

Zeoliti

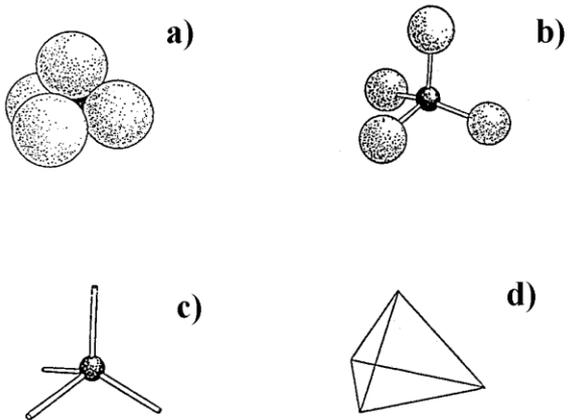
Smith (1963): *“Le zeoliti sono allumino-silicati ad impalcatura tetraedrica tridimensionale contenente cavità occupate da grossi ioni e molecole d’acqua entrambi dotati di elevata mobilità che ne permette lo scambio ionico e la disidratazione reversibile”*. Tale definizione, mineralogicamente corretta e coerente con quella data dal loro scopritore (Cronstedt, 1756), consente di classificare come zeoliti esclusivamente i composti cristallini naturali (minerali) che soddisfano i seguenti requisiti:

- impalcatura tridimensionale di tetraedri occupati per più del 50% da Si e Al;
- struttura “aperta” con densità tetraedrica (tetraedri per 1000 \AA^3) inferiore a 20 (Brunner & Meier, 1989) e quindi presenza di cavità collegate da canali o “finestre” delimitate da anelli costituiti da più di sei tetraedri;
- contenuto extratetraedrico rappresentato da cationi e da molecole di H_2O .

Struttura

Tematica criticamente rivista da Armbruster & Gunter (2001).

Nella classe mineralogica dei silicati, unitamente ai feldspati, feldspatoidi e minerali della silice, le zeoliti costituiscono la sottoclasse dei **tettosilicati** dove le unità strutturali tipiche di tutti i silicati [tetraedri $(\text{SiO}_4)^{4-}$] sono unite fra loro mediante condivisione dei quattro ossigeni apicali dando origine ad una impalcatura tetraedrica tridimensionale estesa teoricamente all'infinito.



Il grado di "non compattezza" o di "apertura" delle strutture tetrasilicatiche è quantizzato in termini di densità di impalcatura (framework density = **FD**) definito come il numero di cationi tetraedrici (Si e Al) per 1000 \AA^3 (Brunner & Meier, 1989).

Dalla struttura della **coesite** (FD = 29), si passa a strutture meno dense del **quarzo** (FD ≈ 26.4), **crystalite** e **tridimite** (FD ≈ 23), **feldspati** (FD ≈ 23) sino a quelle a bassa densità delle **zeoliti** e dei **feldspatoidi** (FD = 20.2 - 12.5).

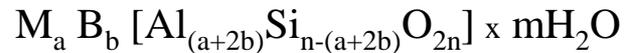
Le impalcature tetraedriche dei **feldspatoidi** e soprattutto delle **zeoliti** contengono cavità comunicanti tra loro e con l'esterno tramite finestre (*windows*) o canali (*channels*) di dimensione e forma diversa a seconda dei tipi strutturali.

Rispetto al volume dell'intero cristallo, il volume degli spazi vuoti (cavità + canali) rappresenta dal **20** al **50%**; le finestre o canali sono delimitati da anelli ("*rings*") costituiti da un diverso numero di tetraedri (4, 6, 8, 10, 12) e di apertura con diametro libero variabile ma sempre dell'ordine di grandezza delle molecole (**2–8 \AA**).

Sebbene i modi possibili di interconnessione spaziale dei tetraedri e quindi delle risultanti architetture tetraedriche siano moltissimi (le sole strutture di tipo zeolitico teoricamente calcolate sono più di due milioni), i tipi strutturali classificabili come zeolitici sinora identificati sono **85**, di cui **32** presenti in natura (zeoliti naturali) ed i restanti ottenuti in laboratorio (zeoliti sintetiche).

Chimismo

Le zeoliti hanno formula chimica schematica:



ove tra parentesi quadre è il contenuto tetraedrico, il rimanente quello extratetraedrico.

La parziale sostituzione di Si^{4+} con Al^{3+} provoca un difetto di cariche positive tanto maggiore quanto maggiore è il grado di sostituzione, esattamente neutralizzato dalla presenza negli interstizi extraimpalcatura (cavità, canali) di elementi alcalini (M) e/o alcalino terrosi (B) noti come “**cationi compensatori**” di cui i monovalenti (M) sono normalmente **Na** e **K** ma anche Li e Cs, i bivalenti (B) **Ca**, ma anche da Mg, Sr, Ba, Pb.

Gli **O** sono in numero doppio della somma dei cationi tetraedrici (Si + Al).

Negli interstizi extraimpalcatura sono alloggiate anche molecole d'acqua legate per polarità agli ossigeni dell'impalcatura e/o ai cationi compensatori.

Le zeoliti sono quindi costituite da un'impalcatura tetraedrica rigida negativa ("anionica") neutralizzata da appropriate quantità di cationi compensatori alloggiati in cavità extraimpalcatura unitamente a molecole di acqua.

Il contenuto tetraedrico, esprimibile come **Si/Al**, varia da ≈ 5 (zeoliti "acide": mordenite, clinoptilolite) a **1** (zeoliti "basiche": gismondina, thomsonite).

I cationi extraimpalcatura sono rappresentati da un solo tipo (Na in natrolite, analcime; Ca in scolecite; Ba in harmotomo; Sr in brewsterite) o, più frequentemente, da Na, K e Ca in differenti rapporti quantitativi.

Cristallochimica

Argomento criticamente rivisto da Passaglia & Sheppard (2001).

I tipi strutturali sono **38** mentre le specie attualmente riconosciute valide sono **52**. Lo stesso tipo strutturale, con propria simmetria topologica può subire un'abbassamento di simmetria tale da giustificare l'esistenza di una nuova specie per uno o più dei seguenti motivi (Gottardi, 1979):

- 1) nelle cavità tetraedriche: distribuzione disordinata o ordinata di Si e Al
- 2) negli interstizi extraimpalcatura: distribuzione ordinata nei diversi siti di due entità (cationi compensatori, molecole di H₂O) o entrambi
- 3) distorsione dell'impalcatura tetraedrica dovuta ai cationi compensatori per una loro più appropriata coordinazione con gli ossigeni; 3)
- 4) repulsione elettrostatica fra cationi che occupano siti troppo vicini.

Ogni specie può presentare al suo interno variazioni chimiche che riguardano:

- a) il contenuto tetraedrico (rapporto Si/Al; presenza di Be);
- b) tipi e rapporti quantitativi tra i cationi compensatori;
- c) numero di molecole di H₂O.

La diminuzione del rapporto Si/Al comporta un aumento del contenuto in cationi compensatori bivalenti

A valori costanti di rapporto Si/Al, l'aumento del contenuto in cationi compensatori monovalenti comporta una diminuzione del contenuto in molecole di H₂O

Proprietà chimico-fisiche

In virtù della struttura cristallina e composizione chimica, le zeoliti godono delle seguenti peculiari proprietà chimico-fisiche:

- 1) **Disidratazione reversibile**
- 2) **Elevata e selettiva capacità di adsorbimento molecolare**
- 3) **Comportamento catalitico**
- 4) **Elevata e selettiva capacità di scambio cationico**

Disidratazione reversibile

Il comportamento termico è stato criticamente rivisto da Bish & Carey (2001).

Per riscaldamento al di sotto di 300 - 400°C, l'acqua contenuta nelle cavità e canali (dal 20% al 30% in peso) viene completamente persa (**disidratazione** = fenomeno **endotermico**) con nulle o deboli modificazioni dell'impalcatura cristallina.

La zeolite disidratata, riportata a T e umidità ambientale, riacquista in breve e quasi totalmente il contenuto originale in acqua (**reidratazione** = fenomeno **esotermico**) attratta per polarità all'interno delle cavità e dei canali dai cationi compensatori.

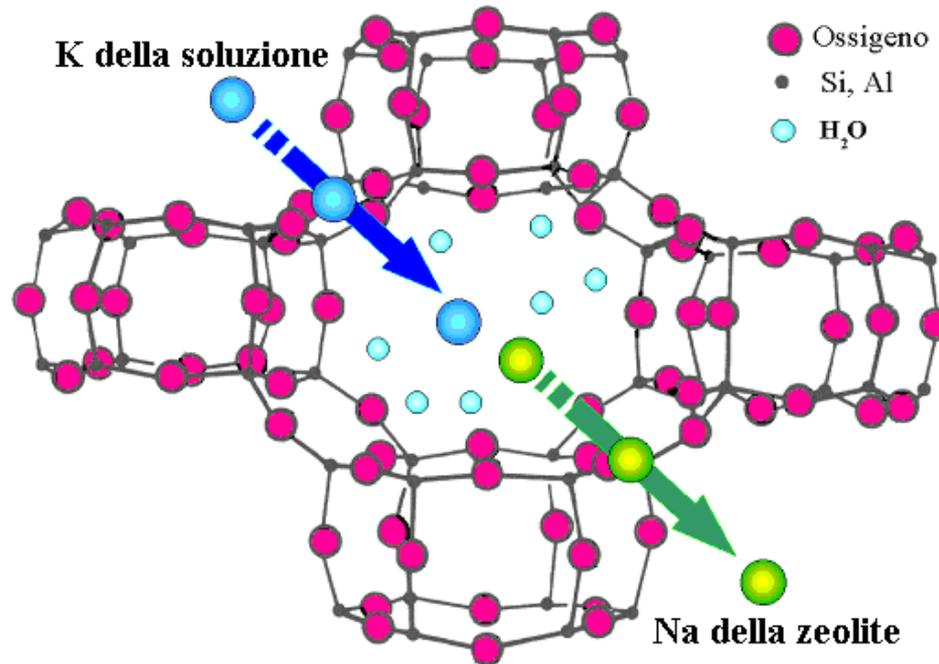
Il processo di disidratazione-reidratazione è reversibile praticamente all'infinito e la reidratazione avviene sempre in modo da portare la zeolite ad un grado di idratazione in perfetto equilibrio con il grado di umidità dell'ambiente in cui essa si trova.

Scambio cationico

Tematica criticamente rivista da Pabalan & Bertetti (2001).

Nella struttura delle zeoliti, i cationi compensatori (Na, K, Ca, ecc.) presenti negli interstizi (canali e cavità) sono legati all'impalcatura tetraedrica anionica da forze, prevalentemente ioniche, non sufficientemente grandi da impedire la loro fuoriuscita, purchè sostituiti da altri cationi comportanti lo stesso numero di cariche positive.

Qualora una zeolite contenente ad es. Na venga messa a contatto con una soluzione contenente K, il Na della zeolite passa in soluzione venendo sostituito all'interno della struttura dal K fino ad un equilibrio dinamico fra composizione cationica della zeolite e della soluzione, equilibrio che viene raggiunto, in genere, con rapporti cationici finali diversi nei cristalli e nella soluzione.



Il processo di scambio in una zeolite (Z) contenente il catione A^{x+} messa a contatto con una soluzione (S) contenente il catione B^{y+} è rappresentabile come:



che nel caso di cationi con la stessa carica (es. Na e K) è:



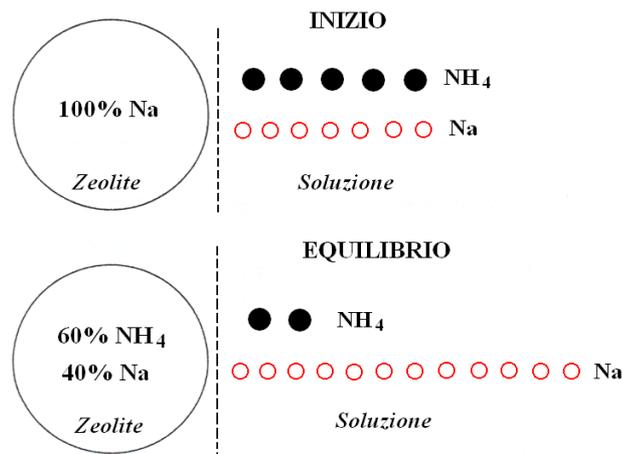
nel caso di cationi con differente carica (es. Na e Ca) è:



Se la soluzione è monocationica ed ha massa molto superiore a quella dei cristalli zeolitici, si ottiene, in breve, una zeolite che contiene praticamente solo il catione della soluzione originaria.

La capacità di scambio cationico (acronimo italiano *CSC*, anglosassone *CEC*) è presente anche in alcuni fillosilicati (montmorillonite, vermiculite, sepiolite), ma nelle zeoliti ha caratteristiche qualitative e quantitative uniche.

Qualitativamente, le zeoliti mostrano una preferenza (“selettività”) per certi tipi di cationi, per cui, messe a contatto con una soluzione policationica, estraggono per scambio "primariamente" e "preferibilmente" quei cationi che meglio si adattano alla loro specifica struttura risultandone, alla fine, particolarmente arricchite .



Rappresentazione schematica del contenuto cationico della zeolite e della soluzione a contatto allo stato iniziale ed in condizioni di equilibrio dopo un appropriato tempo di contatto (modificato da Semmens, 1984)

I cationi "preferiti" sono diversi a seconda del tipo strutturale, ma, in genere, corrispondono a quelli (K, Cs, NH₄, Pb, Ba, Sr) con bassa energia di solvatazione (carica/raggio ionico) e quindi in grado di liberarsi facilmente della sfera di idratazione condizione necessaria per poter accedere alle cavità zeolitiche.

Alle diverse specie zeolitiche corrispondono, comunque, diverse scale di selettività e, ai fini applicativi, è particolarmente importante la forte affinità per NH₄ di phillipsite e clinoptilolite e quella per Cs e Pb della chabasite (Sherman, 1978 e letteratura citata).

Da notare i termini "preferibilmente" e "primariamente", in quanto a contatto con una soluzione contenente solo cationi non "preferiti", una zeolite lentamente, ma inesorabilmente, cede i cationi preferiti in essa presenti rimuovendo dalla soluzione quelli meno "preferiti" fino all'equilibrio cationico zeolite-soluzione.

Quantitativamente, la capacità di scambio cationico (CSC) viene espressa in milliequivalenti di cationi scambiati per grammo di zeolite (**meq/g**).

CSC teoriche sono calcolabili dalla composizione chimica della zeolite. Essendo direttamente proporzionali alla quantità di cationi compensatori (= contenuto in Al) per l'ampia variabilità del rapporto Si/Al, le zeoliti mostrano CSC variabili da ~ 2 meq/g nelle specie ad elevato rapporto Si/Al ("acide": mordenite, clinoptilolite) a ~ 7 meq/g nelle zeoliti a minimo rapporto Si/Al (1:1) ("basiche": gismondina, amicite, thomsonite).

CSC effettive sono misurabili (Gualtieri *et al.*, 1999) eluendo lentamente in un gooch 1 o 2 g di zeolite in granulometria 0.1–0.2 mm con una soluzione concentrata (1N) di un catione non presente nella zeolite e per il quale essa ha elevata selettività (es., NH₄). L'eluizione continua finchè le concentrazioni dei cationi zeolitici (Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, ecc.) nell'eluato non risultino inferiori a 0.5 mg/l o ppm. La quantità totale di cationi eluiti (in mq) rapportata al peso della zeolite corrisponde alla CSC *effettiva* del campione.

Spesso, le CSC *effettive* risultano inferiori ai valori *teorici* per la presenza di cationi situati in posizioni strutturali non raggiungibili dal catione scambiatore.

Nel complesso, le CSC *effettive* delle zeoliti (2 – 5 meq/g) sono decisamente superiori a quelli presenti nelle altre fasi naturali “non zeolitiche” dotate di CSC

Minerale	CSC (meq/g)
Mordenite	1.8 – 2.0
Clinoptilolite	2.0 – 2.3
Chabasite	3.0 – 3.5
Phillipsite	3.0 – 3.5
Analcime	4.0 – 4.5
Sepiolite	0.3 – 0.4
Montmorillonite	0.8 – 1.0

In tema applicativo, di fondamentale importanza è la **CSC operativa** nei riguardi di un certo catione presente in una soluzione policationica naturale.

Per una determinata specie zeolitica, essa dipende:

- a) tipo del processo di scambio (**metodo** delle “aggiunte” o *statico*; **trattamento** in colonna o *dinamico*);
- b) composizione cationica della zeolite (stato naturale policationico o forma sodica prescambiata);
- c) contenuto cationico quali-quantitativo della soluzione.

Nel metodo *statico* o delle “aggiunte”, la zeolite in polvere fine (<100 µm) immessa nella soluzione raggiunge l’equilibrio cationico dopo un appropriato tempo (15-20 m) di contatto esercitando la sua specifica selettività; la determinazione del contenuto cationico della soluzione al termine del trattamento rispetto a quella iniziale consente di calcolare la **CSC operativa** rapporta ad 1 g di zeolitite.

Genesi

Per la bassa densità strutturale ($FD \leq 20$) e composizione chimica (elevato contenuto in acqua ed elementi alcalini), le zeoliti si possono formare solo in condizioni di elevata alcalinità ($pH > 7$), bassa temperatura ($< 300^\circ \text{C}$) e bassa pressione ($P_{H_2O} < 2 \text{ Kb}$). Tali condizioni si ritrovano in natura nella genesi **idrotermale**, nella **diagenesi** e nel **metamorfismo di bassissimo grado** e vengono artificialmente riprodotte industrialmente per la produzione di zeoliti sintetiche.

Idrotermale

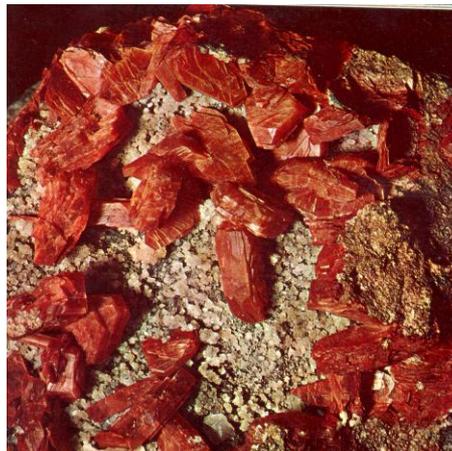
La cristallizzazione avviene per abbassamento di T e cambiamento di pH da soluzioni acquose calde di origine magmatica e diluite il cui contenuto cationico essenziale (Si, Al, Na, K, Ca, Mg) deriva dal magma originario e/o dalla dissoluzione di fasi silicatiche amorfe (vetro) e cristalline della roccia nelle cui fenditure esse circolano sotto la spinta della pressione interna.

Le zeoliti "idrotermali" sono caratterizzate da:

- 52 specie mineralogiche diverse;
- cristalli macro- e microscopici (pochi mm - alcuni cm) di varia morfologia e colore, spesso in associazioni di 5-6 specie e con altri minerali (calcite, quarzo, barite, ecc.), confinati all'interno di fratture e cavità di rocce magmatiche sia intrusive (graniti) che effusive (basalti) e di rocce metamorfiche (gneiss) le cui pareti sono fresche o ricoperte da una sottile patina di smectite o amorfa;
- assenza di evidenti correlazioni chimiche tra specie zeolitica e tipo di roccia ospitante;
- di interesse scientifico e museologico non hanno importanza applicativa per la bassa % (5 -10) sul totale della roccia



Cristalli pseudocubici di chabasite in geode di basalto (x 2)



Cristalli lamellari di heulandite-clinoptilolite su porfirite (x 1).



Cristalli aciculari di mordenite in geode di roccia basaltica (x 1).

Diagenesi

Cristallizzazione di un minerale per alterazione di preesistenti componenti di un sedimento: il processo (dissoluzione-cristallizzazione) avviene ad opera di acque meteoriche e si realizza sia al di sopra (sistemi “idrologicamente aperti o chiusi”, “geoautoclavi”) che al di sotto (seppellimento e ambiente marino) della falda idrica.

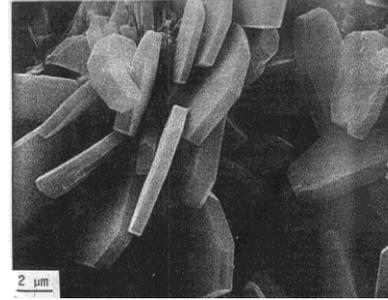
Nel caso delle zeoliti, il processo si realizza in sedimenti vulcanici porosi incoerenti (tufi, tufiti, ignimbriti) la cui componente silicatica prevalente (vetro) viene lentamente disciolta dalle acque permeanti e dalla risultante soluzione ricca in Si, Al, Na, K, Ca, Mg, ecc., raggiunto il grado di saturazione, precipita la zeolite compatibile con le condizioni chimico-fisiche esistenti (T, P, pH, contenuto e rapporto cationico della soluzione). Il continuo apporto di acque fresche rende il processo continuo sino, in teoria, alla totale zeolitizzazione del vetro e quindi litificazione del sedimento.

Le zeoliti formatesi a spese di preesistenti componenti di un sedimento in differenti condizioni di temperatura e pressione (**diagenesi, metamorfismo di basso grado**) sono universalmente ed impropriamente note con il termine di "**zeoliti sedimentarie**"

Le zeoliti “**sedimentarie**” sono caratterizzate da:

- ristretto numero di specie di cui frequenti solo analcime, chabasite, clinoptilolite, erionite, ferrierite, laumontite, mordenite, phillipsite;
- cristalli submicroscopici (1-20 μm) uniformemente distribuiti all'interno della roccia, visibili solo al microscopio elettronico a scansione (SEM) e identificabili solo mediante analisi a raggi X (diffrattometria su polveri);
- specie singole o associazione di due-tre specie differenti accompagnate da altre fasi autigene (feldspato, calcite, quarzo, opale, searlesite), vetro vulcanico fresco e palagonizzato, frammenti litici;

- contenuto nella roccia dal 10-20% al 60-70% con possibilità di variazioni sia verticali che orizzontali all'interno della stessa formazione geologica;
- contenuto tetraedrico (Si/Al) correlato a quello del vetro vulcanico progenitore: le specie più ricche in Si (clinoptilolite, mordenite) si trovano solo in sedimenti vulcanici riolitici e riodacitici ($\text{SiO}_2 > 65\%$), quelle più povere (chabasite, phillipsite) in sedimenti di composizione trachi-basaltica ($\text{SiO}_2 < 65\%$);
- contenuto in cationi "compensatori" correlato sia a quello del vetro progenitore che a quello delle acque percolanti: cristalli formati per azione di acque meteoriche (sistemi "aperti", "geoautoclavi") hanno contenuti simili a quelli del vetro, quelli per azione di acque marine o saline (sistemi "chiusi") sono arricchiti in Na;
- di scarso interesse museologico, hanno interesse per le problematiche petrografico-vulcanologiche ed enorme importanza economica per le applicazioni industriali.



