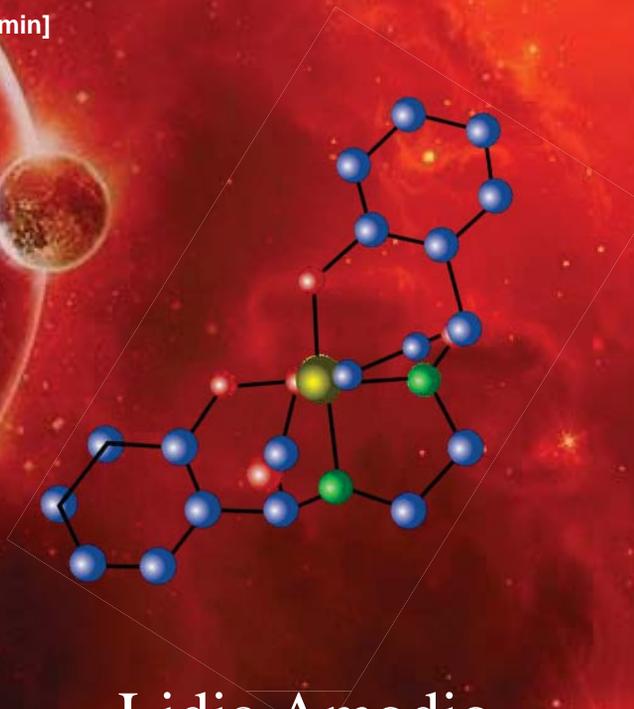
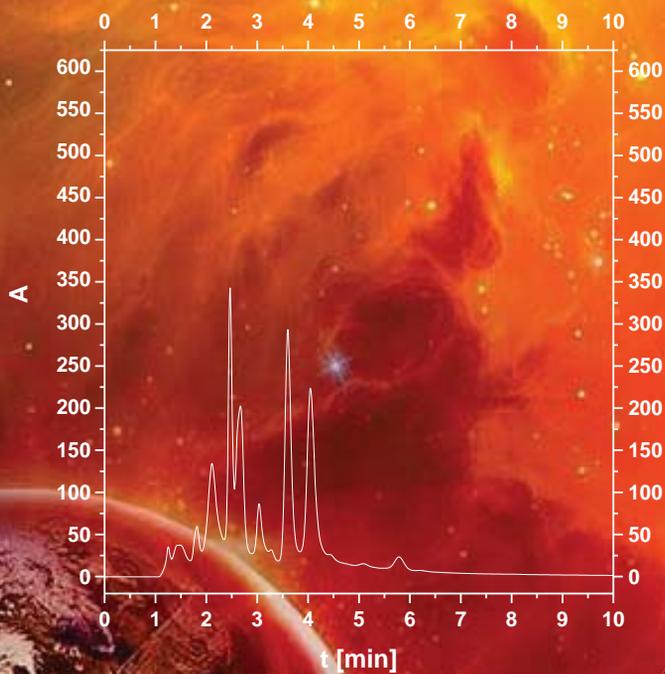


Ottimizzazione del processo di produzione di chelati di ferro per l'agricoltura



Lidia Amodio



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Facoltà di Ingegneria
Dipartimento di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

Ottimizzazione del processo di produzione di chelati di ferro per l'agricoltura

Tesi in
Principi di Ingegneria Chimica

Relatore:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Candidata:

Lidia Amodio

matricola 0612200175

Correlatore:

Ing. Pietro Apicella

Anno Accademico 2015/2016

*C'è una forza motrice più forte del
vapore, dell'elettricità e dell'energia
atomica: la volontà.*

