

Il mercato dei detergenti fattura annualmente 11 miliardi di dollari in Europa occidentale e 10 miliardi negli Stati Uniti (1).

il consumo industriale mondiale di tensioattivi è stato stimato pari a 2 milioni di tonnellate. Di queste gli anionici costituivano il 55%, i non ionici il 35%, i cationici e anfoteri il 6% e infine le miscele speciali il 4% (2).

il consumo pro-capite di prodotti per lavabiancheria nei paesi industrializzati si collocava intorno ai 7-10 kg/anno. In Italia il consumo totale di detersivi per lavatrici ha raggiunto 450.000 tonnellate

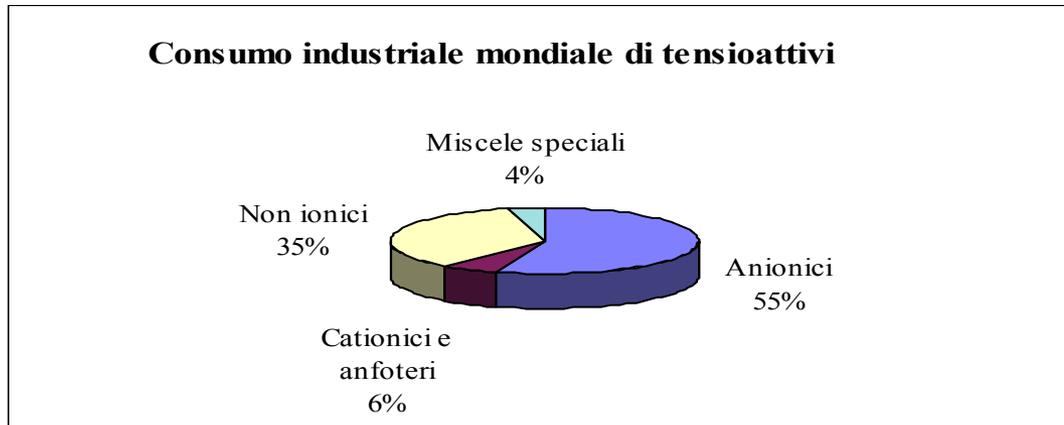


Fig. 1: Consumo industriale mondiale di tensioattivi

I tensioattivi sono composti organici costituiti da una porzione idrofoba, di natura idrocarburica, e da una porzione idrofila.

In acqua la porzione idrofila della molecola, che viene indicata come “testa”, ha caratteristiche polari o ioniche. La parte idrofoba, detta “coda”, ha invece comportamento apolare.

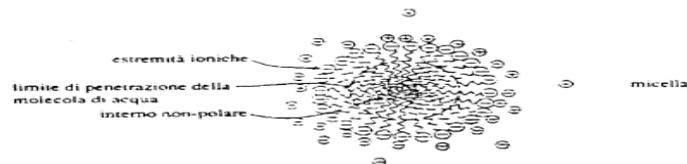
Qualora la concentrazione dei tensioattivi in acqua sia superiore ad un certo valore, indicato come CMC (Critical Micelle Concentration), questi tendono ad aggregarsi tra loro formando micelle, ovvero aggregati con caratteristiche colloidali.

La CMC varia per ogni tipo di tensioattivo ma in generale assume valori variabili nel range 0.1-10 mM. Volendo esprimere questo parametro in mg/l, vale la seguente relazione:

$$\text{CMC (mg/l)} = \text{CMC (mM)} * \text{PM (g/mole)}$$

con PM = peso molecolare del tensioattivo considerato.

Le molecole di tensioattivo che formano la micella sono orientate in modo da esporre all'esterno la testa idrofila (a contatto con le molecole d'acqua) e all'interno le code idrofobe, ben separate dall'acqua, come illustrato in figura 2.



Il primo tensioattivo utilizzato e prodotto dall'uomo è stato il sapone, ottenuto mescolando grassi animali o vegetali con ceneri, ricche di soda:

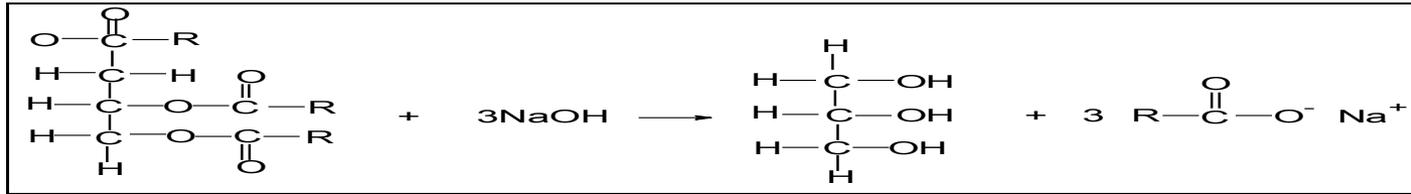
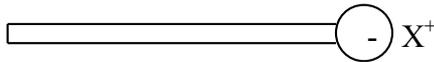


Fig. 3: Sintesi artigianale dei saponi.

