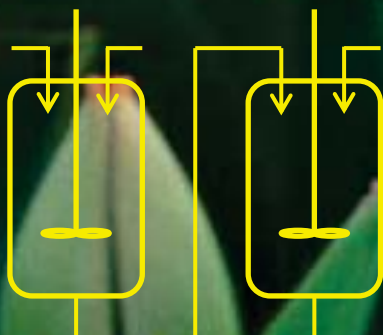


Progettazione e realizzazione di un impianto su scala di laboratorio per la produzione di chelati per l'agricoltura

Progettazione e realizzazione di un impianto su scala di laboratorio per la produzione di chelati per l'agricoltura

Anna Garamella

Anna Garamella





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

**Progettazione e realizzazione
di un impianto su scala di laboratorio
per la produzione di chelati per l'agricoltura**

Tesi in
Reattori chimici

Relatore:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Candidato:

Anna Garamella

0620200111

Correlatori:

Ing. Sara Cascone

Ing. Felice De Santis

Anno Accademico 2011/2012

Ai miei genitori, per me modelli di vita

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman

La data prevista per la discussione della tesi è il 12.11.2012

Fisciano, 30.10.2012

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	V
Indice delle tabelle	IX
Introduzione.....	1
1.1 Cenni sulla nutrizione delle piante	2
1.1.1 Il ferro	3
1.1.2 Clorosi ferrica e relativi rimedi	7
1.2 Stato dell'arte	14
1.2.1 Processi di sintesi	15
1.2.2 Problematiche analitiche	17
1.3 Obiettivi	20
Materiali e metodi	23
2.1 Materiali	24
2.1.1 Reagenti	24
2.1.2 Solventi	26
2.1.3 Chelandi	28
2.1.4 Prodotti	28
2.2 Metodi	29
2.2.1 Preparazione	30
2.2.2 Analisi	33

Impianto di produzione 45

3.1 Scelta e dimensionamento dell'impianto	46
3.1.1 Reazione	46
3.1.2 Estrazione con recupero dei reagenti	47
3.1.3 Chelazione	47
3.1.4 Evaporazione/essiccamento	48
3.2 Progettazione e realizzazione del controllo	48
3.2.1 Lettura di segnali analogici (pH e temperatura)	49
3.2.2 Lettura e scrittura analogiche	51

Risultati e discussione 55

4.1 Conduzione prove	56
4.1.1 Preparazione	56
4.1.2 Condizionamento	57
4.1.3 Campionamento	58
4.1.4 Estrazione	58
4.1.5 Chelazione	58
4.1.6 Lavaggio	59
4.2 Sintesi	59
4.2.1 Sintesi 1	59
4.1.2 Sintesi 2	62
4.3 Risultati	65

Dimensionamento di massima 73

5.1 Impianto su scala industriale	74
5.1.1 Schema d'impianto	74
5.2 Dimensionamento unità operative	75
5.2.1 Vessel 1	75
5.2.2 Vessel 2	76
5.2.3 Ciclo di sintesi	76

Conclusioni e prospettive.....77

6.1 Conclusioni e prospettive _____ 78

Bibliografia.....81

Indice delle figure

Figura 1 - Morfologia tipo della radice di una pianta [3]	5
Figura 2 - Disponibilità degli ioni Fe (II) e Fe (III) in base al pH del terreno [4]	6
Figura 3 - Sintomi di carenza di Fe nei cotiledoni [3]	8
Figura 4 - Disponibilità relativa di ferro in base al pH ed alla presenza di fosfati nel terreno dopo 1, 2 e 24 ore dall'applicazione di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,02% in soluzione) [4].....	9
Figura 5 - Stabilità di alcuni chelati di ferro al variare del pH del suolo. Per 100 μM di chelato e per un massimo di 10 μM di Cu^{2+} in soluzione [15].	10
Figura 6 - Strutture spaziali degli isomeri (a) racemico o,o-EDDHAFe; (b) meso o,o-EDDHAFe e (c) o,p-EDDHAFe; (d) rest-EDDHAFe [18]	11
Figura 7 - Isomeri posizionali (orto e para) e geometrici (racemico e meso) dell' o,o-EDDHA/ Fe^{3+} e dell' o,o-EDDHMA/ Fe^{3+} . Per 100 μM di chelato e per un massimo di 10 μM di Cu^{2+} in soluzione [15].	12
Figura 8 - Agenti chelanti derivati dell'EDDHA presenti in commercio [16]	13
Figura 9 - Stabilità dell'EDDHAFe ed analoghi (con gruppi funzionali e posizioni di sostituzione diverse) al variare del pH del suolo. Per 100 μM di chelato e per un massimo di 10 μM di Cu^{2+} in soluzione [17].....	13
Figura 10 - Schema riassuntivo dei trasportatori metallici attualmente identificati [1]	14
Figura 11 - Reazione di Strecker nel processo di sintesi dell'EDDHA da Kroll et al. del 1957 [23].....	15
Figura 12 - Reazione di tipo Mannich nel processo di sintesi dell'EDDHA di Dexter del 1958 [24].....	16
Figura 13 - Formula di struttura dei tre isomeri posizionali dell'EDDHA [34]	18
Figura 14 - Cromatogramma di una tipica soluzione 25 mg Fe/l di o,o-EDDHAFe standard	20
Figura 15 - Cromatogramma di un tipico prodotto commerciale di EDDHAFe. Picco 1, racemico-o,o-EDDHA/ Fe^{3+} ; Picco 2, meso-o,o-EDDHA/ Fe^{3+} ; Picco 3, o,p-EDDHA/ Fe^{3+} ; Picco 4, p,p-EDDHA/ Fe^{3+} . X= tempo [min] [39].....	20

