

POLITECNICO DI TORINO

Facoltà di Ingegneria

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio**

Tesi di Laurea Magistrale

**Dispersione in ambiente e stima degli impatti di
una nuova nano-formulazione erbicida**



Relatore

Prof.ssa Tiziana Tosco

Dott.ssa Monica Granetto

Candidato

Lucia Re

Anno accademico 2018/2019

Indice

INDICE	3
ABSTRACT	5
1 INTRODUZIONE	7
2 STATO ATTUALE	10
2.1 USO DELLE NANOTECNOLOGIE IN AGRICOLTURA	11
2.2 TIPOLOGIE DI NANOPARTICELLE	13
2.3 COMPORTAMENTO AMBIENTALE.....	15
3 BACKGROUND	17
3.1 TRASPORTO COLLOIDALE.....	17
3.1.1 <i>Teoria DLVO e teoria DLVO estesa</i>	17
3.1.2 <i>Trasporto e deposizione colloidale in mezzi porosi</i>	22
3.2 LIFE CYCLE ASSESSMENT	29
3.3 RISK ASSESSMENT.....	32
4 MATERIALI E METODI	35
4.1 MATERIALI	35
4.1.1 <i>Dicamba</i>	35
4.1.2 <i>Argilla</i>	39
4.1.3 <i>Polimero per il coating</i>	41
4.1.4 <i>Erbicida commerciale</i>	41
4.1.5 <i>Sabbia</i>	42
4.2 METODI	42
4.2.1 <i>Preparazione delle formulazioni</i>	42
4.2.2 <i>Strumentazione utilizzata</i>	43
4.2.3 <i>Test di trasporto in colonna</i>	45
4.2.4 <i>Risk-net</i>	56
5 RISULTATI E DISCUSSIONE	64
5.1 PROVE IN COLONNA	64
5.1.1 <i>Test in condizioni sature</i>	67

5.1.2	<i>Test in condizioni insature a portata costante</i>	72
5.1.3	<i>Confronto tra le prove sature e insature a portata costante</i>	80
5.1.4	<i>Test in condizioni insature a portata variabile</i>	81
5.2	LIFE CYCLE ASSESSMENT	87
5.3	RISK-NET	88
6	CONCLUSIONI E SVILUPPI	93
	APPENDICE A	95
	CURVE DI BREAKTHROUGH DELLA FRAZIONE LIBERA DI DICAMBA	95
	APPENDICE B	101
	DATI PROFILI DLVO	101
	RIFERIMENTI	102

Abstract

Attualmente l'uso di pesticidi e fertilizzanti è fondamentale in agricoltura per garantire elevati tassi di produzione, prevenire malattie e infestazioni delle colture. Tuttavia, l'uso massiccio di prodotti fitosanitari, in particolare di erbicidi, ha numerosi risvolti negativi sulla salute umana e ambientale legati alla dispersione e tossicità di tali sostanze. Esistono principi attivi meno tossici, ma molto volatili e solubili; per contrastare questo problema negli ultimi anni sono state sviluppate delle nuove formulazioni in grado di regolarne il rilascio e controllarne la mobilità, spesso sfruttando nanotecnologie. Il progetto NANOGRASS (Sviluppo di una nano-formulazione erbicida per ridurre l'impatto dei prodotti fitosanitari su suolo e sottosuolo) propone due nuove nano-formulazioni erbicide a base di Dicamba, per cui recentemente è stata depositata una domanda di brevetto. Per ridurre la dispersione del principio attivo nelle matrici ambientali si è proposto l'uso di nanoparticelle argillose e di un biopolimero alimentare, allo scopo di ottenere una formulazione a basso impatto ed ecocompatibile.

L'obiettivo di questa tesi è il confronto tra le nuove nano-formulazioni e un erbicida commerciale dal punto di vista della mobilità ambientale in suolo e sottosuolo (attraverso prove in colonna) e degli impatti sulla salute umana e ambientale (attraverso uno studio preliminare del ciclo di vita e valutando il rischio associato a diversi scenari di rilascio con l'uso del software Risk-net).

Le prove in colonna sono state condotte iniettando i prodotti erbicidi in colonne impaccate con sabbia in condizioni sature (per simulare la dispersione in falda) e insature (per simulare la dispersione nel suolo e nella zona vadosa). I risultati sperimentali sono stati analizzati in termini di curve di breakthrough (evoluzione temporale della concentrazione di erbicida in uscita dalla colonna) e di profili di concentrazione residua trattenuta in colonna, in diverse condizioni (formulazioni diluite in soluzione salina di NaCl 30mM e in acqua potabile). I risultati ottenuti indicano che le nano-formulazioni sono meno mobili in acqua rispetto al prodotto commerciale: la massa in uscita dalla colonna non supera mai il 50% di quella immessa e in molti casi è inferiore al 10%, mentre gli erbicidi tradizionali non interagiscono con il terreno, presentando una massa in uscita pari al 100% di quella iniettata.

Per quanto riguarda la stima degli impatti, i dati provenienti dalle prove di laboratorio e dalle successive elaborazioni sono stati usati per porre le basi per un futuro studio di Life Cycle Assessment (LCA) e per un'analisi del rischio attraverso il software Risk-net. Ad oggi non è disponibile un metodo normato per l'analisi di rischio delle nanoparticelle, quindi il confronto è stato effettuato sulla base delle differenze di mobilità e di interazione con le matrici ambientali. Per quanto riguarda la valutazione del ciclo di vita delle nano-formulazioni, lo studio si è fermato alla prima fase, a causa di carenza di dati, tacciando uno schema da seguire a seguito di analisi più approfondite. Il rischio valutato per le nano-

formulazioni risulta essere, per i diversi scenari, pari a circa il 30% di quello calcolato per il prodotto commerciale.

1 Introduzione

Con l'adozione dell'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile la comunità internazionale si è impegnata, tra gli altri obiettivi, a ridurre la fame e rendere i processi agricoli più sostenibili [1]. L'attuale popolazione mondiale, di circa 7.7 miliardi di persone, è destinata a crescere rapidamente nei prossimi anni, soprattutto nei Paesi in via di sviluppo, con previsioni di quasi 10 miliardi di persone per il 2050. Questo comporterà l'aumento di domanda di cibo, in particolare la richiesta di prodotti agricoli crescerà di circa il 50% rispetto ai livelli del 2013 [2]. La crescita di produzione deve però coesistere con l'attenzione alla conservazione dello stato ambientale e della salute umana.

Dato che le terre coltivabili hanno una superficie limitata, i pesticidi e i fertilizzanti rappresentano degli strumenti spesso indispensabili per il raggiungimento delle alte rese di coltivazione necessarie. Tuttavia l'uso eccessivo e incontrollato dei prodotti fitosanitari porta a fenomeni di inquinamento delle matrici ambientali e, più in generale, a impatti sull'ecosistema e sulla salute umana, con possibili effetti tossici o cancerogeni. Queste conseguenze negative caratterizzano tutte le categorie di pesticidi ma sono più pronunciate per la sottocategoria degli erbicidi, a causa del loro intenso impiego.

Negli ultimi anni molti principi attivi ad azione pesticida sono stati rimossi dal mercato a causa di una eccessiva tossicità, altri sono stati dichiarati cancerogeni o sospetti cancerogeni [3]. Inoltre, molte formulazioni tradizionali presentano un'elevata dispersione ambientale durante o immediatamente dopo l'applicazione in campo, andando a colpire specie non obiettivo del trattamento e rendendo necessario l'uso di dosi maggiori. Per aumentare l'efficienza e ridurre gli impatti sull'ambiente e le perdite involontarie le soluzioni principali sono lo sviluppo di nuovi principi attivi oppure lo studio di nuove tecniche di formulazione per modificare le caratteristiche negative di quelli già in uso.

Per contrastare i problemi legati all'uso di pesticidi ed erbicidi, negli ultimi anni si è assistito allo sviluppo di nuove tecniche agricole più sostenibili, tra cui sono state proposte strategie a base di nanomateriali. Le nanoparticelle possono essere utilizzate come co-formulanti o essere esse stesse il principio attivo, possono servire a controllare la dispersione in ambiente dei composti e migliorarne l'applicabilità in campo, così da limitare le dosi applicate e più in generale gli impatti sull'ambiente [4]. Esistono molteplici ricerche sull'argomento, ma la maggior parte di esse è ancora al livello sperimentale, ed i prodotti testati a scala di campo o già immessi sul mercato sono un numero molto limitato.

Questo lavoro di tesi si inserisce nell'ambito del progetto biennale NANOGRASS (Sviluppo di una nano-formulazione erbicida per ridurre l'impatto dei prodotti fitosanitari su suolo e sottosuolo), cofinanziato da Compagnia di San Paolo nell'ambito del bando "Mettili in rete la tua idea di ricerca" del Politecnico di Torino. NANOGRASS mira a trovare soluzioni tecniche per promuovere l'uso di quei principi ad azione erbicida che sono meno tossici e

più facilmente degradabili, ma sono oggi poco usati perché molto volatili e/o solubili. L'obiettivo del progetto è lo sviluppo una nuova formulazione basata sull'uso di materiali ecocompatibili e biodegradabili, quali argille e polimeri di uso alimentare, che agiscano da vettore per tali erbicidi, minimizzandone la dispersione in ambiente e più in generale l'impatto complessivo (Figura 1.1) [5]. L'erbicida oggetto dello studio è il Dicamba (3,6 dichloro-2 methoxy benzoic acid), ampiamente usato in tutto il mondo per trattamenti di pre-emergenza su infestanti a foglia larga. È caratterizzato da alta solubilità in acqua, alta mobilità in suolo e modesta volatilità, proprietà che si vogliono modificare con l'uso di questa nuova formulazione.

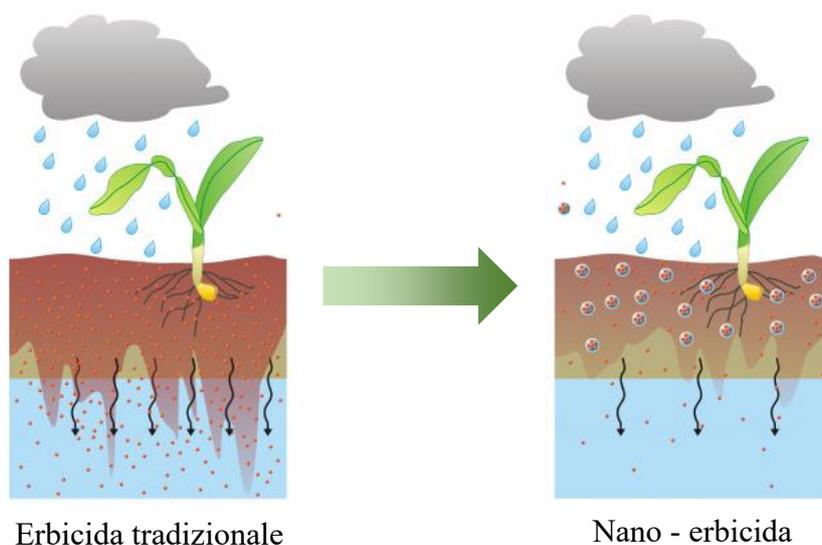


Figura 1.1 – Rappresentazione dell'obiettivo del progetto NANOGRASS sul trasporto di erbicidi, modificata da [5]

L'obiettivo di questa tesi è testare due nuove nano-formulazioni erbicide a base di nanoparticelle di argilla che sono state sviluppate durante il primo anno di lavoro [6] e per cui è stato depositato di recente un brevetto [7]. Si è studiata la mobilità di tali formulazioni attraverso prove in colonna, in condizioni sature e insature. Le proprietà di trasporto sono state confrontate con il comportamento del principio attivo puro e di un prodotto commerciale. Inoltre, sono state poste le basi per una futura Valutazione del Ciclo di Vita di tali formulazioni ed è stato eseguito uno studio degli impatti su salute umana e ambientale con la procedura di Analisi del Rischio sanitario-ambientale con l'uso del software Risk-net.

Oltre alle attività presentate nella presente tesi, nel corso del progetto NANOGRASS, conclusosi a ottobre 2019, è stata valutata l'efficacia delle formulazioni erbicide con test in serra, la dispersione in aria con test di volatilizzazione in laboratorio, mentre i risultati ottenuti dalle prove in colonna sono stati usati per sviluppare dei modelli di dispersione in suolo e sottosuolo in 1D e 3D con l'uso dei software MNM's e Hydrus [8]. È anche stata

svolta una valutazione economica preliminare per ottenere una stima dei costi di produzione a scala industriale, per conoscere la condizione attuale del mercato e le previsioni sulle prospettive future.

La tesi è strutturata come segue:

- Capitolo 2: introduzione allo stato attuale delle nanotecnologie e possibili loro applicazioni in campo agricolo per lo sviluppo di formulazioni pesticide e fertilizzanti. Si illustrano le tipologie di nanoparticelle esistenti e oggetto di ricerca e il loro comportamento ambientale.
- Il Capitolo 3 descrive le nozioni teoriche su cui è basata la tesi: trasporto colloidale, interazioni tra nanoparticelle e mezzi porosi e descrizione delle procedure di Analisi del Ciclo di Vita e Analisi del Rischio sanitario-ambientale.
- Nel Capitolo 4 si riportano le caratteristiche dei materiali usati e i metodi dello studio. In particolare sono esposte le proprietà del principio attivo e degli altri materiali che costituiscono la nano-formulazione: un'argilla e un polimero alimentare. Viene fornita la descrizione dei protocolli seguiti nelle prove in colonna, in condizioni sature e insature, e sono spiegati i parametri inseriti nel software Risk-net usato per l'analisi di rischio.
- Il Capitolo 5 contiene i risultati ottenuti con una breve discussione degli stessi. Sono messe a confronto le formulazioni studiate, il principio attivo puro ed un erbicida commerciale. Sono riportate le curve di breakthrough, i profili di concentrazione residua in colonna e i bilanci di massa relativi alle prove in colonna, e i valori di rischio non cancerogeno ottenuti dalle simulazioni di esposizione.
- Nel capitolo finale sono riportate le conclusioni.

2 Stato attuale

L'*International Organization for Standardization* (ISO) definisce come “nanomateriale” un qualsiasi materiale con una dimensione esterna, struttura interna o struttura superficiale nella nanoscala. Per “nanoscala” si intende una lunghezza compresa tra 1 e 100 nm [9]. La “Raccomandazione della Commissione sulle definizioni dei nanomateriali” (2011/696/EU) [10] contiene la definizione di nanomateriale data dall'Unione Europea, ossia un materiale naturale o artificiale che contiene particelle in forma slegata, aggregata o agglomerata con una o più dimensioni nell'intervallo 1-100 nm in una percentuale uguale o superiore al 50%.

I nanomateriali presentano un'elevata superficie specifica, questo può far sì che un abbiano caratteristiche fisico-chimiche diverse dal materiale non in nanoscala [11].

Le aree della scienza e dell'ingegneria in cui vengono sfruttati e sviluppati fenomeni alla nanoscala prendono il nome di nanotecnologie [12]. La ricerca in questo campo coinvolge i più svariati settori: dalla medicina all'informatica all'industria agro-alimentare.

L'attenzione nei confronti del possibile sviluppo ed utilizzo di particelle di dimensioni nanometriche è stata suscitata nel 1959 da Richard Feynman grazie ad un intervento all'incontro annuale dell'*American Physical Society* al California Institute of Technology [13]. Il termine nanotecnologia fu coniato 15 anni dopo dallo scienziato giapponese Norio Taniguchi per descrivere processi dalle dimensioni nanometriche [14].

L'attuale interesse per le nanotecnologie si può dedurre dal numero di pubblicazioni scientifiche legate al settore. Il numero di articoli inerenti all'argomento cresce di anno in anno: nel 2018 circa il 9.7% delle pubblicazioni scientifiche ha riguardato il campo delle nanotecnologie [15]. Il grafico in Figura 2.1 ne riporta l'andamento degli ultimi anni.

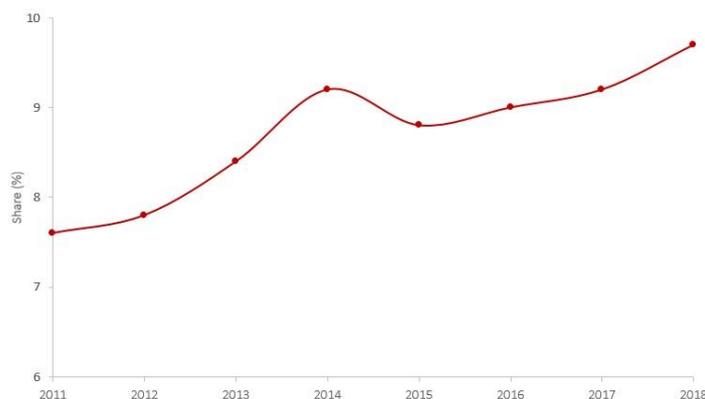


Figura 2.1 - Percentuale di articoli sulle nanotecnologie pubblicati in tutto il mondo dal 2011 al 2018 [15]

2.1 Uso delle nanotecnologie in agricoltura

In agricoltura i nanomateriali, come da definizione dell'Unione Europea, sono solo una piccola parte delle formulazioni presenti. Sono quindi considerati come “nano” anche materiali con le seguenti caratteristiche:

- In casi specifici possono essere inclusi nella definizione prodotti costituiti per meno del 50% da particelle di dimensioni comprese tra 1 nm e 100 nm purché sia garantita la sicurezza del prodotto dal punto di vista ambientale e di salute [10];
- Prodotti già in commercio indicati con il prefisso nano- anche se presentano dimensioni maggiori ai 100 nm [16];
- Prodotti che presentano proprietà nuove grazie alle loro dimensioni ridotte rispetto a vecchie formulazioni [16].

Secondo i *World Population Prospects 2019* delle Nazioni Unite [17], l'attuale crescita della popolazione mondiale porterà a raggiungere 8.5 miliardi di persone nel 2030 e oltre 9.7 miliardi di persone nel 2050. Questo fatto porterà ad un elevato aumento della richiesta di prodotti agricoli che dovrà essere soddisfatta sviluppando tecnologie sostenibili per aumentare la produttività delle colture. L'*agri-tech revolution* è un fenomeno che ha come scopo il raggiungimento della soddisfazione della domanda di cibo attraverso un'agricoltura più efficiente, resiliente e sostenibile (Figura 2.2) [18].

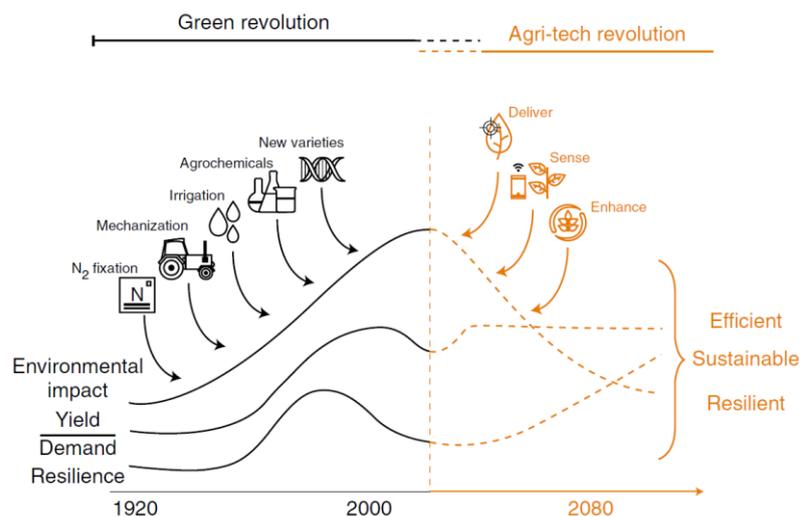


Figura 2.2 - Green revolution e agri-tech revolution [18]

A tale scopo le nanotecnologie applicate a pesticidi e fertilizzanti (che prendono il nome di *nano-agrochemicals*) sono una risorsa che sta assumendo una grande importanza negli ultimi anni.

Uno dei problemi più rilevanti è il controllo delle piante infestanti e dei parassiti per cui vengono usati erbicidi e pesticidi. I principi attivi esistenti sul mercato possono essere migliorati in termini di efficacia grazie all'uso di nano-formulazioni: in alcuni casi, al

momento, è necessario applicare una dose elevata di prodotto per ottenere i risultati attesi perché, a causa di numerose perdite, ne arriva all'obiettivo solo una quota parte [19].

Con il termine pesticida si indica una sostanza che previene, distrugge o controlla un organismo nocivo o una malattia per proteggere piante o prodotti vegetali. Fanno parte della categoria dei pesticidi erbicidi, fungicidi, insetticidi, acaricidi, molluschiocidi, biocidi e altre sostanze [3].

L'attenzione del pubblico per i rischi ambientali legati all'uso di pesticidi ha iniziato a svilupparsi nei primi anni '60 con la pubblicazione del libro *Silent Spring* di Rachel Carson [20]. I pesticidi convenzionali presentano problemi come bassa solubilità in acqua, azione non selettiva e dispersione non controllata in ambiente, soprattutto in caso di applicazione scorretta [21]. Tra gli effetti negativi dovuti alla mobilità in ambiente spiccano l'inquinamento delle acque, la contaminazione dei suoli, l'aumento della resistenza da parte di parassiti e patogeni, la perdita di biodiversità e perdita di specie chiave, come le api [22] [23]. Gli esseri umani possono essere esposti ai pesticidi attraverso vie dirette e indirette: contatto dermico, ingestione, inalazione, cibo contaminato [21].

L'uso di nano-formulazioni permette di ottenere una migliore gestione dei principi attivi e ridurre gli impatti negativi. Le due principali tecnologie sviluppate sono le nano-sospensioni e le nano-capsule. Le nano-sospensioni prevedono nanoparticelle-vettore (*carrier*) su cui viene adsorbita la sostanza attiva (lipidi, argille, strutture metallorganiche – MOFs). Il nano-incapsulamento sfrutta polimeri biodegradabili ed ecocompatibili per racchiudere e proteggere il principio attivo e regolarne il rilascio. Entrambe le strategie servono a proteggere e controllare la cinetica di rilascio del pesticida in modo da evitarne una degradazione precoce, una mobilità indesiderata e ridurre le dosi applicate; spesso carrier e incapsulamento vengono usati contemporaneamente [21]. Kah et al. [24] riporta che l'uso di una nano-formulazione pesticida ha la potenzialità di essere fino a 10 volte più tossica rispetto al suo analogo tradizionale quando raggiunge una specie obiettivo, ma gli studi fin ora esistenti hanno rilevato un aumento dell'efficacia del 20% circa nella maggioranza dei casi. In questo modo si riuscirebbe a ridurre in modo significativo l'uso di fitofarmaci e di conseguenza il loro impatto ambientale; purtroppo al momento non esistono studi completi che permettano una valutazione esaustiva degli effetti dei *nano-agrochemicals* in confronto ai prodotti attualmente in uso [24].

Gli studi attuali si rivolgono principalmente verso l'uso di sostanze per l'incapsulamento e vettori "green", ossia biocompatibili e biodegradabili, per ridurre al minimo i rischi correlati alle formulazioni. Sono inoltre oggetto di ricerca i biopesticidi (pesticidi derivanti da piante, biocontrollo attraverso organismi e oli essenziali) [21] e l'uso di nanoparticelle direttamente come pesticida, ad esempio le nanoparticelle di argento possono essere usate come agente antimicrobico [25].

Le sfide che il campo dei *nano-agrochemicals* presenta sono numerose:

- Al momento sono pochi gli studi riguardanti prove in campo per la valutazione delle performance e soprattutto il destino e l'impatto ambientale [4];
- Gli studi di tossicità su salute umana e su altre forme di vita delle nano-formulazioni sono scarsi e non permettono un'adeguata valutazione del rischio [21];
- Le nano-formulazioni devono essere competitive sul mercato ed economicamente sostenibili dagli utilizzatori [21];
- L'opinione pubblica ha un ruolo importante nel successo o nel fallimento delle nanotecnologie, soprattutto nel settore agricolo [26].

2.2 Tipologie di nanoparticelle

Esistono numerose tecniche per sintetizzare nano-pesticidi come nano-emulsioni, nanoparticelle a base di polimeri, formulazioni ibride, particelle inorganiche associate a un principio attivo organico e nanoparticelle inorganiche come ingrediente attivo. In Figura 2.3 sono rappresentate le categorie più comuni di nano-formulazioni usate nel campo dei pesticidi [16].

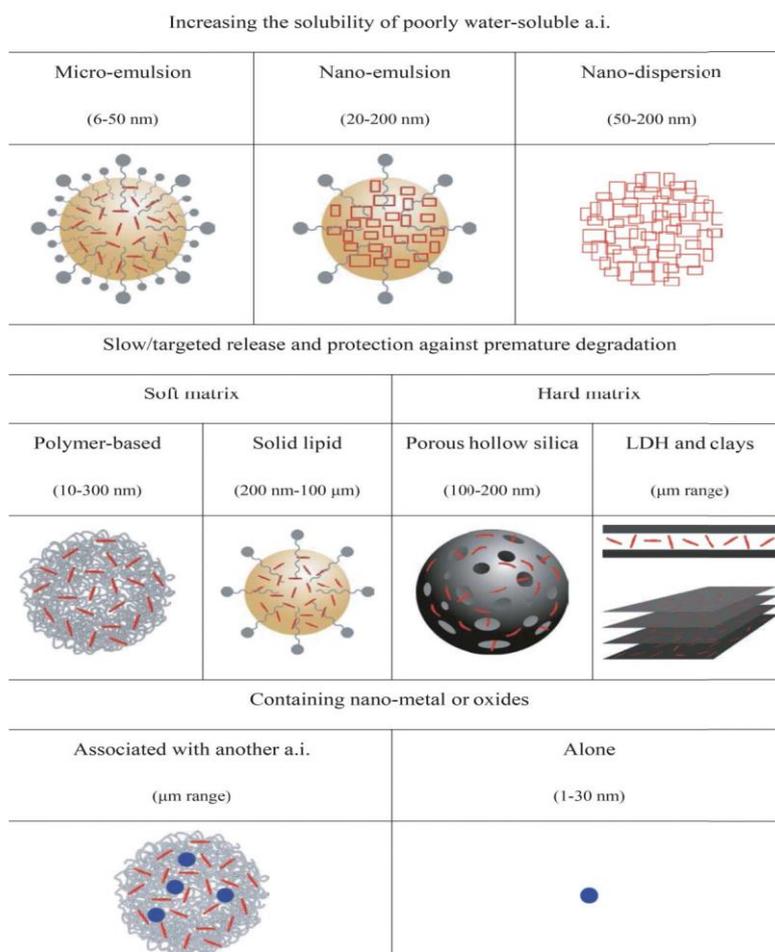


Figura 2.3 – Tipologie di nano-pesticidi disponibili [27]

Le nano-emulsioni servono solitamente ad aumentare la solubilità apparente di principi attivi poco solubili [16]. In confronto alle micro-emulsioni la concentrazione di surfattanti presente è inferiore (5-10% nelle nano-emulsioni, circa 20% nelle micro-emulsioni) [27]. Si pensa che possano anche incrementare l'assorbimento e di conseguenza l'efficacia della formulazione come riportano due studi di Anjali et al. [28] [29]; purtroppo al momento non sono disponibili studi esaustivi sull'argomento e che comprendano anche un confronto con le formulazioni attualmente in uso. Sono state inoltre oggetto di studio delle nano-emulsioni per principi attivi solubili (ad esempio il glifosate), il cui scopo è quello di aumentare la biodisponibilità dell'erbicida senza l'uso di adiuvanti che possono risultare dannosi per specie non obiettivo [16].

Le nanoparticelle a base polimerica sono ampiamente usate nel campo dei nano-pesticidi. Il glicole polietilenico (PEG) è stato uno dei primi polimeri usati per il controllo del rilascio dei principi attivi: il periodo di rilascio arriva fino a 20 giorni contro i 4-5 giorni delle formulazioni tradizionali. Inoltre, l'efficacia della nano-formulazione risulta maggiore probabilmente grazie al lento rilascio dell'erbicida [30]. Il tasso di rilascio aumenta all'aumentare del peso molecolare del PEG, è così possibile regolare le tempistiche di rilascio a seconda delle necessità [8]. Le ricerche più recenti sono orientate a formulazioni che fanno uso di polimeri biodegradabili e naturali usati anche nell'industria farmaceutica e cosmetica, come chitosano, alginato e amido, utilizzabili anche per trattare colture biologiche [8].

Le nano-formulazioni ibride nascono nel settore farmaceutico e sfruttano nanoparticelle lipidiche solide come alternativa alle nanoparticelle polimeriche per contrastare la fotodegradazione dei principi attivi. Le nanoparticelle lipidiche presentano elevata stabilità fisico-chimica, natura atossica, elevata capacità di carico e un profilo di rilascio mirato. Pochi studi ne riportano l'uso come carrier di pesticidi, la prima procedura di sintesi nel campo dei prodotti fitosanitari è ad opera di Bang et al. [31] [21].

Altre formulazioni sfruttano particelle inorganiche, come silice porosa, biossido di titanio o carbonato di calcio, associate a un principio attivo organico. Fanno parte di questa categoria di nano-pesticidi anche le formulazioni a base di nano-argille, oggetto di recenti ricerche. Uno studio di Nadiminti et al. [32] ha avuto come obiettivo la sintesi di un erbicida privo di surfattanti e compatibile con l'ambiente tramite combinazione di una nano-argilla con 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). Un differente studio è stato effettuato per il rilascio controllato dell'erbicida paraquat da Rashidzadeh et al. [33], con l'utilizzo di montmorillonite e clinoptilolite come carrier e alginato come polimero per l'incapsulamento.

Alcune nanoparticelle inorganiche possono essere usate direttamente come principio attivo pesticida. La nano-silice ha effetto insetticida, il biossido di titanio ha azione antimicrobica così come le nanoparticelle di argento, le nano-formulazioni contenenti rame sono usate per

inibire la proliferazione batterica e la polvere di allumina è stata proposta per la protezione dei cereali durante lo stoccaggio [16].

2.3 Comportamento ambientale

Dopo la fase di applicazione, la frazione di pesticida/erbicida che non raggiunge l'obiettivo del trattamento si disperde in ambiente (Figura 2.4). Può raggiungere altre colture sensibili, danneggiandole, essere oggetto di lisciviazione e drenaggio da parte delle precipitazioni, può volatilizzare o interagire con il suolo. La volatilizzazione è regolata dalla tensione di vapore e dalla costante di Henry H , mentre l'interazione con il suolo dipende dal coefficiente di adsorbimento k_d e il coefficiente di partizione k_{oc} che caratterizzano il principio attivo.

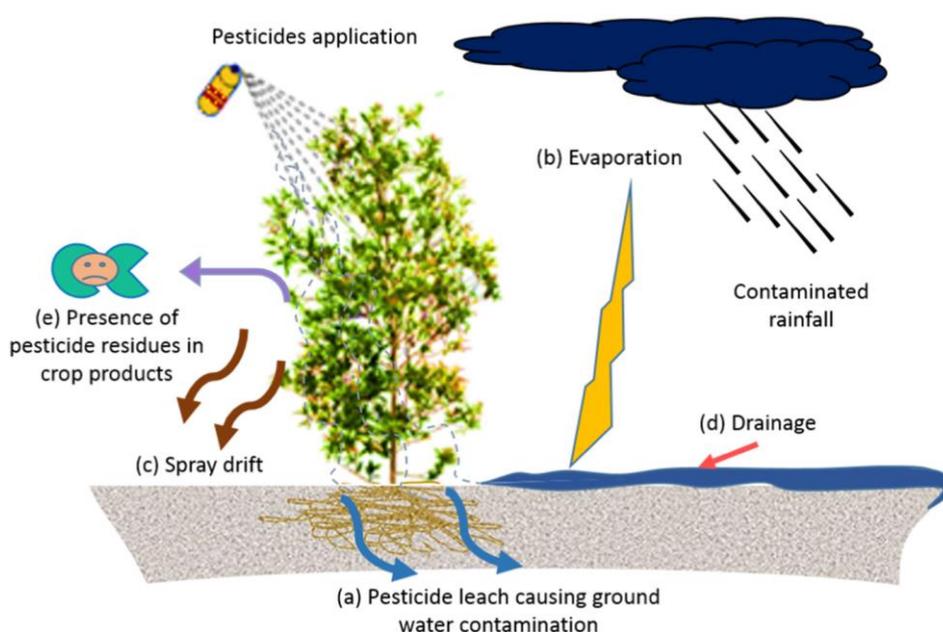


Figura 2.4 – Rappresentazione schematica di alcune possibili vie di migrazione di un pesticida in ambiente [21]

Le nanoparticelle usate come vettore dell'erbicida ne controllano il rilascio graduale e possono sia ridurre la mobilità sia aumentarla (*particle-facilitated transport*) o aumentare la persistenza in ambiente del principio attivo, a seconda delle caratteristiche della formulazione [21].

Il principio attivo può essere trasportato nel sottosuolo insieme alla nanoparticella su cui/in cui è adsorbito o come fase libera dopo essere stato rilasciato. È possibile valutare quale dei due meccanismi di trasporto sia quello preponderante con il numero di Damköhler (Da). Da rappresenta la relazione tra la cinetica di desorbimento, quindi il rilascio di principio attivo, e la scala temporale del trasporto e si calcola come $Da = \lambda\tau$, dove λ è una costante di reazione del primo ordine (s^{-1}) e τ è il tempo di residenza medio nel sistema (s) (Figura 2.5).

Se Da è maggiore di 100 la velocità di trasporto è maggiore della cinetica di rilascio, che risulta essere trascurabile. Il trasporto del principio attivo avviene principalmente come sostanza adsorbita e segue quindi le dinamiche della nanoparticella; il moto della nano-formulazione può essere studiato con la teoria del trasporto colloidale.

Quando Da è minore di 0.01 la cinetica di rilascio è rapida rispetto alla velocità di trasporto, nanoparticelle e principio attivo si muovono separatamente. È quindi necessario studiarne il trasporto in modo indipendente, con due diverse equazioni: una per l'erbicida libero e una per il carrier con la concentrazione residua.

Nel caso in cui Da risulti pari ad un valore compreso tra 0.01 e 100, cinetica di desorbimento e velocità di trasporto hanno ordini di grandezza simili e il sistema deve essere studiato con equazioni che tengano conto della variazione della concentrazione adsorbita nel tempo [16].

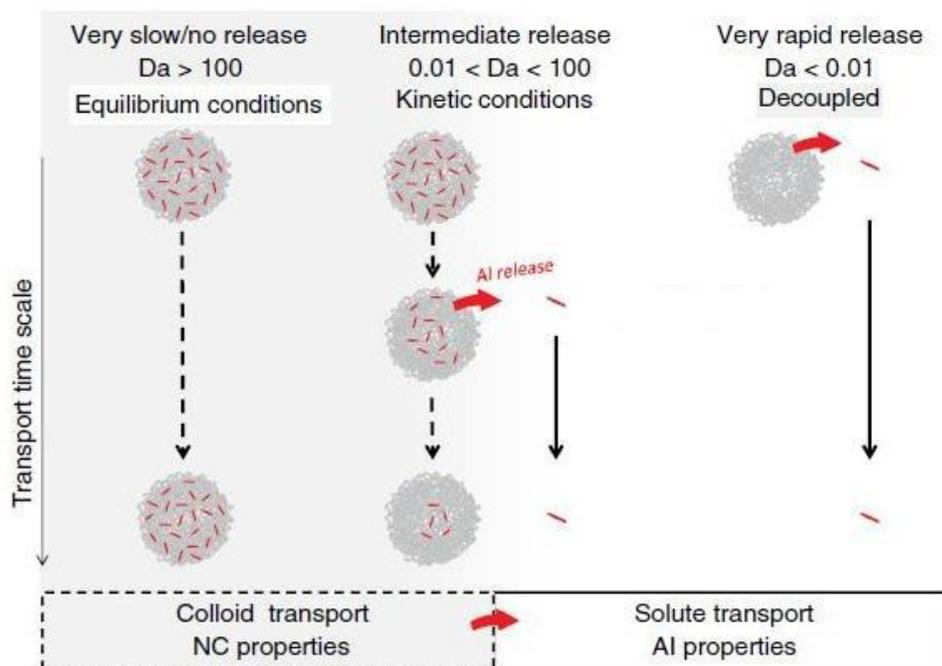


Figura 2.5 – Tre possibili scenari di trasporto di un principio attivo. Modificato da [16].

Le interazioni di una nano-formulazione con acqua, aria e suolo dipendono dalle proprietà intrinseche delle nanoparticelle e del principio attivo, dalla dimensione, geometria e superficie specifica delle particelle e dall'eventuale presenza di uno strato polimerico protettivo (*coating*) [6].

La nano-formulazione oggetto di studio di questa tesi presenta un rapido rilascio di principio attivo iniziale e una concentrazione adsorbita residua significativa, per cui il trasporto deve essere studiato in maniera disaccoppiata. Il principio attivo libero presenta la mobilità di un soluto conservativo mentre le nanoparticelle possono essere studiate con la teoria del trasporto colloidale in mezzi porosi saturi e insaturi [6].

3 Background

3.1 Trasporto colloidale

Un colloide è una dispersione di una sostanza solida, liquida o gassosa in un'altra sostanza che prende il nome di fase disperdente. Una particella, per essere classificata come colloide, deve avere almeno una dimensione compresa tra 0.01 e 100 μm . Le particelle che presentano dimensioni tra 1 e 100 nm prendono il nome di nanoparticelle [34].

Nello studio del trasporto delle nanoparticelle nel sottosuolo bisogna tenere conto che esse sono presenti in un sistema formato da:

- Le nanoparticelle stesse ossia particelle colloidali;
- Grani, fase solida del terreno;
- Acqua, fase disperdente;
- Ioni disciolti nella fase disperdente;
- Aria, se in condizioni insature.

3.1.1 Teoria DLVO e teoria DLVO estesa

I colloidali possono interagire con i grani del mezzo poroso (interazioni suolo-particella) o tra loro (interazioni particella-particella), come schematizzato in Figura 3.1.