Negli anni '50 i saponi naturali sono stati definitivamente sostituiti dai prodotti di sintesi, a seguito del notevole aumento del loro utilizzo e delle richieste sempre più specifiche avanzate dall'industria.

In soluzione si dissociano a dare ioni di carica negativa.

Sono formati da un idrocarburo e da un gruppo idrofilo costituito da solfati, solfoni, fosfati, carbossili, salificati con un catione alcalino.



Porzione idrofoba

- Residui Alchilici
- da grassi naturali
- di sintesi petrolchimica
- Residui alchilarilici di sintesi

Porzione idrofila

- Carbossilati
- Solfonati
- Solfati
- Fosfati e fosfonati

Cationi

- K⁺
- Mg⁺
- NH₄⁺
- Na⁺

Il sapone appartiene a questo gruppo, seguito dagli alchilbenzensolfonati (ABS), che in passato erano i tensioattivi più utilizzati.

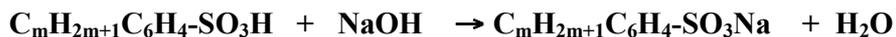
La ramificazione delle catene idrocarburiche rendeva però difficile la loro biodegradazione, cosicché sono stati sostituiti dagli alchilbenzensolfonati lineari (LAS) che, essendo privi di ramificazioni, sono biodegradabili.

Fig. 4: Struttura dei tensioattivi anionici (5).

Tensioattivo	Sigla	Formula chimica
Alchilsolfato	AS	$C_{12}H_{25}-O-SO_3Na$
Alchilsolfato polietossilato	AES	$C_{12}H_{25}-O-(CH_2CH_2O)_5-SO_3Na$
α -olefinsolfato	AOS	$C_{12}H_{23}SO_3Na$
n-alchilbenzene solfonato	LAS	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$
sodiodecilsolfato	SDS	$CH_3(CH_2)_{10}-O-SO_3Na$

Tab. 1: Alcuni tra i tensioattivi anionici sintetici più utilizzati, con indicazione della sigla e della formula chimica (6).

La produzione dei LAS avviene mediante reazione di alchilbenzeni con catena $C_{12}-C_{18}$ con acido solforico per ottenere la solfonazione, e successivamente con soda per produrre il sale:



Di notevole importanza è anche il sodio dodecilsolfato, un solfato alchilico ottenuto per reazione di alcoli a lunga catena con acido solforico (reazione di Fidel Craft) e successivamente con idrossido di sodio:



• **Tensioattivi cationici**

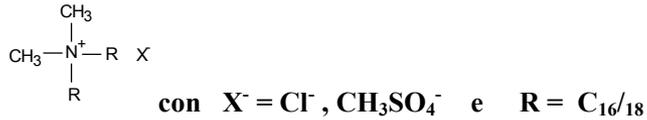
Sono sali di ammonio quaternario; in soluzione si dissociano generando cationi.

Vengono impiegati nell'industria cosmetica, nei prodotti per l'igiene, come disinfettanti per le loro proprietà battericide, come ammorbidenti e antistatici per le fibre.

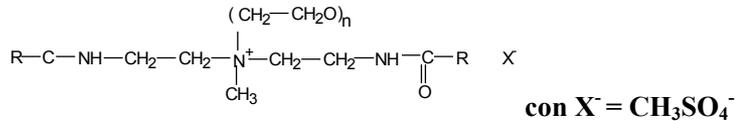
Le catene alchiliche dei tensioattivi cationici hanno un numero di atomi di carbonio compreso tra 8 e 22.

Si distinguono tre gruppi fondamentali:

- sali di dimetilalchilammonio quaternario



- sali di amidocossilati di ammonio quaternario



- sali amidoimidazolinici



Tensioattivo	Sigla	Formula chimica
Cloruro di tetra-alchilammonio	ABM	(C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃) ⁺ Cl ⁻
Cloruro di benzil-trialchilammonio	ABDM	(C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₃) ₂ C ₁₄ H ₂₉) ⁺ Cl ⁻
Cloruro di benzil-trimetilammonio		(CH ₃ N(CH ₃) ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅) ⁺ Br ⁻
Cloruro lauridimetil-benzilammonio	LDMBAC	(C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₃) ₂ C ₁₂ H ₂₅) ⁺ Cl ⁻

Esempi di tensioattivi cationici (6).

- **Tensioattivi non ionici**

I tensioattivi non ionici sono costituiti da un idrocarburo apolare e da un gruppo polare di varia natura.