Figura 16 - Rappresentazione bidimensionale della molecola di fenolo.....	25
Figura 17 - Rappresentazione bidimensionale della molecola di etilendiammina	25
Figura 18 - Rappresentazione bidimensionale della molecola di acido gliossilico ...	26
Figura 19 - Rappresentazione bidimensionale di molecole di idrossido di sodio	26
Figura 20 - Rappresentazione bidimensionale della molecola di toluene	27
Figura 21 - Rappresentazione bidimensionale della molecola di acetonitrile	27
Figura 22 - Rappresentazione bidimensionale della molecola di Tetrabutylammonio idrossido	28
Figura 23 - Rappresentazione bidimensionale dell'acido etilendiammino- N,N'bis(2-idrossi-fenilacetico) complessato ferro-sodico EDDHANaFe	29
Figura 24 - Strutture bidimensionali dei due isomeri dell'EDDHA	29
Figura 25 - Schema della reazione di sintesi dell'EDDHA sodico	30
Figura 26 - Schema della reazione di chelazione dell'EDDHA sodico con un sale di ferro	32
Figura 27 - Schema di base di un'apparecchiatura HPLC	34
Figura 28 - Campione attraversato da un fascio di luce	35
Figura 29 - Taratura HPLC	37
Figura 30 - Cromatogramma di standard non chelati riferito alla diluizione S_0	38
Figura 31 - Cromatogramma di standard chelati riferito alla diluizione S_0	39
Figura 32 - Cromatogramma del campione non chelato prelevato dopo un'ora di reazione	40
Figura 33 - Schema della procedura di chelazione dei prelievi	41
Figura 34 - Cromatogramma del campione chelato prelevato dopo un'ora di reazione	42
Figura 35 - Cromatogramma del prodotto chelato	43
Figura 36 - Andamento della tensione rispetto al pH di soluzioni tampone usate per tarare la sonda di pH	49
Figura 37 - Interfaccia grafica dei programmi di controllo	52
Figura 38 - Scheda USB-6008 12-bit, 10kS/s - Multifunction I/O and NI- DAQmx	53
Figura 39 - Linea temporale della fase di reazione per la I sintesi	60
Figura 40 - Linea temporale delle fasi di separazione e chelazione per la I sintesi ..	60
Figura 41 - Andamento dei valori di temperatura registrati nei due reattori durante il tempo di sintesi	61

Figura 42 - Andamento dei valori di pH registrati nei due reattori durante il tempo di sintesi.....	61
Figura 43 - Linea temporale della fase di reazione per la II sintesi	62
Figura 44 - Linea temporale delle fasi di separazione e chelazione per la II sintesi.....	62
Figura 45 - Andamento dei valori di pH registrati nei due reattori durante il tempo di sintesi.....	63
Figura 46 - Cromatogramma del prodotto ottenuto analizzato tramite HPLC.....	65
Figura 47 - Andamento delle moli di EDDHA prodotte dalla sintesi, rispetto al tempo di reazione	66
Figura 48 - Andamento dell'assorbanza contro il tempo di eluizione al variare del tempo di reazione	67
Figura 49 - Schema di impianto industriale di massima.....	74