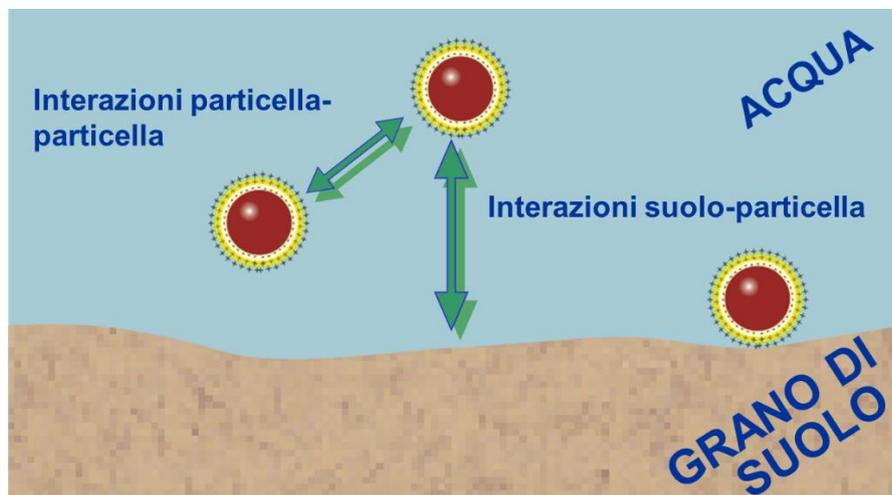


Figura 3.1 – Schematizzazione delle interazioni che coinvolgono particelle colloidali [35]

Le forze che possono agire alla scala nanometrica per le particelle colloidali sono [36]:

- Forze di Van der Waals, forze che si instaurano tra dipoli;
- Forze idrofobiche, forze che portano le particelle apolari ad attrarsi e aggregarsi invece che disperdersi in un mezzo polare;

- Forza di depletion, forza di natura entropica che porta allo spiazzamento del fluido presente tra due nanoparticelle che si ritrovano a distanza molto ravvicinata, favorendone l'attrazione;
- Forze magnetiche, generate dal movimento di cariche;
- Forza elettrostatica, forza esercitata dalla carica elettrica superficiale;
- Forza di solvazione, forza repulsiva, agisce a brevissime distanze, che impedisce alle particelle di compenetrarsi;
- Forza steriche, forze repulsive che ostacolano l'intercalazione tra le particelle, agiscono a distanze maggiori della forza di solvazione.

La teoria DLVO, elaborata da Derjaguin e Landau nel 1941 e Verwey e Overbeek nel 1948, studia le interazioni particella-particella o particella-mezzo poroso tenendo conto esclusivamente delle due forze più significative per la maggioranza dei sistemi colloidali: le forze di Van der Waals e la forza elettrostatica [37].

Il potenziale di interazione per la teoria DLVO può quindi essere espresso come segue (Equazione 3.1):

$$V_T = V_{VdW} + V_{El} \quad (3.1)$$

Dove V_{VdW} è il potenziale dovuto alle forze di Van der Waals e V_{El} è il potenziale dovuto alle interazioni elettrostatiche [36].

Per il calcolo del potenziale di interazione è necessaria un'approssimazione geometrica del sistema: la geometria sfera-sfera è usata per l'interazione particella-particella, mentre la geometria sfera-piano approssima l'interazione particella-mezzo poroso. L'interazione di tipo sfera-sfera (v_R) può essere descritta dall'Equazione 3.2:

$$v_R = \frac{\pi d_{c,1} d_{c,2}}{d_{c,1} + d_{c,2}} f_R \quad (3.2)$$

Dove $d_{c,1}$ e $d_{c,2}$ sono i diametri delle due sfere e f_R è l'interazione che si instaura tra due oggetti piani, definita come forza per unità di area [34].

La forza elettrostatica per le particelle colloidali nel sottosuolo è generalmente di tipo repulsivo perché la carica superficiale di tali particelle è negativa. Nelle argille la carica superficiale è solitamente negativa a causa della sostituzione di cationi strutturali e non dipende dalla concentrazione di sali della sospensione [38]. La carica superficiale negativa fa sì che vicino alla nanoparticella si formi uno strato di ioni positivi che prende il nome di *Strato di Stern*. Lo *Strato di Stern* influenza la distribuzione di ioni nelle sue immediate vicinanze creando quello che prende il nome di *Strato Diffuso* e che lo separa dalla zona di *Bulk* dove la carica netta è nulla [39]. La teoria del doppio strato in un liquido polare è rappresentata in Figura 3.2.

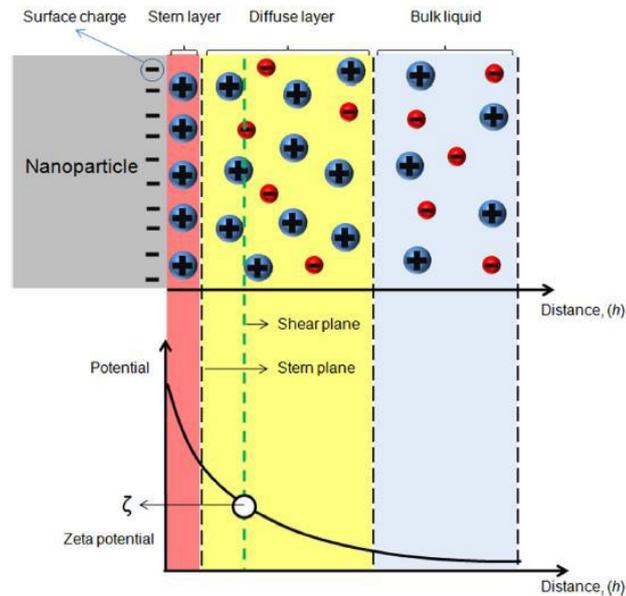


Figura 3.2 – Teoria del doppio strato per un liquido polare [40]

I parametri necessari per la determinazione dell'andamento della forza elettrostatica sono:

- Il potenziale ζ [$M^1L^2T^{-3}I^{-1}$], misurato in corrispondenza dello *Strato di Stern*, che rappresenta la carica superficiale;
- La lunghezza di Debye [L], ossia la distanza tra la superficie e la fine dello *Strato Diffuso*.

Il potenziale elettrostatico può essere scritto come funzione della distanza (Equazione 3.3) [35]:

$$\psi(x) = \psi_S * e^{-kx} \quad (3.3)$$

Dove k è il reciproco della lunghezza di Debye e ψ_S è il potenziale alla superficie, spesso approssimato con il potenziale ζ .

L'interazione elettrostatica è generata dalla sovrapposizione dello *Strato Diffuso* di due particelle vicine; può essere attrattiva se le superfici hanno cariche opposte, repulsiva se sono entrambe positive o negative.

Le forze di Van der Waals sono forze attrattive generate da fluttuazioni di proprietà elettriche e magnetiche che creano un campo elettromagnetico e includono [35] [36]:

- Forze di Keesom, forze che si instaurano tra dipoli permanenti;
- Forze di Debye, forze che si instaurano tra un dipolo e un dipolo indotto;
- Forze dispersive di London, forze che si instaurano tra dipoli indotti istantanei.

Nel 1981 Gregory [41] calcolò l'interazione potenziale delle forze di Van der Waals per la geometria sfera-sfera (Equazione 3.4) e sfera-piano (Equazione 3.5):

$$V_{VdW} = -\frac{A*d_c}{12*h*(1+\frac{14*h}{\lambda})} \quad (3.4)$$

$$V_{VdW} = -\frac{A*d_c}{6*h*(1+\frac{14*h}{\lambda})} \quad (3.5)$$

Dove A è la costante di Hamaker [$M^1L^2T^{-2}$], d_c è il diametro della sfera [L], h è la distanza tra le superfici [L] e λ è la lunghezza d'onda tipica dell'interazione [L], solitamente pari a 100 nm. Le due equazioni sono valide se la distanza tra le superfici è inferiore a $0,1*d_c$ e il fluido che contiene il colloide è un elettrolita 1:1 [41].

Il valore della costante di Hamaker è generalmente stimato attraverso la seguente espressione [42]:

$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (3.6)$$

Dove A_{11} è la costante di Hamaker del colloide, A_{22} è la costante di Hamaker del collettore e A_{33} è la costante di Hamaker del fluido (sono valori tabulati) [43].

Dalla combinazione lineare delle forze elettrostatiche e delle forze di Van der Waals si ottiene l'interazione potenziale totale secondo la teoria DLVO. Si possono presentare diversi casi:

- Repulsione (a);
- Attrazione (b);
- Attrazione da minimo secondario (c).

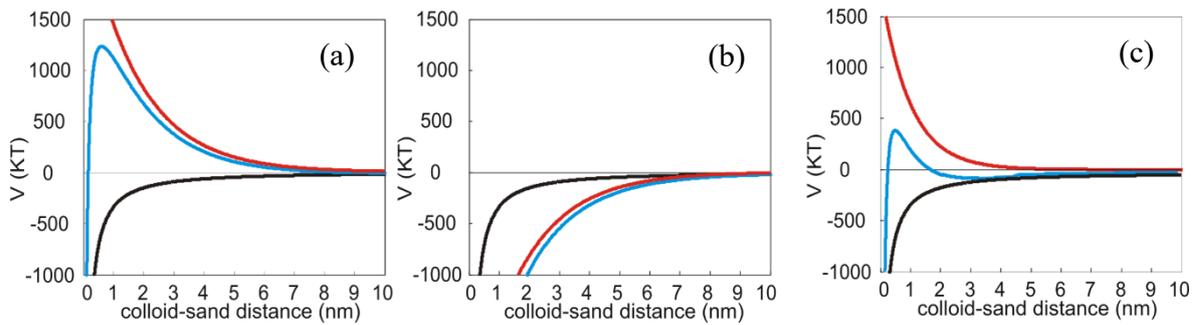


Figura 3.3 – Possibili differenti andamenti del potenziale DLVO totale. (a) Barriera repulsiva; (b) Condizioni attrattive; (c) Presenza di barriera e minimo secondario. In rosso è rappresentato il potenziale elettrostatico, in nero il potenziale di Van der Waals in azzurro il potenziale totale [35].

La Figura 3.3 riporta tre possibili profili DLVO. Sulla sinistra è rappresentato il caso di potenziale totale sempre positivo, quindi una situazione di repulsione in cui prevalgono le forze elettrostatiche repulsive rispetto alle interazioni di Van der Waals: in questo caso è presente una forte barriera repulsiva che ostacola l'attachment tra particelle o tra particella e superficie. In centro si riporta il caso in cui l'interazione totale è sempre attrattiva: questa

situazione si presenta in caso di particelle con carica opposta e quindi con potenziale elettrostatico negativo. L'immagine a destra riporta il caso in cui, a seconda della distanza, le forze di Van der Waals possono prevalere su quelle elettrostatiche o viceversa: ad una certa distanza dalla superficie della particella si crea un minimo di energia che permette l'attachment che risulta però facilmente reversibile [44].

La forza ionica (Equazione 3.7) influenza in modo significativo il potenziale DLVO totale (Figura 3.4), in particolare incide sull'andamento della forza elettrostatica. Al crescere della forza ionica, quindi degli ioni presenti in soluzione, lo spessore dello *Strato Diffuso* si riduce (ossia si riduce la lunghezza di Debye – Equazione 3.8); la conseguenza è una diminuzione della barriera di repulsione con il risultato di una maggiore facilità di attachment [36].

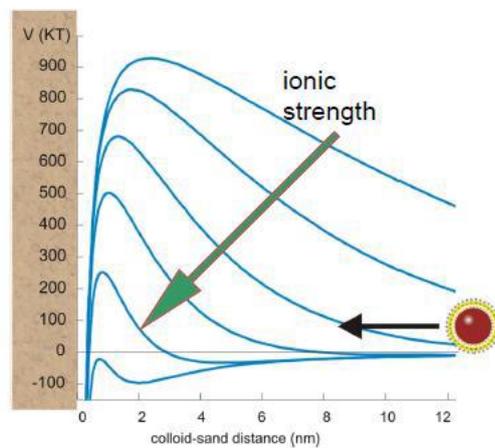


Figura 3.4 – Profilo di potenziale di interazione tra particella-particella o particella-mezzo poroso al variare della forza ionica [36]

Come riportato dalle seguenti equazioni, la forza ionica aumenta all'aumentare della concentrazione di ioni disciolti e la lunghezza di Debye è inversamente proporzionale alla forza ionica [35] [36].

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 c_i \quad (3.7)$$

Dove Z_i è la valenza dello ione i e c_i è la concentrazione molare dello ione i .

$$D = \frac{1}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{2e^2 I}} \quad (3.8)$$

Dove ϵ_0 è la permittività del vuoto, ϵ è la permittività relativa del solvente, k_B è la costante di Boltzmann e T temperatura espressa in Kelvin.

Sulla base della teoria DLVO sono state in seguito elaborate altre teorie sulle interazioni tra nanoparticelle andando a considerare anche il contributo di altre forze, come l'interazione sterica e magnetica, nel calcolo del potenziale di interazione totale [37]. Il calcolo del

potenziale di interazione totale per la teoria DLVO estesa può essere sintetizzato con la formula:

$$V_T = V_{vdW} + V_{EL} + V_{St} + V_M + \dots \quad (3.9)$$

Dove V_{St} è il potenziale generato dalle forze steriche e V_M è il potenziale dovuto alle forze di natura magnetica [36].

Le forze steriche sono forze repulsive che si manifestano a distanza minima dalla superficie delle particelle impedendone la compenetrazione. Queste forze sono sfruttate per aumentare la stabilità delle sospensioni colloidali grazie ad uno strato di coating polimerico come osservabile in Figura 3.5. La repulsione sterica è dovuta sia ad una repulsione di tipo elastico (un'interazione fisica tra i coating di polimeri) sia ad una di tipo osmotico (l'acqua tra due particelle che si avvicinano fatica ad essere espulsa, la resistenza aumenta e di conseguenza anche la repulsione) [45].

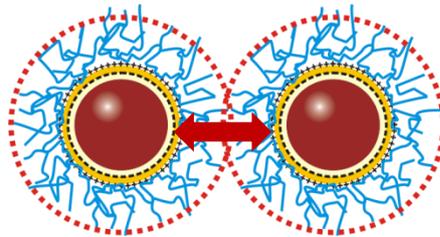


Figura 3.5 – Interazioni steriche repulsive ottenute con un coating polimerico [35]

Nel caso in cui la concentrazione di polimero sia bassa e le catene polimeriche siano lunghe si possono creare dei ponti polimerici tra le particelle, favorendone l'aggregazione (Figura 3.6).

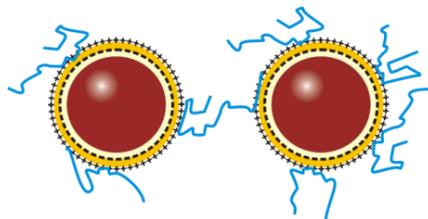


Figura 3.6 – Instaurazione di ponti polimerici tra nanoparticelle [35]

3.1.2 Trasporto e deposizione colloidale in mezzi porosi

3.1.2.1 Single collector contact efficiency

Affinché si manifesti un fenomeno di deposizione delle particelle su un mezzo poroso, i due devono trovarsi a distanza sufficientemente ravvicinata. La collisione tra collettore e colloide può avvenire per tre diversi meccanismi [46]:

- Gravità;
- Diffusione Browniana;
- Intercettamento.

La *single collector contact efficiency* (η_0) è data dalla somma delle efficienze dei tre fenomeni di deposizione:

$$\eta_0 = \eta_G + \eta_D + \eta_I \quad (3.10)$$

η_0 rappresenta il rapporto tra l'ammontare di particelle che colpiscono il collettore e il totale di particelle presenti nel tubo di flusso a monte del collettore stesso:

$$\eta_0 = \frac{I}{UC_0(\pi a_c^2)} \quad (3.11)$$

Dove I è il flusso di particelle che collide con il collettore, U è la velocità del fluido in cui si muovono i colloid, C_0 è la concentrazione di particelle, a_c è il raggio del collettore.

In Figura 3.7 sono riportate le schematizzazioni dei tre possibili meccanismi di collisione particella-collettore.

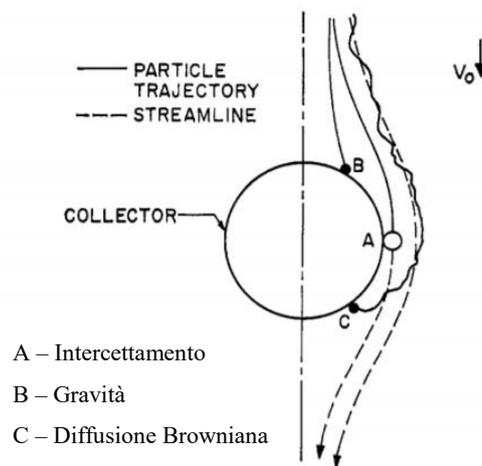


Figura 3.7 – Schematizzazione dei meccanismi di collisione per intercettamento, gravità e diffusione Browniana [46]

La collisione per gravità è possibile in quanto la particella colloidale ha densità diversa rispetto al fluido disperdente, quindi avrà tendenza a deviare per inerzia dalla linea di flusso quando quest'ultima cambia direzione.

La diffusione per moti browniani porta la particella a deviare leggermente dalla linea di flusso con movimenti casuali, generando una possibilità di collisione.

La collisione per intercettazione è dovuta al fatto che le particelle sono di dimensione finita, il che le può portare ad un contatto con il collettore anche mentre si muovono seguendo una linea di flusso.

Le seguenti formule riportano il calcolo della probabilità di collisione secondo Yao et al. [47].

$$\eta_G = \frac{2(\rho_p - \rho_f)ga_p^2}{9U\mu_f} \quad (3.12)$$

$$\eta_D = 4.04 * Pe^{-2/3} \quad (3.13)$$

$$\eta_I = \frac{3a_p^2}{2a_c^2} \quad (3.14)$$

Dove:

- ρ_p è la densità della particella;
- ρ_f è la densità del fluido;
- g è l'accelerazione di gravità;
- U è la velocità del fluido;
- μ_f è la viscosità del fluido;
- a_p è il raggio della particella;
- a_c è il raggio del collettore;
- Pe è il numero di Peclet definito come $Pe = \frac{2Ua_c}{D}$ e rappresenta l'importanza relativa tra il flusso advettivo (al numeratore) e quello diffusivo (al denominatore).

La Figura 3.8 riporta l'andamento della *single collector contact efficiency* al variare del raggio delle particelle secondo il modello di Yao e altri modelli sviluppati successivamente. I differenti metodi di calcolo di η_0 danno risultati simili nell'intervallo di raggi tra 10 e 100 nm, ma presentano alcuni limiti quali: assumere valori maggiori di 1 per alcune dimensioni di particelle e non considerare la sovrapposizione dei meccanismi di trasporto [36].

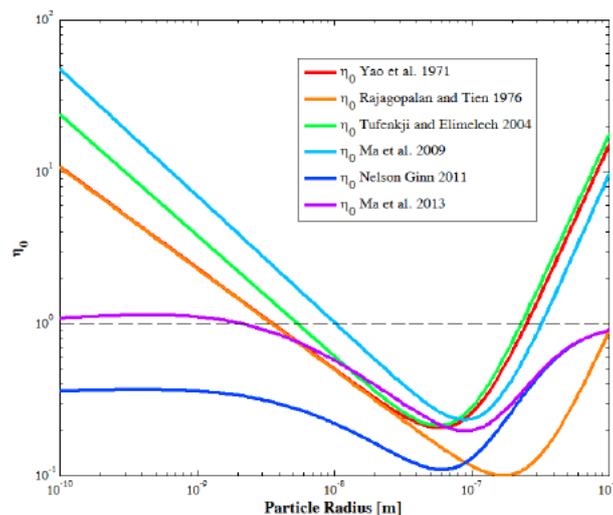


Figura 3.8 – Rappresentazione degli andamenti di diverse formule per la stima di η_0 al variare del raggio delle particelle [36]

3.1.2.2 Trasporto colloidale in condizioni sature

Il trasporto colloidale in un mezzo poroso può essere descritto attraverso una coppia di equazioni differenziali, una riferita alla fase liquida e una per la fase solida. Il sistema 3.15 riporta le equazioni generali valide per un mezzo poroso omogeneo in condizioni sature [36].

$$\begin{cases} \frac{\delta}{\delta t}(\varepsilon c) + \rho_b \frac{\delta s}{\delta t} + v_e \frac{\delta c}{\delta x} - \frac{\delta}{\delta x} \left(\varepsilon D \frac{\delta c}{\delta x} \right) = 0 \\ \rho_b \frac{\delta s}{\delta t} = f(c, s) \end{cases} \quad (3.15)$$

Dove:

- ε è la porosità;
- ρ_b è la densità di bulk del mezzo poroso;
- c è la concentrazione di particelle in fase liquida;
- s è la concentrazione di particelle in fase solida a causa della deposizione;
- v_e è la velocità media della fase liquida;
- D è il coefficiente di dispersione idrodinamica.

La prima equazione prende il nome di equazione di trasporto advettivo-dispersivo. Il termine $\rho_b \frac{\delta s}{\delta t}$ rappresenta lo scambio di particelle tra fase liquida e fase solida e il termine $f(c, s)$ rappresenta la cinetica di deposizione e rilascio dati dai meccanismi di attachment, detachment, blocking, clogging e ripening.

Per quanto riguarda l'interazione particelle-mezzo poroso sono state sviluppate diverse teorie per descriverla.

La *deep bed filtration theory* è stata elaborata nel 1937 da Iwasaki et al. [48], è la teoria più semplice e prevede un decadimento del primo ordine della concentrazione (Equazione 3.16).

$$c(x) = c_0 e^{-\lambda x} \quad (3.16)$$

Dove λ è il coefficiente di filtro, relativo alla filtrazione meccanica del mezzo poroso.

La *clean bed deposition theory* è stata proposta da Yao et al. nel 1971 [46] e si basa su tre assunzioni:

- Assenza del meccanismo di detachment;
- Deposizione colloidale in fase iniziale, non è considerata l'influenza delle particelle depositate;
- Vengono considerate condizioni di deposizione favorevoli: profilo DLVO attrattivo.

Questa teoria comprende la *single collector contact efficiency* nella stima dell'andamento della concentrazione:

$$c(x) = c_0 e^{-\frac{31-\varepsilon}{2d_{50}} \alpha \eta_0 x} \quad (3.17)$$

Dove ε è la porosità, d_{50} è la dimensione delle particelle e α è l'efficienza di attachment, ossia la frazione di particelle che restano adese al collettore dopo la collisione; α deve essere calcolata tramite procedura sperimentale; $\alpha * \eta_0$ prende il nome di efficienza di rimozione del collettore (η) che tiene conto sia di collisione sia di attachment [36].

Nei meccanismi di deposizione rientrano anche altri fenomeni che si manifestano quando non sono più presenti le condizioni di *clean bed* (nei primi stadi della deposizione) e quindi l'interazione con le particelle già depositate non è più trascurabile. Le possibili interazioni sono schematizzate in Figura 3.9.

Meccanismi fisico-chimici: interazioni tra particelle o tra particella e mezzo poroso, possono dare origine a:

- Deposizione lineare;
- Fenomeno del *blocking*: le interazioni tra particelle sono meno intense che tra particella e grano, la deposizione diminuisce nel tempo;
- Fenomeno del *ripening*: le interazioni tra particelle sono più forti che tra particella e grano, la deposizione aumenta nel tempo.

Meccanismi fisici: interazioni dovute alla forma delle particelle e delle porosità del mezzo:

- Filtrazione;
- Straining.

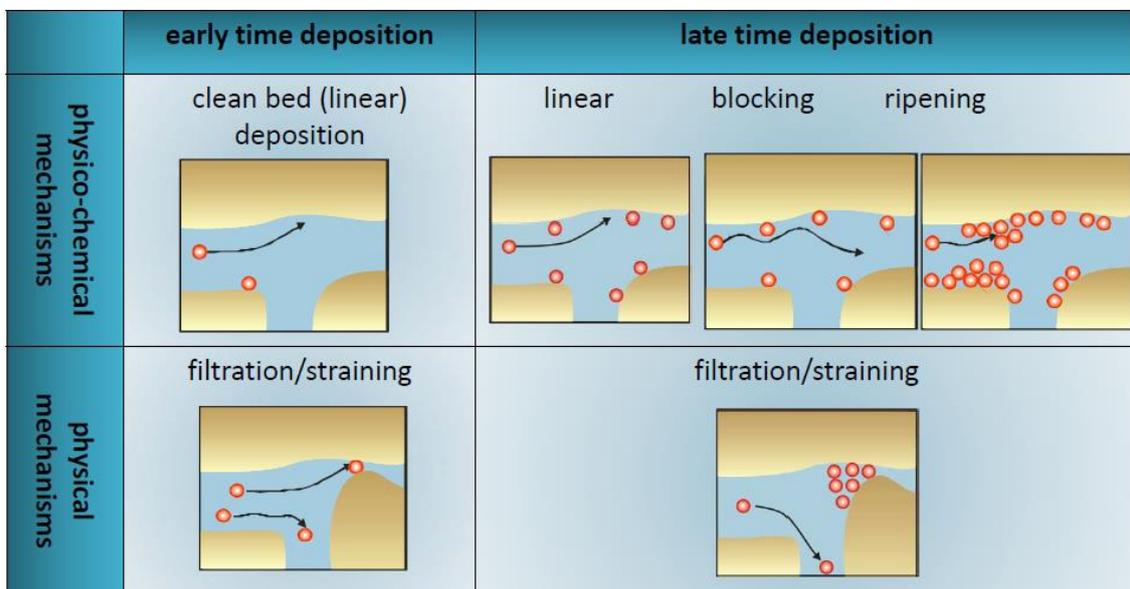


Figura 3.9 – Meccanismi di deposizione su mezzo poroso [36]

3.1.2.3 Trasporto colloidale in condizioni insature

I mezzi porosi insaturi sono sistemi con almeno tre fasi: solido, liquido e gas. Questa situazione si ritrova nella zona vadosa, la parte del suolo soprastante l'acquifero. Lo studio dei mezzi porosi insaturi prevede l'uso di parametri aggiuntivi rispetto ai mezzi saturi, necessita della conoscenza di:

- Potenziale totale dell'acqua dei pori;
- Contenuto d'acqua;
- Curve di ritenzione.

Il potenziale totale dell'acqua dei pori è un'energia potenziale per unità di volume definita come:

$$\Phi_t = \Phi_g + \Phi_p + \Phi_o \quad (3.18)$$

Dove Φ_g è il potenziale gravitazionale, dato dall'altezza del punto considerato rispetto ad un livello arbitrario, Φ_p è il potenziale di pressione (*matric potential*), indica la forza con cui l'acqua viene trattenuta dalla matrice solida e tiene conto delle forze capillari, Φ_o è il potenziale osmotico, rilevante solo in poche situazioni [49].

La curva di ritenzione mette in relazione il contenuto d'acqua volumetrico ($\theta = \frac{V_w}{V}$) e il potenziale di matrice (*matric potential* in Figura 3.10).

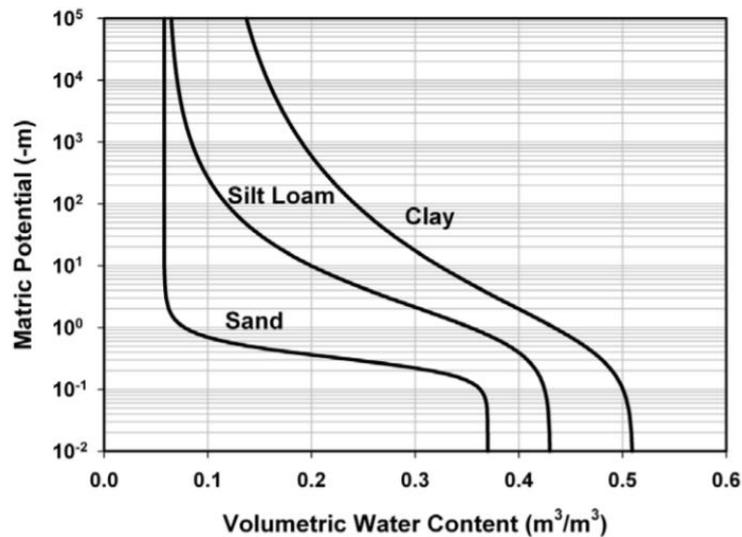


Figura 3.10 – Esempi di curve di ritenzione per un suolo sabbioso, un suolo limoso e un suolo argilloso [50]

Spesso per la definizione matematica della curva di ritenzione si usa il contenuto di acqua volumetrico normalizzato:

$$\theta = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (3.19)$$

Dove θ_r è il contenuto d'acqua volumetrico residuo e θ_s è il contenuto d'acqua volumetrico in condizioni sature.

La forma della curva di ritenzione varia a seconda della tipologia di suolo (composizione granulometrica, dimensioni e forma delle porosità...): la pendenza della curva è tanto più graduale quanto maggiore è il contenuto di argilla, che aumenta le forze capillari e l'adsorbimento [50] [51].

La presenza della fase gas (aria) in un sistema insaturo fa sì che le interazioni di ritenzione delle particelle colloidali si manifestino, oltre che all'interfaccia solido-acqua (SWI), anche all'interfaccia aria-acqua (AWI), solido-aria (SAI) e aria-acqua-solido (AWS) [52]. Questo porta ad avere una maggiore presenza di siti di adsorbimento rispetto alla condizione satura. L'attachment delle particelle è inoltre influenzato dal movimento delle bolle d'aria durante l'imbibizione e il drenaggio del mezzo poroso. In Figura 3.11 si riporta la schematizzazione di possibili fenomeni di deposizione e rimobilitazione di colloidali in ambiente insaturo.

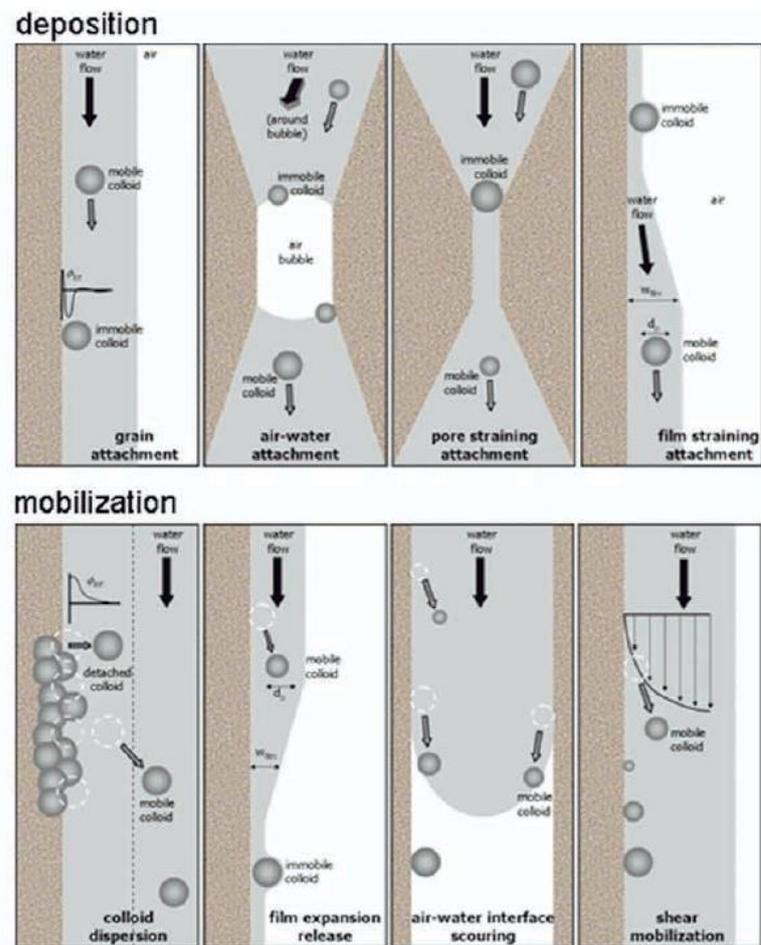


Figura 3.11 – Schematizzazione di possibili fenomeni di deposizione e rimobilitazione di colloidali in ambiente insaturo [53]

Quando una particella colloidale attraversa una AWI iniziano ad agire le forze di ritenzione capillare che possono portare all'adesione della stessa [43].

La teoria DLVO non è adatta a descrivere in modo accurato le interazioni presenti nell'ambiente insaturo, in particolar modo le forze che si instaurano alle AWI e la ritenzione capillare risultano non trascurabili nello studio del trasporto e deposizione in condizioni insature. Si possono presentare altre interazioni non-DLVO come riepilogato da Grasso et al. [54], ad esempio legami ad idrogeno, interazioni idrofobe, interazioni acido-base di Lewis senza trasferimento di carica e interazioni steriche. Queste differenze tra ambiente saturo e insaturo hanno come effetto una maggiore ritenzione colloidale nei mezzi porosi insaturi, ma al momento non esistono studi esaustivi ed univoci su come simulare correttamente il trasporto e l'attachment dei colloidi nelle zone vadose. Una teoria quantitativa non è ancora stata generalmente accettata a causa di mancanza di conoscenze dei processi che governano le interazioni alla scala dei pori [43].

3.2 Life Cycle Assessment

La valutazione del ciclo di vita (LCA - *Life Cycle Assessment*) è uno strumento per la valutazione della sostenibilità ambientale a disposizione delle aziende per individuare le corrette strategie di miglioramento e ottimizzazione dei processi [55]. Uno studio LCA permette di determinare le fasi con maggiore impatto ambientale del ciclo di vita di un prodotto, una schematizzazione delle fasi principali del ciclo di vita di un prodotto è rappresentata in Figura 3.12.



Figura 3.12 – Macro-fasi del ciclo di vita di un prodotto [56]

L'International Organization for Standardization ha sviluppato delle norme standardizzate per la gestione ambientale, tra cui due riferite al metodo LCA:

- ISO 14040, che ne definisce principi e struttura;
- ISO 14044, che ne definisce i requisiti e le linee guida.

Nella norma ISO 14040 il metodo LCA è definito come una valutazione degli input, degli output e dei potenziali impatti ambientali di un prodotto o sistema durante il suo ciclo di vita [57]. Il *Life Cycle Assessment* nasce per soddisfare il bisogno di metodi e procedure per comprendere e ridurre gli impatti associati ai prodotti fabbricati e consumati, necessità conseguente ad una maggiore consapevolezza dell'importanza della protezione ambientale. Lo standard internazionale ISO 14040 ne descrive i principi e la struttura per lo svolgimento e le comunicazioni (Figura 3.13), includendo alcuni requisiti minimi; non riporta però procedure tecniche dettagliate.

Il metodo LCA studia gli aspetti ambientali e i potenziali impatti di un prodotto dalla culla alla tomba (*cradle-to-grave*), dall'acquisizione delle materie prime alla produzione, all'utilizzo e allo smaltimento. Le categorie generali degli impatti che devono essere presi in considerazione comprendono l'uso delle risorse, la salute umana e le conseguenze ecologiche [57].

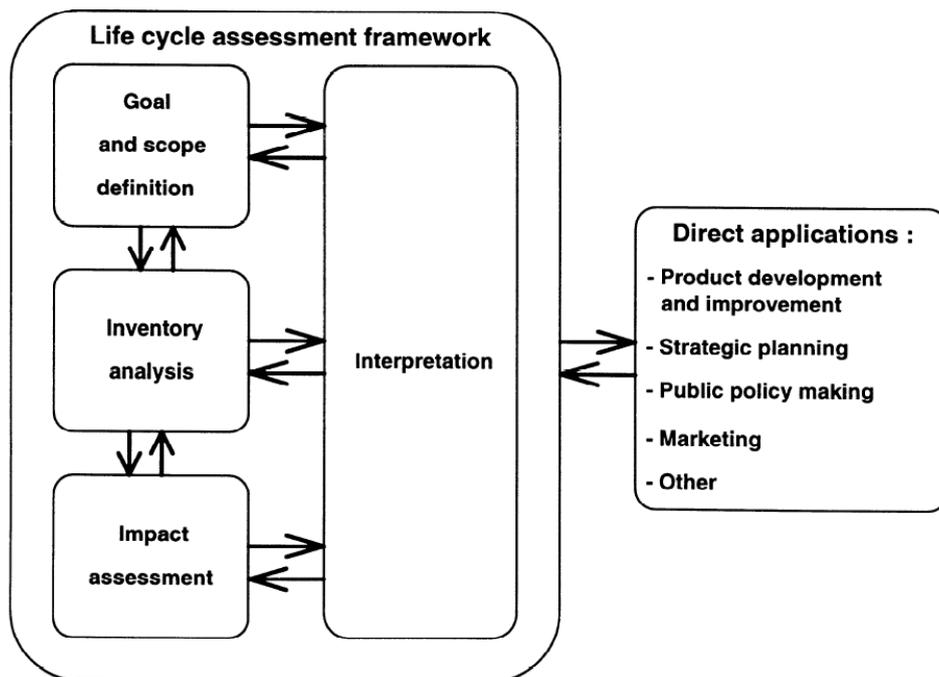


Figura 3.13 –Struttura di uno studio LCA [57]

La norma ISO 14044 fornisce delle linee guida per lo svolgimento di uno studio LCA, in particolare ne descrive le 4 fasi che lo compongono [58] [59]:

1) *Definizione di goal and scope*

Consiste nella pianificazione iniziale: ha come obiettivo l'individuazione della motivazione dello studio, dell'oggetto dello studio, del contesto e del destinatario

dell'analisi. Vengono fatte idonee assunzioni e ipotesi, sono scelte le metodologie per lo svolgimento dello studio.

Sono quindi definiti in questa fase:

- L'obiettivo dello studio: applicazione, motivazione e pubblico destinatario;
- L'unità funzionale: è il riferimento degli input e degli output, deve essere adeguata alla tipologia di studio ed eventualmente permettere confronti;
- I confini del sistema: delimitazioni del campo di studio, permettono di individuare le fasi e i processi da includere nell'analisi (generalmente viene esclusa la produzione dei macchinari);
- Le categorie di impatto: da definire preliminarmente e stabilirne i metodi di valutazione, ogni categoria di impatto sarà poi valutata tramite un apposito indicatore;
- Le caratteristiche dei dati: devono essere rappresentativi e appropriati in termini di completezza e incertezza, devono riguardare gli elementi in ingresso, i prodotti, i rifiuti e le emissioni.

2) *Inventory (LCI)*

È la fase di raccolta dati e modellazione del sistema: è il cuore dell'analisi, nonché lo step più laborioso, in cui si riscontrano la maggior parte delle difficoltà. Elemento fondamentale del LCI è la creazione di un diagramma di flusso per la rappresentazione sintetica di tutte le operazioni e delle interazioni tra esse. In seguito è necessaria la quantificazione dei flussi di materia ed energia in ingresso e in uscita per ogni operazione unitaria, con riferimento all'unità funzionale scelta.

3) *Life Cycle Impact Assessment (LCIA)*

A partire dai dati raccolti si valutano i danni potenziali per la salute umana e per l'ambiente, questo avviene imputando i dati a specifiche categorie di impatto. Generalmente questa fase viene svolta con il supporto di software. Sono identificabili 5 fasi (le prime due obbligatorie, le altre facoltative):

- Classificazione: assegnazione di ciascun flusso alla/e relative categorie di impatto;
- Caratterizzazione: calcolo dell'indicatore di categoria tramite appositi fattori di conversione. Gli indicatori ottenuti possono essere di MIDPOINT (punto intermedio lungo il meccanismo di impatto) o di ENDPOINT (modellizzano l'intero meccanismo);
- Raggruppamento: ordinamento degli impatti in base alla scala o alla priorità;
- Normalizzazione: tutti gli impatti vengono riferiti alla stessa unità di riferimento;
- Pesatura: attribuzione di un peso ad ogni categoria di impatto.