Albert Einstein

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

La data prevista per la discussione della tesi è il 12/05/2016

Fisciano, 12/05/2016

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	IV
Indice delle tabelle.....	VII
Abstract	XI
Introduzione.....	1
1.1 Generalità	2
1.1.1 Il ferro e la sua disponibilità per la pianta	2
1.1.2 Clorosi ferrica e terapie proposte	6
1.1.3 I chelati di ferro	8
1.2 Stato dell'arte	13
1.2.1 Processi produttivi	14
1.2.2 Metodi analitici	18
Obiettivi.....	23
2.1 Obiettivi	24
Materiali e metodi	25
3.1 Materiali	26
3.1.1 Reagenti	26
3.1.2 Solventi	28
3.1.3 Sale di ferro	29

3.1.4 Prodotto: o,o-EDDHA/Fe ³⁺	30
3.2 Apparecchiature _____	30
3.2.1 Impianto pilota	30
3.2.2 HPLC	35
3.2.3 TGA	38
3.3 Sintesi dell' o,o-EDDHA/Fe ³⁺ _____	40
3.3.1 Alimentazione dei reagenti	40
3.3.2 Reazione	41
3.3.3 Estrazione	41
3.3.4 Chelazione	42
3.3.5 Essiccamento, lavaggio e recupero del prodotto	43
3.4 Determinazioni Analitiche _____	43
3.4.1 Analisi cromatografica	43
3.4.2 Analisi dei prodotti	48
3.4.3 Analisi termogravimetrica	49

Risultati e discussione 53

4.1 Caratterizzazione delle diverse formulazioni di solfato ferrico _____	54
4.1.1 Campione di riferimento	54
4.1.2 Solfato 1	55
4.1.3 Solfato 2	56
4.1.4 Solfato 3	58
4.1.5 Solfato 4	59
4.1.6 Solfato 5	60
4.1.7 Solfato 6	61
4.2 Confronto tra due formulazioni di solfato ferrico _____	64
4.2.1 Ciclo 1	65
4.2.2 Ciclo 2	78
4.2.3 Confronto tra i due cicli	90
4.3 Riduzione acido gliossilico _____	90

Conclusioni.....	105
5.1 Conclusioni e prospettive future _____	106
Bibliografia.....	109

Indice delle figure

Figura 1. Assorbimento degli elementi nutritivi in funzione del pH	4
Figura 2. Comportamento di piante di mais (a sinistra) e sorgo (a destra). Sono evidenti nel sorgo i sintomi di ferro carenza [4]	7
Figura 3. Esempi di piante ornamentali affette da clorosi ferrica	7
Figura 4. Esempio della struttura di un chelato di ferro.....	10
Figura 5. Meccanismo di azione del chelato di ferro	10
Figura 6. Stabilità di 4 diverse tipologie di chelati ferrici in funzione del pH [9]	11
Figura 7. Struttura dei regioisomeri EDDHA	12
Figura 8. Struttura bidimensionale dei due diastereoisomeri dell'EDDHA.	12
Figura 9. Cromatogramma tipico di una soluzione 25 mg Fe/l di o,o-EDDHA/Fe standard. X=tempo [min] [32]	20
Figura 10. Cromatogramma tipico di un prodotto commerciale di EDDHA/Fe. X=tempo [min] [32].....	20
Figura 11. Formula di struttura del fenolo (a sinistra). Campione solido di fenolo (a destra)	26
Figura 12. Formula di struttura dell'etilendiammina.....	27
Figura 13. Pasticche di idrossido di sodio	28
Figura 14. Formula di struttura dell'acido gliossilico.	28
Figura 15. Struttura del Toluene.	29
Figura 16. Struttura dell'o,o-EDDHA/Fe ³⁺	30
Figura 17. Impianto pilota utilizzato in laboratorio	32
Figura 18. Andamento del pH contro Tensione nel pH-metro 1.....	33
Figura 19. Andamento del pH contro Tensione nel pH-metro 2.....	33
Figura 20. Andamento medio del pH in funzione della Tensione rilevata.....	34
Figura 21. Interfaccia grafica del programma di gestione.	35