Bibliografia

1. Madhava Rao, Raghavendra, Janardhan Reddy – Physiology and molecular biology of stress tolerance in plants, 2006
2. K. Mengel, E. Kirby – Principles of Plant Nutrition, 1978
3. G. Hochmuth - Iron (Fe) Nutrition of Plants – University of Florida
4. www.adob.com.pl/images/Files/ADOB%20chelates%20in%20general.pdf
5. M. Gomez-Gallego, M.A. Sierra, R. Alcazar, P. Ramiares, C. Pinar, M.J. Manchen, S. Garcia-Marco, F. Yunta, J.J. Lucena - Synthesis of o,p-EDDHA and Its Detection as the Main Impurity in o,o-EDDHA Commercial Iron Chelates
6. Lindsay W.L. et al, Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper, *Soil Science Society of America Journal*, 42 (3) 421-428 (1977).
7. Katyal, J.C. et al., A new technique of plant analysis to resolve iron chlorosis, *Plant & Soil*, **55** 105–119 (1980).
8. Oserkowsky J., Quantitative relation between chlorophyll and iron in green and chlorotic pear leaves, *Plant Physiology*, **8** 449-468 (1933).
9. Plant disease, Department of crop sciences, University of Illinois at urbana-champaign
10. Fernandez V. et al., Foliar Iron Fertilization: A Critical Review, *Journal of Plant Nutrition*, **28** 2113-2124 (2005).
11. Gris E., Nouvelles experiences sur l'action des composes ferrugineux solubles, appliques a la vegetation, et specialement au traitement de la chlorose et de la debilite des plantes, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, **19** 1118-19 (1844).
12. Niebur W.S. et al., Agronomic Evaluation of Soybean Genotypes Resistant to Iron Deficiency Chlorosis, *Crop Science*, 21 551-554 (1980).
13. Broschat T. K., Effectiveness of Various Iron Sources for Correcting Iron Chlorosis in Dwarf Ixora, *HortTechnology*, **13** (4) 625-627 (2003).

14. Broschat T. K., Effects of Iron Source on Iron Chlorosis and Exserohilum Leaf Spot Severity in *Wodyetia bifurcata*, *HortScience*, **40** (1) 218-220 (2005).
 15. García-Marco S., Contribuciones científicas al marco legal de fertilizantes de quelatos férricos: análisis cromatográfico; eficacia agronómica de o,p-EDDHA/Fe³⁺, *Sección de Química Agrícola Facultad de Ciencias Universidad Autónoma de Madrid* (2005).
 16. Lucena J.J., Synthetic iron chelates to correct iron deficiency in plants, in *Iron nutrition in plants and rhizospheric microorganisms*, L.L. Barton et al., Springer 103-128 (2007)
 17. Smith B.R. et al., Fe-EDDHA alleviates chlorosis in ‘concord’ grapevines grown at high pH, *HortScience*, **41** (6) 1498-1501 (2006).
 18. W. Schenkeveld et al., The behavior of EDDHA isomers in soils as influenced by soil properties (2006).
 19. Yunta F. et al., Chelating agents related to ethylenediamine bis(2-hydroxyphenyl)acetic acid (EDDHA): synthesis, characterization, and equilibrium studies of the free ligands and their Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, and Fe³⁺ chelates, *Inorganic Chemistry*, **42** 5412-5421 (2003).
 20. Álvarez-Fernández A. et al., Evaluation of synthetic iron(III)-chelates. (EDDHA/Fe³⁺, EDDHMA/Fe³⁺ and the novel EDDHSA/Fe³⁺) to correct iron chlorosis, *European Journal of Agronomy*, **22** 119-130 (2005).
 21. Regolamento UE n. 137/2011 della commissione del 16 febbraio 2011, *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea*, L 43/1 (17.2.2011).
 22. Strecker A., Ueber einen neuen aus Aldehyd- Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper (p), *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **91** (3) 349–351 (1854).
 23. Kroll H. et al., A phenolic analogue of ethylenediaminetetraacetic acid, *Journal of the American Chemical Society*, **79** 2024-2025 (1957).
 24. Dexter M., Preparation of phenolic ethylenediaminepolycarboxylic acids, *U.S. Patent 2,824,128* (1958).
 25. Mannich C. et al., Ueber ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd, Ammoniak und Antipyrin, *Archiv der Pharmazie*, **250** 647–667 (1912).
 26. Kornblum et al., Solvation as a Factor in the Alkylation of Ambident Anions: The Importance of the Hydrogen Bonding Capacity of the Solvent, *Journal of the American Chemical Society*, **85** (8) 1141–1147 (1963).
 27. Petree H.E. et al., Preparation of phenolic ethylenediaminepolycarboxylic acids, *U.S. Patent 4,130,582* (1978).
 28. Julien J.A.L. et al., Nouveau procede de preparation de l'acide ethylenediamine N,N'-bis(o-hydroxyphénylacétique) et de derives de celui-ci, *European Patent 0,331,556 A2* (1989).
-