Cristalli pseudocubici di chabasite del "Tufo rosso a pomici nere" (Lazio) (Foto SEM x 1.000)

Cristalli prismatici di phillipsite del "Tufo giallo napoletano" (Campania) (Foto SEM x 1.500)

Foto al SEM di cristalli lamellari di clinoptilolite in tufo zeolitizzato della Grecia.

Cristalli aciculari di mordenite in tufo zeolitizzato dell'isola di Ponza (Foto al SEM x 2000).

Zeoliti sedimentarie: distribuzione mondiale e tipi

E' impossibile valutare con esattezza il numero di ritrovamenti nel mondo.

Secondo Mumpton (1978), alla fine degli anni '50, le segnalazioni erano più di 1000.

Il crescente utilizzo dei raggi X nelle Scienze della Terra e lo sviluppo dei campi applicativi hanno portato le attuali segnalazioni a qualche migliaio sebbene molti ritrovamenti hanno esclusivo interesse scientifico e nessuna importanza economico-applicativa in conseguenza o della giacitura geologica (zeoliti dei fondi marini) o della scarsa potenzialità estrattiva o del basso contenuto zeolitico (20-30%) o delle scarse proprietà tecnologiche delle specie zeolitiche presenti (es. analcime, laumontite).

Secondo Hawkins (1984) le nazioni (oltre agli USA) depositarie di giacimenti di consistente potenzialità estrattiva e quindi di interesse applicativo sono: Bulgaria, Cecoslovacchia, Ungheria, Italia, Polonia, Romania, ex-URSS, Turchia, ex-Yugoslavia, sud Africa, Cina, Giappone, Corea, Nuova Zelanda, Cuba, Messico, Australia.

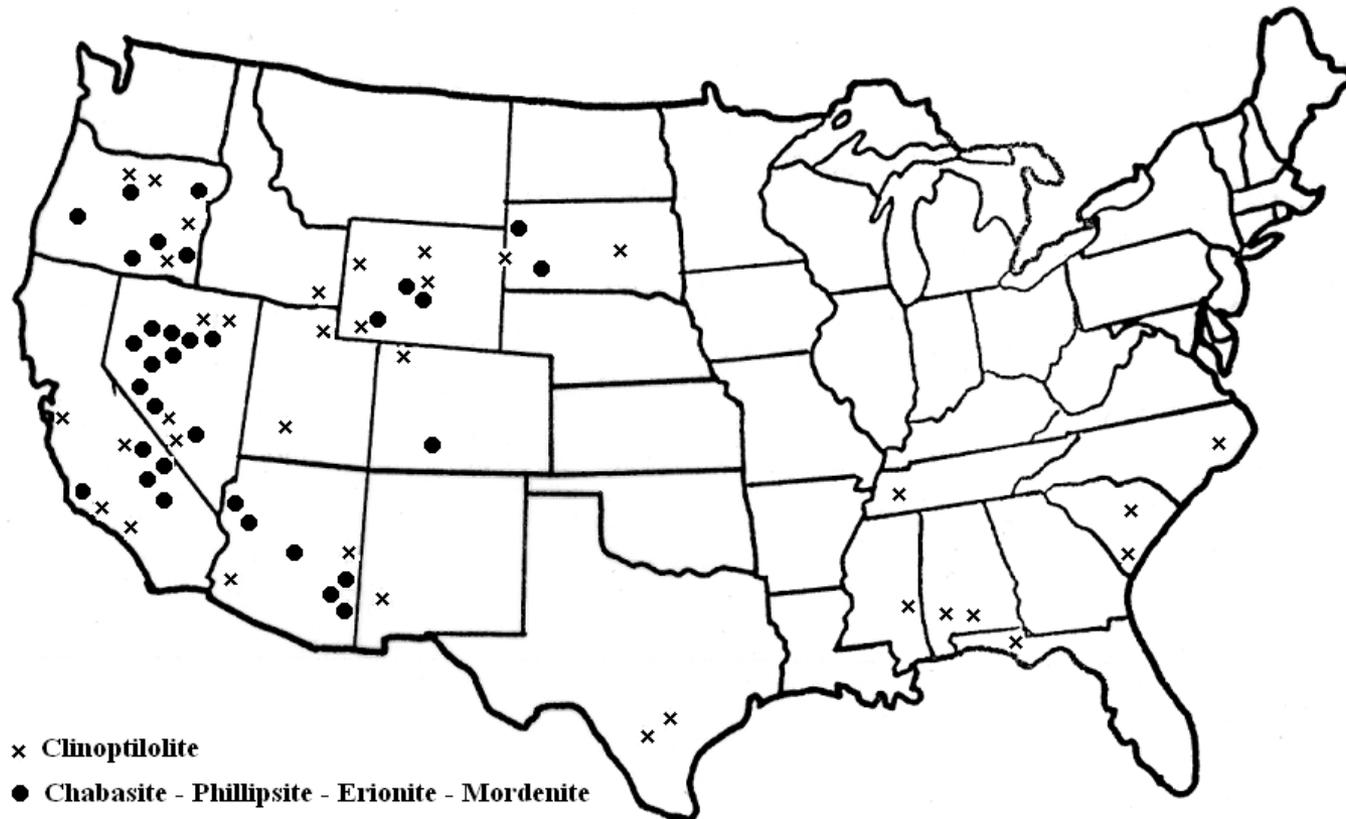
Se si trascurano analcime e laumontite, la frequenza ed abbondanza in ordine decrescente delle specie zeolitiche è: **clinoptilolite, mordenite, chabasite, phillipsite.**

I risultati di numerosissime successive ricerche non hanno portato all'identificazione di altre specie zeolitiche; le descrizioni di un elevato numero di nuovi ritrovamenti hanno però ampliato le conoscenze scientifiche ed il numero di nazioni depositarie di giacimenti industrialmente sfruttabili dove le attività estrattive (cave in esercizio) sono enormemente incrementate in conseguenza del continuo aumento della richiesta di mercato per le svariate applicazioni delle zeoliti naturali in consolidati ed innovativi campi industriali.

Allo stato attuale delle conoscenze, vengono sommariamente descritti i principali depositi di zeoliti sedimentarie negli USA, Giappone ed Europa e più in dettaglio quelli in Italia.

USA

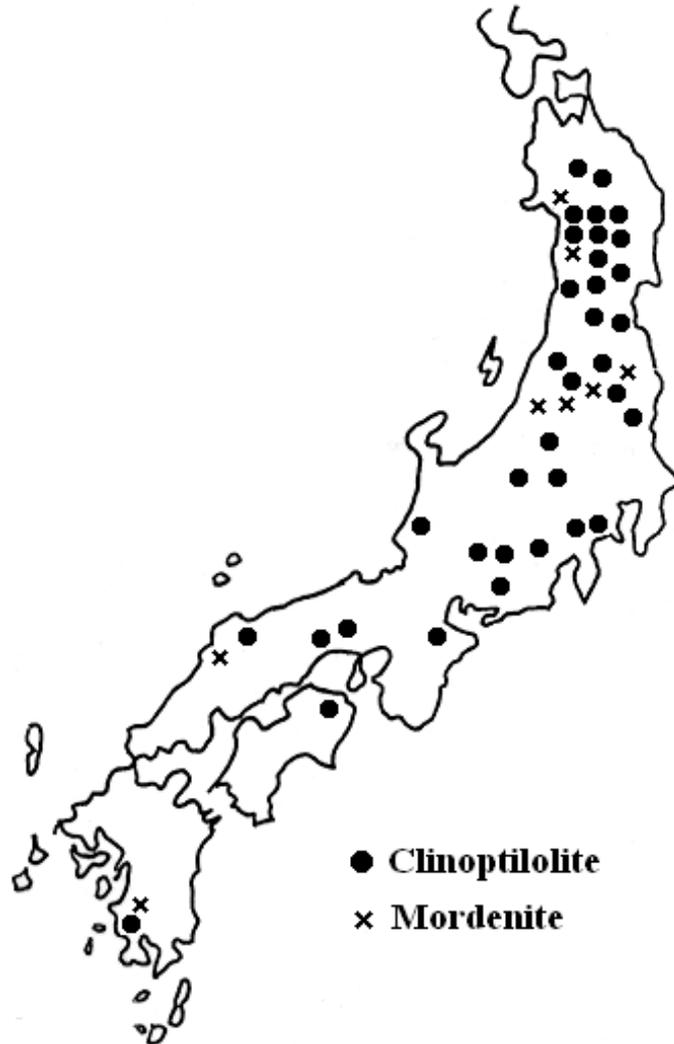
Le formazioni zeolitizzate, accuratamente descritte sotto i diversi aspetti scientifici (età, litologia, ambiente genetico, zeoliti e minerali associati, ecc.), minerari ed economico-applicativi da Sheppard (1976) sono concentrati nella parte Occidentale del Paese (California, Nevada, Oregon, Arizona) in corrispondenza di vasti affioramenti di tufiti terziarie. Le specie zeolitiche più frequenti ed abbondanti sono **analcime**, **clinoptilolite**, **mordenite**, **erionite**, **chabasite**, **phillipsite**, tutte con chimismo "acido" (ricche in Si) e formatesi in sistemi idrologicamente "chiusi" o "aperti".



Giappone

Le formazioni zeolitizzate sono quasi uniformemente distribuite nel paese (Minato, 1988)

Le zeoliti più frequenti ed abbondanti sono **clinoptilolite** e **mordenite**, meno frequenti analcime e laumontite.



Europa

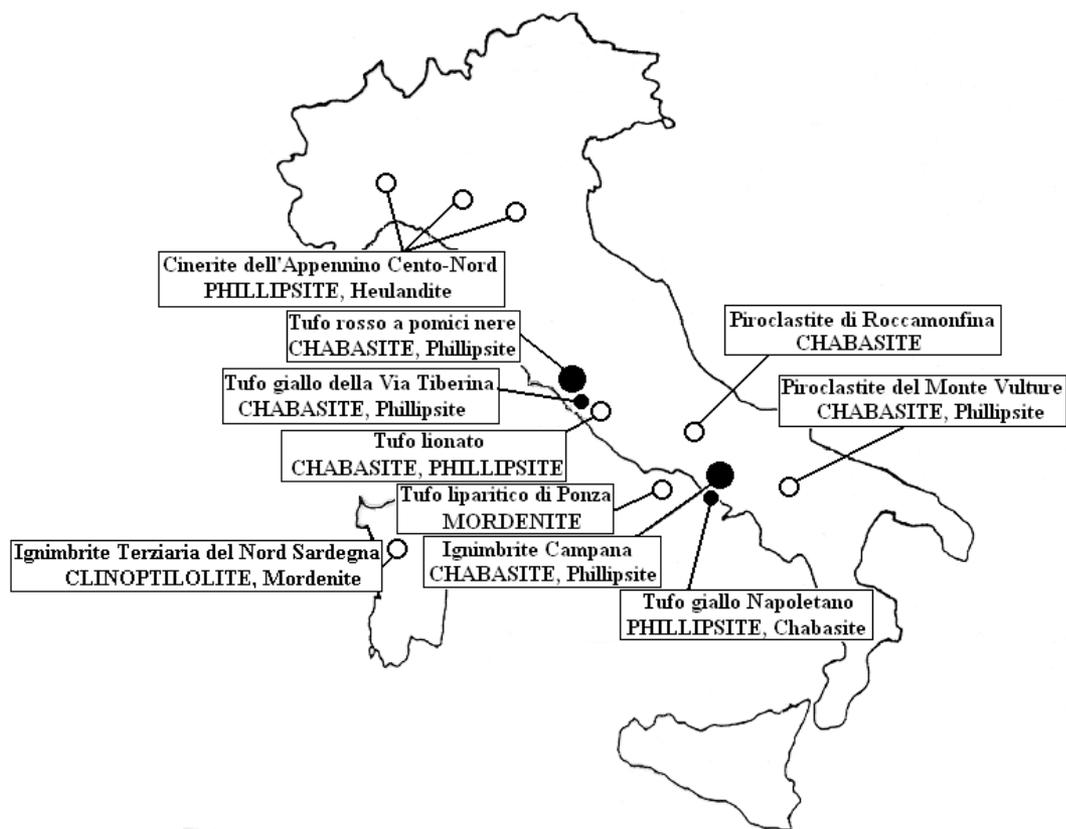
La revisione critica delle zeoliti sedimentarie in Europa (Gottardi & Obradovic, 1978) ha rivelato la frequente presenza di analcime e laumontite e, tra le zeoliti di interesse applicativo, la netta prevalenza di **clinoptilolite** su **chabasite**, **phillipsite**, **mordenite**.

I ritrovamenti sono concentrati nella parte Sud-Orientale (URSS, Cecoslovacchia, Ungheria, Polonia, Romania, Bulgaria, Jugoslavia, Italia, Germania, Grecia) con rari esempi di interesse quasi esclusivamente scientifico negli altri paesi. La clinoptilolite è frequentissima e pressoché esclusiva dei Paesi dell'Est, chabasite e phillipsite sono molto abbondanti in Italia e, in minor misura, in Germania, la mordenite è associata in subordinata quantità alla clinoptilolite di alcuni depositi.



Italia

Le ricerche hanno descritto numerosi ritrovamenti di diversi tipi di zeoliti in rocce piroclastiche diagenizzate in condizioni di mare poco profondo, geoautoclave, sistemi aperti, metamorfismo di basso grado. Le caratteristiche geomineralogiche sono state recensite da Sersale (1978) e da Gottardi & Obradovic (1978); successivamente De Gennaro & Franco (1988), De Gennaro *et al.* (1990), Lenzi (1990), Passaglia *et al.* (1990, 1995), Cappelletti *et al.* (2000) hanno definito e caratterizzato le specie zeolitiche (analcime, laumontite, clinoptilolite, heulandite, mordenite, gonnardite, chabasite, phillipsite) di cui buona parte hanno esclusivo interesse scientifico per: a) limitate proprietà tecnico-applicative e scarso contenuto (< 30%) nella roccia (analcime, laumontite, gonnardite, heulandite); b) ubicazione della formazione in zone protette e quindi vietate a qualsiasi attività estrattiva (mordenite di Ponza).



Zeolititi

In conformità alla prassi petrografia, rocce (tufi e ignimbriti) diagenizzate a prevalente (> 50%) contenuto in zeolite sono definibili “**zeolititi**”. Genericamente ed impropriamente note con i termini di “**zeoliti naturali**”, “**zeoliti sedimentarie**”, “**rocce ricche in zeolite**”, “**tufi ricchi in zeolite**”, le zeolititi posseggono

a) per il contenuto in zeolite:

- **capacità di scambio cationico elevata e selettiva**
- **disidratazione reversibile**
- **criptoporosità strutturale**

b) per la natura litologica (micro e macro porosità tessiturale, consistenza litoide):

- **ritenzione idrica**
- **resistenza meccanica**
- **permeabilità**
- **bassa densità**

Le proprietà zeolitiche dipendono dal tipo e dalla concentrazione (%) di zeolite presente nella roccia.

Le altre proprietà dipendono dalla natura (tufo, tufite, ignimbrite) e dal processo diagenetico (sistema “aperto”, “chiuso”, geoautoclave) subito dalla roccia vulcanica

Poichè ai fini industriali sono utilizzabili zeolititi a prevalente contenuto in **clinoptilolite**, **chabasite**, **mordenite**, **phillipsite** e di grande potenzialità estrattiva, l'attuale panorama mostra disponibilità di **clinoptilolite** in diverse nazioni europee (Bulgaria, Cecoslovacchia, Ungheria, Polonia, Romania, ex-URSS, Turchia, ex-Yugoslavia) ed extra-europee (Sud Africa, Cina, Giappone, Corea, Nuova Zelanda, Cuba, Messico, Australia) e di **mordenite** in Giappone.

L'**Italia** con l'ignimbrite laziale e campana (chabasite) e con il Tufo giallo napoletano (phillipsite) detiene la più importante disponibilità di chabasite e phillipsite in grado di soddisfare le possibili esigenze industriali.

Caratterizzazione cristallochimica e tecnologica delle zeolititi

Analisi mineralogica quali- semiquantitativa. Diffrattogrammi di polvere ai RX permettono di identificare le fasi mineralogiche (> 5-10%) e quindi la/le specie zeolitiche ed altri minerali eventualmente associati (smectite, illite, quarzo, calcite, feldspati, pirosseni, ecc.). Dall'intensità dei picchi della o delle specie zeolitiche, tramite standard di riferimento, è possibile valutare ($\pm 10\%$) il loro contenuto %. La metodologia RIETVELD-RIR è la sola e più attendibile per la determinazione quantitativa sia delle fasi cristalline che amorfe (vetro vulcanico).

Composizione chimica.- Quella della zeolitite è ottenibile mediante XRF. Quella della fase zeolitica prevalente è ottenibile su microaggregati cristallini mediante EPMA. In entrambi i casi i dati analitici sono normalizzati al 100% con il contenuto in H₂O determinato o mediante perdita al fuoco o TGA.

Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM). Consente di osservare la morfologia dei cristalli di zeolite e di valutarne le dimensioni.

Capacità di reidratazione. Determinabile dall'aumento in peso del campione riportato a T e umidità ambiente dopo mantenimento per alcune ore a 350-400°C.

Capacità di adsorbimento. Misurata su campioni disidratati o idrogenati comprende la definizione delle molecole adsorbite (setacciamento molecolare) e del grado di saturazione (cm³/g) adsorbite a diverse temperature e pressioni.

Capacità di scambio cationico (CSC). Espressa in meq/g, è misurabile con la metodologia consistente in una lenta eluizione di 2 g di zeolitite (0.20-0.125 mm) posti in un gooch con soluzione 1N di NH₄. Ogni litro di eluato viene analizzato mediante AAS per il contenuto in Ca, Mg, Na, K. L'eluizione continua finchè la concentrazione dei cationi non risulta < a 0.5 mg/l corrispondente ad un contenuto.

Densità apparente. Determinabile su zeolitite in diverse granulometrie dal volume occupato da una rappresentativa quantità di materiale (es., 250 g).

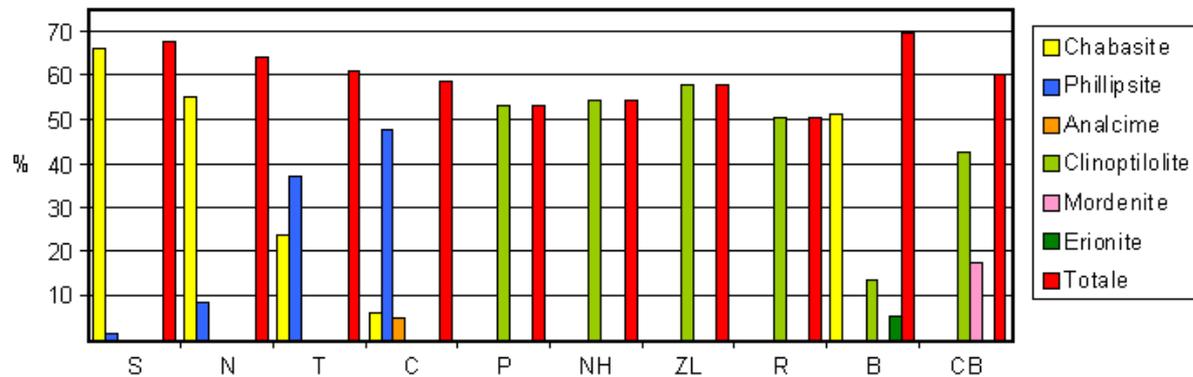
Ritenzione idrica. Determinabile su zeolitite in diverse granulometrie dalla quantità di acqua trattenuta da una rappresentativa quantità di materiale dopo un tempo di contatto di 1 ora.

Proprietà di zeoliti Italiane ed estere

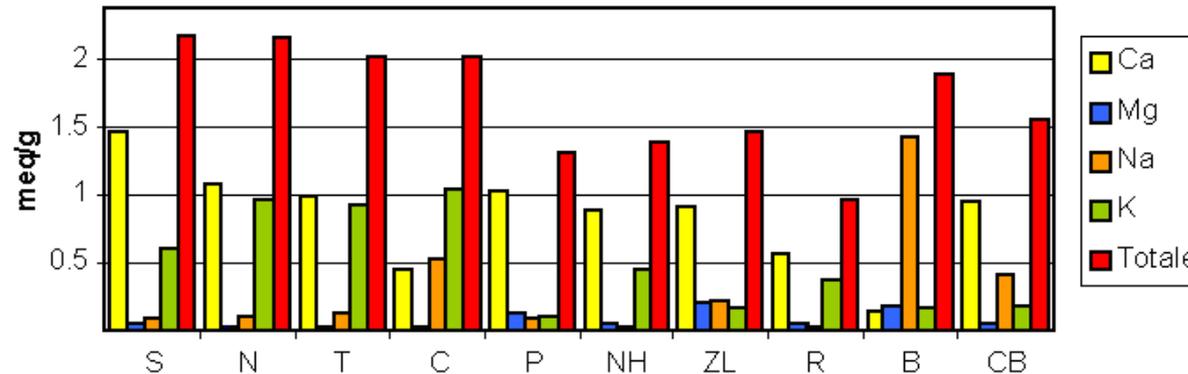
Risultati delle analisi sulle seguenti 10 zeoliti commercialmente più diffuse.