Figura 22. HPLC	37
Figura 23. Schema di un'apparecchiatura HPLC [34]	37
Figura 24. Campione di spessore l , concentrazione c e diffusività α [35]	38
Figura 25. Esempio di un termogravigramma ottenuto dall'analisi di un solfato ferrico.	39
Figura 26. Schema di reazione di sintesi dell'EDDHA sodico [19].....	41
Figura 27. Cromatogrammi ottenuti dall'analisi dello standard chelato a diverse diluizioni.....	45
Figura 28. Andamento dell'assorbanza relativa al primo picco vs concentrazione...	46
Figura 29. Andamento dell'assorbanza relativa al secondo picco vs concentrazione.....	47
Figura 30. Andamento dell'assorbanza somma dei due picchi in funzione della concentrazione.....	47
Figura 31. Esempio di termogravigramma.	50
Figura 32. Termogravigramma relativo al solfato ferrico fornito dalla Sigma- Aldrich.....	54
Figura 33. Termogravigramma relativo al solfato ferrico (III) in grani fornito da Ilario Ormezzano-SAI.	56
Figura 34. Termogravigramma relativo al solfato ferrico (III) in polvere fornito da Eurochemicals.	57
Figura 35. Termogravigramma relativo al solfato ferrico (III) in polvere fornito da Yixing Bluwat Chemicals Co., Ltd.....	58
Figura 36. Termogravigramma relativo al solfato ferrico (III) in grani fornito da Yixing Bluwat Chemicals Co., Ltd.	59
Figura 37. Termogravigramma relativo al solfato ferrico (III) in grani fornito da Kemira.....	60
Figura 38. Termogravigramma relativo al solfato ferrico (III) in polvere fornito da ICL.....	61
Figura 39. Termogravigrammi delle diverse formulazioni di solfato ferrico analizzate.....	63
Figura 40. Esempio dell'andamento del pH (a sinistra) e della temperatura (a destra) durante la fase di reazione	65
Figura 41. Esempio dell'andamento del pH durante la fase di chelazione.....	65
Figura 42. Cromatogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi 1	67
Figura 43. Cromatogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi 2	70
Figura 44. Cromatogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi 3	72
Figura 45. Cromatogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi 4	75

Figura 46. Cromatogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi 5.....	77
Figura 47. Cromatogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi 1.....	80
Figura 48. Cromatogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi 2.....	82
Figura 49. Cromatogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi 3.....	84
Figura 50. Cromatogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi 4.....	87
Figura 51. Cromatogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi 5.....	89
Figura 52. Cromatogramma relativo alla 1° sintesi.....	93
Figura 53. Cromatogramma ottenuto per la seconda sintesi.....	96
Figura 54. Cromatogramma ottenuto dall'analisi del prodotto della 3° sintesi.....	98
Figura 55. Cromatogramma ottenuto dall'analisi del prodotto della 4° sintesi.....	101
Figura 56. Cromatogramma ottenuto dall'analisi del prodotto della 5° sintesi.....	103

