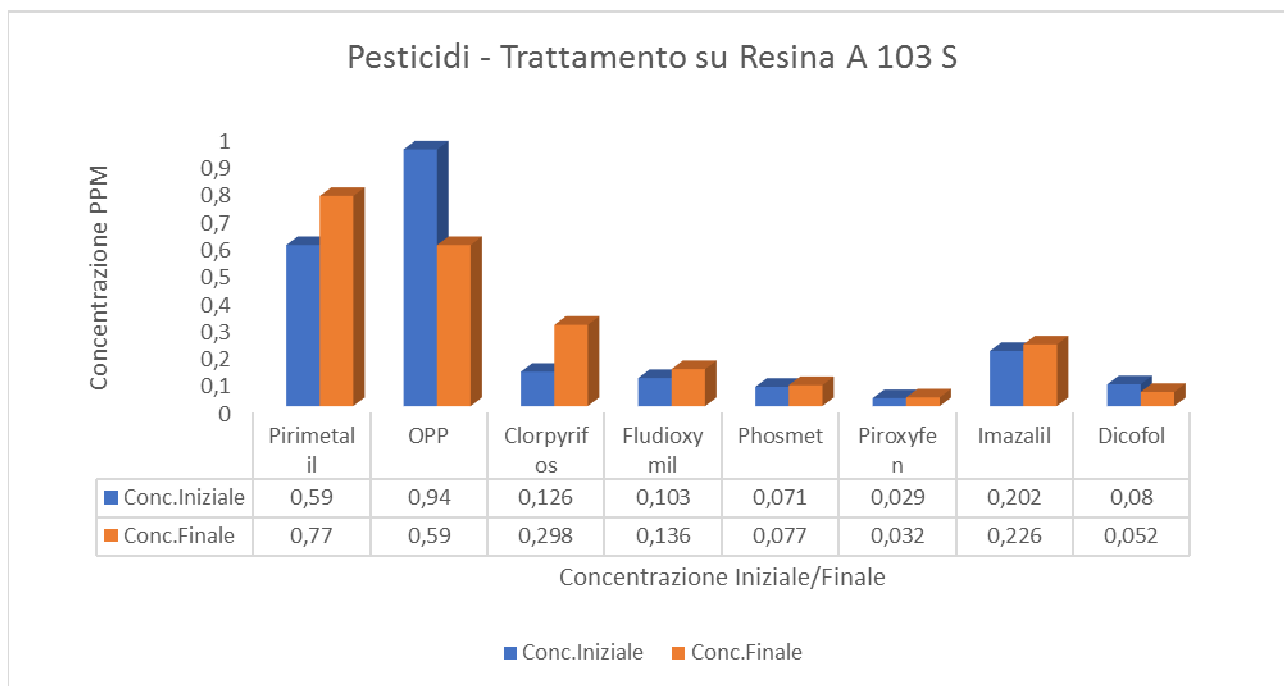


Più che la capacità di scambio della resina è probabilmente la differenza del gruppo acido di scambio (acido carbossilico contro acido sulfonico) a determinare questa differenza di performance ; sta di fatto che possiamo affermare che se l'interazione di scambio diventa debole i risultati sul disinquinamento non sono più sufficienti .



Anche le sperimentazioni successive sulle due resine funzionali anioniche deboli non hanno portato a risultati significativi ; le due resine A 103 ed A 847 hanno lavorato male e non possono essere prese in considerazione . Al di là della minore o differente capacità di scambio rispetto alle resine anioniche ad interazione forte che vedremo successivamente , si sono verificati durante lo scorrimento dell'olio sullo strato della resina dei fenomeni di parziale adsorbimento e successivo rilascio in funzione probabilmente della stessa velocità di scorrimento puntuale dell'olio ; riteniamo che in realtà su questo tipo di resina non avvenga lo scambio ionico ma piuttosto dei parziali momenti di adsorbimento molto deboli . Il risultato , oltre ad una riduzione percentuale del carico inquinante pari quasi a zero , mostrano addirittura delle concentrazioni dei principi attivi nelle campionature parziali e quindi medie totali che si possono spiegare solo con la teoria precedentemente indicata

	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
A 103 1-2	0,8	0,076	0,37	0,082	0,066	0,032	0,209	0,062	1,697
A 103 3-6	0,83	0,42	0,36	0,137	0,062	0,033	0,238	0,041	2,121
A 103 7-12	0,83	0,75	0,34	0,168	0,089	0,033	0,228	0,045	2,483
A 103 13-16	0,6	0,8	0,136	0,112	0,078	0,029	0,221	0,067	2,043
Media	0,769	0,596	0,298	0,136	0,077	0,032	0,226	0,052	2,184
Rid % su start	-30,297	36,622	-136,310	-31,553	-7,923	-9,914	-12,067	35,469	-2,020



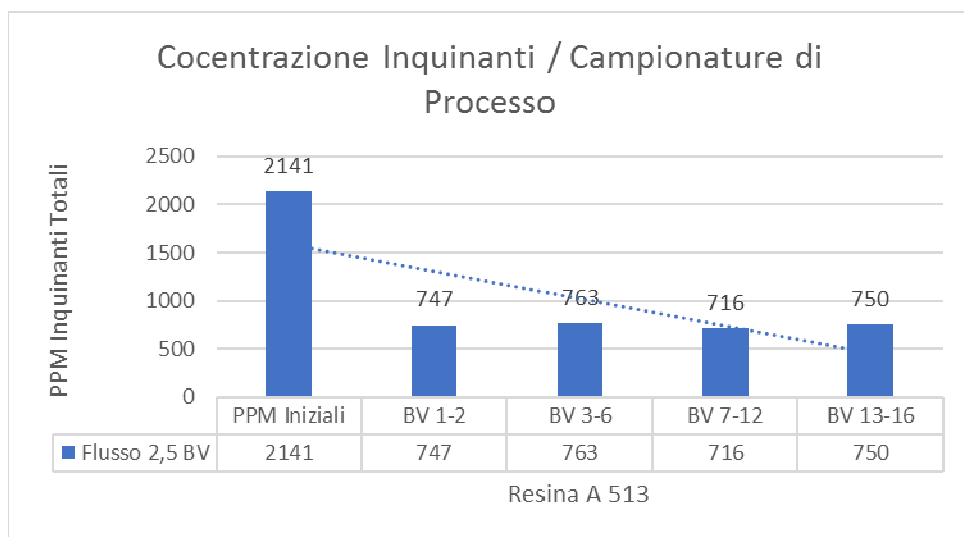
Appreziamo una riduzione significativa del solo OPP e del Dicofol , ma il quadro generale è del tutto insufficiente .

