

II

(Atti per i quali la pubblicazione non è una condizione di applicabilità)

CONSIGLIO

DIRETTIVA DEL CONSIGLIO

del 31 marzo 1982

concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi non ionici e recante modifica della direttiva 73/404/CEE

(82/242/CEE)

IL CONSIGLIO DELLE COMUNITÀ EUROPEE,

visto il trattato che istituisce la Comunità economica europea, in particolare l'articolo 100,

vista la proposta della Commissione ⁽¹⁾,

visto il parere del Parlamento europeo ⁽²⁾,

visto il parere del Comitato economico e sociale ⁽³⁾,

considerando che i metodi di controllo in vigore negli Stati membri, pur perseguendo lo stesso obiettivo, presentano divergenze e pregiudicano il corretto funzionamento del mercato comune;

considerando che, a norma dell'articolo 4 della direttiva 73/404/CEE del Consiglio, del 22 novembre 1973, concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai detergenti ⁽⁴⁾, devono essere adottate altre direttive che definiscano metodi di controllo e tolleranze appropriate per la verifica della corrispondenza alle esigenze in essa indicate;

che la direttiva 73/405/CEE del Consiglio, del 22 novembre 1973, concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi anionici ⁽⁵⁾, ha definito detti metodi e tolleranze per i tensioattivi anionici;

considerando che, per consentire agli Stati membri di misurare il tasso di biodegradabilità dei tensioattivi non ionici, è opportuno riferirsi ai metodi di controllo già applicati a tal fine in alcuni Stati membri; che, in caso di contestazione, è invece necessario che il controllo della biodegradabilità venga effettuato secondo un metodo di riferimento comune;

considerando che, per quanto riguarda il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri in materia di detergenti, è opportuno, conformemente all'articolo 4 della direttiva 73/404/CEE, fissare tolleranze appropriate per la misura di biodegradabilità onde premunirsi contro le incertezze dei metodi di controllo che potrebbero portare a decisioni di rigetto con gravi conseguenze economiche; che tali decisioni di rigetto devono pertanto essere prese soltanto se un metodo di analisi citato nell'articolo 2 indica un tasso di biodegradabilità inferiore all'80 %;

⁽¹⁾ GU n. C 104 del 28. 4. 1980, pag. 112.

⁽²⁾ GU n. C 197 del 4. 8. 1980, pag. 66.

⁽³⁾ GU n. C 310 del 30. 11. 1981, pag. 7.

⁽⁴⁾ GU n. L 347 del 17. 12. 1973, pag. 51.

⁽⁵⁾ GU n. L 347 del 17. 12. 1973, pag. 53.

considerando che, nel frattempo, piccole quantità di certi tensioattivi non ionici di bassa biodegradabilità devono essere impiegate in determinati campi per ovviare a problemi tecnici e per evitare altri effetti sfavorevoli per l'igiene e l'ambiente; che sarà comunque necessario poter riesaminare l'utilizzazione di questi tensioattivi a basso tasso di biodegradabilità, tenendo conto del progresso tecnico;

considerando che il progresso tecnico rende necessario un rapido adeguamento delle prescrizioni tecniche definite dalle direttive relative ai detersivi; che, per agevolare l'esecuzione delle misure all'uopo necessarie, si deve istituire una procedura che prescriva una stretta collaborazione fra gli Stati membri e la Commissione nel quadro di un comitato per l'adeguamento al progresso tecnico delle direttive volte all'abolizione degli ostacoli tecnici agli scambi nel settore dei detersivi,

HA ADOTTATO LA PRESENTE DIRETTIVA:

Articolo 1

La presente direttiva riguarda i metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi non ionici presenti nei detersivi contemplati dall'articolo 1 della direttiva 73/404/CEE.

Articolo 2

Conformemente alle disposizioni dell'articolo 4 della direttiva 73/404/CEE gli Stati membri vietano l'immissione sul mercato e l'impiego sul loro territorio di un detersivo se la misura del tasso di biodegradabilità dei tensioattivi non ionici in esso contenuti dà un risultato inferiore all'80 %, determinato mediante uno dei seguenti metodi:

- metodo OCSE, pubblicato nella relazione tecnica dell'OCSE dell'11 giugno 1976 «Proposition de méthode pour la détermination de la biodégradabilité des agents de surface utilisés dans les détergents synthétiques»;
- metodo in vigore in Germania, approvato con «Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln» del 30 gennaio 1977, pubblicato nel *Bundesgesetzblatt* 1977, parte I, pag. 244, nel testo del regolamento che modifica detto regolamento, del 18 giugno 1980, pub-

blicato nel *Bundesgesetzblatt* 1980, parte I, pag. 706;

- metodo in vigore in Francia, approvato con decreto del 28 dicembre 1977 pubblicato nel *Journal officiel de la République française* del 18 gennaio 1978, e norma sperimentale T 73/270 marzo 1974, pubblicata dall'«Association française de normalisation» (AFNOR);
- metodo in vigore nel Regno Unito denominato «Porous Pot Test», descritto nella relazione tecnica n. 70 (1978) del *Water Research Centre*.

Articolo 3

Nell'ambito della procedura definita all'articolo 5, paragrafo 2, della direttiva 73/404/CEE, il parere del laboratorio è dato, per quanto riguarda i tensioattivi non ionici, in base al metodo di riferimento (prova di conferma) descritto nell'allegato della presente direttiva.

Articolo 4

Le modifiche necessarie per adeguare l'allegato al progresso tecnico sono adottate conformemente alla procedura stabilita all'articolo 7 ter della direttiva 73/404/CEE.

Articolo 5

Nella direttiva 73/404/CEE sono inseriti i seguenti articoli:

«Articolo 2 bis»

1. Fino al 31 marzo 1986:
 - a) gli Stati membri possono permettere che i prodotti di addizione ad ossido di alchene a bassa schiuma su sostanze quali alcoli, alchifenoli, glicoli, polioli, acidi grassi, amidi o ammine, utilizzati nei prodotti per lavastoviglie, non siano conformi ai requisiti dell'articolo 2, primo comma;
 - b) il requisito dell'articolo 2, primo comma, non si applica agli eteri d'alchile ed alchil-arilpoliglicol bloccati terminalmente e resistenti agli alcali né a sostanze dei tipi riportati alla lettera a), utilizzati nei prodotti di lavaggio destinati alle industrie alimentari, di bibite e di lavorazione dei metalli.
2. Il paragrafo 1 si applica ai summenzionati tensioattivi non ionici immessi in commercio dopo

il 30 settembre 1983 solo se hanno un tasso di biodegradabilità superiore a quello dei prodotti già esistenti adibiti allo stesso uso.

3. L'impiego dei tensioattivi non ionici oggetto di deroga temporanea di cui ai paragrafi 1 e 2 non deve essere pericoloso, in condizioni normali di impiego, per la salute umana o degli animali.