4) *Interpretation*

L'ultima fase consiste in capire i risultati ottenuti, trarre conclusioni e fornire suggerimenti in base agli obiettivi alla base dello studio.

L'Unione Europea fornisce una guida tecnica dettagliata (ILCD handbook). Questo documento fornisce le basi tecniche per ricavare criteri e strumenti semplificati per lo studio LCA di un prodotto. La guida è pensata per professionisti ed esperti che si occupano delle decisioni relative alla produzione e gestione di risorse e rifiuti [60].

L'analisi del ciclo di vita può essere uno strumento utile per determinare le prestazioni ambientali dei pesticidi e valutarne gli impatti globali. Negli ultimi anni sono stati sviluppati nuovi strumenti LCA per lo studio specifico degli effetti dei pesticidi su uomo e ambiente; la maggior parte degli approcci si basa su modelli di valutazione del rischio in quanto la tossicità dei principi attivi è uno degli aspetti cruciali degli studi su prodotti fitosanitari [61].

Esistono diversi motivi per cui i pesticidi necessitano di attenzione specifica rispetto ad altre sostanze chimiche, in particolare perché vengono immessi volontariamente in ambiente e sono progettati per avere effetti forti e selettivi su determinate forme di vita, a differenza di altri contaminanti chimici che hanno effetti deboli e raggiungono l'ambiente come conseguenza collaterale al loro utilizzo [61].

Le parti più importanti da analizzare per un LCA di un pesticida sono le fasi di dispersione in ambiente e di impatto sulla salute umana e ambientale; infatti il destino in ambiente dei prodotti fitosanitari è più rilevante del loro processo di produzione. Lo studio della dispersione si basa sui meccanismi di trasporto che hanno luogo nelle diverse matrici ambientali e permette di individuare la concentrazione a cui saranno esposti i soggetti recettori. La valutazione dell'impatto tiene conto del tempo e della frequenza di esposizione e dell'entità del danno generato.

3.3 Risk assessment

Nel campo dei pesticidi gli strumenti di Valutazione del Rischio sono più maturi degli attuali metodi di Analisi del Ciclo di Vita anche a causa della normativa che obbliga le aziende a eseguire studi approfonditi sulla valutazione dei rischi, mentre l'LCA è uno strumento opzionale [62].

In termini tecnici la Valutazione del Rischio è definita come “processo sistematico per la stima di tutti i fattori di rischio significativi che intervengono in uno scenario di esposizione causato dalla presenza di pericoli”, in altre parole il *Risk Assessment* è una procedura per la stima degli effetti sulla salute umana di un evento potenzialmente dannoso, espressa come probabilità che gli stessi si verifichino [63].

Il processo di valutazione fornisce il grado di importanza dei rischi potenziali esaminati da confrontare con una base di riferimento fissato in linee guida stabilite da parte di Enti ed Organismi di programmazione e salvaguardia ambientale nazionali e/o internazionali. Fornisce la stima del livello di rischio e dei valori soglia di concentrazione, determinati in funzione delle caratteristiche della sorgente dell'inquinamento, dei meccanismi di trasporto e dei bersagli della contaminazione [63].

La metodologia usata per l'analisi di rischio ambientale è la procedura RBCA (*Risk-Based Corrective Action*), basata sullo standard ASTM E1739/95 (*American Society for Testing and Materials*). Questa metodologia è caratterizzata da un approccio a 3 livelli di analisi che si differenziano per una crescente accuratezza nell'analisi del sito e la conseguente diminuzione di ipotesi conservative. Il passaggio da un livello a quello successivo comporta un maggiore investimento in termini di tempo e denaro [63].

- Il primo livello è il più conservativo: tiene conto di condizioni sito-generiche e di bersagli on-site e applica equazioni di trasporto analitiche;
- Il secondo livello di analisi ha un grado maggiore di dettaglio: fa riferimento a condizioni sito-specifiche a seguito di indagini sul campo, usa modelli analitici per stimare le concentrazioni al punto di esposizione considerando un mezzo omogeneo e isotropo e soggetti recettori sia on-site sia off-site;
- Il terzo livello richiede la maggiore quantità di dati per una migliore conoscenza del sistema, applica modelli numerici e analisi probabilistiche.

In ogni caso, la procedura di analisi del rischio si articola in fasi successive, più o meno dettagliate a seconda del livello di analisi adottato [64]:

- Caratterizzazione del sito, raccolta dati;
- Modello concettuale;
- Calcolo della concentrazione al punto di esposizione;
- Calcolo del rischio;
- Fase decisionale sulla base dei risultati.

Il primo e secondo livello, che prevedono l'utilizzo di formule analitiche per il trasporto, permettono di applicare sia una procedura in modalità diretta (*Forward*) per il calcolo del rischio a partire dalle concentrazioni misurate, sia in modalità inversa (*Backward*) per ottenere le massime concentrazioni accettabili (CSR - Concentrazioni Soglia di Rischio) a partire dai limiti di rischio imposti.

La definizione di rischio, derivante dalle procedure di sicurezza industriale è:

$$R = P \times D \quad (3.20)$$

La coesistenza di probabilità di accadimento di un evento dannoso (P) e dell'intensità del danno generato dall'evento stesso (D).

$$D = Fd \times Fc \quad (3.21)$$

Il danno (Equazione 3.21) è dato dal fattore di danno (Fd) combinato con il fattore di contatto (Fc) che, nel caso dello studio di rischio di un sito contaminato corrispondono rispettivamente a tossicità dei contaminanti (T) e fattore di esposizione (E). Inoltre, in un sito contaminato la probabilità di accadimento è pari a 1, per cui, in generale, il rischio derivante da una contaminazione può essere espresso come:

$$R = T \times E \quad (3.22)$$

La formula generale per il calcolo del tasso di esposizione è:

$$EM = \frac{CR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (3.23)$$

Dove CR è la dose giornaliera (ingerita, inalata o assorbita) ossia il fattore di contatto, EF è la frequenza di esposizione, ED è la durata di esposizione, BW è il peso del soggetto recettore e AT è il periodo di tempo su cui è mediata l'esposizione.

Per l'esposizione si moltiplica il tasso di esposizione per la concentrazione al punto di esposizione:

$$E = C_{poe} \times EM \quad (3.24)$$

Il calcolo del rischio si differenzia a seconda che la sostanza sia cancerogena (Equazione 3.25) o non cancerogena (Equazione 3.26).

$$R = E \times SF \quad (3.25)$$

Dove SF è lo *Slope Factor* $\left(\frac{mg}{kg \cdot gg}\right)^{-1}$, che indica la probabilità di casi incrementali di tumore nella vita per unità di dose [63].

$$HQ = \frac{E}{RfD} \quad (3.26)$$

Dove RfD è la *Reference Dose* $\left(\frac{mg}{kg \cdot gg}\right)$ della sostanza per cui si calcola il rischio, che è la stima dell'esposizione media giornaliera che non produce effetti avversi apprezzabili sull'organismo umano durante il corso della vita [63].

L'*Hazard Quotient* (HQ), si riferisce al singolo contaminante, il rischio cumulato relativo ai contaminanti non cancerogeni è la somma degli HQ delle diverse sostanze presenti in un sito e prende il nome di *Hazard Index* (HI).

4 Materiali e metodi

4.1 Materiali

4.1.1 Dicamba

4.1.1.1 Proprietà fisico-chimiche

Il Dicamba (nome IUPAC: 3,6-dichloro-2-methoxy-benzoic acid [65]) è un erbicida ad ampio spettro usato per il controllo di infestanti a foglia larga. Agisce su specie annuali come *Fallopia*, *Polygonum persicaria* e *lapathifolium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, crucifere, ecc., ruderali come *Abutilon* e *Xanthium* e perenni come *Convolvulus arvensis* e *Cirsium* [66]. La sua azione è simile a quella di altri erbicidi auxinici, andando a coinvolgere il metabolismo degli acidi nucleici e le pareti cellulari [67]. Il Dicamba è usato prevalentemente in situazioni di post emergenza (ossia quando la pianta ha già iniziato a svilupparsi) per trattare svariati tipi di coltivazioni: asparagi, orzo, mais, uva, avena, segale, sorgo, canna da zucchero e grano [68].

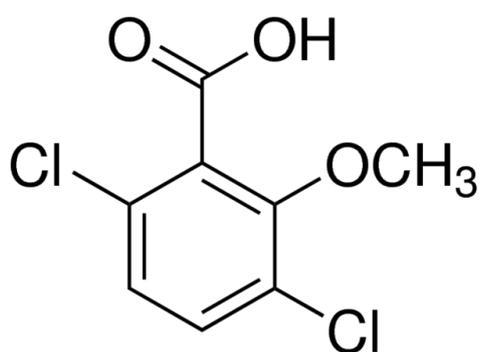


Figura 4.1 - Struttura molecolare del Dicamba [69]

L'assorbimento avviene principalmente a livello dell'apparato fogliare e solo in parte in via radicale, è poi trasportato in tutta la pianta tramite la circolazione linfatica. Viene assorbito rapidamente e risulta efficace in 5 - 7 giorni dall'applicazione [70].

In Figura 4.1 è rappresentata la struttura molecolare del Dicamba e in Tabella 4.1 sono riportate le principali caratteristiche fisico-chimiche del principio attivo.

Tabella 4.1 – Proprietà fisico-chimiche del Dicamba

Numero CAS	1918-00-9
Peso Molecolare (g/mol)	221.033
Punto di ebollizione (°C)	> 200 [71]
Punto di fusione (°C)	115 [72]
Solubilità in acqua a 25 °C e pH 2 (mg/l)	4500 [73]
	6100 [71]
	7900 [74]
	8310 [75]
Solubilità in acqua a 25 °C e pH > 4 (mg/l)	>250 [76]
Densità a 25 °C (g/cm ³)	1.57 [72]
LogKow	2.21 [77]
LogKoc	0.342 [78]
pKa	1.97 [71]
Tensione di vapore a 25 °C (Pa)	0.0017 [75]
	0.0045 [74]

Il Dicamba risulta essere moderatamente volatile e moderatamente solubile, la sua solubilità aumenta notevolmente per pH basici.

4.1.1.2 Trasporto e destino in ambiente

Per quanto riguarda il destino ambientale del Dicamba, questo erbicida può essere ritrovato in aria, acqua e suolo.

In aria il Dicamba può essere trovato in forma volatilizzata o adsorbito sul particolato atmosferico, viene rimosso per fotodegradazione o per deposizione secca e umida [79]. Nonostante la moderata volatilità, gli erbicidi a base di Dicamba possono rappresentare un serio problema per le coltivazioni sensibili in prossimità di campi sottoposti a trattamento. La combinazione tra tempo di permanenza e condizioni climatiche, quali vento e alte temperature, ne rende possibile il trasporto fino a colture non obiettivo che possono presentare effetti fitotossici anche per esposizione a piccole quantità [80]. Il *New York Times* ha riportato che nel 2017 circa il 4% delle coltivazioni di soia degli Stati Uniti sono state danneggiate da una dispersione non voluta di Dicamba [81]. Il tasso di volatilizzazione è influenzato dalla temperatura, dall'umidità, dalle precipitazioni, dalla formulazione, dalla quantità applicata e dalla superficie di applicazione [79]. Per temperature fino a 15°C non sono stati osservati danni legati alla volatilizzazione del Dicamba [82], i primi danni si manifestano per temperature > 25°C: sono stati osservati danni ad una distanza di 21 m dal

punto di applicazione ed è stata registrata una concentrazione in aria pari allo 0.1% della dose applicata [80]. Behrens and Lueschen [82] con test di laboratorio hanno riscontrato che un aumento di umidità dal 70% al 95% porta ad una diminuzione dei danni sulle piante, al contrario una serie di test in campo eseguite da Egan e Mortensen [80] hanno provato la relazione positiva tra umidità e la distanza raggiunta dal Dicamba volatilizzato. Anche il pH della formulazione ha un ruolo significativo: il passaggio da pH 4.7 a pH 8.8 ha portato ad una riduzione della volatilizzazione di 17 punti percentuali [82]. Le concentrazioni maggiori in atmosfera vengono osservate nei mesi di giugno e luglio, in concomitanza al periodo di applicazione [83], la concentrazione non varia però in modo significativo con la quota [47]. Il tempo di emivita in atmosfera è stimato di 3.6 giorni [65].

A causa del suo basso K_{oc} (coefficiente di partizione tra sostanza organica del suolo e acqua), il Dicamba viene adsorbito in minima parte dal suolo e presenta un'elevata mobilità ambientale [84]. L'adsorbimento viene influenzato solo in minima parte dal tempo di residenza, il contenuto di sostanza organica, la temperatura, la tessitura e la composizione mineralogica del suolo [84]. Menasseri et al. [85] hanno evidenziato come un maggior tempo di contatto tra Dicamba e suolo possa portare ad un incremento dei siti disponibili per l'adsorbimento: in 7 giorni più dell'80% della dose applicata è stata adsorbita, dopo 28 giorni la percentuale è salita al 99%, lo studio è stato svolto evitando percolazione e volatilizzazione. Uno studio di Johnson and Sims [86], volto alla valutazione della mobilità del Dicamba, ha analizzato il trasporto in sei diversi tipi di suolo, riscontrando un'alta mobilità in tutti. È stato determinato che il rapporto tra la distanza raggiunta dall'erbicida e quella percorsa da un tracciante varia tra 0.80 e 0.94 in tutti e sei i tipi di suolo [86]. Altri studi hanno riportato la dipendenza tra adsorbimento del Dicamba e il pH del suolo: la quantità adsorbita ha un andamento decrescente all'aumentare del pH da 2.1 a 5, per valori > 5 invece non subisce particolari variazioni. Da uno studio di Murray e Hall [87] viene riportato che per pH > 6 meno del 5% della dose applicata viene adsorbita mentre, per pH = 2, la quantità di Dicamba adsorbito raggiunge il 40%. Il tempo di emivita del Dicamba nel suolo varia con la temperatura: in laboratorio sono stati misurati 23.5, 38 e 151 giorni rispettivamente per 28°C, 20°C e 12°C in condizioni batch. In colonna è stato stimato un tempo di dimezzamento di 13.5 giorni [84].

Il Dicamba in forma liquida può facilmente infiltrarsi nel suolo e raggiungere falde e corsi d'acqua [88]. Il Dicamba può penetrare nel terreno a causa del dilavamento fogliare provocato dalle precipitazioni. L'intensità ha poca influenza sul fenomeno rispetto alla quantità di precipitazione: dopo i primi 8 mm di pioggia circa il 50% del Dicamba applicato viene dilavato, dopo altri 50 mm di arriva al 73% [89]. La concentrazione di Dicamba che si osserva nelle acque superficiali ha un andamento stagionale: Cessna e Elliott [90] hanno analizzato campioni di acqua prelevati da stagni in zone agricole e hanno potuto osservare che i livelli massimi di concentrazione si raggiungono nella stagione di crescita delle colture.

Le concentrazioni costanti osservate durante il resto dell'anno fanno supporre la possibilità di un rilascio di Dicamba adsorbito dai sedimenti. Il Dicamba presenta una moderata persistenza in sistemi acqua/sedimenti in condizioni aerobiche: da prove di laboratorio risulta un tempo di dimezzamento di circa 50 giorni [65]. Il generale le fonti di letteratura riportano un'emivita del Dicamba tra i 3 e i 150 giorni, quindi difficilmente risulterà essere un pericolo per la falda in condizioni di bassa mobilità. Il problema principale sono i corsi d'acqua superficiali situati in prossimità di piantagioni trattate con erbicidi a base di Dicamba [91].

Al momento non esiste una concentrazione limite di contaminazione per il Dicamba nelle matrici ambientali fissata dalla normativa italiana; sono tuttavia fissati dei limiti massimi di residui (LMR), che i prodotti di origine vegetale non devono superare, a livello dell'Unione Europea con i Regolamenti (CE) n. 396/2005, n. 149/2008, n. 260/2008 e n. 839/2008. I LMR, espressi in mg di sostanza attiva per kg di prodotto vegetale; sono stabiliti allo scopo di garantire un'esposizione accettabile da parte dei consumatori. Il corretto impiego dei prodotti fitosanitari secondo le modalità riportate nelle etichette autorizzate assicura il rispetto di tali limiti.

L'ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) e il SNPA (Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente) forniscono delle linee guida per il monitoraggio dei pesticidi presenti nelle acque nazionali. Ogni due anni viene stilato un rapporto che contiene i risultati delle indagini del precedente biennio in termini di concentrazioni e frequenze di ritrovamento dei pesticidi oggetto del monitoraggio. Le concentrazioni vengono confrontate con i limiti nazionali e europei: la Direttiva 2008/105/CE e il D.Lgs. 152/2006 sono i riferimenti per gli Standard di Qualità Ambientale (SQA) per le acque superficiali, la Direttiva 2006/118/CE è il riferimento per le norme di qualità ambientale per la protezione delle acque sotterranee [92]. Gli SQA definiti per le sostanze attive nei pesticidi (compresi i metaboliti, i prodotti di degradazione e di reazione) sono di 0,1 µg/l per la singola sostanza e 1 µg/l per il totale, fatta eccezione per le risorse idriche destinate ad uso potabile per le quali si applica il valore di 0,5 µg/l.

Il rapporto nazionale pesticidi nelle acque del 2018 [92], con riferimento ai dati del biennio 2015-2016 riporta il superamento dello SQA per il Dicamba nello 0.4% dei punti di campionamento nelle acque superficiali e nessun supero per le acque sotterranee. Nel 2016 il Dicamba è stato riscontrato in territorio nazionale nel 4.8% dei punti di monitoraggio delle acque superficiali e nel 2.2% per quanto riguarda i punti di monitoraggio delle acque sotterranee.

In ambiente il Dicamba forma metaboliti, in condizioni anaerobiche il principale è il 3,6-DCSA che presenta una persistenza basso-moderata e un media mobilità, inferiore a quella del Dicamba che è risultata essere elevata [65].

4.1.1.3 Tossicità

Il Dicamba può causare danni per inalazione, assorbimento per contatto dermico o per ingestione [88]. È una sostanza tossica che non presenta rischio cancerogeno, presenta come unico limite la *Reference Dose* (RfD) per esposizione orale cronica, pari a $0.03 \text{ mg}/(\text{kg} * \text{gg})$ [93].

I dati di tossicità acuta per le specie acquatiche indicano il Dicamba come debolmente tossico per pesci e invertebrati con valori di EC50 (*Effect Concentration* - dove in questo caso l'effetto considerato è la morte, può quindi essere anche chiamata LD50 - *Lethal Dose*) di 28 mg/l e 34.6 mg/l [70]. Dai dati disponibili le piante acquatiche più sensibili risultano essere le *Anabaene flosaquae* con EC50 di 0.061 mg/l [94]. La LD50 riscontrata per galline e fagiani è rispettivamente di 673 mg/kg e di 800 mg/kg [95], per il colino della Virginia e per il germano reale i valori di LD50 riportati in letteratura sono di circa 1300 mg/kg [94]. Tuttavia, non si sono riscontrati problemi di sviluppo e riproduzione negli uccelli esposti a dosi di Dicamba derivanti da un'applicazione conforme all'applicazione prescritta dall'etichetta CLP [70]. Per mammiferi terrestri il Dicamba risulta non essere tossico: secondo uno studio svolto sui ratti di Espandiani et al. [96] non sono stati evidenziati effetti negativi sull'aumento del peso e sul fegato, solo per un livello di assunzione all'interno della dieta dell'1% si sono riscontrati effetti su enzimi endocrini che aumentano il rischio di tumore epatico.

4.1.2 Argilla

Negli ultimi anni sono stati testati numerosi materiali, naturali e sintetici, come carrier per pesticidi nello sviluppo di formulazioni a rilascio controllato, con lo scopo di ridurre le perdite per volatilizzazione e lisciviazione [97] [98] [99]. Tra i materiali naturali presi in considerazione ci sono le argille, ed in particolare le *organoclays*, argille modificate con composti organici per aumentarne la capacità di scambio cationico. Le *organoclays*, pur essendosi dimostrate molto efficaci come carrier per vari principi attivi utilizzati in agricoltura, sono state escluse dal presente lavoro in quanto la loro procedura di modifica renderebbe più complesso, lungo e costoso il processo di sintesi della formulazione erbicida. Inoltre i processi di modifica più utilizzati per la sintesi delle *organoclays* impiegano di norma sostanze caratterizzate da una certa tossicità, quali composti clorurati o bromurati, che andrebbero quindi a ridurre la sostenibilità complessiva del processo di sintesi [100].

L'obiettivo della formulazione oggetto di studio in questa tesi è quello di utilizzare un carrier costituito da nanoparticelle non intrinsecamente tossiche ed ecocompatibili e di essere prodotta attraverso un processo semplice e a basso impatto ambientale. Per queste ragioni come carrier è stata scelta un'argilla non modificata ed in particolare la "Montmorillonite

K10” fornita da Alfa Aesar [101]. Presenta una superficie specifica di 220-270 m²/g e in Figura 4.2 ne è riportata un’immagine al SEM.

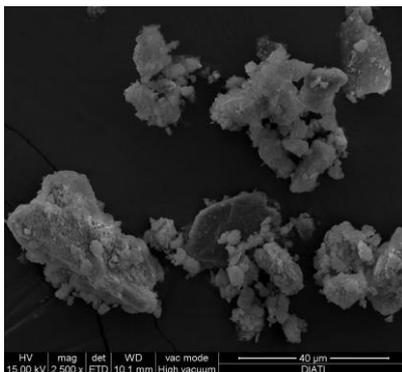


Figura 4.2 - Immagine al SEM della Montmorillonite K10

Il nome montmorillonite deriva dal Montmorillon, località francese in cui fu rinvenuta per la prima volta [102]. È un minerale argilloso della famiglia dei fillosilicati, in particolare del gruppo delle smectiti [103]. La formula chimica della montmorillonite è $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ e la sua unità strutturale è formata da un foglietto di allumina racchiuso da due foglietti di silice, legati da legami a idrogeno nella tipica conformazione dei fillosilicati 2:1 (due foglietti tetraedrici ai quali è interposto un foglietto ottaedrico) [104] [105].

La montmorillonite è un minerale utilizzato per svariate applicazioni grazie alle sue molte proprietà positive, in particolare il basso costo, la buona reperibilità sul mercato, l’elevata superficie specifica, la buona capacità di scambio cationico e la non tossicità (quindi ottima compatibilità ambientale). Tali caratteristiche la rendono un ottimo carrier per la formulazione erbicida.

Tra i vari usi della montmorillonite è bene ricordare l’impiego come componente dei fanghi di perforazione e come componente principale dello strato impermeabile nelle discariche per il contenimento del percolato e di composti tossici con carica positiva [104]. Viene inoltre ampiamente usata come catalizzatore ecosostenibile in processi di sintesi organica [101] [106].

Per quanto riguarda l’adsorbimento del Dicamba da parte di argille naturali e modificate in laboratorio esistono svariati studi in letteratura. Carrizosa et al. [107] [108] hanno dimostrato una buona potenzialità di adsorbimento del Dicamba e di altri erbicidi da parte di argille modificate con cationi organici. In merito agli studi su argille naturali Azejjel et al. [109] hanno valutato la capacità di adsorbimento di due suoli naturali: uno composto principalmente da bentonite e l’altro formato da caolinite, clorite e illite-montmorillonite. Lo studio ha riscontrato una capacità di adsorbimento del Dicamba del 30.6% della dose applicata per il primo suolo and 15.2% per il secondo.

4.1.3 Polimero per il coating

Allo scopo di conferire maggiore stabilità alla sospensione di nanoparticelle e un maggiore controllo del rilascio di Dicamba è stato aggiunto alla nano-formulazione un coating polimerico. Il polimero scelto da un precedente studio [6] è la carbossimetilcellulosa (CMC), polimero ad alta compatibilità ambientale caratterizzato da bassa tossicità (è usato anche nell'industria alimentare [110], farmaceutica e cosmetica [111]) e alta degradabilità.

La carbossimetilcellulosa (Figure 4.3) è un polimero anionico solubile in acqua che deriva dalla cellulosa, è prodotto dalla reazione di cellulosa alcalina con il monocloroacetato di sodio in condizioni controllate [112].

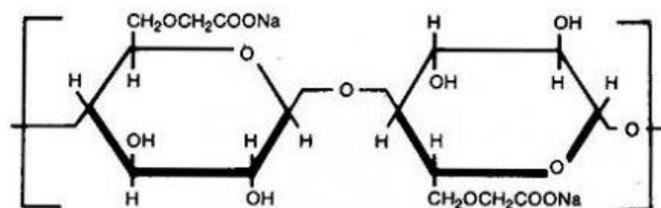


Figura 4.3 - Monomero di carbossimetilcellulosa [113]

Tra i molteplici impieghi della CMC si può ricordare l'uso come agente addensante e gelificante sia nell'industria cosmetica (dentifrici, shampoo e detersivi) sia nell'industria alimentare (gelati, creme e prodotti caseari). Viene inoltre utilizzata nell'industria farmaceutica come stabilizzatore di sospensioni, emulsioni e spray e in agricoltura come stabilizzatore di sospensioni, come agente collante e come acceleratore di degradazione in fertilizzanti altamente inquinanti [114].

La CMC si presenta come una polvere atossica inodore, insapore e di colore bianco o giallognolo [115]. In acqua dà luogo ad una soluzione colloidale viscosa [111]. La viscosità è influenzata sia dal grado di polimerizzazione (al suo crescere la viscosità aumenta) sia dal grado di sostituzione (al suo diminuire la viscosità aumenta) [116].

4.1.4 Erbicida commerciale

Nelle prove di trasporto si è voluta confrontare la mobilità delle nano-formulazioni con quella di un erbicida commerciale a base di Dicamba, composto al 21.2% in peso da Dicamba (per una concentrazione di 243.8 g/l) e per la restante parte da coformulanti. È un erbicida post-emergenza ad ampio spettro di azione usato per il controllo di infestanti dicotiledoni e monocotiledoni nei cereali (mais, frumento, sorgo), stoppie e colture di asparagi; la modalità di azione sulle infestanti è la stessa del Dicamba puro.

In Tabella 4.2 sono riportate le dosi di prodotto consigliate dal produttore per trattare differenti colture.

Tabella 4.2 - Dosi raccomandate da etichetta CLP

Coltura	Dose raccomandata da etichetta CLP (l/ha)
<i>Mais</i>	0.75-1.2
<i>Sorgo da granella</i>	0.75
<i>Fruento</i>	0.4-0.5
<i>Asparago</i>	0.5-0.5

Tenendo in considerazione una dose di 1 l/ha di prodotto diluita in 300 l di acqua (valore medio assunto come rappresentativo del range raccomandato, compreso tra 200 e 400 l), si ottiene un'applicazione di $243.8 \frac{\text{g}^{\text{Dicamba}}}{\text{ha}}$ e una concentrazione applicata di Dicamba di 0.813 g/l.

4.1.5 Sabbia

Le prove di trasporto in colonna sono state effettuate utilizzando sabbia Dorsilit 8 fornita da Dorfner GmbH. I grani sono di forma arrotondata con struttura monocristallina, hanno dimensioni tra 0.3 e 0.8 mm e una densità di circa 2.65 g/cm^3 . La sabbia è priva di sostanze organiche ed è costituita da SiO_2 per una percentuale maggiore del 97% in massa, la restante parte è formata da Fe_2O_3 , Al_2O_3 e TiO_2 [117].

Questa sabbia può essere considerata una buona approssimazione per quanto riguarda il trasporto saturo. Risulta un materiale meno rappresentativo per le prove insature in quanto priva di sostanza organica e di granulometria molto omogenea. È comunque utile per un primo step dello studio di mobilità in condizioni insature; le prove saranno integrate da successivi test con uso di terriccio o terreno agricolo.

4.2 Metodi

4.2.1 Preparazione delle formulazioni

Le formulazioni di cui si è testata la dispersione in ambiente sono due: una con coating polimerico di CMC e una senza. Per queste formulazioni è stato depositato un brevetto nel mese di maggio 2019 dal titolo “*Formulazione ecocompatibile per ridurre volatilità e dilavamento di pesticidi*” numero 102019000006852 [7].

Il Dicamba viene adsorbito sulla montmorillonite K10 per semplice contatto con una soluzione di Dicamba (step di caricamento). Qualora si intenda applicare il coating

polimerico, la CMC è aggiunta alla soluzione successivamente allo step di caricamento. La sospensione viene quindi centrifugata per il recupero delle nanoparticelle.

4.2.2 Strumentazione utilizzata

Per monitorare la concentrazione delle sospensioni/soluzioni in ingresso e in uscita dalla colonna è stato usato uno spettrofotometro UV-Vis (Specord S600, Analytic Jena, Germania – Figura 4.4).



Figura 4.4 – Spettrofotometro a carosello, Specord S600

Lo spettrofotometro misura, nello spettro del visibile e dell'ultravioletto, l'intensità di assorbanza in funzione della lunghezza d'onda, permettendo di distinguere i diversi materiali sulla base del loro spettro di assorbanza, che è caratteristico di ciascuna sostanza. Le lunghezze d'onda monitorate in continuo per tutta la durata delle prove sono: 198.5, 208.5, 280.5, 300, 350, 400 e 450 nm. In particolare:

- A 198.5 nm viene monitorata la concentrazione di sali durante il tracciamento;
- A 208.5 nm si ha la maggiore visibilità dell'argilla K10, ma si ha interazione con i sali disciolti;
- A 280.5 nm vengono monitorati il Dicamba in fase libera e l'erbicida commerciale;
- A 350 nm si monitora la formulazione in quanto è l'unica sostanza che assorbe questa lunghezza d'onda, non si hanno quindi interazioni nella determinazione della concentrazione.

Prima di ogni prova si è costruita la retta di taratura analizzando campioni a concentrazioni note e scegliendo la lunghezza d'onda migliore per l'identificazione della stessa. La retta di taratura riporta l'assorbanza misurata in funzione della concentrazione e permette di conseguenza di ricavare la concentrazione della sostanza di interesse nel campione analizzato a partire dalla misura di assorbanza alla lunghezza d'onda fissata.

In Figura 4.5 e Figura 4.6 sono riportati due esempi di rette di taratura, la prima relativa a soluzioni di Dicamba puro in acqua potabile, la seconda relativa alla formulazione con coating dispersa in acqua potabile.

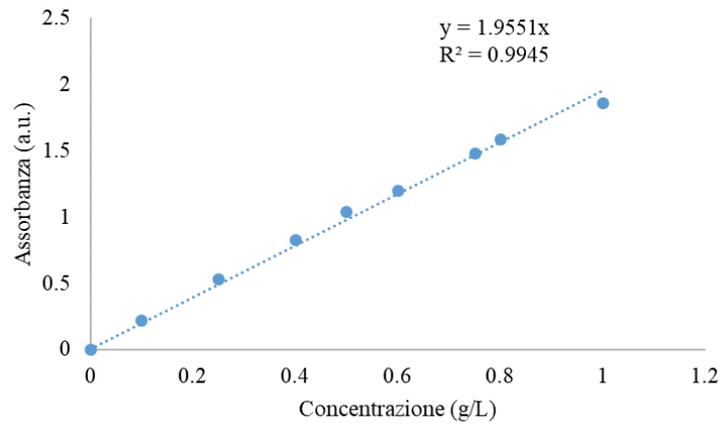


Figura 4.5 – Retta di taratura della soluzione di Dicamba in acqua potabile, lunghezza d'onda 280.5 nm

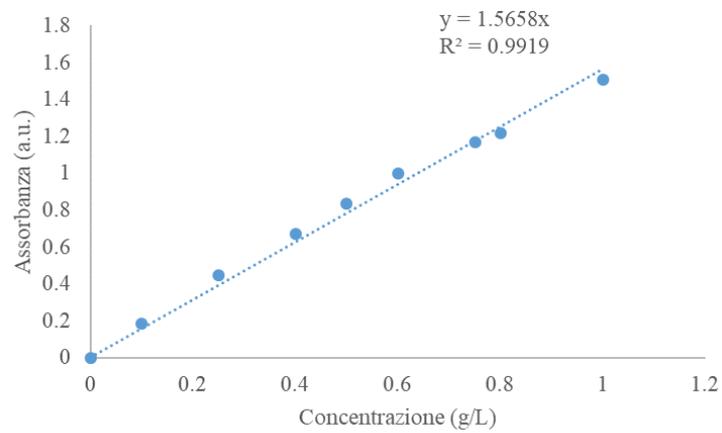


Figura 4.6 – Retta di taratura della sospensione della formulazione con coating in CMC in acqua potabile, lunghezza d'onda 350 nm

Per valutare le dimensioni delle particelle di argilla e il potenziale ζ della formulazione è stato usato un Dynamic Light Scattering (DLS Zetasizer ZSP, Malvern, Regno Unito), visibile in Figura 4.7. Le celle per le misure di dimensioni e potenziale ζ sono rappresentate in Figura 4.8.



Figura 4.7 – DLS Zetasizer ZSP



Figura 4.8 – A sinistra: cuvetta per misurazione delle dimensioni, a destra: cella con elettrodi per misurazione del potenziale ζ

Con le misure al DLS il campione viene illuminato da un raggio laser e le particelle in esso contenute diffondono la luce in tutte le direzioni. I movimenti browniani delle particelle danno origine a delle variazioni di intensità luminosa che vengono misurate nel tempo, le particelle più piccole si muovono più velocemente e danno variazioni più rapide di intensità luminosa rispetto a quelle di grandi dimensioni. Lo strumento correla la velocità di variazione dell'intensità luminosa con il coefficiente di diffusione delle particelle e lo converte in diametro idrodinamico con l'equazione di Stokes-Einstein [118].

Il potenziale ζ consente di valutare la stabilità di una sospensione e viene misurato usando una cella munita di elettrodi tramite cui si applica una differenza di potenziale al campione analizzato, le particelle si sposteranno verso l'elettrodo di carica opposta. Maggiore risulta il valore del potenziale ζ (in valore assoluto), maggiore è la repulsione tra le particelle e quindi minore la loro tendenza ad aggregarsi [118].

Per ogni campione sono state effettuate 3 misure di dimensione e di potenziale per ottenere un valore medio. Da ogni misura di dimensione si sono ottenute le dimensioni medie e le dimensioni relative ai picchi di intensità della distribuzione di dimensione.

4.2.3 Test di trasporto in colonna

Sono state realizzate diverse prove di trasporto in colonna in un mezzo poroso omogeneo, in condizioni sature e insature, per valutare la dispersione in ambiente delle formulazioni illustrate nel paragrafo 4.2.1.

Il mezzo poroso utilizzato è costituito da sabbia Dorsilit 8 impaccata in condizioni sature in colonne in Plexiglass di 16 mm di diametro, secondo la procedura descritta in [119]. Prima dell'impaccamento, la sabbia è stata lavata per rimuovere le possibili particelle colloidali residue che possono portare ad interferenze durante le misurazioni di concentrazione della formulazione. Il protocollo di lavaggio prevede un minimo di 12 ore di lavaggio in soluzione di NaOH 100 mM a cui seguono 3 lavaggi con acqua di rubinetto e 3 lavaggi con DIW, tutti i passaggi svolti in un sonicatore ad ultrasuoni.

Per ciascuna colonna sono stati utilizzati 36.5 g di sabbia per le prove in condizioni sature (ottenendo una lunghezza di 11.5 ± 0.3 cm) e 55 g per le prove in condizioni insature (ottenendo una lunghezza di 17 ± 0.2 cm). Sono state effettuate le prove di trasporto per le seguenti soluzioni/sospensioni:

- Dicamba puro, concentrazione 0.8 g/l;
- Erbicida commerciale a base di dicamba, concentrazione del principio attivo 0.8 g/l;
- Argilla K10 + Dicamba adsorbito 2h, senza coating, concentrazione delle particelle 0.9 g/l, concentrazione del principio attivo 31.5 mg/l;
- Argilla K10 + Dicamba adsorbito 2h, con coating in CMC, concentrazione delle particelle 0.9 g/l, concentrazione del principio attivo 40.5 mg/l.

È stato necessario adottare una concentrazione di principio attivo molto bassa per i test con la formulazione per ottenere una concentrazione di particelle tale da consentire la lettura di assorbanza con lo spettrofotometro.

I test sono stati realizzati con sia con l'uso di soluzione 30mM NaCl sia con acqua potabile per la soluzione/sospensione e di DIW e acqua di pioggia per il flushing finale; in Tabella 4.3 si riportano le caratterizzazioni dell'acqua potabile e dell'acqua di pioggia.

Tabella 4.3 – Analisi di caratterizzazione di acqua potabile e acqua di pioggia

Parametri	Acqua POTABILE	Acqua di PIOGGIA
pH	7.06	7.26
CE a 25°C [mS/cm]	676	11,5
TH [°f]	36.61	0.66
Sodio [mg/l]	13.91	0.07
Ammonio [mg/l]	0.00	0.00
Potassio [mg/l]	1.97	0.14
Calcio [mg/l]	96.54	1.20
Magnesio [mg/l]	30.37	0.88
Fluoruri [mg/l]	0.07	0.02
Bromati [mg/l]	0.00	0.00
Cloriti [mg/l]	0.00	0.00
Cloruri [mg/l]	39.71	1.90
Nitriti [mg/l]	0.00	0.00
Bromuri [mg/l]	0.00	0.00
Nitrati [mg/l]	31.35	2.41
Fosfati [mg/l]	0.00	0.00
Solfati [mg/l]	93.95	1.05
Bicarbonati [mg/l]	276.37	0.00
Carbonati [mg/l]	0.00	0.00
TDS [mg/l]	584.25	7.69

Durante le prove a portata costante, sature e insature, sono stati prelevati dei campioni ad intervalli regolari di effluente durante le fasi di iniezione della formulazione e del primo flushing e filtrati con filtri in PTFE con mesh 0.45 μm . A fine prova i campioni sono stati analizzati allo spettrofotometro per costruire la curva di breakthrough del Dicamba libero, rilasciato dalle particelle di argilla.

Al termine di ogni prova è stato determinato il profilo di concentrazione lungo la colonna della formulazione rimasta legata al mezzo poroso. Per la costruzione del profilo si è proceduto nel seguente ordine:

- La colonna di sabbia è stata divisa in campioni ogni 2 cm (6 campioni per la colonna satura, 9 per la colonna insatura);
- Ogni campione è stato messo in un becher di tara nota e pesato;
- In ogni becher sono stati aggiunti 20 ml di DIW;
- I campioni sono stati sonicati per 15 minuti per favorire il rilascio delle particelle di formulazione;
- Il surnatante è stato analizzato con lo spettrofotometro per conoscere la concentrazione di colloidali presenti;
- La sabbia di ogni campione è stata fatta asciugare e pesata;
- È stata calcolata la concentrazione di formulazione riferita alla massa di sabbia.