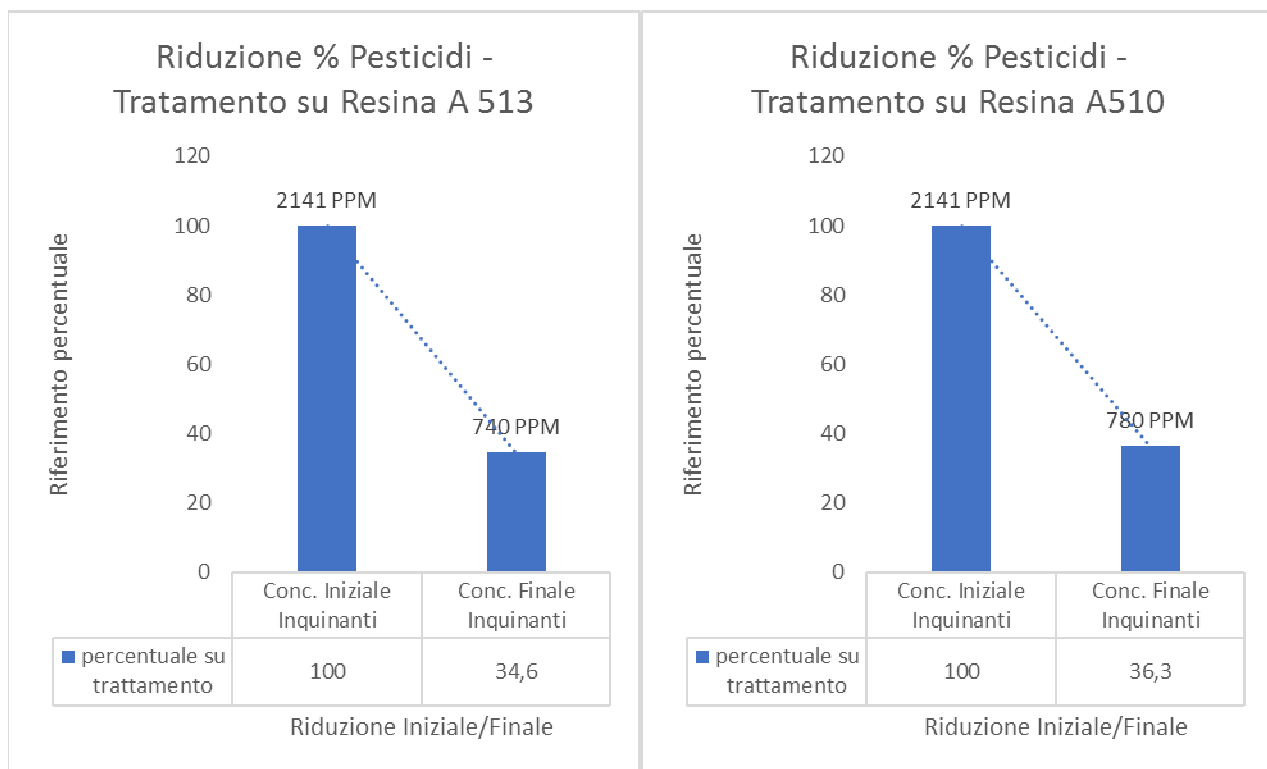
Risultati diversi ed estremamente significativi con le due prove eseguite sulle resine funzionali anioniche forti A 510 ed A 513 ; in questi due casi la maggiore forza della sostituzione ionica unita ad una probabile azione di adsorbimento da parte dei singoli granuli della resina in forma macroporosa , portano i valori di riduzione del contenuto totale del carico inquinante al 65% circa . Bisogna anche mettere in evidenza che avviene una ritenzione totale di molti dei principi attivi , ovvero vengono completamente eliminati OPP , Fludioxymil , Phosmet , Dicofol ed Imazalil , quest'ultimo in maggior misura per la resina A513

	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
A 510 1-2	0,57	0	0,131	0	0	0,028	0,035	0	0,764
A 510 3-6	0,57	0	0,132	0	0	0,032	0,025	0	0,759
A 510 7-12	0,58	0	0,128	0	0	0,027	0,042	0	0,777
A 510 13-16	0,59	0	0,136	0	0	0,032	0,044	0	0,802
Media	0,58	0,00	0,13	0,00	0,00	0,030	0,037	0,00	0,78
Rid % su start	1,91	100,00	-4,27	100,00	100,00	-2,16	81,50	100,00	63,70

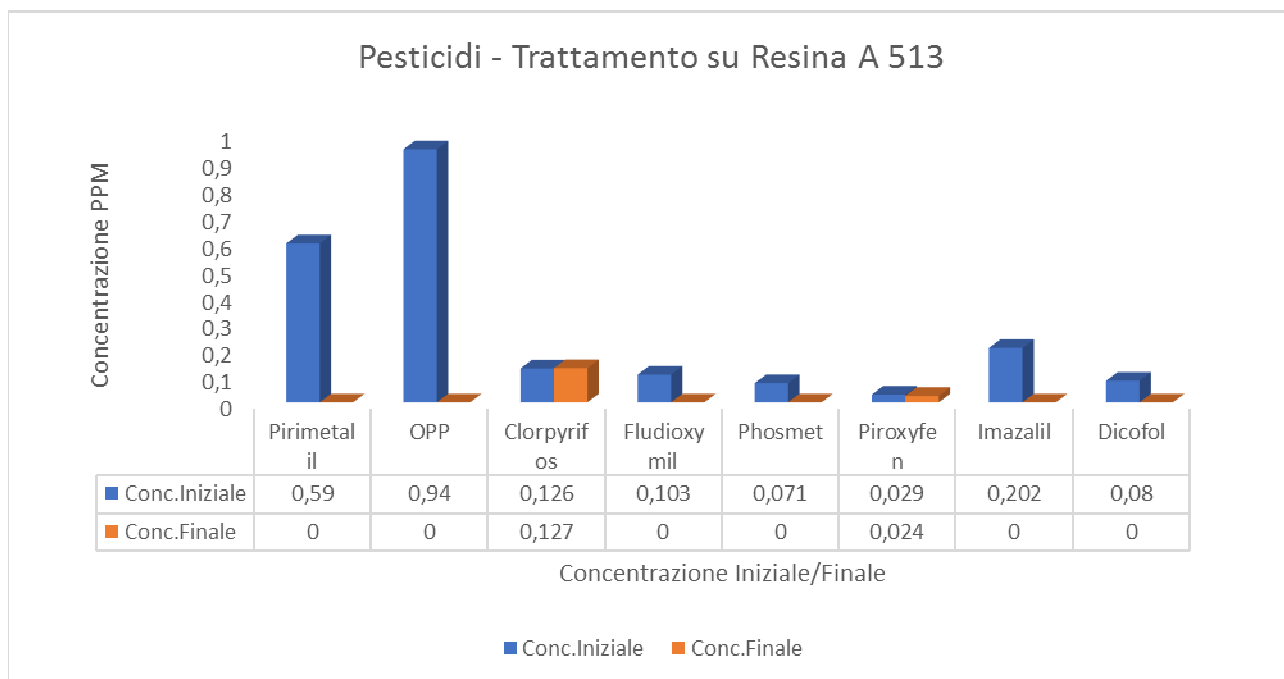
	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
A 513 1-2	0,57	0	0,150	0	0	0,027	0	0	0,747
A 513 3-6	0,60	0	0,135	0	0	0,028	0	0	0,763
A 513 7-12	0,56	0	0,128	0	0	0,028	0	0	0,716
A 513 13-16	0,59	0	0,130	0	0	0,030	0	0	0,75
Media	0,579	0,000	0,133	0,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,740
Rid % su start	1,907	100,000	-5,556	100,000	100,000	2,155	100,000	100,000	65,431

Riportiamo qui di seguito i valori delle concentrazioni degli inquinanti per singola campionatura e la variazione percentuale del trattamento





Infine nelle figure successive la rappresentazione grafica delle differenti concentrazioni ottenute :