Articolo 7 bis

1. È istituito un comitato per l'adeguamento al progresso tecnico delle direttive volte all'abolizione degli ostacoli tecnici agli scambi nel settore dei detergenti, qui di seguito denominato "comitato", composto di rappresentanti degli Stati membri e presieduto da un rappresentante della Commissione.

2. Il comitato stabilisce il suo regolamento interno.

Articolo 7 ter

1. Nei casi in cui si fa riferimento alla procedura definita nel presente articolo, il comitato viene invitato a pronunciarsi dal suo presidente, su iniziativa di quest'ultimo o su richiesta del rappresentante di uno Stato membro.

2. Il rappresentante della Commissione presenta al comitato un progetto delle misure da attuare. Il comitato formula il suo parere in merito a detto progetto nel termine che il presidente può stabilire in funzione dell'urgenza del problema. Il comitato si pronuncia alla maggioranza qualificata definita dall'articolo 148, paragrafo 2, del trattato.

Il presidente non partecipa alla votazione.

3. a) La Commissione mette in atto le misure proposte quando sono conformi al parere del comitato.

b) Quando le misure proposte non sono conformi al parere del comitato, o in mancanza di parere, la Commissione presenta immediatamente al Consiglio una proposta relativa alle misure da attuare. Il Consiglio delibera a maggioranza qualificata.

c) Se entro tre mesi dalla sua consultazione il Consiglio non ha deliberato, le misure proposte sono adottate dalla Commissione.

Articolo 7 quater

1. Secondo la procedura dell'articolo 7 ter:

— i riferimenti ai metodi di controllo contenuti nelle direttive di cui all'articolo 4 sono aggiornati o completati, se necessario, con altri riferimenti a metodi di controllo stabiliti in altri Stati membri;

— i metodi di riferimento (prova di conferma) contenuti negli allegati delle direttive di cui all'articolo 4 vengono modificati per adeguarli al progresso tecnico.

2. Questi adeguamenti non dovrebbero avere l'effetto di modificare in senso negativo le esigenze di biodegradabilità dei tensioattivi già fissate in conformità dell'articolo 4».

Articolo 6

1. Gli Stati membri mettono in vigore le disposizioni necessarie per conformarsi alla presente direttiva entro diciotto mesi dalla notifica. Essi ne informano immediatamente la Commissione.

2. Gli Stati membri comunicano alla Commissione il testo delle disposizioni di diritto interno che essi adottano nel settore disciplinato dalla presente direttiva.

Articolo 7

Gli Stati membri sono destinatari della presente direttiva.

Fatto a Bruxelles, addì 31 marzo 1982.

Per il Consiglio

Il Presidente

P. de KEERSMAEKER

ALLEGATO

DETERMINAZIONE DELLA BIODEGRADABILITÀ DEI TENSOATTIVI NON IONICI

Metodo di riferimento (prova di conferma)

CAPITOLO 1

1.1. Definizione

Ai sensi della presente direttiva si intendono per tensioattivi non ionici quei tensioattivi che, dopo essere passati attraverso scambiatori di cationi e di anioni, vengono determinati come sostanza attiva al bismuto (BIAS) con il metodo di analisi descritto al capitolo 3.

1.2. Attrezzatura necessaria

Il metodo di misura si basa sull'impiego di un piccolo impianto di fanghi attivi schematizzato nella figura 1 e descritto in modo più particolareggiato nella figura 2.

L'impianto è composto di un recipiente di alimentazione A contenente l'effluente sintetico, di una pompa dosatrice B, di un serbatoio d'aerazione C, di un sedimentatore D, di una pompa ad aria compressa E per riciclare i fanghi attivi e di un recipiente F per la raccolta dell'effluente trattato.

I recipienti A ed F devono essere di vetro o di una idonea materia plastica e di una capacità di almeno 24 litri. La pompa B alimenterà regolarmente di effluente sintetico il serbatoio d'aerazione; in funzionamento normale, detto serbatoio, conterrà tre litri della miscela. In cima al cono interno del serbatoio C è sospeso un setto poroso in vetro G destinato all'aerazione. La quantità d'aria immessa dal dispositivo d'aerazione sarà misurata con flussometro H.

1.3. Effluente sintetico

Per effettuare questa prova servirsi di un effluente sintetico. Disciogliere per ogni litro di acqua potabile le seguenti sostanze:

- 160 mg di peptone,
- 110 mg di estratto di carne,
- 30 mg di urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$),
- 7 mg di cloruro di sodio (NaCl),
- 4 mg di cloruro di calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- 2 mg di solfato di magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- 28 mg di fosfato bipotassico (K_2HPO_4),
- 10 ± 1 mg BiAS.

Estrarre il BiAS dal prodotto oggetto della prova secondo il metodo indicato al capitolo 2. Rinnovare ogni giorno tale effluente sintetico.

1.4. Preparazione dei campioni

- 1.4.1. I tensioattivi non ionici puri possono essere esaminati tali quali. Calcolare il tenore di BiAS allo scopo di preparare l'effluente sintetico (1.3).
- 1.4.2. In caso di prodotti formulati, determinare i tenori di BiAS, di MBAS e di sapone. Effettuare un'estrazione alcolica ed una separazione del BiAS (vedi capitolo 2). Il tenore di BiAS dell'estratto deve essere noto per preparare l'effluente sintetico.

1.5. Funzionamento dell'impianto

Riempire anzitutto il serbatoio d'aerazione C e il sedimentatore D con effluente sintetico. Fissare il sedimentatore D ad un'altezza tale che il serbatoio d'aerazione C contenga 3 litri.

L'inoculazione avviene introducendo 3 ml di un effluente secondario di buona qualità, raccolto di recente da un impianto di trattamento di liquami di origine prevalentemente domestica; l'effluente dev'essere mantenuto in condizioni aerobiche nel periodo compreso tra la campionatura e l'utilizzazione. Azionare quindi il dispositivo di aerazione G, la pompa ad aria compressa E e la pompa dosatrice B. L'effluente sintetico deve passare nel serbatoio d'aerazione C con una portata di 1 litro all'ora, corrispondente a un tempo medio di ritenzione di tre ore.

Regolare il ritmo d'aerazione in modo che il contenuto del serbatoio C si mantenga costantemente in sospensione e che il tenore di ossigeno disciolto sia almeno di 2 mg/l. Impedire la formazione di schiuma con mezzi adeguati; astenersi però dall'usare agenti anti-schiuma che esercitino una azione inibitrice sui fanghi attivi o che contengano BiAS. Regolare la pompa E in modo che nel serbatoio d'aerazione C la rimessa in circolazione dei fanghi attivi provenienti dal sedimentatore sia continua e regolare. Rimettere in circolazione almeno una volta al giorno, mediante spazzolatura o con qualsiasi altro mezzo idoneo i fanghi accumulatisi sulla parte superiore del serbatoio d'aerazione C, nel fondo del sedimentatore D, o nel circuito di circolazione. Se il fango non decanta, favorirne la sedimentazione aggiungendo, ripetutamente se necessario, 2 ml di una soluzione al 5 % di cloruro ferrico.