Indice delle tabelle

Tabella 1. Esempi della composizione elementare di tessuti vegetali in condizioni di normale vegetazione (in ppm)	2
Tabella 2. Denominazione dei terreni in funzione del pH [5]	4
Tabella 3. Tensione rilevata dai pH-metri per ciascuna soluzione tampone.....	32
Tabella 4. Valore della tensione media corrispondente a ciascun valore di pH	34
Tabella 5. Quantità dei reagenti alimentate per la sintesi	41
Tabella 6. Quantità di solventi usati per l'estrazione	42
Tabella 7. Quantità utilizzate per la soluzione chelante	42
Tabella 8. Valori delle assorbanze e delle concentrazioni degli standard per ciascuna diluizione.	46
Tabella 9. Risultati ottenuti dalla TGA della formulazione del solfato ferrico fornito dalla Sigma- Aldrich.....	55
Tabella 10. Risultati ottenuti dalla TGA della formulazione del solfato ferrico (III) in grani fornito da Ilario Ormezzano-SAI.....	56
Tabella 11. Risultati ottenuti dalla TGA della formulazione del solfato ferrico (III) in polvere fornito da Eurochemicals.	57
Tabella 12. Risultati ottenuti dalla TGA della formulazione solfato ferrico (III) in polvere fornito da Yixing Bluwat Chemicals Co., Ltd.	58
Tabella 13. Risultati ottenuti dalla TGA della formulazione solfato ferrico (III) in grani fornito da Yixing Bluwat Chemicals Co., Ltd.....	59
Tabella 14. Risultati ottenuti dalla TGA della formulazione solfato ferrico (III) in grani fornito da Kemira.	60
Tabella 15. Risultati ottenuti dalla TGA della formulazione solfato ferrico (III) in polvere fornito da ICL.....	61
Tabella 16. Tabella riepilogativa delle caratterizzazioni ottenute dall'analisi termogravimetrica.	62
Tabella 17. Alimentazione della Sintesi 1	66
Tabella 18. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione.....	66

Tabella 19. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	66
Tabella 20. Risultati ottenuti dall'analisi della 1° Sintesi.....	68
Tabella 21. Alimentazione della Sintesi 2	68
Tabella 22. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione.	69
Tabella 23. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	69
Tabella 24. Risultati ottenuti dall'analisi della 2° Sintesi.....	70
Tabella 25. Alimentazione della Sintesi 3	71
Tabella 26. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione.	71
Tabella 27. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	71
Tabella 28. Risultati ottenuti dall'analisi della 3° Sintesi.....	73
Tabella 29. Alimentazione della Sintesi 4	73
Tabella 30. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione.	74
Tabella 31. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	74
Tabella 32. Risultati ottenuti dall'analisi della 4° Sintesi.....	75
Tabella 33. Alimentazione della Sintesi 5	76
Tabella 34. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione.	76
Tabella 35. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	76
Tabella 36. Risultati ottenuti dall'analisi della 5° Sintesi.....	78
Tabella 37. Alimentazione della Sintesi 1	78
Tabella 38. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione.	79
Tabella 39. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	79
Tabella 40. Risultati ottenuti dall'analisi della 1° Sintesi.....	80
Tabella 41. Alimentazione della Sintesi 2	81
Tabella 42. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione.	81
Tabella 43. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	81
Tabella 44. Risultati ottenuti dall'analisi della 2° Sintesi.....	83
Tabella 45. Alimentazione della Sintesi 3.	83
Tabella 46. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione.	83
Tabella 47. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	84
Tabella 48. Risultati ottenuti dall'analisi della 3° Sintesi.....	85
Tabella 49. Alimentazione della Sintesi 4.	85
Tabella 50. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione.	86

Tabella 51. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	86
Tabella 52. Risultati ottenuti dall'analisi della 4° Sintesi	87
Tabella 53. Alimentazione della Sintesi 5	88
Tabella 54. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione.	88
Tabella 55. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	88
Tabella 56. Risultati ottenuti dall'analisi della 5° Sintesi	90
Tabella 57. Risultati delle due batterie analizzate.	90
Tabella 58. Quantità di reagenti alimentate per la prima sintesi.....	91
Tabella 59. Quantità utilizzate per la fase di estrazione	92
Tabella 60. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	92
Tabella 61. Risultati ottenuti dall'analisi della 1° Sintesi	93
Tabella 62. Quantità di reagenti alimentati nella seconda sintesi	94
Tabella 63. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione	94
Tabella 64. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	95
Tabella 65. Risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati ottenuti dall'analisi all'HPLC	96
Tabella 66. Quantità di reagenti alimentati nella seconda sintesi	97
Tabella 67. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione	97
Tabella 68. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	97
Tabella 69. Risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati ottenuti dall'analisi all'HPLC	98
Tabella 70. Quantità di reagenti alimentati nella seconda sintesi	99
Tabella 71. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione	99
Tabella 72. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	100
Tabella 73. Risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati ottenuti dall'analisi all'HPLC	101
Tabella 74. Quantità di reagenti alimentati nella seconda sintesi	102
Tabella 75. Quantità di solventi utilizzati per l'estrazione	102
Tabella 76. Quantità utilizzate per la preparazione della soluzione chelante.	102
Tabella 77. Risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati ottenuti dall'analisi all'HPLC	104
Tabella 78. Valori di resa e di percentuale di EDDHA chelato per ciascun ciclo ..	104