S = Zeolite a chabasite di Sorano (Grosseto, Italia); **N** = Zeolite a chabasite di Nepi (Roma, Italia); **T** = Zeolite a phillipsite-chabasite di Tufino (Napoli, Italia); **C** = Zeolite a phillipsite di Camaldoli (Napoli, Italia); **P** = Zeolite a clinoptilolite di Pentalofos (Grecia); **NH** = Zeolite a clinoptilolite di Nizny Hrabovec (Slovacchia); **ZL** = Zeolite a clinoptilolite di Zlatokop (Serbia); **R** = Zeolite a clinoptilolite di Ratzka (Ungheria); **B** = Zeolite a chabasite di Bowie (USA); **CB** = Zeolite a clinoptilolite di Caimanes (Cuba)

Zeolite	Contenuto zeolitico parziale e totale (%)						Totale
	Chabasite	Phillipsite	Analcime	Clinoptilolite	Mordenite	Erionite	
S	66.0	1.4	-	-	-	-	67.4
N	55.3	8.4	-	-	-	-	63.7
T	23.4	37.2	-	-	-	-	60.6
C	6.0	47.8	4.8	-	-	-	58.6
P	-	-	-	52.8	-	-	52.8
NH	-	-	-	54.2	-	-	54.2
ZL	-	-	-	57.5	-	-	57.5
R	-	-	-	50.1	-	-	50.1
B	51.0	-	-	13.6	-	5.1	69.7
CB	-	-	-	42.4	17.6	-	60.0



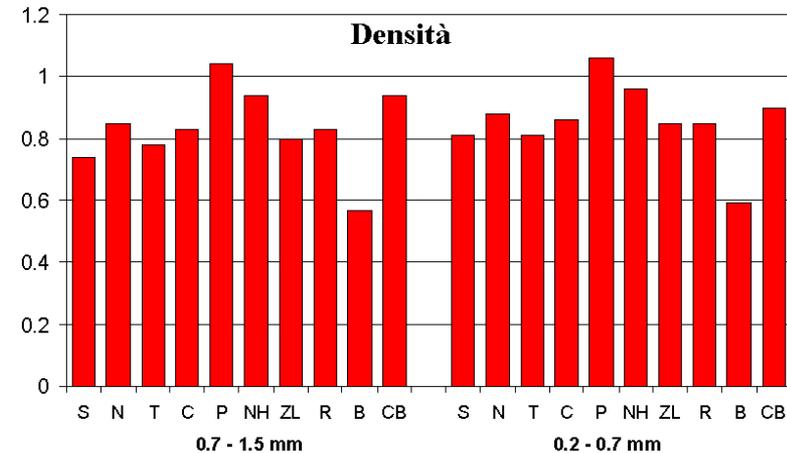
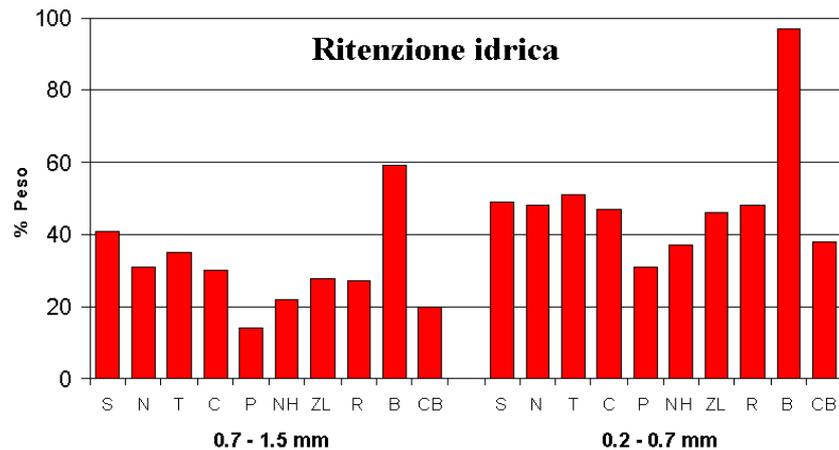
Zeolite	Capacità di Scambio Cationico parziale e totale (meq/g)				
	Ca	Mg	Na	K	Totale
S	1.46	0.04	0.07	0.60	2.17
N	1.07	0.02	0.10	0.96	2.15
T	0.98	-	0.11	0.93	2.02
C	0.44	0.02	0.52	1.04	2.02
P	1.02	0.12	0.08	0.09	1.31
NH	0.88	0.04	0.02	0.44	1.38
ZL	0.90	0.20	0.21	0.15	1.46
R	0.56	0.03	0.02	0.36	0.97
B	0.13	0.18	1.43	0.15	1.89
CB	0.94	0.03	0.41	0.18	1.56



S= Zeolite a chabasite di Sorano (Grosseto, Italia); **N** = Zeolite a chabasite di Nepi (Roma, Italia); **T** = Zeolite a phillipsite-chabasite di Tufino (Napoli, Italia); **C** = Zeolite a phillipsite di Camaldoli (Napoli, Italia); **P** = Zeolite a clinoptilolite di Pentalofos (Grecia); **NH** = Zeolite a clinoptilolite di Nizny Hrabovec (Slovacchia); **ZL** = Zeolite a clinoptilolite di Zlatokop (Serbia); **R** = Zeolite a clinoptilolite di Ratzka (Ungheria); **B** = Zeolite a chabasite di Bowie (USA); **CB** = Zeolite a clinoptilolite di Caimanes (Cuba)

Zeolitite	Proprietà Fisiche					
	0.7 – 1.5 mm			0.2 – 0.7 mm		
	Densità	Ritenzione idrica (% in peso)	Velocità di percolazione (cm/s)	Densità	Ritenzione idrica (%)	Velocità di percolazione (cm/s)
S	0.74	41	1.27	0.81	49	0.31
N	0.85	31	1.50	0.88	48	0.65
T	0.78	35	1.50	0.81	51	0.30
C	0.83	30	n.d.	0.86	47	n.d.
P	1.04	14	n.d.	1.06	31	n.d.
NH	0.94	22	n.d.	0.96	37	n.d.
ZL	0.80	28	1.80	0.85	46	0.30
R	0.83	27	1.80	0.85	48	0.20
B	0.57	59	1.55	0.59	97	0.36
CB	0.94	20	n.d.	0.90	38	n.d.

S= Zeolitite a chabasite di Sorano (Grosseto);
N= Zeolitite a chabasite di Nepi (Roma);
T= Zeolitite a phillipsite-chabasite di Tufino (Napoli);
C= Zeolitite a phillipsite di Camaldoli (Napoli);
P= Zeolitite a clinoptilolite di Pentalofos (Grecia);
NH= Zeolitite a clinoptilolite di Nizny Hrabovec (Slovacchia);
ZL= Zeolitite a clinoptilolite di Zlatokop (Serbia);
R= Zeolitite a clinoptilolite di Ratzka (Ungheria);
B= Zeolitite a chabasite di Bowie (USA);
CB= Zeolitite a clinoptilolite di Caimanes (Cuba)



Applicazioni industriali

La mancanza di un assoluto e costante grado di purezza e di specifici tipi strutturali, inibisce l'utilizzazione delle zeoliti naturali in nel cracking catalitico degli idrocarburi, catalisi eterogenea e come additivo nei detersivi domestici

Al contrario, per l'enorme disponibilità in natura a limitati costi estrattivi, le zeoliti possono e trovano largo impiego in settori applicativi che richiedono grandi quantità di materiale non necessariamente ad elevato e costante grado di purezza ma a contenuto costo commerciale

I principali attuali e potenziali settori applicativi sono:

Edilizia

Industria della carta

Energia solare

Separazione, purificazione e disidratazione di gas naturali

Purificazione di reflui industriali, civili e zootecnici

Nutrizione animale Ittiocultura

Agricoltura s.l.

Per i diversi settori applicativi vengono sinteticamente riportati i risultati ottenuti da sperimentazioni in laboratorio e a pieno campo che soddisfano i seguenti requisiti:

1. Definizione e caratterizzazione della zeolite utilizzata

2. Interpretazioni dei risultati da parte di esperti del settore

Edilizia

Per il loro carattere litoide, basso peso specifico ($1.8 - 2 \text{ g/cm}^3$), discreta resistenza meccanica e chimica, buona capacità di isolamento termico, facile estraibilità e lavorazione, le zeolititi hanno trovato e trovano largo e diffuso impiego come materiali da costruzione sotto forma di pietre squadrate (Colella *et al.*, 2001).

Tale utilizzo, praticato già da antiche popolazioni (Maya, etruschi, romani), è ancora molto sviluppato nell'Italia Centro-meridionale in prossimità di potenti depositi sfruttati in cave a "cielo aperto".

Riduzione delle emissioni di CO₂

La concreta possibilità di utilizzare zeolitite sia allo stato naturale (Sersale, 1975; Sersale & Frigione, 1987) che arricchite in Pb (Albino *et al.*, 1994) in seguito ad un precedente suo impiego nella depurazione di reflui industriali come materia prima per calcestruzzi e cementi idraulici in sostituzione del carbonato di calcio è stata dimostrata e revisionata in Sersale (1995).

Separazione, purificazione e disidratazione di gas naturali

La differente capacità di adsorbimento di N_2 e O_2 di zeolite a mordenite è utilizzata nell'impianto industriale di Toyohashi City (Giappone) per la produzione di O e N dall'aria e per generatori portatili di aria arricchita in O (Minato & Tamura, 1978).

Zeolite per colonna (Kg)	m^3/h	O_2 del prodotto (%)	N_2 del prodotto (%)
30	3	90	99.5
64	5 - 10	90	99.5

La spiccata selettività delle zeoliti nella rimozione per adsorbimento di NH_3 è risultata efficace nella **riduzione di cattivi odori** in allevamento di avicoli e nei processi di compostaggio di liquami e reflui di allevamenti zootecnici.



Rimozione del 15 – 45% di NH_3 e dei cattivi odori in un allevamento di polli mediante passaggio dell'aria attraverso una serie di contenitori di zeolite (Koelliker et al., 1980).

Giorni	Polli		Tacchini	
	Controllo	Tesi	Controllo	Tesi
15	6 - 7	2 - 3	7 - 8	2 - 3
30	12 - 14	4 - 5	16 - 18	5 - 6
50	28 - 30	8 - 10	26 - 28	8 - 10
80	-	-	34 - 38	14 - 16

Concentrazione di NH_3 (ppm) nel tempo senza (Controllo) e con (Tesi) spandimento di zeolite sulla lettiera di polli ($500 g/m^2$) e tacchini ($800 g/m^2$) (Onagi, 1965)

Processo di compostaggio di letame suinicolo

Sperimentazioni presso la piattaforma di compostaggio dell'AMIU di Modena (Piccinini, 1994)

Parametri		Controllo	Tesi
Peso (Kg)	Iniziale	12480	14208
	Finale	4630	6710
	Differenza (Kg)	7850	7498
	Differenza (%)	62.9	52.8
SST (kg)	Iniziale	3588.9	5760.1
	Finale	2264.5	4593.7
	Differenza (Kg)	1324.4	1166.4
	Differenza (%)	36.9	20.2
TKN (Kg)	Iniziale	112.9	104.6
	Finale	72.5	99.0
	Differenza (Kg)	40.4	5.6
	Differenza (%)	35.8	5.3

Controllo: frazione solida da centrifugazione di letame suinicolo (SFC);

Tesi: SFC + 20% di zeolite in polvere (< 75 µm)

SST = Sostanza solida totale; TKN = Azoto (N) totale da analisi Kjeldal

Depurazione di reflui civili, zootecnici ed industriali

Il processo di trattamento prevede l'utilizzo di due metodologie:

1. metodo “statico” noto come “aggiunta a perdere” o semplicemente “aggiunta” = addizione di zeolitite in polvere o in granulometria non selezionata al refluo e rimestamento della miscela per tempi prefissati variabili da 15 a 60 minuti
2. metodo “dinamico” noto come “trattamento in colonna di scambio” = lenta percolazione del refluo attraverso una colonna contenente zeolitite in granulometria selezionata (es.: 0.2 - 0.7 mm) sino all'*esaurimento* della zeolitite

Rimozione di NH_4

Acqua di scarico urbano

Acqua di scarico da depuratore biologico

Liquame suinicolo

Refluo da industria di saponi e detergenti

Refluo da industria conciaria

Refluo da industria di macellazione

Refluo da industria ittica

Acqua di ricircolo di allevamenti ittici

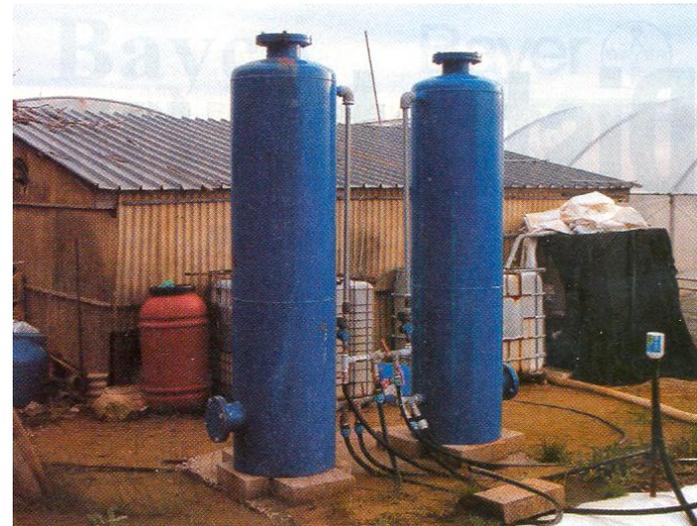
Rimozione di metalli nocivi

Pb, Ba, Zn, Cu, Cd e Cr da eluato da fango ceramico

Cr da refluo di conceria

Rimozione di Na da acque ad uso irriguo

Passaglia et al. (2005a) riportano i risultati di sperimentazioni condotte allo scopo di ridurre il contenuto in Na di acque irrigue e quindi di portare il loro indice di SAR ($Na/\sqrt{(Ca + Mg)/2}$ in meq/g) al di sotto di 6, limite al di sopra del quale le acque sono classificate di bassa qualità dal punto di vista agronomico. Gli esperimenti di laboratorio sono consistiti nella percolazione di due acque irrigue a diverso contenuto in Na fornite da due aziende agricole della provincia di Latina attraverso letti di 250 g di zeolite a chabasite a bassissimo contenuto in Na (0.11 a.p.f.u.) in granulometria 0.2 – 0.7 mm sino ad “esaurimento”, rigenerazione della zeolite esaurita mediante lenta percolazione di 1 litro di acqua irrigua fortemente arricchita in NH_4 o in K, percolazione di acqua irrigua attraverso zeolite “rigenerata” sino ad “esaurimento”.



Impianti di filtrazione di acqua irrigua in funzione dal 2002 (a sx) presso l’Azienda Agricola Carrocci (Barchi, LT) fornitrice dell’acqua con indice SAR di 6.6 e (a dx) presso l’Azienda Agricola Tranquilli (Salto di Fondi, LT) fornitrice dell’acqua con indice SAR di 11.8

Acqua contenente 305 mg/l di Na (SAR = 6.6)

Zeolite allo stato naturale

Acqua	Na	K	Ca	Mg	SAR
IN	305	11	95	45	6.6
OUT	248	105	103	43	5.2

Contenuto cationico (mg/l) ed indice di SAR dell'acqua prima (IN), dei 10 litri trattati (OUT) sino all'esaurimento e (in Figura) dei singoli litri percolati

Zeolite rigenerata con NH_4 [2 g/l di NH_4 = 7.33 g/l di $(NH_4)_2SO_4$]

Acqua	Na	K	NH_4	Ca	Mg	SAR
IN	305	11	-	95	45	6.6
OUT	211	80	92	62	42	5.1

Contenuto cationico (mg/l) ed indice di SAR dell'acqua prima (IN), dei 12 litri trattati (OUT) sino all'esaurimento e (in Figura) dei singoli litri percolati

Acqua contenente 630 mg/l di Na (SAR = 11.8)

Zeolite allo stato naturale

Acqua	Na	K	Ca	Mg	SAR
IN	630	6	127	55	11.8
OUT	391	120	277	50	5.7

Contenuto cationico (mg/l) ed indice di SAR dell'acqua prima (IN), dei 4 litri trattati (OUT) sino all'esaurimento e (in Figura) dei singoli litri percolati

Zeolite rigenerata con K (6 g/l di K = 11.44 g/l di KCl)

Acqua	Na	K	Ca	Mg	SAR
IN	630	6	127	55	11.8
OUT	373	143	253	39	5.8

Contenuto cationico (mg/l) ed indice di SAR dell'acqua prima (IN), dei 5 litri trattati (OUT) sino all'esaurimento e (in Figura) dei singoli litri percolati

Nutrizione animale

Sebbene non siano ancora del tutto chiare le loro reali funzioni fisiologiche, la revisione critica (Mumpton 1978, 1984; Harvey *et al.*, 1993; Pond 1995; Passaglia 2004) dell'abbondante e letteratura evidenzia che la regolare aggiunta di zeolite ai tradizionali mangimi zootecnici (2- 3% p/p) comporta:

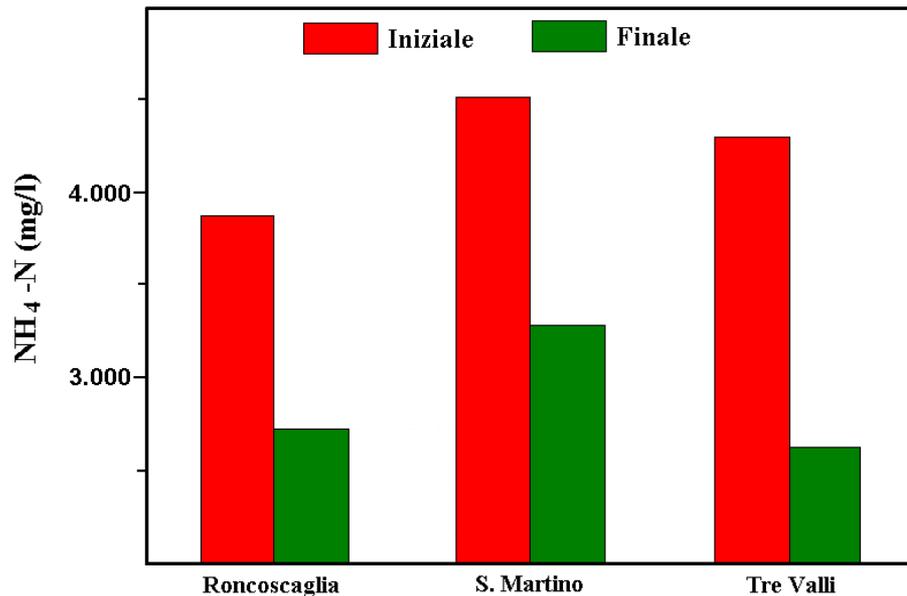
- **riduzione del contenuto in N-ammoniacale dei liquami**
- **riduzione del contenuto in NH_3 e dei cattivi odori negli allevamenti e nelle aree limitrofe**
- **escrementi meno maleodoranti e più consistenti**
- **riduzione delle malattie intestinali e respiratorie, delle conseguenti spese per medicinali e del tasso di mortalità**
- **leggero ma significativo miglioramento dell'indice di conversione (FEV = aumento in peso/cibo ingerito esclusa zeolite) dei mangimi**
- **riduzione dell'assorbimento da parte degli animali di afla- e micotossine, elementi pesanti (Pb) e radiogenici (Cs, Sr) eventualmente presenti nei mangimi**

Un'ulteriore drastica riduzione del contenuto in NH_4 dei liquami e dei cattivi odori si realizza mediante spargimento di zeolite nelle lettiere e nei grigliati.

L'utilizzo di zeolite sottoposte a trattamento termico a 150 – 180 °C nel processo industriale di lavorazione (frantumazione e vagliatura) è di primaria importanza sia dal punto di vista igienico-sanitario (sterilità batteriologica) che di efficienza (incremento della capacità di assorbimento di afla- e micotossine)

Raggruppati per specie di animale, vengono di seguito descritti i risultati delle principali sperimentazioni effettuate sia in laboratorio che in allevamenti zootecnici.

Passaglia & Marchi (2001) hanno sperimentato che la regolare aggiunta (2 - 3%) di zeolite a chabasite (< 2 mm) ai mangimi tradizionali in tre allevamenti **suinicoli** del Frignano (Modena), oggetto di insistenti proteste e denunce da parte della popolazione limitrofa, ha comportato una drastica riduzione del contenuto in NH_4 nei liquami e, conseguentemente, dell'emissione di cattivi odori (attestato Prot. N. 3747 del 8/9/1999 del Presidente della Comunità Montana G.B. Pasini).



Contenuto in NH_4 (mg/l) dei liquami nei tre allevamenti prima (Iniziale) e al termine della sperimentazione (Finale)

“...Dopo circa un mese dall’inizio e per tutta la durata della sperimentazione si è verificata una drastica riduzione dei cattivi odori con regolare e normale crescita degli animali come attestato dagli allevatori stessi. L’effettiva riduzione dei cattivi odori è testimoniata dal fatto che le suddette aziende non hanno subito, durante la sperimentazione, alcuna denuncia per emissione di odori molesti”.

Risultati positivi [incremento dell’indice di conversione (aumento in peso/cibo ingerito esclusa zeolite); riduzione delle malattie, del tasso di mortalità e dell’emissione di cattivi odori] sono stati verificati in sperimentazioni di laboratorio e a pieno campo sull’alimentazione di **bovini, avicoli, conigli, pesci** con mangimi addizionati con zeolite.

Agricoltura

Settore applicativo dove le zeoliti manifestano tutte le loro proprietà chimico-fisiche (elevata e selettiva CSC, elevata ritenzione idrica, permeabilità, bassa densità, disidratazione reversibile).

Problematiche ambientali legate all'agricoltura

- Le attuali e consolidate pratiche agricole rappresentano una seria minaccia all'ambiente in quanto **l'intenso sfruttamento dei terreni agricoli e l'eccessivo apporto chimico rappresentato dai fertilizzanti di sintesi e concimi naturali** ne alterano il contesto umico-minerale e microbiologico con conseguente progressiva perdita di fertilità. In pratica, il deterioramento chimico dei suoli, derivante dalle tecniche agronomiche introdotte per ottenere maggiori produzioni o connesse allo smaltimento delle attività zootecniche, altera le funzioni specifiche del terreno (produzione vegetale, azione di filtro per le acque superficiali e profonde, conservazione delle forme di vita che vi risiedono e che ne influenzano la qualità) e, accumulandosi nel tempo, provoca situazioni drammatiche quali il raggiungimento della sua totale sterilità (**processo di desertificazione**).
- L'attuale agricoltura intensiva è la **principale utilizzatrice** (circa 70%) delle **risorse idriche** superficiali (fiumi, laghi) e profonde (falde freatiche) che, prelevate con determinate caratteristiche chimico-fisiche, dopo il loro utilizzo a scopi irrigui vengono per la parte non utilizzata dalle colture reintrodotti nel sistema idrologico con elevati carichi inquinanti rappresentati soprattutto dalla presenza di nitrati e di metalli pesanti nocivi. La crescente **contaminazione da nitrati** è la logica conseguenza dell'elevato apporto di fertilizzanti di sintesi la cui componente azotata viene solo parzialmente utilizzata dalle colture mentre la maggior parte viene dilavata (soprattutto in terreni a prevalente componente sabbiosa) da eventi naturali (piogge) o artificiali (irrigazione) e quindi allontanata dalla zona radicale della specie coltivata e conseguentemente trasferita alle falde.

- La **componente fosfatica degli stessi fertilizzanti** apportata sottoforma di fosfati monocalcici solubili e quindi assimilabili dalle piante, subisce un progressivo **processo di retrogradazione** (soprattutto in terreni ad elevata componente calcarea) per reazione con il Ca sino a raggiungere la definitiva forma insolubile (fosfato tricalcico) che rappresenta una potenziale ma inutilizzabile sorgente nutritiva, ma, in realtà, è un ulteriore preoccupante elemento che contribuisce a ridurre la permeabilità dei terreni e quindi il drenaggio delle acque meteoriche.
- Più recentemente, un'ulteriore problematica soprattutto in vaste aree agronomiche costiere è rappresentata dal progressivo e irreversibile **incremento della salinità delle acque utilizzate per l'irrigazione** e prelevate dalle falde freatiche che, sottoposte ad un intensivo sfruttamento, subiscono un anomalo abbassamento e conseguentemente una **contaminazione da parte delle acque marine** il cui elevato contenuto in sodio comporta una immediata e significativa riduzione della produzione agricola e contribuisce all'accumulo di sali nel terreno stesso.

