



# Impianti di depurazione, la determinazione robotizzata dei tensioattivi non ionici

*Per migliorare la gestione degli impianti di depurazione, ai fini di una maggiore tutela ambientale, Hera spa ha verificato l'opportunità di aggiungere anche i tensioattivi non ionici al monitoraggio in continuo dei depuratori civili. Dopo un'ampia indagine di mercato, gli strumenti più adatti sono risultati gli analizzatori in continuo. Lo studio presentato nell'articolo, iniziato nel 2004, riporta i positivi risultati della sperimentazione in una stazione d'analisi automatica.*

38

L'organizzazione di Hera spa - Divisione Ambiente, preposta alla gestione dell'impianto di trattamento fanghi industriali di Bologna (di seguito ITFI), dopo aver condotto indagini di ricerca di monitor analitici per la determinazione automatica in campo di svariati parametri ha individuato, nella gamma delle strumentazioni esaminate, lo strumento in un monitor in grado di determinare, oltre ad alcuni parametri utili alla corretta gestione dell'impianto, (ammoniaca e cloruri), anche i tensioattivi anionici.

I tensioattivi di natura non ionica, costituiti principalmente da alcoli superiori etossilati, alchil-fenoli etossilati, acidi ed esteri etossilati ed esteri di polialcoli etossilati, con contenuto di ossido di etilene variabile da 40 all'80%, trovano ormai sempre maggior impiego sia nella detergenza domestica, sia in quella industriale. Da ciò consegue la necessità di incrementare il

numero di analisi sia da parte dei gestori di impianti di depurazione, sia degli enti preposti alla verifica del rispetto dei limiti e, quindi, il maggior numero di richieste ai laboratori gestionali e di controllo. Diversi sono i metodi manuali di determinazione, riportati in letteratura, per queste sostanze:

- colorimetrico in sistema monofasico con I<sub>2</sub>/KI (505 nm)
- colorimetrico in sistema bifasico con sodio picrato (420 nm)
- colorimetrico in sistema bifasico con cobalto tiocianato (600 nm)
- titolazione potenziometrica finale da precipitazione con reattivo di Dragendorff
- titolazione colorimetrica con Tetrakis e indicatore Blu vittoria
- colorimetrico in sistema bifasico con 3,3',5,5'-tetrabromofenolftaleinestilistere (TBPE, 610 nm).

Tutti i metodi sono soggetti più o meno alle stesse interferenze, riferite a varie sostanze che, pur non essendo tensioattivi, contengono al loro interno gruppi etossi-

lici o ossidrilici che possono dare le stesse reazioni dei tensioattivi non ionici (polialcol, poliglicol, e frazioni di detergenti parzialmente biodegradati); non risultano invece disponibili al momento metodi automatizzati idonei sia per monitorare il parametro sugli impianti, sia per la determinazione sul singolo campione estemporaneo.

### Parte sperimentale

Per sviluppare un metodo automatico è stata scelta, come base d'investigazione, la procedura colorimetrica bifasica con TBPE considerando che:

- la colorimetria è la tecnica analitica che si adatta di più all'automazione
- la colorimetria bifasica è la più libera da interferenze su campioni a matrici sporche
- il metodo al TBPE è sensibile alla basse concentrazioni al pari della titolazione con Tetrakis
- il metodo manuale al TBPE



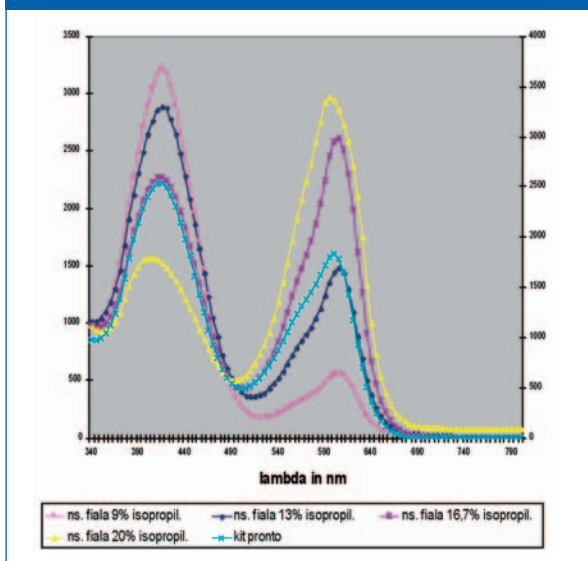
Monitor Hydronova 2010

risulta essere il più usato nei laboratori ed esiste in commercio anche in forma di kit pronto all'uso che permette la determinazione dei NJ mediante l'utilizzo di un semplice colorimetro portatile rendendolo, di fatto, il metodo elettivo per i controlli in campo.