Raccogliere per ventiquattro ore nel serbatoio F la soluzione uscente dal sedimentatore D; dopo tale periodo prelevare un campione, previa omogeneizzazione della miscela. Pulire quindi accuratamente il serbatoio F.

1.6. Controllo del dispositivo di misura

Determinare immediatamente prima dell'uso il tenore di BiAS (in mg/l) dell'effluente sintetico.

Subito dopo il prelievo, determinare, per analisi con lo stesso metodo, il tenore di BiAS (mg/l) dell'acqua residua raccolta per ventiquattro ore nel serbatoio F; in caso contrario i campioni devono essere conservati, preferibilmente per congelazione. Determinare la concentrazione con un'approssimazione di 0,1 mg di BiAS/l.

Per controllare il buon funzionamento del dispositivo, misurare almeno due volte alla settimana la domanda chimica in ossigeno (COD) o il carbonio organico disciolto (DOC) dell'effluente filtrato attraverso fibre di vetro accumulatosi nel serbatoio F e dell'effluente sintetico filtrato del serbatoio A.

La riduzione del COD o del DOC deve stabilizzarsi quando la degradazione quotidiana del BiAS è quasi regolare, vale a dire alla fine del periodo iniziale indicato nella figura 3.

Determinare due volte alla settimana in g/l il tenore di sostanze secche minerali in sospensione nei fanghi attivi raccolti nel serbatoio d'aerazione. Se questo supera i 2,5 g/l, eliminare l'eccesso di fanghi attivi.

Eseguire la prova di biodegradabilità a temperatura ambiente; tale temperatura deve essere costante e mantenuta tra 292 K e 297 K (19-24 °C).

1.7. Calcolo della biodegradabilità

Calcolare ogni giorno la percentuale di degradazione del BiAS a partire dal tenore di BiAS espresso in mg/l dell'effluente sintetico e del corrispondente effluente residuo raccolto nel serbatoio F.

Rappresentare graficamente, come nella figura 3, i valori di biodegradabilità ottenuti.

Calcolare la biodegradabilità del BiAS come se fosse la media aritmetica dei valori ottenuti nei ventuno giorni successivi al periodo iniziale, durante i quali la biodegradazione deve essere stata regolare e l'impianto deve aver funzionato senza inconvenienti. In nessun caso la durata del periodo iniziale dovrà superare le sei settimane.

Calcolare la biodegradazione quotidiana con un'approssimazione dello 0,1 %; il risultato finale deve però essere arrotondato all'unità più vicina.

In alcuni casi, la frequenza dei prelievi può essere ridotta; per calcolare la media utilizzare però i risultati di almeno quattordici prelievi quotidiani distribuiti sul periodo di ventuno giorni che fa seguito al periodo iniziale.

CAPITOLO 2

TRATTAMENTO PRELIMINARE DEI PRODOTTI DA ESAMINARE

2.1. Osservazioni preliminari

2.1.1. *Trattamento dei campioni*

Il trattamento dei tensioattivi non ionici e dei detergenti, prima della determinazione del grado di biodegradabilità nella prova di conferma, è il seguente:

Prodotti	Trattamento
Tensioattivi non ionici	Nessuno
Detergenti	Estrazione alcolica seguita da separazione dei tensioattivi non ionici mediante scambio ionico

Lo scopo dell'estrazione alcolica è di eliminare dai prodotti in commercio i componenti insolubili ed inorganici che potrebbero falsare la prova di biodegradabilità.

2.1.2. *Metodo di scambio ionico*

Per eseguire correttamente le prove di biodegradabilità, è necessario isolare e separare i tensioattivi non ionici dal sapone e dai tensioattivi anionici e cationici.

Questo risultato è ottenuto con una tecnica di scambio ionico usando una resina scambiatrice macroporosa e opportuni eluenti per l'eluizione frazionata. In tal modo vengono isolati con una unica operazione il sapone e i tensioattivi anionici e non ionici.

2.1.3. *Controllo analitico*

Dopo l'omogeneizzazione, la concentrazione di tensioattivi anionici e non ionici nel detergente viene determinata sulla base del tenore di MBAS e di BiAS. Il tenore di sapone è determinato con un opportuno metodo.

Questa analisi del prodotto serve per calcolare le quantità necessarie alla preparazione delle frazioni destinate alle prove di biodegradabilità.

L'estrazione quantitativa non è necessaria; tuttavia è opportuno estrarre almeno l'80 % dei tensioattivi non ionici. Normalmente si ottiene il 90 % e più.

2.2. **Principio**

Da un campione omogeneo (polvere, paste e liquidi previamente essiccati) si ottiene un estratto etanologico che contiene i tensioattivi, il sapone e altri componenti solubili in alcol del campione di detergente.

L'estratto etanologico viene evaporato sino ad essiccazione, disciolto in una miscela isopropanolo/acqua e la soluzione ottenuta viene passata attraverso un dispositivo misto, composto di uno scambiatore cationico fortemente acido e di uno scambiatore anionico macroporoso, scaldato fino a 323 K (50 °C). Questa temperatura è necessaria per evitare la precipitazione di acidi grassi in ambiente acido.

I tensioattivi non ionici sono ottenuti dall'effluente mediante evaporazione. I tensioattivi cationici, che potrebbero falsare la prova di biodegradabilità ed il metodo di analisi, sono eliminati dallo scambiatore cationico posto sopra lo scambiatore anionico.

2.3. **Sostanze chimiche e attrezzatura**

2.3.1. Acqua deionizzata.

2.3.2. Etanolo, 95 % v/v (C₂H₅OH) (denaturante ammesso: metiletilchetone o metanolo).

- 2.3.3. Miscela isopropanolo/acqua (50/50 v/v):
— 50 parti in volume di isopropanolo ($\text{CH}_3\text{CHOH-CH}_3$) e
— 50 parti in volume di acqua (2.3.1).
- 2.3.4. Soluzione di bicarbonato di ammonio (60/40 v/v): 0,3 mol di NH_4HCO_3 in 1 000 ml di miscela isopropanolo/acqua composta di 60 parti di isopropanolo e 40 parti di acqua (2.3.1).
- 2.3.5. Scambiatore di cationi (KAT), fortemente acido, resistente all'alcole (50-100 mesh).
- 2.3.6. Scambiatore di anioni (AAT), macroporoso, Merck Lewatit, MP 7080 (70-150 mesh) o equivalente.
- 2.3.7. Acido cloridrico (10 % HCl p/p).
- 2.3.8. Pallone da 2 000 ml a fondo tondo con tappo conico di vetro smerigliato e condensatore a riflusso.
- 2.3.9. Imbutto-filtro di 90 mm di diametro (riscaldabile) per filtri di carta.
- 2.3.10. Beuta per filtrazione a vuoto avente una capacità di 2 000 ml.
- 2.3.11. Colonne di scambio con camicia riscaldante e rubinetto: tubo interno di 60 mm di diametro e 450 mm di altezza (figura 4).
- 2.3.12. Bagnomaria.
- 2.3.13. Forno per essiccazione a vuoto.
- 2.3.14. Termostato.
- 2.3.15. Evaporatore rotante.