Dopo la costruzione delle curve di breakthrough e dei profili di concentrazione è stato possibile ricostruire il bilancio di massa di ogni prova. La massa iniettata per le prove condotte in condizioni sature e insature a portata costante è stata calcolata come

$$m_{in} = C_{in} * t_{in} * Q \quad (4.1)$$

Dove C_{in} è la concentrazione in ingresso, t_{in} è il tempo di iniezione (varia a seconda del Pore Volume della colonna) e Q è la portata di iniezione.

Per le prove condotte in colonna insatura a portata variabile la massa iniettata è stata calcolata come

$$m_{in} = C_{in} * V_{in} \quad (4.2)$$

Dove V_{in} è il volume iniettato.

4.2.3.1 Prove in colonna in condizioni saturate

In Figura 4.9 è rappresentato il setup usato per le prove in colonna in condizioni saturate.

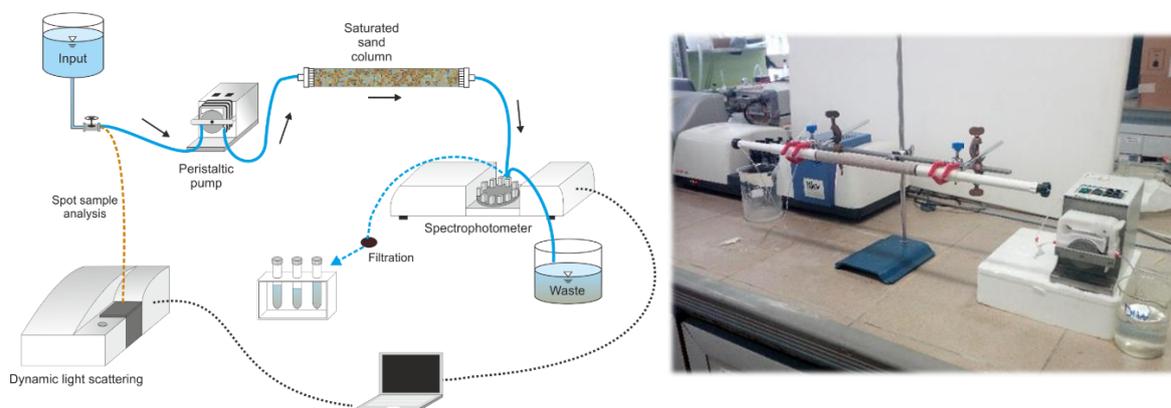


Figura 4.9 - A sinistra: schematizzazione del setup usato per le prove saturate, a destra: foto del setup usato in laboratorio

La portata iniettata è di $1.43 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$. Ogni soluzione/sospensione iniettata nella colonna deve essere degassata per mantenerne la saturazione pari a 1. In Tabella 4.4 e 4.5 si riportano i protocolli usati per le prove effettuate in NaCl 30mM e in acqua potabile: la durata di ogni fase è espressa in numero di Pore Volume (PV), la cui durata è stata ricavata per ogni colonna attraverso un tracciamento all'inizio della prova. Il PV è il volume occupato dalle porosità del mezzo, in questo caso viene usato per scandire il passare del tempo, quindi è la misura del tempo necessario per riempire una volta tutti i pori della colonna.

Tabella 4.4 – Protocollo delle prove effettuate in 30mM NaCl

Fase	Soluzione/sospensione	Durata (PV)
Flushing 1	DIW	1.5
Tracciamento e condizionamento	NaCl 30mM	5
Iniezione della sospensione	Formulazione	5
Flushing 2	NaCl 30mM	5
Flushing 3	DIW	10+

Tabella 4.5 – Protocollo delle prove effettuate in acqua potabile

Fase	Soluzione/sospensione	Durata (PV)
Flushing 1	DIW	1.5
Tracciamento	NaCl 30mM	2
Flushing 2	DIW	3
Condizionamento	Acqua potabile	5
Iniezione della sospensione	Formulazione	5
Flushing 3	Acqua potabile	5
Flushing 4	DIW	10+

Le prove effettuate in colonna saturata sono riportate in Tabella 4.6.

Tabella 4.6 – Tabella riassuntiva delle prove in colonna in condizioni sature

Codice	Soluzione/ sospensione iniettata	Solvente / sospensione in		Ultimo flushing		pH soluzione/ sospensione
		30mM NaCl	Acqua potabile	DIW	Acqua di pioggia	
SE1	Erbicida commerciale	X		X		5.4
SE2	Erbicida commerciale		X	X		8.2
SD1	Dicamba puro	X		X		2.8
SD2	Dicamba puro		X	X		6.5
SN1	Formulazione senza coating	X		X		3.7
SN2	Formulazione senza coating		X	X		8.3
SN3	Formulazione senza coating	X		X		8
SC1	Formulazione CMC coating	X		X		3.8
SC2	Formulazione CMC coating		X	X		8.4
SC3	Formulazione CMC coating	X		X		8

Le prove con pH modificato sono state condotte per valutare l'influenza del pH sul rilascio finale di particelle durante l'ultimo flushing. Nelle prove a pH non modificato si è osservato che il passaggio da 30mM NaCl a DIW generava un effetto diverso rispetto al cambio da acqua potabile a DIW; questo potrebbe essere dovuto ai diversi pH delle formulazioni (riportati in Tabella 4.7), in particolare nel primo caso si ha un passaggio da pH minori a maggiori, invece nel secondo da pH maggiori a minori.

Tabella 4.7 – Valori di pH delle diverse soluzioni/sospensioni usate

Soluzione/sospensione	pH
Formulazione in 30mM NaCl	4
30mM NaCl	5
DIW	5.5
Formulazione in acqua potabile	8.2
Acqua potabile	7.8

La prova è sottoposta ad un monitoraggio continuo della concentrazione in ingresso e in uscita dalla colonna ogni 10 s con uno spettrofotometro collegato in linea.

4.2.3.2 Prove in colonna in condizioni insature a carico costante

Il setup realizzato per lo svolgimento delle prove in condizioni insature a carico costante è mostrato in Figura 4.10, la configurazione rispecchia quella usata da Prédélus et al. [120]. La suzione a fondo colonna è stata garantita estraendo acqua con la stessa pompa peristaltica usata per l'iniezione, quindi ad egual portata. È inoltre stato monitorato il volume d'acqua in uscita dalla colonna ogni 6 minuti e mezzo per controllarne la costanza.

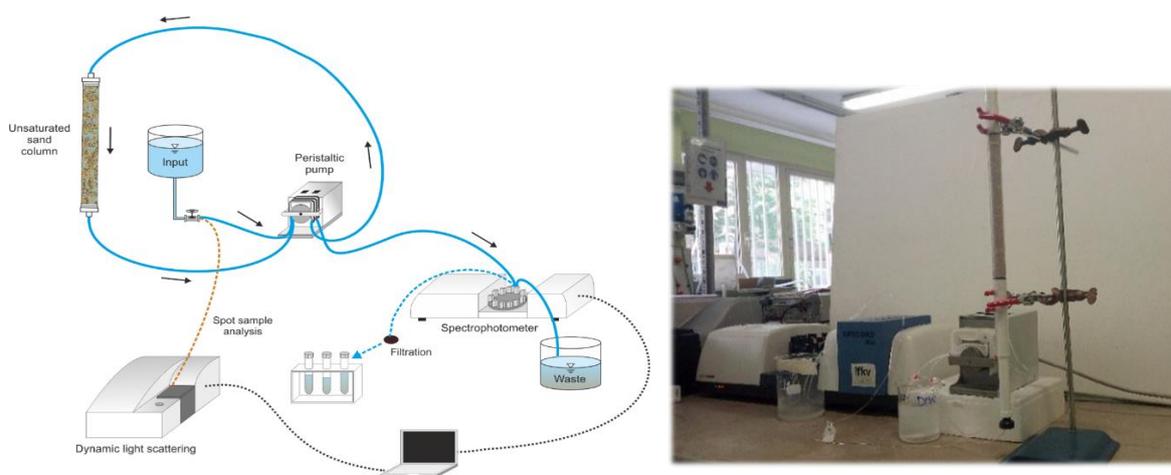


Figura 4.10 – A sinistra: schematizzazione del setup usato per le prove insature, a destra: foto del setup usato in laboratorio.

La portata costante, iniettata ed estratta, è di $1.46 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$. Il protocollo delle prove svolte è riportato nelle Tabelle 4.8 e 4.9: la durata di ogni fase è espressa in PV, ricavato per ogni colonna attraverso un tracciamento in condizioni sature all'inizio della prova.

Tabella 4.8 - Protocollo delle prove effettuate in 30mM NaCl

Condizioni	Fase	Soluzione/sospensione	Durata (PV)
Saturato	Flushing 1	DIW	1.5
	Tracciamento	NaCl 30mM	2
	Flushing 2	DIW	2
Insaturato	Flushing 3	DIW	2
	Tracciamento e condizionamento	NaCl 30mM	2
	Iniezione della sospensione	Formulazione	5
	Flushing 4	NaCl 30mM	5
	Flushing 5	DIW o acqua di pioggia	10+

Tabella 4.9 - Protocollo delle prove effettuate in acqua potabile

Condizioni	Fase	Soluzione/sospensione	Durata (PV)
Saturo	Flushing 1	DIW	1.5
	Tracciamento saturo	NaCl 30mM	3
	Flushing 2	DIW	3
Insaturo	Flushing 3	DIW	3
	Tracciamento insaturo	NaCl 30mM	3
	Flushing 4	DIW	3
	Flushing 5	DIW	1
	Condizionamento	Acqua potabile	5
	Iniezione della sospensione	Formulazione	5
	Flushing 6	Acqua potabile	5
Flushing 7	DIW o acqua di pioggia	10+	

Inizialmente viene eseguito un tracciamento in condizioni sature con soluzione 30mM NaCl per poter determinare la porosità della colonna e il suo contenuto d'acqua in condizioni di saturazione. In seguito la colonna viene desaturata per drenaggio a gravità; al termine del drenaggio viene reinstaurato il flusso a portata costante, fino al raggiungimento della saturazione parziale desiderata; successivamente si inizia a prelevare la stessa portata anche in uscita così da garantire il mantenimento di un contenuto d'acqua costante. Quando il flusso ha raggiunto uno stato stazionario si effettua un secondo tracciamento in condizioni insature. Segue il condizionamento della colonna con 30mM NaCl o acqua potabile, quindi l'iniezione della formulazione e due flushing, uno con stessa forza ionica della formulazione e l'ultimo con DIW o acqua di pioggia.

Le prove effettuate in colonna satura sono riportate in Tabella 4.10.

Tabella 4.10 – Tabella riassuntiva delle prove in colonna in condizioni insature a carico costante

Codice	Soluzione/ sospensione iniettata	Solvente / sospensione in		Ultimo flushing		pH soluzione/ sospensione
		30mM NaCl	Acqua potabile	DIW	Acqua di pioggia	
<i>IE1</i>	Erbicida commerciale	X		X		5.6
<i>IE2</i>	Erbicida commerciale		X	X		8.11
<i>ID1</i>	Dicamba puro	X		X		2.55
<i>ID2</i>	Dicamba puro		X	X		6.55
<i>IN1</i>	Formulazione senza coating	X		X		4
<i>IN2</i>	Formulazione senza coating		X	X		8.5
<i>IN3</i>	Formulazione senza coating		X		X	8.4
<i>IN4</i>	Formulazione senza coating	X		X		8
<i>IC1</i>	Formulazione CMC coating	X		X		3.9
<i>IC2</i>	Formulazione CMC coating		X	X		8.2
<i>IC3</i>	Formulazione CMC coating		X		X	8.55
<i>IC4</i>	Formulazione CMC coating	X		X		8

Come nelle prove in condizioni sature, la prova è monitorata in continuo, con una misura allo spettrofotometro ogni 10 s per tracciare successivamente la curva di breakthrough.

4.2.3.3 Prove in colonna in condizioni insature a carico variabile

Al fine di studiare l'influenza di un flusso non costante sul trasporto dell'erbicida sono state svolte delle prove di trasporto con portata variabile, utilizzando impulsi di carico. Questa tipologia di test simula condizioni di campo come pioggia e irrigazione in alternanza a momenti di pausa.

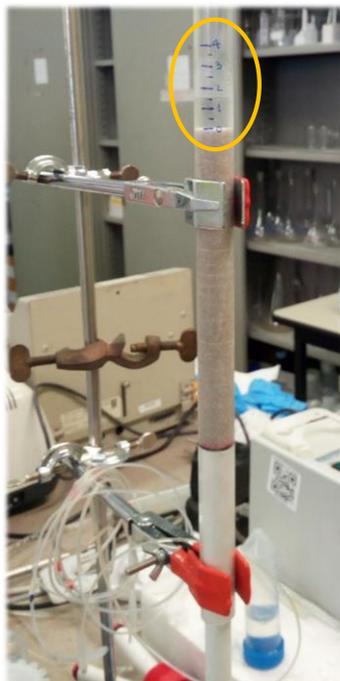


Figura 4.11 – Colonna del setup per prove in condizioni insature a carico variabile, in figura è evidenziato il battente d'acqua

In queste prove la colonna non viene chiusa nella parte superiore, come si può vedere in Figura 4.11, per permettere l'iniezione manuale delle soluzioni/sospensioni.

La prima prova effettuata è stato un tracciamento con blu di bromofenolo per testare le tempistiche della modalità di prova e conoscere l'andamento della portata.

In seguito sono state effettuate le prove elencate in Tabella 4.11 con due diversi protocolli.

Tabella 4.11 - Tabella riassuntiva delle prove in colonna in condizioni insature a carico variabile

Codice	Soluzione/ sospensione iniettata	Solvente / sospensione in			Ultimo flushing	
		DIW	30mM NaCl	Acqua potabile	DIW	Acqua di pioggia
CB1	Bromofenolo blu	X			X	
CE1	Erbicida commerciale		X		X	
CE2	Erbicida commerciale			X	X	
CD1	Dicamba puro		X		X	
CD2	Dicamba puro			X	X	
CN1	Formulazione senza coating		X		X	
CN2	Formulazione senza coating			X	X	
CN3	Formulazione senza coating			X		X
CC1	Formulazione CMC coating		X		X	
CC2	Formulazione CMC coating			X	X	
CC3	Formulazione CMC coating			X		X

Protocolli:

- 1 carico di formulazione + 4 carichi di NaCl o acqua potabile;
- 1 carico di formulazione + 2 carichi di NaCl o acqua potabile + 2 carichi di DIW o acqua di pioggia.

In Tabella 4.12 si riporta in modo dettagliato il secondo protocollo, ossia quello a cui fanno riferimento i risultati presentati nel capitolo successivo; si discutono solo queste prove perché sono le più interessanti in quanto prevedono un cambio di forza ionica che permette di valutare un eventuale maggior rilascio della formulazione immobilizzata.

Tabella 4.12 – Protocollo delle prove con carico variabile

Fase	Soluzione/sospensione	Carico (cm)
Desaturazione	-	-
Iniezione della sospensione	Formulazione	3
Flushing 1	30mM NaCl o acqua potabile	3
Flushing 2	30mM NaCl o acqua potabile	3
Flushing 3	DIW o H2O pioggia	3
Flushing 4	DIW o H2O pioggia	3
Flushing 5	DIW o H2O pioggia	3
Dissipazione carico	-	-

Dopo aver impaccato la colonna, si lascia fluire prima DIW e poi la soluzione 30mM NaCl o acqua potabile per rimuovere eventuali colloidali residui della sabbia e condizionare la colonna. A seguito del lavaggio, la colonna viene desaturata per drenaggio a gravità e si procede con l'applicazione del primo carico di formulazione e dei successivi carichi di flushing; tra uno step e l'altro si attende un minuto dal momento dell'esaurimento del carico alla successiva iniezione. Ogni applicazione è stata il più possibile istantanea e ha iniettato circa 7 ml di soluzione/sospensione, corrispondenti ad un carico di poco più di 3 cm di colonna d'acqua (si arrivava ad avere il menisco a 3 cm ma a causa dell'elevata velocità di percolazione ogni volta veniva iniettato poco più del previsto). La formulazione è stata iniettata ad una concentrazione di 1.2 g/l per ottenere una concentrazione di Dicamba applicato pari a quella comunemente usata in campo.

A partire dall'inizio della desaturazione si sono raccolti in continuo, per tutta la durata della prova, i campioni del flusso in uscita ad intervalli di 30 secondi in modo da poter ricavare l'andamento della portata e della massa in uscita dalla colonna. I campioni raccolti sono stati pesati e diluiti con 2 ml di DIW per ottenere un volume sufficiente alla misurazione dell'assorbimento. Il volume minimo necessario per la misura è di 2.5 ml mentre i campioni raccolti erano quasi tutti di volume compreso tra 0.5 e 2 ml. I campioni sono poi stati analizzati allo spettrofotometro per ottenere la curva di breakthrough del test di trasporto.

4.2.3.4 Modellazione con i software MNM's e Hydrus

Le curve di breakthrough ottenute dalle prove in colonna precedentemente descritte sono state analizzate con i software MNM's [121] e Hydrus 1D per valutare la dispersività e la porosità attraverso il fitting del tracciamento svolto all'inizio di ogni prova. MNM's stima la porosità e la dispersività con una soluzione analitica che risolve l'Equazione 3.15.

Successivamente si è modellato il trasporto dei soluti e dei colloidali nel mezzo poroso saturo con MNM's. Per una geometria monodimensionale, con due siti di interazione, si devono risolvere le equazioni di advezione-dispersione modificate (4.3)

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\delta C}{\delta t} - \rho_b \frac{\delta S_1}{\delta t} - \rho_b \frac{\delta S_2}{\delta t} = -q \frac{\delta C}{\delta x} - \varepsilon D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \\ \rho_b \frac{\delta S_1}{\delta t} = \varepsilon k_{a,1} \Phi_1 C - \rho_b k_{d,1} S_1 \\ \rho_b \frac{\delta S_2}{\delta t} = \varepsilon k_{a,2} \Phi_2 C - \rho_b k_{d,2} S_2 \end{cases} \quad (4.3)$$

Dove S_i sono le concentrazioni sulle due diverse tipologie di siti solidi di interazione, k_a e k_d sono i coefficienti di attachment e detachment. Φ_i è una funzione che dipende dal meccanismo di attachment (deposizione lineare, blocking, ripening...).

Il software Hydrus 1D è stato usato per interpretare i tracciamenti e il trasporto di particelle in condizioni sature e insature. È stata svolta una prima interpretazione del tracciamento in condizioni sature per stimare il contenuto d'acqua in condizioni sature, necessario per il calcolo del contenuto d'acqua della colonna a seguito della fase di desaturazione e per la successiva stima della dispersività e del contenuto d'acqua in condizioni insature. Questi parametri sono serviti per la modellazione del trasporto colloidale attraverso la teoria di attachment/detachment.

I risultati della modellazione delle prove di laboratorio con Hydrus 1D sono stati utilizzati come input per delle simulazioni a larga scala effettuate con il software Hydrus 3D. L'erbicida commerciale è stato studiato come un soluto, mentre le nano-formulazioni sono state simulate come particelle colloidali con il modello di attachment/detachment.

Queste interpretazioni sono state accuratamente descritte e svolte nell'ambito di un altro lavoro di tesi [8]; alcuni risultati ottenuti sono serviti per lo studio del rischio sanitario-ambientale con il software Risk-net.

4.2.4 Risk-net

Non è stato possibile condurre una vera e propria Analisi del Ciclo di Vita dalla culla alla tomba per le formulazioni oggetto di questa tesi, in quanto al momento non esiste un impianto di produzione né un progetto del processo industriale. Tuttavia, è stato pensato un diagramma di flusso (riportato nei risultati, paragrafo 5.2) che riassume le voci principali da tenere in considerazione per un futuro LCA.

Sulle formulazioni è stata applicata una procedura di Analisi del Rischio, studiandone il destino in ambiente e i possibili impatti sulla salute umana e ambientale con l'utilizzo del software Risk-net. Ad oggi non è disponibile una procedura standardizzata per l'analisi di rischio di nanoparticelle; le formulazioni sono quindi state confrontate con il Dicamba puro sulla base della differente mobilità e ripartizione tra le matrici ambientali. La tossicità della formulazione è data esclusivamente dal Dicamba adsorbito sulle nanoparticelle di argilla, dato che la montmorillonite e la CMC sono atossiche, e le concentrazioni nelle sorgenti sono state ricavate dai bilanci di massa delle prove in colonna.

Il software Risk-net applica la procedura di analisi del rischio sanitaria-ambientale di secondo livello RBCA a siti contaminati. Si basa sulle linee guida fornite dall'ISPRA [63] e sulla normativa italiana: D.Lgs. 152/06 e D.Lgs. 04/08. Attraverso il software è possibile sia valutare il rischio derivante dalle concentrazioni presenti in sorgente (procedura *Forward*), sia calcolare le Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR), concentrazioni obiettivo della bonifica, a partire dai limiti di accettabilità del rischio (procedura *Backward*) [122]. I limiti di accettabilità del rischio sono definiti nel D.Lgs 04/08:

- Limite per sostanze cancerogene, rischio individuale: $R \leq 10^{-6}$;
- Limite per sostanze cancerogene, rischio cumulato: $R \leq 10^{-5}$;
- Limite per sostanze tossiche, rischio individuale e cumulato: $HQ \leq 1$.

L'utente può selezionare i percorsi di esposizione da valutare e il software, usando i modelli analitici di trasporto forniti dalle linee guida ISPRA, calcola le concentrazioni attese in condizioni stazionarie al punto di esposizione. Viene tenuto conto della ripartizione della sostanza contaminante nelle diverse matrici ambientali e dell'attenuazione di concentrazione essa subisce nel trasporto. Per ogni contaminante viene calcolata la dose giornaliera dei soggetti recettori, sulla base dei parametri di esposizione impostati, e tali dosi sono usate, insieme alle concentrazioni al punto di esposizione e ai valori di tossicità, per il calcolo del rischio e delle CSR. Per ottenere i valori di CSR e rischio individuale il software tiene conto degli effetti derivanti dalle molteplici vie di esposizione e, per i valori cumulati, della presenza di più sostanze [122].

4.2.4.1 Parametri inseriti nel software

L'unità funzionale considerata ai fini della simulazione è un ettaro di campo trattato: la quantità di Dicamba applicato è stata calcolata a partire dalla dose unitaria consigliata dall'erbicida commerciale e risulta essere di 243.8 g/ha.

Dato che la distinzione tra formulazioni e Dicamba è avvenuta considerando la differenza di mobilità, i parametri inseriti nel software per il principio puro riguardano una sorgente esclusivamente in falda, mentre per le formulazioni si tiene conto di una sorgente nel terreno insaturo (argilla immobilizzata) e di una in falda (argilla mobile).

In Tabella 4.13 e 4.14 sono riportate le percentuali di ripartizione degli erbicidi nelle matrici ambientali aria, acqua e suolo e le rispettive concentrazioni utilizzate nelle simulazioni.

Tabella 4.13 – Ripartizioni nel caso in cui si consideri solo l'applicazione, senza dilavamento

	Dicamba	Formulazione senza coating	Formulazione CMC coating
<i>Frazione in aria 1h %¹</i>	4.86	6.58	3.7
<i>Frazione in aria 24h %²</i>	26.52	15.1	4.45
<i>Quantità residua (g)</i>	179.144	206.986	232.951
<i>Frazione in falda %</i>	100	1.65	22.815
<i>Frazione in terreno %</i>	0	98.35	77.185
<i>Concentrazione in aria 1h (mg/m³)</i>	0.592	0.802	0.451
<i>Concentrazione in falda1 (mg/l)</i>	8.957	0.171	2.657
<i>Concentrazione in terreno (mg/kg)</i>	0.000	0.021	0.019

Tabella 4.14 – Ripartizioni nel caso in cui si consideri l'applicazione con dilavamento

	Dicamba	Formulazione senza coating	Formulazione CMC coating
<i>Frazione in aria 1h %¹</i>	4.86	6.58	3.7
<i>Frazione in aria 24h %²</i>	26.52	15.1	4.45
<i>Quantità residua (g)</i>	179.144	206.986	232.951
<i>Frazione in falda %</i>	100	3.02	31.69
<i>Frazione in terreno %</i>	0	96.98	68.31
<i>Concentrazione in aria 1h (mg/m³)</i>	0.592	0.802	0.451
<i>Concentrazione in falda1 (mg/l)</i>	1.602	0.056	0.660
<i>Concentrazione in terreno (mg/kg)</i>	0.000	0.021	0.016

Per il comparto aria è stata calcolata la massa volatilizzata a 1 ora dall'applicazione in campo e a 24 ore dall'applicazione sulla base delle prove di volatilizzazione svolte in laboratorio, non riportate in questa tesi. La massa volatilizzata dopo 1 ora viene usata per il confronto con il limite di concentrazione in aria on-site per simulare le condizioni a cui è sottoposto l'operatore al momento dell'applicazione in campo. La massa volatilizzata a 24 ore viene sottratta alla massa totale applicata, si suppone che non vada né in terreno né in falda.

Per quanto riguarda la ripartizione tra acqua e terreno, sono stati sfruttati i bilanci di massa delle prove effettuate in colonna insatura con uso di acqua potabile (paragrafo 5.1.2.3) distinguendo due casi. Il primo caso tiene conto della ripartizione che avviene a seguito dell'applicazione sul terreno, il secondo caso considera la ripartizione nelle matrici ambientali che si ha a seguito di una precipitazione avvenuta poco tempo dopo l'applicazione dell'erbicida sul terreno. Per ricavare la concentrazione in suolo (Equazione 4.4) la massa di

¹ Frazione di erbicida che si rileva in aria dopo un'ora dall'applicazione, calcolata in riferimento alle prove di laboratorio.

² Frazione di erbicida che si rileva in aria dopo 24 ore dall'applicazione, calcolata in riferimento alle prove di laboratorio.

erbicida è stata rapportata alla massa di suolo, supponendo uno spessore contaminato di 50 cm. Per ricavare la concentrazione in acqua nel caso senza precipitazione (Equazione 4.5) si è divisa la massa per la quantità di acqua usata per l'applicazione (300 l) sommata all'acqua di falda al di sotto del campo trattato (spessore di falda = 2 m); nel caso con la precipitazione (Equazione 4.6) si è sommato al volume di acqua usata per l'applicazione, il volume di acqua di falda e il volume di relativo ad una precipitazione media del mese di giugno nel Comune di Carmagnola [123] (Comune preso come riferimento anche per la valutazione di altri parametri).

$$C_{\text{terreno}} = \frac{\text{Massa in terreno}}{10000\text{m}^2 \cdot 50\text{cm}} \quad (4.4)$$

$$C_{\text{falda,1}} = \frac{\text{Massa in acqua}}{10000\text{m}^2 \cdot 2\text{m} + 300\text{l}} \quad (4.5)$$

$$C_{\text{falda,2}} = \frac{\text{Massa in acqua}}{10000\text{m}^2 \cdot 2\text{m} + 300\text{l} + 10000\text{m}^2 \cdot 9.18\text{mm}} \quad (4.6)$$

Si sono quindi effettuate 6 simulazioni di esposizione:

1. Dicamba, caso sola applicazione;
2. Formulazione senza coating, caso sola applicazione;
3. Formulazione CMC coating, caso sola applicazione;
4. Dicamba, caso applicazione + precipitazione;
5. Formulazione senza coating, caso applicazione + precipitazione;
6. Formulazione CMC coating, caso applicazione + precipitazione.

Per queste simulazioni non si è considerata una copertura fogliare del terreno, assunzione molto cautelativa in quanto parte della formulazione in un'applicazione reale viene assorbita dalle piante.

Di seguito i parametri inseriti nel software:

- Contaminanti indicatori

Risk-net fa riferimento al database di contaminanti fornito dall'ISPRA in cui non è presente il Dicamba. È stato necessario aggiungerne le proprietà manualmente [93] (Tabella 4.15). Cautelativamente la biodegradazione non è considerata perché non è noto il tempo di dimezzamento della formulazione.

Tabella 4.15 – Parametri chimico-fisici, tossicologici e Concentrazioni Soglia di Contaminazione del Dicamba

Parametri chimico-fisici		
Solubilità	$8.30 \cdot 10^3$	mg/l
H	$8.90 \cdot 10^{-8}$	-
Koc	$2.90 \cdot 10^1$	l/kg
Dair (diffusione molecolare)	$2.90 \cdot 10^{-2}$	cm ² /s
Dwat (diffusione molecolare)	$7.80 \cdot 10^{-6}$	cm ² /s
Densità	1.6	kg/l
Parametri tossicologici		
RfD ing	$3.00 \cdot 10^{-2}$	mg/(kg*d)
RfD inal	$3.00 \cdot 10^{-2}$	mg/(kg*d)
Fattore di assorbimento dermico	0.1	-
CSC		
Suolo residenziale	$1.90 \cdot 10^3$	mg/kg
Suolo industriale	$2.50 \cdot 10^4$	mg/kg
Falda	1.10	mg/l

- Modello concettuale del sito

Come sorgenti sono stati considerati il suolo superficiale e la falda, recettori on-site e off-site. Le vie di esposizione sono riassunte nel grafico in Figura 4.12.

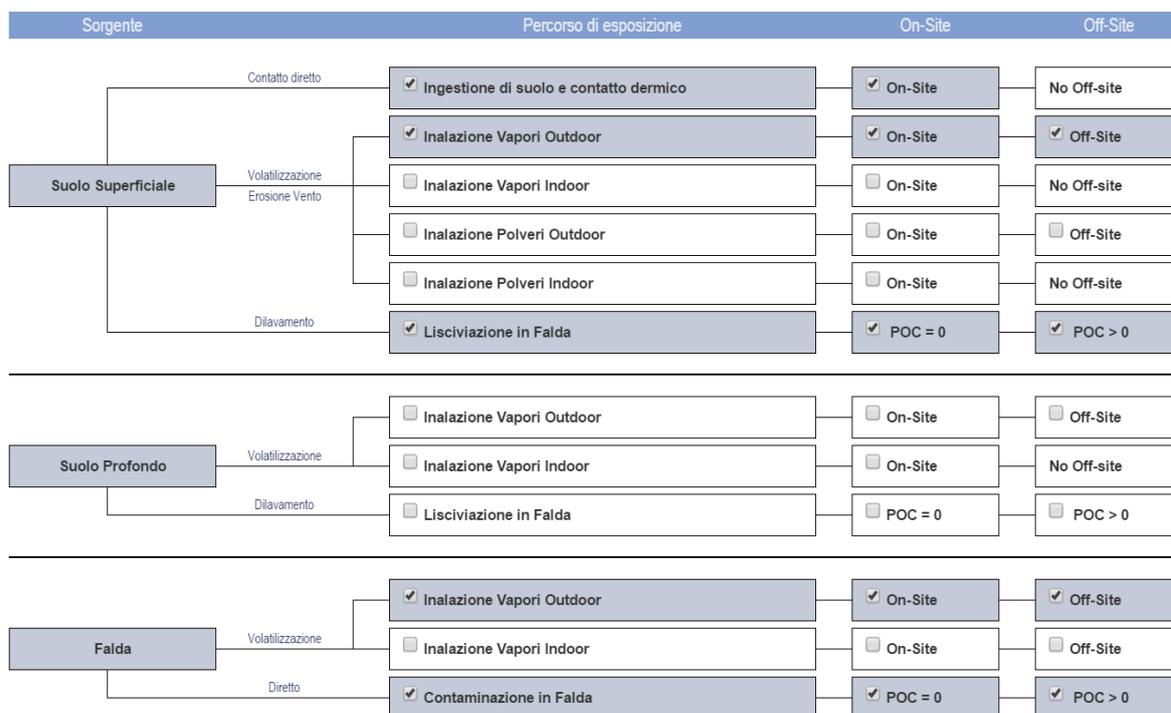


Figura 4.12 - Grafico riassuntivo delle vie di esposizione considerate nelle simulazioni

- Soggetti recettori

Il soggetto recettore on-site è un soggetto lavoratore, off-site un soggetto adulto in area residenziale. Per la protezione della risorsa idrica è stato scelto sia il rispetto dei limiti tabellari (CSC) al Point Of Compliance (POC = 0m on-site; POC = 100m off-site) sia il calcolo del rischio da ingestione di acqua. Nei risultati vengono riportati i valori più conservativi di rischio e di CSR, ossia rischio maggiore e CSR minore, risultanti dalle due possibili modalità di valutazione dell'impatto sulla risorsa idrica.

- Concentrazioni alla sorgente

Le concentrazioni alla sorgente e le sorgenti stesse sono quello che differenzia i 6 scenari analizzati. Le concentrazioni usate sono quelle presenti in Tabella 4.13 e 4.14.

- Fattori di esposizione

I fattori di esposizione usati per il soggetto lavoratore (on-site) e adulto in zona residenziale (off-site) sono quelli proposti di default da Risk-net e riportati in Tabella 4.16.

Tabella 4.16 - Fattori di esposizione per soggetto on-site e off-site

Parametro	On-site	Off-site
<i>Peso corporeo (kg)</i>	70	70
<i>Durata esposizione (anni)</i>	25	24
<i>Frequenza di esposizione (gg/anno)</i>	250	350
<i>Frazione di suolo ingerita (-)</i>	1	-
Parametro	On-site	Off-site
<i>Tasso di ingestione suolo (mg/d)</i>	50	-
<i>Superficie di pelle esposta (cm²)</i>	3300	-
<i>Fattore di aderenza dermica (mg/(cm²*gg))</i>	0.2	-
<i>Frequenza giornaliera outdoor (h/gg)</i>	8	24
<i>Tasso di inalazione vapori e polveri outdoor (m³/h)</i>	2.5	0.9
<i>Tasso di ingestione di acqua (l/gg)</i>	1	2

- Parametri del sito

I parametri di sito scelti sono riportati nelle tabelle seguenti (Tabelle da 4.17 a 4.20).

Tabella 4.17 - Parametri del sito, geometria delle sorgenti

Geometria sorgenti		
<i>Estensione nella direzione del flusso di falda</i>	100	m
<i>Estensione nella direzione ortogonale al flusso di falda</i>	100	m
<i>Estensione nella direzione del vento</i>	100	m
<i>Estensione nella direzione ortogonale al vento</i>	100	m
<i>Altezza zona di miscelazione dell'aria</i>	2	m
<i>Spessore sorgente nel suolo superficiale insaturo</i>	0.5	m
<i>Soggiacenza falda</i>	3	m
<i>Spessore acquifero</i>	2	m

Tabella 4.18 - Parametri del sito, zona insatura

Zona insatura		
<i>Tessitura suolo insaturo</i>	Sabbia	(valori da letteratura)
<i>Densità suolo</i>	1.94	g/cm ³
<i>Frazione carbonio organico</i>	0.001	g/g
<i>pH</i>	6.8	-
<i>Piovosità media annua</i>	81.2	cm/y

Come tessitura è stata scelta la sabbia in quanto tutte le prove di laboratorio a cui si fa riferimento per la mobilità degli erbicidi sono state effettuate con sabbia.

La densità del suolo è stata calcolata con la seguente formula:

$$\rho_{\text{bulk}} = (1 - n) * \rho_s + n * (1 - S) * \rho_a + n * S * \rho_w \quad (4.7)$$

Dove ρ_s è la densità della matrice solida (2650 kg/m³), ρ_a è la densità dell'aria (1 kg/m³), ρ_w è la densità dell'acqua (1000 kg/m³), n è la porosità (0.35) e S è la saturazione (0.61). La porosità e la saturazione sono state ricavate dalla modellazione delle prove di trasporto in colonna insatura con il software Hydrus1D [8].

La piovosità media annua è stata calcolata per il Comune di Carmagnola [123] valutando le precipitazioni degli ultimi 10 anni.

Tabella 4.19 - Parametri di sito, zona satura

Zona satura		
<i>Conducibilità idraulica</i>	$7.26 \cdot 10^{-5}$	m/s
<i>Porosità efficace</i>	0.35	-
<i>Gradiente idraulico</i>	0.001	m/m
<i>Frazione carbonio organico</i>	0.001	g/g
<i>Distanza punto di conformità in falda</i>	100	m

La conducibilità idraulica e la porosità sono state ottenute dalla modellazione con il software Hydrus1D delle prove di trasporto in colonna insatura; gradiente idraulico e frazione di carbonio organico sono stati stimati.

Tabella 4.20 - Parametri del sito, outdoor

Outdoor		
<i>Velocità del vento</i>	0.8	m/s
<i>Velocità centralina meteo</i>	1.11	m/s
<i>Altezza centralina meteo</i>	232	m
<i>Classe stabilità atmosferica</i>	classe B	
<i>Tipologia di area</i>	Suolo rurale	
<i>Altezza di riferimento di stima del vento</i>	2	m
<i>Coefficiente di Pasquill</i>	0.07	-
<i>Distanza recettore off site</i>	100	m

La velocità del vento alla centralina meteo fa riferimento ad un valore medio degli ultimi 10 anni per il Comune di Carmagnola [123]. La velocità del vento all'altezza di 2 m (altezza della zona di miscelazione) è stata calcolata dal software con gli altri parametri in Tabella 4.17 tramite l'Equazione 4.8, equazione empirica riportata nel documento ISPRA di riferimento per l'analisi di rischio [63].

$$\frac{U_{\text{air}}(z_1)}{U_{\text{air}}(z_2)} = \left(\frac{z_1}{z_2}\right)^p \quad (4.8)$$

Dove U_{air} è la velocità dell'aria, z_i è l'altezza dal piano campagna e p è il coefficiente di Pasquill.

5 Risultati e discussione

5.1 Prove in colonna

Per le prove in colonna in condizioni sature e insature a portata costante si sono costruite le curve di breakthrough del Dicamba libero, in quanto anche nelle nano-formulazioni una parte di principio attivo è presente in forma disciolta e non associata al carrier. La frazione libera di principio attivo varia a seconda della presenza del coating e della soluzione di sali in cui la nanoformulazione viene dispersa: la formulazione senza coating rilascia il 25% del Dicamba adsorbito in acqua potabile e il 45% in 30mM NaCl, mentre la formulazione con il coating in CMC rilascia il 30% del Dicamba adsorbito in acqua potabile e il 20% in 30mM NaCl. Questa frazione si comporta sempre come un tracciante e pertanto è indipendente dalla formulazione, per questo la discussione della tesi è incentrata sulla discussione del trasporto della formulazione anche se non tutto il Dicamba si muove legato al carrier. In Figura 5.1 si riporta un esempio di curva di breakthrough del Dicamba libero confrontato con la rispettiva curva di breakthrough della sospensione relativa alla prova in condizioni sature con iniezione della formulazione con coating di CMC sospesa in acqua potabile: il rapporto C/C_0 raggiunge velocemente valori pari a 1 durante l'iniezione della formulazione, altrettanto velocemente decresce fino a valori quasi nulli durante il primo flushing. Le curve di breakthrough del Dicamba libero per le altre prove a portata costante sono riportate in Appendice A.