Alla fine di quanto esposto , possiamo notare che le resine funzionali di tipo cationico forte agiscono sulla totale ritenzione di tre principi attivi , mentre le resine funzionalizzate di tipo anionico forte ne eliminano totalmente altri cinque (di cui due comuni) ; ad essere totalmente esclusi dalla eventuale azione di ritenzione sono solo due pesticidi , ovvero il Clorpyrifos ed il Pyroxyfen , i quali hanno una formula di struttura completamente apolare e quindi senza alcuna possibilità di interagire con i gruppi funzionali carichi sia positivi che negativi . In particolare il Clorpyrifos è stato bandito dalla commercializzazione e dall'uso a partire dal 2020 e quindi in breve tempo non dovrebbe più porsi il problema della sua eliminazione , mentre resta ovviamente del Pyroxyfen e/o di altri principi attivi non polari , almeno con questo sistema a resina ; tuttavia a questo punto della ricerca si apre la possibilità di finalizzare il lavoro ipotizzando un doppio passaggio , ovvero fare passare l'olio essenziale su entrambi i tipi di resina (sia cationiche che anioniche) in modo da compendiare e mediare le due attività per arrivare al quasi totale disinquinamento . Alternativamente si potrebbe pensare alla formazione di un “ letto misto “ contenente le due resine in forma già attivata mescolate insieme in modo accurato , sul quale fare passare l'olio essenziale con l'obiettivo di ottenere in un unico trattamento l'auspicabile risultato del totale disinquinamento . Si è deciso di procedere in entrambe le direzioni ; nel primo caso , avendo a disposizione tutte le campionature totali dei precedenti trattamenti , questo è stato fatto utilizzando la resina A 513 come prima e la C 160 come seconda , senza nulla variare rispetto a quanto fino ad ora fatto , ma utilizzando i due trattamenti in successione , avendo cura ovviamente di massificare tutti i 16 B/V del primo trattamento prima di alimentare il secondo .

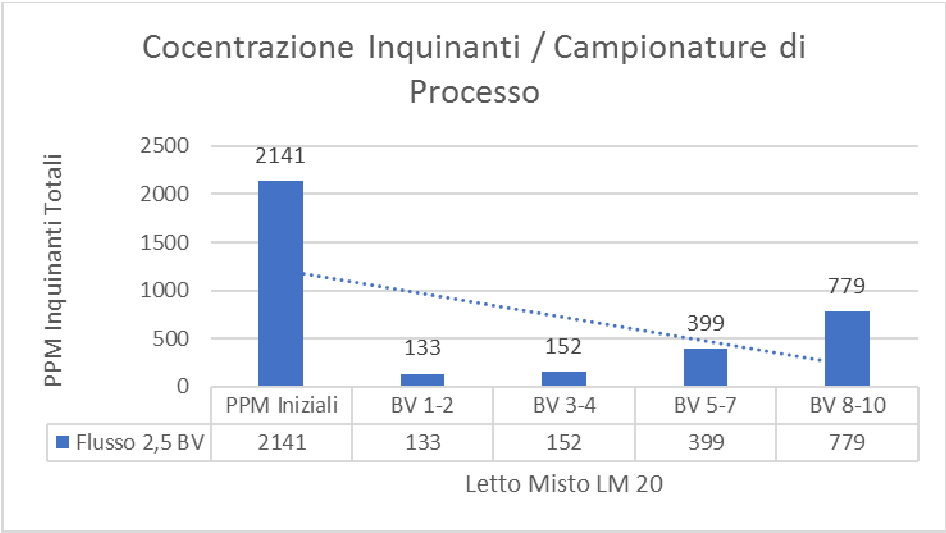
Il risultato sopra indicato ci permette di dire che il trattamento combinato a resine funzionalizzate è sicuramente un sistema pratico ed utilizzabile per la risoluzione del problema del residuo dei pesticidi nell'olio essenziale ; vengono infatti totalmente eliminati dall'olio essenziale di partenza il Pirimetanil , l'OPP , il Fludioxymil , il Phosmet , l'Imazalil ed il Dicofol , praticamente azzerando la concentrazione iniziale di pesticidi

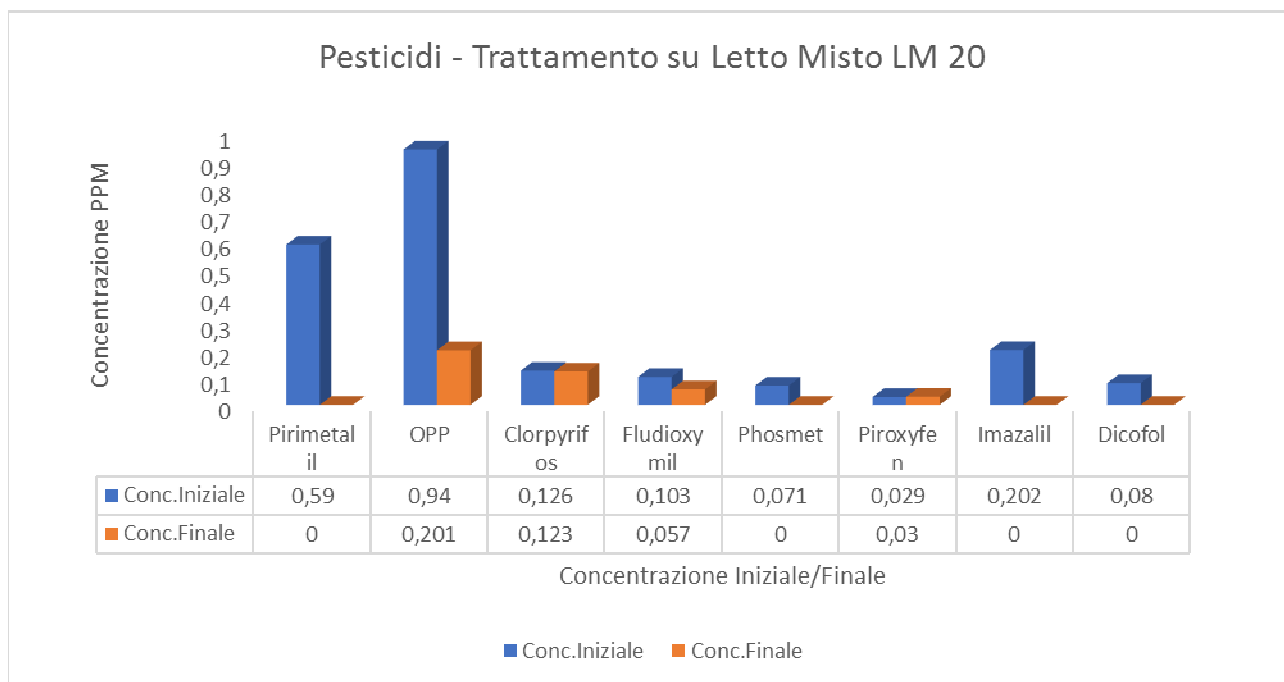
Nel caso invece della direzione di ricerca del “ letto misto “ si è provveduto alla attivazione delle due resine in due singoli e diversi momenti , ovvero lasciando percolare la soluzione acida al 5% su una porzione della resina cationica C 160 e la soluzione basica al 5% sulla resina anionica A 513 , in modo da procedere alla loro attivazione ; a questo punto le due resine attivate sono state prelevate dalle rispettive colonne e mescolate intimamente fra di loro , in una proporzione che prevede comunque una maggiore parte di quella cationica 60% ed una minore di quella anionica 40% . Il motivo di questo sta nel fatto che dalle concomitanti analisi chimico analitiche sulle campionature degli olii essenziali trattati appare che le resine cationiche sono meno “ invasive “ nei confronti dell'analitica base dell'olio di partenza e quindi questo ratio di mescolanza fra le due resine tiene conto in un certo senso del minore impatto possibile sui dati analitici dell'olio stesso ; infine una colonna è stata caricata con lo stesso volume delle prove precedentemente illustrate (ml 120) e si è effettuato il percolamento dell'olio essenziale START . Si è deciso di non alimentare 16 B/V in totale come in precedenza perché questo sarebbe in realtà corrisposto a dei B/V in alimentazione molto maggiori rispetto alle proporzioni delle singole resine utilizzate , ma piuttosto 10 B/V totali che comunque corrispondono a circa 14 B/V sulla porzione di resina cationica e circa 20 B/V su quella anionica . Il flusso utilizzato è stato sempre di 2,5 B/V h .