2.4. Estrazione e separazione dei tensioattivi non ionici

2.4.1. Preparazione dell'estratto

La quantità di tensioattivi necessaria alla prova di degradabilità è di circa 25 g di BiAS.

Nella preparazione degli estratti per le prove di degradazione, limitare la quantità del prodotto da usare ad un massimo di 2 000 g. Può pertanto essere necessario effettuare l'operazione due o più volte onde ottenere il quantitativo sufficiente per la prova di degradazione. L'esperienza ha dimostrato che è più vantaggioso ricorrere a varie piccole estrazioni anziché ad un'estrazione di grande quantità.

2.4.2. Isolamento dei componenti solubili in alcole

Aggiungere 250 g del detergente da analizzare a 1 250 ml di etanolo e, agitando, portare la miscela all'ebollizione sotto riflusso per un'ora. Filtrare la soluzione alcolica bollente attraverso un filtro a pori larghi posto su di un imbuto scaldato a 323 K (50 °C) e aspirare rapidamente. Lavare la beuta e l'imbuto filtrante con 200 ml circa di etanolo caldo. Raccogliere il filtrato e il liquido di lavaggio in una beuta per filtrazione a vuoto.

In caso di prodotti pastosi o liquidi, accertarsi che il campione non contenga più di 25 g di tensioattivi anionici e 35 g di sapone. Evaporare il campione pesato fino ad essiccazione. Disciogliere il residuo in 500 ml di etanolo e procedere come sopra.

Nel caso di polveri di debole densità apparente (< 300 g/l) si raccomanda di aumentare la proporzione di etanolo nel rapporto di 20 : 1.

Far evaporare il filtrato di etanolo sino a essiccazione, di preferenza con un evaporatore rotante. Ripetere l'operazione se occorre una maggiore quantità di estratto. Disciogliere la totalità del residuo in 5 000 ml di una miscela di isopropanolo/acqua.

2.4.3. Preparazione delle colonne di scambio ionico

Colonna di scambio cationico

Versare 600 ml di resina scambiatrice di cationi (2.3.5) in un becher di 3 000 ml ed aggiungere 2 000 ml di acido cloridrico (2.3.7). Lasciare riposare per circa due ore agitando ad intervalli. Decantare l'acido e trasferire la resina nella colonna (2.3.11) mediante acqua deionizzata. La colonna deve contenere un tampone di lana di vetro. Lavare la colonna con acqua deionizzata ad una velocità di flusso di 10-30 ml/minuto fino a che l'eluato sia esente da cloruri. Spostare l'acqua con 2 000 ml di miscela isopropanolo/acqua (2.3.3) ad una velocità di flusso di 10-30 ml/minuto. La colonna di scambio è ora pronta per l'operazione.

Colonna di scambio anionico

Versare 600 ml di resina scambiatrice di anioni (2.3.6) in un becher e aggiungere 2 000 ml di acqua deionizzata. Lasciare gonfiare lo scambiatore per almeno due ore. Trasferire la resina nella colonna mediante acqua deionizzata. La colonna deve contenere un supporto di lana di vetro.

Lavare la colonna con una soluzione di bicarbonato di ammonio 0,3 M (2.3.4) fino a completa eliminazione del cloruro. Questa operazione richiede circa 5 000 ml di soluzione. Lavare nuovamente con 2 000 ml di acqua deionizzata. Spostare l'acqua con 2 000 ml di miscela isopropanolo/acqua (2.3.3) ad una velocità di flusso di 10-30 ml/minuto. La colonna scambiatrice è ora in forma OH e pronta per l'uso.

2.4.4. Metodo di scambio ionico

Collegare le colonne scambiatrici in modo che la colonna scambiatrice di cationi sia situata alla sommità della colonna scambiatrice di anioni. Riscaldare le colonne a 323 K (50 °C) con l'impiego di un termostato. Riscaldare 5 000 ml della soluzione ottenuta al punto 2.4.2 a 333 K (60 °C) e filtrare la soluzione attraverso la combinazione di scambiatori alla velocità di flusso di 20 ml/minuto. Lavare le colonne con 1 litro di miscela calda isopropanolo/acqua (2.3.3).

Per ottenere i tensioattivi non ionici, raccogliere il filtrato e i liquidi di filtrazione ed evaporare sino ad essiccazione preferibilmente mediante un evaporatore rotante. Il residuo contiene il BiAS. Aggiungere acqua deionizzata fino ad un volume determinato e calcolare il tenore di BiAS in una frazione come al punto 3.3. La soluzione viene impiegata come soluzione standard di tensioattivi non ionici per la prova di biodegradabilità. Mantenere la soluzione ad una temperatura inferiore a 278 K (5 °C).

2.4.5. Rigenerazione delle resine scambiatrici

Gettare lo scambiatore cationico dopo l'uso.

Rigenerare la resina scambiatrice di anioni facendo passare 5 000-6 000 ml di soluzione di bicarbonato di ammonio (2.3.4) attraverso la colonna ad una velocità di flusso approssimativamente di 10 ml/minuto sino a quando l'eluato è privo di tensioattivi anionici (prova al blu di metilene). Lavare quindi lo scambiatore anionico facendovi passare 2 000 ml di miscela isopropanolo/acqua (2.3.3). Lo scambiatore anionico è nuovamente pronto per l'uso.

CAPITOLO 3

DETERMINAZIONE DEI TENSIOATTIVI NON IONICI NELLA PROVA DI BIODEGRADABILITÀ

3.1. Principio

I tensioattivi sono concentrati e isolati mediante «stripping» gassoso. Nel campione usato, la quantità di tensioattivi non ionici deve essere compresa tra 250-800 µg.

Il tensioattivo così estratto è disciolto nell'acetato di etile.

Dopo separazione delle fasi ed evaporazione del solvente, precipitare il tensioattivo non ionico in soluzione acquosa con il reattivo di Dragendorff modificato ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 +$ acido acetico glaciale).

Filtrare il precipitato, lavarlo con acido acetico glaciale e scioglierlo in una soluzione di tartrato di ammonio. Titolare potenziometricamente il bismuto presente nella soluzione

con una soluzione di pirrolidinditiocarbammato a pH 4-5 usando un elettrodo indicatore al platino brillante ed un elettrodo di riferimento al calomelano oppure ad argento/cloruro di argento.