Vengono utilizzati come componenti di detersivi, come emulsionanti di composti agrochimici, nell'industria cosmetica, farmaceutica, alimentare e tessile.

Questi composti hanno la capacità di formare schiume anche a concentrazioni di 0.25 mg/l, spesso sono lentamente biodegradabili, quindi difficilmente rimovibili mediante i sistemi di depurazione tradizionali (8); tuttavia mostrano una notevole attitudine all'adsorbimento da parte dei fanghi biologici e dei solidi sospesi (9).

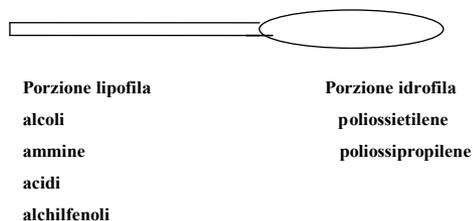
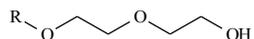
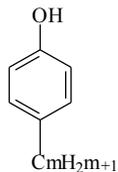
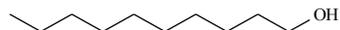


Fig. 6: Struttura dei tensioattivi non ionici (5).

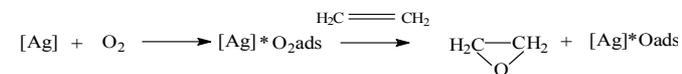
I tensioattivi non ionici più usati sono caratterizzati da una catena polare poliossietilenica:



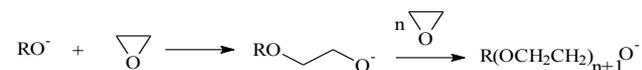
La catena idrocarburica può essere costituita da un alcol grasso o da un alchilfenolo:



Oggi, a differenza del passato, è possibile produrre glicole etilenico per ossidazione diretta, grazie all'argento che catalizza la reazione esotermica:



La produzione del tensioattivo avviene per reazione di un alcol grasso o di un alchilfenolo in condizioni basiche (NaOH, KOH) con ossido di etilene:



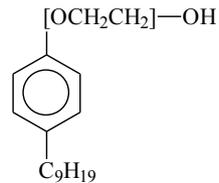
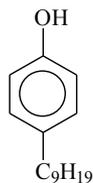
A seguito di protonazione ha termine la sintesi.

Il numero di unità etossiliche componenti la catena è determinato da una distribuzione di Poisson, il cui valor medio dipende dal numero di moli di ossido di etilene disponibili per la reazione.

La solubilità in acqua dei tensioattivi non ionici (in genere superiore a 10mg/l) dipende dalla lunghezza della catena glicolica: l'ossigeno etero di ogni unità etossilica forma ponti idrogeno con gli idrogeni delle molecole d'acqua.

Gli alchilfenoli etossilati, molto utilizzati in passato per la loro efficienza, per la versatilità e per il basso costo, sono costituiti da una catena ossietilenica con 5-13 unità e da un anello aromatico con un sostituente alchilico ramificato con 8-10 atomi di carbonio.

Si tratta di molecole scarsamente biodegradabili, che possono generare intermedi ancor più tossici del composto originario, come nel caso dei nonilfenoli e dei nonilfenoli etossilati.



La rimozione di tali composti mediante sistemi meccanico-biologici convenzionali è in genere molto spinta, eccezion fatta per le molecole ramificate.

La recalcitranza è dovuta all'impossibilità per le ossigenasi batteriche di attaccare la catena alchilica ramificata, inserita nell'anello aromatico in posizione para. La catena poliossietilenica verrebbe idrolizzata ad unità di glicole etilenico solamente se costituita da meno di dieci unità (10).

Nell'ambito di uno studio specifico sono state misurate efficienze di rimozione di nonilfenoli etossilati comprese tra 92,5 e 99,8%. Nell'ambiente si ritrova però frequentemente un intermedio di degradazione degli NPEO, il nonilfenolo, molto più tossico della molecola di origine, le cui soglie di tossicità si valutano in ppb. Il nonilfenolo tende ad accumularsi nei fanghi e nei sedimenti dove si è osservato un intervallo di concentrazione di 0,08-0,31 g/kg (s.s.). Sembra infatti che circa il 50% dei nonilfenoli etossilati presenti nelle acque reflue vengano trasformati in nonilfenolo durante il processo a fanghi attivi (11). In fanghi digeriti anaerobicamente l'intervallo di concentrazione si attesta su livelli ancor superiori (0,45-2,53 g/kg s.s.). Sembra infatti che in condizioni anaerobiche la porzione polietossilica degli alchilfenoli polietossilati venga ridotta a metano fino a concentrazioni di 500 mg/l e che il residuo aromatico non venga invece attaccato (12, 13, 14, 15).