	Pirimetanil	OPP	Cloroyrifos	Fludioxymil	Phosmet	Pyroxyfen	IMZ	Dicofol	Totale
Start	0,59	0,94	0,126	0,103	0,071	0,029	0,202	0,08	2,141
LM 20 1-2	0	0	0,105	0	0	0,028	0	0	0,133
LM 20 3-4	0	0	0,125	0	0	0,027	0	0	0,152
LM 20 5-7	0	0,15	0,131	0,085	0	0,033	0	0	0,399
LM 20 8-10	0	0,52	0,126	0,104	0	0,029	0	0	0,779
Media	0,000	0,201	0,123	0,057	0,000	0,030	0,000	0,000	0,399
Rid % su start	100,000	78,617	2,302	44,951	100,000	-2,069	100,000	100,000	81,364

Con questo sistema a letto misto (LM 20) si è ottenuta una riduzione superiore all'80% del carico inquinante iniziale , ma questo solo se ci riferiamo al totale dei BV passati , ovvero 10 ; infatti fino al 4-5 B/V la riduzione era molto maggiore , pari a circa il 94% . A partire dal 5 B/V abbiamo

cominciato a rivedere la presenza dell'OPP e del Fludioxomil che invece in precedenza venivano completamente eliminati dalle resine anioniche , mentre Pirimetanil , Phosmet , Imazalil e Dicofol vengono totalmente trattenuti ; notiamo ovviamente la presenza a partire già dall'inizio del trattamento sia del Clorpirifos che del Pyroxyfen , i quali , come già visto in precedenza nello studio analitico sulle singole resine , non vengono mai trattenuti a causa della loro formula di struttura non polare . Risulta quindi evidente che il sistema a letto misto funziona ma deve essere alimentato con pochi B/V e questo perché comunque ci si deve riferire alla quantità effettiva di resina funzionale di ciascun tipo presente nella miscelazione . Rispetto al doppio passaggio , sicuramente più complesso , più lungo e probabilmente operazione che genera una maggiore quantità di perdite e sfridi a livello industriale , il sistema a letto misto mostra un peggioramento della performance .





Trattamento combinato membrana ceramica NF + resina funzionalizzata

Una campionatura di olio essenziale inquinato da pesticidi è stata utilizzata per un trattamento su membrana semipermeabile di nanofiltrazione ; l'idea a monte di questo trattamento sarebbe quella di verificare se questa volta un frazionamento importante dei principi attivi presenti nell'olio potesse essere effettuato non per affinità di sostituzione con i gruppi acidi /basici delle resine funzionalizzate , ma piuttosto per le caratteristiche dimensionali delle molecole , attraverso un processo quindi esclusivamente fisico come rappresentato dai sistemi a membrane semipermeabili ; quasi tutti i pesticidi in esame hanno dei pesi molecolari molto bassi e le membrane di NF , caratterizzate da un cut off molecolare compreso fra 200 e 1000 Dalton , possono costituire una barriera fisica , e quindi trattenere i principi attivi dalla parte del retentato . Inoltre il meccanismo di separazione per nano filtrazione non dipende solo esclusivamente dal cut off molecolare , ma anche da fenomeni di reiezione causati da interazioni deboli di tipo elettrico che possono avvenire fra la molecola del principio attivo e le due facce della stessa membrana . Ovviamente sarà normale aspettarsi che anche una buona parte delle sostanze dell'olio costituenti il residuo fisso e/o il residuo non volatile , così come parte di quelle che partecipano a formare il bouquet caratteristico come le aldeidi ed in genere i composti ossigenati , resteranno anch'esse nella parte del retentato ,

deprivando del loro contributo la parte filtrata ; in questo senso potremo sempre utilizzare il sistema a resine funzionalizzate precedentemente messo a punto cercando di eliminare definitivamente il carico inquinante trattando proprio la parte del ritentato , il quale , raccolto dopo il passaggio su resina , potrà essere finalmente ricombinato con la parte del permeato già auspicabilmente libera dall'inquinamento da pesticidi . Questo sistema trae le sue motivazioni dalle concomitanti analisi chimico analitiche che vengono effettuate sulle porzioni di olio in uscita dai trattamenti a resina , ed è volto a migliorare quella percentuale di ritenzione delle sostanze appartenenti alla normale analitica dell'olio stesso . Infatti così procedendo avremo comunque già una parte delle sostanze costituenti il residuo non volatile e/o aldeidiche nel permeato del trattamento UF libere da pesticidi , mentre il resto di queste arriveranno dalla riconbinazione con il ritentato dopo il trattamento sulle resine per la definitiva eliminazione del contenuto dei pesticidi ; attuando questo sistema combinato riteniamo di potere ottenere , a fronte di una importante e prevista riduzione/eliminazione del carico totale degli inquinanti , anche un migliore quadro analitico di base . La scelta del polimero di NF da utilizzare avrebbe da solo costituito la gran parte del problema , in quanto l'olio essenziale è costituito per quasi l'85% da Limonene , la cui classe di appartenenza è idrocarburica e quindi fortemente aggressiva nei confronti di molti dei materiali polimerici in uso ; il PAN (poliacrilonitrile) o il PES (polietersulfone) potrebbero resistere all'olio essenziale , ma una serie di prove dovrebbero essere condotte solo per la verifica del loro comportamento ; per questo motivo si è deciso di utilizzare una membrana realizzata in ceramica , e quindi per definizione resistente . Di seguito viene riportato uno studio sperimentale effettuato sull'olio essenziale di limone utilizzando due membrane ceramiche tubolari con taglio molecolare di 500 e 750 dalton, rispettivamente. Le caratteristiche di queste due membrane sono riportate nella Tabella 1.

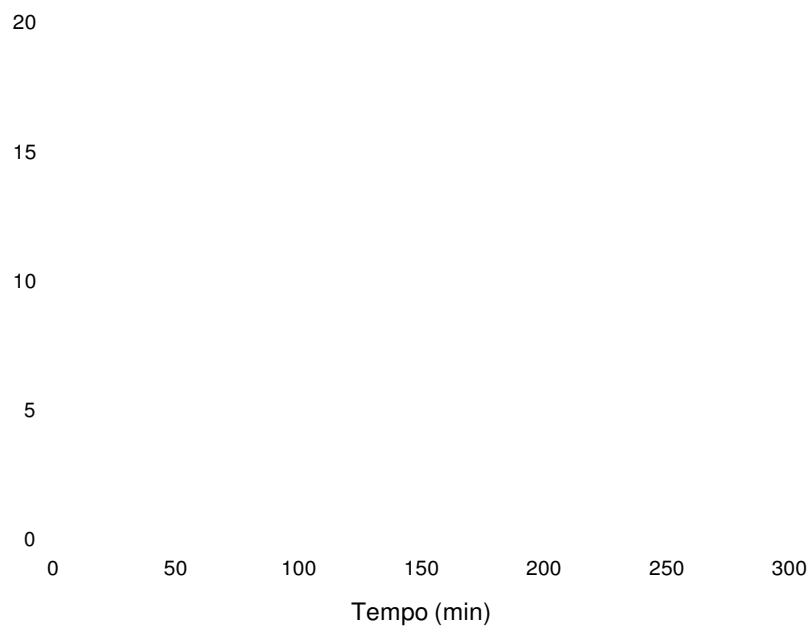
Tabella 1 – Caratteristiche di membrane ceramiche impiegate per il trattamento di olio essenziale di limone

Tipo	Inopor	Tami
Configurazione	monotubo	monotubo
Materiale	TiO ₂	TiO ₂
Cut-off	500 Da	750 Da
Dimensione media dei pori	1.0 nm	-
Porosità	30-40%	-
Lunghezza	250 mm	250 mm
Diametro esterno	10 mm	10 mm
Area di membrana	0.0048 m ²	0.0041 m ²
pH operativo	0-14	0-14
Temperatura operativa	<350°C	<350°C

In Figura 1 viene riportato l'andamento temporale del flusso di permeato per una generica prova effettuata con la membrana Inopor da 500 dalton ad una pressione transmembrana di 7 bar e ad una temperatura di 25°C. Il flusso di permeato iniziale, pari a circa 7.5 l/m²h, subisce dopo pochi minuti una lieve diminuzione e raggiunge uno stato stazionario pari a 5 l/m²h.