Il metodo si applica ai tensioattivi non ionici che contengono gruppi di ossido di alchene 6-30.

Moltiplicare il risultato della titolazione per il fattore 54 per esprimerlo come sostanza di riferimento [nonilfenolo, condensato con 10 moli di ossido di etilene (NP 10)].

3.2. Reattivi e attrezzatura

I reattivi devono essere preparati in acqua deionizzata.

- 3.2.1. Acetato di etile, puro e di recente distillazione.
- 3.2.2. Bicarbonato di sodio (NaHCO_3) p.a.
- 3.2.3. Acido cloridrico (HCl) diluito (20 ml di acido cloridrico concentrato p.a. diluito a 1 000 ml con acqua).
- 3.2.4. Metanolo p.a. di recente distillazione, tenuto in bottiglia di vetro.
- 3.2.5. Porpora di bromocresolo (0,1 g in 100 ml di metanolo).
- 3.2.6. Agente precipitante: l'agente precipitante è costituito da una miscela di 2 volumi di soluzione A ed 1 volume di soluzione B. La miscela è raccolta in una bottiglia scura e può essere usata sino ad una settimana dopo la sua preparazione.
- 3.2.6.1. Soluzione A
- Sciogliere 1,7 g di nitrato basico di bismuto p.a. ($\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in 20 ml di acido acetico glaciale e portare con acqua ad un volume di 100 ml.
- Sciogliere quindi 65 g di ioduro di potassio p.a. in 200 ml di acqua. Mescolare le due soluzioni in un pallone tarato da 1 000 ml, aggiungere 200 ml di acido acetico glaciale (3.2.7) e portare a 1 000 ml con acqua.
- 3.2.6.2. Soluzione B
- Sciogliere 290 g di cloruro di bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) p.a. in 1 000 ml di acqua.
- 3.2.7. Acido acetico glaciale 99-100 % (concentrazioni inferiori sono inadeguate).
- 3.2.8. Soluzione di tartrato di ammonio: mescolare 12,4 g di acido tartarico p.a. con 12,4 ml di ammoniaca p.a. ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) e portare a 1 000 ml con acqua (oppure usare la quantità equivalente di tartrato di ammonio p.a.).
- 3.2.9. Soluzione di ammoniaca diluita: 40 ml di ammoniaca p.a. ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) portati a 1 000 ml con acqua.
- 3.2.10. Soluzione tampone standard all'acetato: sciogliere 40 g di idrossido di sodio solido p.a. in 500 ml di acqua in un becher e fare raffreddare. Aggiungere 120 ml di acido acetico glaciale (3.2.7). Mescolare energicamente, fare raffreddare, trasferire in un pallone tarato da 1 000 ml e portare a volume aggiungendo acqua.
- 3.2.11. Soluzione di pirrolidinditiocarbammato («soluzione di carbato»): sciogliere 103 mg di pirrolidinditiocarbammato sodico ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNa S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 500 ml circa di acqua, aggiungere 10 ml di alcole *n*-amilico p.a. e 0,5 g di NaHCO_3 p.a., e portare a 1 000 ml con acqua.
- 3.2.12. Soluzione di solfato di rame (per standardizzazione del punto 3.2.11).
- Soluzione concentrata
- Mescolare 1,249 g di solfato di rame p.a. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con 50 ml di acido solforico 0,5 M e portare a 1 000 ml con acqua.
- Soluzione standard
- Mescolare 50 ml di soluzione concentrata con 10 ml di H_2SO_4 0,5 M e portare a 1 000 ml con acqua.
- 3.2.13. Cloruro di sodio p.a.

- 3.2.14. Apparecchiatura per «stripping» gassoso (vedi figura 5).
Il diametro del disco sinterizzato deve essere identico a quello del diametro interno del cilindro.
- 3.2.15. Imbutto separatore da 250 ml.
- 3.2.16. Agitatore magnetico con magneti 25-30 mm.
- 3.2.17. Crogiolo di Gooch, diametro della base perforata: 25 mm, tipo G 4.
- 3.2.18. Filtri circolari in fibra di vetro, aventi un diametro di 27 mm, con diametro delle fibre di 0,5-1,5 μm .
- 3.2.19. Due beute per filtrazione a vuoto con adattatori e anelli di gomma, rispettivamente di 500 ml e 250 ml.
- 3.2.20. Potenzimetro registratore, munito di un elettrodo indicatore al platino e di un elettrodo di riferimento al calomelano oppure ad argento/cloruro di argento con una gamma di misura di 250 mV, con buretta automatica di capacità di 20-25 ml. Un dispositivo manuale analogo può essere usato in alternativa.

3.3. Metodo

3.3.1. Concentrazione e separazione del tensioattivo

Filtrare il campione acquoso attraverso una carta da filtro per analisi qualitativa. Eliminare i primi 100 ml del filtrato.

Introdurre nell'apparecchio di «stripping», precedentemente sciacquato con acetato di etile, una porzione misurata di campione, tale da contenere 250-800 μg di tensioattivo non ionico.

Per migliorare la separazione, aggiungere 100 g di cloruro di sodio e 5 g di bicarbonato di sodio.

Se il volume del campione supera i 500 ml, aggiungere questi sali in forma solida all'apparecchio di «stripping» e scioglierli facendovi passare dell'azoto o dell'aria.

Qualora venisse usato un campione di dimensione minore, sciogliere i sali in 400 ml di acqua e trasferire nell'apparecchio di «stripping».

Aggiungere acqua per portare il livello sino al rubinetto superiore.

Aggiungere con cautela 100 ml di acetato di etile alla superficie della fase acquosa. Riempire per due terzi il flacone di lavaggio nella linea gas (azoto o aria) con acetato di etile.

Fare passare una corrente gassosa di 30-60 l/h attraverso l'apparecchio; si raccomanda di usare un rotometro. La portata del gas deve essere aumentata gradatamente all'inizio. La portata del gas deve essere regolata in modo che le fasi rimangano chiaramente separate per ridurre al minimo la miscela tra le stesse e la soluzione dell'acetato di etile nell'acqua. Arrestare il flusso di gas dopo cinque minuti.

Qualora si riscontri una riduzione superiore al 20 % nel volume della fase organica dovuto alla soluzione in acqua, l'operazione va ripetuta rivolgendo particolare attenzione alla velocità di flusso del gas.

Raccogliere la fase organica in un imbutto separatore. Reintrodurre nell'apparecchio di «stripping» i liquidi della fase acquosa eventualmente presenti nell'imbutto separatore (dovrebbero essere solo pochi millilitri). Filtrare la fase di acetato di etile attraverso una carta asciutta da filtro per analisi qualitativa in un becher da 250 ml.

