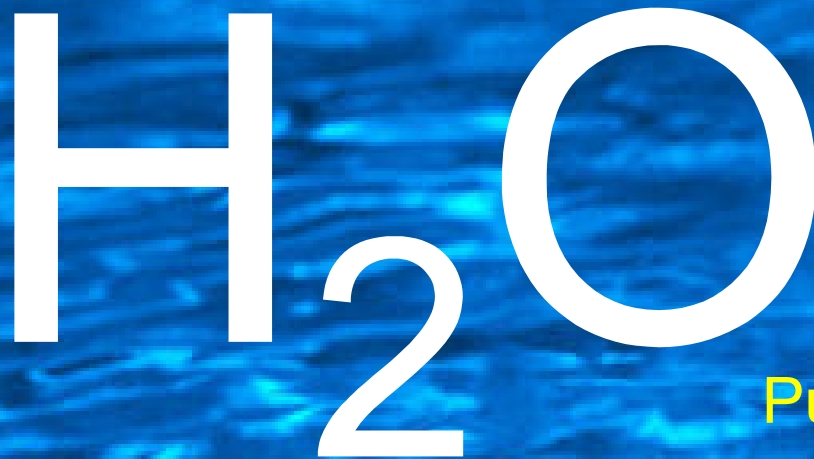


L'acqua:
un solvente sottostimato

Dr Marco Montoli
ex Responsabile Tecnico
Lab Water Division

K di ionizzazione = 10^{-14}

Ossido d'idrogeno



PM = 18.016

Punto di ebollizione : 100° C

Punto di fusione : 0° C

Calore latente di vaporizzazione: 9.717 kcal/mole

Contaminanti

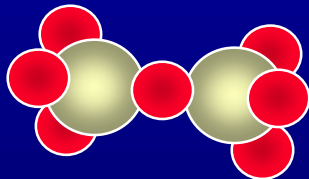
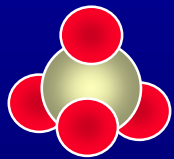
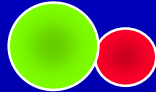
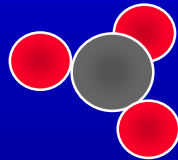
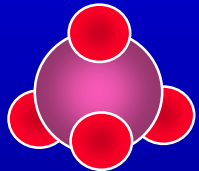
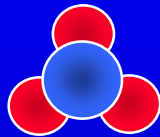
Contaminanti



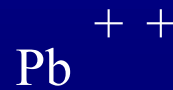
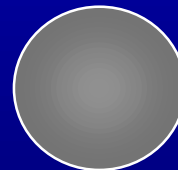
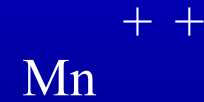
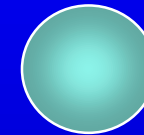
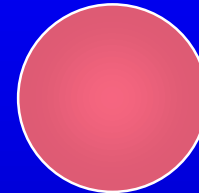
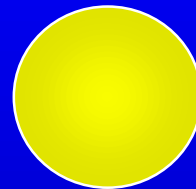
Tecnologie di Purificazione

Soluti Inorganici

ANIONI



.....



CATIONI

Abbondanza relativa degli ioni in acqua potabile (ppm)

costituenti maggiori 1-1000	costituenti secondari 0,01 - 10	costituenti minori 0,0001-0,1	costituenti in tracce < 0,001
sodio	potassio	arsenico	bismuto
calcio	carbonati	bario	cerio
magnesio	nitrati	cobalto	cesio
solforati	fluoruri	cromo	gallio
bicarbonati	borati	germanio	indio
cloruri		litio	oro
silicati		manganese	platino
		molibdeno	radio
		nicel	torio
		piombo	tungsteno
		rame	uranio
		titanio	zinco
		bromuri	
		ioduri	
		fosfati	

Contaminanti



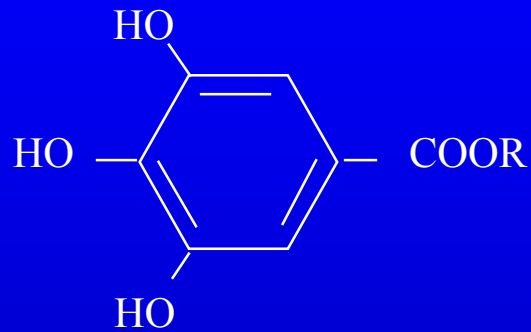
SALI



ORGANICI

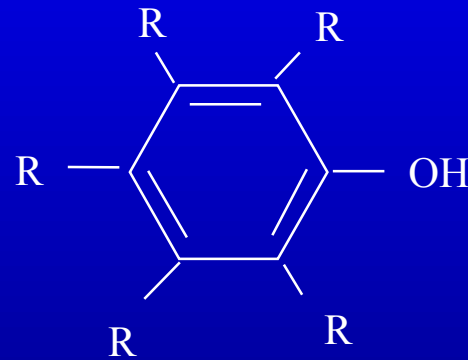
Tecnologie di Purificazione

Soluti Organici (naturali)



ACIDI UMICI

TANNINI



ACIDI FOLICI

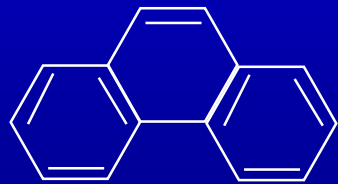
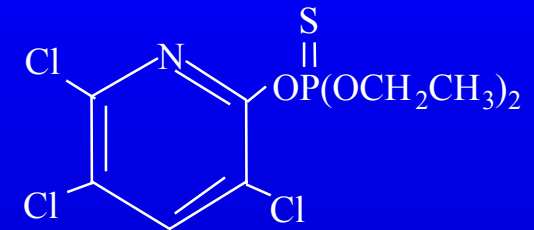
FENOLI



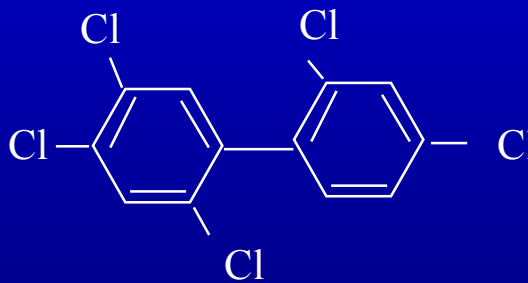
PIROGENI

LIGNINE

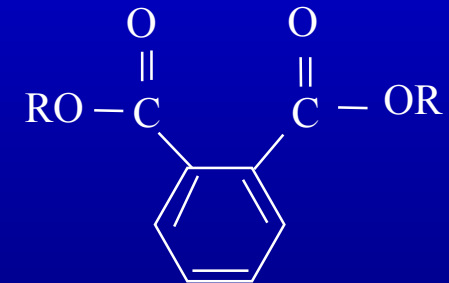
Soluti Organici (artificiali)



PAH



PCB



FTALATI

Contaminanti



SALI



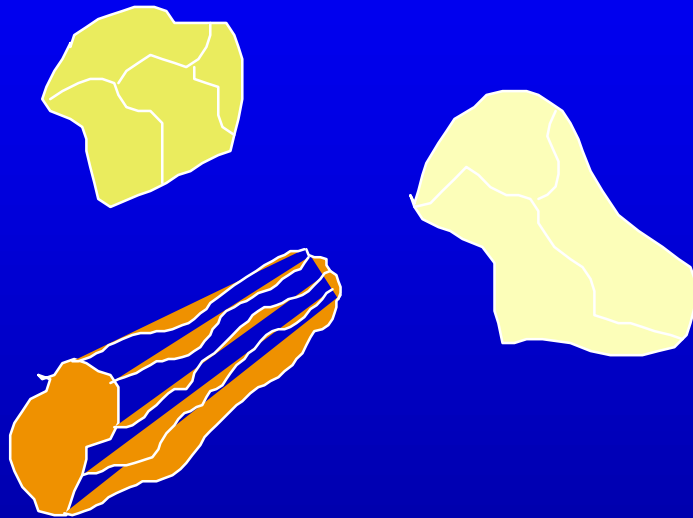
ORGANICI



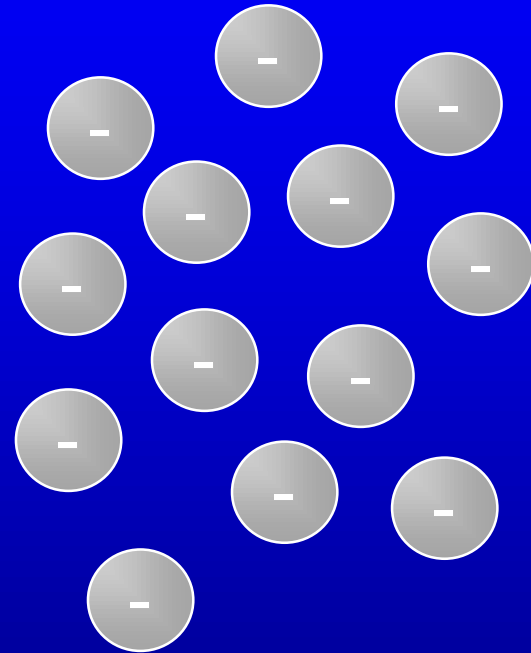
PARTICELLE e COLLOIDI

Tecnologie di Purificazione

Particelle e Colloidi

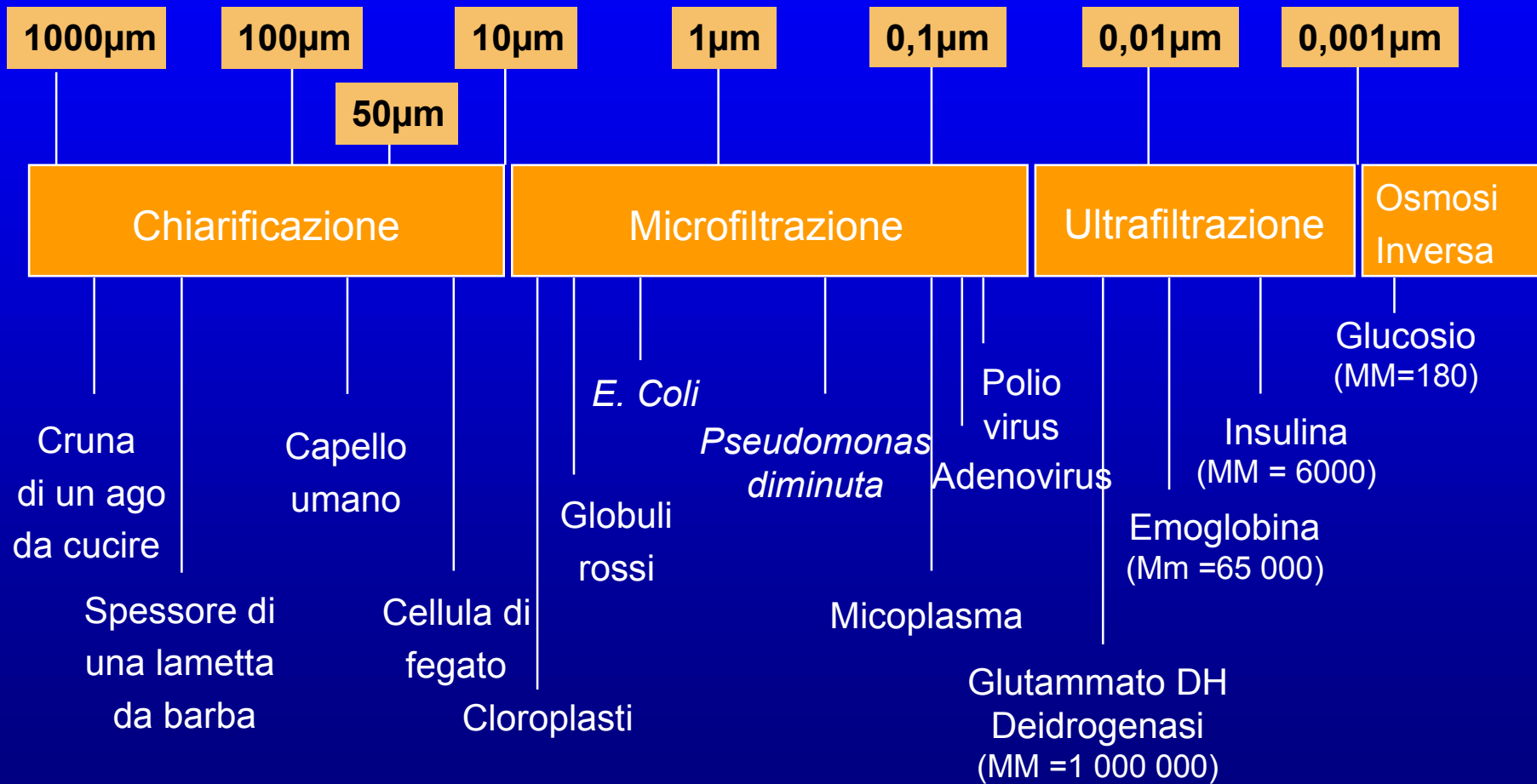


Particelle rigide e deformabili:
proteggono i batteri
e sono fastidiose per alcune
applicazioni di laboratorio



Colloidi : sospensione
stabile di particelle
organiche ed inorganiche

Dimensioni delle Particelle e Tecniche di Separazione



Contaminanti



SALI



ORGANICI



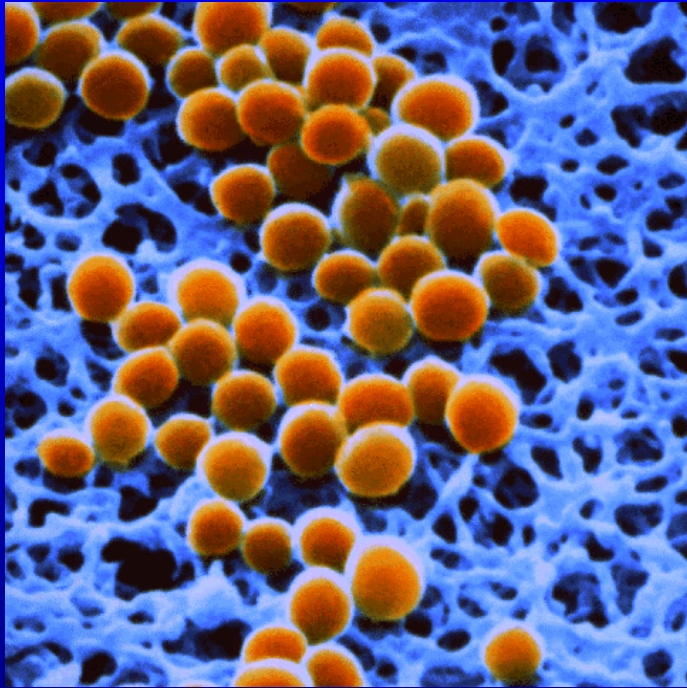
PARTICELLE e COLLOIDI



MICROORGANISMI

Tecnologie di Purificazione

Batteri e Virus



Contaminanti



SALI



ORGANICI



PARTICELLE e COLLOIDI



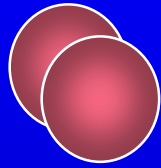
MICRORGANISMI



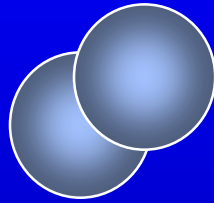
GAS DISCIOLTI

Tecnologie di Purificazione

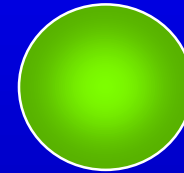
Gas



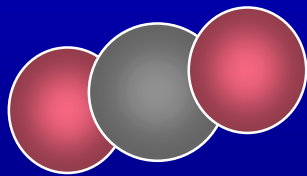
Ossigeno



Azoto



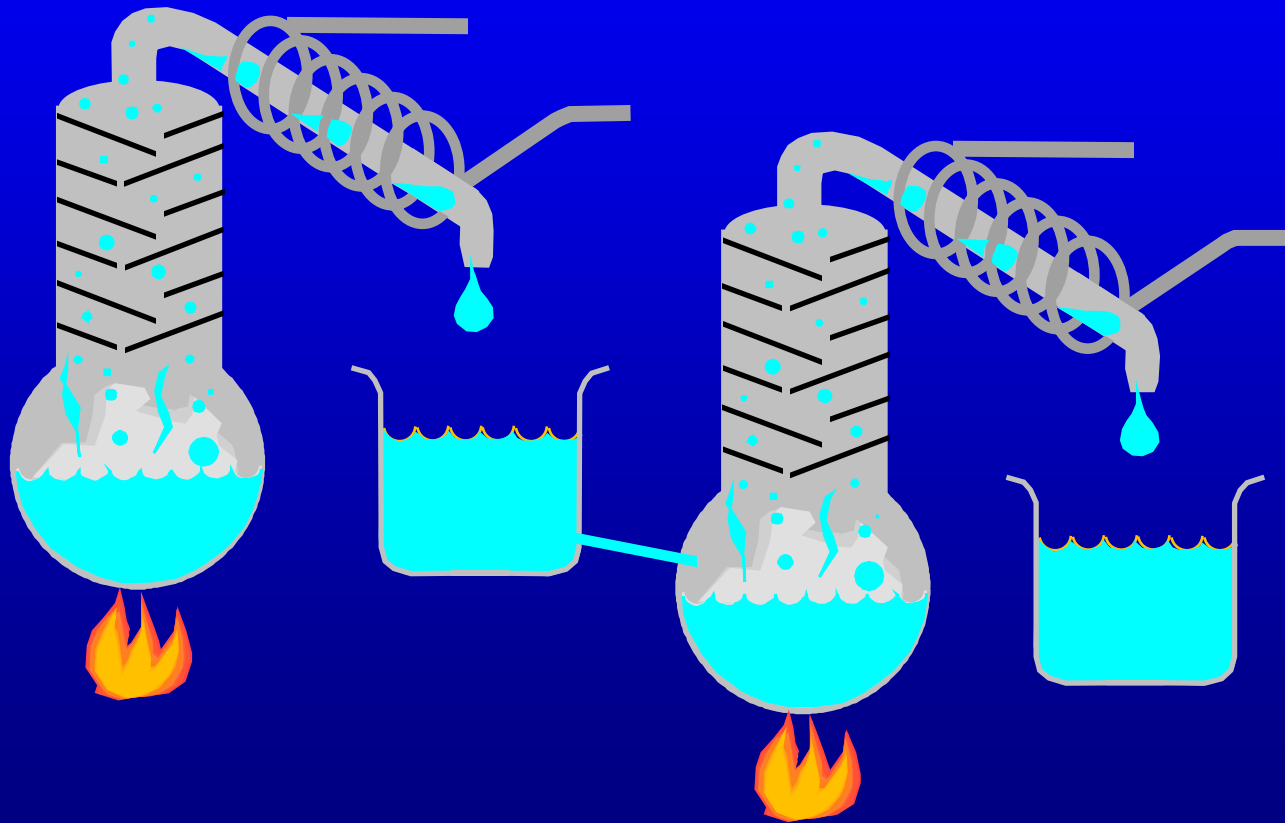
Radon



Anidride
Carbonica

Tecnologie di Purificazione

Distillazione (Mono / Bi)