Abstract

The thesis work has pursued as target the optimization of the production process of iron chelates for agricultural use; the starting process was the one developed by the research group and some points have been identified to be optimized both from the economic and process points of view.

The first aim of the research work has been focused to the identification of a best iron (III) sulfate to use as iron salt. Six different formulations of ferric (III) sulphate, available commercially, have been characterized through the thermogravimetric analysis, comparing them with a reference iron (III) sulfate supplied by Sigma Aldrich. Once analyzed the results obtained by the TGA it was possible to determine the amount of water and volatile, ferric (III) sulphate and impurities present in the sample. By comparing the data analysis we have seen which of these would present a more behavior similar to the reference composition.

To verify the effect that the choice of the salt has on the product quality two synthesis cycles were made; in the first cycle a salt was used that, among the various formulations characterized previously, presents a greater differences with the reference sample. In the second cycle it has been used the most akin to the reference sulfate.

The obtained results led to the confirmation that the quality of the ferric salt affects the results of the process and in fact the chelated iron obtained by chelation with best sulfate has a greater content of o,o-EDDHA/Fe³⁺ and higher reaction yields.

Afterwards the effect of the reduction of one of the reactants was analyzed, the glyoxylic acid, on the results of the process, after scoring a synthesis loop wherein the amount of glyoxylic acid fed was reduced by 20% compared to the stoichiometric value, analyzing the results it is seen that the results of the process are not affected by this reduction, and in fact the product obtained is characterized by an o,o-EDDHA/Fe³⁺ content similar to that obtained by feeding stoichiometrically glyoxylic acid.

This result has a very important impact on process, because the glyoxylic acid is a valuable reagent, given its high cost, so a reduction in glyoxylic acid is transformed into a big savings in operative costs of the process.

Bibliografia

1. Paolo Baroncelli, S.L., *Nutrizione minerale delle piante e fertilizzanti*, in *Quaderno ARSIA 05/2004*. 2004.
2. Available from:
<http://www.giardinaggio.it/botanica/elnutrit/ferro/ferro.asp>.
3. Paolo Giandon, P.B., *L'interpretazione delle analisi del terreno*. 1990.
4. Pinton, R., *Microcarenze, come riconoscerle*. L'informatore Agrario, 2007.
5. C. Gessa, C.T., *Il pH del suolo e la sua regolazione, in Chimica del suolo*. 1989: Pàtron.
6. <http://www.giardinaggio.net/giardinaggio/botanica/ferro-piante.asp>.
7. <http://www.giardinaggio.it/botanica/elnutrit/ferro/ferro.asp>.
8. Bavaresco, L., *La clorosi ferrica da calcare della vite*.
9. Pinton, R., *I chelati di ferro non sono tutti uguali* L'informatore Agrario, 2006.
10. Larry Barton, J.A., *Iron Nutrition in Plants and Rhizospheric Microorganisms*. 2006: Springer Science & Business Media.
11. Hülsmann, M., M. Heckendorff, and A. Lennon, *Chelating agents in root canal treatment: mode of action and indications for their use*. International Endodontic Journal, 2003. **36**(12): p. 810-830.
12. <http://gruppotpp.unisa.it/gli-agenti-chelanti-per-il-trattamento-della-clorosi-ferrica-definizione-e-meccanismo-di-azione/>.
13. Gil-Ortiz, R. and I. Bautista-Carrascosa, *Effects of Fe-EDDHA chelate application on evolution of soil extractable iron, copper, manganese, and zinc*. Communications in soil science and plant analysis, 2004. **35**(3-4): p. 559-570.