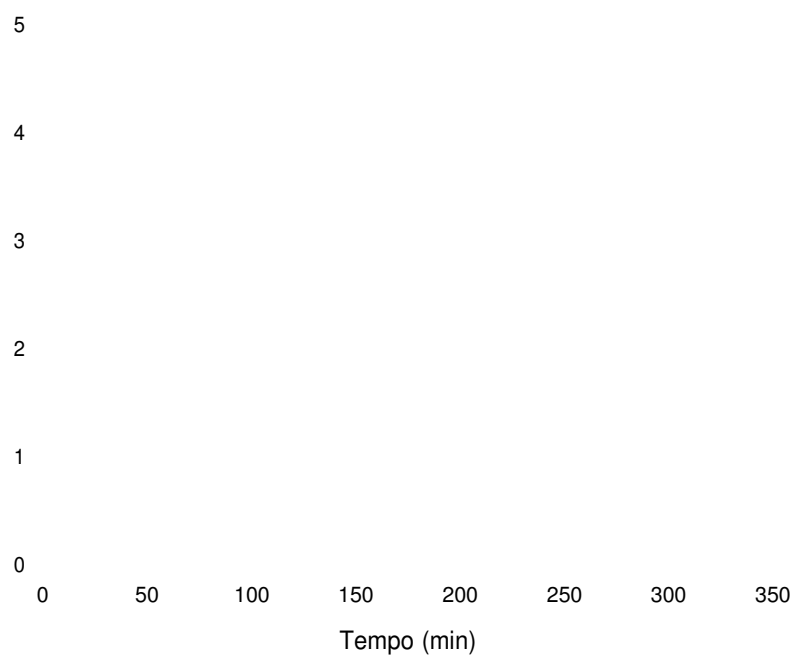
In Figura 2 viene riportato l'andamento temporale del flusso di permeato per una generica prova effettuata con la membrana Tami da 750 dalton ad una pressione transmembrana di 7 bar e ad una temperatura di 25°C. In questo caso il flusso di permeato iniziale è pari a circa 2.2 l/m²h. Allo stato stazionario il flusso di permeato assume un valore di 1.5 l/m²h.

Figura 1 - Trattamento di olio essenziale di limone con membrana ceramica Inopor.



Andamento temporale del flusso di permeato.

Figura 2 – Trattamento olio essenziale di limone con membrana ceramica Tami

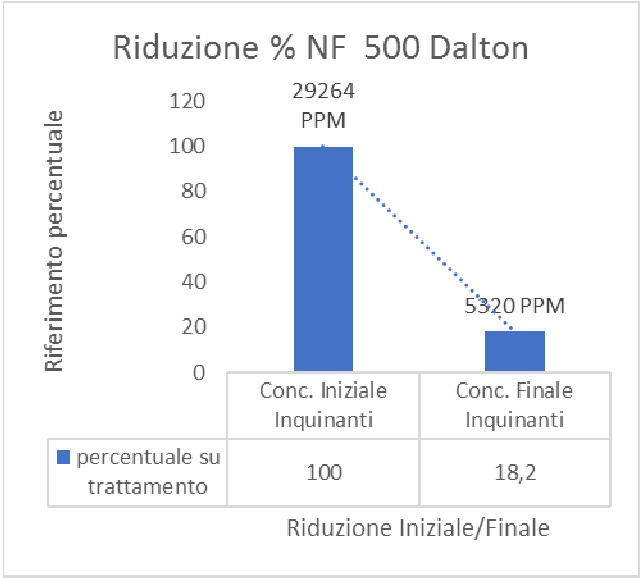


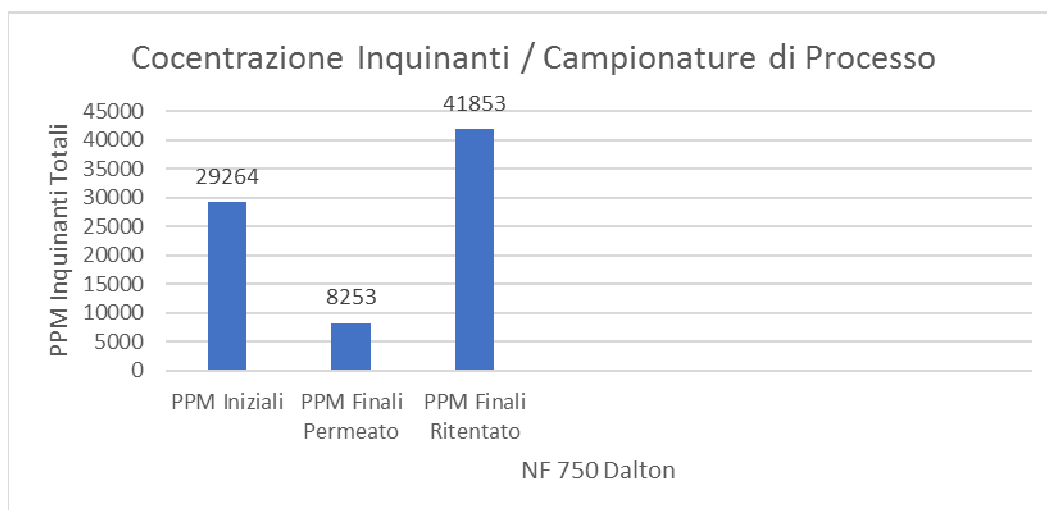
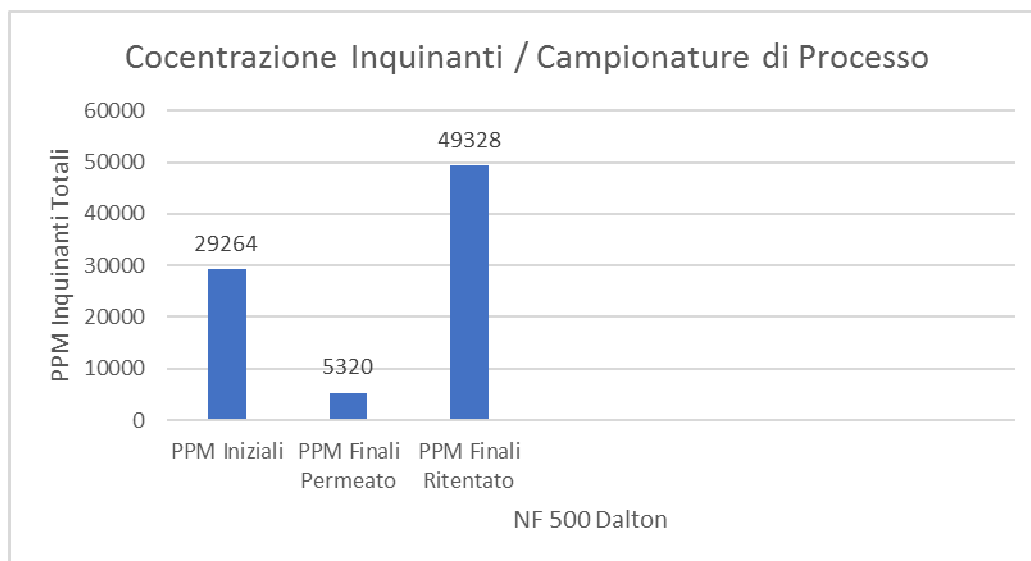
Le membrane ceramiche hanno prodotto pertanto flussi di permeato significativamente più bassi rispetto a quelli ottenibili con le membrane in PAN o altro polimero composito , ma il fatto positivo di avere a disposizione un materiale ceramico resistente all'aggressività chimica giustifica la scelta. L'analisi delle frazioni di permeato prodotte ha dimostrato come queste risultino abbastanza diverse dal feed, sia dal punto di vista organolettico che dal punto di vista analitico. In particolare, i campioni di permeato risultano avere un diverso aroma ed un contenuto in colore ridotto rispetto al feed , a testimonianza del fatto che una buona parte dei carotenoidi (clorofille) che costituiscono il colore giallo paglierino dell'olio vengono anch'esse ritenute . Dal punto di vista cromatografico, nei campioni di permeato si nota una diminuzione dal 5 al 10 % di alcuni componenti della frazione volatile (alcoli, esteri, aldeidi) e una diminuzione dal 10 al 50 % di alcuni componenti della frazione non volatile (cumarine).