Distillazione

Vantaggi

- Rimuove una elevata percentuale di tutti i tipi di contaminanti
- Produce acqua con una resistività compresa tra 0,2 e 1 Mohn x cm
- Investimento non elevato
- Tecnologia collaudata e considerata di facile manutenzione

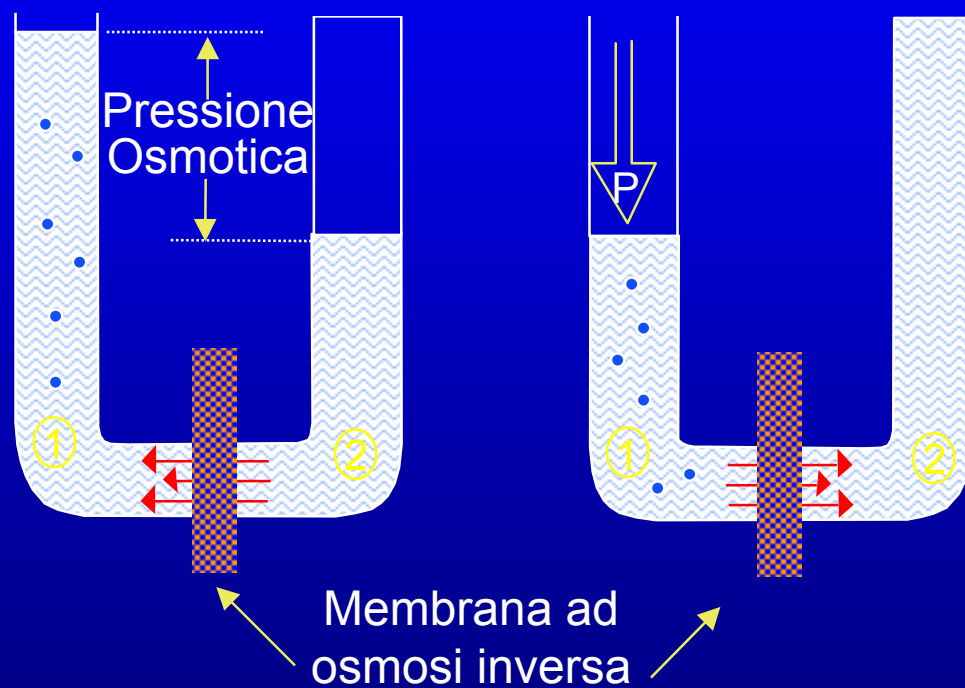
Svantaggi

- Non tutti i contaminanti vengono rimossi e alcuni vengono generati durante il processo
- Nessun controllo sulla qualità dell'acqua
- Elevati costi operativi per l'energia elettrica (0,8 kW/L) e il raffreddamento (15 L/h)
- Manutenzione necessaria (pulizia con acidi) o pretrattamento (DI) per ottenere ottimi risultati

Osmosi Inversa

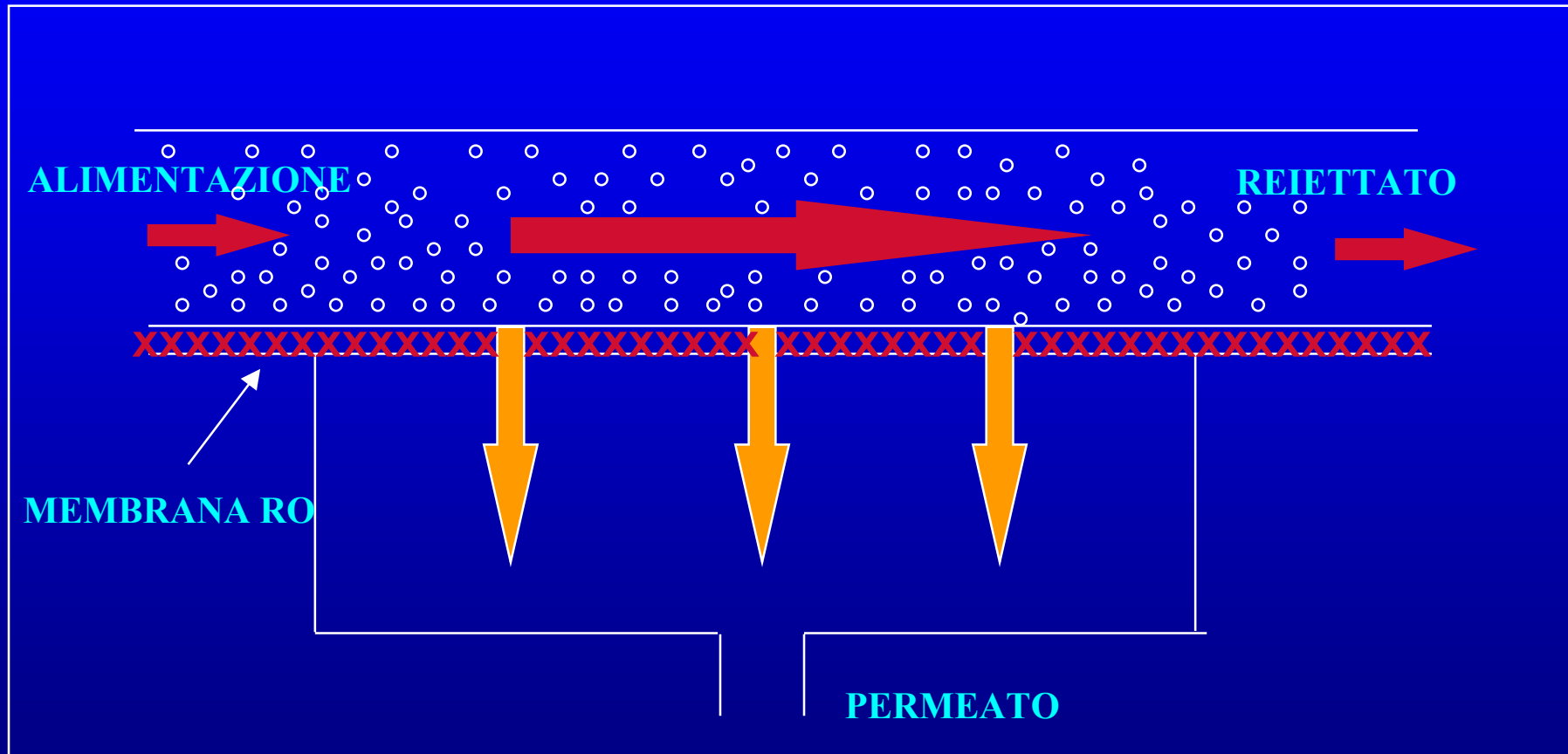
Osmosi

Osmosi
Inversa

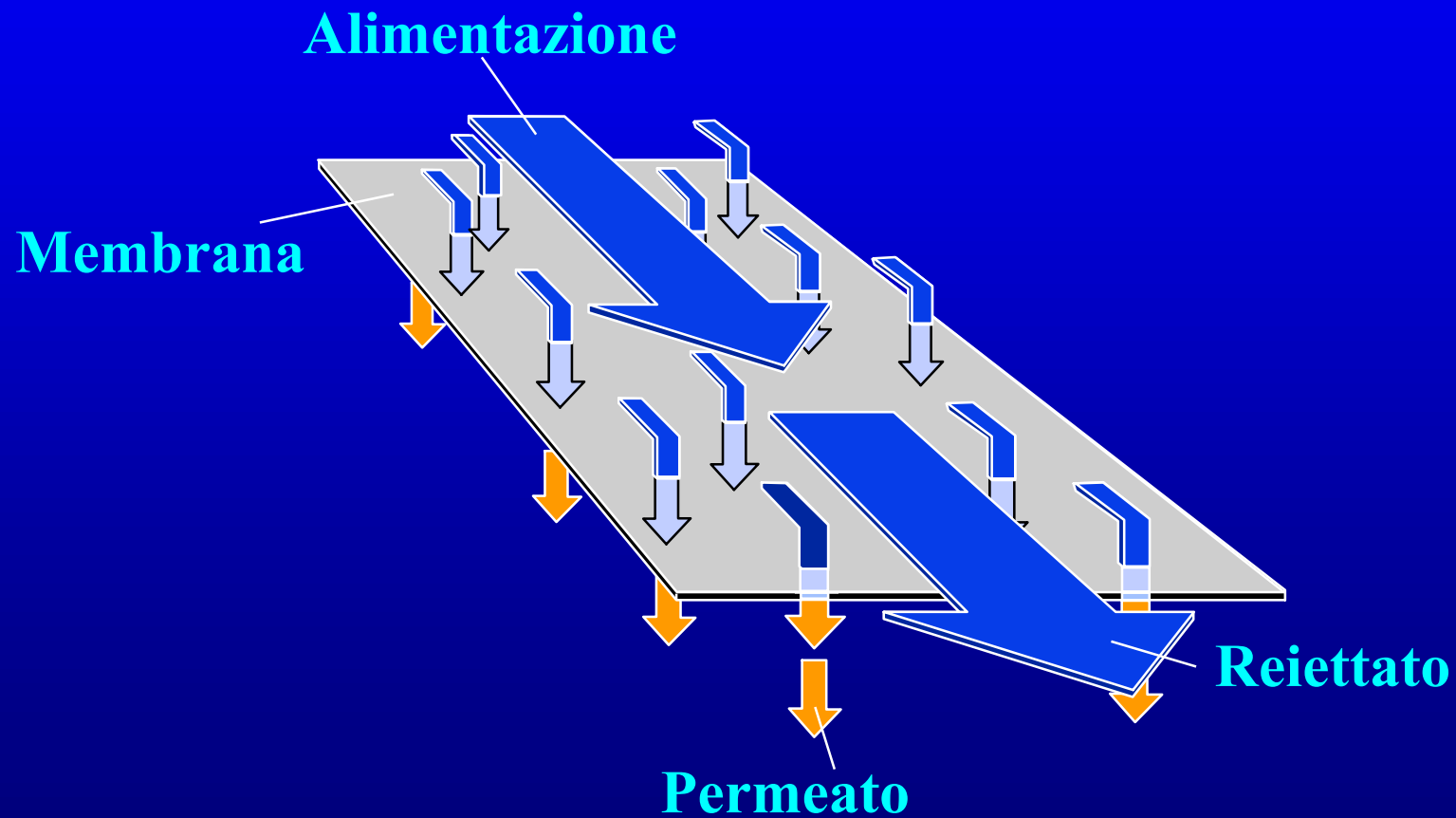


- ① Alimentazione
- ② Acqua purificata

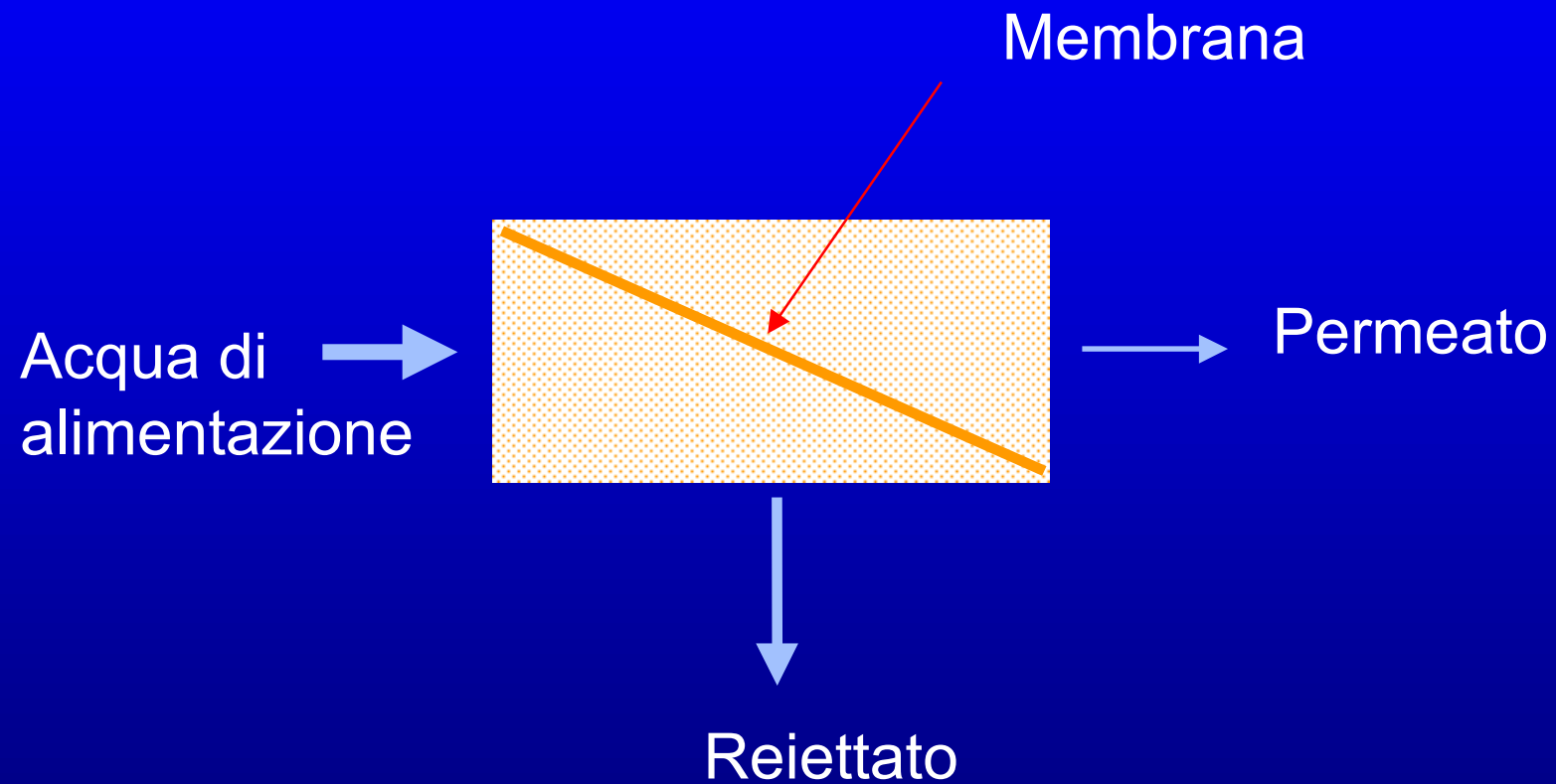
Osmosi Inversa



Osmosi Inversa



Osmosi Inversa



Osmosi Inversa

Vantaggi

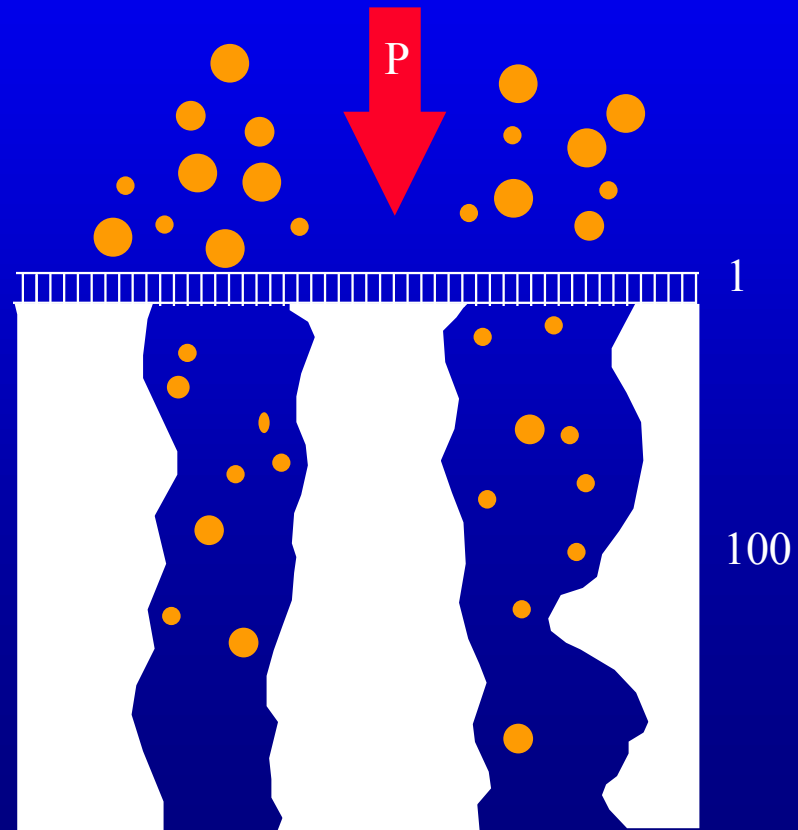
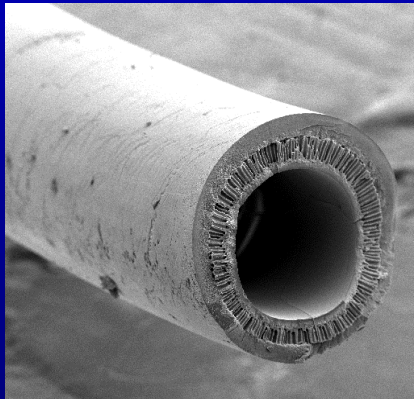
- Rimuove in elevata percentuale tutti i contaminanti (ioni, organici, pirogeni, virus, batteri, particelle, colloidali)
- Bassi costi operativi; basso consumo energetico
- Minima manutenzione
- Ottimo controllo dei parametri operativi