14. Mar Gómez-Gallego , M.A.S., *Synthesis of o,p-EDDHA and Its Detection as the Main Impurity in o,o-EDDHA Commercial Iron Chelates*. J. Agric. Food Chem., 2002.
15. Cerdán, M., et al., *Fe uptake from meso and d, l-racemic Fe (o, o-EDDHA) isomers by strategy I and II plants*. Journal of agricultural and food chemistry, 2006. **54**(4): p. 1387-1391.
16. H., M., *Mineral nutrition of higher plants*. 2nd edn., ed. Academic and S.D. Press. 1995.
17. al., K.e., *A phenolic analog of ethylenediaminetetraacetic acid*. Journal of American Chemical Society, 1957.
18. Dexter, M., *Preparation of phenolic ethylenediamineaminepolycarboxylic acids*, US Patent 2, 128, Editor. 1958.
19. al., P.e., *Preparation of phenolic ethylenediaminepolycarboxylic acids*. 1978.
20. Jacques André Louis Jullien, A.A., *Nouveau procédé de préparation de l'acide éthylène-diamine-N-N'-bis (ortho-hydroxyphénylacétique) et de dérivés de celui-ci* 1989.
21. al., H.A.J.e., *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*. 1994.
22. al., S.M.A.e., *Nuevo procedimiento para la preparacion de acidos bis(2-hidroxiaril)aminoaceticos utilizando agentes de transferencia de cianuro* 2002.
23. al., M.e., *Plant Nutrient Based on O, P-Ethylene (Bis) HydroxyphenylGlycines*. 2005.
24. Apicella, P.C., Sara; Santis, Felice De; Lamberti, Gaetano, *Iron Chelates: Production Processes and Reaction Evolution Analysis*. Chemical Engineering Communications, 2016.
25. Cascone, S.A., Pietro; Caccavo, Diego; Lamberti, Gaetano; Barba, Anna Angela, *Optimization of Chelates Production Process for Agricultural Administration of Inorganic Micronutrients* Chemical Engineering Transaction, 2015.
26. Apicella, P.C., Sara; Lamberti, Gaetano, *Optimization of chelating agents production process for agricultural administration of inorganic micronutrients* Proceedings of CHISA, 2014.

27. Apicella, P.C., Sara; Santis, Felice De; Lamberti, Gaetano, *Iron Chelates: Production Processes and Reaction Evolution Analysis*. Chemical Engineering Communications, 2015.
 28. Garamella, A., *Progettazione e realizzazione di un impianto su scala di laboratorio per la produzione di chelati per l'agricoltura* 2011/2012, Università degli studi di Salerno.
 29. Santoro, D.M., *Produzione su scala pilota di chelati di ferro per l'agricoltura*. 2012/2013, Università degli studi di Salerno.
 30. Gigantino, M., *Studio e ottimizzazione di un processo di produzione di chelati per l'agricoltura*. 2011/2012, Università degli studi di Salerno.
 31. Apicella, P., *Process innovation in the production of chelates for agricultural uses*. 2016, Università degli studi di Salerno.
 32. *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 chromatography. 2007.
 33. D.A. Skoog, J.J.L., *Chimica analitica strumentale*. 1995: Edises.
 34. <http://www.uniurb.it/biotecnologie/didattica/docenti/document s/HPLC>.
 35. <http://www.chimica-online.it/download/legge-di-lambert-beer.htm>.
 36. <http://www.dschi.univ.trieste.it/~balducci/pas038-2/recipes/000-lambert-beer.pdf>.
-

Ringraziamenti

Il mio più grande successo in questo percorso è stato superare la mia paura di non farcela, e anche quando mi è capitato di cadere, ho sempre avuto la forza di rialzarmi, e per questo devo ringraziare tutti coloro che mi hanno aiutata a crescere.