La possibile applicazione per analisi in automatico è stata investigata in via preliminare sul metodo manuale, in particolare sull'indicatore cromo-ionoforo TBPE, per robotizzare al meglio la procedura analitica. Dall'indagine sono emersi i seguenti punti:

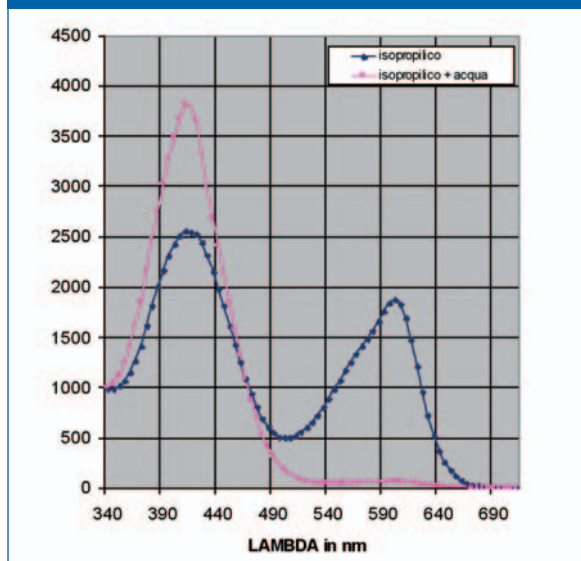
- il TBPE è da solubilizzare in isopropanolo (risultante il miglior solvente)
- il TBPE in soluzione può presentarsi in due forme (una gialla e l'altra azzurra) in equilibrio tra di loro che presentano i loro massimi di assorbimento a 410 nm e 605 nm circa
- tali forme sono in equilibrio tra di loro sia in funzione del pH, sia della concentrazione di tensioattivi non ionici
- il TBPE si presenta nella forma blu legandosi con l'idrossile dell'isopropanolo disciolto in dicloro-

Fig. 1 Influenza dell'alcool isopropilico su TBPE



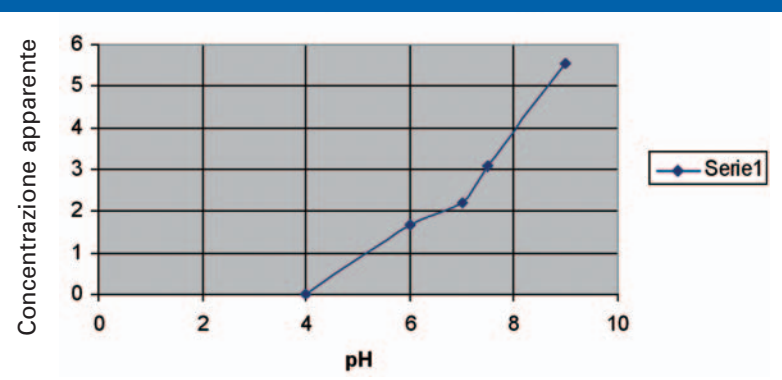
Nota: Le concentrazioni di isopropanolo sono da intendersi in diclorometano. Le fiale erano costituite da 2 ml di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 ml di tampone e 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 di isopropanolo

Fig. 2 Influenza dell'acqua su (TBPE-isopropilico)



Nota: in blu la fiala con 2 ml di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2 ml di tampone e 0,2 di isopropanolo e TBPE. In rosso la stessa fiala con aggiunta di 2 ml d'acqua

Fig. 3 Influenza del pH sulla concentrazione apparente NJ



Nota: per non introdurre altre variabili legate all'efficienza dell'estrazione si è utilizzato un solo estratto suddividendolo in diverse aliquote alle quali si sono aggiunti diversi tamponi

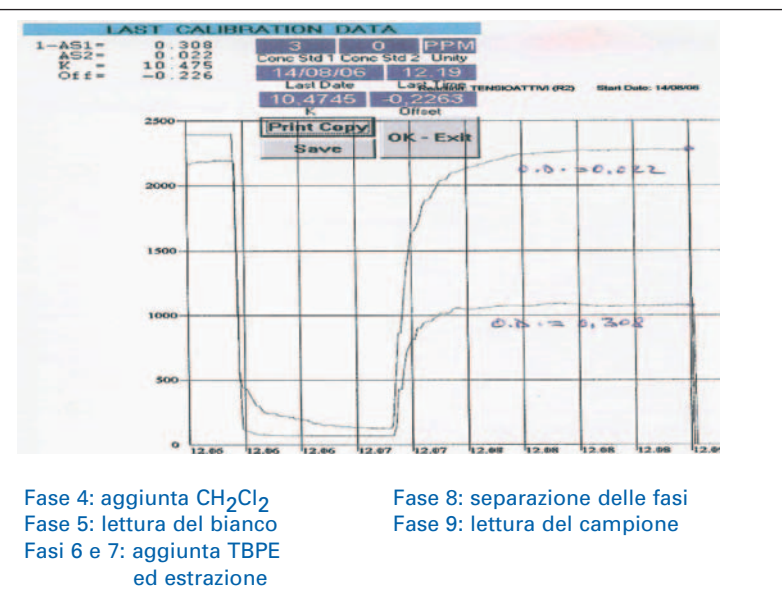


Fig. 4 Cinetiche di reazione con relativi parametri di calibrazione

metano con max ass. a 610 nm, mentre il TBPE libero in diclorometano ha max ass. a 415 nm; la colorazione varia al variare della concentrazione di isopropanolo e la forma gialla si trasforma progressivamente nella forma blu (fig. 1).