Svantaggi

- Non rimuove tutti i contaminanti
- Le membrane a osmosi inversa sono soggette al fouling e allo scaling sul lungo periodo (se non adeguatamente protette)

Ultrafiltrazione

- Gli ultrafiltri sono delle membrane asimmetriche
- Le membrane trattengono gli organici ad alto peso molecolare e lasciano passare quelli a basso peso molecolare



Ultrafiltrazione

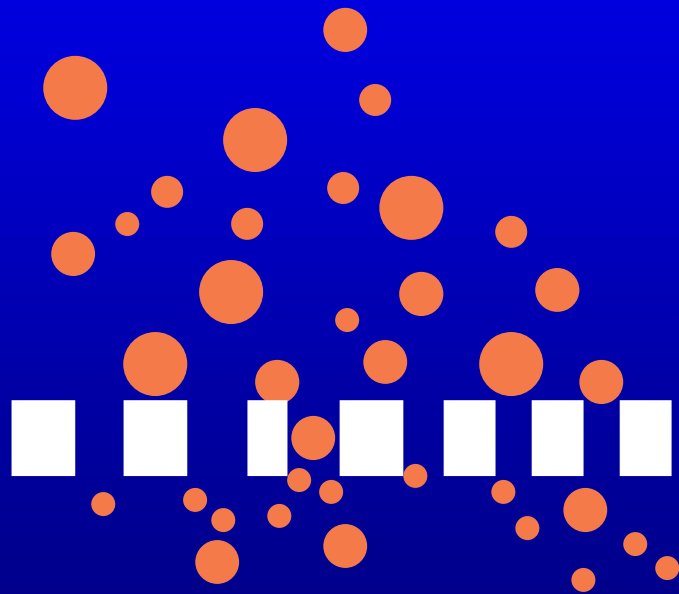
Vantaggi

- Rimozione effettiva (>99%) di tutti gli organici con peso molecolare superiore al NMWL. Molto efficiente nella rimozione di pirogeni, virus e particelle.
- Basso consumo d'acqua e di energia
- Manutenzione ridotta

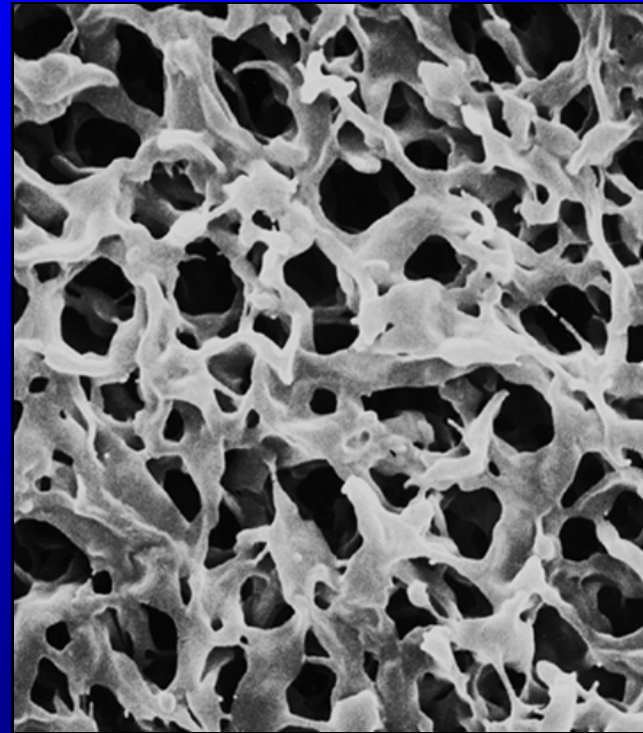
Svantaggi

- Nessuna rimozione di ioni, gas e organici a basso peso molecolare (la membrana UF più stretta ha un taglio molecolare di 1000 dalton)

Microfiltrazione su Membrana



Filtro
schermo



Membrana
Durapore al SEM

Microfiltrazione su Membrana

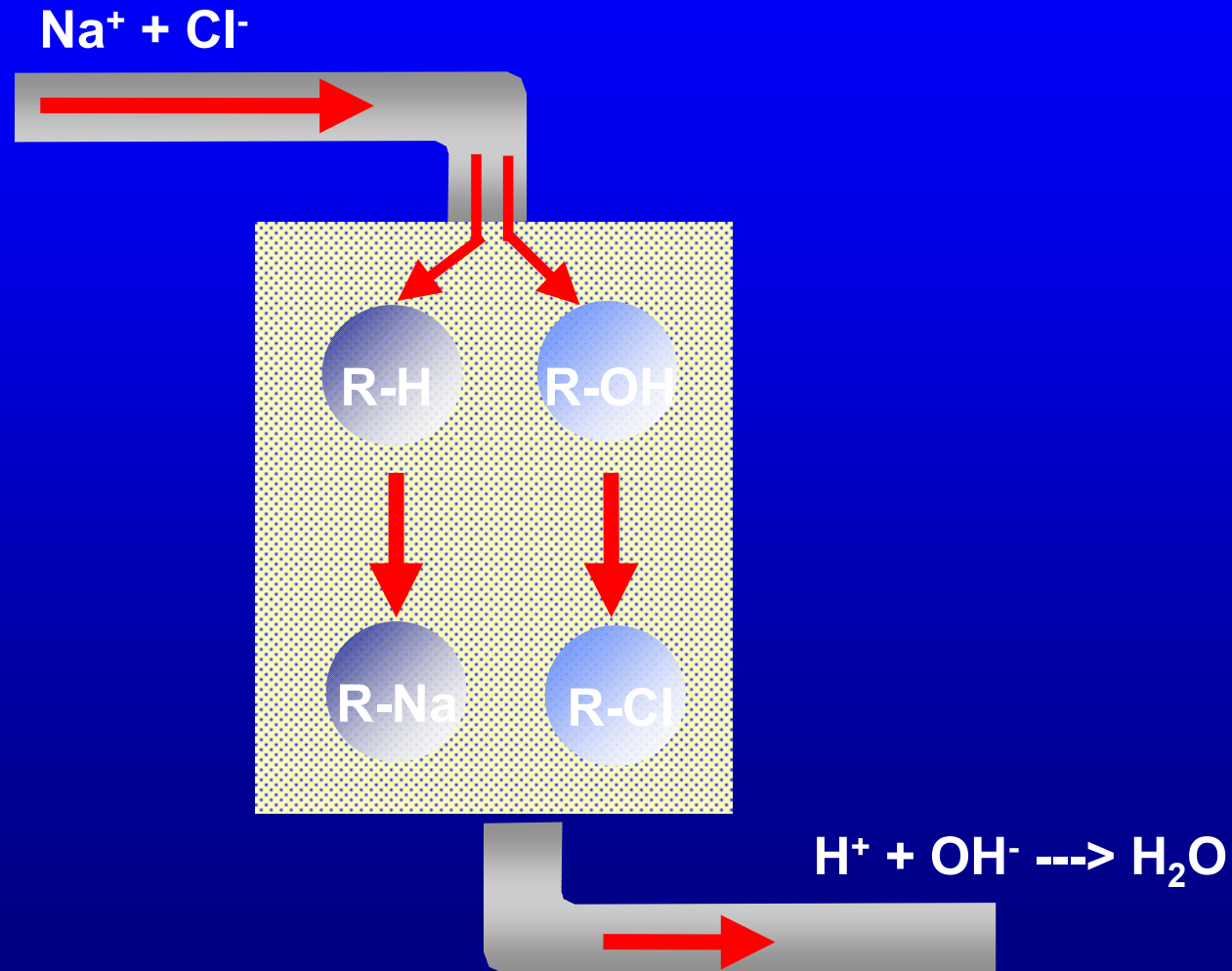
Vantaggi

- Rimozione del 100% di tutti i contaminanti (particelle e batteri) più grandi del diametro dei pori
- Filtrazione sterilizzante
- Minima manutenzione: si sostituiscono quando necessario
- Elevate portate a bassa pressione
- Efficienza indipendente dalla portata

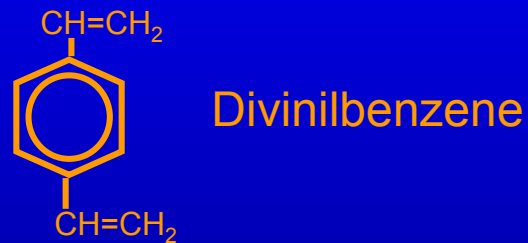
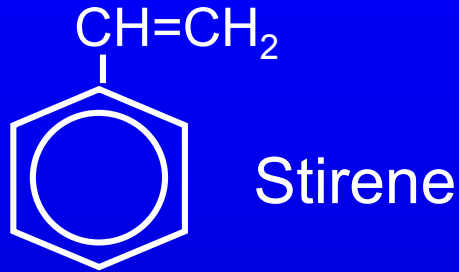
Svantaggi






- Minimo effetto sugli altri contaminanti
- Possono intasarsi facilmente

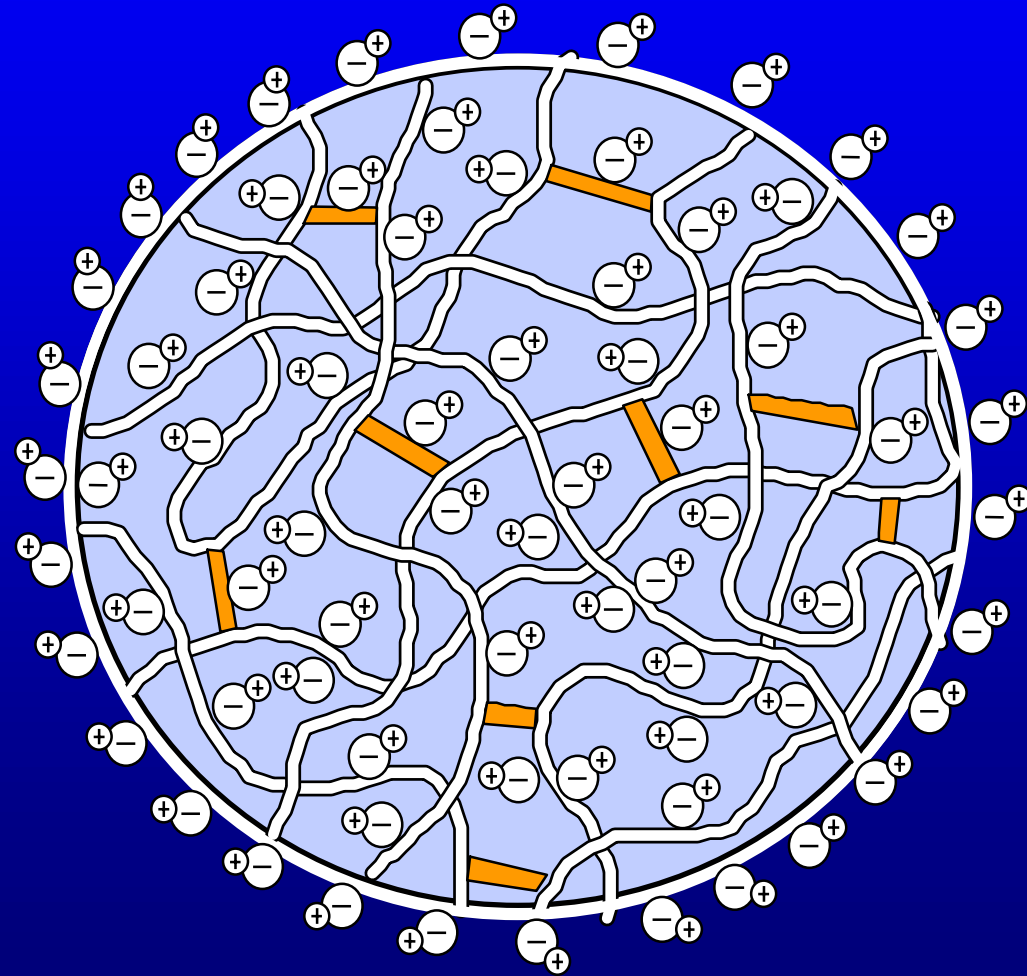
Deionizzazione



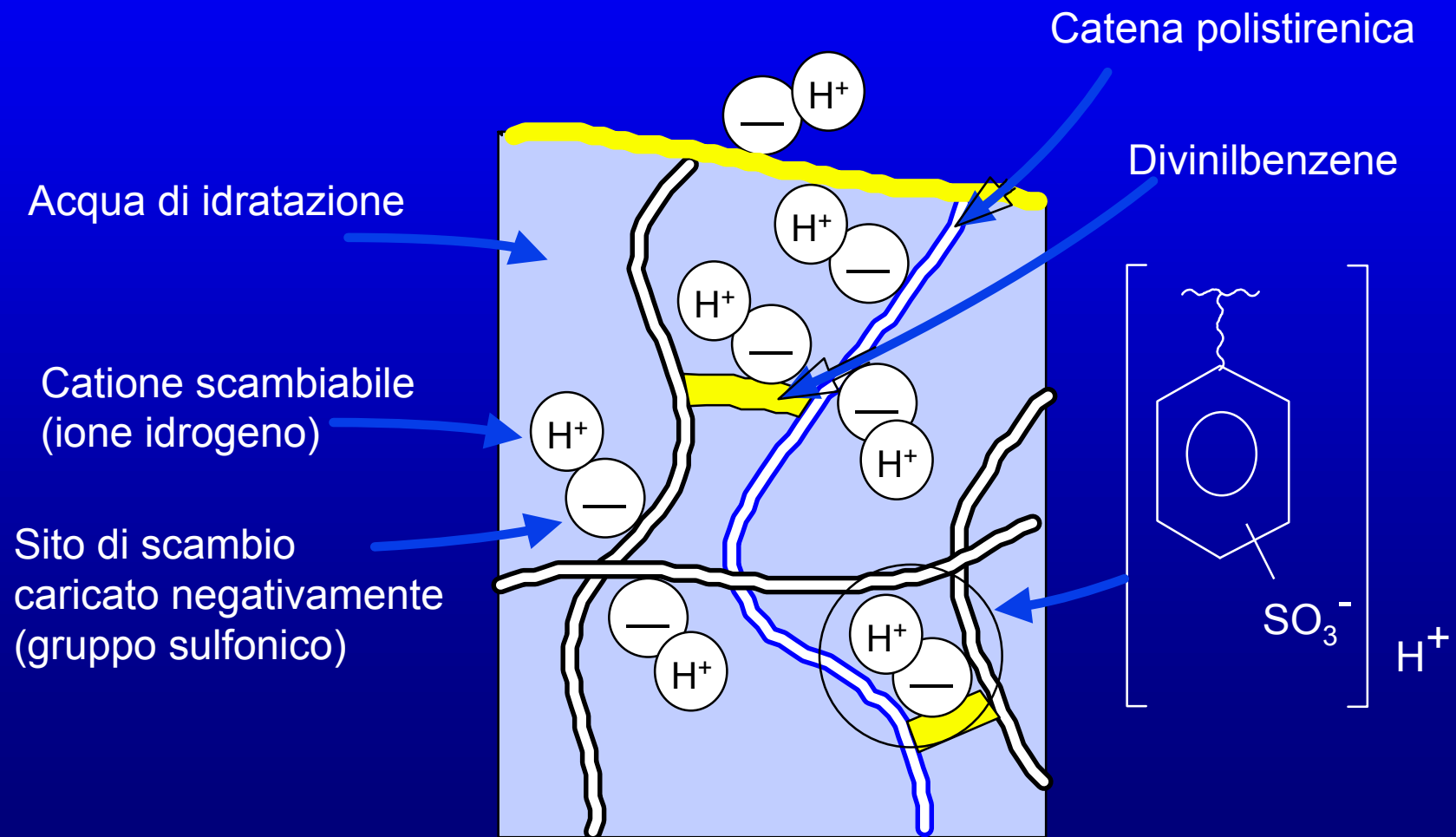
Struttura di granulo di resina cationica



-  Anione immobilizzato
-  Contro catione
-  Stirene
-  Agente legante (DVB)
-  Acqua di idratazione