Innanzitutto vorrei ringraziare il Prof. Gaetano Lamberti, di cui ammiro principalmente il modo in cui si è sempre rapportato a noi studenti, trattandoci prima come persone e poi come alunni, e ciò lo rende in primo luogo una guida e poi un professore.

Un ringraziamento particolare va all' Ing. Pietro Apicella che, pazientemente, mi ha permesso di portare avanti questo lavoro di tesi, sempre pronto per un consiglio ogni volta che ne ho avuto bisogno; ma ringraziamento va a tutto il laboratorio T5A, dove ho potuto lavorare in un ambiente sereno e in particolare Rachele, conosciuta alla fine di questo percorso ma da subito diventata un'amica preziosa e compagna di avventure.

Il ringraziamento più grande va a mia madre e mio padre, i due pilastri della mia vita, ogni singolo passo che ho fatto l'ho fatto sperando di rendervi sempre orgogliosi di me, dedico a voi questo lavoro. Non c'è stato un momento in cui io abbia dubitato del vostro supporto, e vi sono grata della fiducia che avete sempre riposto in me e ringrazio Vinnie, che nonostante la lontananza mi ha supportato sempre, facendomi sempre sentire protetta.

Non posso che ringraziare la mia famiglia intera che mi ha cresciuta e con la quale sono cresciuta, vorrei elencarli uno per uno, ringraziandoli per qualcosa che ciascuno di loro mi ha dato, ma ne uscirebbe un'altra tesi per cui mi limito a dire che non penso si possa desiderare un'infanzia migliore di quella che ho avuto io, in particolare però voglio ringraziare i miei due nonni, talmente diversi ma che mi hanno trasmesso due valori molto importanti; nonno Meo, che mi ha fatto capire l'importanza della cultura, e nonno Vincenzo che invece mi ha fatto capire l'importanza del lavoro duro.

Poi vorrei ringraziare coloro che in questo percorso hanno reso le giornate noiose un po' meno noiose, quindi ringrazio i miei compagni di studi, Carla, Annalisa, Donatella e in particolare Nicole e la M.B. avete trasformato una biblioteca in un punto di ritrovo.

Voglio ringraziare Stella, anzi voglio ringraziare due Stelle, la prima che voglio ringraziare è quella del liceo, che mi ha dato un'amicizia vera nella fase in cui ogni persona ne ha bisogno; e poi ringrazio la Stella che ho ritrovato, che è stata capace di capirmi come nessuno mai, non posso riassumere in poche righe l'importanza che questa amicizia ha per me.

“cercavo una stanza e ho trovato una famiglia”, in voi ho trovato una seconda famiglia, e vi ringrazio per tutti gli sfoghi che avete dovuto sopportare e per tutte le risate che abbiamo condiviso: ringrazio Tonia, che con le sue chiacchiere mattutine ha avuto il coraggio di affrontare la mia irritabilità, che ha sempre cercato di mostrarmi un “lato positivo” anche quando sembrava tutto buio.

Raffaella, che si è sempre presa cura di noi, preoccupandosi per tutto e che non ha mai fatto mancare un piatto caldo a tavola, anche quando il frigo piangeva.

Giusy, che grazie alla sua schiettezza mi ha sempre aperto gli occhi e mi ha sempre sostenuta, anche quando forse io pensavo di non farcela.

Valentina, una miscela di dolcezza e “buffezza” che però sa dare sempre il consiglio giusto.

Rosa, con il suo cuore enorme e la simpatia di cui solo lei è capace.

Ma un grazie speciale va a te, che sei diventato la mia ancora quando il percorso sembrava tortuoso, che mi hai dato la forza quando gli ostacoli sembravano insormontabili e hai portato nella mia vita la stabilità necessaria per raggiungere questa meta.