Andando nei dettagli , per queste esperienze si è scelto un olio inquinato in maniera differente rispetto al precedente “ olio modello “ , e questo per allargare lo spettro dei principi attivi passibili di reattività con il sistema ; fra l'altro la concentrazione totale degli inquinanti è di circa 10 volte superiore a quest'ultimo . L'olio è stato passato sulle due membrane secondo le condizioni operative sopra riportate e si è deciso di raccogliere come permeato esattamente il 50 % del feed , e questo per meglio facilitare i conteggi relativi ; infatti parimenti alla riduzione della concentrazione dei principi attivi dal lato del permeato (e quindi anche alla contemporanea riduzione del colore e della parte analitica di base) , si verifica un arricchimento di tutto quanto venga ritenuto sulla parte del ritentato .

NF 500 Dalton	Buprofezin	Fenamiphos	Fenpropratin	Fenpyroximate	Imazalil	Metalaxyl	Pyrimetanil	Pyriproxyfen	TBZ	Totale
Feed	0,275	0,100	0,150	0,205	9,460	0,155	18,025	0,154	0,740	29,264
Permeate	0,255	0	0	0,08	1,47	0,12	3,249	0,146	0	5,32
Riduzione %	7,3	100,0	100,0	61,0	84,5	22,6	82,0	5,2	100,0	81,8
Ritentate	0,286	0,186	0,277	0,296	16,81	0,21	29,6	0,213	1,45	49,328
Incremento %	104	186	184,67	144,39	177,70	135,48	164,22	138,31	195,95	168,6
NF 750 Dalton	Buprofezin	Fenamiphos	Fenpropratin	Fenpyroximate	Imazalil	Metalaxyl	Pyrimetanil	Pyriproxyfen	TBZ	Totale
Feed	0,275	0,100	0,150	0,205	9,460	0,155	18,025	0,154	0,740	29,264
Permeate	0,275	0	0	0,110	1,9	0,155	5,6	0,153	0,06	8,253
Riduzione%	0,0	100,0	100,0	46,3	79,9	0,0	68,9	0,6	91,9	71,8
Ritentate	0,265	0,160	0,245	0,237	14,300	0,170	25,060	0,186	1,230	41,853
Incremento %	96,36	160,00	163,33	115,61	151,16	109,68	139,03	120,78	166,22	143,02

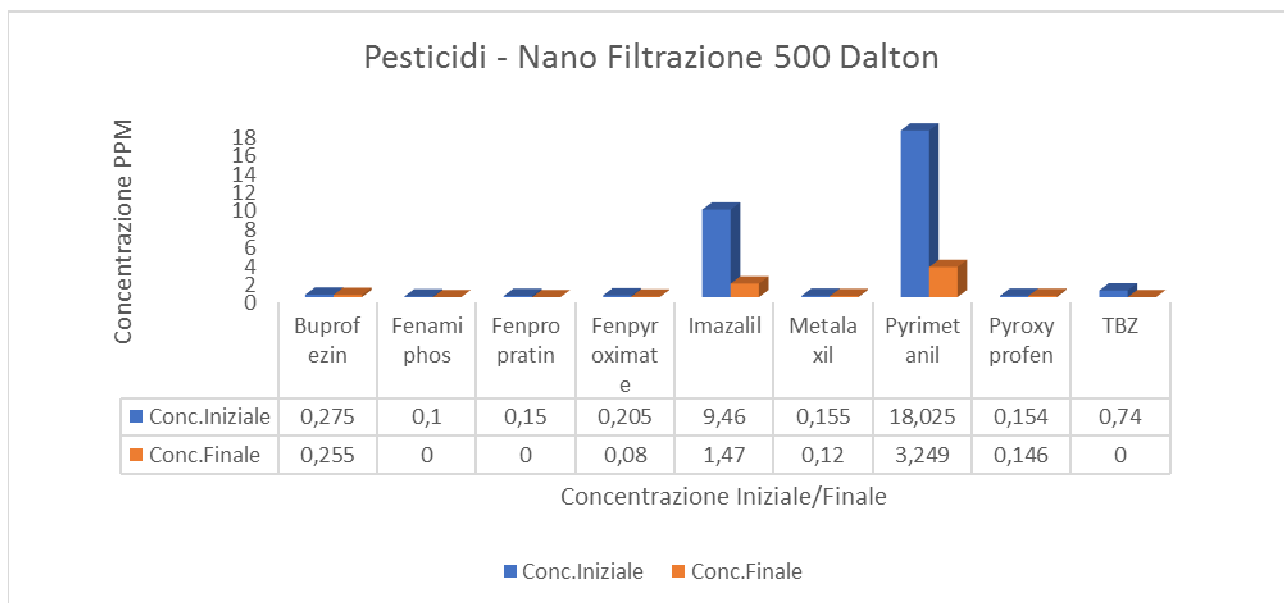
Nel trattamento su membrana da 500 Dalton , a fronte delle iniziali 29264 ppm di inquinanti , si ottiene una riduzione nel permeato pari all’81,8% , a cui corrisponde un contemporaneo incremento della concentrazione sul ritentato del 168,6% sul valore del feed . Risultati leggermente inferiori nel caso del trattamento su membrana da 750 Dalton , dove la riduzione sul permeato scende al 71,8% e di conseguenza l’incremento sul ritentato si ferma al 143,02% . Di seguito le figure per una più immediata comprensione :