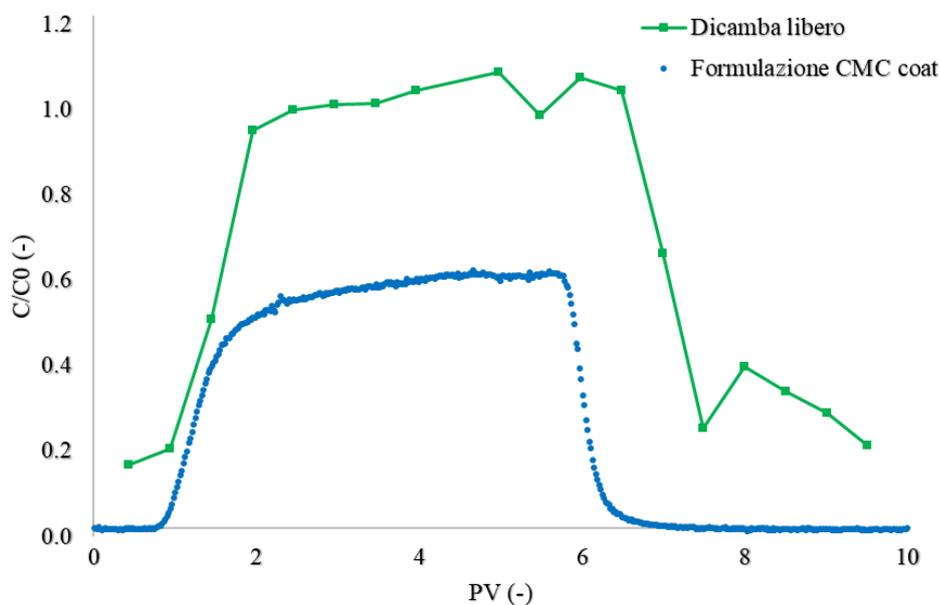


Figura 5.1 – Curva di breakthrough della formulazione con coating e del Dicamba libero in condizioni sature, sospensione in acqua potabile. Prova SC2

Sono stati valutati i profili di interazione DLVO con il software MNM's, riportati in Figura 5.2 e Figura 5.3, per le formulazioni iniettate in condizioni sature e insature preparate con acqua potabile e 30mM NaCl. Sia la sabbia usata per creare il mezzo poroso sia le particelle in sospensione hanno un potenziale ζ negativo (i valori di dimensioni delle particelle e del potenziale ζ delle formulazioni misurati al DLS sono riportati in Appendice B), per questo l'interazione attesa sarebbe repulsiva. Tuttavia i profili DLVO hanno presentato un minimo secondario, che consente interazioni di tipo attrattivo tra sabbia e argilla, confermando quello che si è osservato con le prove di trasporto in colonna.

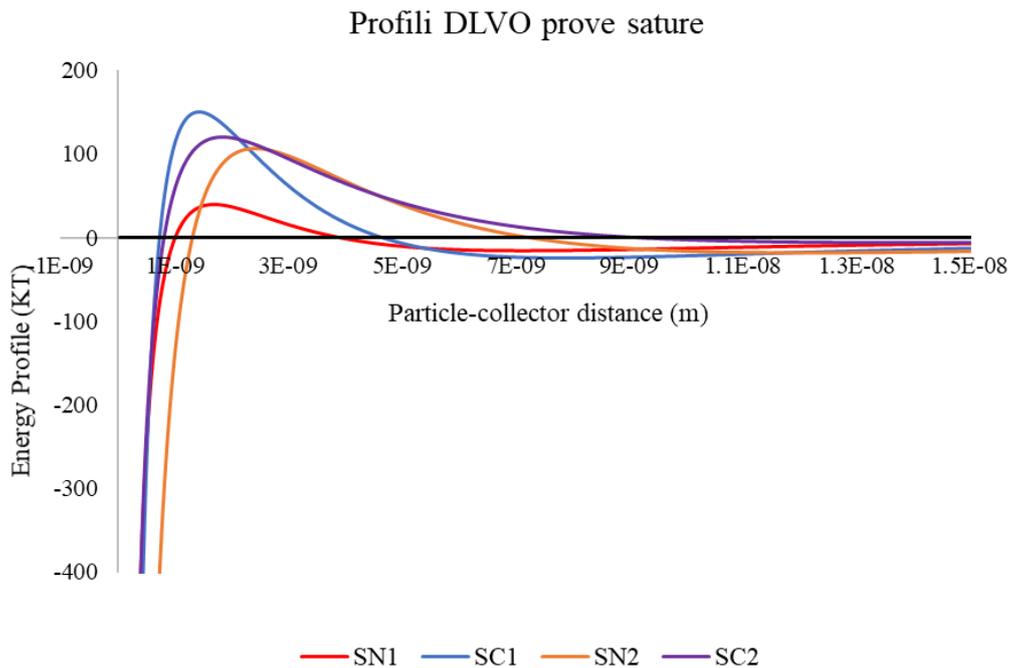


Figura 5.2 - Profili di interazione DLVO per le formulazioni iniettate nelle prove in condizioni sature

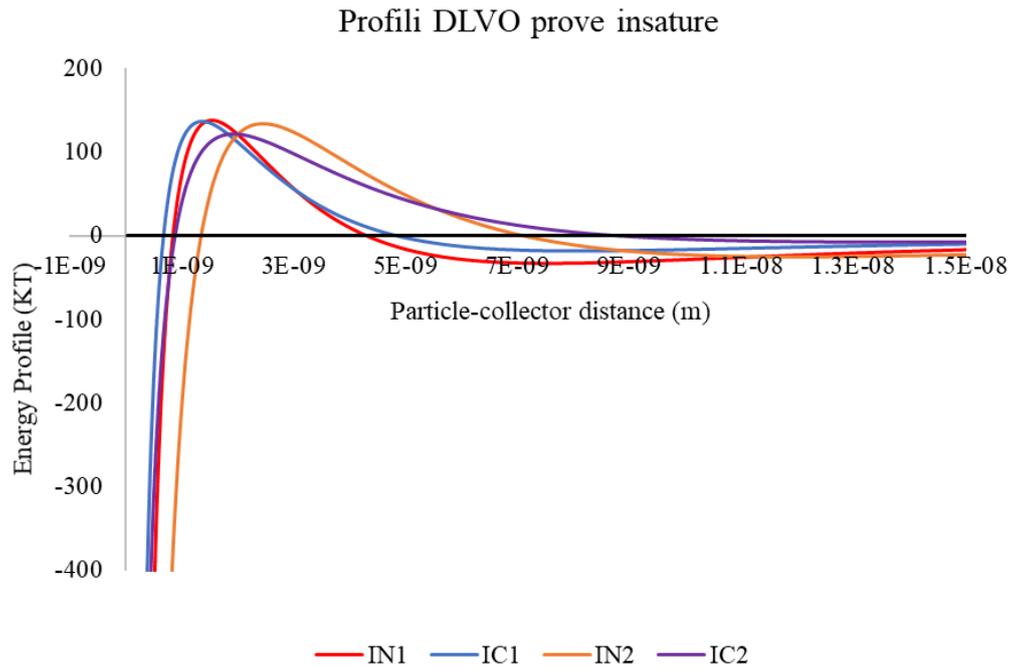


Figura 5.3 - Profili di interazione DLVO per le formulazioni iniettate nelle prove in condizioni insature

Nei paragrafi successivi si discutono le curve di breakthrough, i profili di concentrazione e i bilanci di massa delle prove svolte. Le curve di breakthrough riportano la concentrazione in uscita dalla colonna, normalizzata rispetto alla concentrazione in ingresso, in funzione del volume totale iniettato misurato in Pore Volume. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale.

5.1.1 Test in condizioni saturate

5.1.1.1 Curve di breakthrough

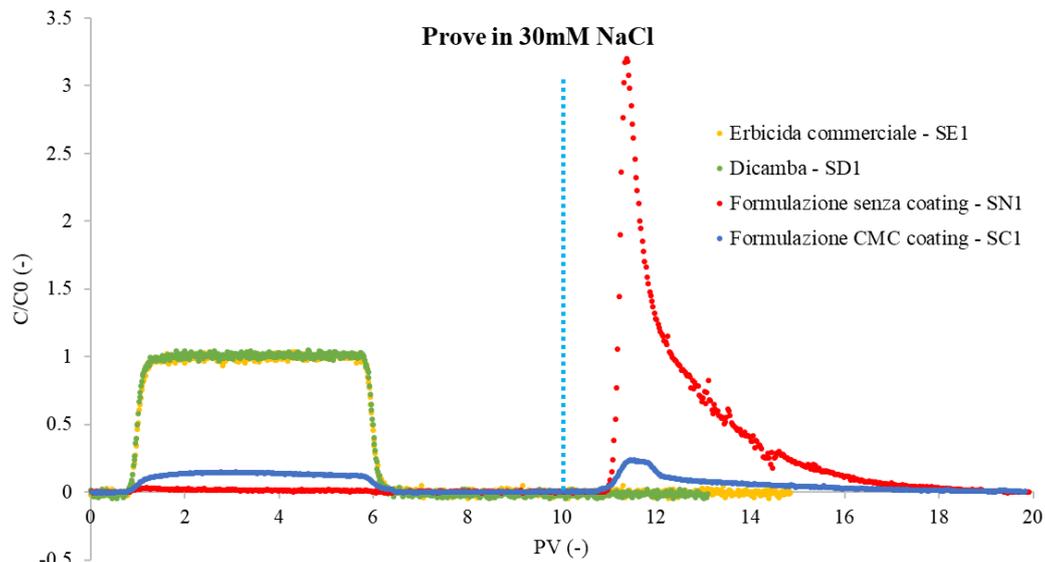


Figura 5.4 – Curve di breakthrough delle prove effettuate in 30mM NaCl. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

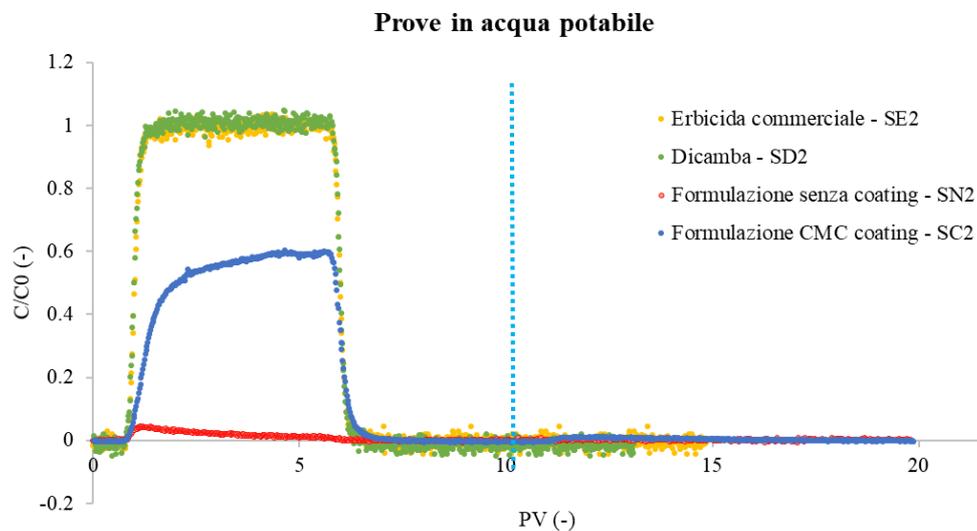


Figura 5.5 – Curve di breakthrough delle prove effettuate in acqua potabile. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

In Figura 5.4 e 5.5 sono presentate le curve di breakthrough relative alle prove effettuate con erbicida commerciale, Dicamba puro, formulazione con e senza coating a confronto, condotte in 30mM NaCl e in acqua potabile. Per il Dicamba e l'erbicida commerciale la curva raggiunge subito il valore di $C/C_0 = 1$ e ritorna a zero non appena si cessa l'immissione della soluzione, denotando un comportamento da tracciante, il che significa che non

interagiscono con il mezzo poroso e la massa totale in uscita dalla colonna è pari a quella iniettata.

In 30mM NaCl entrambe le nano-formulazioni hanno bassa mobilità durante l'iniezione: solo lo 0.6% per la formulazione senza coating e il 5.7% per quella con il coating della massa iniettata esce durante l'iniezione. In corrispondenza del flushing finale, corrispondente all'iniezione di DIW, si registra un picco di rilascio elevato per la formulazione senza coating (massa uscita a fine prova 47.7%) e un picco più contenuto per la formulazione con il coating (massa uscita a fine prova 15.6%).

La mobilità della formulazione senza coating durante l'iniezione è trascurabile anche per i test svolti in acqua potabile, mentre la formulazione con il coating nel secondo set di prove presenta una mobilità importante in fase di iniezione (circa il 44% della massa iniettata). Inoltre, in acqua potabile, le due formulazioni manifestano un meccanismo di attachment opposto: blocking (curva di breakthrough crescente) per la formulazione con il coating e ripening (curva di breakthrough decrescente) per l'altra formulazione. In acqua potabile non si ha detachment di particelle al diminuire della forza ionica, si suppone quindi un legame forte tra argilla e grano di sabbia.

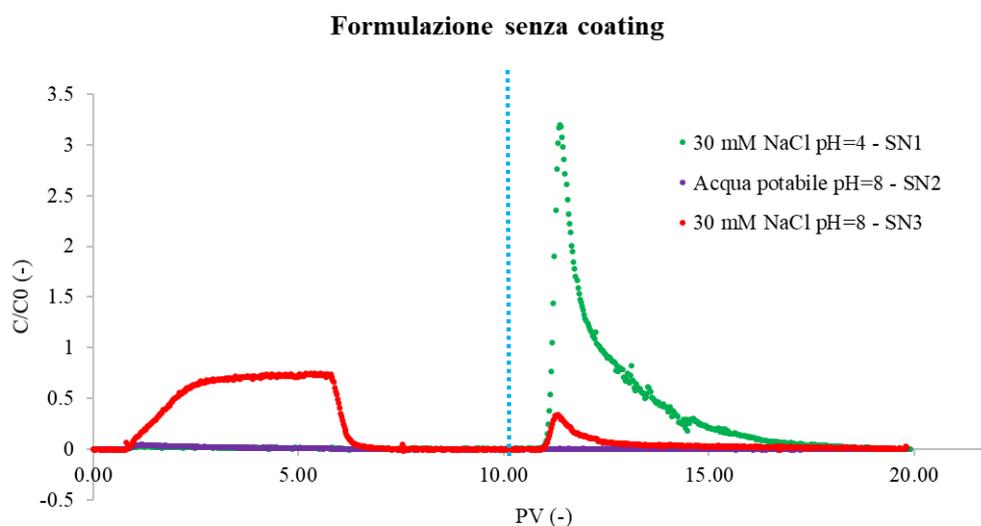


Figura 5.6 – Curve di breakthrough delle prove effettuate con la formulazione senza coating, confronto tra prove in 30mM NaCl, in acqua potabile e in 30mM NaCl basificata. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

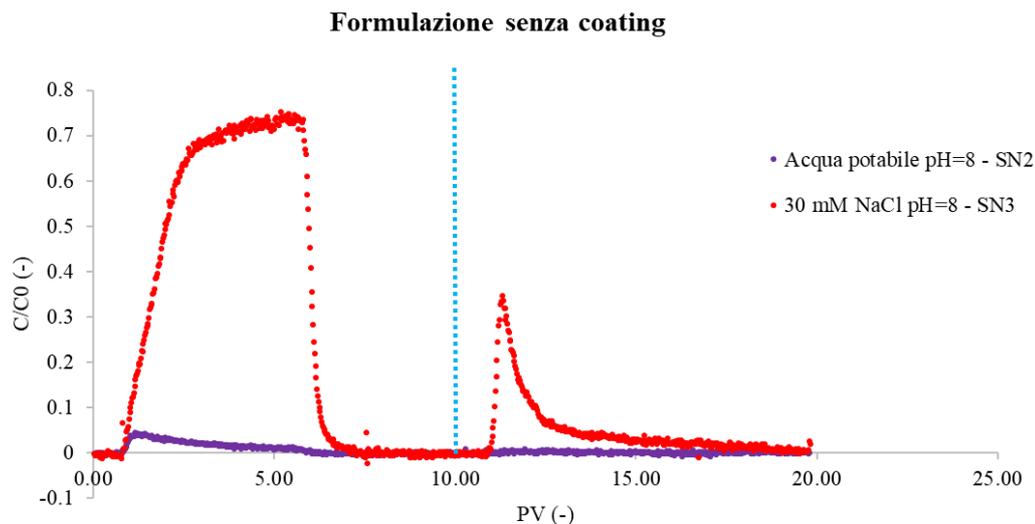


Figura 5.7 – Zoom sulle curve di breakthrough delle prove effettuate con la formulazione senza coating in acqua potabile e in 30mM NaCl basificata. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

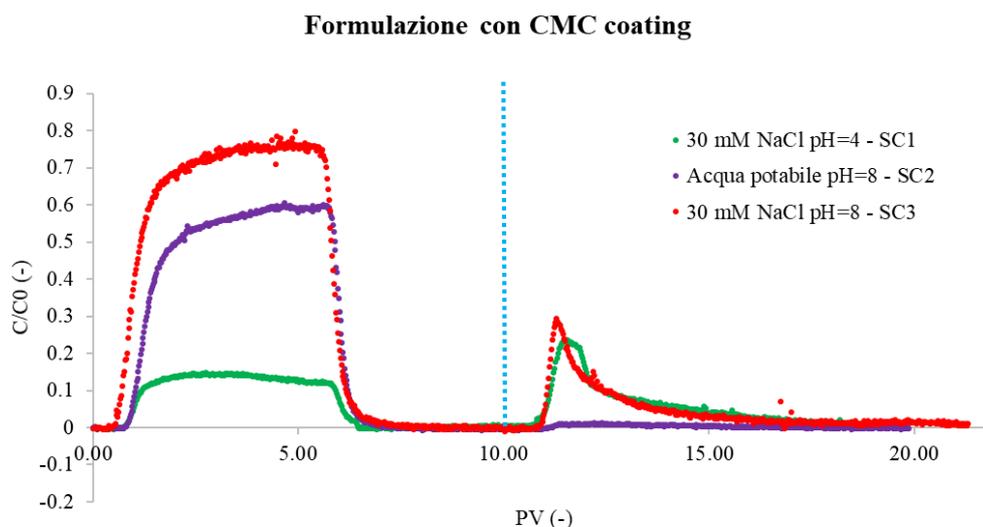


Figura 5.8 – Curve di breakthrough delle prove effettuate con la formulazione con coating in CMC, confronto tra prove in 30mM NaCl, in acqua potabile e in 30mM NaCl basificata. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

Le curve di breakthrough delle prove svolte in 30mM NaCl con pH pari a 8 sono state confrontate con quelle ottenute in 30mM NaCl pH=4 e in acqua potabile per vedere l'effetto del pH sul trasporto (Figure 5.6, 5.7 e 5.8).

La formulazione senza coating è molto mobile in 30mM NaCl (totale di massa uscita dalla colonna pari a più del 70% della massa iniettata). A parità di pH, la formulazione senza coating cambia comportamento a seconda dei sali presenti in soluzione (Figura 5.7): in NaCl presenta un attachment con meccanismo del blocking, mentre in acqua potabile l'attachment

avviene con il meccanismo del ripening. Inoltre, si può constatare una differenza anche nel momento della diminuzione di forza ionica: la sospensione in acqua potabile non manifesta detachment.

Per quanto riguarda la formulazione con il coating, la mobilità in fase di iniezione supera quella della prova in acqua potabile. La curva di breakthrough presenta anche un picco di detachment con l'iniezione di DIW portando ad avere una massa in uscita dell'80% di quella in ingresso. Quindi possiamo concludere che il ruolo del coating è quello di limitare le interazioni particella-particella, ma anche tra particella e mezzo poroso.

5.1.1.2 Profili di concentrazione

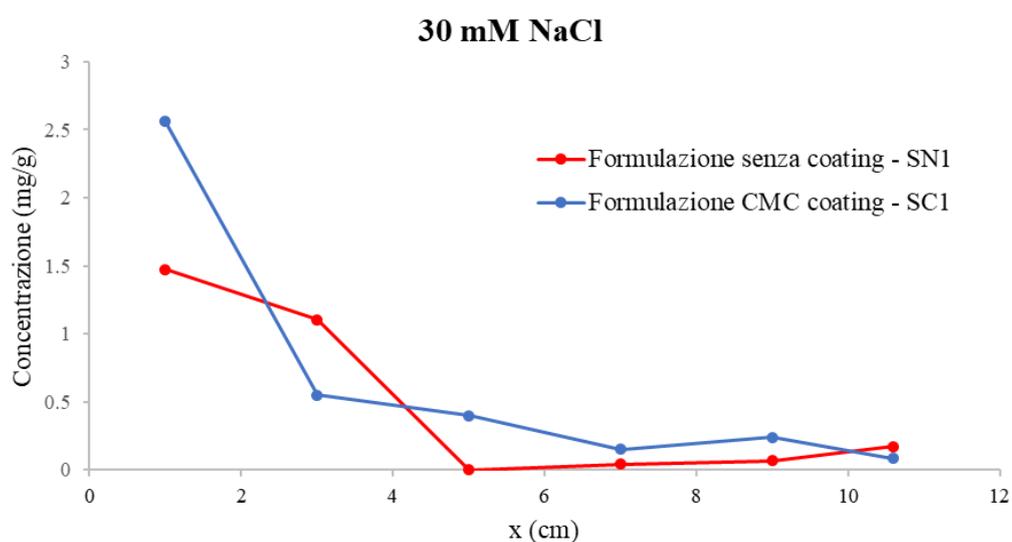


Figura 5.9 - Profili di concentrazione lungo la colonna, confronto tra le prove svolte in 30mM NaCl.

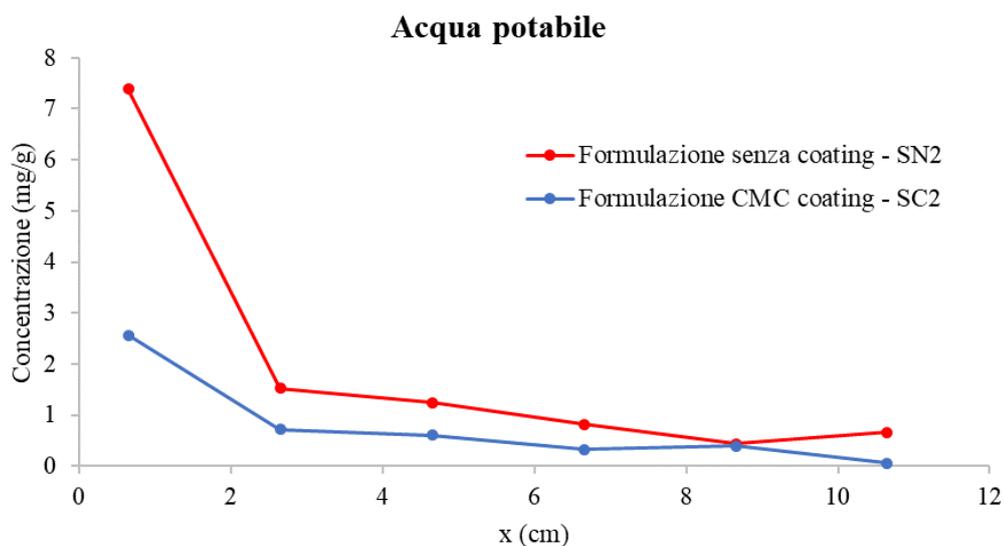


Figura 5.10 – Profili di concentrazione lungo la colonna, confronto tra le prove svolte in acqua potabile

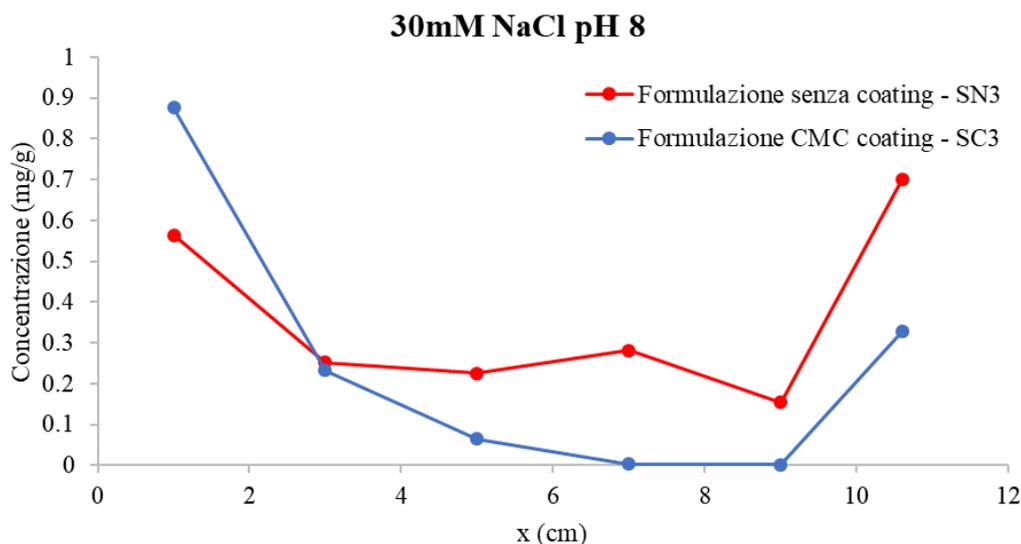


Figura 5.11 – Profili di concentrazione lungo la colonna, confronto tra le prove svolte in 30mM NaCl con pH modificato

In Figura 5.9, 5.10 e 5.11 si riportano gli andamenti della concentrazione ($mg_{formulazione}/mg_{sabbia}$) della formulazione residua nella colonna e fine prova, confrontando il comportamento della formulazione con il coating e quella senza coating, per ogni tipologia di prova. La maggior parte della sospensione resta adsorbita nei primi 4 cm di sabbia. In Figura 5.11, i profili relativi alle prove in NaCl a pH modificato presentano un picco di concentrazione a fondo colonna: la causa può essere il detachment di una parte di formulazione movimentata dall'ultimo flushing, rimasta nell'ultima parte della colonna. Questo implica che, a parità di forza ionica, i legami che si creano tra particella e sabbia sono più deboli per pH maggiori e di conseguenza sia la mobilità della formulazione sia la potenzialità di rilascio della frazione adesa.

5.1.1.3 Bilanci di massa

Tabella 5.1 – Bilanci di massa delle prove svolte in condizioni sature, masse in mg

Prova	Massa in (mg)	Massa out durante l'iniezione della formulazione (mg)	% massa out durante l'iniezione della formulazione	Massa out a fine prova (mg)	% massa out a fine prova	Massa in colonna teorica (mg)	Massa in colonna da prova (mg)
Formulazione senza coating in 30 mM NaCl - SN1	29.133	0.173	0.59%	13.912	47.75%	15.221	15.372
Formulazione con coating in 30 mM NaCl - SC1	33.852	1.926	5.69%	5.269	15.57%	28.582	25.340
Formulazione senza coating in acqua potabile -SN2	63.058	0.714	1.13%	0.734	1.16%	62.325	56.766
Formulazione con coating in acqua potabile - SC2	43.245	18.934	43.78%	19.383	44.82%	23.862	34.468
Formulazione senza coating in 30 mM NaCl a pH=8 - SN3	39.813	24.743	62.15%	28.287	71.05%	11.526	11.750
Formulazione con coating in 30 mM NaCl a pH=8 - SC3	39.857	28.452	71.39%	32.628	81.86%	7.230	8.022

5.1.2 Test in condizioni insature a portata costante

A seguito delle prove in condizioni sature sono state svolte le stesse prove in colonna insatura. Nei seguenti paragrafi si riportano i risultati ottenuti nei test a portata costante.

5.1.2.1 Curve di breakthrough

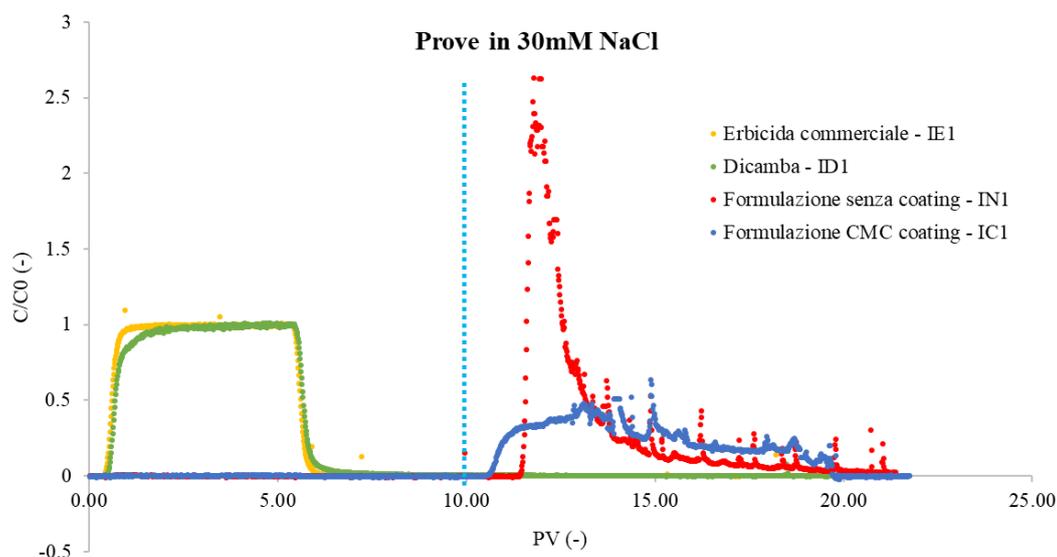


Figura 5.12 – Curve di breakthrough delle prove effettuate in 30mM NaCl. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

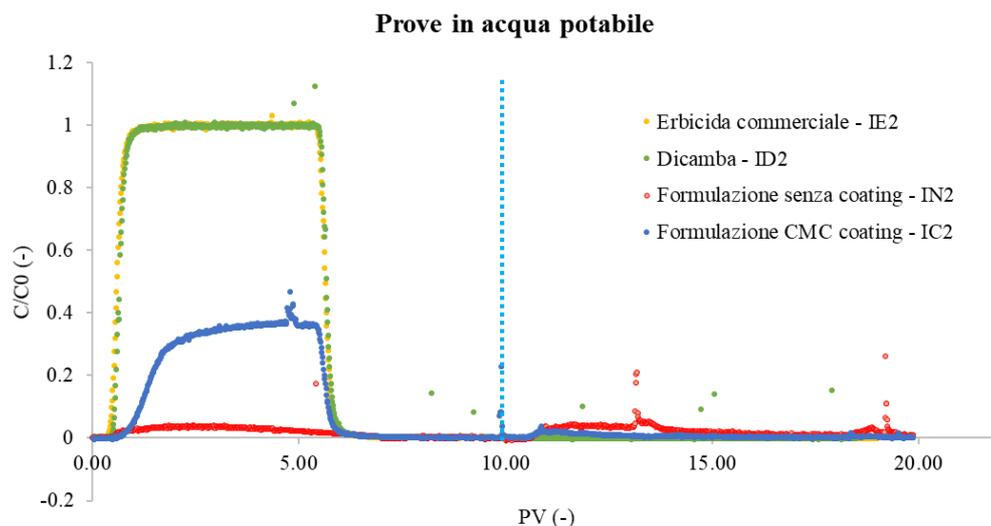


Figura 5.13 – Curve di breakthrough delle prove effettuate in acqua potabile. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

In entrambe le condizioni testate, il Dicamba puro e l'erbicida commerciale presentano un comportamento da tracciante, come in condizioni saturate (le curve si sovrappongono). Si può notare come le formulazioni risultino quasi non mobili in fase di iniezione in un ambiente ad elevata forza ionica e basso pH, all'abbassarsi della forza ionica si ha poi un forte rilascio di particelle, circa il 50% della massa iniettata (prove in 30mM NaCl, Figura 5.12).

Le prove svolte in acqua potabile evidenziano come un ambiente a pH più elevato permetta alla formulazione di essere più mobile, soprattutto per quanto riguarda quella con il coating (circa il 30% della massa in ingresso esce durante l'iniezione), caratterizzata da maggiore stabilità della sospensione. Questa maggiore mobilità è però compensata dall'assenza di un picco di rilascio nel momento in cui la forza ionica varia (prove in acqua potabile, Figura 5.13). Quindi, in condizioni di applicazione in campo, che avverrà con dispersione della formulazione in acqua potabile, la sospensione sarà parzialmente mobile nel momento del trattamento, ma la sarà poco soggetta a ri-mobilizzazioni successive in caso di variazione di condizioni di pH e forza ionica (associabili ad esempio a irrigazione o pioggia).

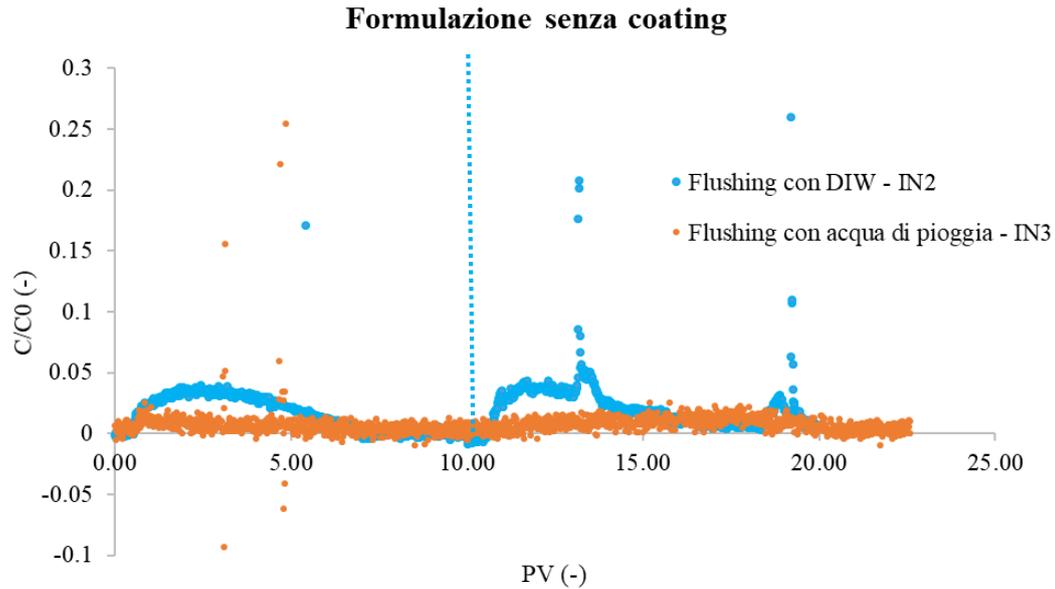


Figura 5.14 - Curve di breakthrough delle prove effettuate con la formulazione senza coating in acqua potabile, confronto tra ultimo flushing con DIW e con acqua di pioggia. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

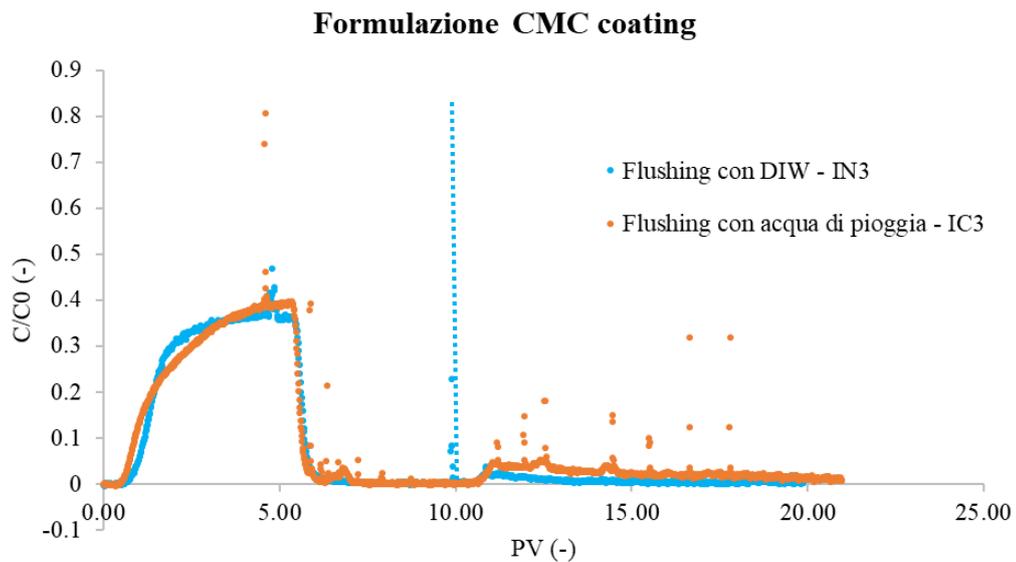


Figura 5.15 – Curve di breakthrough delle prove effettuate con la formulazione con coating in CMC in acqua potabile, confronto tra ultimo flushing con DIW e con acqua di pioggia. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

Nei grafici in Figura 5.14 e 5.15 sono riportati i confronti tra le prove svolte con diversi flushing finali, per simulare maggiormente le condizioni di campo (la parte iniziale della prova è quindi svolta solo con acqua potabile, non è stata testata la combinazione 30mM NaCl + acqua di pioggia) e vedere quanto i pochi sali presenti nell'acqua piovana e il differente pH (5.5 per DIW e circa 7 per l'acqua di pioggia) possano influenzare il rilascio della formulazione immobilizzata.

Sia per la formulazione con il coating sia per quella senza, i risultati dei test differiscono poco da quelli ottenuti dalle prove con ultimo flushing di acqua deionizzata: il picco di detachment è quasi inesistente in entrambi i casi. Possiamo quindi dedurre che il picco di rilascio finale sia molto più influenzato dalle condizioni in cui avviene l'attachment rispetto alla variazione della forza ionica o al pH.