In diversi paesi, come ad esempio in Germania ed in Svizzera, vigono severe restrizioni sull'uso e sullo scarico dei detergenti a base di alchilfenoli etossilati

Le concentrazioni indagate sono:

- LC50 :concentrazione letale per il 50% degli organismi;
- LC0 : concentrazione massima a cui tutti gli organismi sopravvivono;
- LC100 : concentrazione minima letale per tutti gli organismi.

Le sostanze rilasciate nelle condotte fognarie o addirittura nei corpi idrici superficiali finiscono con il distribuirsi e accumularsi, in maggior misura se recalcitranti, nell'intero comparto acqua, dando luogo ad effetti spesso difficilmente controllabili.

L'inquinamento da tensioattivi, determinato dalla loro difficile degradabilità e dalla loro continuata immissione nell'ambiente, oltre a presentare effetti visivamente sgradevoli quali schiume persistenti, comporta effetti dannosi sugli organismi appartenenti ai comparti interessati. Né mancano effetti secondari in quanto, modificando le caratteristiche di tensione superficiale delle acque, i tensioattivi ostacolano la corretta riossigenazione dei corpi idrici (riduzione fino al 60% per concentrazioni di 1mg/l), proprio ove la richiesta di O₂ aumenta a causa dei processi degradativi in atto. Un altro effetto è costituito dalla diminuzione della velocità di sedimentazione delle particelle sospese, che impedisce così la chiarificazione delle acque.

Specie	Composto	mg/l	Parametro	Riferimento bibliografico
<i>Daphnia pulex</i>	alchiletossilato C ₁₄ AE ₁	0.1	48 h LC ₅₀	Maki & Bishop, 1979
<i>Daphnia magna</i>	alchiletossilato C ₁₄ AE ₁	0.14	48 h LC ₅₀	
	alchiletossilato C ₁₄ AE ₂	1.53	"	
	alchiletossilato C ₁₄ AE ₃	0.73	"	
<i>Daphnia pulex</i> <i>Daphnia magna</i>	alchiletossilato C ₁₄ AE ₄	0.21	"	Maki, 1979
	alchiletossilato C ₁₄ AE ₄	0.24	"	
	alchiletossilato C ₁₄ AE ₆	4.17	"	
	alchiletossilato C ₁₄ AE ₉	10.07	"	
	alchiletossilato C ₁₄₋₁₅	0.43	96 h LC ₅₀	
	alchiletossilato C ₁₂₋₁₃	1.14	"	
	ossido di ammina	1.01	"	
	alchiletossilato C ₁₄₋₁₅	0.37	21 d LC ₅₀	
	alchiletossilato C ₁₂₋₁₃	0.93	"	
	ossido di ammina	0.96	"	
	alchiletossilato C ₁₄₋₁₅	0.28	EC50 (1)	
	alchiletossilato C ₁₂₋₁₃	0.46	"	
	ossido di ammina	0.88	"	

(1) concentrazione inibente la riproduzione (numero totale nati)

Tab. 4: Dati di tossicità acuta di tensioattivi non ionici su crostacei (mg/l).

Specie	Composto	mg/l	Parametro	Riferimento bibliografico
<i>Lepomis macrochirus</i>	estere polioossietilenico	37	96 h LC ₅₀	Handerson &al., 1950
<i>Onchorincus mykiss</i>	nonilfenolo etossilato 10EO	2.1	6 h LC ₅₀	Marchetti, 1965
<i>Salmo salar</i>	polioossietilene 4EO lauril etere	2.5	LTC	Wildish, 1965
	polioossietilene 23EO lauril etere	3.7	LTC	
	polioossietilene 14EO monolaurato estere	22	LTC	
<i>Onchorincus mykiss</i>	nonilfenoloetossilato 100% 8EO	4.25	14 d LC ₅₀	Calamari & Marchetti 1973
<i>Salmo trutta trutta</i>	etossilato di sego 99,9% 14EO	0.4	96 h LC ₅₀	Reiff &al. 1979
	alcol etossilato 100% (C ₁₂₋₁₄ ,10-11EO)	0.8	96 h LC ₅₀	
	100% 8EO	0.8	96 h LC ₅₀	
	nonilfenoloetossilato 99,9% (9-10EO)	1	96 h LC ₅₀	
<i>Idus Idus</i>	etossilato di sego 99,9% 14EO	2.1	48 h LC ₅₀	
	alcol etossilato 100% (C ₁₂₋₁₄ ,10-11EO)	3	“	
	100% 8EO	1.4	“	
	nonilfenoloetossilato 99,9% (9-10EO)	4.9	“	
<i>Rasbora heteromorpha</i>	etossilato di sego 99,9% 14EO	0.7	96 h LC ₅₀	Reiff &al. 1979
	alcol etossilato 100% (C ₁₂₋₁₄ ,10-11EO)	1.6	“	
	100% 8EO	1.2	48 h LC ₅₀	
	nonilfenoloetossilato 99,9% (9-10EO)	11.2	96 h LC ₅₀	
<i>Carassius auratus</i>	etossilato di sego 99,9% 14EO	7.9	6 h LC ₅₀	
	alcol etossilato 100% (C ₁₂₋₁₄ ,10-11EO)	4.3	“	
	100% 8EO	1.8	“	
	nonilfenoloetossilato 99,9% (9-10EO)	6.9	“	

Tab. 3: Dati di tossicità acuta di tensioattivi non ionici su pesci (mg/l).