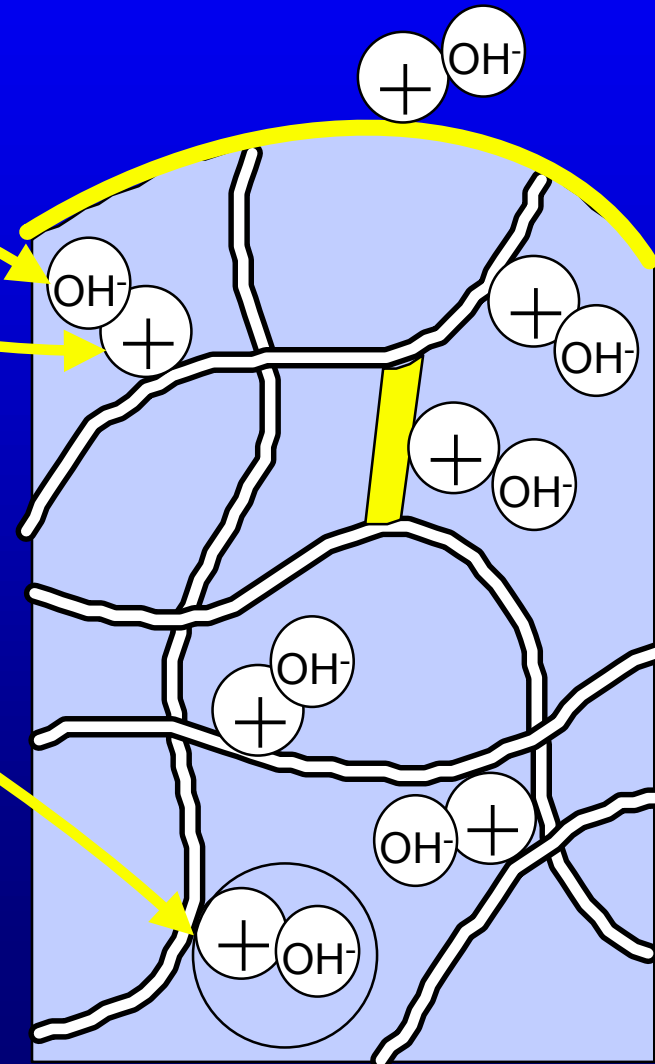
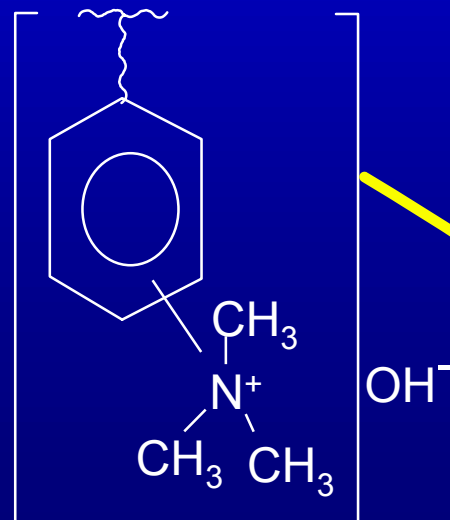
Resina Cationica Forte Idratata



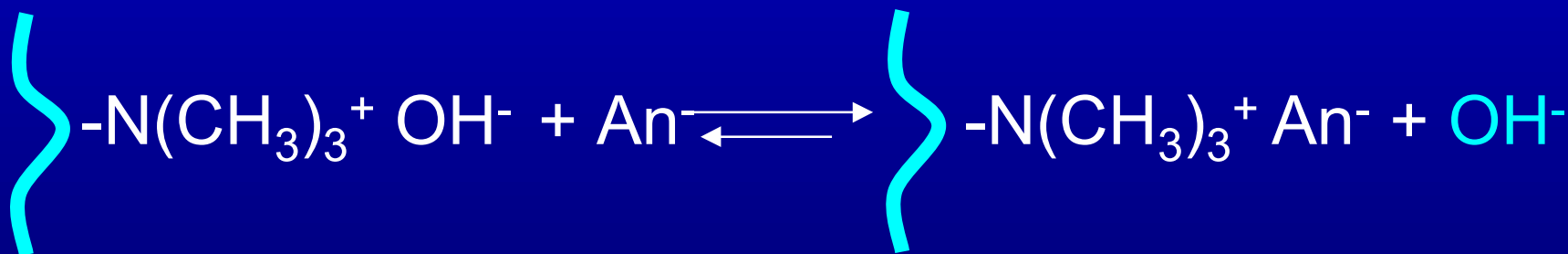
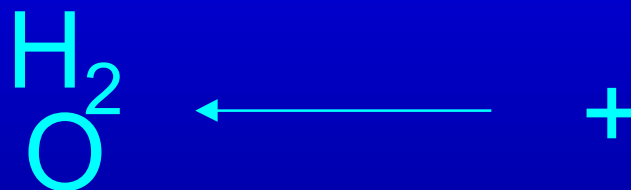
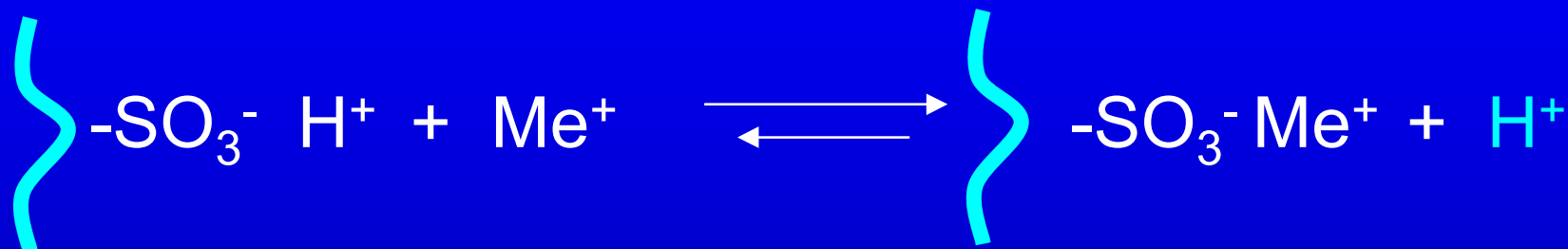
Resina Anionica Forte Idratata

Anione scambiabile
(ione idrossido)

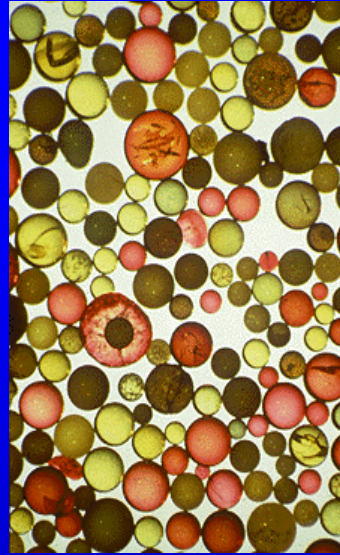
Sito di scambio
caricato positivamente
(gruppo amminico
quaternario)



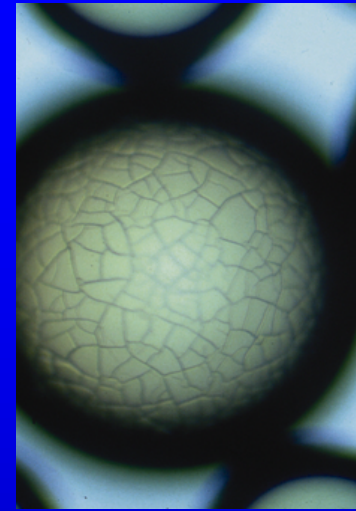
Reazioni di scambio ionico



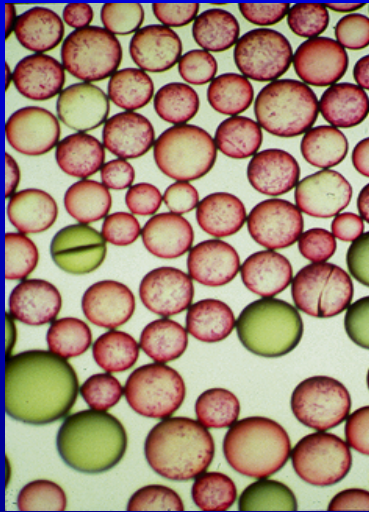
Esempi di resine a scambio ionico



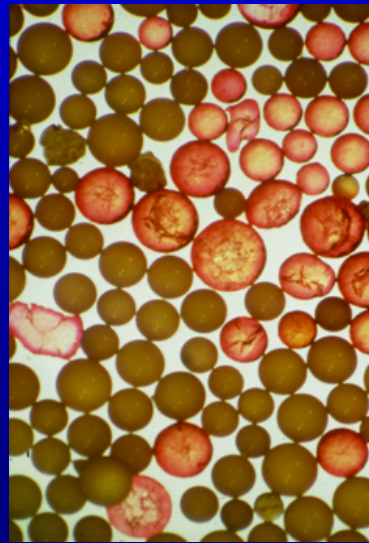
1



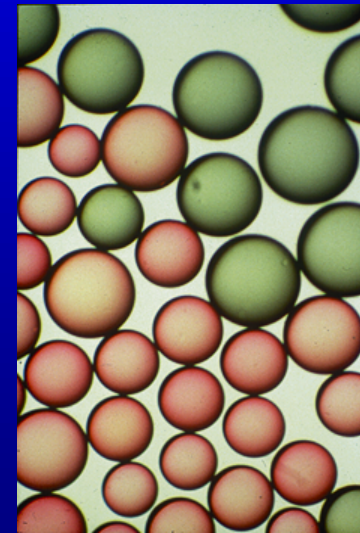
2



3



4



5

Deionizzazione

Vantaggi

- Efficace rimozione degli ioni (Resistività: 1 - 10 Mohm x cm)
- Facile da installare
- Investimento limitato
- Rigenerabile

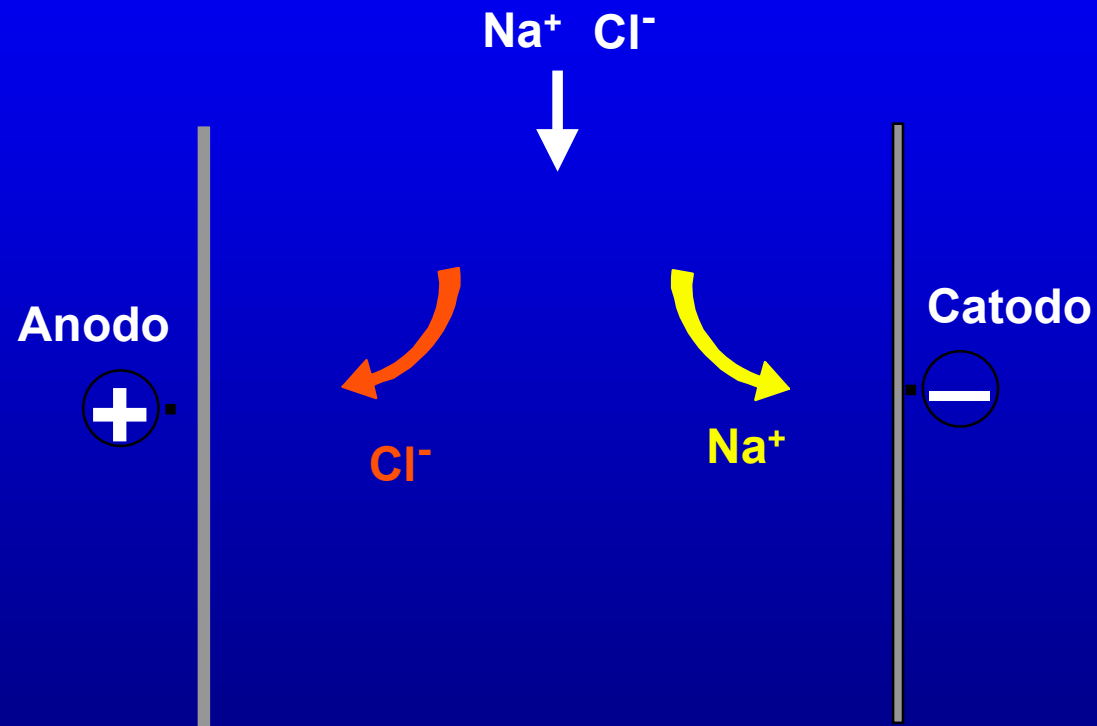
Svantaggi

- Non elimina le particelle, gli organici e i microrganismi. Le resine rigenerate generano particelle e organici e promuovono la crescita microbica
- Scambiatori standard: origine delle resine sconosciuta
- Elevati costi di esercizio: rigenerazione/trasporto
- Qualità dell'acqua variabile

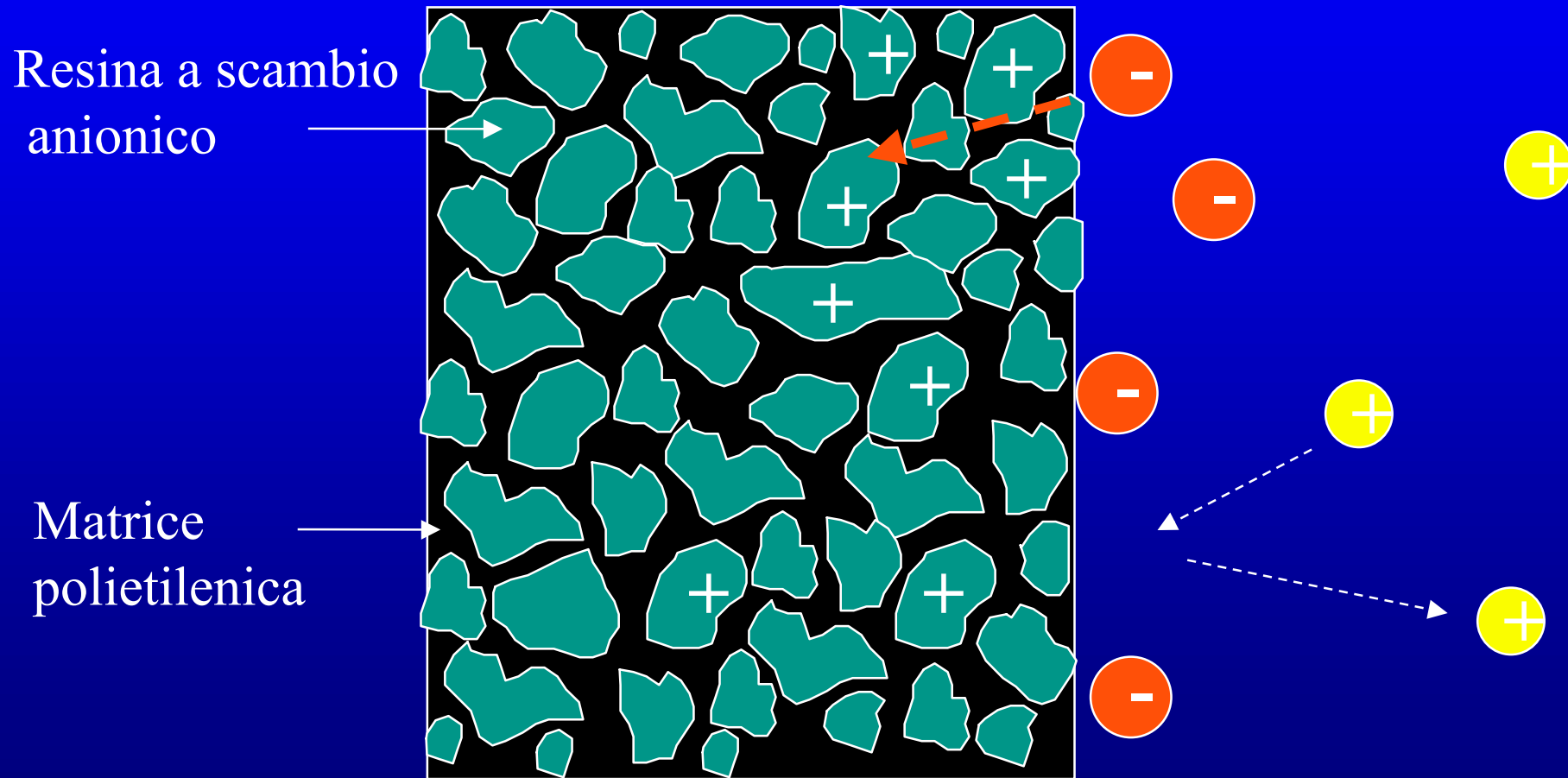
Elettrodeionizzazione: Teoria e Funzionamento

- Membrane Iono Selettive
- Schema di flusso in un Modulo di Elettrodeionizzazione
- Vantaggi della tecnologia EDI nella Purificazione d'Acqua per Laboratorio

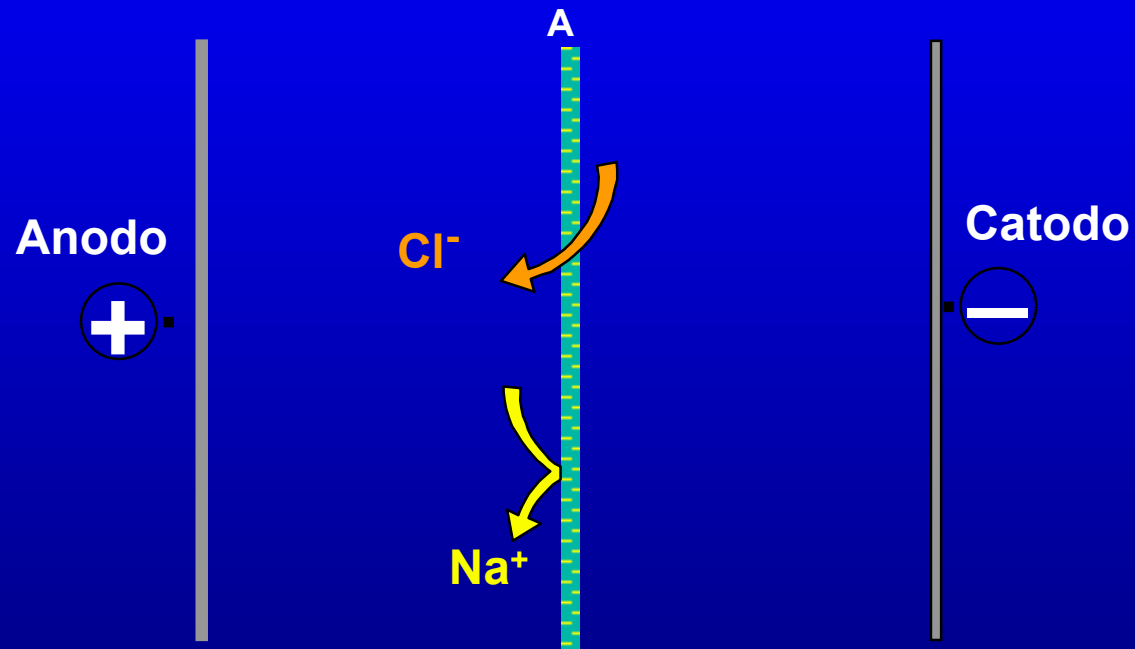
Migrazione di Ioni in un Campo Elettrico