Le proprietà chimico-fisiche (elevata capacità di scambio cationico e di ritenzione idrica, permeabilità, elevata disponibilità a contenuti costi commerciali, totale compatibilità con l'ambiente di cui è parte integrante) insite ed esclusive delle zeolititi rappresentano una valida ed importante risorsa naturale, che, opportunamente utilizzata, può ridurre drasticamente le problematiche ambientali connesse all'agricoltura.

In particolare, risultano importanti le seguenti considerazioni generali:

- La zeolite può essere utilizzata o **come tale** in associazione con i tradizionali concimi naturali (stallatico, liquami zootecnici) e fertilizzanti di sintesi (sali solubili di azoto, potassio, fosforo), o **dopo arricchimento** (naturale o artificiale) **in elementi nutritivi** (K, NH₄)
- L'effetto benefico della zeolite dipende dalla tipologia del terreno, ma, in generale, aumenta all'aumentare della componente calcarea e silicea e al diminuire della componente argillosa
- La quantità, qualità e modalità d'impiego delle zeoliti variano al variare del tipo di coltura e, pertanto, vanno attentamente valutate caso per caso
- A parità di altre condizioni, l'entità e qualità dei risultati sono tanto più evidenti quanto maggiore è la capacità di scambio e minore il contenuto in Na (elemento dannoso per le colture) della specie zeolitica presente.

L'apporto di zeoliti ai suoli agricoli o ai substrati di coltivazione comporta:

1. neutralizzazione degli eccessi di acidità
2. notevole aumento della capacità di scambio cationico (CSC) e
3. della ritenzione idrica (= aumento di acqua disponibile per le colture) con mantenimento del grado di permeabilità **in terreni sabbiosi**, incremento del grado di aerazione e della permeabilità **in terreni argillosi**
4. debole ma significativa riduzione dell'intensità dell'escursione termica del suolo
5. lenta e graduale cessione di K presente nella zeolite
6. temporanea "cattura" per scambio cationico degli elementi nutritivi (K e N-ammoniacale) apportati dai fertilizzanti di sintesi e dai concimi naturali (liquami, stallatico) e successiva lenta e graduale loro cessione per scambio con gli acidi umici
7. maggiore disponibilità di nutrienti per le colture e minor perdita per dilavamento
8. debole ma significativo rilascio di fosforo e rallentamento del processo di retrogradazione del fosfato monocalcico dei fertilizzanti
9. drastica riduzione dell'assimilazione da parte delle colture di elementi nocivi (Pb, Cd) e radiogenici (Cs, Sr)

Nel caso di utilizzazione di zeolititi arricchite in NH_4 e K ottenibili artificialmente mediante trattamento con soluzioni sintetiche o come prodotto “esaurito” di processi di depurazione di reflui ricchi in NH_4 (liquami zootecnici, reflui urbani, ecc) esse sono da considerare a tutti gli effetti fertilizzanti a “lenta cessione” in quanto cedono solo per scambio cationico gli elementi nutritivi (NH_4 e K) in modo lento e graduale, rilasciano apprezzabili quantità di fosforo assumendo e consentono il recupero del fosfato tricalcico presente nel terreno come prodotto di retrogradazione e/o l'utilizzo di fosfati tricalcici naturali (apatite, fosforite) favorendone la solubilizzazione in seguito ad un processo di scambio cationico schematicamente rappresentabile come:



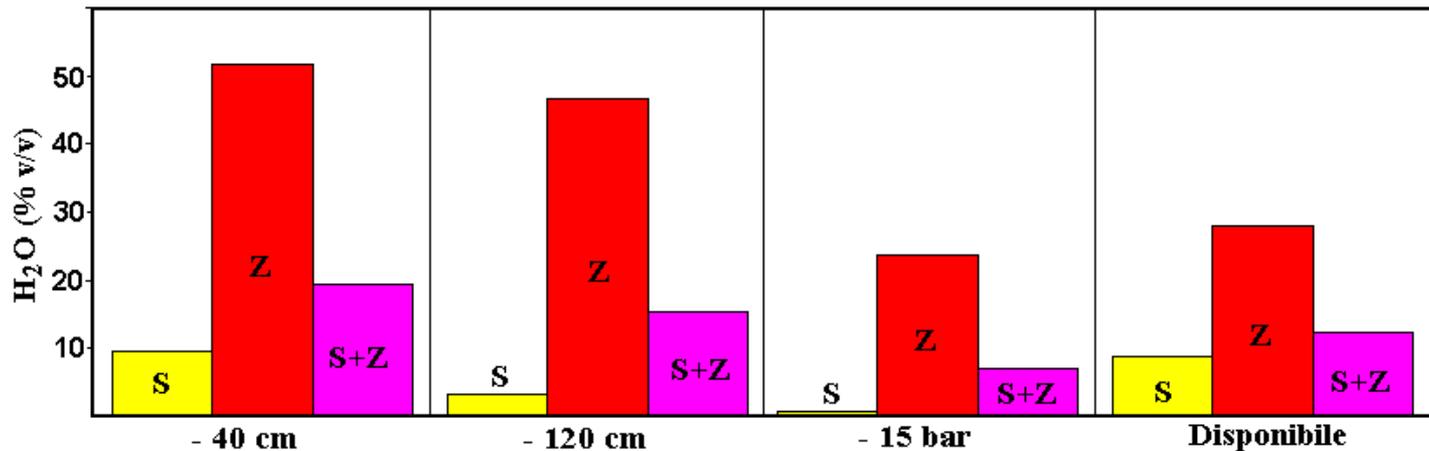
Di fondamentale importanza economica ed ambientale è il fatto che una volta introdotte nel terreno le zeolititi ne fanno parte integrante e indistruttibile e sono quindi per sempre nella possibilità di svolgere i loro specifici effetti positivi con conseguenti notevoli vantaggi sia ambientali (riduzione dell'inquinamento da nitrati del sistema idrologico e dell'accumulo di sali nei terreni) che economici (aumento quali- quantitativo della produzione; risparmi dell'uso di acqua e di fertilizzanti).

Rimandando alla letteratura citata per quanto riguarda l'aspetto del miglioramento quali-quantitativo della produzione conseguente all'utilizzo delle zeolitite, nell'ambito della tematica in oggetto vengono ricordate le principali sperimentazioni effettuate sugli specifici effetti delle zeoliti nel contesto della protezione ambientale e sui risultati ottenuti in coltivazioni a ridotto apporto di acqua irrigua e di fertilizzanti di sintesi.

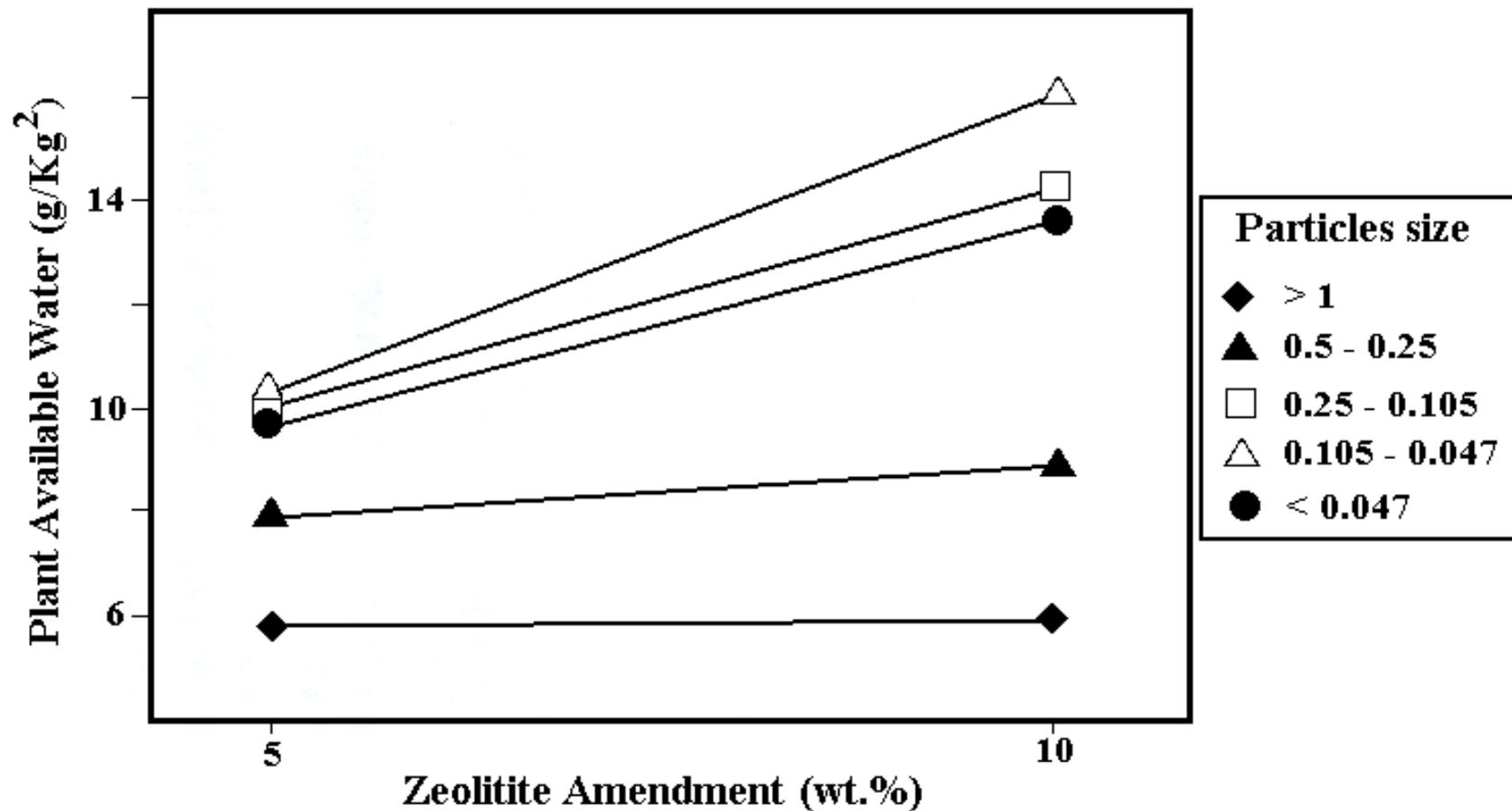
Acqua irrigua

La possibilità di ridurre drasticamente l'apporto di acqua irrigua in terreni (soprattutto ad elevata componente sabbiosa) corretti con zeolitite è deducibile dal confronto delle capacità di ritenzione idrica e quindi di acqua disponibile per le piante da parte di una sabbia e di una zeolitite a clinoptilolite (Table 2) riportata da Voroney & van Straaten (1988).

Potenziale H ₂ O	Sabbia (S)	Zeolitite (Z)	Sabbia (80%) + Zeolitite (20%) (S+Z)
- 40 cm	9.6	51.6	19.3
- 120 cm	3.4	46.6	15.4
- 15 bar	0.8	23.7	7.0
H ₂ O disponibile	8.8	27.9	12.3



L'acqua disponibile per le piante in un terreno sabbioso aumenta al diminuire della dimensione delle particelle di zeolite e all'aumentare della quantità di zeolite aggiunta (Huang & Petrovich, 1995).

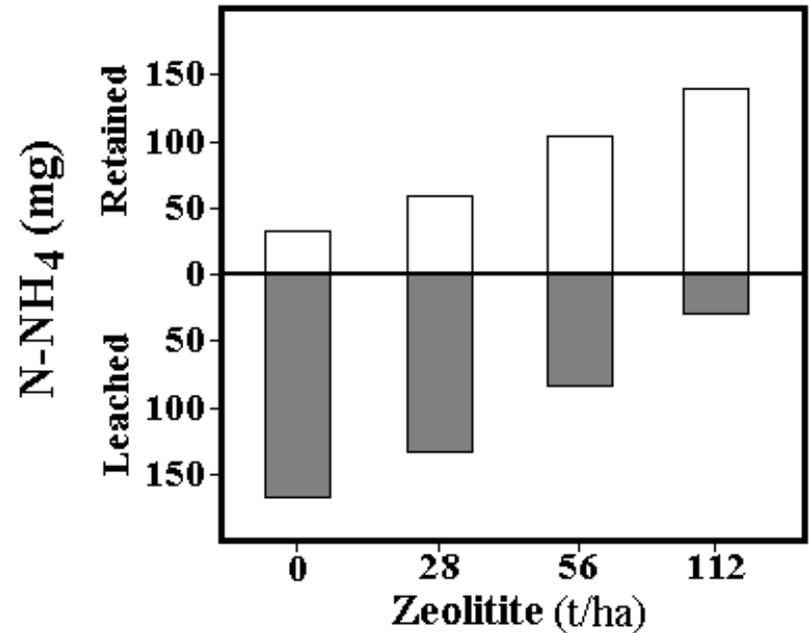


Fertilizzanti

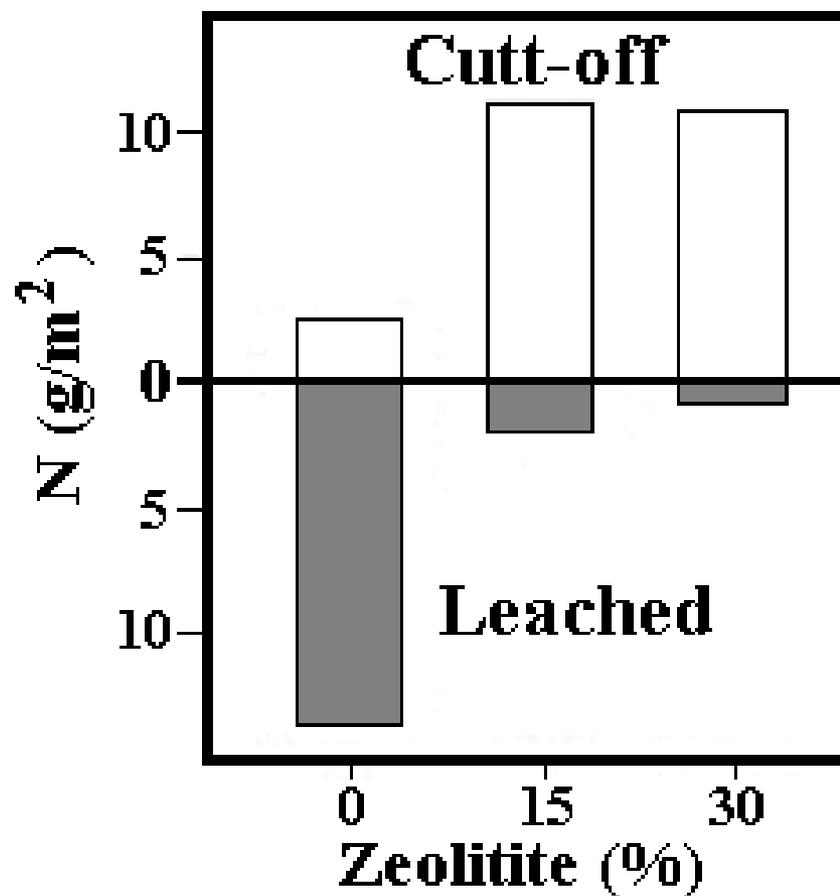
a) Riduzione del trasferimento di NH_4 al sistema idrologico

In un esperimento in laboratorio, Barbarick & Pirela (1984) hanno verificato la quantità di NH_4 lisciviato e trattenuto da un terreno sabbioso-marnoso corretto con diverse quantità di zeolite a clinoptilolite.

Zeolite (t/ha)	Lisciviato (mg)	Trattenuto (mg)
0	168	32
28	133	59
56	84	104
112	29	139

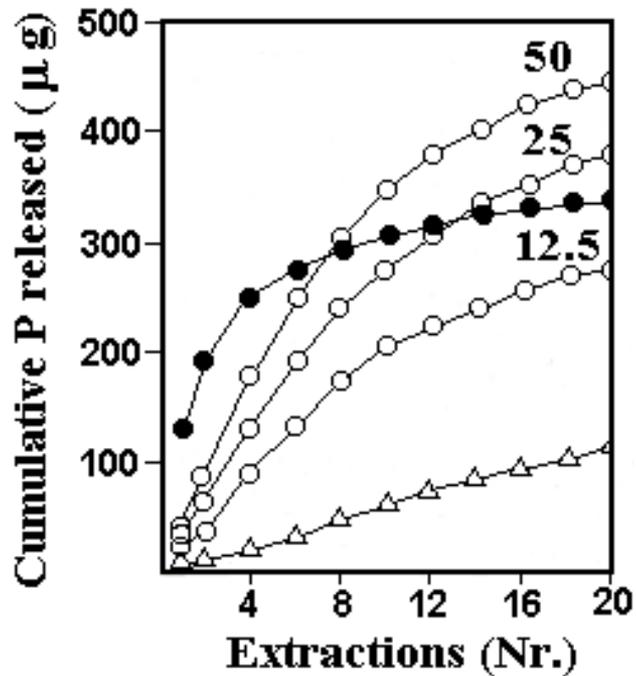


Risultati analoghi ai precedenti sono stati ottenuti da Volterrani *et al.* (1999) nella coltivazione di tappeto erboso (*Festuca Arundinacea* Schreb cv. Villageoise) su substrato di radicazione USGA (United States Golf Association) costituito da sabbia quarzosa (85%) e torba (15% v/v) senza e corretto con zeolite a chabasite.



b) Utilizzo di fosfati tricalcici naturali

Lai & Eberl (1986) hanno confrontata la capacità di rilascio di P da parte di fosfato monocalcico solubile e da miscele di fosfato tricalcico insolubile naturale (fosforite) e zeolitite arricchita in NH_4 in diversi rapporti.

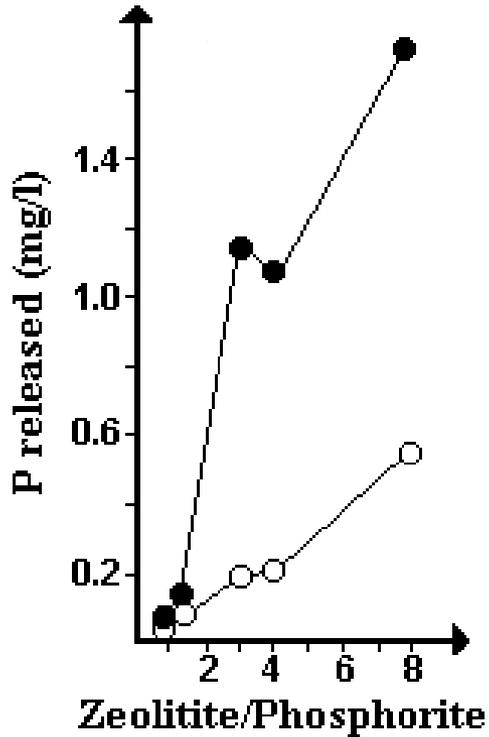


- (●) fosfato monocalcico solubile
- (△) fosfato tricalcico insolubile
- (○) miscele di NH_4 -zeolitite e fosfato tricalcico insolubile (fosforite) in diversi rapporti (numeri sulle curve).

I risultati evidenziano:

- a) sia la velocità che la quantità totale di P rilasciato sono funzioni del rapporto zeolitite/roccia fosfatica;
- b) le quantità di P totale rilasciate dalle miscele zeolitite/roccia fosfatica in rapporti 25 e 50 P sono maggiori di quella rilasciata dal fosfato monocalcico solubile;
- c) mentre la maggior parte di P del fosfato monocalcico viene rilasciato nelle prime estrazioni, le miscele zeolitite/roccia fosfatica mostrano un rilascio più graduale.

Accati *et al.* (1993) hanno verificato sperimentalmente le quantità di P portato in soluzione da parte di miscele di zeolite e fosforite (fosfato tricalcico naturale insolubile) in rapporti 1, 1.5, 3, 4 e 8 in presenza di una zeolite a phillipsite allo stato naturale e della stessa zeolite scambiata con NH_4 .



Rilascio di P (mg/l) da parte di miscele di zeolite e fosforite (fosfato tricalcico naturale insolubile) in diversi rapporti

(○) Zeolite naturale;

(●) Zeolite arricchita in NH_4

La sottostante Tabella riporta i contenuti in elementi nutritivi (P = fosforo solubile; K = potassio scambiabile) di un terreno coltivato a grano irrigato e non irrigato senza (**0**) e con aggiunta di diverse quantità (**t/ha**) di zeolite (Iskenderov & Mamedova ,1988)

Zeolite (t/ha)	Suolo non irrigato				Suolo irrigato			
	NO₃-N (mg/kg)	NH₄ (mg/kg)	P (mg/kg)	K (mg/kg)	NO₃-N (mg/kg)	NH₄ (mg/kg)	P (mg/kg)	K (mg/kg)
0	6.1	19.1	21.9	335.6	5.4	18.3	20.7	346.2
5	6.5	19.7	22.2	343.2	5.9	18.9	21.3	350.3
10	7.1	20.4	22.7	348.2	6.3	19.5	21.9	353.6
20	7.6	20.9	23.1	351.4	6.8	20.3	22.3	358.7

Nella coltivazione di ravanello su terreni con 13% e 6% di argilla e rispettivo apporto di 150 e 200 mg di N per Kg di suolo mediante $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, urea, NH_4 -zeolite e miscela di zeolite naturale e urea, Lewis *et al.* (1984) hanno misurato il contenuto in **N residuale nel terreno** dopo 36 e 43 giorni dall'inizio della coltivazione.

	13% di argilla		6% di argilla	
	NH_4-zeolite	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4-zeolite	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
NH_4-N	18	10	83	4
NO_3-N	67	72	49	30
N totale	85	82	132	34

	13% di argilla		6% di argilla	
	Zeolite+Urea	Urea	Zeolite+Urea	Urea
NH_4-N	15	8	13	6
NO_3-N	75	65	31	36
N totale	90	73	44	42

La revisione critica della letteratura (Mumpton, 1978, 1984; Barbarick & Pirela, 1984; Allen & Ming, 1995; Chelishchev, 1995; Ming & Allen, 2001; Passaglia & Marchi, 2002; Passaglia, 2008) evidenzia che l'appropriato utilizzo delle zeolite nei diversi settori agronomici comporta i seguenti importanti vantaggi economici ed ambientali:

- **miglioramento quali-quantitativo della produzione**
- **riduzione dell'utilizzo dei fertilizzanti e dei concimi**
- **riduzione dell'utilizzo di acqua per l'irrigazione**
- **riduzione dell'inquinamento del sistema idrologico**

Ai fini applicativi è importante ricordare che una volta introdotte nei terreni e substrati le zeoliti ne fanno parte integrante e indistruttibile e sono quindi per sempre nella possibilità di svolgere i loro specifici effetti positivi con conseguenti notevoli risparmi economici.