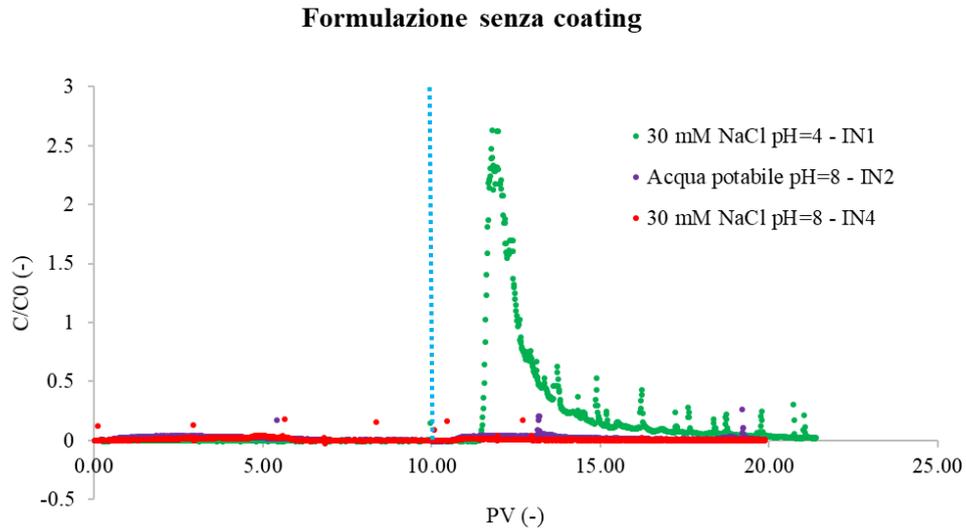


Figura 5.16 – Curve di breakthrough delle prove effettuate con la formulazione senza coating, confronto tra prove in 30mM NaCl, in acqua potabile e in 30mM NaCl basificata. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

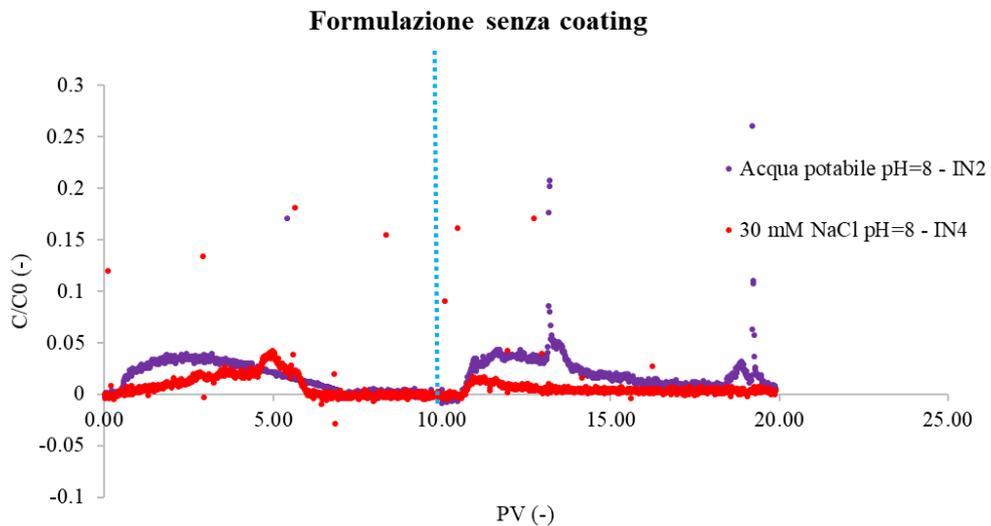


Figura 5.17 – Zoom sulle curve di breakthrough delle prove effettuate con la formulazione senza coating in acqua potabile e in 30mM NaCl basificata. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

Formulazione con CMC coating

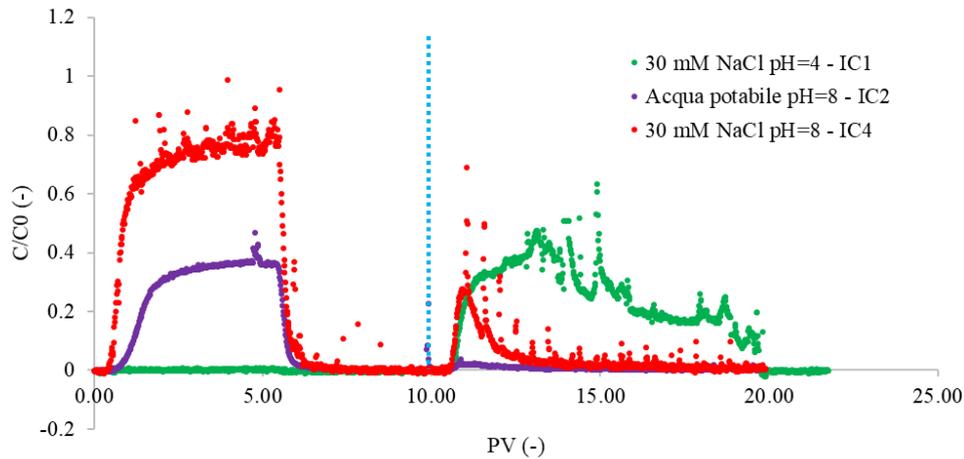


Figura 5.18 – Curve di breakthrough delle prove effettuate con la formulazione con coating in CMC, confronto tra prove in 30mM NaCl, in acqua potabile e in 30mM NaCl basificata. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

L'ultimo confronto per la categoria di prove a carico costante in condizioni insature si ha tra i test in 30mM NaCl, in acqua potabile e in 30mM NaCl con pH portato a 8, al fine di comprendere in che modo il trasporto sia influenzato dal pH della formulazione (Figure 5.14, 5.15 e 5.16). Nel caso della formulazione senza coating (Figure 5.14 e 5.15) non si notano particolari differenze tra la curva ottenuta in acqua potabile e quella ottenuta modificando il pH per quanto riguarda il valore di C/C_0 ; l'andamento dell'attachment, invece, è opposto (Figura 5.17): infatti nel caso dell'acqua potabile la curva decresce (fenomeno del ripening) mentre nel caso di 30mM NaCl con pH modificato la curva cresce (fenomeno del blocking).

Le prove svolte con la formulazione con il coating (Figura 5.18) evidenziano un'importante differenza nella prima parte del test: la formulazione in NaCl con pH modificato è molto mobile nella fase di iniezione (circa il 75% della massa iniettata esce subito), l'andamento della curva è simile al trasporto in acqua potabile, ma diverso il rapporto C/C_0 , probabilmente a causa della presenza di altri ioni come il calcio e i bicarbonati in quest'ultima. Inoltre, è di nuovo possibile vedere un picco di rilascio al cambio di forza ionica.

5.1.2.2 Profili di concentrazione

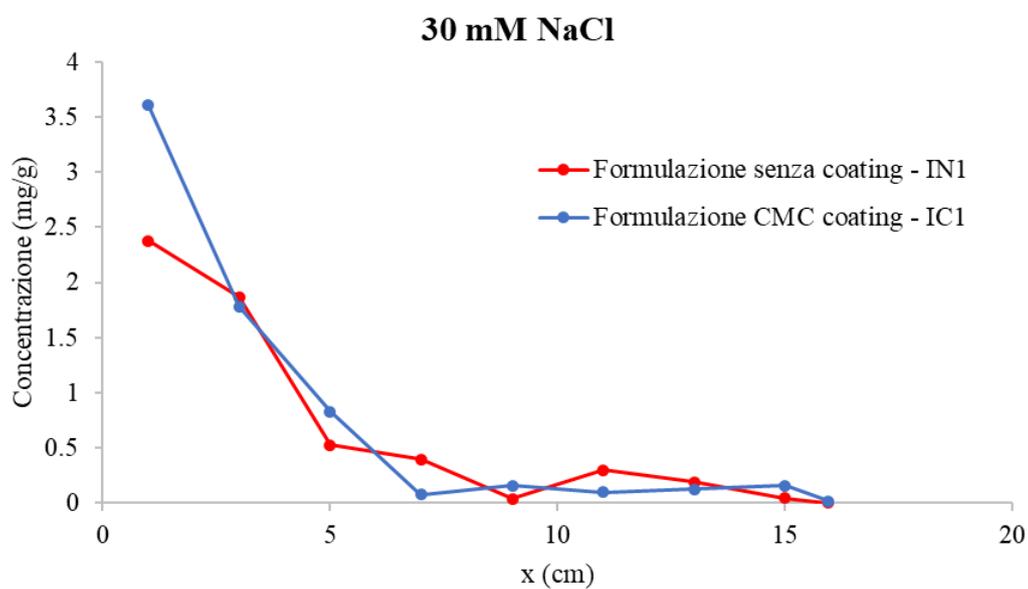


Figura 5.19 – Profili di concentrazione lungo la colonna, confronto tra le prove svolte in 30mM NaCl

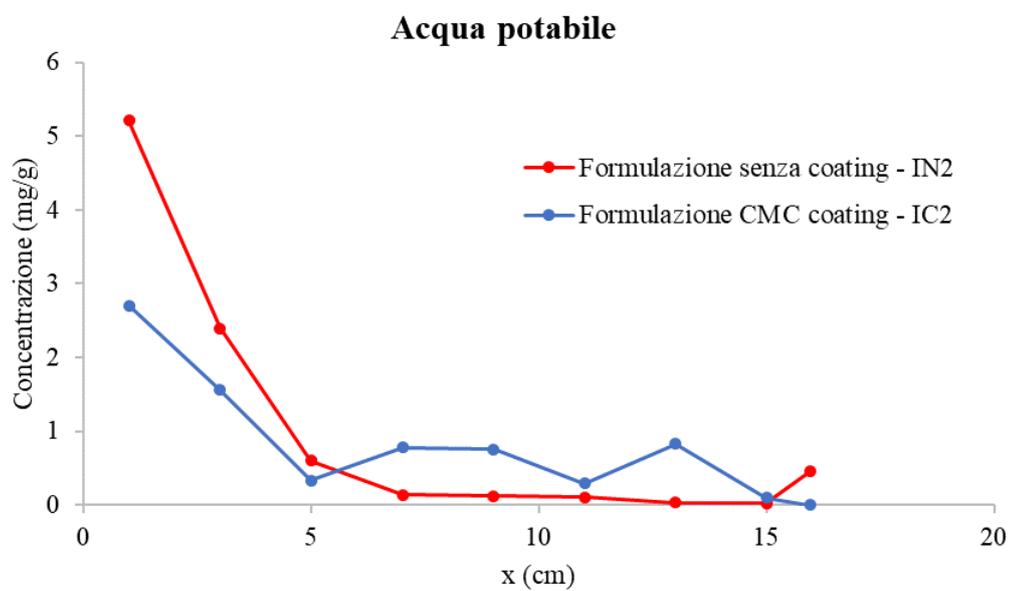


Figura 5.20 – Profili di concentrazione lungo la colonna, confronto tra le prove svolte in acqua potabile

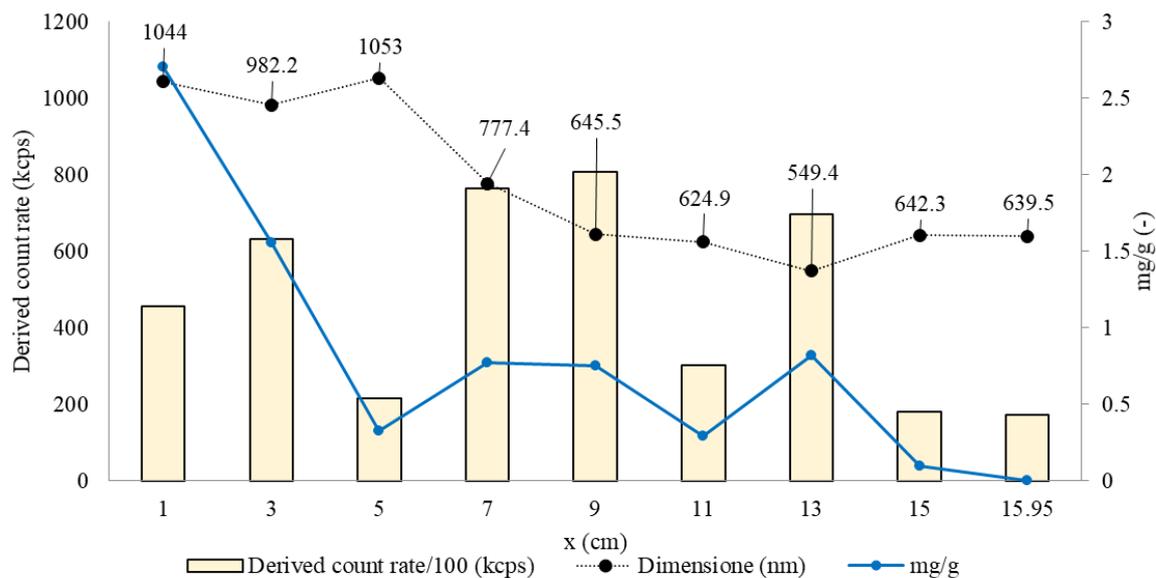


Figura 5.21 – Profilo di concentrazione e dimensione lungo la colonna della prova svolta in acqua potabile con la formulazione con coating.
(Dimensioni medie delle particelle in ingresso: 2470 nm) Prova IC2

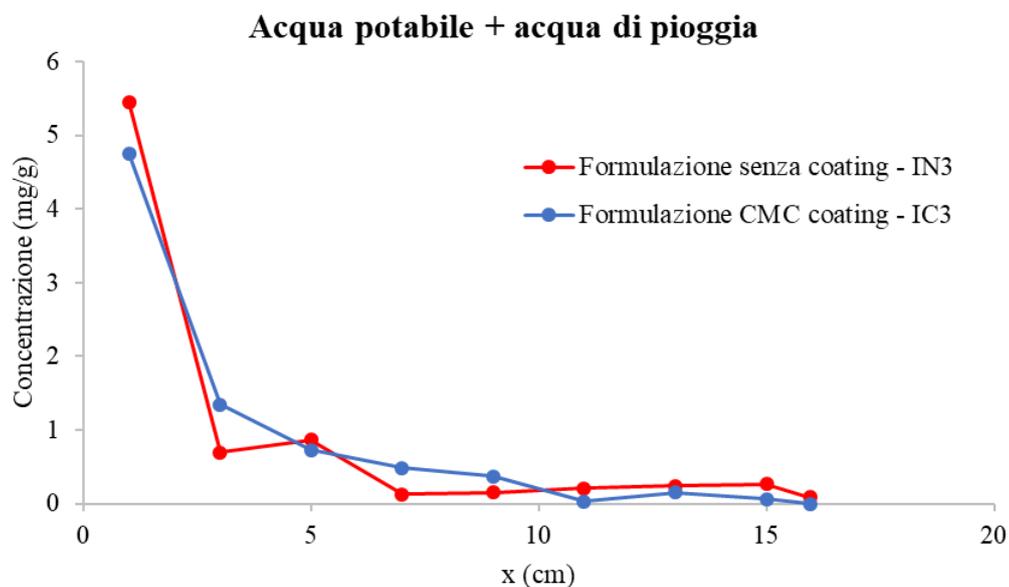


Figura 5.22 – Profili di concentrazione lungo la colonna, confronto tra le prove svolte in acqua potabile con ultimo flushing di acqua di pioggia

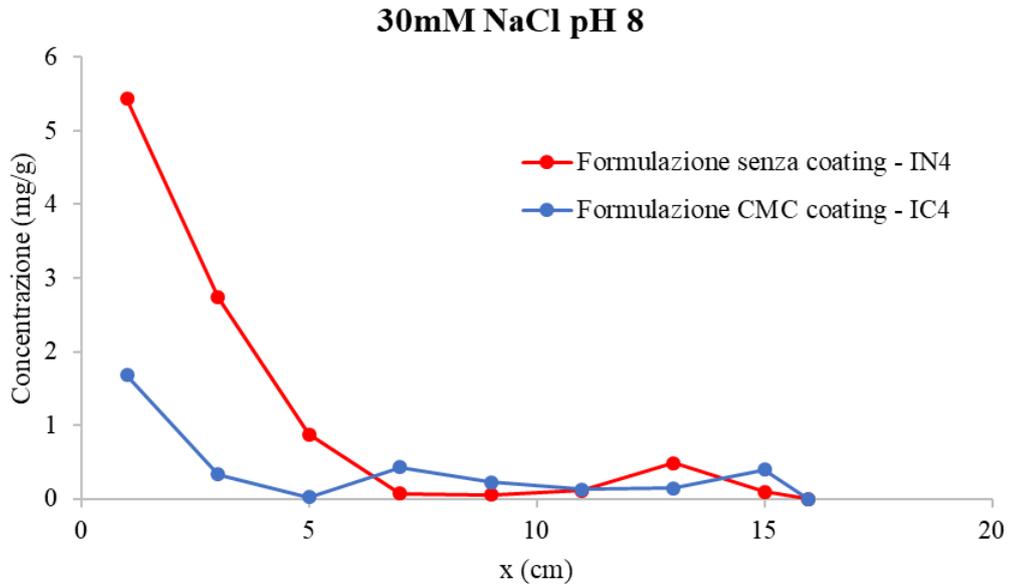


Figura 5.23 – Profili di concentrazione lungo la colonna, confronto tra le prove svolte in 30mM NaCl con pH modificato

In Figura 5.19, 5.20, 5.22 e 5.23 si riportano gli andamenti di concentrazione ($\frac{mg_{formulazione}}{mg_{sabbia}}$) della formulazione trattenuta in colonna comparando il comportamento della formulazione con il coating e quella senza coating, per ogni tipologia di prova. Si può notare come la maggior parte della sospensione si fermi, come in colonna satura, nei primi 4 cm di colonna. In Figura 5.21 è riportato il profilo della prova in acqua potabile con la formulazione con il coating in quanto presenta 2 picchi di particelle, oltre a quello in testa alla colonna. Si è ritenuto interessante analizzare tramite DLS anche l'andamento del derived count rate, che ha confermato le concentrazioni misurate tramite assorbanza dallo spettrofotometro, e della dimensione, decrescente dall'ingresso all'uscita della colonna con particelle leggermente più fini nei picchi di concentrazione. Il derived count rate (DCR) è una misura rappresentativa dell'intensità di dispersione generata dalla sospensione, valori elevati di DCR indicano concentrazione elevata o particelle dalle dimensioni elevate o entrambe le proprietà; si misura in cicli per secondo (cps).

5.1.2.3 Bilanci di massa

Tabella 5.2 – Bilanci di massa delle prove svolte a carico costante, masse in mg

Prova	Massa in (mg)	Massa out durante l'iniezione della formulazione (mg)	% massa out durante l'iniezione della formulazione	Massa out a fine prova (mg)	% massa out a fine prova	Massa in colonna teorica (mg)	Massa in colonna da prova (mg)
<i>Formulazione senza coating in 30 mM NaCl - IN1</i>	56.440	0	0.00%	30.275	53.64%	26.165	34.291
<i>Formulazione con coating in 30 mM NaCl - IC1</i>	51.420	0.032	0.06%	24.310	47.28%	27.110	35.04
<i>Formulazione senza coating in acqua potabile - IN2</i>	51.760	1.332	2.57%	3.128	6.04%	48.632	51.45
<i>Formulazione con coating in acqua potabile - IC2</i>	48.029	14.298	29.77%	15.018	31.27%	33.011	44.78
<i>Formulazione senza coating in acqua potabile + pioggia - IN3</i>	50.350	0.368	0.73%	1.520	3.02%	48.830	53.44
<i>Formulazione con coating in acqua potabile + pioggia - IC3</i>	54.270	14.372	26.48%	17.204	31.70%	37.066	45.55
<i>Formulazione senza coating in 30 mM NaCl a pH=8 - IN4</i>	50.290	0.605	1.20%	1.420	2.82%	48.87	54.28
<i>Formulazione con coating in 30 mM NaCl a pH=8 - IC4</i>	50.710	37.768	74.48%	42.230	83.28%	8.48	18.8

5.1.3 Confronto tra le prove sature e insature a portata costante

Il Dicamba puro e l'erbicida commerciale non interagiscono con il mezzo poroso in qualsiasi condizione: ambiente saturo o insaturo, in soluzione 30mM NaCl o in acqua potabile.

La formulazione senza coating presenta un elevato attachment in ambiente saturo e insaturo, sia in 30mM NaCl sia in acqua potabile, di conseguenza scarsa mobilità al momento dell'iniezione. La curva di breakthrough ha un andamento decrescente nella prima parte della prova, il che porta a supporre che il fenomeno che regola l'attachment delle particelle sia il ripening. Al momento della diminuzione di forza ionica, con l'iniezione di DIW, questa formulazione manifesta un picco di rilascio consistente se dispersa in 30mM NaCl. Nelle prove condotte in acqua potabile si ha un detachment minimo che porta ad un totale di massa in uscita pari all'1% di quella immessa in ambiente saturo e al 6% in ambiente insaturo.

La formulazione con coating polimerico presenta, al momento dell'iniezione, una mobilità molto scarsa in condizioni sature (in uscita si ha il 5% della massa immessa) se in

sospensione in 30mM NaCl, quasi nulla se in condizioni insature. La mobilità è invece limitata ma non trascurabile per la sospensione in acqua potabile: si ha in uscita il 45% della massa iniettata in ambiente saturo e il 30% in insaturo. Il meccanismo che governa il fenomeno di attachment è il blocking, deducibile dalla curva di breakthrough crescente. Con la riduzione di forza ionica si ha un consistente detachment di particelle per la formulazione in 30mM NaCl, soprattutto in condizioni insature (più del 40% della massa iniettata), mentre il rilascio è quasi nullo nelle prove svolte in acqua potabile.

Nelle prove in condizioni insature il flushing finale con acqua di pioggia non dà luogo a detachment per entrambe le formulazioni.

L'indagine sull'influenza del pH ha portato a ipotizzare che il comportamento della formulazione con il coating sia influenzato, in fase di attachment, principalmente dal pH della sospensione, mentre in fase di detachment innescato da riduzione di forza ionica, dalla tipologia di ioni disciolti, in particolare bicarbonati e calcio, presenti in elevate quantità nell'acqua potabile usata per le prove.

La formulazione residua in colonna è sempre presente nei primi centimetri di sabbia, sia in condizioni sature sia insature.

5.1.4 Test in condizioni insature a portata variabile

5.1.4.1 Curve di breakthrough

Le curve di breakthrough delle prove condotte a portata variabile riportano la massa in uscita in funzione del tempo, normalizzato rispetto alla durata totale della prova (t_0).

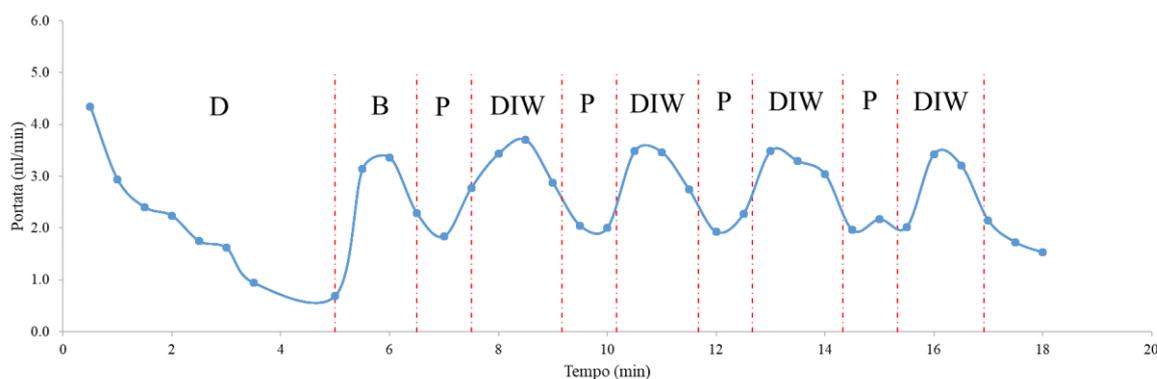


Figura 5.24 – Andamento della portata nella prova con il bromofenolo blu. Prova CB1. D=desaturazione, B=iniezione di bromofenolo, P=pausa, DIW=iniezione di acqua deionizzata

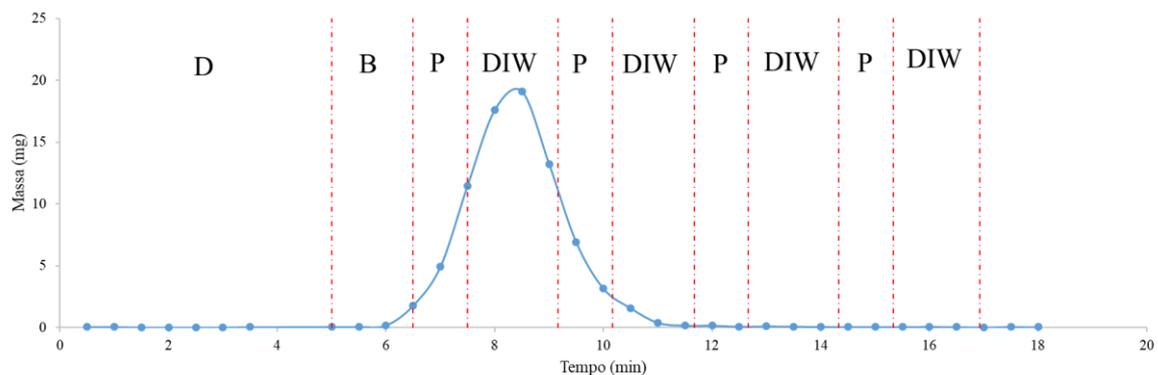


Figura 5.25 – Curva di breakthrough del bromofenolo blu in uscita dalla colonna. Prova CBI. D=desaturazione, B=iniezione di bromofenolo, P=pausa, DIW=iniezione di acqua deionizzata

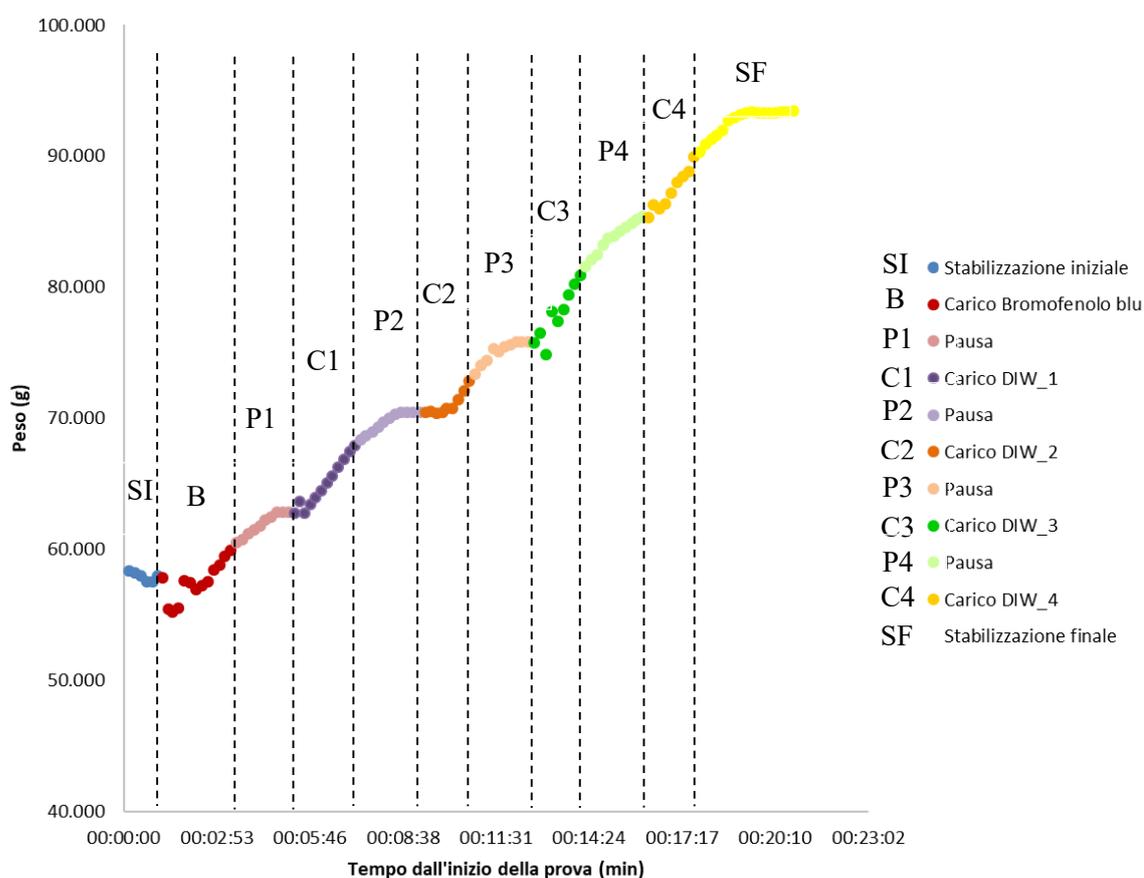


Figura 5.26 – Andamento della cumulata della massa di blu di bromofenolo in uscita dalla colonna. Prova CBI

In Figura 5.24, 5.25 e 5.26 sono riportati i grafici relativi al tracciamento con il bromofenolo blu: l'andamento della portata in uscita dalla colonna, la curva della massa di bromofenolo in uscita ogni 30 secondi e la curva della massa totale cumulata. In quest'ultimo grafico (Figura 5.26) si può vedere come la massa cumulata in uscita aumenti più velocemente quando è presente il carico (corrisponde ad una portata maggiore), mentre nella pausa tende a stabilizzarsi (portata ridotta). La massa di bromofenolo in uscita aumenta più in fretta durante l'applicazione degli ultimi carichi, questo si spiega con una diminuzione del

contenuto d'acqua nella colonna e un conseguente aumento della velocità di flusso e quindi della portata.

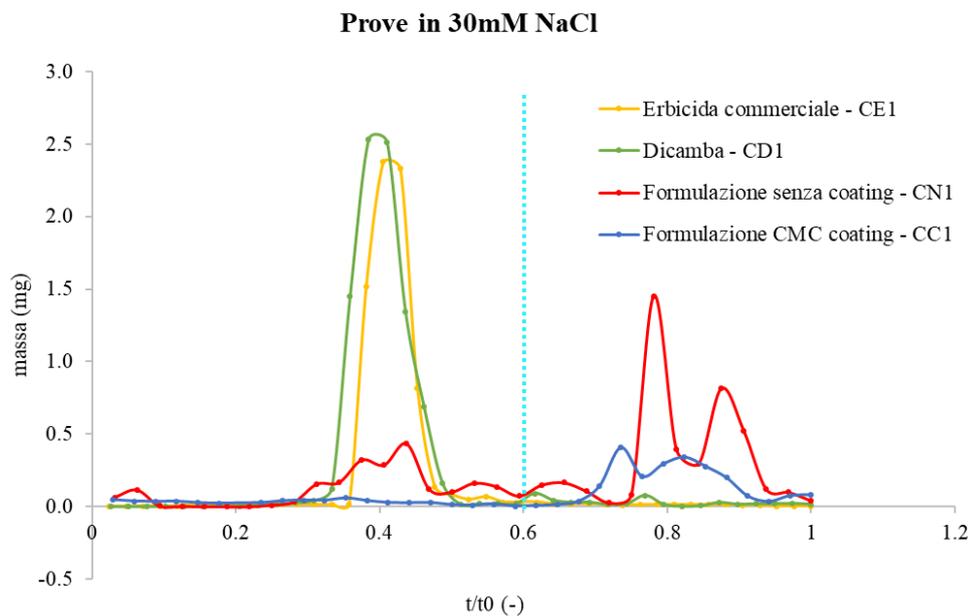


Figura 5.27 – Curve di breakthrough per le prove svolte in 30mM NaCl. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

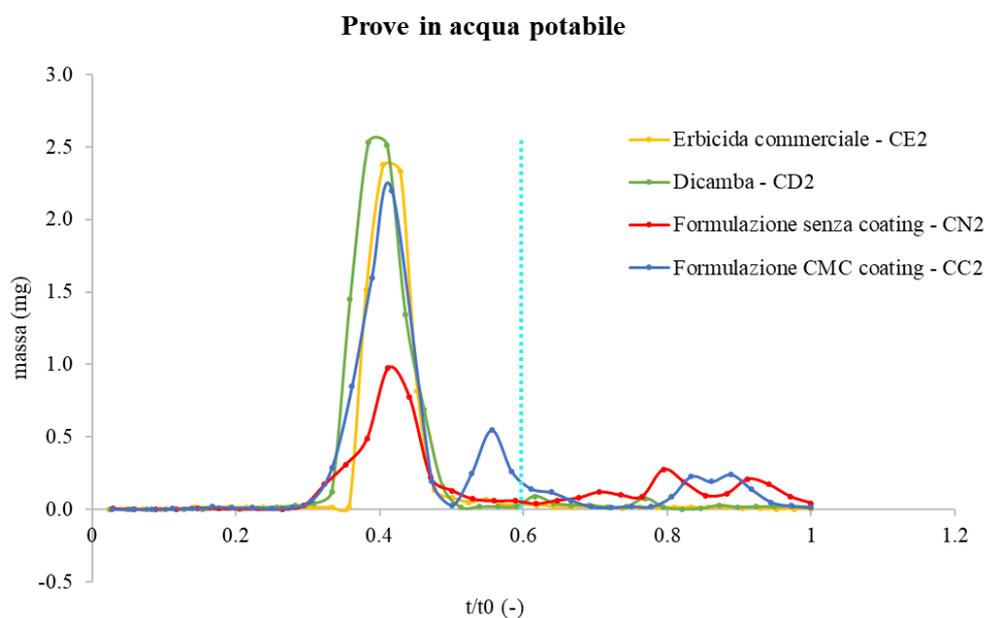


Figura 5.28 – Curve di breakthrough per le prove in acqua potabile. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

In Figura 5.27 e 5.28 si riportano le curve di breakthrough relative alle prove in 30mM NaCl e acqua potabile. Sia i risultati delle prove in 30mM NaCl sia quelli delle prove in acqua potabile sono coerenti con quelli ottenuti nei test in condizioni insature a portata costante.

L'erbicida commerciale e il Dicamba puro si muovono come traccianti e la formulazione senza coating è poco mobile in fase di iniezione e viene prevalentemente rilasciata al diminuire della forza ionica. La formulazione con il coating viene trattenuta molto di più se in NaCl (30% massa in uscita/massa iniettata) rispetto alle prove in acqua potabile (quasi 90% massa in uscita/massa iniettata).

Formulazione senza coating

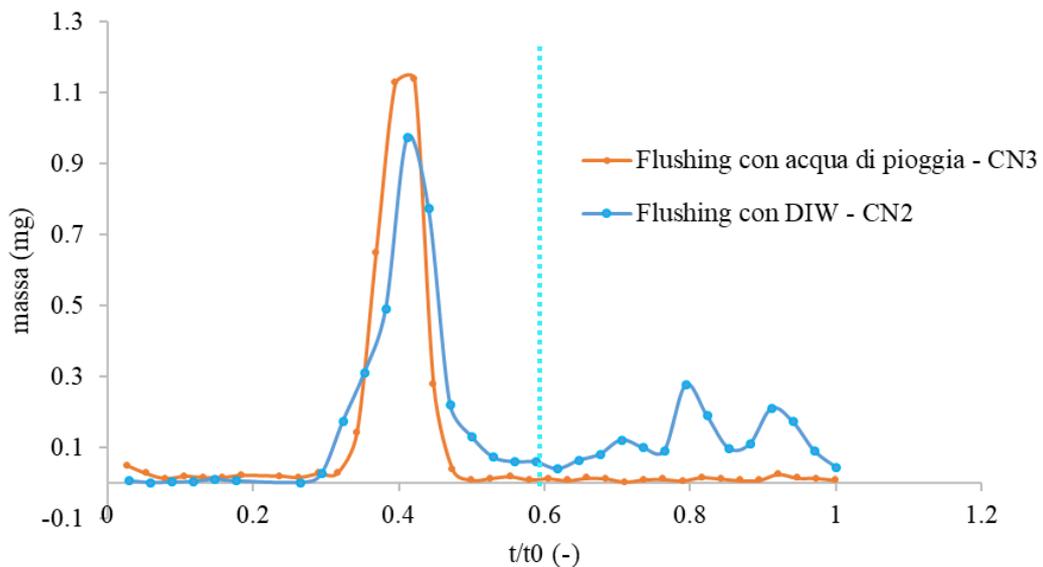


Figura 5.29 – Curve di breakthrough delle prove effettuate con la formulazione senza coating in acqua potabile, confronto tra ultimo flushing con DIW e con acqua di pioggia. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

Formulazione CMC coating

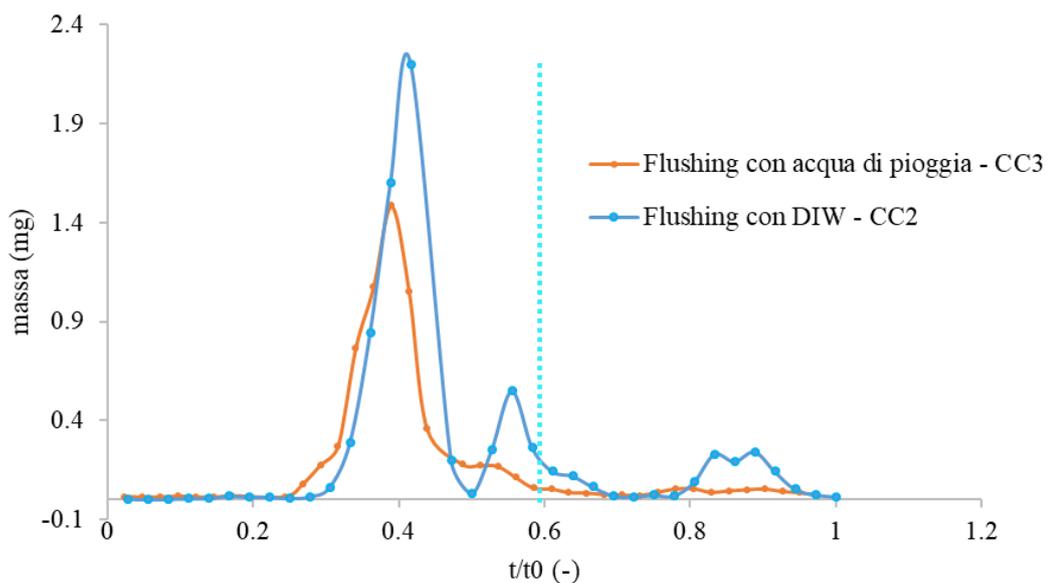


Figura 5.30 – Curve di breakthrough delle prove effettuate con la formulazione con coating in CMC in acqua potabile, confronto tra ultimo flushing con DIW e con acqua di pioggia. La linea verticale azzurra indica l'inizio del flushing finale

Per quanto riguarda le prove effettuate con gli ultimi 3 carichi di acqua di pioggia, le cui curve di breakthrough sono riportate nei grafici in Figura 5.29 e 5.30 confrontate con le prove analoghe ma con ultimi flushing di DIW, non si riscontrano significativi picchi di rilascio né per la formulazione con il coating né per quella senza. Il pH neutro e la presenza di alcuni sali rendono l'acqua piovana sfavorevole al detachment di formulazione accumulata nella sabbia, aspetto positivo nella ricerca di un metodo di somministrazione dell'erbicida che ne riduca il dilavamento.