1.5.1 Alcoli etossilati

Questi tensioattivi possono andare incontro a biodegradazione mediante diversi meccanismi, riconducibili fondamentalmente a tre strategie

- scissione del legame etereo centrale;
- attacco alla catena etossilica;
- attacco alla catena alchilica.

La loro biodegradabilità è accertata sia in condizioni aerobiche che anaerobiche, anche a concentrazioni più elevate di quelle riscontrabili negli scarichi più ricchi di tali composti (scarichi da industrie produttrici di tensioattivi: fino a 300 mg/l) (27).

La maggior parte dei processi degradativi osservati finora coinvolgono le prime due strategie, che si esplicano entrambe mediante rottura di un legame etereo.

White ha riscontrato in colture miste il verificarsi di exo cleavage (rottura del ponte dell'ultima unità etossilica) ed endocleavage (rottura della catena poliossietilenica in posizione interna).

L'exocleavage del ponte etereo e la successiva rimozione delle unità glicoletileniche terminali è stata osservata anche in colture pure ed è risultata comune in molti ceppi anaerobici come *Pelobacter propionicus*, *Acetobacterium* e *Pelobacter venetianus*. Queste colture metabolizzano solo i prodotti idrofili di rottura mentre la catena alchilica si accumula sotto forma dell'equivalente acido grasso.

La catena alchilica può essere resa disponibile, a seguito di rottura del legame etereo centrale che la unisce con il glicole polietilenico, in forma di alcol, aldeide o acido carbossilico. Watson e Jones hanno dimostrato che *Pseudomonas* SC25A attacca il dodecildecaetossilato (decaetilene-n-dodeciletere) preferenzialmente mediante attacco al legame etereo centrale. Anche Ichikawa ha riscontrato lo stesso attacco da parte di *Pseudomonas*, preferenziale anche per i ceppi di *Acinetobacter woffii*. Invece *Pseudomonas DESI* ha dimostrato poca regioselettività, avvenendo contemporaneamente l'attacco al ponte etereo centrale e l'attacco ai ponti interni al glicole polietilenico.

Sostanzialmente differente è invece il terzo meccanismo, ovvero l' ω/β ossidazione della catena alchilica del tensioattivo intatto che produce acidi carbossilici a catena corta attaccati al glicole polietilenico in posizione ω .

Si è osservato che la ramificazione della catena alchilica inibisce la β ossidazione favorendo l'attacco alla parte idrofila. Qualora la ramificazione sia prossima al legame etereo centrale, anche qui viene inibito l'attacco.

Appare evidente come entrambe le porzioni del tensioattivo ne influenzino la biodegradabilità e la tossicità.

In generale la linearità e la presenza di catene alchiliche e poliglicoliche corte accelerano notevolmente la biodegradabilità.

In presenza di linearità e di catene idrofile corte la biodegradazione avviene mediante metabolizzazione della parte idrofoba. Invece in presenza di ramificazioni della catena alchilica solo la parte idrofila è interessata da metabolizzazione.

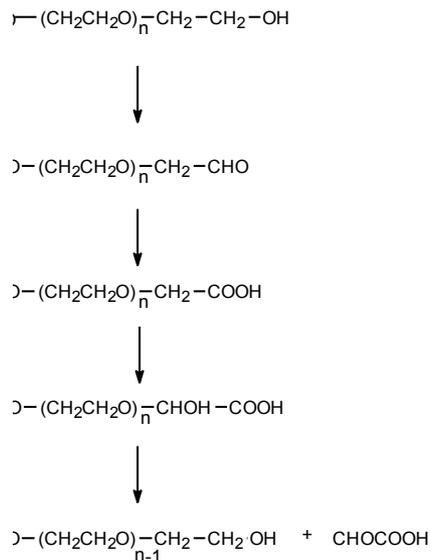


Fig. 15: Meccanismo ossidativo che produce la scissione eterea di PEG in una coltura mista, secondo Kawai.