Agricultura

Riso

Sperimentazione a pieno campo condotta (anni 90-92) in terreni corretti con zeolitite per la coltivazione in “sommersione” e in “asciutta” (Mellano, 1994)

<i>Coltivazione in sommersione</i>					<i>Coltivazione in asciutta</i>				
<i>Anno</i>	1991	1992	1991	1992	<i>Anno</i>	1991	1992	1991	1992
	<i>Controllo</i>		<i>Tesi</i>			<i>Controllo</i>		<i>Tesi</i>	
<i>Apporti (Kg/ha)</i>									
Zeolitite	-	-	1570	3900	Zeolitite	-	-	5000	-
Totale	-		5470		Totale	-		5000	
Fertilizzante					Fertilizzante				
<i>NPK 15.15.15</i>	525	-	525	-	<i>NPK 5.15.30</i>	525	-	-	-
<i>NPK 12.10.18</i>	-	525	-	525	<i>NPK 0.16.25</i>	-	394	-	394
<i>Urea 46%</i>	110	105	-	-	<i>Urea 46%</i>	105	80	-	80
<i>Potassa 60/62</i>	160	105	-	-	<i>Potassa 60/62</i>	160	80	-	80
Totale	1530		1050		Totale	1344		554	
Variazione (%)	-		- 31.4		Variazione (%)	-		- 58.8	
<i>Produzione (t/ha)</i>									
	5.77	4.94	5.78	5.74		5.57	6.04	7.02	7.09
Totale	10.71		11.52		Totale	11.61		14.11	
Variazione (%)	-		+ 7.6		Variazione (%)			+ 21.6	

Grano

Coltivazione a pieno campo su terreno senza (0 – Controllo) e con aggiunta di differenti quantità di zeolitite (t/ha). Il contenuto in nutrienti nello strato arato (0-20 cm) e la produzione (raccolto) sono riportati in Tabella (Iskenderov & Mamedova, 1988).

	Zeolitite (t/ha)	NO₃-N (mg/kg)	NH₄ assorbito (mg/kg)	P (mg/kg)	K (mg/kg)	Raccolto (t/ha)	Variazione (%)
Controllo	0	5.4	18.3	20.7	346.2	3.36	-
Tesi 1	5	5.9	18.9	21.3	350.3	3.64	+ 8.3
Tesi 2	10	6.3	19.5	21.9	353.6	3.83	+ 14.1
Tesi 3	20	6.8	20.3	22.3	358.7	3.76	+ 12.0

Spinaci

Coltivazione di “*Spinacia Oleracea*” var. winter giant in 48 parcelle (0.5x1m) randomizzate e suddivise in:

Controllo: terreno tal quale + 120 g/parcella di fertilizzante NPK (EniChem)

Tesi A: terreno con aggiunta di differenti quantità di zeolite allo stato naturale, in forma NH₄ e in forma K senza fertilizzazione

Tesi B: come Tesi A + 120 g/parcella di fertilizzante NPK (EniChem)

I risultati ottenuti nel Controllo (media con deviazioni standard tra parentesi) e nelle tesi sperimentali sono riportati in Tabella (Langella *et al.*, 1991).

Tesi	Zeolite	Quantità (g/0.5 m ²)	Germinabilità (%)	Cespi foliari (numero)
Controllo	-	-	44 (3)	381 (15)
A	Naturale	<i>50</i>	48.2	390
		<i>100</i>	55.5	400
		<i>150</i>	57.9	438
	NH ₄	<i>50</i>	48.5	390
		<i>100</i>	47.3	366
		<i>150</i>	51.2	440
	K	<i>50</i>	50.5	398
		<i>100</i>	51.3	350
		<i>150</i>	55.1	460
B	Naturale	<i>50</i>	51.3	377
		<i>100</i>	45.1	390
		<i>150</i>	50.9	400
	NH ₄	<i>50</i>	41.0	340
		<i>100</i>	47.8	400
		<i>150</i>	52.1	413
	K	<i>50</i>	47.3	370
		<i>100</i>	48.0	420
		<i>150</i>	54.2	330

Bietola

Coltivazione di *Beta vulgaris* in tre parcelle (1m² ognuna) di terreno sabbioso (43.5%) - siltoso (47.8%) a subordinato contenuto argilloso (8.7%) suddivise in:

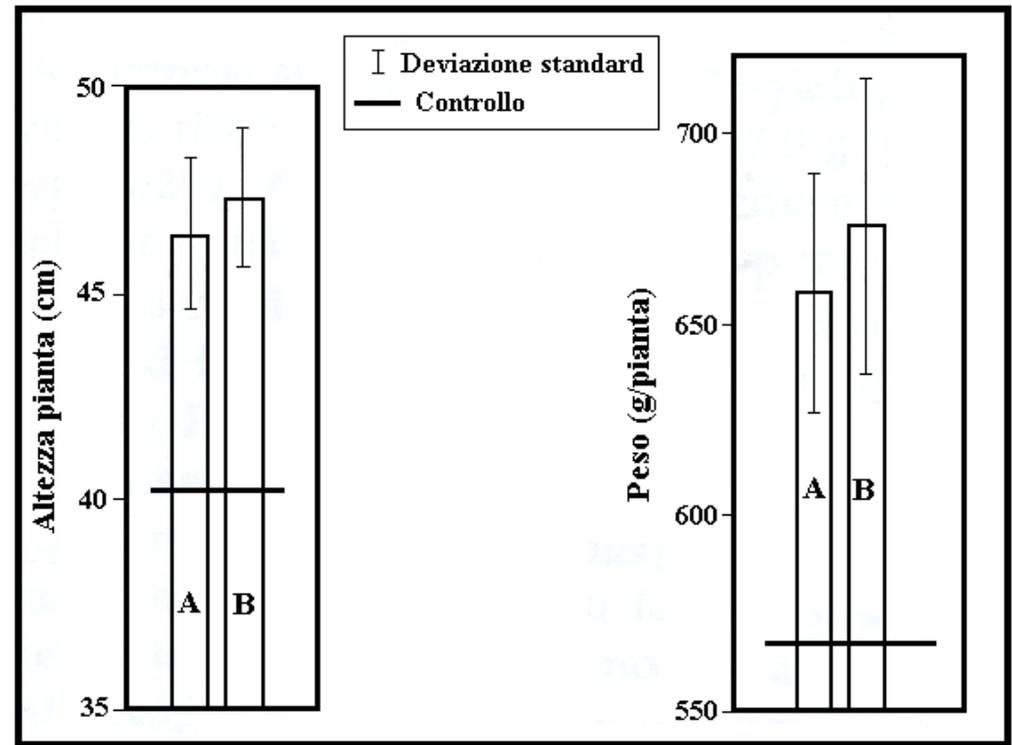
Controllo: terreno tal quale

Tesi A: terreno corretto con 200 g/m² di zeolite a phillipsite

Tesi B: terreno corretto con 200 g/m² di zeolite a chabasite.

I risultati sono riportati in Tabella e rappresentati nell'istogramma (Langella *et al.*, 1995)

Tesi	Altezza piante (cm)	Raccolto (g/pianta)
Controllo	40.2	567
A	46.4	660
B	47.3	676



Lattuga cappuccina

Sperimentazione in serra fredda sulla coltivazione di 84 piante del cv. *Hanna* in 8 parcelle di terreno sabbioso randomizzate e suddivise in:

Controllo: terreno tal quale + fertirrigazione (portata di 176 l/h)

Tesi 1: terreno con 10 Kg/m² di zeolite a chabasite + fertirrigazione ridotta di 1/3 (portata: 117 l/h).

I risultati della sperimentazione sono riportati in Tabella e rappresentati nelle Figure (Passaglia & Poppi, 2005)

Parametri	Controllo	Tesi 1	Variazioni (%)
Raccolto (Kg)	25.2	28.6	+ 13.7
Peso medio cespo (g)	300	341	
Acqua irrigua (m ³)	0.36	0.24	- 33.3
Ca-Nitrato (g)	90	60	
NPK (g)	330	220	



Cespi di lattuga nel Controllo (a sx) e nella Tesi 1



Sviluppo radicale

Basilico

Coltivazione su substrato costituito da 50% di terreno agrario limoso e 50% di terriccio organico maturo senza e con aggiunta di zeolite a chabasite (< 0.5 mm) e inoculazione di batterio patogeno *Fusarium oxysporum* f. sp. *Basilici* (Fob) e/o batterio non patogeno *Fusarium oxysporum* (Rip 10).

La sperimentazione (Tamietti *et al.*) ha riguardato:

Controllo (C): substrato senza zeolite inoculato con Fob

Tesi 1 (T1): substrato senza zeolite inoculato con Rip 10

Tesi 2 (T2): substrato + 16% di zeolite inoculato con Rip 10;

Tesi 3 (T3): substrato + 16% di zeolite inoculato con la stessa quantità di Rip 10 e Fob.

La presenza di zeolite nel terreno ha comportato:

- a) un effetto depressivo sulle popolazioni di *Fusarium oxysporum* particolarmente marcato verso la forma patogena;
- b) un consistente incremento produttivo (Tabella)

	Produzione (g/vaso)
Controllo	2.5
Tesi 1	5.0
Tesi 2	6.4
Tesi 3	4.7

Sedano

a) Sperimentazione sui seguenti substrati e quantitativi di fertilizzante (NPK 3.1.0.65).

Controllo: 100% sabbia quarzosa e fertilizzazione tradizionale (100%)

Tesi 1: 87.5% sabbia quarzosa + 12.5% (p/p) zeolitite a chabasite e fertilizzazione al 87.5%

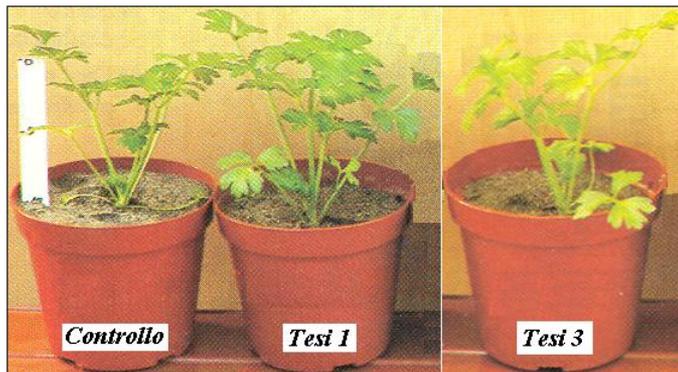
Tesi 2: 75% sabbia quarzosa + 25% (p/p) zeolitite a chabasite e fertilizzazione al 75%

Tesi 3: 87.5% sabbia quarzosa + 12.5% (p/p) zeolitite a phillipsite e fertilizzazione al 87.5%

Tesi 5: 75% sabbia quarzosa + 25% (p/p) zeolitite a phillipsite e fertilizzazione al 75%;

I risultati al termine della sperimentazione sono riportati in Tabella e visualizzati nelle Figure (Bazzocchi *et al.*, 1996).

Tesi	Apparato epigeo		Totale pianta		N		
	Peso fresco (g/pianta)	Peso secco (g/pianta)	Peso fresco (g/pianta)	Peso secco (g/pianta)	Apportato (mg/vaso)	Lisciviato	
						(mg/vaso)	(%)
Controllo	31.1 ± 6.8	2.8 ± 0.8	35.3 ± 8.2	3.1 ± 0.9	288	5.5	1.93
Tesi 1	49.8 ± 4.9	4.6 ± 0.5	57.4 ± 5.9	5.2 ± 0.5	252	0.31	0.12
Tesi 2	32.2 ± 8.0	3.0 ± 0.7	38.9 ± 10.7	3.4 ± 0.5	216	0.27	0.13
Tesi 3	26.5 ± 3.9	2.7 ± 0.5	33.0 ± 5.5	3.2 ± 0.6	252	0.43	0.17
Tesi 4	27.5 ± 9.1	2.5 ± 1.1	35.5 ± 12.2	2.9 ± 1.3	216	0.17	0.08



Esempio di piante al termine della coltivazione nel Controllo, nella Tesi 1 e nella Tesi 3

b) Sperimentazione in serra fredda sulla coltivazione di 168 piante dell'ecotipo locale in 8 parcelle (già utilizzate per la coltivazione della lattuga) di terreno sabbioso randomizzate e suddivise in:

Controllo: terreno tal quale + fertirrigazione tradizionale (portata di 176 l/h)

Tesi 1: terreno con aggiunta di 10 Kg/m² di zeolitite a chabasite + fertirrigazione ridotta di 1/3 (portata: 117 l/h).

In entrambi i casi è stata effettuata una concimazione di fondo con pollina (3 t/ha).

I risultati della sperimentazione sono riportati in Tabella e visualizzati nelle Figure (Passaglia & Poppi, 2005).

	Controllo	Tesi 1	Variazioni (%)
Raccolto (Kg)	86	85.5	- 0.6
Acqua irrigua (m³)	2.4	1.6	- 33.3
Azoto (g)	124	83.2	- 33.3
Fosforo(g)	80	53.6	- 33.3
Potassio (g)	200	134	- 33.3



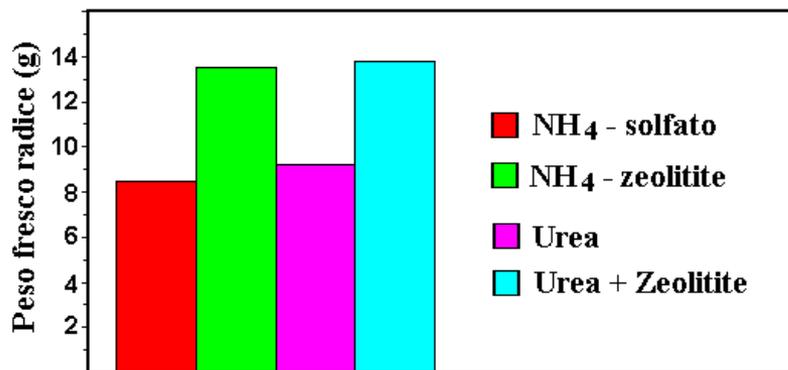
Apparato radicale di piante coltivate nel Controllo e nella Tesi 1

Ravanello

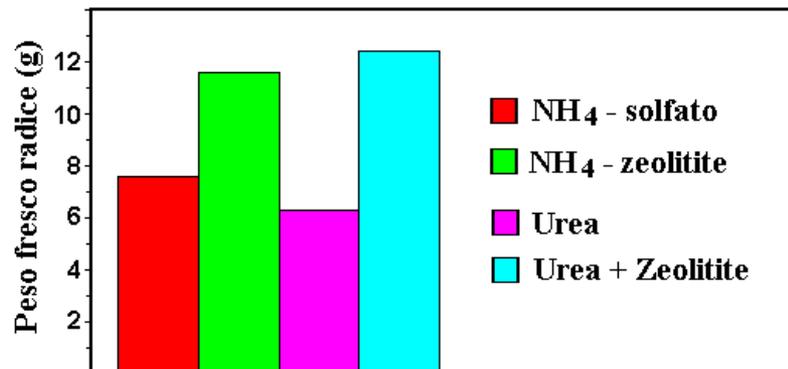
a) Coltivazione in serra su terreni con 13% e 6% di argilla e rispettivo apporto di 150 e 200 mg di N/Kg terreno mediante NH_4 -solfato ed urea e di NH_4 -zeolite (5 g e 6.7 g /Kg di terreno) e miscela di zeolite naturale e urea (6.4 g e 8.6 g/Kg di terreno).

I risultati agronomici rilevati a 36 giorni dalla semina sono riportati in Tabella e i valori del peso fresco della radice visualizzati negli istogrammi (Lewis *et al.*, 1984).

Parametri	Terreno con 13% di argilla		Terreno con 6% di argilla	
	NH_4 - zeolite	NH_4 - Solfato	NH_4 - zeolite	NH_4 - Solfato
Area fogliare (cm^2 /pianta)	243	167	187	150
Peso secco totale (g) della pianta	1.8	1.1	1.4	1.1
Peso fresco (g) della radice	13.5	8.5	11.6	7.6
N assorbito dalla cima (mg/pianta)	57	36	43	39
	Zeolite + Urea	Urea	Zeolite + Urea	Urea
Area fogliare (cm^2 /pianta)	210	187	208	116
Peso secco totale (g) della pianta	1.6	1.2	1.4	0.7
Peso fresco (g) della radice	13.8	9.2	12.4	6.3
N assorbito dalla cima (mg/pianta)	46	39	44	19



Terreno con 13% di argilla



Terreno con 6% di argilla

b) Coltivazione in tre parcelle (1 m² ognuna) di terreno sabbioso (43.5%) - siltoso (47.8%) a subordinato contenuto argilloso (8.7%) suddivise in:

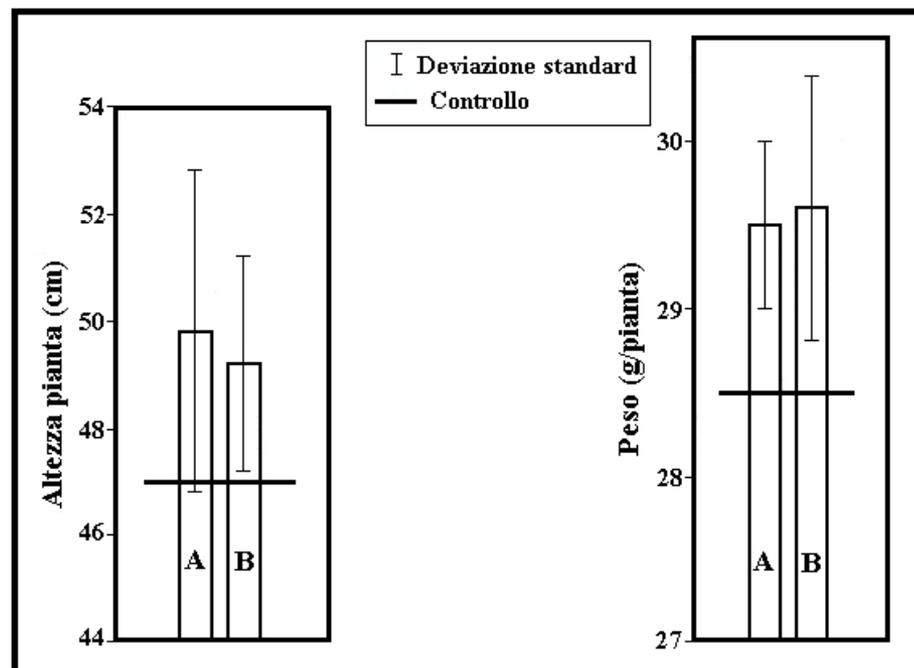
Controllo: terreno tal quale

Tesi A: terreno corretto con 200 g/m² di zeolite a phillipsite

Tesi B: terreno corretto con 200 g/m² di zeolite a chabasite.

I risultati sono riportati in Tabella e rappresentati nell'istogramma (Langella *et al.*, 1995)

Tesi	Altezza piante (cm)	Raccolto (g/pianta)
Controllo	47.0	28.5
A	49.6	29.5
B	49.2	29.6



Pomodoro

Sperimentazione in serra sulla coltivazione di pomodoro da mensa (*Solanum lycopersicum*) con concimazione standard in 15 parcelle (1x3m) di terreno argilloso randomizzate (9 piante tesi con 3 replicazioni) ed equamente suddivise in:

Controllo: terreno argilloso tal quale

Tesi 1: terreno corretto con 1 Kg/m² di zeolite a chabasite allo stato naturale

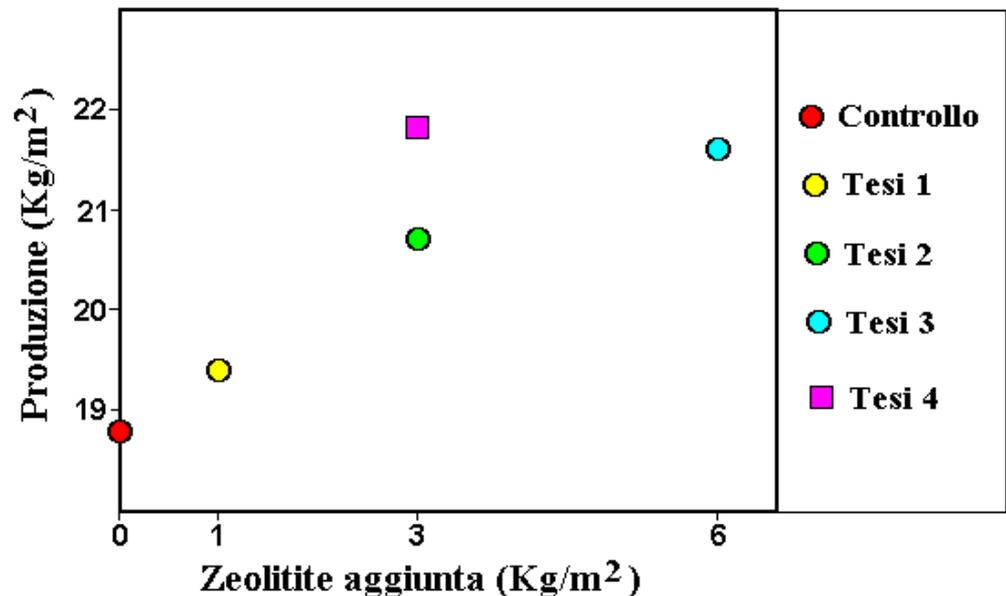
Tesi 2: terreno corretto con 3 Kg/m² di zeolite a chabasite allo stato naturale

Tesi 3: terreno corretto con 6 Kg/m² di zeolite a chabasite allo stato naturale

Tesi 4: terreno corretto con 3 Kg/m² di zeolite a chabasite arricchita in NH₄ in seguito ad un precedente suo utilizzo nella depurazione di acqua di scarico urbano.