5.1.4.2 Profili di concentrazione

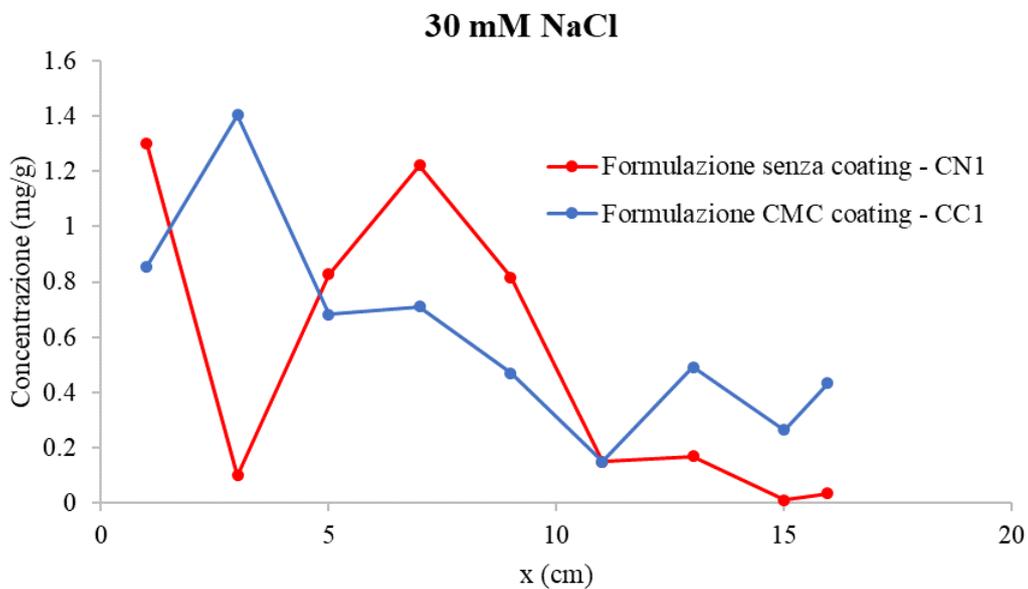


Figura 5.31 – Profili di concentrazione lungo la colonna, confronto tra le prove svolte in 30mM NaCl

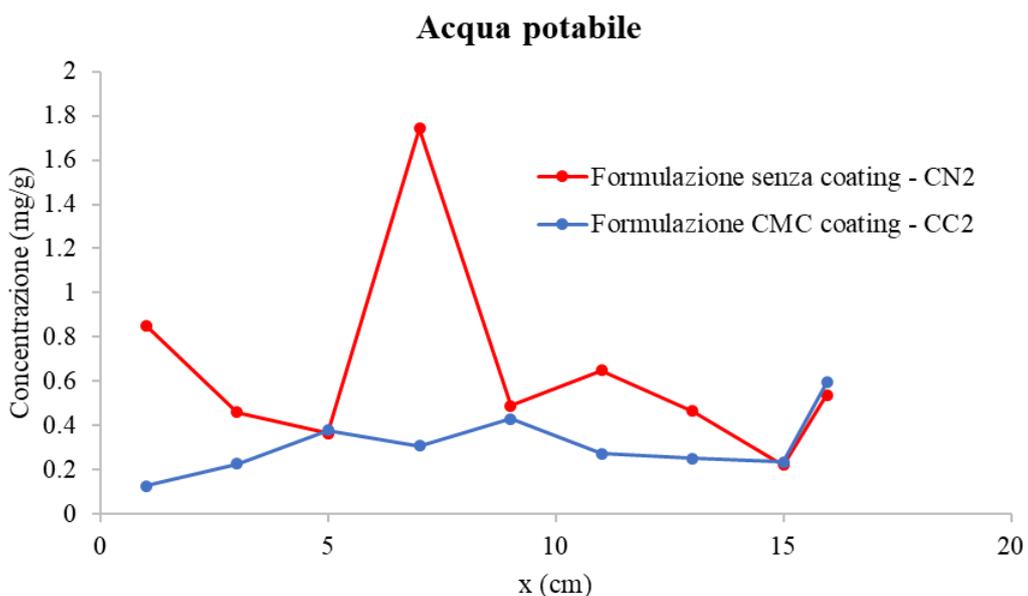


Figura 5.32 – Profili di concentrazione lungo la colonna, confronto tra le prove svolte in acqua potabile

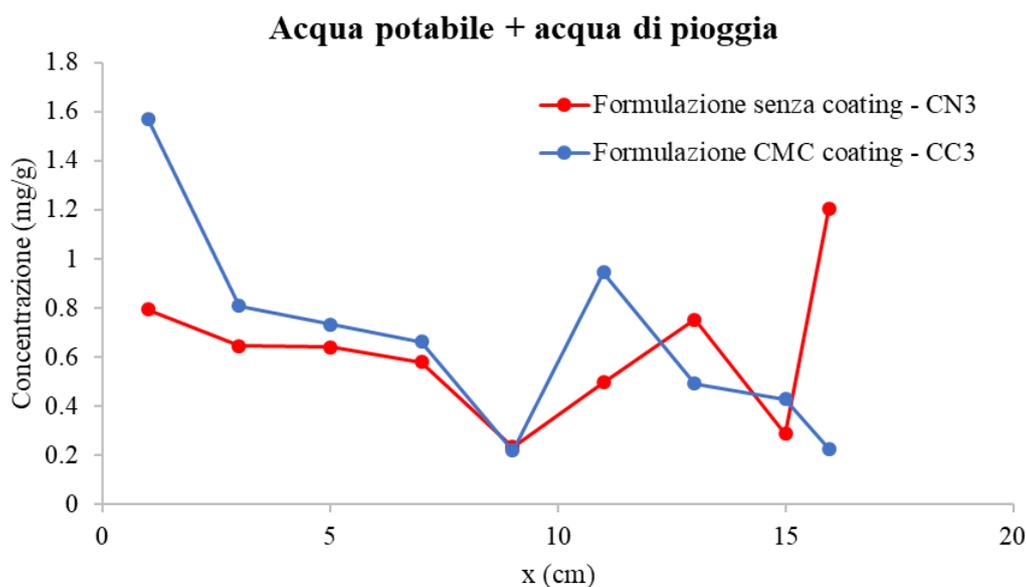


Figura 5.33 – Profili di concentrazione lungo la colonna, confronto tra le prove svolte in acqua potabile con ultimi due carichi di acqua di pioggia

Si può notare che l'andamento dei profili di concentrazione in colonna risulta essere molto variabile; la formulazione è più distribuita lungo la colonna, con picchi a diverse distanze; non si riscontra un profilo tipo comune come nelle prove a carico costante e nelle sature. Questo può essere dovuto sia ad una maggiore mobilità nella colonna a causa delle immissioni impulsive sia ad una maggiore influenza dell'errore dovuto ai colloidi rilasciati dalla sabbia.

5.1.4.3 Bilanci di massa

Tabella 5.3 – Bilanci di massa delle prove svolte con carico variabile, masse in mg

Prova	Massa in (mg)	Massa out a fine prova (mg)	% massa out a fine prova	Massa in colonna teorica (mg)	Massa in colonna da prova (mg)
Formulazione senza coating in 30 mM NaCl - CN1	8.64	6.27	72.57	2.370	4.63
Formulazione con coating in 30 mM NaCl - CC1	8.64	2.58	29.86	6.060	5.46
Formulazione senza coating in acqua potabile - CN2	8.64	4.98	57.64	3.660	5.77
Formulazione con coating in acqua potabile - CC2	8.64	7.72	89.35	0.920	2.82
Formulazione senza coating in acqua potabile + pioggia - CN3	8.64	3.7	42.82	4.940	5.62
Formulazione con coating in acqua potabile + pioggia - CC3	8.64	6.51	75.35	2.130	6.07

5.2 Life Cycle Assessment

In Figura 5.34 si riporta il diagramma di flusso qualitativo preliminare riferito ad un'ipotetica valutazione di ciclo di vita della formulazione. Sono illustrati input, fasi e output alla base del *Life Cycle Inventory*.

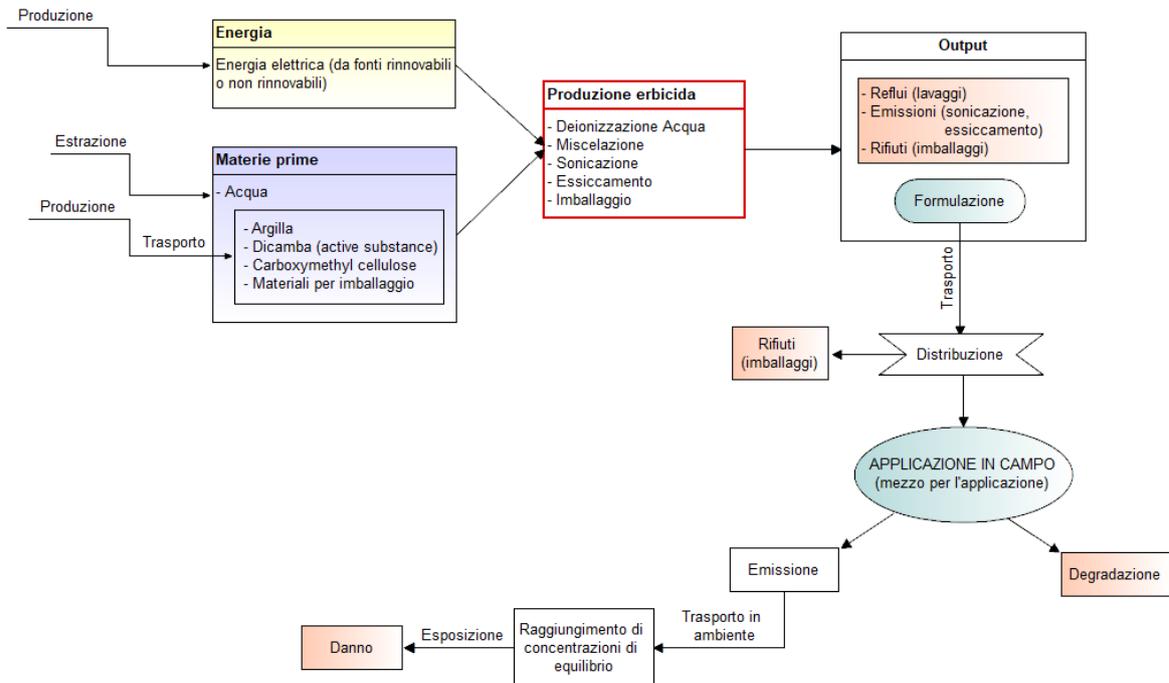


Figura 5.34 – Diagramma di flusso di un ipotetico LCA della nano-formulazione erbicida

Per uno studio di Risk Assessment è opportuno fare riferimento ad un diagramma di flusso come quello riportato in Figura 5.35, nello specifico questo riporta le vie di esposizione da considerare per la valutazione dell'impatto di un erbicida sulla salute umana.

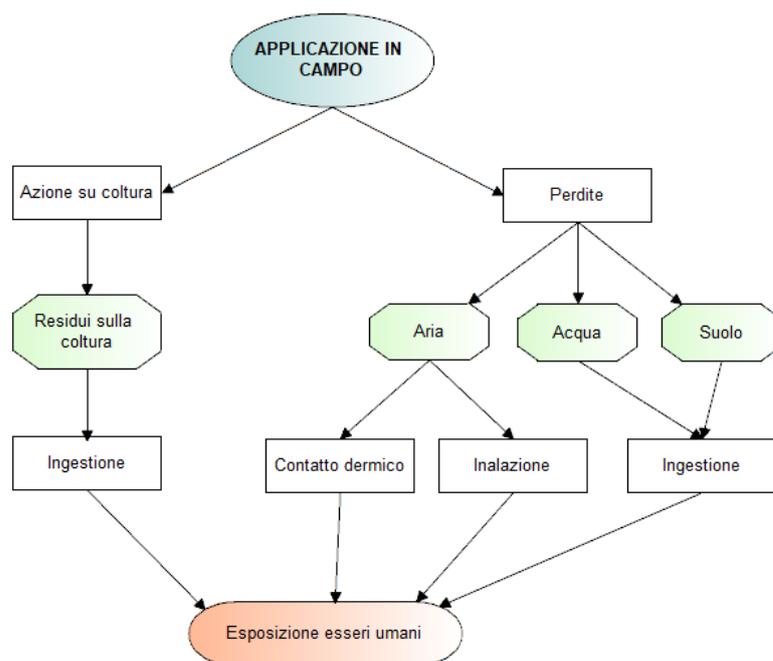


Figura 5.35 – Schema rappresentativo delle vie di esposizione relative alla formulazione per un essere umano

5.3 Risk-net

Di seguito si riportano i risultati dell'analisi del rischio preliminare ottenuti dalle simulazioni effettuate con il software Risk-net. Le Tabelle 5.4, 5.6 e 5.8 contengono rispettivamente la valutazione del rischio (HI = indice di pericolo per rischio tossico, R_{gw} = rischio per la risorsa idrica), le Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR) e le concentrazioni al Punto di Esposizione (POE) on-site e off-site. Il POE on-site è stato collocato a 0 m dalla sorgente per valutare il rischio a cui sono sottoposti gli operatori e la falda sottostante il campo trattato, mentre il POE off-site è stato scelto a 100 m dalla sorgente per valutare gli impatti sulla popolazione e i corsi d'acqua in prossimità dell'area trattata.

Si ricorda che l'ordine delle simulazioni è:

1. Dicamba, caso sola applicazione;
2. Formulazione senza coating, caso sola applicazione;
3. Formulazione CMC coating, caso sola applicazione;
4. Dicamba, caso applicazione + precipitazione;
5. Formulazione senza coating, caso applicazione + precipitazione;
6. Formulazione CMC coating, caso applicazione + precipitazione.

Tabella 5.4 - Indici di pericolo (HI), in rosso i valori di rischio non accettabili (superiori a 1) e in verde quelli accettabili

INDICI DI PERICOLO							
		Simulazione					
Sorgente	Parametro	1	2	3	4	5	6
Suolo superficiale	HI indice di pericolo outdoor on-site (-)	-	2.40·10 ⁻⁶	2.12·10 ⁻⁶	-	2.37·10 ⁻⁶	1.88·10 ⁻⁶
	HI indice di pericolo outdoor off-site (-)	-	8.00·10 ⁻⁷	7.06·10 ⁻⁷	-	7.88·10 ⁻⁷	6.25·10 ⁻⁷
	HI indice di pericolo ing acqua on-site (-)	-	1.29·10 ⁻²	1.14·10 ⁻²	-	1.27·10 ⁻²	1.01·10 ⁻²
	HI indice di pericolo ing acqua off-site (-)	-	3.42·10 ⁻²	3.02·10 ⁻²	-	3.37·10 ⁻²	2.67·10 ⁻²
	Rischio risorsa idrica (-)	-	3.50·10 ⁻²	3.17·10 ⁻²	-	3.54·10 ⁻²	2.80·10 ⁻²
Falda	HI indice di pericolo outdoor on-site (-)	9.06·10 ⁻⁷	1.73·10 ⁻⁸	2.69·10 ⁻⁷	1.62·10 ⁻⁷	5.65·10 ⁻⁹	6.67·10 ⁻⁸
	HI indice di pericolo outdoor off-site (-)	1.30·10 ⁻⁶	2.47·10 ⁻⁸	3.85·10 ⁻⁷	2.32·10 ⁻⁷	8.10·10 ⁻⁹	9.56·10 ⁻⁸
	HI indice di pericolo ing acqua on-site (-)	2.92	5.57·10 ⁻²	8.67·10 ⁻¹	5.23·10 ⁻¹	1.82·10 ⁻²	2.15·10 ⁻¹
	HI indice di pericolo ing acqua off-site (-)	7.75	1.48·10 ⁻¹	2.30	1.39	4.84·10 ⁻²	5.71·10 ⁻¹
	Rischio risorsa idrica (-)	8.14	1.55·10 ⁻¹	2.42	1.46	5.08·10 ⁻²	6.00·10 ⁻¹

Il valore di rischio riportato in Tabella 5.4 è identificato come:

- HI outdoor on-site (da suolo) è dato dalla somma di ingestione di suolo, contatto dermico e vapori outdoor on-site;
- HI outdoor off-site (da suolo) è dato dai vapori outdoor off-site;
- HI ingestione acqua on-site e off-site (da suolo) sono dati dalla lisciviazione;
- HI outdoor on-site e off-site (da falda) sono dati dai vapori outdoor;
- HI ingestione acqua on-site e off-site (da falda) sono dati dalla contaminazione di falda;
- R_{gw} (sia da suolo sia da falda) è il rischio massimo di contaminazione in falda (quindi rischio on-site).

Non si hanno valori di rischio relativi alla sorgente suolo per le simulazioni con Dicamba puro in quanto si suppone che tutta la soluzione erbicida applicata raggiunga la falda.

In rosso sono evidenziati i rischi che superano il valore di rischio limite pari a 1, in questi casi il rischio non è accettabile.

Il rischio calcolato in Tabella 5.4 per le nano-formulazioni non tiene conto della frazione di Dicamba che viene desorbito nel momento in cui l'argilla viene dispersa in acqua. È in ogni caso possibile stimare, con una semplice proporzione, il rischio atteso relativo alla

combinazione di formulazione e frazione di principio attivo libero a partire dai risultati ottenuti per la formulazione pura e per il Dicamba puro. In Tabella 5.5 si riportano i valori di rischio ottenuti per le due formulazioni disperse in acqua potabile nei casi 2, 3, 5, 6. In Figura 5.36 si riporta a titolo di esempio l'andamento del rischio per ingestione di acqua off-site in funzione della frazione di Dicamba libero, relativo alla formulazione senza coating, caso 2.

Tabella 5.5 – Indici di pericolo per la formulazione con (30% DL) e senza coating (25% DL), nei casi con e senza precipitazione post applicazione, tenendo conto della frazione di Dicamba libero (DL). In rosso i valori di rischio non accettabili (superiori a 1), in verde quelli accettabili

INDICI DI PERICOLO					
		Simulazione			
Sorgente	Parametro	2	3	5	6
Suolo superficiale	HI indice di pericolo outdoor on-site (-)	$1.80 \cdot 10^{-6}$	$1.48 \cdot 10^{-6}$	$1.78 \cdot 10^{-6}$	$1.32 \cdot 10^{-6}$
	HI indice di pericolo outdoor off-site (-)	$6.00 \cdot 10^{-7}$	$4.94 \cdot 10^{-7}$	$5.91 \cdot 10^{-7}$	$4.38 \cdot 10^{-7}$
	HI indice di pericolo ing acqua on-site (-)	$9.68 \cdot 10^{-3}$	$7.98 \cdot 10^{-3}$	$9.53 \cdot 10^{-3}$	$7.07 \cdot 10^{-3}$
	HI indice di pericolo ing acqua off-site (-)	$2.57 \cdot 10^{-2}$	$2.11 \cdot 10^{-2}$	$2.53 \cdot 10^{-2}$	$1.87 \cdot 10^{-2}$
	Rischio risorsa idrica (-)	$2.63 \cdot 10^{-2}$	$2.22 \cdot 10^{-2}$	$2.66 \cdot 10^{-2}$	$1.96 \cdot 10^{-2}$
Falda	HI indice di pericolo outdoor on-site (-)	$2.39 \cdot 10^{-7}$	$4.60 \cdot 10^{-7}$	$4.47 \cdot 10^{-8}$	$9.53 \cdot 10^{-8}$
	HI indice di pericolo outdoor off-site (-)	$3.44 \cdot 10^{-7}$	$6.60 \cdot 10^{-7}$	$6.41 \cdot 10^{-8}$	$1.37 \cdot 10^{-7}$
	HI indice di pericolo ing acqua on-site (-)	$7.72 \cdot 10^{-1}$	1.48	$1.44 \cdot 10^{-1}$	$3.07 \cdot 10^{-1}$
	HI indice di pericolo ing acqua off-site (-)	2.05	3.94	$3.84 \cdot 10^{-1}$	$8.17 \cdot 10^{-1}$
	Rischio risorsa idrica (-)	2.15	4.14	$4.03 \cdot 10^{-1}$	$8.58 \cdot 10^{-1}$

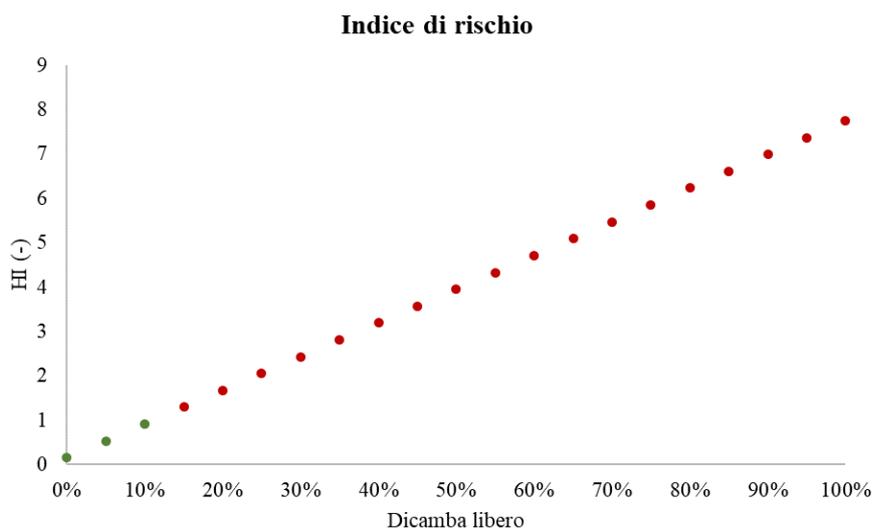


Figura 5.36 - l'andamento del rischio per ingestione di acqua off-site in funzione della frazione di Dicamba libero, formulazione senza coating, caso 2.

Tabella 5.6 - Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR), i valori evidenziati sono usati come limite

Concentrazioni Soglia di Rischio		
CSR aria outdoor on-site	1.53·10 ⁻¹	mg/m ³
CSR aria outdoor off-site	3.08·10 ⁻¹	mg/m ³
CSR sorgente suolo uomo	6.44·10 ⁻¹	mg/kg
CSR sorgente suolo risorsa idrica	6.13·10 ⁻¹	mg/kg
CSR ingestione suolo	6.13·10 ⁴	mg/kg
CSR contatto dermico	4.65·10 ⁴	mg/kg
CSR sorgente falda uomo	1.16	mg/l
CSR sorgente falda risorsa idrica	1.10	mg/l

I valori di CSR evidenziati in giallo in Tabella 5.6 sono quelli usati per il confronto con le concentrazioni in Tabella 5.7 e 5.8, sono state scelte le concentrazioni più basse.

Tabella 5.7 - Concentrazioni nelle matrici aria, acqua e suolo. In rosso i valori che superano il limite della CSR, in verde i valori che la rispettano, in nero i valori di concentrazione non confrontati perché incompleti

Concentrazioni matrici						
Parametro	Simulazione					
	1	2	3	4	5	6
Concentrazione suolo superficiale (mg/kg)	-	2.10·10 ⁻²	1.86·10 ⁻²	-	2.07·10 ⁻²	1.64·10 ⁻²
Concentrazione in aria 1h (mg/m ³)	5.92·10 ⁻¹	8.02·10 ⁻¹	4.51·10 ⁻¹	5.92·10 ⁻¹	8.02·10 ⁻¹	4.51·10 ⁻¹
Concentrazione in falda (mg/l)	8.96	1.71·10 ⁻¹	2.66	1.60	5.59·10 ⁻²	6.60·10 ⁻¹

Tabella 5.8 - Concentrazioni al punto di esposizione. In rosso i valori che superano il limite della CSR, in verde i valori che la rispettano

Concentrazioni al punto di esposizione						
Parametro	Simulazione					
	1	2	3	4	5	6
Tot Cpoe vapori outdoor POE=0 (mg/m ³)	1.39·10 ⁻⁷	2.50·10 ⁻⁷	2.59·10 ⁻⁷	2.48·10 ⁻⁸	2.53·10 ⁻⁷	2.03·10 ⁻⁷
Tot Cpoe vapori outdoor POE=100 (mg/m ³)	1.32·10 ⁻⁷	8.36·10 ⁻⁸	1.11·10 ⁻⁷	2.35·10 ⁻⁸	8.96·10 ⁻⁸	7.31·10 ⁻⁸
Tot Cpoe falda POE=0 (mg/l)	8.96	2.11·10 ⁻¹	2.69	1.60	9.48·10 ⁻²	6.91·10 ⁻¹
Tot Cpoe falda POE=100 (mg/l)	8.49	1.99·10 ⁻¹	2.55	1.52	8.99·10 ⁻²	6.54·10 ⁻¹
C contatto dermico (mg/kg)	-	2.10·10 ⁻²	1.86·10 ⁻²	-	2.07·10 ⁻²	1.64·10 ⁻²
C ingestione (mg/kg)	-	2.10·10 ⁻²	1.86·10 ⁻²	-	2.07·10 ⁻²	1.64·10 ⁻²

In Tabella 5.7 e 5.8 sono state segnalate in rosso le concentrazioni che superano le CSR.

Per quanto riguarda la concentrazione in falda della Tabella 5.7, ai fini del confronto, si fa riferimento ai valori ai punti di esposizione in modo da tenere conto sia della concentrazione iniziale sia della concentrazione aggiuntiva dovuta alla lisciviazione e al trasporto in falda.

Si può osservare che gli indici di pericolo risultano non accettabili per l'applicazione del Dicamba puro in entrambi gli scenari analizzati. La formulazione con il coating presenta un rischio non accettabile nel caso di sola applicazione senza successiva precipitazione, tuttavia, l'applicazione del principio attivo tramite nano-formulazione permette di ridurre il rischio a circa $\frac{1}{3}$ di quello del principio attivo puro. Le concentrazioni nelle matrici ambientali superano le CSR soltanto in falda nei casi di applicazione di Dicamba e della formulazione senza coating in assenza di pioggia. La sorgente nel suolo non genera rischio per nessuna delle vie di esposizione considerate. La concentrazione in aria dopo 1 ora, presa come riferimento per l'esposizione dell'operatore durante l'applicazione del prodotto, non risulta mai accettabile. Non si è riscontrato rischio per ambiente o salute umana nell'uso della formulazione senza coating.

È necessario però ricordare che in queste simulazioni non si è tenuto conto della presenza della copertura fogliare del terreno, che assorbe l'erbicida e ne riduce la quota che raggiunge il terreno e la falda.

6 Conclusioni e sviluppi

L'obiettivo di questa tesi è stato la valutazione del trasporto in suolo e sottosuolo di due nuove nano-formulazioni erbicida a base di Dicamba e una stima del loro impatto sull'ambiente e sulla salute umana.

Le formulazioni sono sintetizzate a partire da materiali non tossici ed ecocompatibili: una usando solo montmorillonite K10, l'altra con aggiunta del polimero alimentare CMC. Da prove precedenti a questa tesi erano risultate le formulazioni più efficienti in termini di adsorbimento e rilascio del principio attivo.

Le prove in colonna hanno permesso di simulare il movimento delle particelle sia nella zona vadosa (condizioni insature) sia in acquifero (condizioni sature). I risultati relativi al trasporto sono stati confrontati con quelli ottenuti per il principio attivo puro e un erbicida commerciale. Le curve di breakthrough delle formulazioni mostrano una significativa riduzione della mobilità, soprattutto per quanto riguarda i test che simulavano meglio le condizioni che si riscontreranno in campo. In condizioni insature, con la formulazione sospesa in acqua potabile e l'ultimo flushing di acqua di pioggia, si sono ottenute percentuali di massa in uscita del 3% per la formulazione senza coating e del 32% per quella con il coating.

In generale i test nell'insaturo hanno dimostrato che una buona parte della formulazione resta intrappolata nella parte superficiale del suolo, la quantità che può raggiungere l'acquifero è meno della metà della dose applicata.

La formulazione con il coating polimerico è più mobile, presenta maggiore stabilità delle particelle in sospensione garantita dal coating, che ne ostacola l'agglomeramento e l'attachment. La formulazione senza coating mostra una maggiore percentuale di particelle bloccate dal mezzo poroso in fase di iniezione, ma anche un consistente picco di rilascio al variare della forza ionica, sotto certe condizioni.

Come passo successivo allo studio di trasporto è stata effettuata una valutazione del rischio sanitario-ambientale con il software Risk-net, comparando nuovamente le formulazioni al principio attivo. Gli scenari considerati prevedevano l'estensione di 1 ettaro di terreno trattato con un punto di esposizione on-site e uno off-site; uno scenario riguardava solo l'applicazione in campo, mentre l'altro vi aggiungeva una precipitazione post-applicazione. Questo studio ha portato a risultati positivi: per merito della mobilità contenuta che caratterizza le nano-formulazioni, il rischio calcolato ai punti di esposizione scelti si riduce ad un terzo di quello derivante dal Dicamba puro.

In conclusione, le nuove nano-formulazioni testate sono risultate entrambe capaci di ridurre la dispersione in ambiente del Dicamba. L'uso di un nano-erbicida può risolvere i problemi legati al trasporto del principio attivo, molto solubile e mediamente volatile, riducendo gli

impatti sugli organismi non obiettivo del trattamento ma mantenendo inalterata l'efficienza sulle infestanti a foglia larga. Queste nano-formulazioni permettono di ridurre il trasporto incontrollato in ambiente dell'erbicida, con conseguente riduzione del rischio di inquinamento degli acquiferi e dei corpi d'acqua superficiali. Ne consegue una maggiore tutela dei comparti ambientali e della salute umana.

Per rendere lo studio delle nuove nano-formulazioni completo saranno necessarie prove di laboratorio a scala maggiore e test da effettuare in campo. Sono previste prove di trasporto in colonna in condizioni insature con l'uso di una colonna di diametro maggiore (10 cm) da effettuare sia in sabbia sia in un mezzo più simile ad un terreno naturale, che potrà essere terriccio o una porzione di terreno prelevato in campo. Sarà inoltre necessario svolgere dei test di applicazione in campo, con monitoraggio della frazione volatilizzata, per comparare meglio il nano-erbicida con le formulazioni tradizionali.

Appendice A

Curve di breakthrough della frazione libera di Dicamba

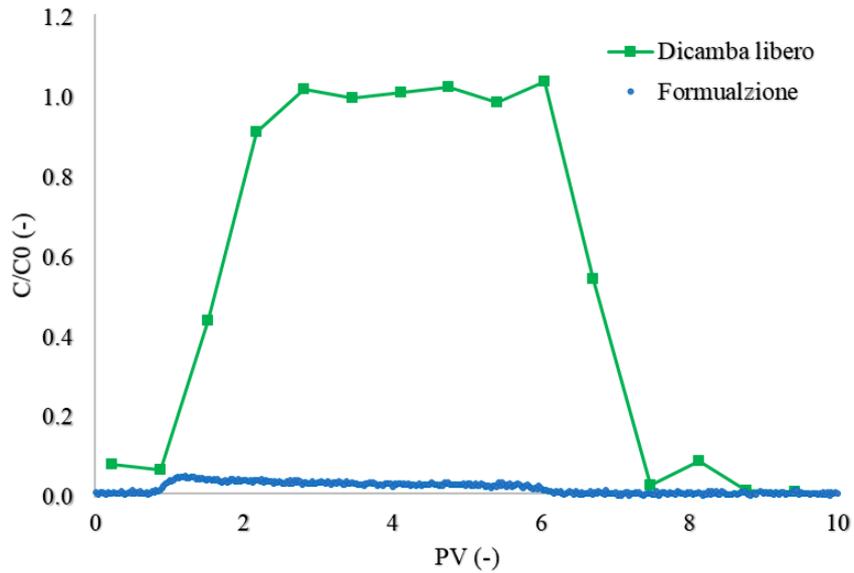


Figura A.1 - Curva di breakthrough della formulazione senza coating e del Dicamba libero in condizioni sature, sospensione in 30mM NaCl. Prova SNI

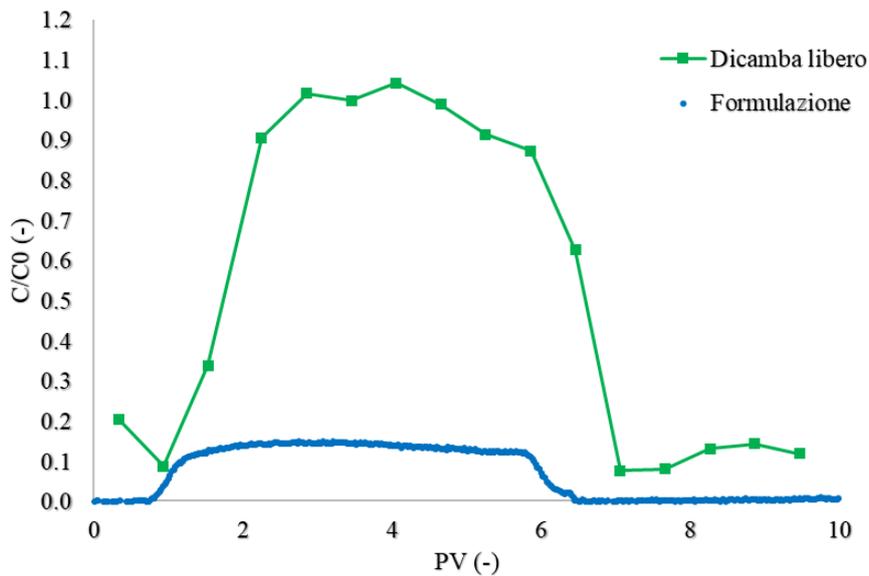


Figura A.2 - Curva di breakthrough della formulazione con il coating e del Dicamba libero in condizioni sature, sospensione in 30mM NaCl. Prova SCI

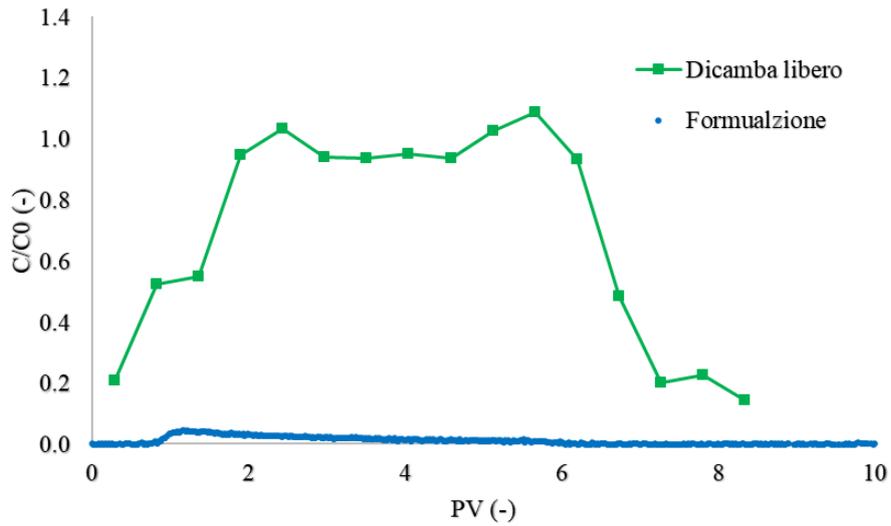


Figura A.3 - Curva di breakthrough della formulazione senza coating e del Dicamba libero in condizioni sature, sospensione acqua potabile. Prova SN2

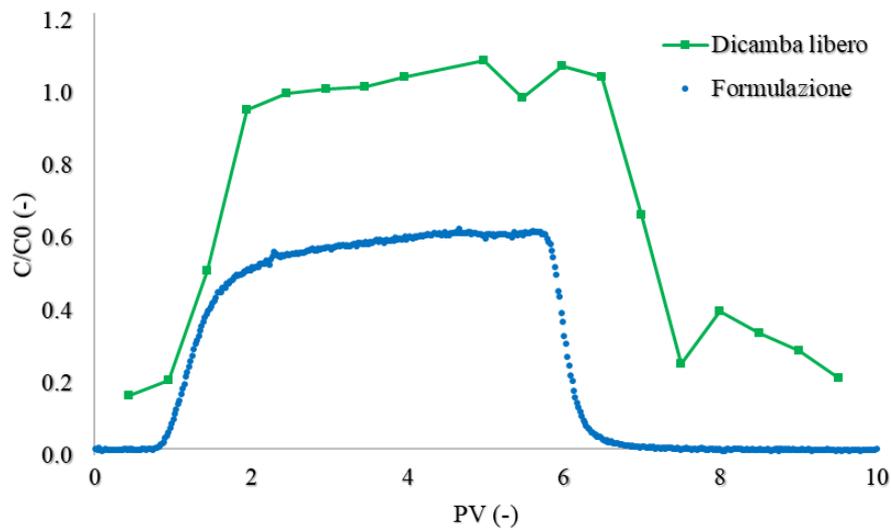


Figura A.4 - Curva di breakthrough della formulazione con il coating e del Dicamba libero in condizioni sature, sospensione acqua potabile. Prova SC2

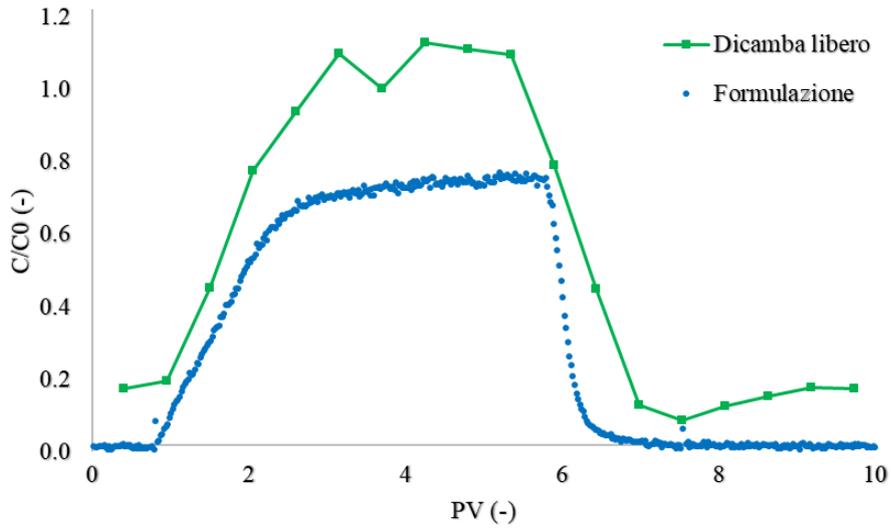


Figura A.5 - Curva di breakthrough della formulazione senza coating e del Dicamba libero in condizioni sature, sospensione in 30mM NaCl con pH = 8. Prova SN3