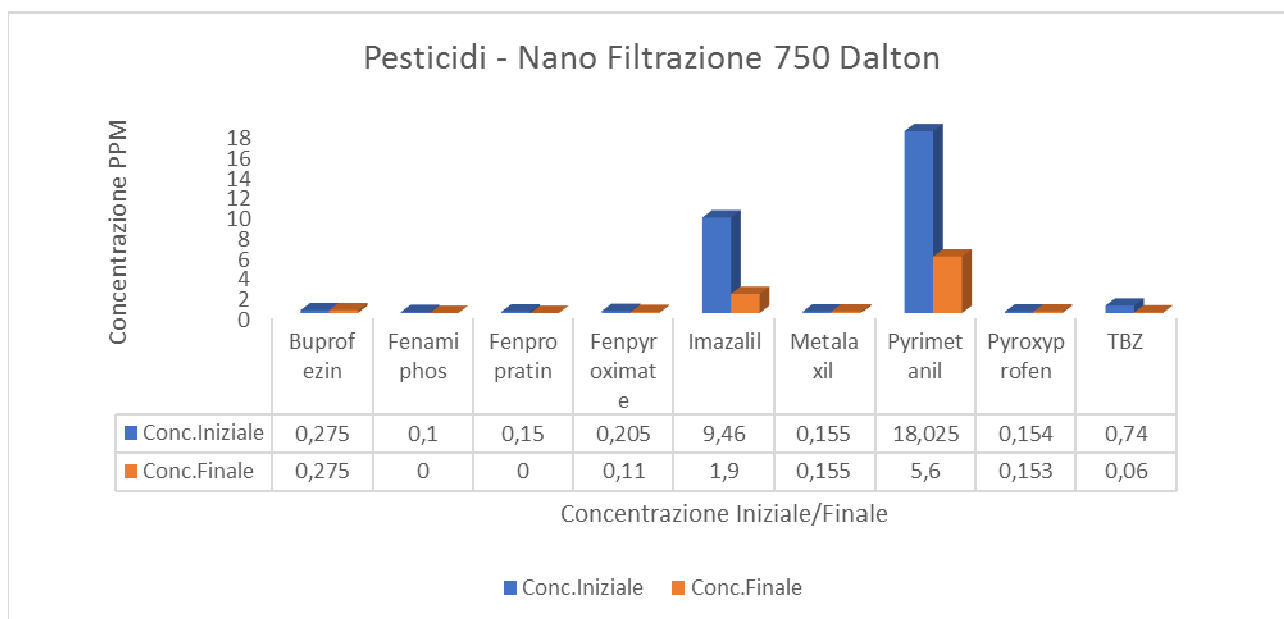


Appare quindi evidente che il frazionamento dei pesticidi nel caso della membrana da 500 Dalton avviene nell'ordine di una percentuale del 18,2% residuale nella fase del permeato (pari a 5320 ppm) , contro un incremento nella fase del ritenuto che raggiunge la concentrazione di 49328 ppm . Nel contempo nel caso della membrana da 750 Dalton , il cut off più elevato fa sì che la concentrazione sul permeato sia maggiore e contemporaneamente si registra una minore concentrazione sul ritenuto , pari a 41853 ppm .

Per quanto riguarda invece il dettaglio dei singoli pesticidi , notiamo che solo su 3 (Fenamiphos, Fenpropratin e TBZ) non si trova più traccia nel permeato , mentre gli altri vengono diffusi in varie percentuali .



Questo si ripete anche nel caso della membrana più larga , dove tuttavia comincia a comparire il TBZ ed in genere si verifica una diffusa maggiore concentrazione nel permeato di tutti i principi attivi



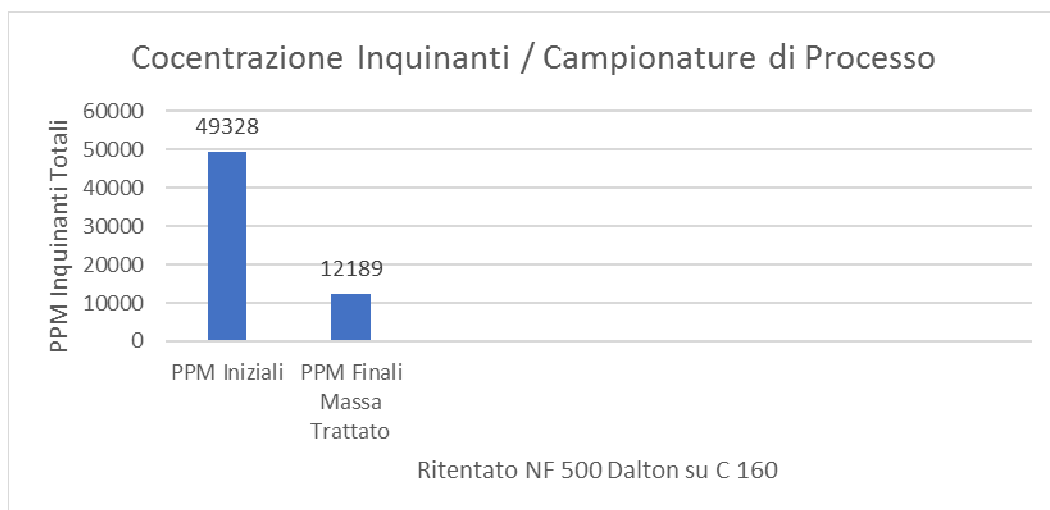
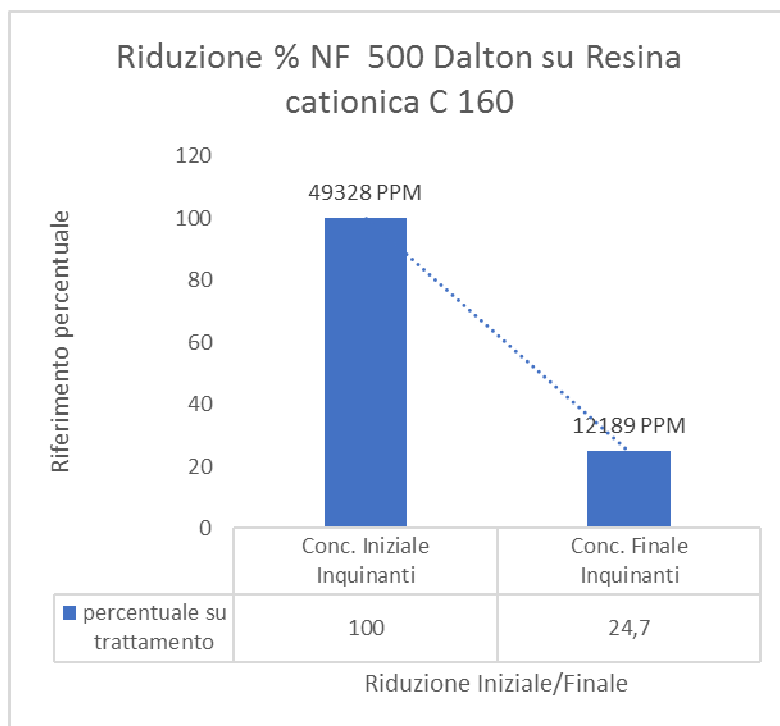
Il passaggio successivo è stato quindi quello di isolare la parte del ritentato , in peso costituente il 50% del feed , e costruire una prova di passaggio su una resina funzionalizzata fra quelle già scelte in precedenza ; rispetto tuttavia alle prove precedenti ci troviamo di fronte ad un carico inquinante di gran lunga maggiore ed inoltre alla necessità di preservare il più possibile sia la parte analitica di base dell'olio stesso che la colorazione gialla intensa che caratterizza il ritentato . Abbiamo quindi operato delle scelte :

- Utilizzo di una resina cationica (C 160) la quale ci da maggiore garanzia di un impatto quasi nullo sul contenuto delle aldeidi e sicuramente contenuto sull'indice dei carbonili , unitamente ad un generico comportamento “ indifferente “ al colore dell'olio , non altresì mostrato dalle resine di tipo anionico forte . Inoltre la presenza di abbondante concentrazione di Pyrimetanil , pesticida molto sensibile alla interazione di tipo cationico , ci conforta in questa scelta .
- Scelta di una coppia “ Ciclo Totale/ Flusso orario “ sicuramente più conservativa , visto l'elevatissimo carico inquinante ; invece di procedere con 14 B/V ed un flusso orario pari a 2,5 o 4,0 B/V , abbiamo scelto di alimentare la colonna con 7 B/V ad una velocità di flusso di 1,5 B/V
- Fra le due prove viene illustrata quella eseguita nelle condizioni indicate a partire dal ritentato ottenuto utilizzando la membrana con Cut off 500 Dalton , la quale ha prodotto un permeato più pulito .
- Utilizzo delle stesse colonne in vetro precedentemente utilizzate con la stessa carica di ml 120 di resina .