I risultati della produzione (Kg/m²) sono riportati in Tabella e visualizzati nel diagramma (Passaglia *et al.*, 1997)

	Produzione	Incremento	
	Kg/m ²	Kg/m ²	%
Controllo	18.8	-	-
Tesi 1	19.4	0.6	3.2
Tesi 2	20.7	1.9	10.1
Tesi 3	21.6	2.8	14.9
Tesi 4	21.8	3.0	16.0



Peperone

Sperimentazione in serra fredda sulla coltivazione di 180 piante del cv. *Almuden* in 9 parcelle (7.5x1.33 m) di terreno sabbioso randomizzate ed equamente suddivise in:

Controllo: terreno tal quale + fertirrigazione tradizionale

Tesi 1: terreno con aggiunta di 10 Kg/m² di zeolite a chabasite + fertirrigazione ridotta

Tesi 2: terreno con aggiunta di 15 Kg/m² di zeolite a chabasite + fertirrigazione ridotta

I risultati al termine sono riportati in Tabella (Passaglia & Poppi, 2005)

	Controllo	Tesi 1	Tesi 2	Variazioni (%)	
				Tesi 1	Tesi 2
Raccolto (Kg)	277.8	276.0	275.4	- 0.65	- 0.87
Acqua irrigua (m³)	3.09	1.77	1.77	- 42.8	
N (g)	295	224	224	- 24.0	
P (g)	191	117	117	- 38.7	
K (g)	388	166	166	- 57.2	

Zucchini var. *President*

Sperimentazione inserita nel normale ciclo produttivo aziendale comprendente una prima fase di allevamento in serra riscaldata con semina, germinazione e ripicchettamento in substrato base costituito da 40% di terreno agricolo limoso-argilloso + 30% di letame maturo + 30% di torba nera ed una seconda fase di produzione a pieno campo con trapianto in terreno agricolo, levata, allegagione e raccolta.

Sono state considerate 20 piante, distribuite su una superficie di 22 m², suddivise in:

Controllo: 10 piante ripicchettate in substrato base e trapiantate in terreno agricolo

Tesi 1: 10 piante ripicchettate in miscela di substrato base (80%) e zeolite a chabasite (20%) e trapianto in terreno agricolo corretto a 20/25 con 3 Kg/m² di zeolite a chabasite.

I risultati sono riportati in Tabella (Passaglia *et al.*, 2005a)

Settimana	Raccolto (Kg)		
	Controllo	Tesi 1	Variazione (%)
1	1.48	1.57	+ 6.1
2	7.19	8.95	+ 24.5
3	6.97	6.00	- 13.9
4	10.75	10.88	+ 1.2
5	4.31	4.60	+ 6.7
6	0.93	2.21	+ 137.6
7	0.65	0.85	+ 30.8
Totale	32.28	35.06	+ 8.6

Cocomero

Sperimentazione in serra consistente nella coltivazione del cv. *Sandra* in containers di polietilene da 50 litri con fertirrigazione (164.7 mg/l di N, 62.2 di P, 255.4 di K, 108.6 di Ca, 37.1 di Mg) automatica a goccia utilizzando i seguenti substrati:

Controllo: perlite

Tesi 1: perlite e zeolitite a clinoptilolite in rapporto 3:1(v/v)

Tesi 2: perlite e zeolitite a clinoptilolite in rapporto 2:1(v/v)

I risultati sono riportati in Tabella (Kanazirska *et al.*, 1997)

	Controllo	Tesi 1	Tesi 2
Raccolto (Kg/m²)	20.78	21.68	22.54
Incremento raccolto (%)	-	+4.3	+8.5
Sostanza secca (%)	2.78	2.88	3.02
Zuccheri (%)	2.14	2.29	2.31
Vitamina C (%)	0.47	0.46	0.47
Acido maleico (%)	0.13	0.13	0.13
N-NO₃ (ppm)	232.8	215.5	187.5

Melone

Sperimentazione sul cv. *Bingo* inserita nel normale ciclo produttivo che prevede una fase in serra con semina anticipata e ripicchettamento delle plantule in vaso contenente terriccio di base (40% di terreno agricolo + 30% di letame maturo + 30% di torba nera) e una successiva fase in tunnel con trapianto in parcelle (~20m²) di terreno agricolo limoso-argilloso. Le tesi sperimentate (14 piante ognuna) sono:

Controllo: ripicchettamento in terriccio di base + fertilizzazione tradizionale; trapianto in terreno concimato con 38 g di urea, 247 g di K-solfato e 160 g di perfosfato minerale

Tesi 1: ripicchettamento in terriccio di base + fertilizzazione; trapianto in parcella di terreno corretto con 4.5 Kg/m² di zeolite a chabasite e concimazione ridotta del 50%

Tesi 2: ripicchettamento in 70% di terriccio di base + 30% (p/p) di zeolite a chabasite e fertilizzazione tradizionale ridotta del 30%; trapianto in parcella di terreno corretto con 4.5 Kg/m² di zeolite a chabasite e concimazione ridotta del 50%.

I risultati sono riportati in Tabella e visualizzati nell'istogramma (Passaglia *et al.*, 2005a)

Settimana	Controllo			Tesi 1			Tesi 2		
	Kg	No.	GZ	Kg	No.	GZ	Kg	No.	GZ
1	10.3	13	12	6.8	7	12	29.2	35	13
2	145.6	154	12.5	123.4	142	9	145.8	159	10
3	68.6	72	9	107.3	105	13	84.4	81	12
4	12.5	13	9	20.5	21	11	9.1	9	13.5
Totale	237	252	11	258	275	11	268.5	284	12

Fragola

Coltivazione su terreno argilloso-limoso di 6320 piante del cv. *Pagiaro* disposte su 3 file parallele e distanziate di 18 cm in due serre fredde (43x5m) contigue suddivise in:

Controllo: terreno tal quale + irrigazione standard

Tesi 1: terreno corretto con 8.4 Kg/m² di zeolitite a chabasite + irrigazione ridotta del 40%.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella e visualizzati in Figura (Passaglia & Poppi, 2005)

	Controllo	Tesi 1	Variazioni (%)
Raccolto (Kg)	1295	1358	+ 4.9
Acqua irrigua (m³)	107.5	64.5	- 40



Apparato radicale di piante coltivate nel Controllo e nella Tesi 1

Actinidia (Kiwi)

Sperimentazione a pieno campo sulla coltivazione di 45 piante di 7 anni (36 femminili e 9 maschili) disposte a random. del cv. *Zespri gold* su terreno sabbioso-argilloso suddivise in:

Controllo: coltivazione tradizionale + fertirrigazione con correzione del pH (501 g di HNO_3/m^3 di acqua)

Tesi 1: terreno corretto con 10 Kg/m^2 di zeolite a chabasite + fertirrigazione ridotta del 17%

Tesi 2: terreno corretto con 15 Kg/m^2 di zeolite a chabasite + fertirrigazione ridotta del 37%

L'aggiunta di zeolite è stata fatta lungo tutta la fila di piante per una larghezza di 240 cm (120 cm sui due lati)

I risultati sono riportati in Tabella (Passaglia & Poppi, 2005)

Parametri	Controllo	Tesi 1	Tesi 2	Variazioni (%)	
				Tesi 1	Tesi 2
Raccolto (Kg)	1044	1141	1131	+ 9.3	+ 8.3
Calibro < 77 g (%)	18.4	16.8	12.5	- 1.6	- 5.9
Calibro 105-138 g (%)	28.7	31.0	40.1	+ 2.3	+ 11.4
Acqua irrigua (m^3)	404	335	255	- 17.0	- 37.0
HNO_3 (Kg)	66	55	24	- 17.0	- 37.0
N (Kg)	7.8	6.5	4.9	- 17.0	- 37.0

Tappeto erboso

Sperimentazione sulla coltivazione di *Festuca Arundinacea* in blocchi randomizzati (2 replicazioni) fertilizzati con ternario NPK, inseminati (43 g/m²) ed equamente suddivisi in:

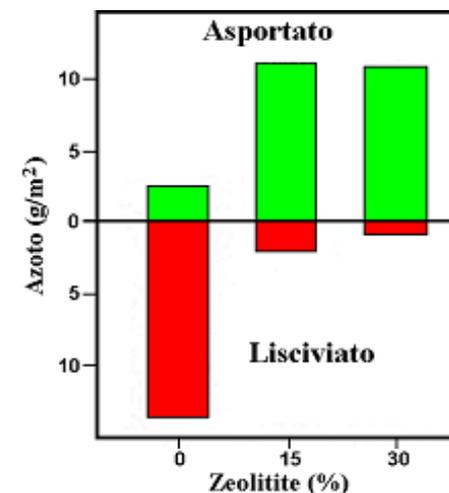
Controllo: substrato USGA (85% di sabbia quarzosa + 15% v/v di torba)

Tesi 1: 85% di substrato USGA + 15% v/v di zeolite a chabasite

Tesi 2: 70% di substrato USGA + 30% v/v di zeolite a chabasite

I risultati (colore e proprietà: 1 = scarso, 9 = ottimo)] sono riportati in Tabella (Volterrani *et al.*, 1999)

Parametri	Controllo	Tesi 1	Tesi 2
Biomassa (g/m²)	56	274	270
Copertura (%)	73	93	94
Colore	4.3	5.8	5.0
Aspetto estetico generale	5.0	6.5	6.5
N lisciviato (g/m²)	13.7	2.1	1.0



Floricoltura

Geranio

a) Sperimentazione in serra presso sulla coltivazione di 40 piante di 5 varietà (*Atlantis*, *Bravo*, *Diabolo*, *Samba*, *Tiffany*) per ognuna delle seguenti tesi:

Controllo 1: substrato base (50% torba nera, 50% torba bianca, 1 Kg/m³ di NPK)

Controllo 2: substrato base + 1.5 Kg/m³ di NPK a lenta cessione (Nitrophosca Gold)

Tesi 1: substrato base + 15% v/v di zeolitite a chabasite arricchita in NH₄

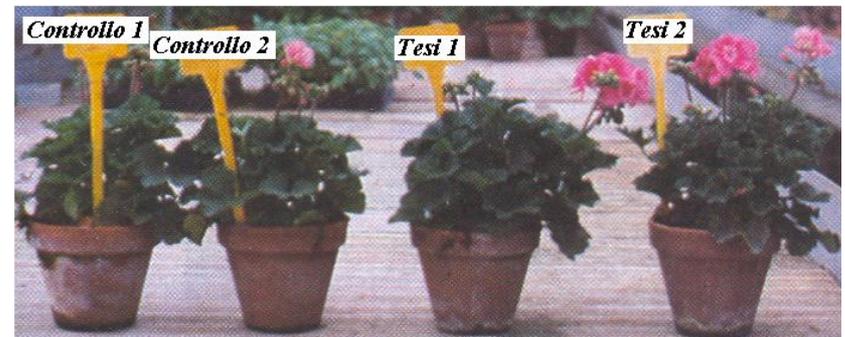
Tesi 2: substrato base + 30% v/v di zeolitite a chabasite arricchita in NH₄.

I parametri morfologici al termine della coltivazione sono riportati in Tabella e Figure (Passaglia *et al.*, 1998).

Parametri	Controllo 1	Controllo 2	Tesi 1	Tesi 2
Fiori (nr.)	146	154	180	188
Boccioli (nr.)	250	246	263	294
Altezza media (mm)	150	170	190	190



Diabolo



Bravo

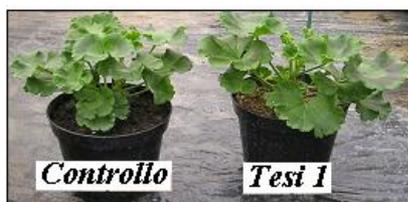
b) Sperimentazione in serra sulla coltivazione in vaso di 20 talee radicate (h = 5-6 cm) della var. *Charmant '98* equamente suddivise in:

Controllo: terriccio di base (40% di terreno agricolo limoso + 30% di letame maturo + 30% di torba nera) e tradizionale fertirrigazione (2g/l di NPK 15.20.25 e 40 g/l di Ca nitrato)

Tesi 1: 70% di terriccio di base + 30% zeolite a chabasite e fertirrigazione tradizionale ridotta del 50%.

I rilievi dei parametri morfologici [altezza media (**h**), numero totale di fiori (**f**) e di boccioli (**b**)] effettuati periodicamente dopo 40 giorni dall'invaso sino al termine della sperimentazione sono riportati in Tabella e rappresentati nell'istogramma e Figure (Passaglia *et al.*, 2005b)

Parametri	Tesi	Rilievi			
		15 Marzo	29 Marzo	5 Aprile	9 Aprile
Altezza media piante (cm)	Controllo	13.4 (2.0)	15.8 (1.4)	15.9 (1.5)	16.7 (1.4)
	Tesi 1	11.4 (1.5)	13.6 (1.1)	14.1 (1.0)	14.6 (1.2)
Numero fiori	Controllo	0	4	17	18
	Tesi 1	1	6	25	26
Numero boccioli	Controllo	1	16	20	29
	Tesi 1	6	20	16	21



15 Marzo



29 Marzo



31 Marzo



9 Aprile

Tagetes patula nana

Coltivazione del cv. *Golden boy* con trapianto delle piante in vaso (250 g di substrato) a 33 giorni dalla semina.

Le tesi (20 piante ognuna) sperimentate sono:

Controllo 1: Cultural (torba Prealpi bavaresi contenente 105 mg/l di NPK)

Controllo 2 = Cultural + fertirrigazione quindicinale (10 g/l di N:P₂O₅: K₂O 20:10:10)

Tesi 1: Cultural + 10 g/vaso di zeolite a phillipsite allo stato naturale

Tesi 2: Cultural + 20 g/vaso di zeolite a phillipsite allo stato naturale

Tesi 3: Cultural + 10 g/vaso di zeolite a phillipsite scambiata con NH₄

Tesi 4: Cultural + 20 g/vaso di zeolite a phillipsite scambiata con NH₄

In Tabella sono riportati i parametri morfologici delle piante rilevati a 15 (21/04) e 57 (2/06) giorni dal trapianto (Accati *et al.*, 1993)

Tesi	Altezza media (cm)		Diametro medio (cm)		Fiori (nr. medio/pianta)		Foglie (nr. medio/pianta)
	21/04	2/06	21/04	2/06	21/04	2/06	2/06
Controllo 1	5.20 bc	11.00 b	18.02 b	15.33 d	0.05 c	5.33 c	75.00 b
Controllo 2	4.78 c	15.67 a	17.69 b	21.00 bc	0.15 b	11.33 ab	221.67 a
Tesi 1	6.53 a	16.33 a	21.48 a	27.58 a	0.20 a	16.67 a	200.00 a
Tesi 2	5.70 b	16.33 a	18.10 b	23.00 b	0.25 a	15.00 a	242.00 a
Tesi 3	5.68 b	10.50 b	18.90 b	17.92 cd	0.15 b	8.00 bc	105.00 b
Tesi 4	5.47 bc	11.33 b	18.76 b	17.33 cd	0.10 bc	7.00 bc	97.67 b



Impatiens walleriana

Coltivazione del cv. *Impulse bianco* con trapianto delle piante in vaso (250 g di substrato) a 40 giorni dalla semina

Le tesi (20 piante ognuna) sperimentate sono:

Controllo 1: Cultural (torba Prealpi bavaresi contenente 105 mg/l di NPK)

Controllo 2: Cultural + fertirrigazione quindicinale (10 g/l di N:P₂O₅: K₂O 20:10:10)

Tesi 1: Cultural + 10 g/vaso di zeolitite a phillipsite allo stato naturale

Tesi 2: Cultural + 20 g/vaso di zeolitite a phillipsite allo stato naturale

Tesi 3: Cultural + 10 g/vaso di zeolitite a phillipsite scambiata con NH₄

In Tabella sono riportati i parametri morfologici delle piante rilevati a 15 (28/04) e 38 (21/05) giorni dal trapianto (Accati *et al.*, 1993).

Tesi	Altezza media (cm)		Diametro medio (cm)		Fiori (nr. medio/pianta)		Foglie (nr. medio/pianta)
	28/04	21/05	28/04	21/05	28/04	21/05	21/05
Controllo 1	4.72 c	10.00 d	10.24 b	13.50 c	6.80 a	71.33 b	97.33 b
Controllo 2	5.70 ab	17.33 bc	11.09 b	16.83 bc	6.95 a	114.00 ab	177.33 a
Tesi 1	5.85 a	20.00 b	12.73 a	22.83 a	7.05 a	127.00 a	167.33 ab
Tesi 2	5.70 ab	24.33 a	10.71 b	22.67 a	7.35 a	106.66 ab	152.67 ab
Tesi 3	5.00 bc	14.00 cd	10.73 b	19.50 ab	6.90 a	139.66 a	143.00 ab
Tesi 4	4.93 c	12.00 d	10.90 b	14.67 ab	6.70 a	94.67 ab	137.67 ab



Garofano

a) Sperimentazione condotta nel 1995 (inizio 30 Maggio) su garofano per fiore reciso cv. *Indios* a fiore rosso alla densità di 22 piante/m² a blocchi randomizzati con 4 replicazioni/tesi e 60 piante/replicazione. Fertirrigazione con controllo della soluzione nutritiva e due cimature. La coltivazione è stata fatta sui seguenti tipi di substrato:

Controllo 1 (C 1): miscela di terreno da orto, torba e foglie di faggio

Controllo 2 (C 2): perlite “Agripan” (Ø 2 mm)

Tesi 1 (T 1): 95% perlite “Agripan” + 5% (v/v) di zeolite a chabasite (Ø 3–6 mm)

Tesi 2 (T 2): 85% perlite “Agripan” + 15% (v/v) di zeolite a chabasite (Ø 3–6 mm)

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella.

Rilievi	n° steli fioriti/pianta				Altezza media steli (cm)				A	B
	Data	19/10	21/11	29/12	C.F.	19/10	21/11	29/12		
Controllo 1	0.4	0.8	0.7	1.5	67.1	71.0	77.0	71.7	37.2	3.9
Controllo 2	1.2	1.0	0.7	1.9	76.6	84.7	77.6	79.6	37.9	5.1
Tesi 1	1.3	0.8	0.8	2.3	80.4	88.8	82.8	84.0	44.5	5.2
Tesi 2	1.4	0.9	0.9	2.4	81.3	87.1	80.2	82.9	41.8	5.7

Numero di steli fioriti per pianta ed altezza media degli steli in tre successivi rilievi e rispettivo cumulativo finale (C.F.) e altezza media finale degli steli (M.F.) al 29/12. A = % di steli fioriti sul totale dei germogli prodotti per pianta. B = numero totale di steli prodotti per pianta.

b) Sperimentazione condotta nel 1996 (inizio 20 Febbraio) su garofano per fiore reciso cv. *Indios* a fiore rosso alla densità di 22 piante/m² a blocchi randomizzati con 4 replicazioni/tesi e 60 piante/replicazione. Fertirrigazione con controllo della soluzione nutritiva e due cimature.

La coltivazione è stata fatta sui seguenti tipi di substrato (già utilizzati nella sperimentazione del 1995):

Controllo 1: miscela di terreno da orto, torba e foglie di faggio

Controllo 2: perlite “Agripan” (Ø 2 mm)

Tesi 1: 95% perlite “Agripan” (Ø 2 mm) + 5% (v/v) di zeolitite a chabasite (Ø 3–6 mm)

Tesi 2: 85% perlite “Agripan” (Ø 2 mm) + 15% (v/v) di zeolitite a chabasite (Ø 3–6 mm)

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella.

Rilievi	n° medio fiori/pianta			Altezza media fiori (cm)				A	B
	2/07	12/07	17/07	24/06	2/07	12/07	17/07		
Controllo 1	1.36	2.25	3.32	80.5	82.2	84.0	84.4	.82	4.14
Controllo 2	2.24	3.41	4.42	90.4	94.0	89.9	87.4	.72	5.14
Tesi 1	1.53	2.52	3.68	95.6	94.5	93.0	88.0	.82	4.50
Tesi 2	1.93	3.10	3.87	96.5	95.0	93.8	83.3	.74	4.61

Numero medio di fiori per pianta (cumulativo di tre raccolte successive) e altezza media dei fiori in 4 raccolte successive. A = numero medio di steli per pianta al 17/07. B = cumulativo finale steli per pianta

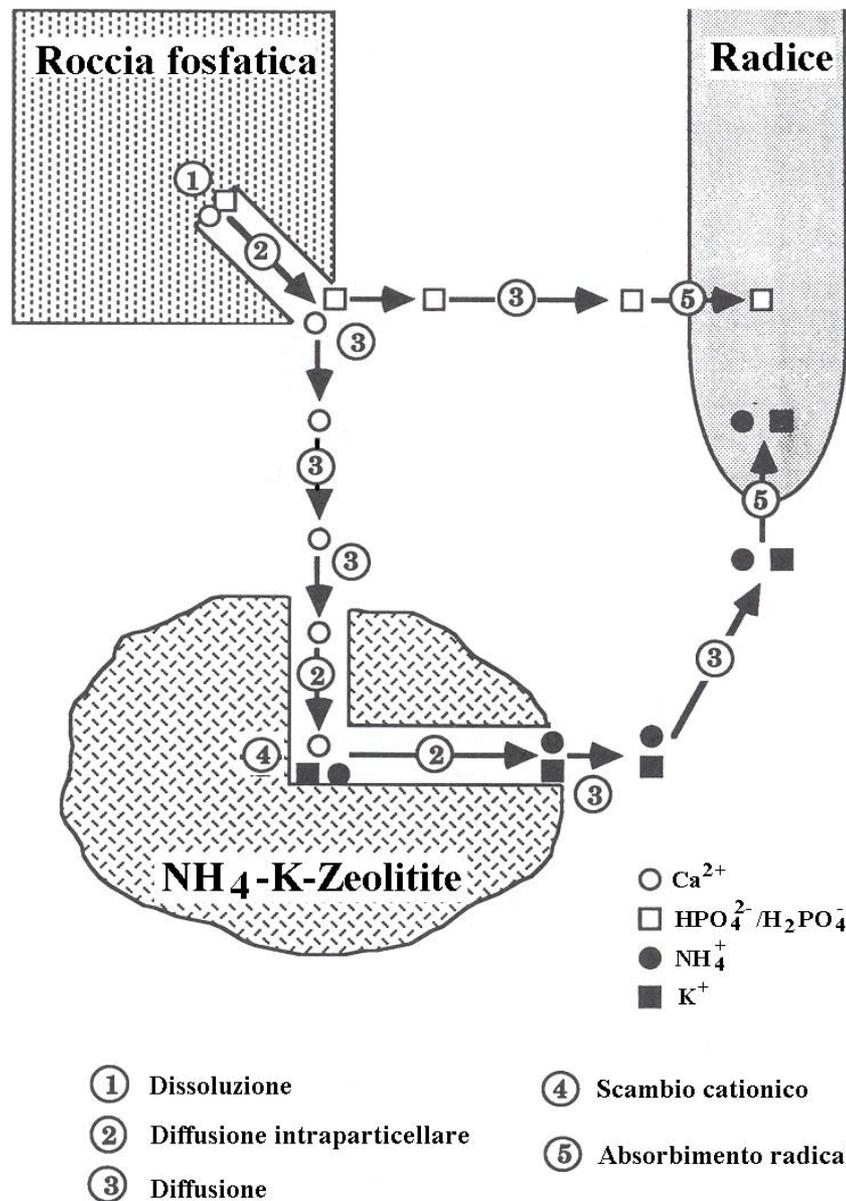
Zeoponica

Termine coniato da ricercatori della NASA per le future coltivazioni in missioni spaziali di lunga durata (stazioni spaziali), ma attualmente applicabili anche a quelle in condizioni ambientali estreme (stazioni in Antartide).