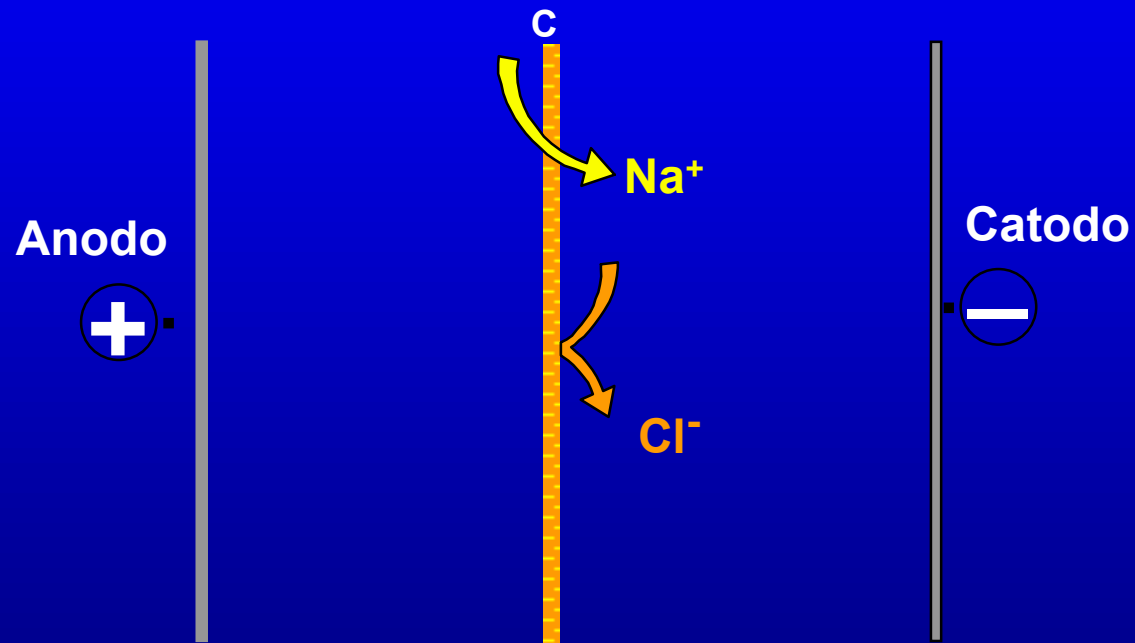
Membrana Permeabile agli Anioni



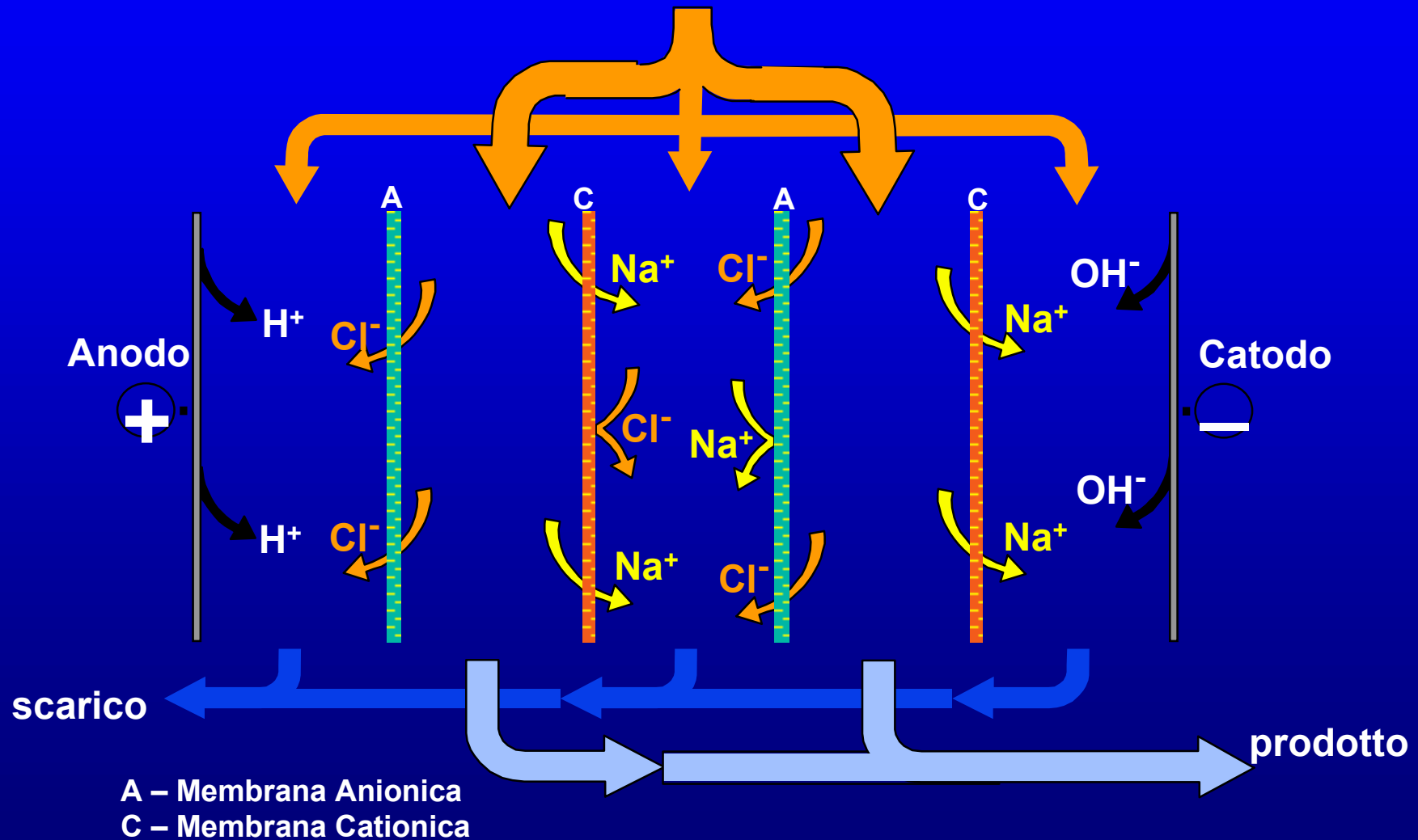
Membrana Permeabile agli Anioni



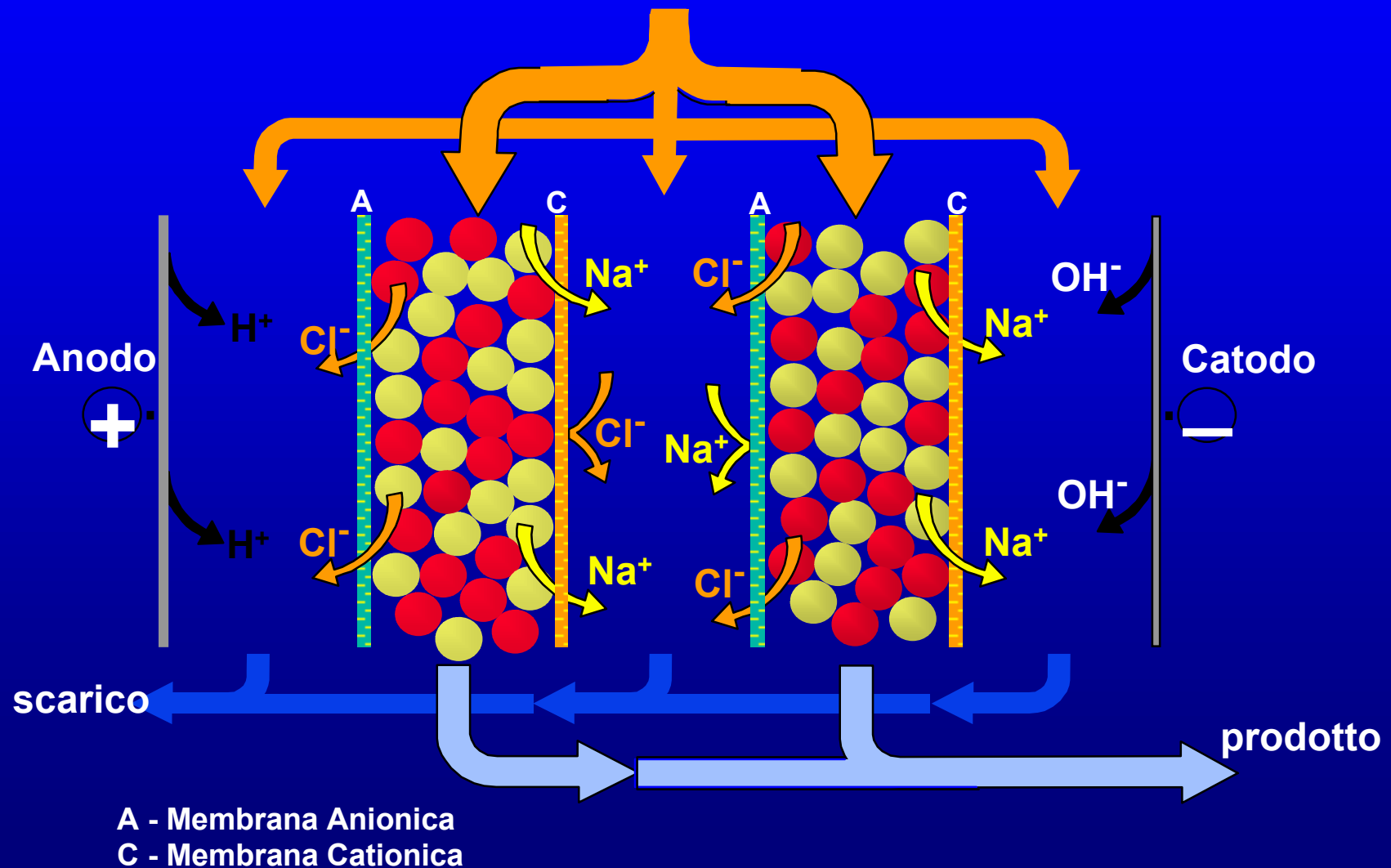
Membrana permeabile ai Cationi



Flusso EDI : Separazione e Concentrazione degli Ioni

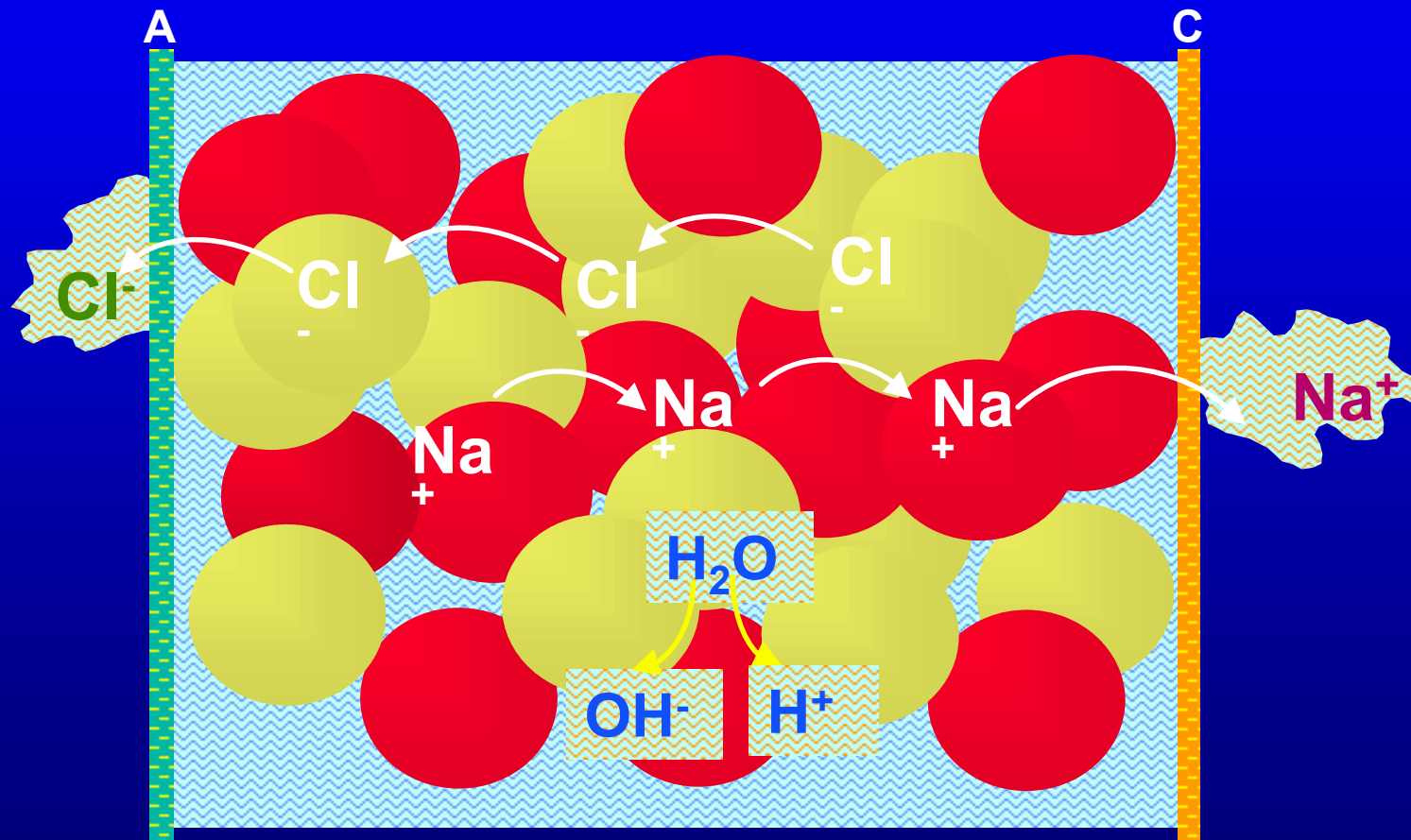


Cattura e Trasferimento degli Ioni



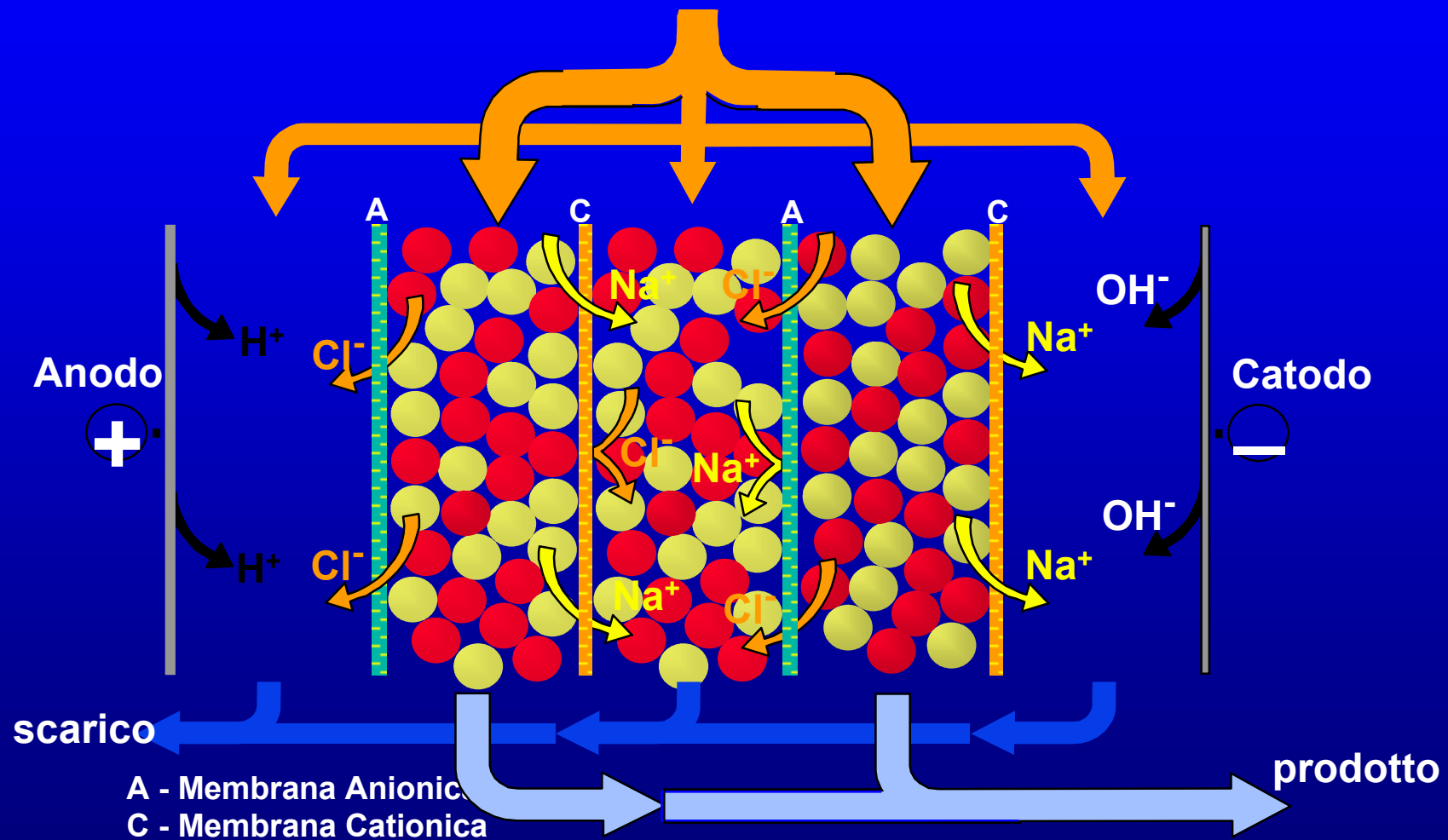
Trasporto Ionico e Rigenerazione in continuo