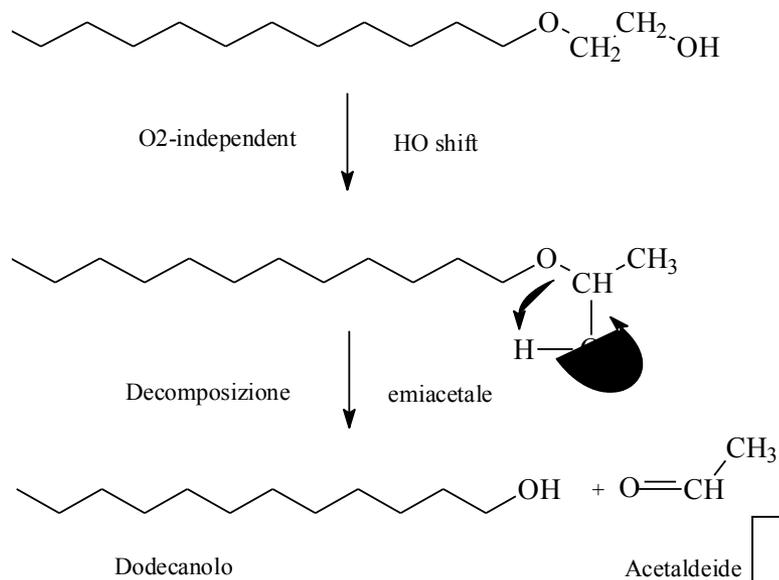


Fig. 17: Meccanismo di scissione eterea per il C12E4.

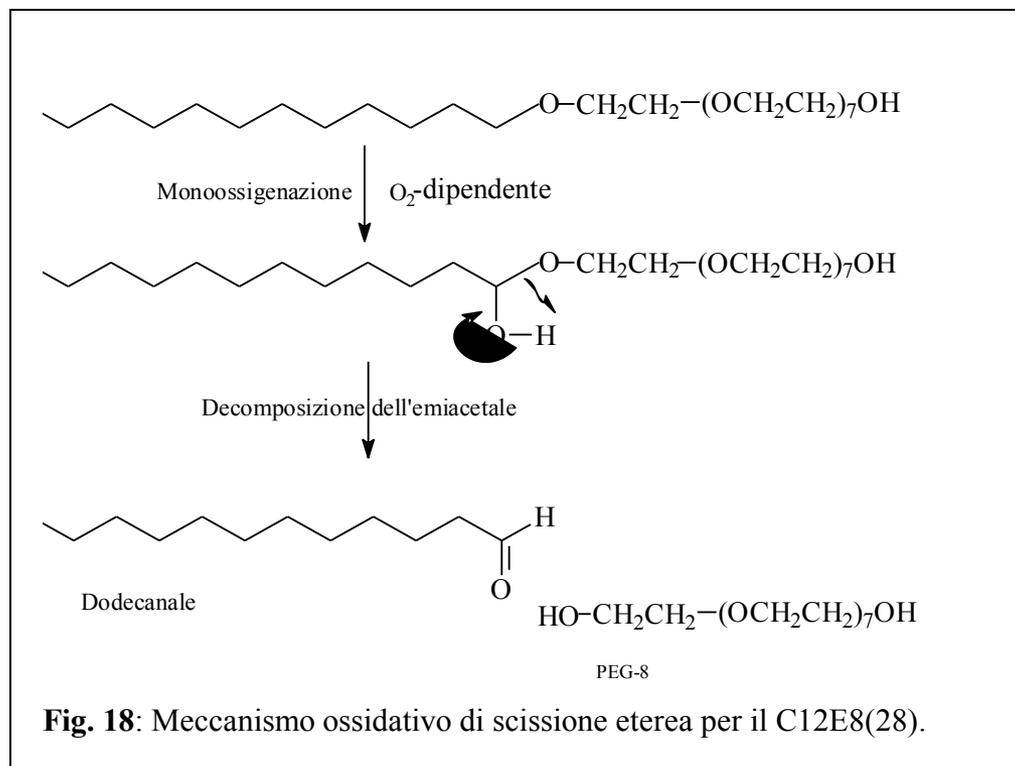
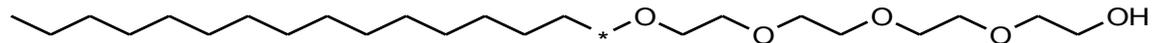
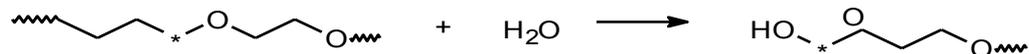
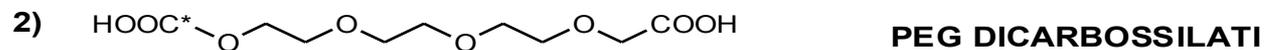
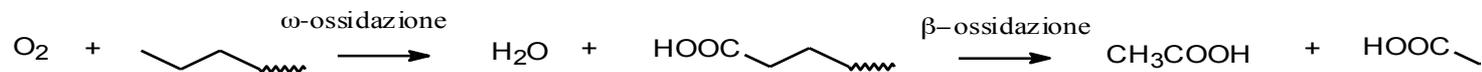
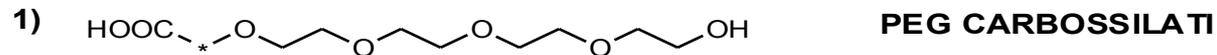


Fig. 18: Meccanismo ossidativo di scissione eterea per il C12E8(28).