La coltivazione avviene su un substrato che fornisce gli elementi essenziali per le piante (N, P, K) in un sistema acquoso statico eliminando in tal modo le pompe ed i sistemi di monitoraggio richiesti nella tradizionale coltivazione “idroponica”.

Ming *et al.* (1995) hanno effettuato una sperimentazione sulla coltivazione di **grano** su un substrato (“substrato zeoponico”) costituito da zeolite scambiata con NH_4 e con K (rapporto 3:1) miscelate con apatite (fosfato tricalcico insolubile) sintetica (**T1**) e naturale (**T2**) e semplice irrigazione. I risultati (deviazioni standard su 4 replicazioni) sulla produzione e la concentrazione di elementi nutrienti primari dopo 45 giorni e 90 giorni sono riportati in Tabella e confrontati con quelli della coltivazione su sabbia quarzosa pre-saturata con soluzione di Hagland (N 224, K 235, Ca 160, P 62, S 32, Mg 24 mg/l) e fertirrigata con la stessa soluzione (**Controllo**).

Tesi	Giorni	Peso secco pianta (g/vaso)	Contenuto in nutrienti della pianta (peso %)		
			N	P	K
Controllo	45	5.46 (0.38)	3.05 (0.40)	0.76 (0.08)	5.72 (0.25)
	90	6.88 (0.45)	2.19 (0.39)	0.39 (0.08)	4.48 (0.50)
T1	45	10.65 (2.02)	4.67 (0.22)	2.37 (0.29)	5.20 (0.26)
	90	6.94 (1.66)	4.52 (0.25)	1.58 (0.23)	3.13 (0.16)
T2	45	12.28 (1.03)	4.31 (0.11)	1.87 (0.11)	5.08 (0.12)
	90	5.79 (0.84)	3.48 (0.14)	1.45 (0.08)	2.81 (0.09)

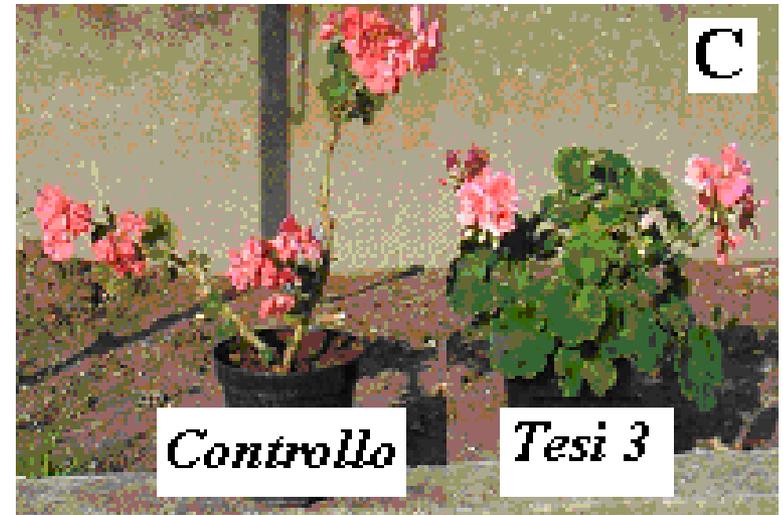


Rappresentazione diagrammatica dei diversi trasporti e processi di reazione che controllano il rilascio di nutrienti (N,P,K) da parte di miscele di NH₄-K-zeolite e roccia fosfatica (adattato da Allen & Ming, 1995)

La concreta possibilità di utilizzare “substrati zeoponici” in alternativa alla “idroponica” con evidenti vantaggi economici ed ambientali è stata confermata da una sperimentazione sulla coltivazione di **geranio** (Passaglia *et al.* 2005c).

Rispetto alle piante coltivate su terriccio e fertirrigazione tradizionale, quelle coltivate su substrato di zeolite a chabasite arricchita in NH_4 - K e apatite naturale e sola irrigazione hanno mostrato al termine della coltivazione (Figura A) un'elevata uniformità con normale presenza di inflorescenze (fiori + boccioli), ma di altezza ridotta (circa 8 cm contro circa 16 cm della coltivazione tradizionale).

Le stesse piante, solamente irrigate, hanno però mostrato un continuo e progressivo sviluppo vegetativo presentando (Figura B) dopo circa 7 mesi (Novembre) altezza standard (~ 16 cm), apparato fogliare ben sviluppato e presenza di fiori freschi e, quindi, aspetto uguale ad una pianta al termine della coltivazione tradizionale e decisamente migliore di quello delle piante tradizionali nello stesso periodo (Figura C).



**Alternativa ai fitofarmaci nella lotta ai
micopatogeni delle colture**

DIFESA SU vitigno di MONTEPULCIANO

Sperimentazioni effettuate in un vigneto di Montepulciano di azienda biologica di Paglieta (CH)

ANTIBOTRITICA (muffa grigia *Botrytis cinerea*)

La *Botrytis cinerea* (muffa grigia) è un patogeno responsabile di elevati danni quali-quantitativi alla produzione

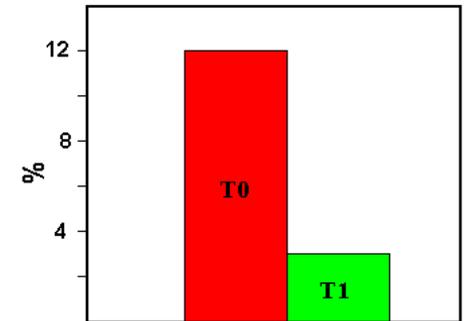
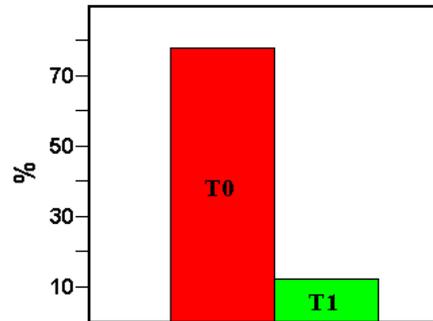
T0 Testimone trattato con tradizionali sali rameici

T1 Tesi trattata con 30 kg/ha di zeolite micronizzata (4 trattamenti dai primi di settembre)

I rilievi sono stati effettuati nella prima decade di Ottobre osservando circa 100 grappoli/tesi scelti a caso.

la % di grappoli colpiti da *botrite* (A) e da *marciumi acidi* (B) sono riportati in tabella e visualizzati nell' istogramma

Tesi	A	B
T0	78	12
T1	12	3



TIGNOLETTA (*Lobesia botrana*) della vite

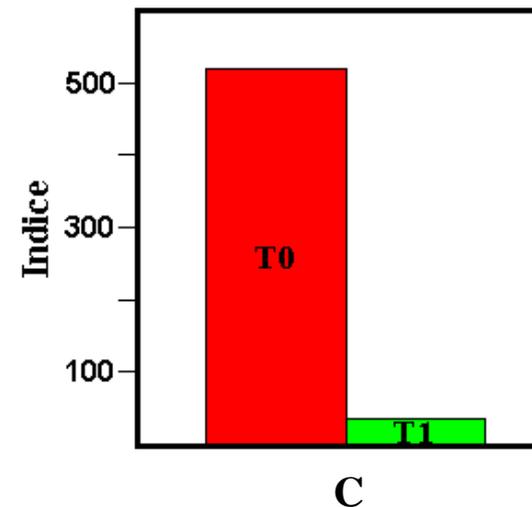
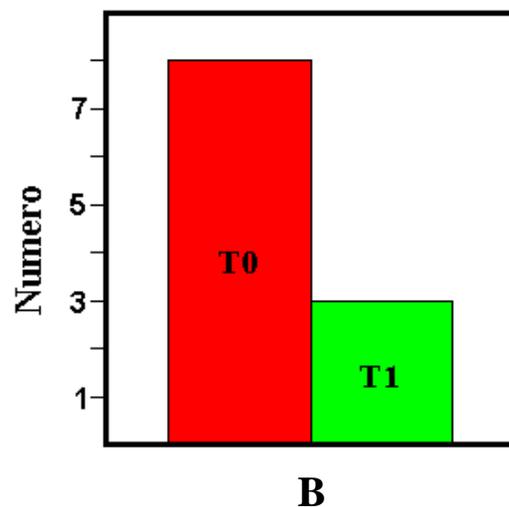
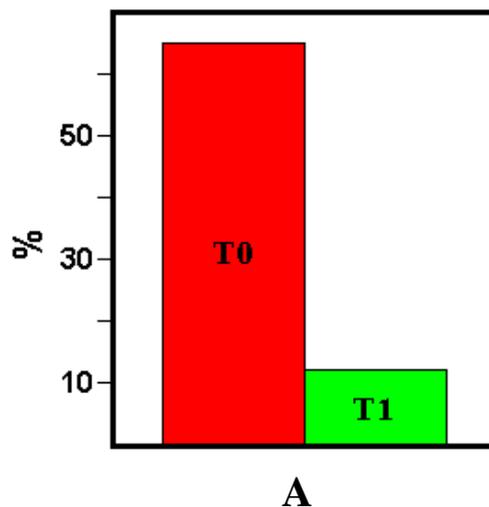
La *tignoletta* della vite rappresenta l'insetto fitofago più importante per la coltura della vite soprattutto nell'Italia Meridionale in quanto oltre a causare un danno diretto, provocano gravi e più consistenti danni indiretti consistenti nello sviluppo di marciumi quali *Botrite*, *Aspergillus*, *Penicillium* ecc.

T0 Testimone trattato con tradizionali sali rameici

T1 Tesi trattata con 30 kg/Ha di zeolite micronizzata distribuita con solforatrice opportunamente tarata (4 trattamenti). A fine settembre è stata fatta l'analisi dell'incidenza dei danni mediante osservazione di 100 grappoli prelevati a caso.

I rilievi riguardanti le % di grappoli colpiti (**A**), di acini colpiti per grappolo (**B**) e l'indice di attacco (**C = A x B**) nel Testimone (**T0**) e nella tesi sperimentale (**T1**) sono riportati in tabella e visualizzati nel relativo istogramma.

Tesi	A	B	C
T0	65	8	520
T1	12	3	36



POMODORO DA MENSA (cultivar *minerva*)

Lotta alla *CLADOSPORIOSI*

Nelle serre, a causa di particolari condizioni microclimatiche (elevate T e U.R.), la pressione dei micopatogeni che colpiscono la pianta è molto elevata e, frequentemente, si verificano gravi attacchi difficilmente contenibili con conseguenti notevoli danni alla produzione.

Sperimentazione effettuata presso un'azienda orticola specializzata di “qualità controllata” di Salto di Fondi (Latina) utilizzando tre serre fredde comunicanti (A, B, C) contenenti ognuna 10.000 piante in cui sono stati effettuati i trattamenti antifungini come da schema sottostante.

A	B	C
Formulati chimici + Zeolite a chabasite micronizzata	Formulati chimici	Formulati chimici + Zeolite a chabasite micronizzata

T0: Testimone: trattamento tradizionale con i seguenti formulati chimici (tra parentesi le date di applicazione): Equezion (28 Dicembre); Ridomil (12 Gennaio); Curzate (13 Febbraio); Cuproxat (30 Marzo, 1 Aprile; 18 Aprile)

T1: Tesi sperimentale: trattamento con formulati chimici sino al 1 Aprile e quindi (alle ore 8.00 del 15 Aprile) con 3 Kg/1000 m² di zeolite con distribuzione “ a secco” sulle piante ancora molto bagnate da condensa notturna.

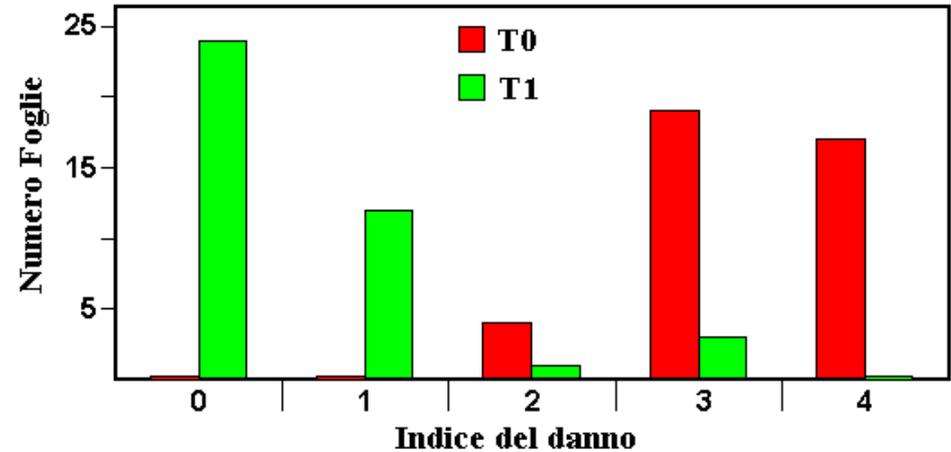
- Campionatura: 10 maggio con valutazione del danno su 40 foglie composte per tesi

Indice del danno: numero di macchie per foglia espresso secondo la seguente scala:

0 = 0; **1** = 1; **2** = 3; **3** = più macchie; **4** = più del 50% della superficie della foglia con macchie

I dati dei rilievi relativi all'indice del danno nel testimone (**T0**) e nella tesi sperimentale (**T1**) sono riportati nella sottostante tabella e visualizzati nel relativo istogramma.

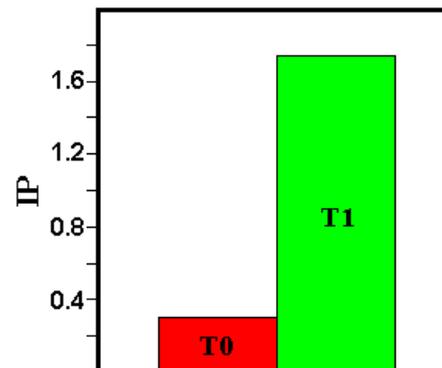
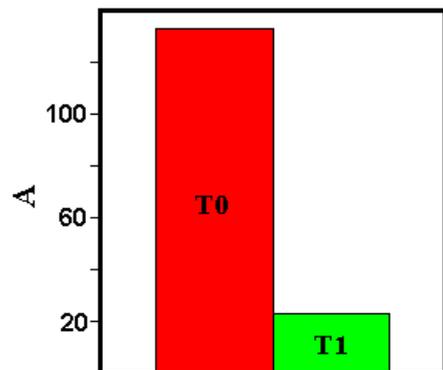
Indice del danno	Foglie (No.)	
	T0	T1
0	0	24
1	0	12
2	4	1
3	19	3
4	17	0



Indicando con **A** l'aggregazione dei rispettivi indici del danno, tale parametro è uguale a 133 nel trattamento tradizionale (**T0**) e a 23 nella tesi sperimentale (**T1**).

Assumendo come indice di protezione (**IP**) il rapporto tra numero di foglie esaminate (40) e il parametro **A**, esso risulta di 0.30 in **T0** e di 1.74 in **T1**

Nel sottostante diagramma vengono confrontati visivamente i valori di aggregazione degli indici del danno (**A**) e degli indici di protezione (**IP**) rilevati nella coltivazione tradizionale (**T0**) e in quella sperimentale (**T1**)



ZUCCHINO (cultivar *Gheppio*)

Lotta allo *oidio* (Mal Bianco)

Nella coltura protetta dello zucchini in, lo *Oidio* è una patologia capace di distruggere in poche settimane l'intero apparato fogliare delle piante, soprattutto in giornate con condizioni climatiche favorevoli ($T = 15-25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $U.R > 90\%$).

Normalmente, la difesa consiste in interventi a base di antioidici di sintesi o con l'impiego di zolfo, tradizionalmente, con applicazioni ogni 10-12 giorni.

E' stata, quindi, fatta una prova sperimentale allo scopo di valutare l'azione preventiva/protettiva delle zeolite a chabasite micronizzata miscelata con zolfo a dosi ridotte del 50% rispetto a quelle adottate tradizionalmente nella pratica aziendale.

Sperimentazione effettuata in serra fredda (file binate a 80 cm sulla fila e 100 cm tra la file; distanza tra le bine: 220 cm) di un'azienda Laziale a vocazione orticola, specializzata nella coltivazione a rotazione del pomodoro da mensa e dello zucchini nel ciclo autunno- inverno.

Trattamenti antioidici: 20 marzo, 5 aprile, 20 aprile, 10 maggio.

T0: Testimone: trattamento tradizionale con zolfo micronizzato (100g/100L d'acqua)

T1: Tesi sperimentale: trattamento con zeolite (3 kg/1000 m²) + zolfo micronizzato (50g/100L d'acqua) con distribuzione mediante impolveratrice ad aria; zolfo con diluizione in acqua.

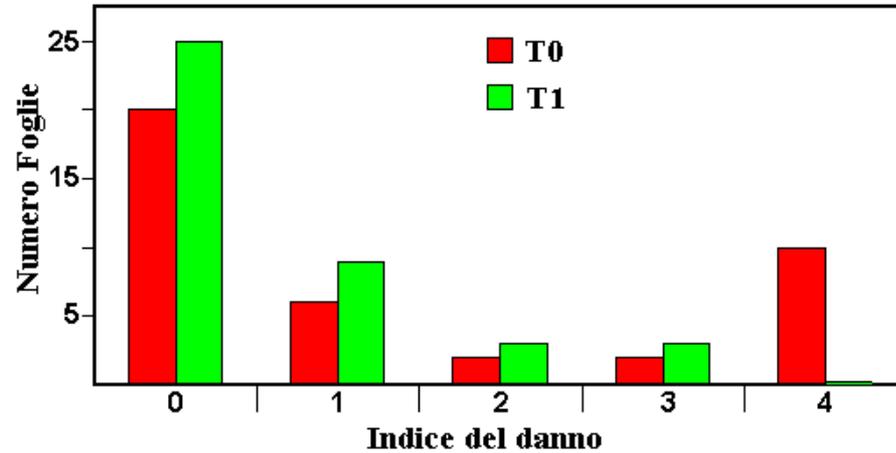
Campionatura: 20 maggio 2006 con valutazione del danno su 40 foglie per tesi inserite all'altezza di 60 cm.

Indice del danno: % di superficie della foglia colpita espressa secondo la seguente scala:

0 = 0%; **1** = 5-10%; **2** = 10-30%; **3** = 30-50%; **4** = > 50%

I dati dei rilievi riguardanti l'indice del danno nel testimone (**T0**) e nella tesi sperimentale (**T1**) sono riportati nella sottostante tabella e visualizzati nel relativo istogramma.

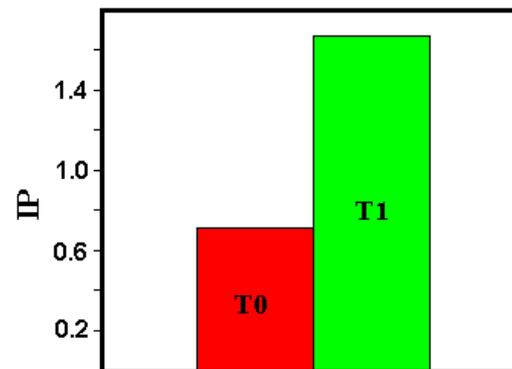
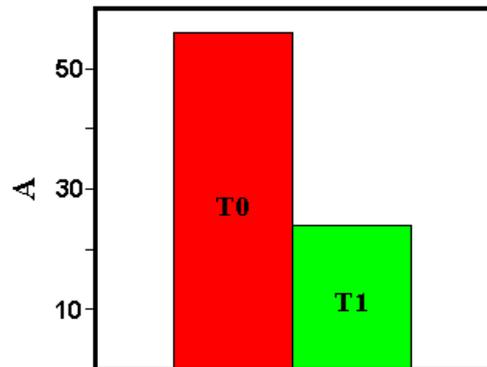
Indice del danno	Foglie (No.)	
	T0	T1
0	20	25
1	6	9
2	2	3
3	2	3
4	10	0



Indicando con **A** l'aggregazione dei rispettivi indici del danno, tale parametro è uguale a 56 nel trattamento tradizionale (**T0**) e a 24 nella tesi sperimentale (**T1**).

Assumendo come indice di protezione (**IP**) il rapporto tra numero di foglie esaminate (40) e il parametro **A**, esso risulta di 0.71 in **T0** e di 1.67 in **T1**.

Nel sottostante diagramma vengono confrontati visivamente i valori di aggregazione degli indici del danno (**A**) e degli indici di protezione (**IP**) rilevati nella coltivazione tradizionale (**T0**) e in quella sperimentale (**T1**)



•Ai fini applicativi sono da rilevare i seguenti altri aspetti:

- assenza totale di fitotossicità
- elevata persistenza
- nessuna interferenza sulla presenza delle api
- assenza di residui imbrattanti sulle zucchine
- ottima azione di cicatrizzazione delle ferite da distacco

Azione Antiparassitaria

su

Derrate Alimentari

RISONE var. Loto

Infestante: *Sitophilus oryzae*

Pagani M., Bassani S., Ferraris G. (1997).- Effetti di alcuni silicati nei confronti di *Sitophilus oryzae* su riso. *Atti 6° Simposio Difesa Antiparassitaria nelle Industrie Alimentari* (Piacenza, 24-26 settembre 1997), 435 – 441.

T0 (Testimone): senza aggiunta di antiparassitari

T1: aggiunta di 1% di zeolite a clinoptilolite

T2: aggiunta di 1% di bentonite

T3: aggiunta di 1% di sepiolite

20 campioni di riso di 100g ognuno collocati in contenitori cubici (lato di 8 cm) di plastica trasparente: 5 campioni sono stati destinati al Testimone (**T0**), 5 alla tesi **T1**, 5 alla tesi **T2** e 5 alla tesi **T3**

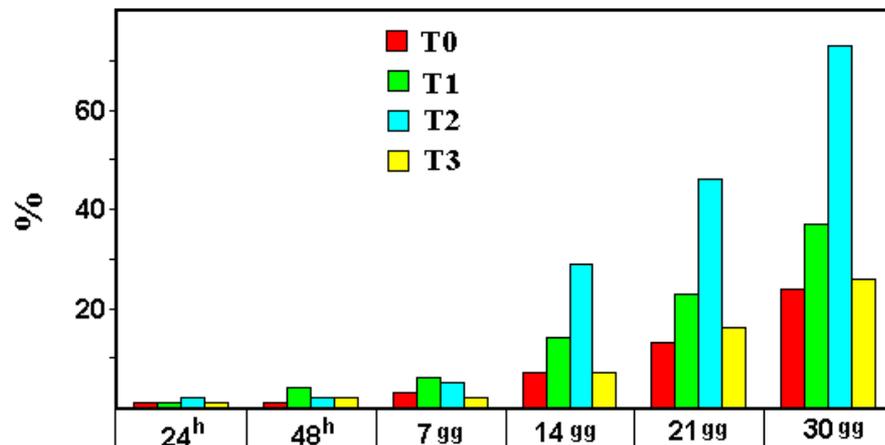
Ogni campione è stato infestato con 20 adulti di *Sitophilus oryzae*.