Rimettere altri 100 ml di acetato di etile nell'apparecchio di «stripping» e farvi nuovamente scorrere azoto o aria per cinque minuti. Spillare la fase organica nell'imbutto separatore usato per la prima separazione, scartare la fase acquosa e far passare la fase organica attraverso lo stesso filtro usato nella prima porzione di acetato di etile. Sciacquare l'imbutto separatore ed il filtro con 20 ml circa di acetato di etile.

Evaporare l'estratto di acetato di etile sino ad essiccazione completa, su bagnomaria (sotto cappa). Dirigere una leggera corrente d'aria sulla superficie della soluzione per accelerare l'evaporazione.

3.3.2. *Precipitazione e filtrazione*

Sciogliere il residuo secco di cui al punto 3.3.1 in 5 ml di metanolo, aggiungere 40 ml di acqua e 0,5 ml di acido cloridrico diluito (3.2.3); agitare quindi la miscela con un agitatore magnetico.

Aggiungere a questa soluzione 30 ml di agente precipitante (3.2.6) con un cilindro graduato. Il precipitato si forma dopo ripetuta agitazione. Agitare per dieci minuti e lasciare quindi la miscela a riposo per almeno cinque minuti.

Filtrare la miscela attraverso un crogiuolo di Gooch, la cui base sia costituita da un filtro in fibra di vetro. Lavare quindi il filtro sotto aspirazione con circa 2 ml di acido acetico glaciale. Lavare quindi a fondo il becher, il magnete e il crogiuolo con acido acetico glaciale di cui bastano 40 o 50 ml. Non è necessario trasferire quantitativamente nel filtro il precipitato che aderisce alle pareti del becher in quanto la soluzione del precipitato per la titolazione viene rimessa nel becher di precipitazione e il precipitato rimanente viene in tal modo disciolto.

3.3.3. *Dissoluzione del precipitato*

Sciogliere il precipitato nel crogiuolo filtrante aggiungendo tre porzioni separate di 10 ml ciascuna di una soluzione calda [circa 353 K (80 °C)] di tartrato di ammonio (3.2.8). Lasciare a riposo ciascuna porzione nel crogiuolo per alcuni minuti prima di filtrarla nella beuta.

Mettere il contenuto della beuta per filtrazione nel becher usato per la precipitazione. Sciacquare le pareti del becher con altri 20 ml di soluzione di tartrato per sciogliere i residui del precipitato.

Lavare accuratamente il crogiuolo, l'adattatore e la beuta per filtrazione con 150-200 ml d'acqua e rimettere l'acqua di risciacquo nel becher usato per la precipitazione.

3.3.4. *Titolazione*

Agitare la soluzione con un agitatore magnetico (3.2.16), aggiungere alcune gocce di porpora di bromocresolo (3.2.5) nonché la soluzione di ammoniaca diluita (3.2.9) fino ad ottenere una colorazione violetta (la soluzione è leggermente acida a causa del residuo di acido acetico usato per il risciacquo).

Aggiungere quindi 10 ml di soluzione tampone standard all'acetato (3.2.10), immergere gli elettrodi nella soluzione e titolare potenziometricamente con la «soluzione standard di carbato» (3.2.11), mentre l'estremità della buretta è immersa nella soluzione. La velocità di titolazione non deve superare 2 ml/minuto.

Il punto finale è l'intersezione delle tangenti ai due rami della curva potenziale. Si osserverà in tale occasione che l'inflessione della curva potenziale tende ad appiattirsi; ciò può essere evitato pulendo accuratamente l'elettrodo al platino (levigando con carta vetrata).

3.3.5. *Determinazione del bianco*

Eseguire contemporaneamente una determinazione del bianco, mediante analoga procedura completa, con 5 ml di metanolo e 40 ml di acqua, conformemente alle indicazioni del punto 3.3.2. La titolazione del bianco deve essere inferiore a 1 ml; in caso contrario, è da considerarsi sospetta la purezza dei reagenti (3.2.3, 3.2.7, 3.2.8, 3.2.9, 3.2.10), soprattutto per il loro contenuto di metalli pesanti; in questo caso, detti reagenti devono essere sostituiti. È necessario tener conto del bianco nel calcolo dei risultati.

3.3.6. *Controllo del fattore della «soluzione di carbato»*

Determinare ogni giorno prima dell'impiego il fattore della soluzione di carbato. A tal fine, titolare 10 ml della soluzione di solfato di rame (3.2.12) con una soluzione di carbato previa aggiunta di 100 ml di acqua e di 10 ml di soluzione tampone standard all'acetato (3.2.10). Se la quantità usata è pari ad «a» ml, il fattore f è:

$$f = \frac{10}{a}$$

e tutti i risultati delle titolazioni vengono moltiplicati per questo fattore.

3.4. *Calcolo dei risultati*

Poiché ogni tensioattivo non ionico ha un fattore proprio, determinato in funzione della composizione, e in particolare della lunghezza della catena di ossido di alchene, le concentrazioni in tensioattivi non ionici sono espresse rapportandole ad una sostanza di riferimento (che è un nonilfenolo con 10 unità di ossido di etilene (NP 10) per la quale il fattore di conversione è 0,054.

Grazie a questo fattore, la quantità di tensioattivi presenti nel campione si ottiene espressa in mg di equivalente NP 10, nel modo seguente:

$$(b-c) \cdot f \cdot 0,054 = \text{mg di tensioattivo non ionico come NP 10}$$

dove:

b = volume di «soluzione di carbato» impiegata per il campione (ml)