La resina promuove il trasporto ionico



Idrolisi dell'acqua per effetto del campo elettrico

La resina a scambio ionico nel concentrato accelera il trasporto



Vantaggi della tecnologia EDI

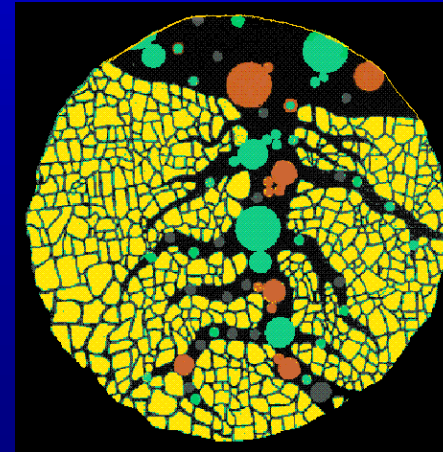
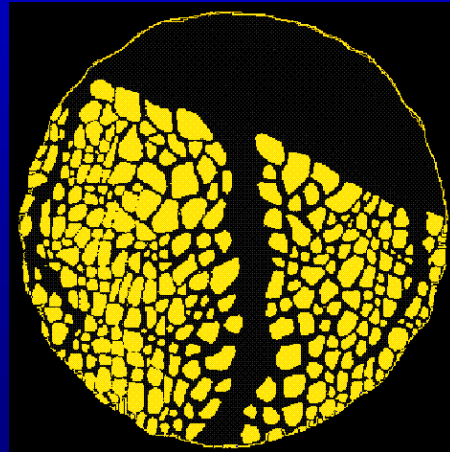
(elettrodeionizzazione in continuo)

- ❖ Qualità dell'acqua elevata e costante
 - # resistività > 5 Mohm x cm
 - # TOC < 50 ppb
 - # contaminazione microbica < 10 cfu/ml
- ❖ Bassi costi di esercizio e di manutenzione
- ❖ Facilità d'uso
- ❖ Rispettoso dell'ambiente - nessuna rigenerazione chimica
- ❖ Sistema compatto

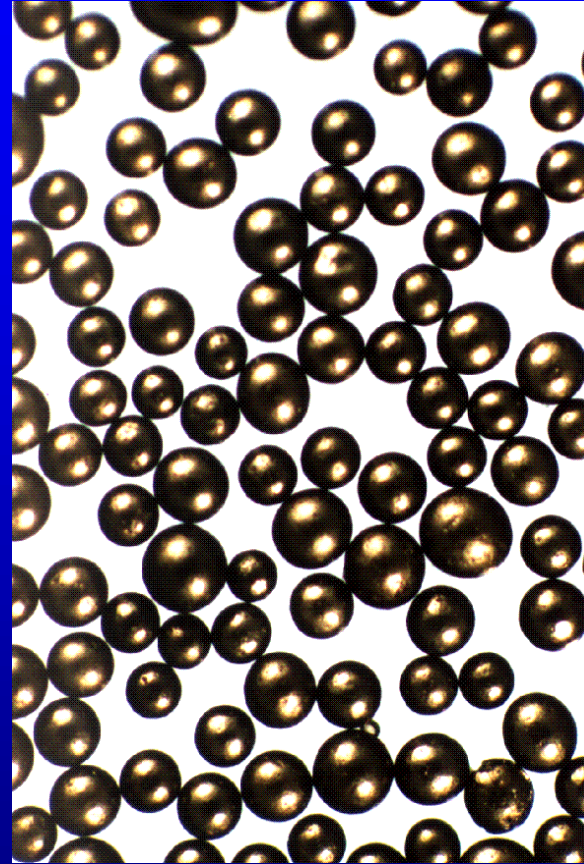
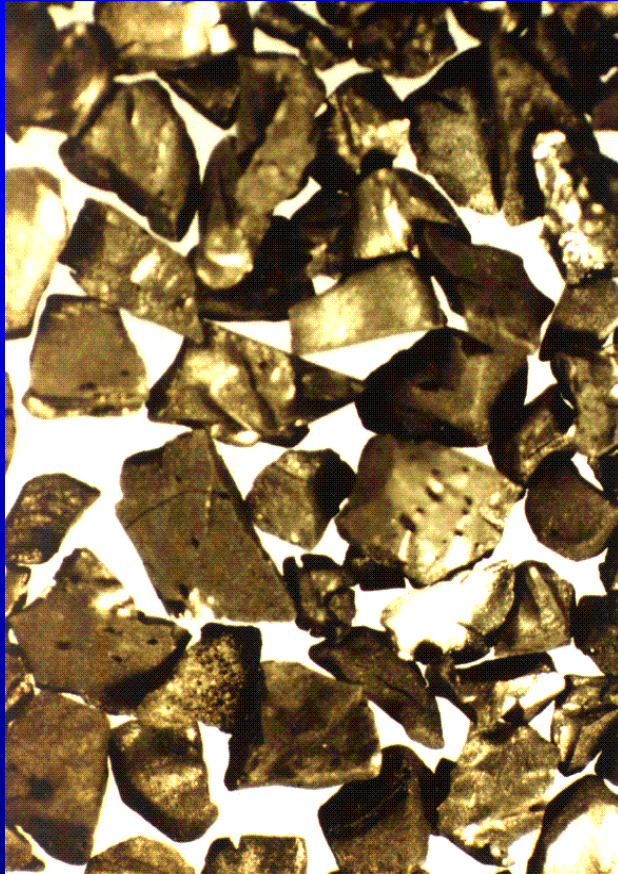
Carboni Attivi

Area totale superficiale: 1000 m²/g

- ❖ Ritenzione degli organici per adsorbimento
- ❖ Riduzione degli ossidanti (cloro)



Carboni Attivi



Carboni Attivi

Vantaggi

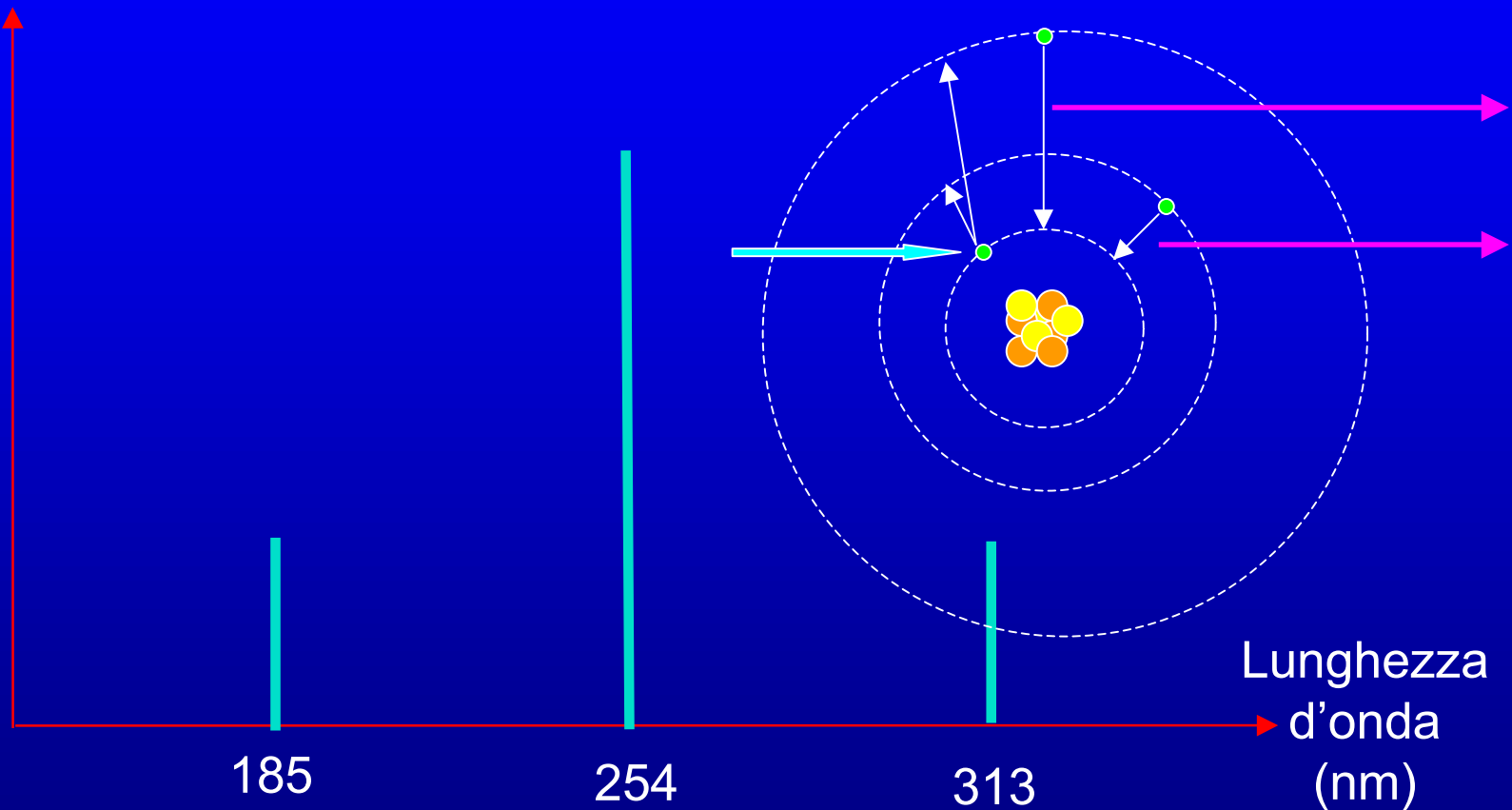
- Rimozione efficace di una vasta gamma di sostanze organiche (anche bassi pesi molecolari) con legami aspecifici (forze di Van der Waals)
- Elevata capacità dovuta all'ampia superficie

Svantaggi

- Effetto limitato sugli altri contaminanti (parziale rimozione di particelle dovuta a un effetto filtro)
- Quando tutti i siti attivi sono occupati, si stabilisce un equilibrio con rilascio di organici
- Sviluppo microbico nel tempo
- L'efficienza dipende dalla portata

Tecnologia UV

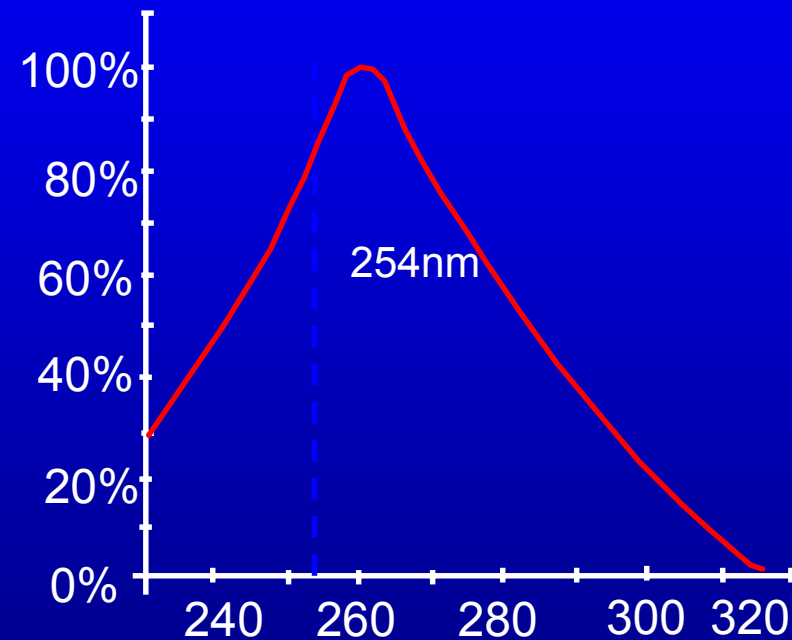
Intensità
relativa



Emissione di una lampada a vapori di mercurio a bassa pressione

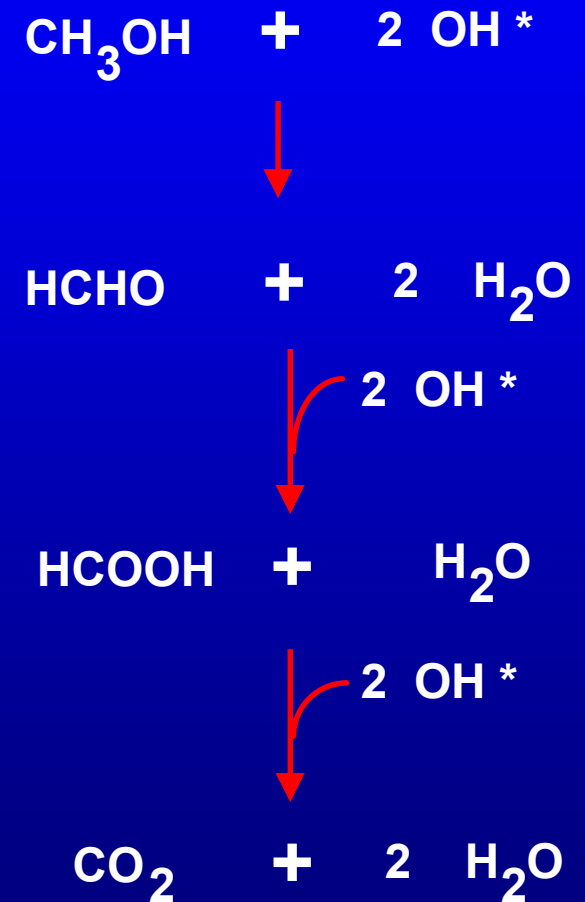
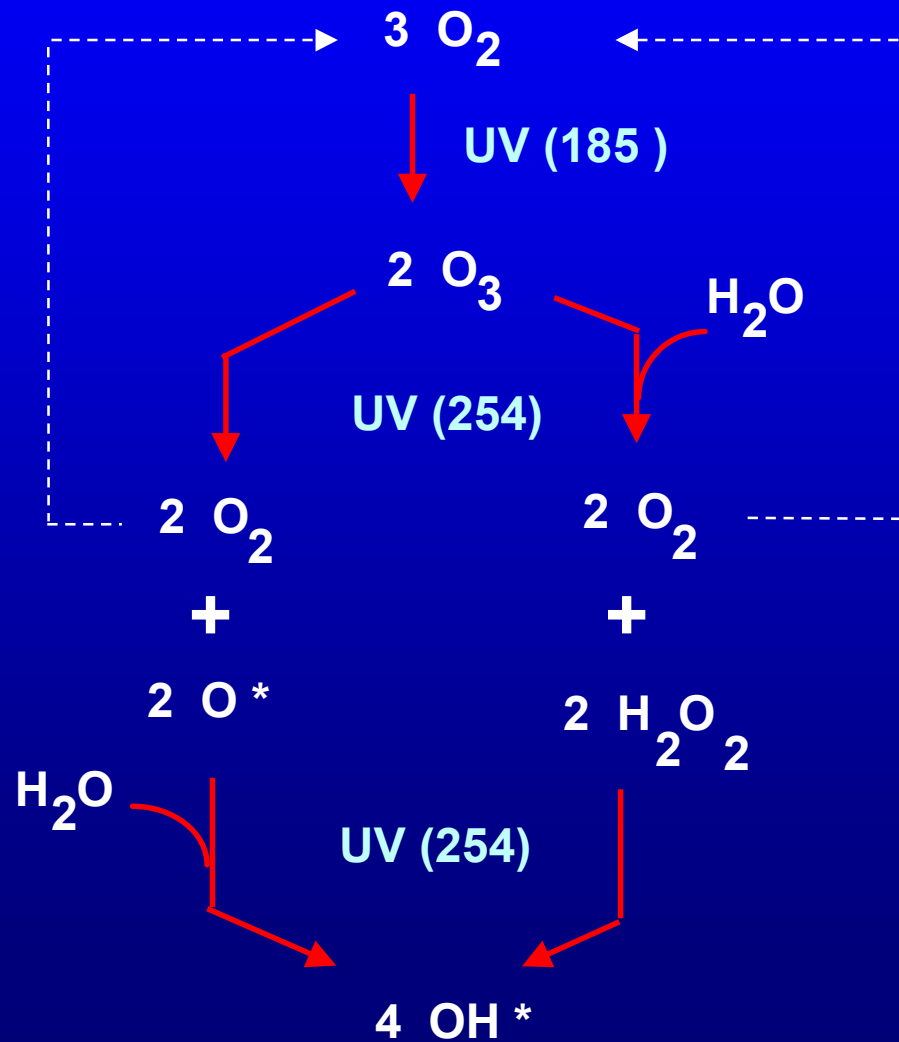
Azione Germicida (254 nm)

Effetto
Battericida
Relativo (%)

































UV Lunghezza d'onda (nm)

Azione degli UV sugli Organici



Rimozione dei contaminanti

Contaminanti	DIST	DI/EDI	RO	UF	MF	CA
IONI						
ORGANICI						
PARTICELLE COLLOIDI						
BATTERI VIRUS						
GAS						

UV: provoca l'ossidazione degli organici a CO₂

Controllo della purezza dell'acqua

Metodi di misura del quantitativo dei vari contaminanti presenti nell'acqua

- **Conducibilità/Resistività:**
Contaminanti Ionici
- **Analisi del TOC:**
Contaminanti Organici
- **Analisi Microbiologica:**
Microrganismi