MARCATURA SUL CARBONIO α DELLA CATENA ALCHILICA



PRINCIPALI INTERMEDI RILEVATI E POSSIBILI REAZIONI DI FORMAZIONE



2.4.4.5.1 Ozonizzazione di alcoli etossilati lineari

L'ozonizzazione di tensioattivi non ionici determina significative alterazioni nella struttura molecolare, alterazioni che, sebbene eliminino le proprietà surfattanti, non permettono però di conseguire la totale rimozione del composto.

Tuttavia la modificazione strutturale causata da questo tipo di ossidazione è estremamente importante, dal momento che agisce trasformando un composto difficilmente attaccabile biologicamente in un substrato metabolico più facilmente utilizzabile.

Brambilla ed altri (46) hanno condotto uno studio sull'ozonizzazione di una miscela di alcoli lineari etossilati in soluzione acquosa, a diverse condizioni operative.

La miscela era costituita da una famiglia di omologhi la cui formula generale è

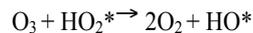
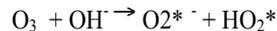


$$m = 9-11$$

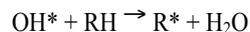
$$n = 3.3$$

L'ozonizzazione è stata condotta per tempi pari a 10, 30, 60 minuti a pH 4, 7,5 e 9,5 in presenza e assenza di H₂O₂. I risultati ottenuti hanno evidenziato come la migliore condizione operativa corrisponda ad un pH di 7.5 con presenza di perossido d'idrogeno.

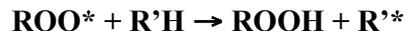
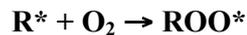
L'ozono a pH acidi reagisce direttamente con il substrato da ossidare, mentre a pH più elevati si decompone prima di reagire, a dare radicali. Gli ioni idrossido presenti in ambiente basico catalizzano infatti la decomposizione, che è tanto più veloce quanto più alto è il pH. I radicali prodotti, in accordo con il modello SBH, sono più reattivi dell'ozono stesso :



Il radicale idrossile e idroperossile reagiscono con i soluti organici producendo radicali secondari:



I radicali R* reagiscono con l'eccesso di ossigeno molecolare producendo perossiradicali che reagiscono dando idroperossidi:



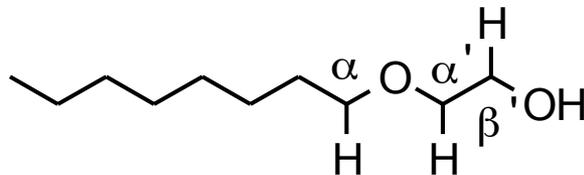
Questa catena radicalica dà quindi luogo a composti carbonilici e carbossilici.

I prodotti di reazione ottenuti a pH 4 sono costituiti per la maggior parte da acidi

C₉₋₁₁, per cui si suppone una rimozione della catena ossietilenica mediante attacco al carbonio α della catena alchilica. A pH elevato invece si trovano in abbondanza anche altri prodotti di reazione, tra cui acidi carbossilici a catena corta, idrossiacidi, chetoacidi, acidi dicarbossilici, acidi glicolici; questo significa che l'estrazione di H, che porta poi all'inserzione di un ossigeno, può avvenire in qualsiasi punto della molecola, confermando la non selettività dei radicali responsabili dell'ossidazione.

Il TOC dei prodotti di ossidazione ottenuti a pH 7,5 in presenza di H₂O₂, essendo il minore rilevato tra tutte le ipotesi operative adottate, conferma che queste siano le condizioni ottimali di trattamento (46).

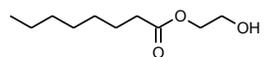
Darò (47) ha sottoposto alcoli polietossilati puri (C8E1, C8E2, C10E4) ad ozonizzazione in ambiente acido (pH 4). L'indagine ha confermato come in ambiente acido i prodotti di ozonizzazione derivino essenzialmente dalla competizione tra tre siti di attacco: α, β', α'.



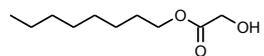
L'ozono scinderebbe quindi i legami C-H corrispondenti ad α, α' e β', ma non sarebbe in grado di attaccare la molecola in siti diversi.