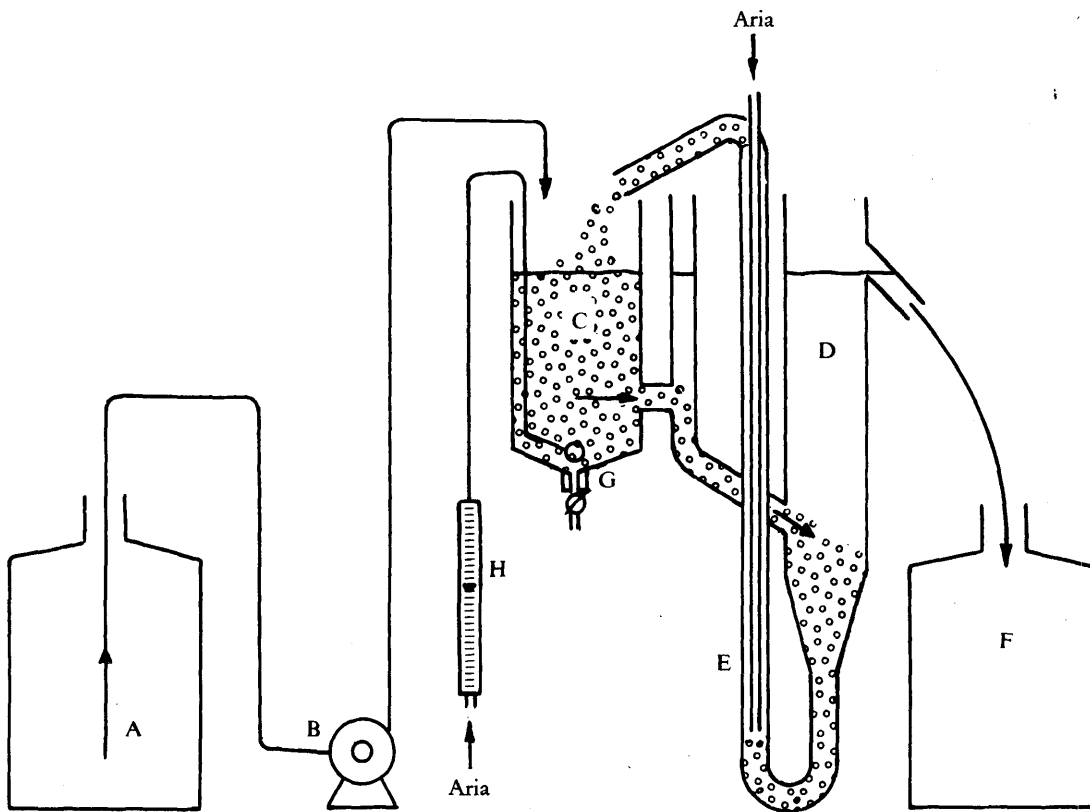
c = volume di «soluzione di carbato» impiegata nel bianco (ml)

f = fattore della «soluzione di carbato».

3.5. Espressione dei risultati

Esprimere i risultati in mg/l, come NP 10, con approssimazione dello 0,1.

Figura 1



A: Recipiente di alimentazione
 B: Pompa dosatrice
 C: Serbatoio d'aerazione (capacità 3 litri)
 D: Sedimentatore

E: Pompa ad aria compressa
 F: Recipiente di raccolta
 G: Aereatore (setto poroso in vetro)
 H: Flussometro ad aria