Conducibilità dell'acqua

$$\chi = F \cdot \sum c_i z_i u_i$$

Diagram illustrating the components of the conductivity equation $\chi = F \cdot \sum c_i z_i u_i$:

- χ : Conducibilità (siemens/cm)
- F : Faraday (96480 coulomb)
- c_i : Concentrazione di ciascuna specie ionica (moli/ml)
- z_i : Valenza
- u_i : Mobilità $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

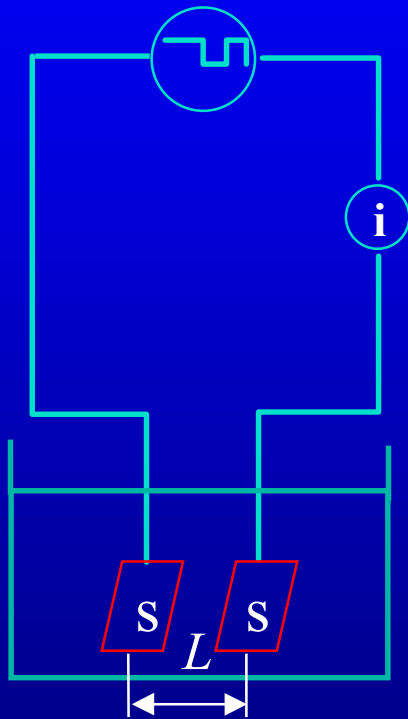
Resistività

$$R = 1/\chi$$

Valori calcolati della concentrazione di NaCl a differenti valori di resistività, a 25°C

NaCl (ppb)	Conducibilità $\mu\text{S}/\text{cm}$	Resistività Mohm x cm
0	0,055	18,18
1	0,057	17,6
5	0,066	15,2
10	0,076	13,1
20	0,098	10,2
50	0,16	6,15
100	0,27	3,70
300	0,70	1,43
500	1,13	0,88
1000 (1 mg/l)	2,21	0,45
5000	10,8	0,093
20000	42,7	0,023

Conduttimetro o Resistivimetro

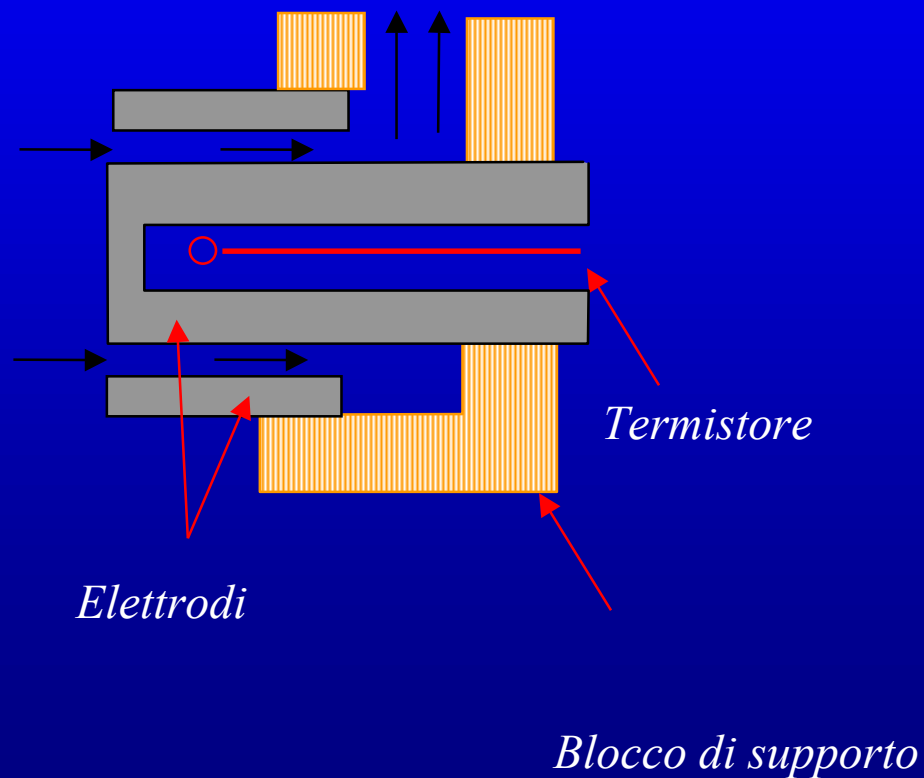


- ❖ Costante di cella = L/S
- ❖ Bassa costante: migliore accuratezza il segnale è più elevato e meno soggetto a interferenza.
- ❖ Corrente alternata
 - ◆ bassa frequenza (circa 100 Hz) per l'acqua ultrapura per limitare i fenomeni di resistenze parassite
 - ◆ $< 1,2$ V per eliminare le reazioni sulla superficie degli elettrodi

$$R = \rho \times L/S$$

Celle Conduttimetriche / Resistivimetriche

Tipo Coassiale

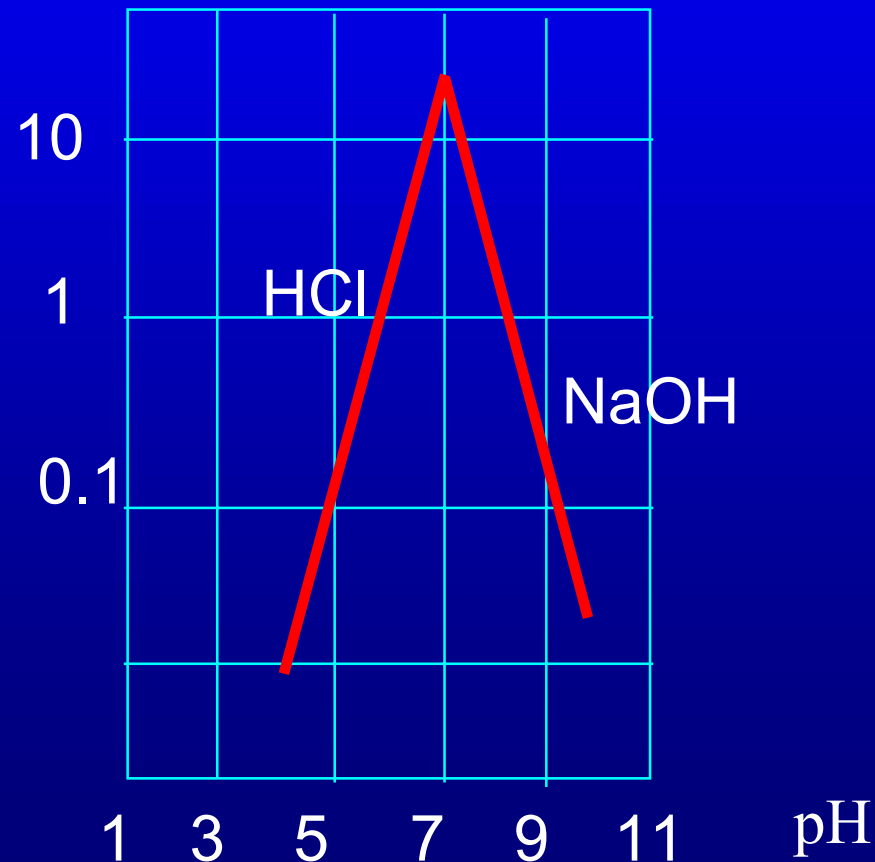


- Bassa costante di cella ($0,010 \text{ cm}^{-1}$) accurata
- Nessuna zona morta
- Termistore protetto
- Lettura accurata a tutte le portate

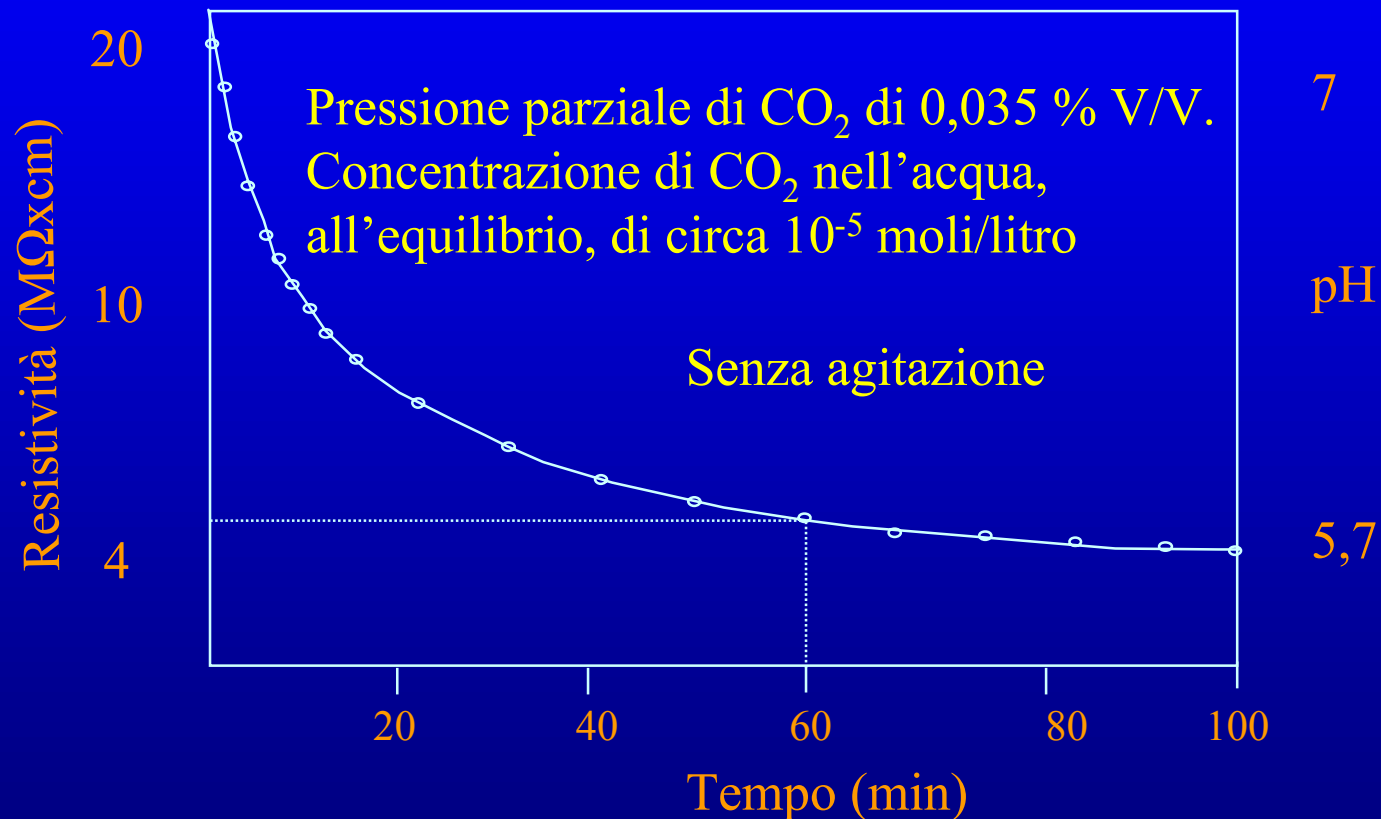
pH dell'Acqua Ultrapura

Influenza di tracce di NaOH e di HCl sulla resistività dell'acqua.

Resistività
 $M\Omega \times cm$



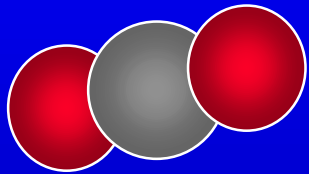
Contaminazione dell'acqua ultrapura esposta all'atmosfera (a 20°)



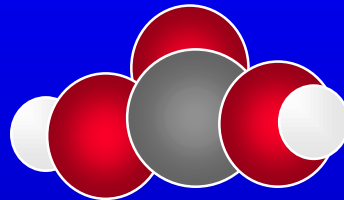
TOC in Acqua

- TOC = Carbonio Ossidabile Totale
Carbonio Organico Totale
- L'acqua di rete, la “materia prima” per produrre acqua per le applicazioni di laboratorio può contenere molte sostanze organiche con differente ossidabilità e principalmente disciolte.

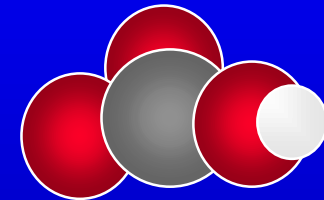
Carbonio Inorganico (TIC) : non è incluso nel TOC



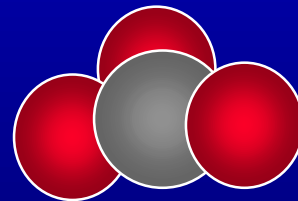
Anidride
carbonica



H_2CO_3



Ione bicarbonato



Ione carbonato

TOC: concetto

La misura del TOC è un metodo di normalizzazione della quantità di composti contenenti carbonio, in acqua.

L'acqua può contenere centinaia di composti organici con diversi livelli di ossidazione e differenti concentrazioni.

Il monitoraggio del TOC permette di esprimere la contaminazione organica dell'acqua con un unico valore.

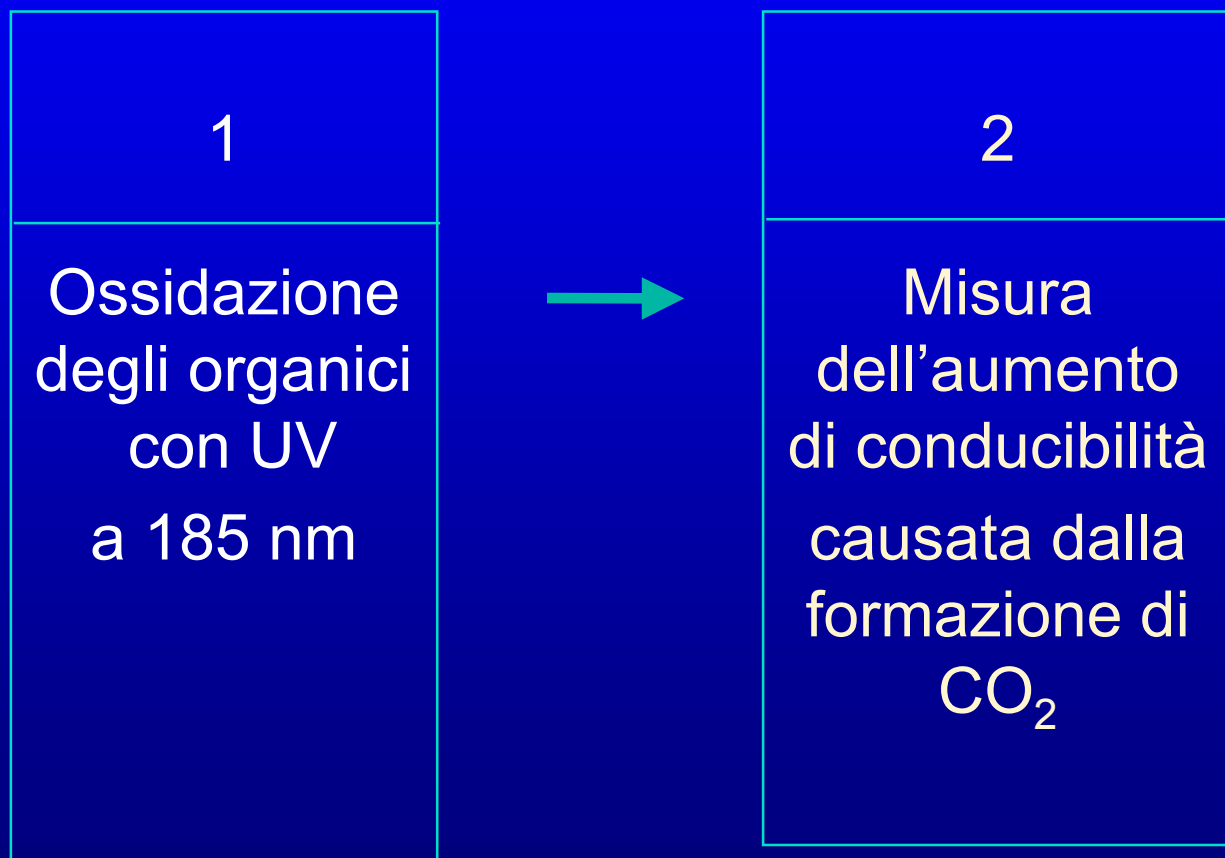
Significato di 1 ppb di TOC

sostanza	% Carbonio	1 ppb TOC
metanolo	37,5	2,66
formaldeide	40	2,50
propanolo	60	1,66
acetone	62	1,61