I contenitori sono stati conservati a T di ~ 25 °C, ad umidità di ~ 75% ed a buio costante.

I controlli sono stati effettuati a 24^h, 48^h, 7, 14, 21 e 30 giorni; ad ogni controllo venivano registrati i *Sitophilus oryzae* morti per stimare l'efficacia insetticida dei materiali aggiunti.

La percentuale di insetti rinvenuti morti nei controlli sono riportati nella Tabella e raffigurati nell'istogramma

Test	24 ^h	48 ^h	7 gg	14 gg	21 gg	30 gg
T0	1	1	3	7	13	24
T1	1	4	6	14	23	37
T2	2	2	5	29	46	73
T3	1	2	2	7	16	26



Süss (Comunicazione personale, 2009)

T0 (Testimone): senza aggiunta di antiparassitari

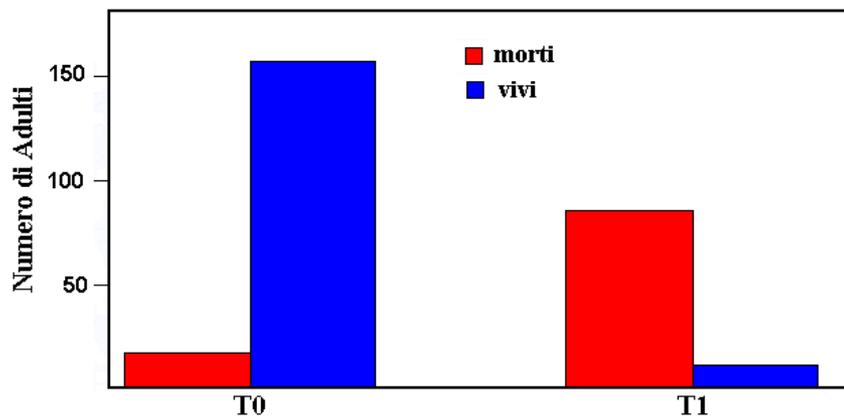
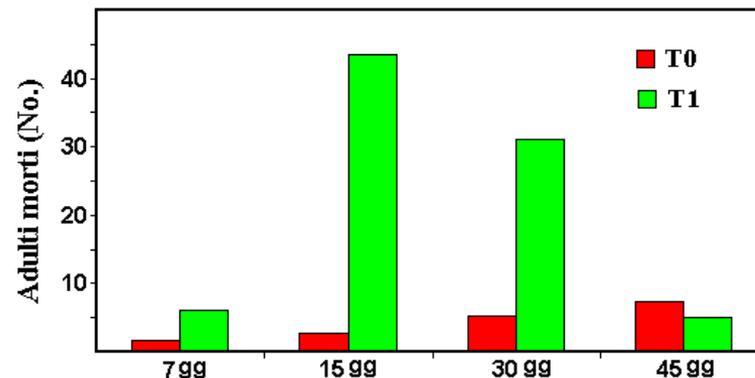
T1: aggiunta di 1% di zeolite a chabasite (granulometria < 200 µm)

4 Kg di risone sono stati infestati con 100 individui di *Sitophilus oryzae*

Dopo 20 giorni, tempo necessario per la ovideposizione, il materiale è stato suddiviso in 8 campioni (500 g per replica) di cui 4 destinati al testimone (**T0**) e 4 alla tesi sperimentale (**T1**). In questa fase, al fine di verificare l'eventuale mortalità indotta dall'aggiunta di zeolite, sono stati eliminati gli individui adulti vivi e morti e introdotti in ogni campione 10 adulti "freschi".

Sono stati effettuati controlli sul materiale testimone (**T0**) e della tesi sperimentale (**T1**) dopo 7, 15, 30, 45 e 60 giorni valutando il numero di adulti di *Sitophilus oryzae* morti (tabella e relativo diagramma).

Test	7 gg	15 gg	30 gg	45 gg
T0	1.75	2.75	5.25	7.25
T1	6	43.5	31	5



Da un controllo effettuato a 60 giorni, il numero complessivo di adulti vivi e morti di *Sitophilus oryzae* in **T0** e in **T1** è rappresentato nell'istogramma a lato

Infestante: *Rhyzopertha dominica*

Süss (Comunicazione personale, 2009)

4 Kg di risone sono stati infestati con 100 individui di *Rhyzopertha dominica*.

Dopo 20 giorni, tempo necessario per la ovideposizione, il materiale è stato suddiviso in 8 campioni (500 g per replica) di cui 4 destinati al testimone e 4 alla tesi sperimentali. In questa fase, al fine di verificare l'eventuale mortalità indotta dall'aggiunta di zeolite, sono stati eliminati gli individui adulti vivi e morti e introdotti in ogni campione 10 adulti "freschi".

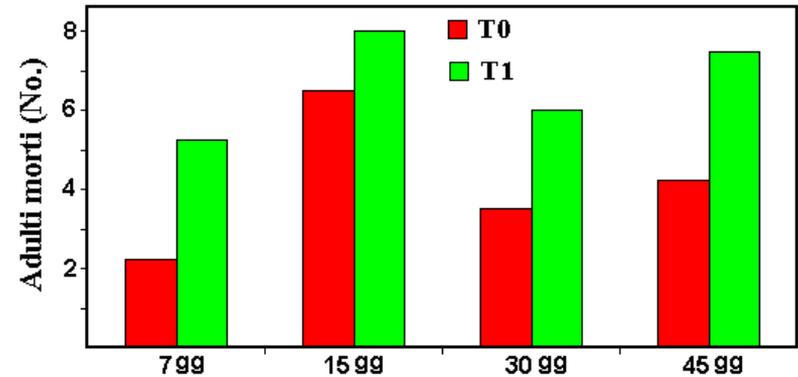
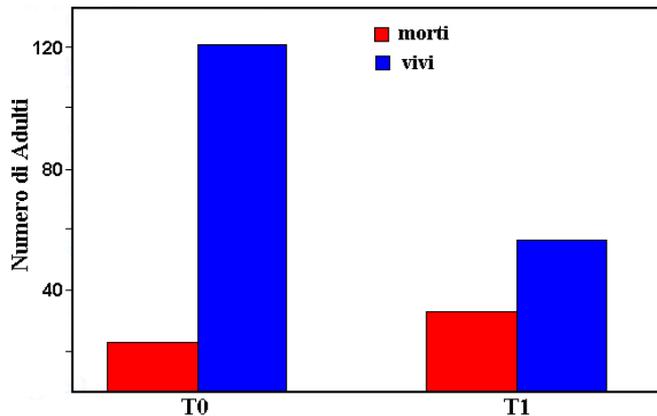
Sono stati effettuati controlli dopo 7, 15, 30, 45 e 60 giorni

1° Test: T0 (Testimone): senza aggiunta di antiparassitari

T1: aggiunta di 1% di zeolite a chabasite (granulometria < 200 µm)

Nella Tabella e relativo diagramma è riportato il numero di adulti risultati morti nei controlli.

Test	7 gg	15 gg	30 gg	45 gg
T0	2.25	6.5	3.5	4.25
T1	5.25	8	6	7.5



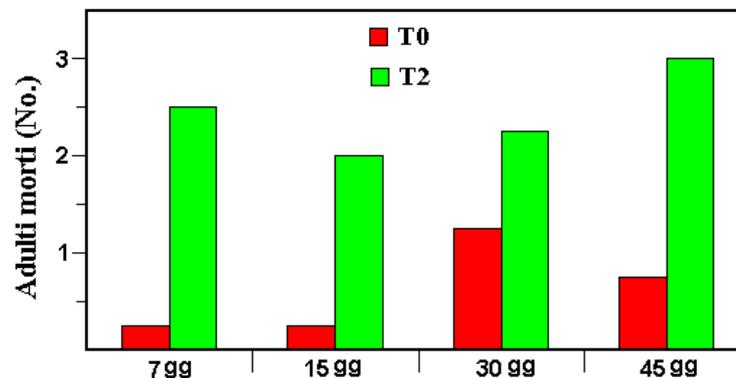
Da un controllo effettuato a 60 giorni, il numero complessivo di adulti vivi e morti di *Sitophilus oryzae* in T0 e in T1 è rappresentato nell'istogramma a lato

2° Test: T0 (Testimone): senza aggiunta di antiparassitari

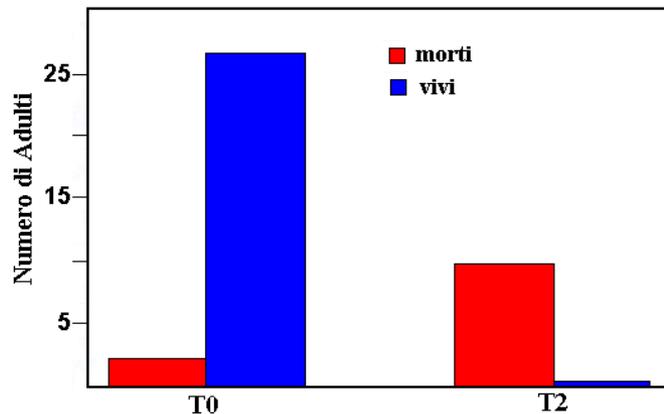
T2: aggiunta del 2% di zeolite a chabasite (granulometria < 200 µm)

Nella Tabella e relativo diagramma è riportato il numero di adulti risultati morti nei controlli.

Test	7 gg	15 gg	30 gg	45 gg
T0	0.25	0.25	1.25	0.75
T2	2.5	2	2.25	3



Dal controllo effettuato a 60 giorni, il numero complessivo di adulti vivi e morti di *Rhyzopertha dominica* nel testimone (T0) e nella tesi sperimentale (T2) è rappresentato nell'istogramma.



Grano tenero

Contessi A. & Mucciolini G. (1997).- Prove comparative di efficacia insetticida di polveri silicee a base di zeoliti e di farina fossile di diatomee. *Atti 6° Simposio Difesa Antiparassitaria nelle Industrie Alimentari* (Piacenza, 24-26 settembre 1997), 425 – 433.

Infestanti: *Rhyzopertha dominica* (F.), *Sitophilus oryzae* (L.), *Tribolium castaneum* (Herbst)

T0 (Testimone): senza aggiunta di insetticidi

T1: aggiunta di 0.1% di zeolite a clinoptilolite in granulometria fine

T2: aggiunta di 0.1% di bentonite

T3: aggiunta di 0.1% di diatomite (Dryacide® - Australia)

T4: aggiunta di 0.1% di diatomite (Insecto® - USA)

T5: aggiunta di 0.1% di diatomite (Protect-It® - Canada)

Per ogni tesi sono state predisposte due ripetizioni contenenti ciascuna 1 Kg di grano tenero (U.R. 12%) precedentemente sottoposto a trattamento di fumigazione con fosfina per eliminare eventuali infestazioni.

Il grano è stato posto in vasi da 2L a cui sono state aggiunte e omogeneamente miscelate le quantità di polveri e, quindi, immessi per ogni specie 20 insetti adulti vivi provenienti da allevamenti di laboratorio.

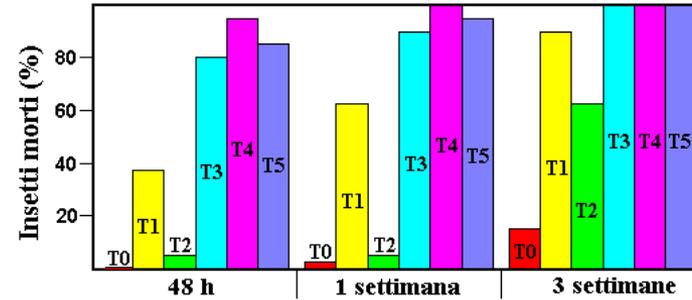
I vasi, chiusi con un tappo provvisto di una reticella di nylon, sono stati infine riposti in cella termostata a 25 °C e al 56% di U.R.

I rilievi sono stati effettuati dopo 48h, 1 settimana e 3 settimane. Dopo ogni setacciatura per il conteggio degli insetti, la polvere raccolta sotto i setacci è stata rimescolata al grano e gli eventuali insetti vivi sono stati rimessi nei vasi.

Nelle tabelle sottostanti sono riportate le % di insetti morti ottenute dalle medie delle due replicazioni per tesi nelle tre letture temporali e relative alle tre specie di insetti. I dati delle Tabelle sono visualizzati nei relativi istogrammi.

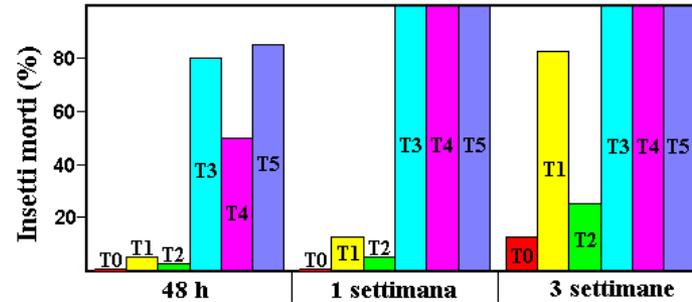
Rhyzopertha dominica

Tesi	Rilievi		
	48 h	1 settimana	3 settimane
T0	0	2.5	15
T1	37.5	62.5	90
T2	5	5	62.5
T3	80	90	100
T4	95	100	100
T5	85	95	100



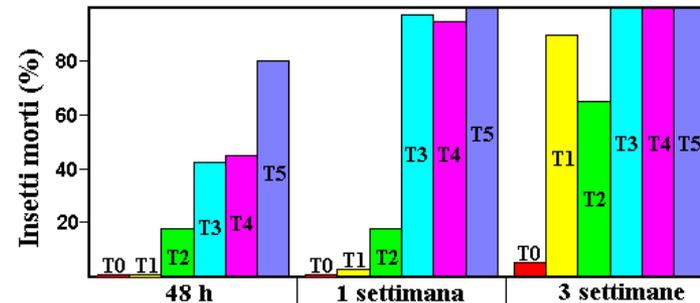
Sitophilus oryzae

Tesi	Rilievi		
	48 h	1 settimana	3 settimane
T0	0	0	12.5
T1	5	12.5	82.5
T2	2.5	5	25
T3	80	100	100
T4	50	100	100
T5	85	100	100



Tribolium castaneum

Tesi	Rilievi		
	48 h	1 settimana	3 settimane
T0	0	0	5
T1	0	2.5	90
T2	17.5	17.5	65
T3	42.5	97.5	100
T4	45	95	100
T5	80	100	100



FRUMENTO

Süss (Comunicazione personale, 2009)

Infestante: *Sitophilus oryzae* (L.)

T0 (Testimone): senza aggiunta di antiparassitari

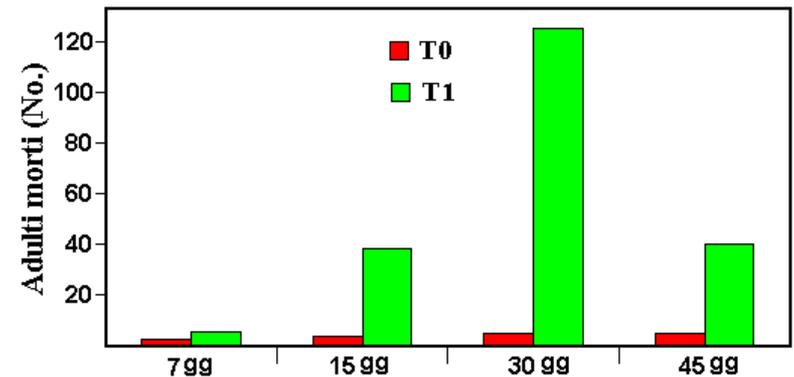
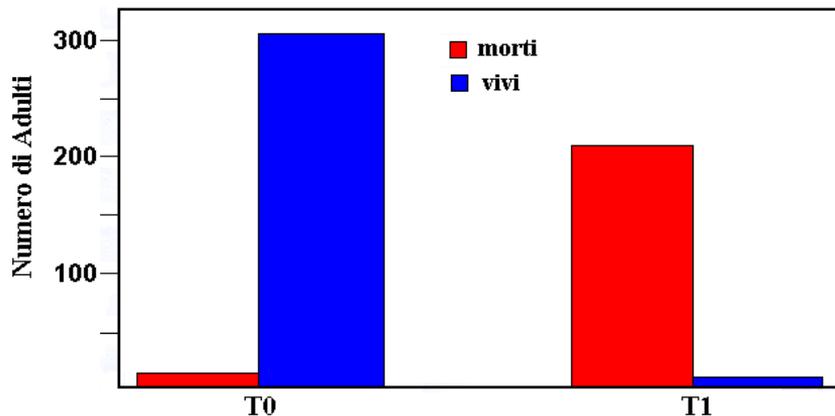
T1: aggiunta di 1% di zeolite a chabasite (granulometria < 200 µm)

4 Kg di frumento sono stati infestati con 100 individui di *Sitophilus oryzae*.

Dopo 20 giorni, tempo necessario per la ovideposizione, il materiale è stato suddiviso in 8 campioni (500 g per replica) di cui 4 destinati al testimone (**T0**) e 4 alla tesi sperimentale (**T1**). In questa fase, al fine di verificare l'eventuale mortalità indotta dall'aggiunta di zeolite, sono stati eliminati gli individui adulti (vivi e morti) e introdotti in ogni campione 10 adulti "freschi".

Sono stati effettuati controlli sul materiale testimone (**T0**) e della tesi sperimentale (**T1**) dopo 7, 15, 30, 45 e 60 giorni valutando il numero di adulti di *Sitophilus oryzae* morti (tabella e relativo diagramma).

Test	7 gg	15 gg	30 gg	45 gg
T0	2.25	3.25	4.5	5
T1	5.25	38	125.5	39.75



Da un controllo effettuato a 60 giorni, il numero complessivo di adulti vivi e morti di *Sitophilus oryzae* in **T0** e in **T1** è rappresentato nell'istogramma a lato

Infestante: *Rhyzopertha dominica*

4 Kg di frumento sono stati infestati con 100 individui di *Rhyzopertha dominica*.

Dopo 20 giorni, tempo necessario per la ovideposizione, il materiale è stato suddiviso in 8 campioni (500 g per replica) di cui 4 destinati al testimone e 4 alla tesi sperimentali. In questa fase, al fine di verificare l'eventuale mortalità indotta dall'aggiunta di zeolite, sono stati eliminati gli individui adulti (vivi e morti) e introdotti in ogni campione 10 adulti "freschi".

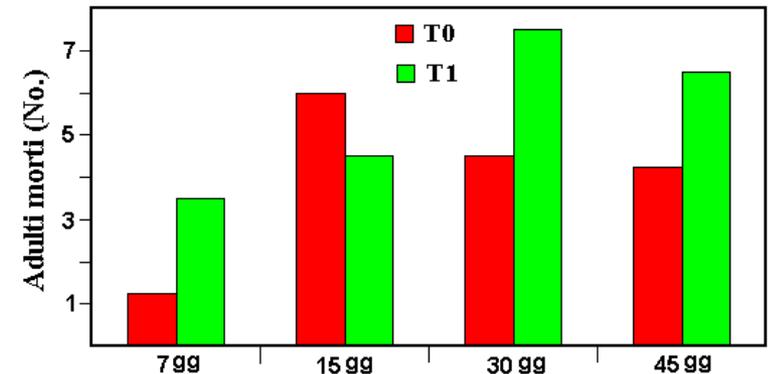
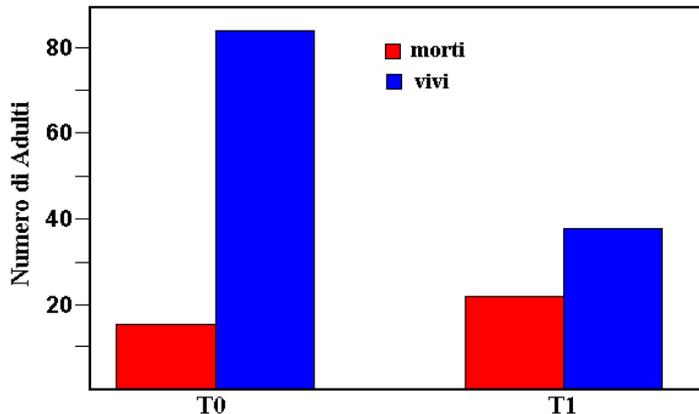
Successivamente, sono stati effettuati controlli dopo 7, 15, 30, 45 e 60 giorni

1° Test: T0 (Testimone): senza aggiunta di antiparassitari

T1: aggiunta di 1% di zeolite a chabasite (granulometria < 200 µm)

Nella tabella e relativo diagramma è riportato il numero di adulti risultati morti nei controlli.

Test	7 gg	15 gg	30 gg	45 gg
T0	1.25	6	4.5	4.25
T1	3.5	4.5	7.5	6.5



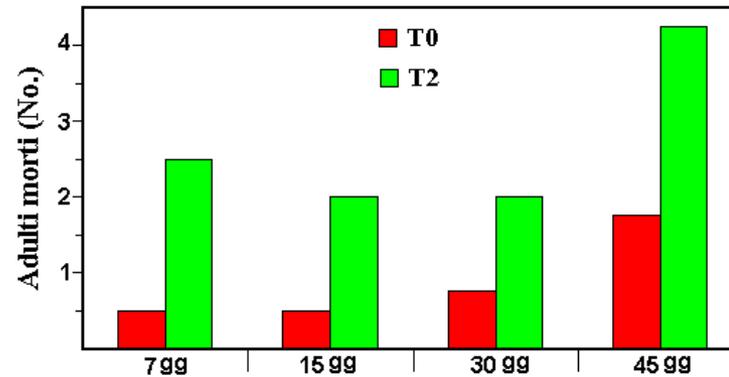
Da un controllo effettuato a 60 giorni, il numero complessivo di adulti vivi e morti di *Sitophilus oryzae* in T0 e in T1 è rappresentato nell'istogramma a lato

2° Test: T0 (Testimone): senza aggiunta di antiparassitari

T2: aggiunta del 2% di zeolite a chabasite (granulometria < 200 µm).

Nella Tabella e relativo diagramma è riportato il numero di adulti risultati morti nei controlli.

Test	7 gg	15 gg	30 gg	45 gg
T0	0.5	0.5	0.75	1.75
T2	2.5	2	2	4.25



Da un controllo effettuato a 60 giorni, il numero complessivo di adulti vivi e morti di *Rhyzopertha dominica* nel testimone (**T0**) e nella tesi sperimentale (**T2**) è rappresentato nel sottostante istogramma.