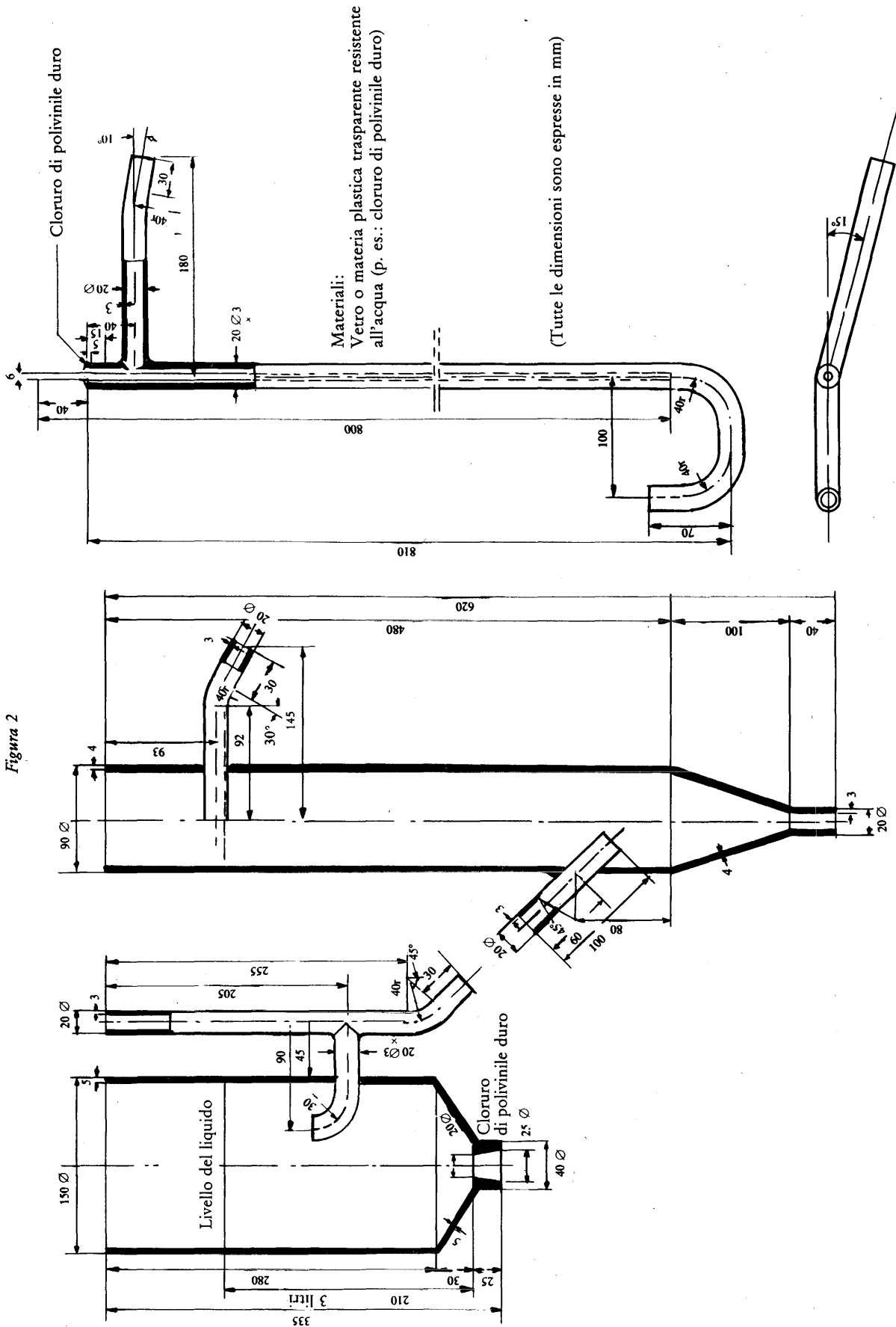


Figura 3

Calcolo della biodegradabilità — Prova di conferma

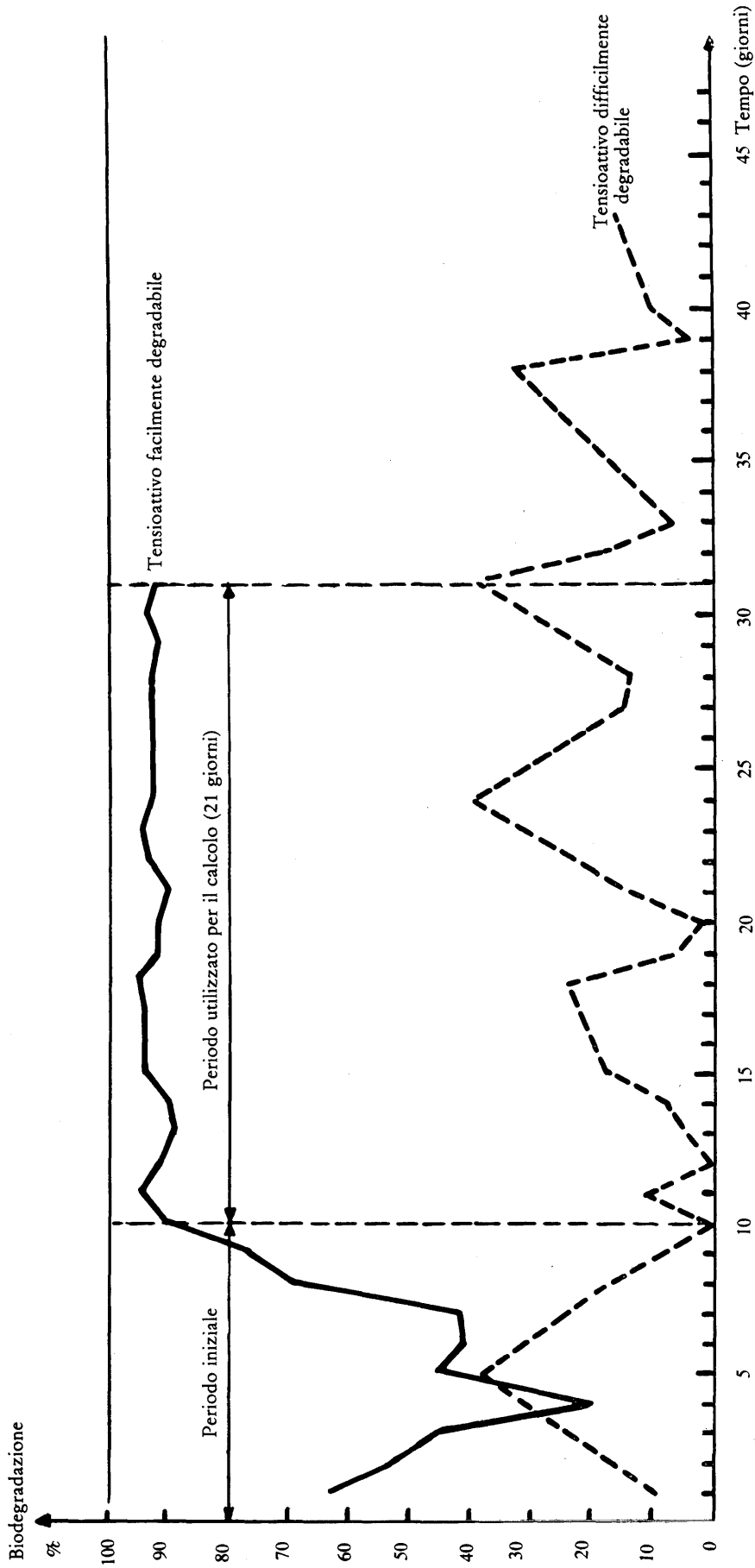


Figura 4

Colonna scambiatrice riscaldata

(Tutte le dimensioni sono espresse in mm)

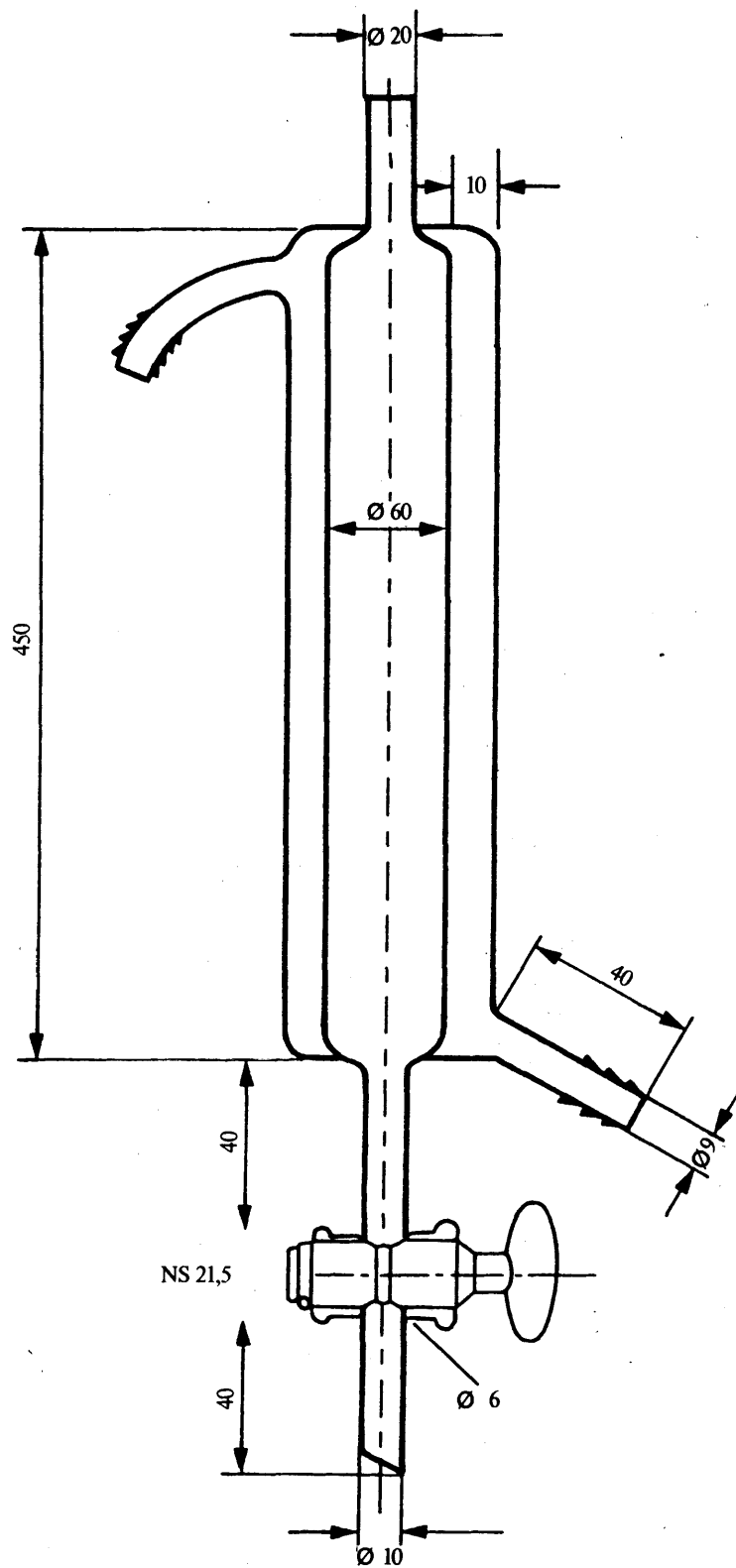


Figura 5

Apparecchiatura per «stripping» gassoso
(Tutte le dimensioni sono espresse in mm)