- la forma blu si trasforma in quella gialla quando, per aggiunta di fase acquosa, l'acqua che si ripartisce nel diclorometano si lega con l'isopropanolo e il TBPE libero (fig. 2) colora di giallo la fase CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

- lo pseudocomplesso (TBPE-NJ) è più stabile dello pseudocomplesso (TBPE-OH isopropanolo) e il colore blu, nella fase diclorometanica, al termine dell'estrazione è direttamente proporzionale alla concentrazione di NJ, in quanto come detto sopra l'alcol isopropilico presente si lega all'acqua ripartita nella fase organica (come per bianco in fig. 2) cioè, pur comportandosi l'isopropanolo come un NJ, è sufficiente l'acqua

del campione a eliminare l'interferenza

- il TBPE come già menzionato agisce anche come indicatore e vira al giallo in ambiente acido e blu in ambiente alcalino

- nel sistema analitico bifasico al fine di utilizzare la sola caratteristica pseudocomplessometrica del TBPE è necessario bloccare la sua funzione indicatore lavorando con un forte tampone a pH 7.5; la forza ionica del tampone aiuta inoltre il passaggio di fase del pseudocomplesso (TBPE-NJ) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. L'importanza della capacità tamponante, specialmente operando su matrici acide o alcaline, è illustrata in fig. 3.

#### Automazione analitica

Per la verifica di fattibilità si è configurato per il parametro *tensioattivi non ionici* uno dei tre canali del sistema Hydronova 2010 costituito dal reattore di processo analitico con fotometro incorporato con le

#### ELENCO DEI PUNTI CHIAVE DEL PROCESSO ANALITICO

- Dosaggio volumetrico direttamente in cella per aspirazione a "volume residuo" del campione o STD senza agitazione
- aggiunta soluzione tampone (pompa peristaltica) con agitazione
- seconda aspirazione per "volume residuo" del campione tamponato e diluito senza agitazione
- aggiunta solvente diclorometano (pompa peristaltica) senza agitazione
- lettura del BIANCO sulla fase diclorometanica a 610 nm sempre senza agitazione
- aggiunta della soluzione isopropilica TBPE con agitazione
- estrazione del pseudocomplesso (TBPE-NJ) con sistema in agitazione
- separazione delle fasi con sistema senza agitazione (tempo d'attesa 90 secondi)
- lettura del CAMPIONE sulla fase diclorometanica a 610 nm

#### Caratteristiche del sistema idraulico determinanti per il processo analitico

- La velocità di rotazione del magnete deve essere ottimale per il miglior processo estrattivo, ma non eccessiva per evitare problemi di separazione delle fasi con formazioni di schiume. La taratura di questa velocità va fatta sulla matrice del campione, nelle peggiori condizioni.
- Tubo in acidflex per pompaggio diclorometano
- Tubo in silicone per pompaggio soluzione isopropilica di TBPE
- Tubo a schiacciamento tipo acidflex per Entrata e Uscita cella

#### Calibrazione

L'unità monitor prevede una calibrazione lineare calcolata su due punti, con memorizzazione del coefficiente angolare e dell'intercetta della retta risultante. A seconda delle necessità può essere eseguita o la calibrazione nell'intervallo considerato con *standard classico* in soluzione di acqua distillata, o una calibrazione in *matrice* utilizzando un campione reale, dopo aver condotto l'analisi del valore del parametro NJ, e aggiungendo una quantità nota dello standard classico su un'altra aliquota, che costituisce il secondo punto della retta di taratura.

seguenti specifiche:

- cella fotometrica specifica per processi di estrazione con cammino ottico di 35 mm
- asta di aspirazione centrale per "volume residuo"
- Led di lettura 6 10 nm

#### Considerazioni conclusive sul metodo

Il metodo automatizzato è risultato avere la stessa sensibilità e affidabilità analitica del metodo manuale, è comunque possibile variare la sensibilità variando il rapporto campione/tampone per adattarla a diverse esigenze.

La procedura analitica, relativamente semplice, sia in manuale che in automazione, presenta principalmente tre aspetti a cui fare attenzione:

- necessità di tamponare il campione (sia per il metodo manuale che per quello automatizzato); errori sul pH possono portare a

errori di concentrazione in difetto (pH acidi) e in eccesso (pH alcalini) e addirittura, a pH sotto 4, il metodo non rileva i NJ

- possibilità di formazione di emulsioni tra le due fasi difficilmente separabili, ma con il metodo manuale si può attendere oppure centrifugare per rompere le emulsioni, per il metodo robotizzato occorre estrema attenzione nella regolazione della velocità per evitare tali emulsioni

- c'è il pericolo di un'incompleta estrazione del TBPE (rilevabile da una colorazione azzurra dello strato acquoso); si ovvia facilmente aumentando leggermente i tempi di estrazione e/o la velocità di agitazione.

Giorgio Cavallini

giorgio.cavallini@gruppohera.it

Gruppo Hera spa

Armando Bedendo

info@ecofield.it