29. Hoefnagel A.J. et al., Process for separating the ortho- and para- isomers of hydroxymandelic acid or a salt thereof, the isomers thus obtained, the use of the ortho-isomer for the preparation of EDDHA, *Patent WO9414746* (1994)
 30. Sierra M.A. et al., Nuevo procedimiento para la preparación de ácidos bis(2-hidroxiaril)aminoacéticos utilizando agentes de transferencia de cianuro, *Patent WO0200604 A1* (2002).
 31. McKenzie et al., Plant Nutrient Based on O, P-Ethylene (Bis) Hydroxyphenyl Glycines, *US 10/599,409* (2005)
 32. Hernández-Apaolaza L. et al., Chromatographic determination of commercial Fe(III) chelates of ethylenediaminetetraacetic acid, ethylene diaminedi(o-hydroxyphenylacetic) acid and ethylenediaminedi(o-hydroxy-p-methylphenylacetic)acid, *Journal of Chromatography*, **789** 453-460 (1997).
 33. Cremonini A. et al., Nuclear magnetic resonance analysis of the iron ligand ethylenediaminedi(o-hydroxyphenyl)acetic acid (EDDHA) employed in fertilizers, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49** 3527-3532 (2001).
 34. Gómez-Gallego M. et al., Synthesis of o,p-EDDHA and its detection as the main impurity in o,o-EDDHA commercial iron chelates, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50** 6395-6399 (2002).
 35. Determination of chelating agents in fertilizers by chromatography Part 2: Determination of Fe chelated by o,o-EDDHA and o,o-EDDHMA by ion pair, *UNI EN 13368-2* (2007).
 36. García-Marco S. et al., Chromatographic determination of Fe chelated by ethylenediamine-N-(o-hydroxyphenylacetic)-N'-(p-hydroxyphenylacetic) acid in commercial EDDHA/Fe³⁺ fertilizers, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54** 1380-1386 (2006).
 37. Hernández-Apaolaza L. et al, Structure and fertilizer properties of byproducts formed in the synthesis of EDDHA, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54** 4355-4363 (2006).
 38. García-Marco S. et al., Effectiveness of ethylenediamine-N-(o-hydroxyphenylacetic)-N-(p-hydroxyphenylacetic) acid (o,p-EDDHA) to supply iron to plants, *Plant & Soil*, **279** 31-40 (2006).
 39. UNI EN 13368-2, Determinazione degli agenti chelanti nei concimi mediante cromatografia. Parte 2: Determinazione del ferro chelato con o,o-EDDHA e o,o-EDDHMA mediante cromatografia a coppia ionica, 2007
 40. www.unipa.it/~dctfpal/camardaanalisiIII/HPLC.doc
-

Ringrazio sentitamente il mio relatore, Prof. Ing. Gaetano Lamberti, che mi ha guidato con grande disponibilità, fornendomi preziosi insegnamenti.

Un ringraziamento speciale va ai miei correlatori, Ing. Sara Cascone e Ing. Felice De Santis, per la grande affabilità, cortesia e competenza con cui mi hanno seguita nella sperimentazione.

Ringrazio di vero cuore le mie colleghe di studi, divenute amiche di vita, Carmen, Laura, Rosangela e Maria Rosaria. Avete reso questi anni trascorsi insieme indimenticabili, non solo per le ansie, le gioie ed i momenti stressanti, ma anche per le risate, le confidenze e l'affetto sincero che è nato tra noi.

Ringrazio i miei parenti. Mi dimostrano tutti, in ogni occasione della mia vita, il grande affetto che nutrono per me.

Ringrazio Filomena e Giovanni. Attraverso la vostra capacità di partecipare così attivamente alla mia vita ho sempre potuto percepire il vostro affettuoso sostegno.

Ringrazio mia sorella-amica-gemella Valeria per essere da me così diversa ma a me così necessaria sempre. Il privilegio di frequentare l'università insieme e di condividere molte cose ci ha reso ancora più complici e senza di te quest'esperienza non sarebbe stata la stessa.

Ringrazio mio padre per la comprensione e la pazienza che mi ha sempre dimostrato. Tu sai ed io so che i nostri silenzi che valgono più di mille parole.

Ringrazio mia madre. L'amore che mi trasmetti ogni giorno mi accompagna in tutto ciò che faccio e mi ha reso ciò che sono.

Ringrazio Sha per essere cresciuto con me in questi anni. Da qui è iniziato il nostro meraviglioso progetto di vita insieme, grazie per averci creduto, per sapermi essere così vicino anche nei momenti in cui siamo lontani e per essere così fondamentale per me.