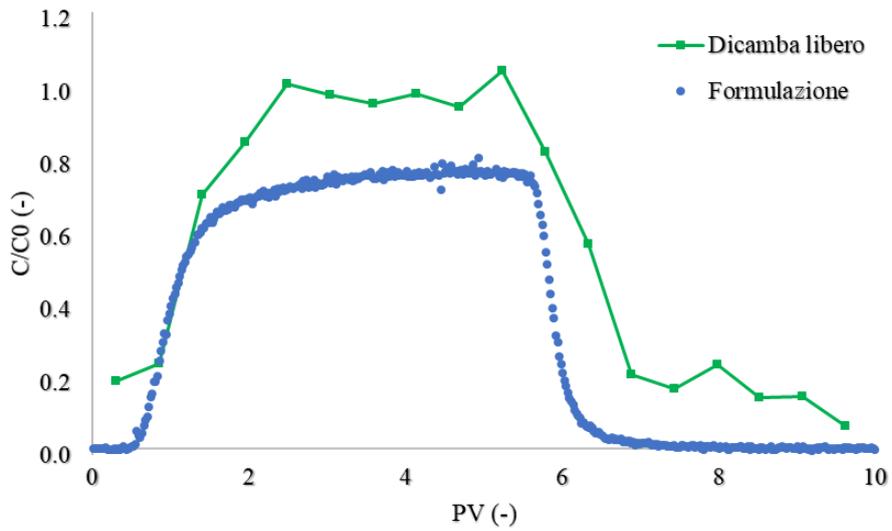


Figura A.6 - Curva di breakthrough della formulazione con il coating e del Dicamba libero in condizioni sature, sospensione in 30mM NaCl con pH = 8. Prova SC3

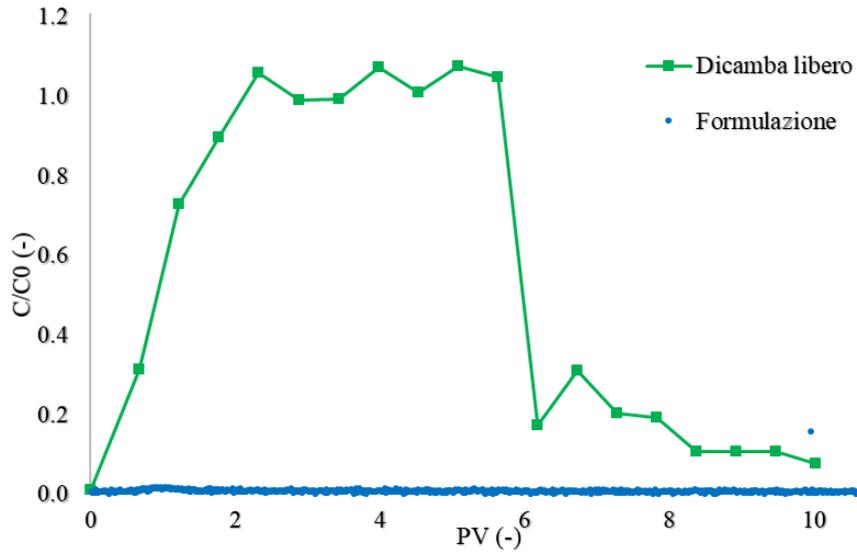


Figura A.7 - Curva di breakthrough della formulazione senza coating e del Dicamba libero in condizioni insature, sospensione in 30mM NaCl. Prova IN1

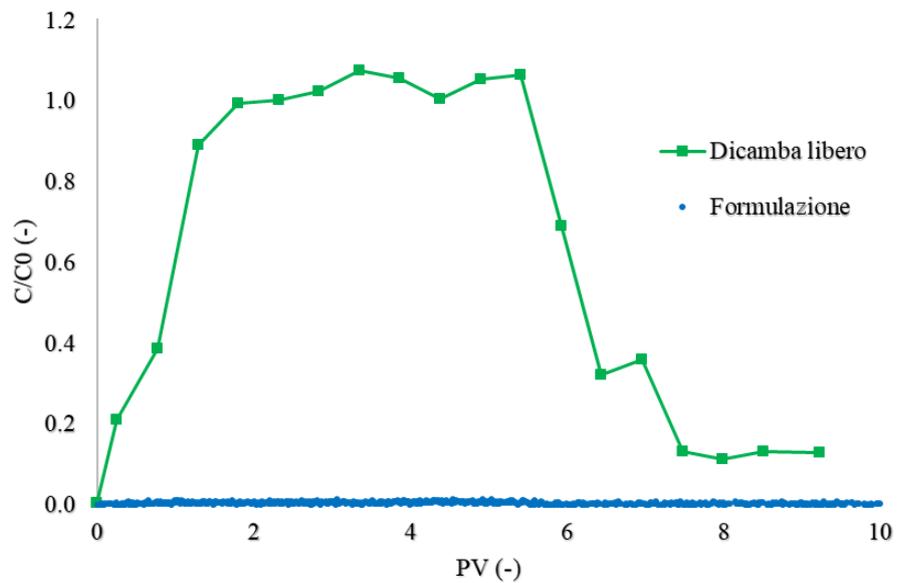


Figura A.8 - Curva di breakthrough della formulazione con il coating e del Dicamba libero in condizioni insature, sospensione in 30mM NaCl. Prova ICI

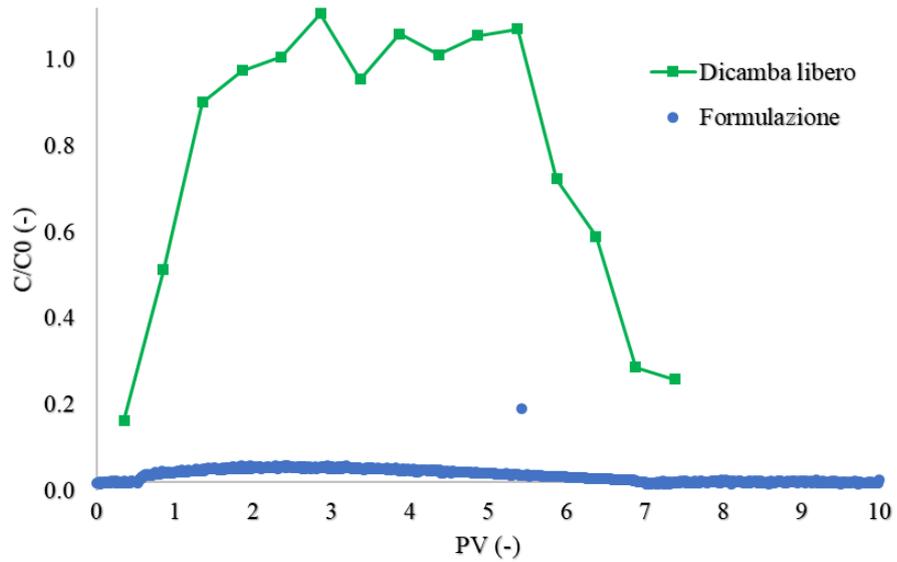


Figura A.9 - Curva di breakthrough della formulazione senza coating e del Dicamba libero in condizioni insature, sospensione acqua potabile. Prova IN2

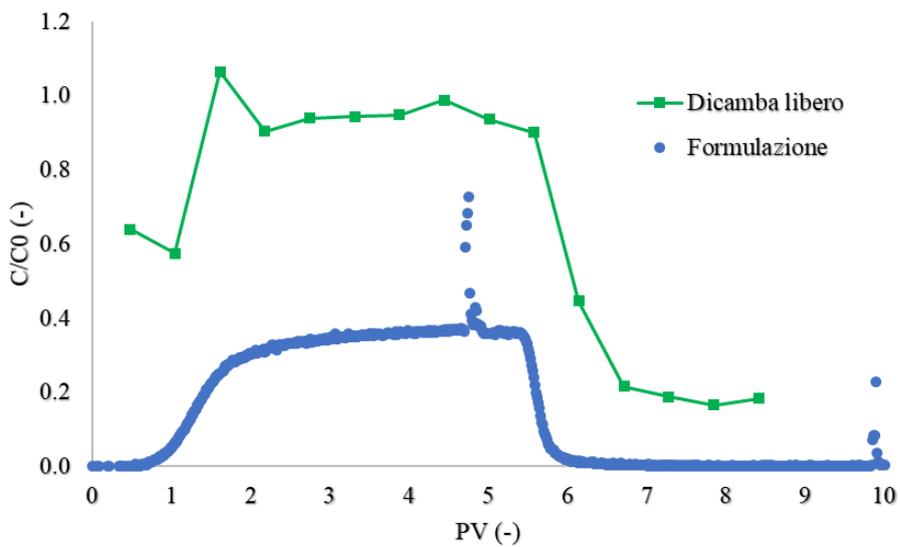


Figura A.10 - Curva di breakthrough della formulazione con il coating e del Dicamba libero in condizioni insature, sospensione acqua potabile. Prova IC2

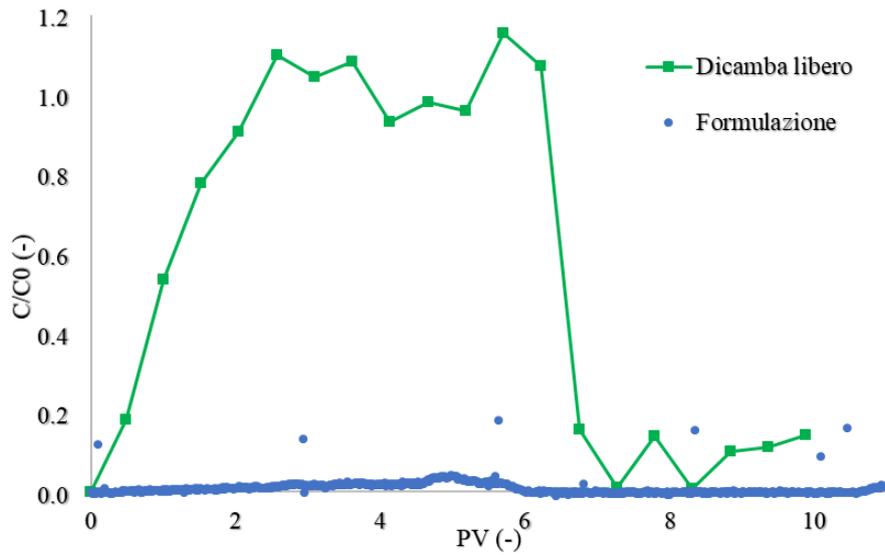


Figura A.11 - Curva di breakthrough della formulazione senza coating e del Dicamba libero in condizioni insature, sospensione in 30mM NaCl con pH = 8. Prova IN4

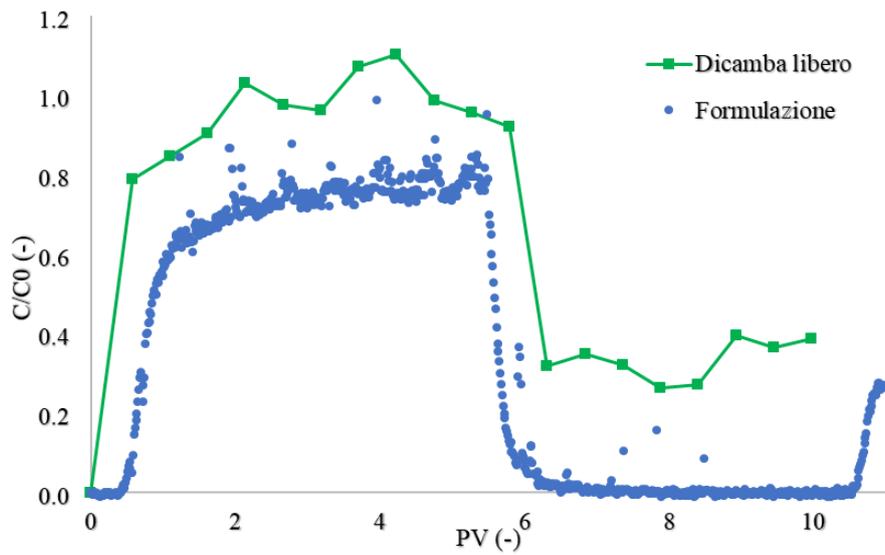


Figura A.12 - Curva di breakthrough della formulazione con il coating e del Dicamba libero in condizioni insature, sospensione in 30mM NaCl con pH = 8. Prova IC4

Appendice B

Dati profili DLVO

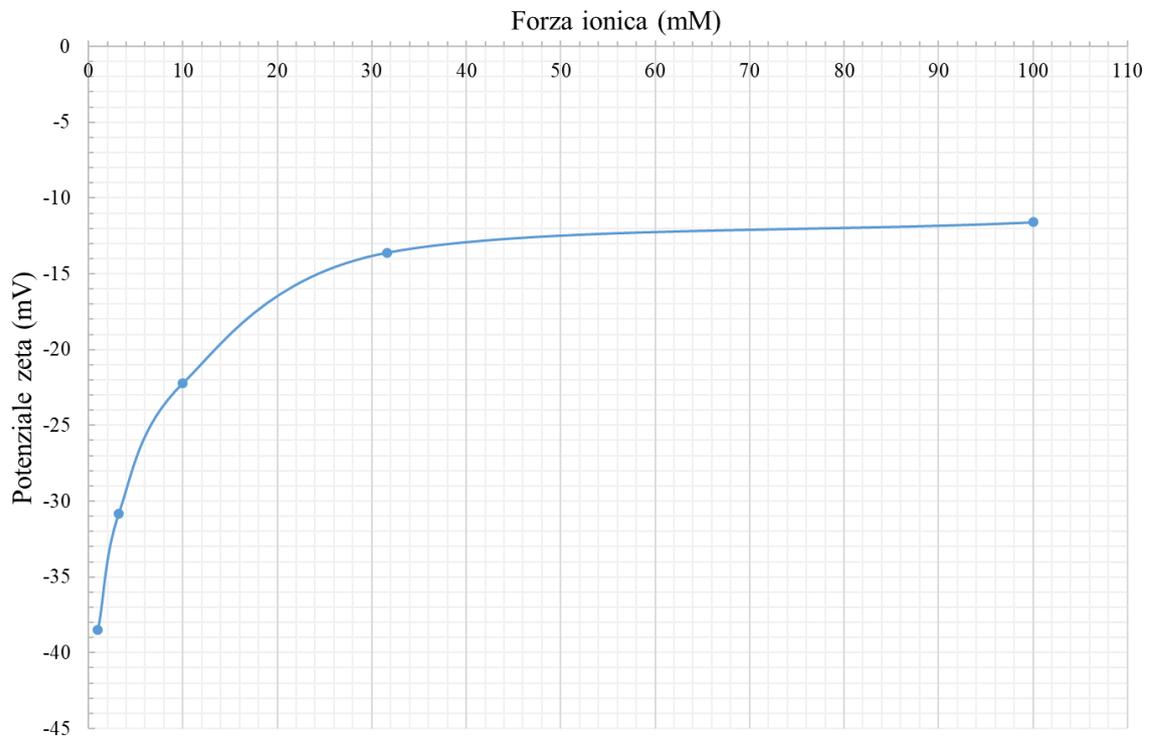


Figura B.1 – Andamento del potenziale zeta della sabbia in funzione della forza ionica [124]

Tabella B.1 – Dimensioni medie e potenziale zeta delle formulazioni usate per le prove in condizioni sature

Prove in colonna in condizioni sature		
Prova	Dimensioni medie (m)	Potenziale zeta (mV)
SN1	$1.99 \cdot 10^{-6}$	-19.3
SC1	$3.36 \cdot 10^{-6}$	-23.6
SN2	$5.09 \cdot 10^{-6}$	-8.85
SC2	$2.08 \cdot 10^{-6}$	-12.6

Tabella B.2 - Dimensioni medie e potenziale zeta delle formulazioni usate per le prove in condizioni insature

Prove in colonna in condizioni insature		
Prova	Dimensioni medie (m)	Potenziale zeta (mV)
IN1	$4.31 \cdot 10^{-6}$	-21.5
IC1	$2.56 \cdot 10^{-6}$	-25
IN2	$6.85 \cdot 10^{-6}$	-8.7
IC2	$2.47 \cdot 10^{-6}$	-11.8

Riferimenti

- [1] FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, «The state of food and agriculture,» 2017. [Online]. Available: <http://www.fao.org/3/a-i7658e.pdf>.
- [2] FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, «The future of food and agriculture: Trends and challenges,» 2017. [Online]. Available: <https://reliefweb.int/sites/reliefweb.int/files/resources/a-i6583e.pdf>.
- [3] European Commission, «Pesticides,» [Online]. Available: https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides_en.
- [4] M. Kah, N. Tufenkji e J. C. White, «Nano-enabled strategies to enhance crop nutrition and protection,» *Nature Nanotechnology*, vol. 14, pp. 532-540, 2019.
- [5] Politecnico di Torino, «PROGETTI "METTI IN RETE LA TUA IDEA DI RICERCA" - NANOTECNOLOGIE PER ERBICIDI "VERDI",» [Online]. Available: http://www.researchers.polito.it/success_stories/progetti_metti_in_rete_la_tua_idea_di_ricerca/nanotecnologie_per_erbicidi_verdi.
- [6] M. Granetto, *Tesi di laurea magistrale: A novel herbicide formulation to reduce the environmental impact of agrochemicals*, Torino, 2018.
- [7] T. Tosco, L. Serpella, M. Granetto, C. Bianco, F. Vidotto e S. Fogliatto, «Formulazione ecocompatibile per ridurre volatilità e dilavamento di pesticidi». Torino Brevetto 102019000006852, 15 maggio 2019.
- [8] A. Audino, *Tesi di laurea magistrale: Modelling the dispersion of plant protection products in the subsoil*, Torino, 2019.
- [9] International Organization for Standardization, *ISO/TS 21623:2017*, 2017.
- [10] European Commission, *COMMISSION RECOMMENDATION on the definition of nanomaterial*, Official Journal of the European Union , 2011.
- [11] European Chemicals Agency, [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/it/regulations/nanomaterials>.
- [12] EUROPEAN COMMISSION - Scientific committee on emerging and newly identified health risks, *The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies*, 2005.
- [13] R. P. Feynman, «There's a Plenty of Room at the Bottom,» *Engineering and Science*, pp. 22-36, 1960.
- [14] Foresight Institute, «A Short History of Nanotechnology,» [Online]. Available: <https://foresight.org/nano/history.html>.

- [15] Nanotechnology Newsroom, «Nanotechnology Publications of 2018: An Overview,» 2019. [Online]. Available: <https://statnano.com/news/65056/Nanotechnology-Publications-of-2018--An-Overview>.
- [16] M. Kah e T. Hofmann, «Nanopesticide research: Current trends and future priorities,» *Environment International*, vol. 63, p. 224–235, 2014.
- [17] United Nations - Departments of Economic and Social Affairs, «World Population Prospects 2019,» 2019. [Online]. Available: https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf.
- [18] G. V. Lowry, A. Avellan e L. M. Gilbertson, «Opportunities and challenges for nanotechnology in the agri-tech revolution,» *Nature Nanotechnology*, vol. 14, pp. 517-522, 2019.
- [19] M. Manimaran , «A review on nanotechnology and its implications in agriculture and food industry,» *Asian Journal of Plant Science and Research*, vol. 5, pp. 13-15, 2015.
- [20] H.-R. Köhler e R. Triebkorn, «Wildlife Ecotoxicology of Pesticides: Can We Track Effects to the Population Level and Beyond?,» *Science*, vol. 341, pp. 759-765, 2013.
- [21] S. Kumar, M. Nehra, N. Dilbaghi, G. Marrazza, A. A. Hassane e K.-H. Kim, «Nano-based smart pesticide formulations: Emerging opportunities for agriculture,» *Journal of Controlled Release*, vol. 294, p. 131–153, 2019.
- [22] L. Goswami, K. H. Kim, A. Deep, P. Das, S. S. Bhattacharya, S. Kumar e A. A. Adelodun, «Engineered nano particles: Nature, behavior, and effect on the environment,» *Journal of Environmental Management*, vol. 196, pp. 297-315, 2017.
- [23] D. Goulson, E. Nicholls, C. Botías e E. L. Rotheray, «Bee declines driven by combined stress from parasites, pesticides, and lack of flowers,» *Science*, vol. 347, 2015.
- [24] M. Kah, R. S. Kookana, A. Gogos e T. D. Bucheli, «A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues,» *Nature Nanotechnology*, vol. 13, pp. 677-684, 2018.
- [25] P. Kanmani e S. T. Lim, «Synthesis and structural characterization of silver nanoparticles using bacterial exopolysaccharide and its antimicrobial activity against food and multidrug resistant pathogens,» *Process Biochemistry*, vol. 48, pp. 1099-1106, 2013.
- [26] K. Beumer, «On the elusive nature of the public,» *Nature Nanotechnology*, vol. 14, pp. 510-512, 2019.
- [27] M. Kah, S. Beulke, K. Tiede e T. Hofmann , «Nanopesticides: State of Knowledge, Environmental Fate, and Exposure Modeling,» *Environmental Science and Technology*, vol. 43, pp. 1823-1867, 2013.

- [28] C. H. Anjali , S. Sudheer Khan, K. Margulis-Goshen, S. Magdassi, A. Mukherjee e N. Chandrasekaran, «Formulation of water-dispersible nanopermethrin for larvicidal applications,» *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 73, n. 8, 2010.
- [29] C. H. Anjali, Y. Sharma , A. Mukherjee e N. Chandrasekaran, «Neem oil (*Azadirachta indica*) nanoemulsion as potent larvicidal agent against *Culex quinquefasciatus*,» *Pest Management Science*, vol. 68, n. 2, 2012.
- [30] K. M. Loha , N. A. Shakil, M. K. Singh, T. Adak, S. Jain e J. Kumar, «Release kinetics of β -Cyfluthrin from its encapsulated formulations in water,» *Journal of Environmental Science and Health*, vol. 46, pp. 201-206, 2011.
- [31] S. H. Bang , Y. M. Yu, I. C. Hwang e H. J. Park, «Formation of size-controlled nano carrier systems by self-assembly,» *Journal of Microencapsulation*, vol. 26, n. 8, 2009.
- [32] P. P. Nadiminti, H. Sharma, S. R. Kada, F. M. Pfeffer, L. A. O'Dell e D. M. Cahill, «Use of Mg-Al Nanoclay as an Efficient Vehicle for the Delivery of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid,» *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 7, pp. 10962-10970, 2019.
- [33] A. Rashidzadeh, A. Olad e M. J. Hejazi, «Controlled Release Systems Based on Intercalated Paraquat onto Montmorillonite and Clinoptilolite Clays Encapsulated with Sodium Alginate,» *Advances in Polymer Technology*, vol. 36, n. 2, p. DOI 1.1002/adv.21597, 2017.
- [34] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Elsevier, 2011.
- [35] T. Tosco, *Materiale dal corso di flow transport and filtration in porous media*, Torino, 2018.
- [36] A. Tiraferri , *Materiale del corso di Dinamica degli Inquinanti*, Torino, 2018.
- [37] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston e V. Starov, «Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 134, pp. 151-166, 2007.
- [38] C. J. Van Oss, R. F. Giese e P. M. Costanzo, «DLVO and NON-DLVO Interaction in Hectorite,» *Clays and Clay Minerals*, vol. 38, n. 2, pp. 151-159, 1990.
- [39] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Oxford: Elsevier, 1992.
- [40] A. Cardellini, M. Fasano, M. Bozorg, E. Chiavazzo e P. Asinari, «Thermal transport phenomena in nanoparticle suspensions,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, 2016.
- [41] J. Gregory , «Approximate Expressions for Retarded van der Waals Interaction,» *Journal of colloids and and Interface Science*, n. 83, pp. 138-145, 1981.
- [42] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces.*, 2nd ed. Academic, 1992.

- [43] S. A. Bradford e S. Torkzaban, «Colloid Transport and Retention in Unsaturated Porous Media: A Review of Interface-, Collector-, and Pore-Scale Processes and Models,» *Vadose Zone Journal*, vol. 7, n. 2, pp. 667-681, 2008.
- [44] Z. Adamczyk e P. Weronski, «Application of the DLVO theory for particle deposition problems,» *Advances in Colloid and Interface Science*, n. 83, pp. 137-226, 1999.
- [45] B. Vincent, J. Edwards, S. Emmett e A. Jones, «Depletion flocculation in dispersions of sterically-stabilised particles (“soft spheres”),» *Colloids and Surfaces*, vol. 18, pp. 261-281, 1986.
- [46] K. M. Yao, M. T. Habibian e C. R. O’Melia, «Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications,» *Environmental Science & Technology*, vol. 5, n. 11, pp. 1105-1112, 1971.
- [47] Y. Yao, L. Tuduri, T. Harner, P. Blanchard, D. Waite, L. Poissant, C. Murphy, W. Belzer, F. Aulagnier, Y. F. Li e E. Sverko, «Spatial and Temporal Distribution of Pesticide Air Concentrations in Canadian Agricultural Regions,» *Atmospheric Environment*, vol. 40, pp. 4339-4351, 2006.
- [48] T. Iwasaki, J. J. Slade e W. E. Stan, «Some note on sand filtration,» *American Water Works Association*, vol. 29, n. 10, pp. 1591-1602, 1937.
- [49] T. Tosco, *Materiale del corso di Reclamation of polluted sites*, Torino, 2018.
- [50] M. Tuller e D. Or, «RETENTION OF WATER IN SOIL AND THE SOIL WATER CHARACTERISTIC CURVE,» in *Encyclopedia of soils in the environment Vol. 4*, Oxford, UK, D. Hillel. Elsevier Ltd, 2003, p. 278–289.
- [51] J. Facciorusso, C. Madaia e G. Vannucchi, *Dispense di Geotecnica*, Firenze, 2011.
- [52] S. Xu, J. Qi, X. Chen, V. Lazouskaya, J. Zhuang e Y. Jin, «Coupled effect of extended DLVO and capillary interactions on the retention and transport of colloids through unsaturated porous media,» *Science of the Total Environment*, vol. 573, p. 564–572, 2016.
- [53] N. M. DeNovio, J. E. Saiers e J. N. Ryan, «Colloid Movement in Unsaturated Porous Media: Recent Advances and Future Directions,» *Vadose Zone Journal*, vol. 3, p. 338–351, 2004.
- [54] D. Grasso, K. Subramaniam, M. Butkus, K. Strevett e J. Bergendahl, «A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems,» *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, vol. 1, pp. 17-38, 2002.
- [55] C. Rallo, *Tesi di laurea magistrale: Applicazione della metodologia Life Cycle Assessment al Passito di Pantelleria*, Bologna, 2011.
- [56] G. Magatti, «Greenreport.it - Life Cycle Assessment (LCA): origini, standard normativi e struttura operativa,» 2015. [Online]. Available: <http://www.greenreport.it/news/comunicazione/life-cycle-assessment-lca-origini-standard-normativi-e-struttura-operativa/#prettyPhoto>.

- [57] International Organization for Standardization, *ISO 14040:1997 - Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework*, 1997.
- [58] International Organization for Standardization, *ISO 14044:2006 - Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines*, 2006.
- [59] G. A. Blengini, *Materiale del corso "Resources and Environmental Sustainability"*, Torino, 2019.
- [60] European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability, *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance. First edition March 2010*, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010.
- [61] L. C. Apostol, R. M. Hlihor, C. Smaranda, V. L. Pavel, B. M. Robu, F. A. Căliman e M. Gavrilesu, «LIFE CYCLE IMPACT ASSESSMENT OF PESTICIDES: CURRENT ISSUES AND PERSPECTIVES,» 2009. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/314207282>.
- [62] S. Hellweg e G. Geisler, «Life Cycle Impact Assessment of Pesticides: When Active Substances are Spread into the Environment,» *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 8, n. 5, pp. 310 - 312, 2003.
- [63] APAT - Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici, «Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati,» 2008. [Online]. Available: <http://www.isprambiente.gov.it/files/temi/siti-contaminati-02marzo08.pdf>.
- [64] P. A. C. Marescalco, *Materiale del corso di "Reclamation of polluted sites": ASTM RBCA STANDARD AND ENVIRONMENTAL AND SANITARY RISK ANALYSIS*, 2008.
- [65] EFSA, «Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance dicamba,» *EFSA Journal*, 2011.
- [66] Il Contoterzista - Il futuro dell'agricoltura, «Diserbo mais in post, nuove miscele, stessi ingredienti,» [Online]. Available: <https://contoterzista.edagricole.it/tecnica/diserbo-mais-in-post-nuove-miscele-stessi-ingredienti/>.
- [67] Y. Yukiko, «Dicamba,» Tokyo.
- [68] J. Nishimura, K. Gazzo e R. Budd, «Environmental fate and toxicology of dicamba,» 2015.
- [69] Sigma Aldrich, [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/>. [Consultato il giorno ottobre 2019].
- [70] U.S. EPA, «Registration eligibility decision for dicamba and associated salts,» 2006.

- [71] The e-Pesticide Manual, Surrey, UK: British Crop Protection Council: Tomlin CDS, 2004-2005.
- [72] D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, FL: CRC press, Internet Version 2005.
- [73] W. H. Ahrens, Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America, Weed Science Society of America, 1994.
- [74] International Chemical Safety Cards (ICSC), [Online]. Available: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0139.
- [75] A. R. Service, «ARS Pesticide Properties Database on Dicamba,» [Online]. Available: <http://www.ars.usda.gov/services/docs.htm?docid=14199>.
- [76] C. MacBean, «e-Pesticide Manual,» British Crop Protection Council, Alton, UK , 2008-2009.
- [77] C. Hansch, A. Leo e D. Hoekman, Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, Washington: American Chemical Society, 1995.
- [78] GSI environmental, [Online]. Available: <https://www.gsi-net.com/en/publications/gsi-chemical-database/single/176-dicamba.html>.
- [79] D. T. Waite, P. Bailey, J. F. Sproull, D. V. Quiring, D. F. Chau, J. Bailey e A. J. Cessna, «Atmospheric Concentrations and Dry and Wet Deposits of Some Herbicides Currently Used on the Canadian Prairies,» *Chemosphere*, Vol. 51, pp. 693--703, 2005.
- [80] J. F. Egan e D. A. Mortensen, «Quantifying Vapor Drift of Dicamba Herbicides Applied to Soybean,» *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 31, pp. 1023-1031, 2012.
- [81] Consumer notice, [Online]. Available: <https://www.consumernotice.org/environmental/pesticides/dicamba/>.
- [82] R. Behrens e W. E. Lueschen, «Dicamba Volatility,» *Weed Science*, vol. 27, pp. 486-493, 1979.
- [83] D. T. Waite, J. F. Sproull, D. V. Quiring e J. A. Cessna, «Dry Atmospheric Deposition and Deposition Velocities of Dicamba, 2,4-D-Dichlorophenoxyacetic Acid and Y-1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 467, pp. 245-252, 2002.
- [84] S. D. Comfort, W. P. Inskeep e R. E. Macur, «Degradation and Transport of Dicamba in a Clay Soil,» *Journal of Environmental Quality*, vol. 21, pp. 653-658, 1992.
- [85] S. Menasseri, W. C. Koskinen e P. Y. Yen, «Sorption of Aged Dicamba Residues in Soil,» *Pest Management Science*, vol. 60, pp. 297-304, 2004.
- [86] R. M. Johnson e J. T. Sims, «Sorption of Atrazine and Dicamba in Delaware Coastal Plain Soils a Comparison of Osil Thin Layer and Batch Equilibrium Results,» *Pest Management Science*, vol. 54, pp. 91-98, 1998.

- [87] M. R. Murray e J. K. Hall, «Sorption-Desorption of Dicamba and 3,6-Dichlorosalicylic Acid in Soils.,» *Journal of Environmental Quality*, vol. 18, pp. 51-57, 1989.
- [88] Pubchem, [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3030>.
- [89] M. J. Carroll, R. L. Hill, E. Pfeil e A. E. Herner, «Washoff of Dicamba and 3,6-Dichlorosalicylic Acid from Turfgrass Foliage,» *Weed Technology*, vol. 7, pp. 437-442, 1993.
- [90] A. J. Cessna e J. A. Elliott, «Seasonal Variation of Herbicide Concentrations in Prairie Farm Dugouts,» *Journal of Environmental Quality*, vol. 33, pp. 302-315, 2004.
- [91] J. Nishimura, K. Gazzo e R. Budd, «Environmental Fate and Toxicology of Dicamba,» *ResearchGate*, 2015.
- [92] ISPRA e SNPA, «Rapporto nazionale pesticidi nelle acque - dati 2015-2016 - 282/2018,» 2018.
- [93] The Risk Assessment Information System, «RAIS Toxicity Values and Physical Parameters Search,» [Online]. Available: https://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search.
- [94] P. Durkin e S. Bosch, «Dicamba - Human Health and Ecological Risk Assessment.,» USDA Forest Service, Arlington, VA, 2004.
- [95] E. F. Edson e D. M. Sanderson, «Toxicity of the Herbicides, 2-Methoxy-3,6-Dichlorobenzoic Acid (Dicamba) and 2-Methoxy-3,5,6-Trichlorobenzoic Acid (Tricamba),» *Food and Cosmetics Toxicology*, vol. 3, pp. 299-304, 1965.
- [96] P. Espandari, V. A. Thomas, H. P. Glauert, M. O'Brien, D. Noonan e L. W. Robertson, «The Herbicide Dicamba (2-Methoxy-3,6-Dichlorobenzoic Acid) Is a Peroxisome Proliferator in Rats,» *Fundamental and Applied Toxicology*, vol. 26, pp. 85-90, 1995.
- [97] J. Cotterill, R. Wilkins e F. Silva, «Controlled release of diuron from granules based on a lignin matrix system,» *Journal of controlled release*, vol. 40, pp. 133-142, 1996.
- [98] X. Cheng e T. Wang, «Preparation and characterization of atrazine-loaded biodegradable PLGA nanospheres,» *Journal of Integrative Agriculture*, vol. 18, pp. 1035-1041, 2019.
- [99] A. Olejnik, I. Nowak e G. Schroeder, «Functionalized polystyrene beads as carriers in release studies of two herbicides: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid,» *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 16, pp. 5623-5634, 2019.
- [100] C. Hermosin, J. Caldero, J.-P. Aguer e J. Cornejo, «Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron,» *Pest Management Science*, pp. 803-809, 2001.
- [101] Alfa Aesar, [Online]. Available: <https://www.alfa.com/en/catalog/L15160/>.
- [102] Webmineral, «Montmorillonite Mineral Data,» [Online]. Available: <http://webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml#.XaRN1kYzZnI>.

- [103] Mindat.org, «Montmorillonite,» [Online]. Available: <https://www.mindat.org/min-2821.html>.
- [104] Soil Management, «Montmorillonite: Structure, Formation and Uses | Soil Minerals,» [Online]. Available: <http://www.soilmanagementindia.com/soil-minerology-2/montmorillonite-structure-formation-and-uses-soil-minerals/13343>.
- [105] S. Cordola, *Matrici nanoporose per il rilascio di glifosato*, Torino, 2018.
- [106] Y. A. Mondjinou, *Investigation of montmorillonite clay-mediated reactions of aldehydes*, DePaul University, 2009.
- [107] M. J. Carrizosa, W. C. Koskinen, M. C. Hermosin e J. Cornejo, «Dicamba adsorption-desorption on organoclays,» *Applied Clay Science*, vol. 18, pp. 223-231, 2001.
- [108] M. J. Carrizosa, W. C. Koskinen e M. d. C. Hermosin, «Interactions of acidic herbicides bentazon and dicamba with organoclays,» *Soil Science Society of America Journal*, vol. 68, pp. 1863-1866, 2004.
- [109] H. Azejjel, C. del Hoyo, K. Draoui, M. Rodríguez-Cruz e M. Sánchez-Martín, «Natural and modified clays from Morocco as sorbents of ionizable herbicides in aqueous medium,» *Desalination*, vol. 249, p. 1151–1158, 2009.
- [110] FAO/WHO , «GENERAL STANDARD FOR FOOD ADDITIVES (GSFA) ONLINE DATABASE,» [Online]. Available: <http://www.fao.org/gsfaonline/additives/details.html?id=51>.
- [111] Pubchem, [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Orabase>.
- [112] Colonygums, [Online]. Available: https://colonygums.com/site_media/media/flatpage_docs/COLONYGUMS_CMC.pdf.
- [113] Biophoretics, [Online]. Available: <https://biophoretics.com/cm-deae-ion-exchange-media-/540-cmc-52-preswollen-carboxymethyl-cellulose.html>.
- [114] Marketizer, [Online]. Available: <https://www.marketizer.com/articles/the-various-uses-of-carboxymethylcellulose-cmc-2683164.htm>.
- [115] SidleyChem, «Sodium Carboxymethyl Cellulose Properties,» [Online]. Available: <https://celluloseether.com/carboxymethyl-cellulose-properties-cmc-viscosity/>.
- [116] ACQUALON, *Sodium Carboxymethylcellulose Physical and Chemical Properties*, 1999.
- [117] Quarzsande GmbH, *Scheda del prodotto - Dorsilit 8*.
- [118] Dipartimento Chimica Industriale 'Toso Montanari' - UniBo, «Dynamic Light Scattering (DLS),» [Online]. Available: <http://www.chimica-industriale.unibo.it/it/servizi-e-strutture/strumentazione-scientifica/dynamic-light-scattering-dls>.

- [119] Y. Jin, M. V. Yates, S. S. Thompson e W. A. Jury, «Sorption of Viruses during Flow through Saturated Sand Columns,» *Environmental Science Technology*, vol. 31, n. 2, pp. 548-555, 1997.
- [120] D. Prédéus, L. Lassabatere, C. Louis, H. Gehan, T. Brichart, T. Winiarski e R. Angulo-Jaramillo, «Nanoparticle transport in water-unsaturated porous media: effects of solution ionic strength and flow rate,» *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 19, n. 3, pp. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3755-4>, 2017.
- [121] T. Tosco e R. Sethi, «MNM1D: A numerical code for colloid transport in porous media: Implementation and validation,» *American Journal of Environmental Sciences*, vol. 5, n. 4, pp. 516-524, 2009.
- [122] Rete Nazionale sulla gestione e la Bonifica dei Siti Contaminati, «Risk-net, Manuale d'uso, Versione 3.1 Pro,» 2018. [Online]. Available: http://www.reconnet.net/Docs/Risk-net%20ver%203_1/Manuale%20Risk-net%203.1%20Pro.pdf.
- [123] Arpa Piemonte, «Banca dati meteorologica,» 2019. [Online]. Available: https://www.arpa.piemonte.it/rischinaturali/accesso-ai-dati/annali_meteoidrologici/annali-meteo-idro/banca-dati-meteorologica.html. [Consultato il giorno 28 agosto 2019].
- [124] J. A. Redman, S. L. Walker e M. Elimelech, «Bacterial Adhesion and Transport in Porous Media: Role of the Secondary Energy Minimum,» *Environmental Science & Technology*, vol. 38, n. 6, pp. 1777-1785, 2004.