I prodotti di reazione ottenuti a partire dal C8E1 sarebbero dunque:

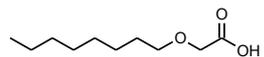
- 2-idrossietilottanoato (14.7%)



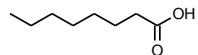
- 2-idrossiacetonottile (2.5%)



- n-ottilglicolato (2%)



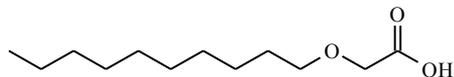
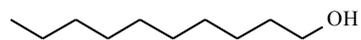
- acido ottanoico (0.4%) dall'idrolisi del primo estere in ambiente acido



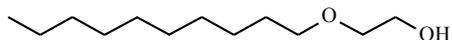
Il successivo trattamento di C8E2 e C10E4 ha confermato che, indipendentemente dalla lunghezza della catena polare e apolare del tensioattivo, in ambiente acido l'ozono è in grado di attaccare la catena etossilica in posizione α , α' e β' rispetto all'ossigeno etereo, ma non di frammentare la catena alchilica.

In generale i prodotti dell'ozonizzazione del C10E4 sono:

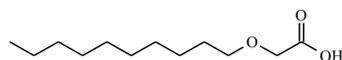
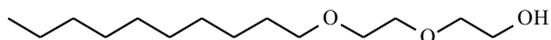
- decanolo



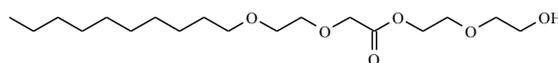
- glicole etilenico monodeciletere



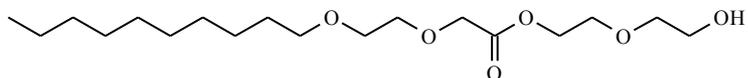
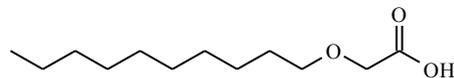
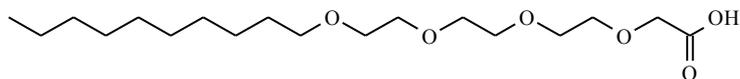
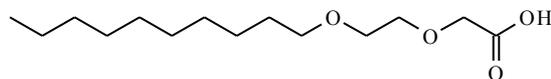
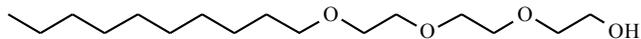
- glicole dietilenico monodeciletere



•



- glicole trietilenico monodeciletere



Tra i prodotti dell'ozonizzazione del C10E4 a pH 8.3 sono state recentemente individuate acetaldeide e formaldeide (48).

La selettività per il carbonio α all'ossigeno è spiegabile mediante l'attacco elettrofilo dell'ozono, che porta al trasferimento di un idride con la formazione finale di un idrotriosso. Il carboione prodotto infatti, se in posizione α all'ossigeno, viene stabilizzato per risonanza. Il riarrangiamento di questo intermedio in ambiente acido produce H_2O_2 e 2-idrossietilottanoato.

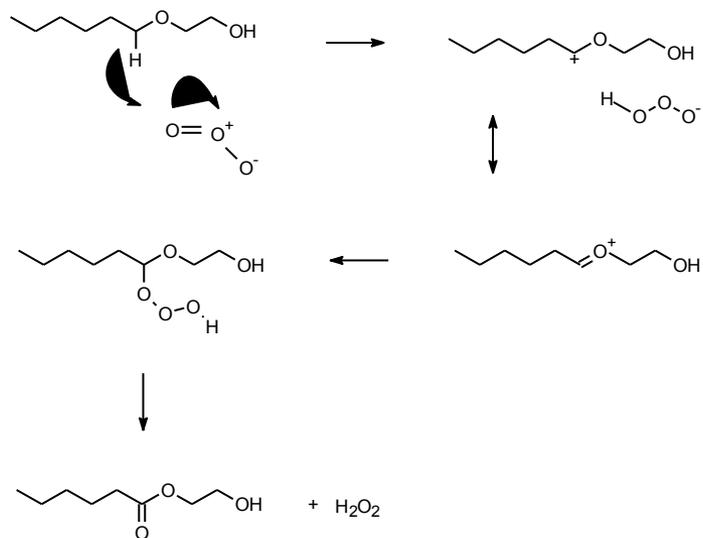


Fig. 33 : Meccanismo ipotizzato per la reazione di eteri con O_3 in solventi organici (49).

I monoetilenglicole-n-ottiletere ozonizzato a pH 9.5 ha originato invece una miscela di prodotti molto complessa, costituita da molecole non reagite, prodotti di frammentazione della catena carboniosa e, in maggiore quantità, acido butandioico.

La presenza di prodotti di frammentazione della catena alchilica porta a supporre la presenza di una reazione a catena, in accordo con il modello SBH.