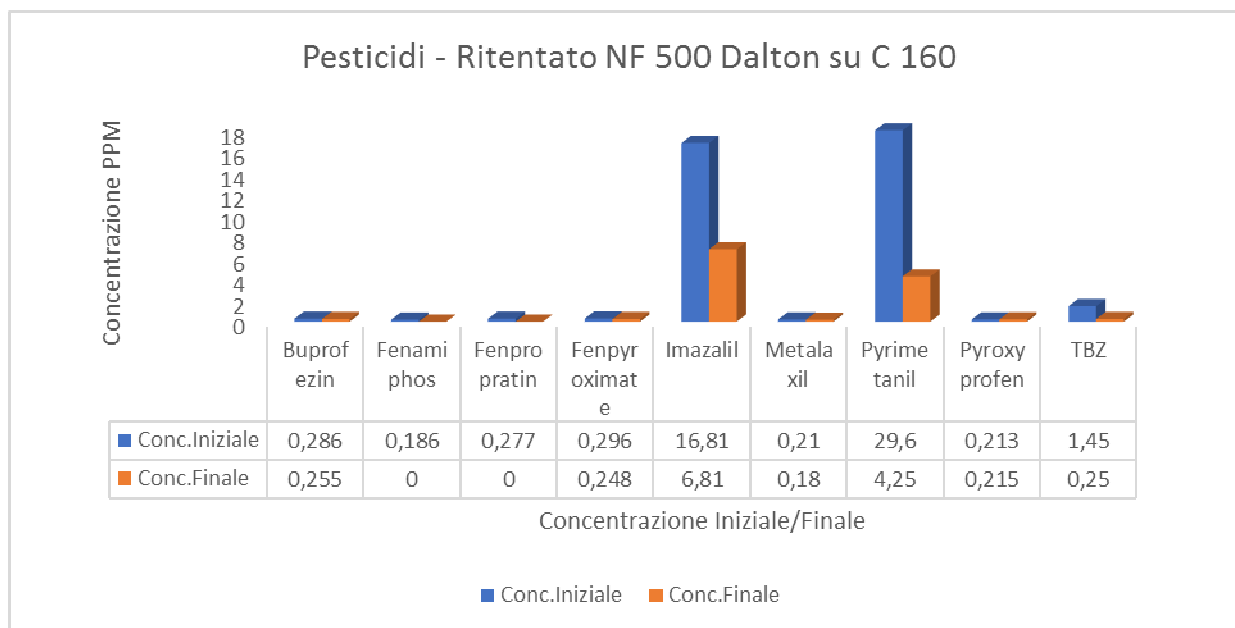
La prova è stata effettuata secondo le modalità sopra riportate ; particolare attenzione è stata posta nel verificare eventuali variazioni di colore fra il feed e l'uscita della colonna , in quanto se questo avvenisse ci si dovrebbe porre un serio problema di fattibilità dell'intero processo . In effetti , come già mostrato nelle prove precedenti , le resine di tipo cationico non agiscono sulla colorazione dell'essenza . La massa finale del ritentato è stata quindi analizzata per il contenuto di pesticidi , riassunto in questa tabella :

Pesticidi	Conc.Iniziale	Conc.Finale
Buprofezin	0,286	0,255
Fenamiphos	0,186	0
Fenpropratin	0,277	0
Fenpyroximate	0,296	0,248
Imazalil	16,81	6,81
Metalaxil	0,21	0,18
Pyrimetanil	29,6	4,25
Pyroxyprofen	0,213	0,215
TBZ	1,45	0,25

Come si può notare dalla tabella sopra a fronte di un totale di 49328 ppm di inquinanti totali , in seguito al trattamento su resina cationica C 160 , il carico totale si riduce a 12189 ppm , mostrando una concentrazione residua percentuale espressa nella sottostante figura :



Andando in dettaglio sulle singole ritenzioni per pesticida effettuate dalla resina , notiamo che questa effettua delle riduzioni molto importanti , ma non riesce ad azzerare il contenuto di Pyrimetanil , probabilmente a causa della elevatissima concentrazione di partenza ; d'altra parte mantenere condizioni operative ancora più ridotte , ovvero modificare ancora al ribasso sia il ciclo totale che il flusso orario , non ci è sembrato utile in funzione di una futura eventuale industrializzazione .



Avendo quindi a disposizione entrambe le analisi multiresiduali delle fasi e conoscendo la percentuale di mescolamento del permeato da NF 500 Dalton con il Ritentato NF 500 Dalton alimentato sulla resina cationica C 160 (appositamente scelto in 50:50) , l'olio di limone ricostituito presenta una colorazione analoga a quella iniziale e dati analitici di base che verranno in seguito esplicitati ; per quanto riguarda i risultati ottenuti sulla riduzione dei pesticidi in relazione al feed , questi vengono espressi dalla seguente tabella :

Combinato NF 500 + C 160	Fenamiphos	Fenpropratin	Fenpyroximate	Imazalil	Metalaxyl	Pyrimetanil	Pyriproxyfen	TBZ	Totale
Feed	0,100	0,150	0,205	9,460	0,155	18,025	0,154	0,740	29,264
Trattato combinato Totale	0	0	0,164	4,14	0,15	3,74	0,18	0,125	8,754
Riduzione% effettuata	100,00	100,00	20,00	56,24	3,23	79,25	-16,88	83,11	70,09

Da dove si evince che il trattamento combinato membrana + resina porta ad una riduzione sostanziale dei pesticidi del 70% , quasi tutta espressa da riduzioni dei singoli componenti piuttosto che da vera e propria eliminazione di sostanze attive .

In conclusione dobbiamo affermare che il sistema combinato sopra analizzato sembra essere troppo complesso dal punto di vista tecnico industriale a fronte di una riduzione del carico inquinante comunque non risolutiva ; in questo senso il precedente sistema di “ doppio passaggio “ fra le due resine C 160 ed A 513 , ovvero sia cationiche che anioniche , ha portato ad una riduzione quasi totale dei pesticidi presenti (riduzione del 93% circa) con fra l'altro la totale eliminazione di 5 dei 7 pesticidi analizzati e questo anche in maggior misura rispetto al sistema a letto misto . In questo senso diventa più semplice pensare ad una eventuale industrializzazione del sistema , in quanto la capacità di resina da installare in due colonne successive non sarà certamente elevata .

Considerando infatti che già una quantità annuale di olio inquinato di lt 10.000 può essere considerato corretto per una azienda di medie dimensioni , e che questo olio non deve essere certamente trattato tutto in una volta ma piuttosto contestualmente alla sua produzione dalla trasformazione diretta , una coppia di colonne che possano trattare lt 300 alla volta sembrano più che congrue con la validità del sistema . Per trattare lt 300 sarà necessario installare non più di lt 30 di resina funzionalizzata per colonna , la quale resina andrà di volta in volta sostituita per il trattamento successivo