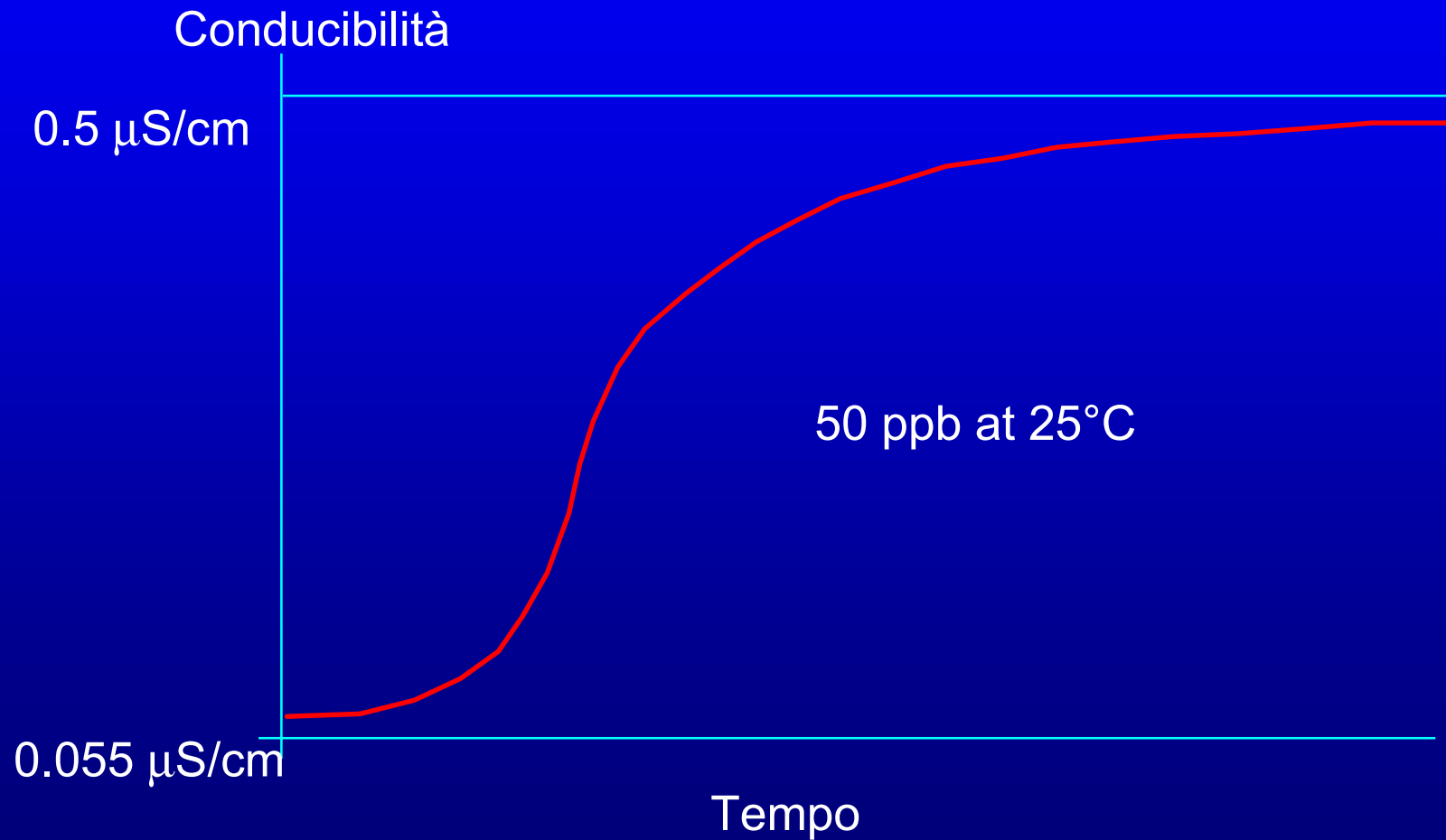
una soluzione acquosa contenente 1,33 ppb di metanolo + 1,25 ppb formaldeide ha un TOC di 1 ppb

Analisi del TOC

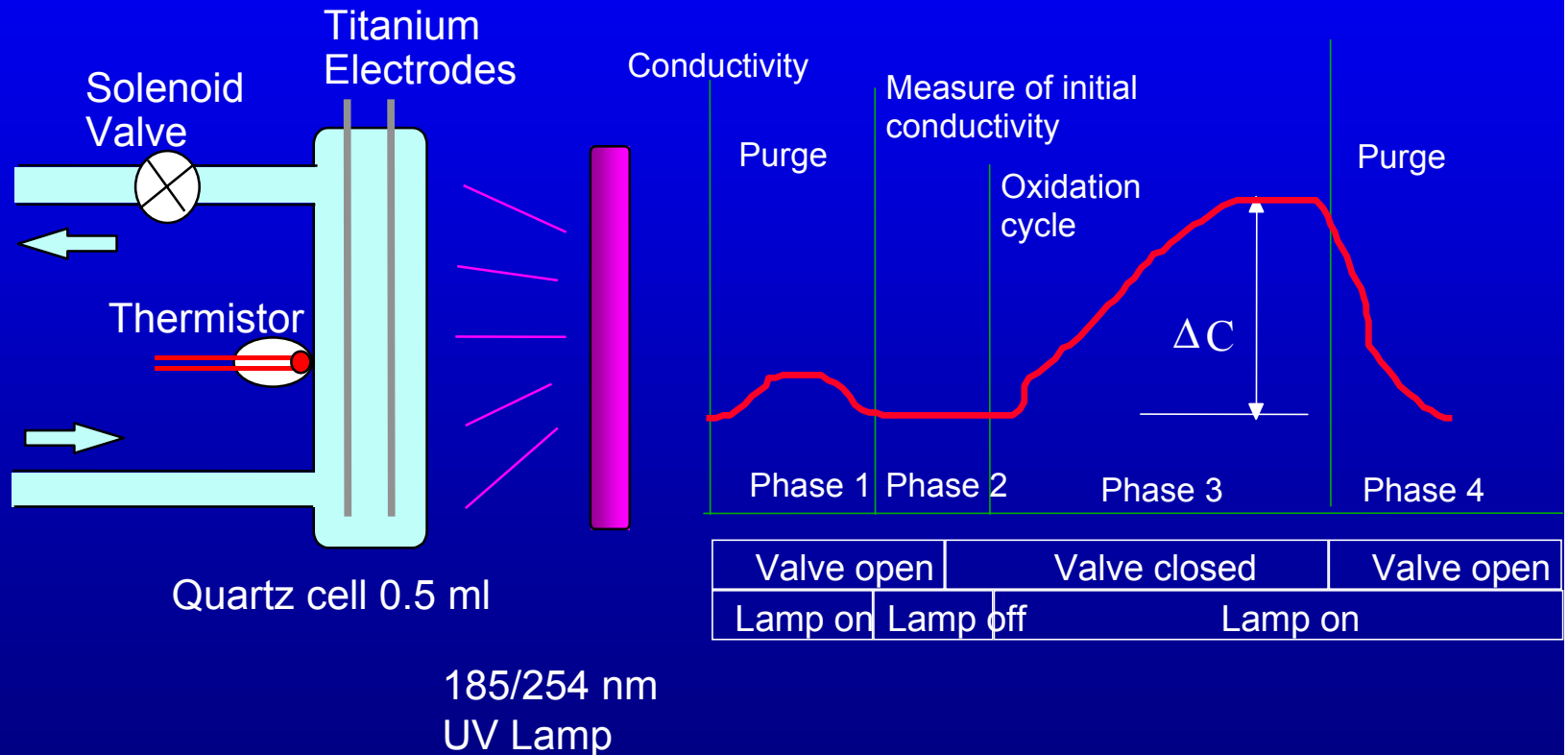
via fotossidazione



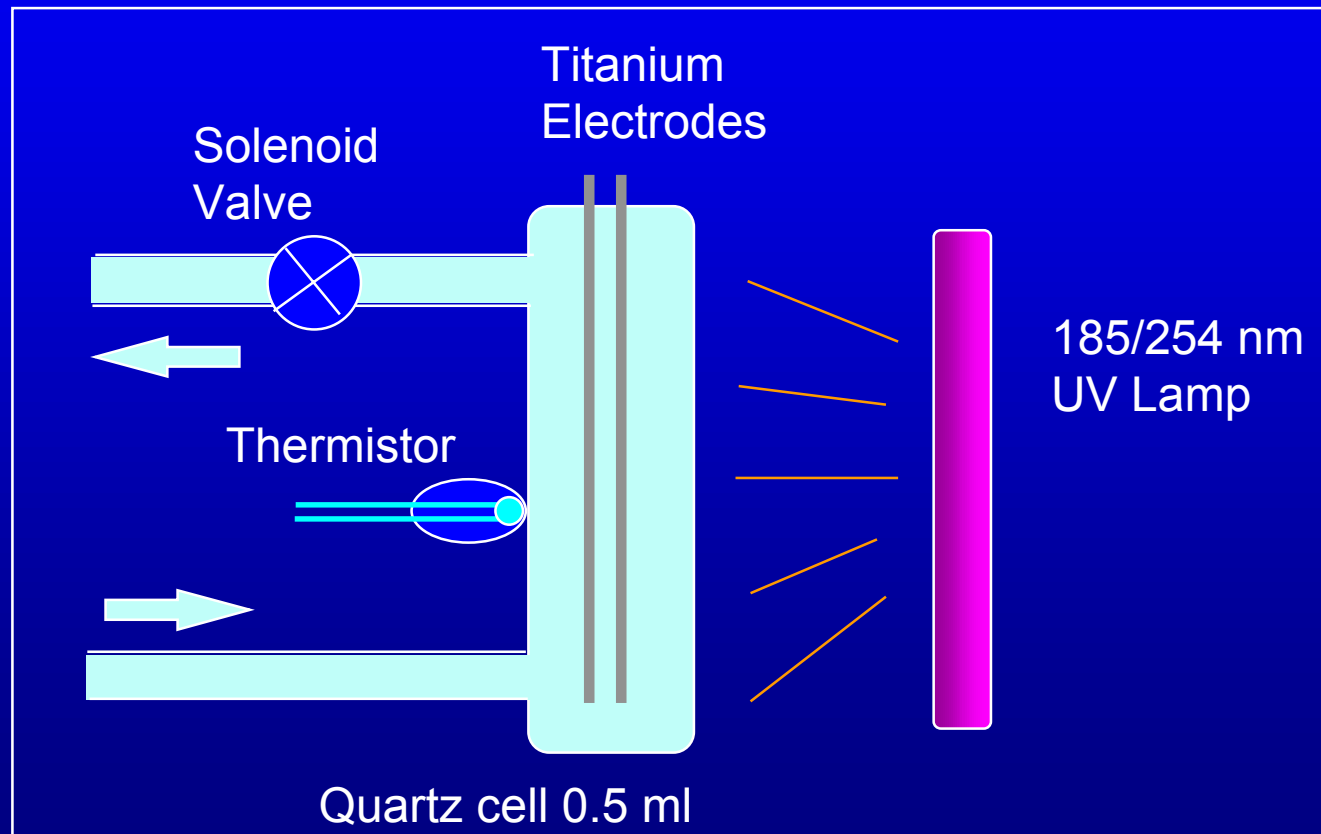
Variazione della conducibilità causata dalla formazione di CO₂



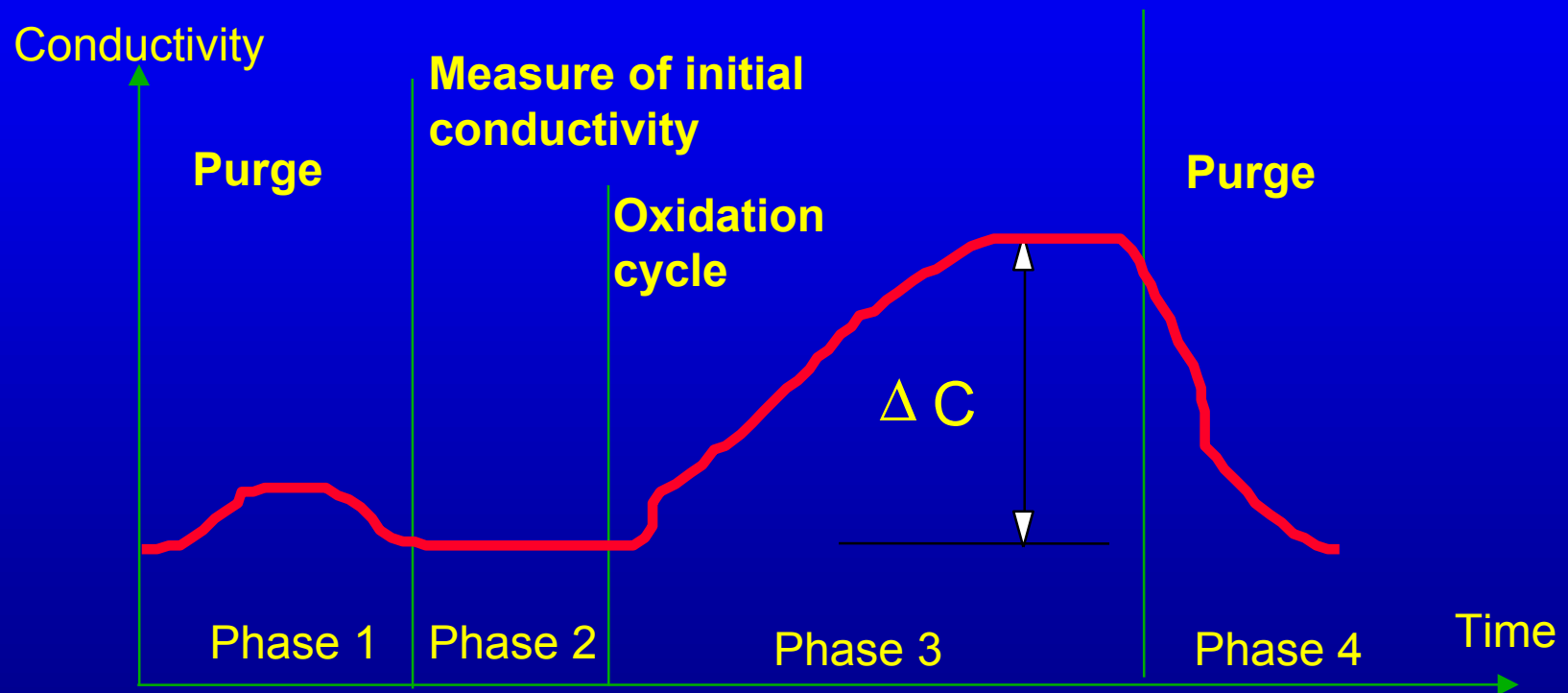
Monitoraggio del TOC



Esecuzione della misura del TOC

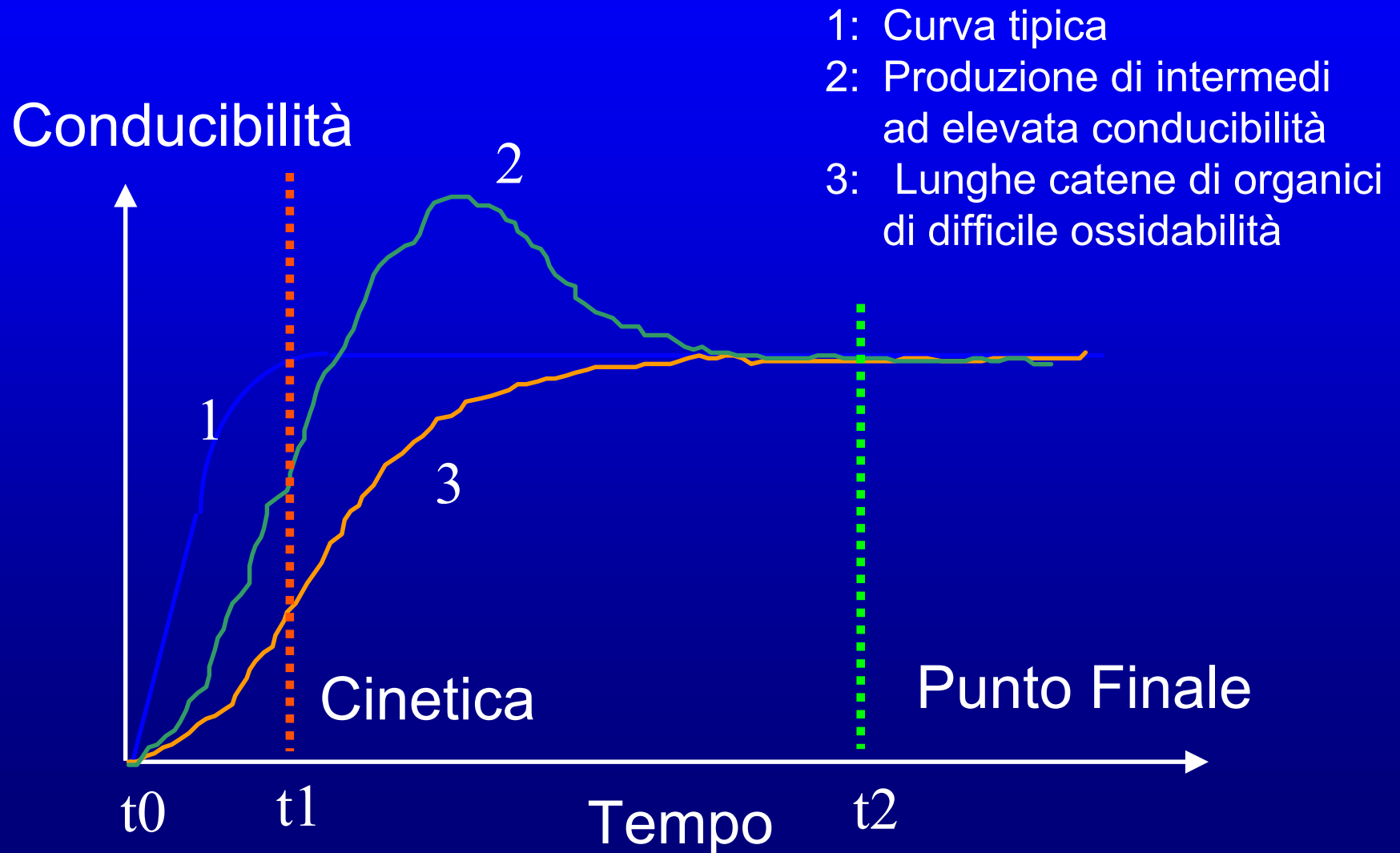


Ciclo di analisi dell'A10



Valve open	Valve closed		Valve open
Lamp on	Lamp off	Lamp on	

TOC: Cinetica vs Misura finale



Misura del TOC

Tecnologia ANATEL

Vantaggi

- misura in linea veloce e automatica
- sensibilità < 1ppb TOC
- riproducibilità
- non utilizza sostanze esterne - affidabile
- misura di tutti i tipi di organici, incluso i volatili

Limitazioni

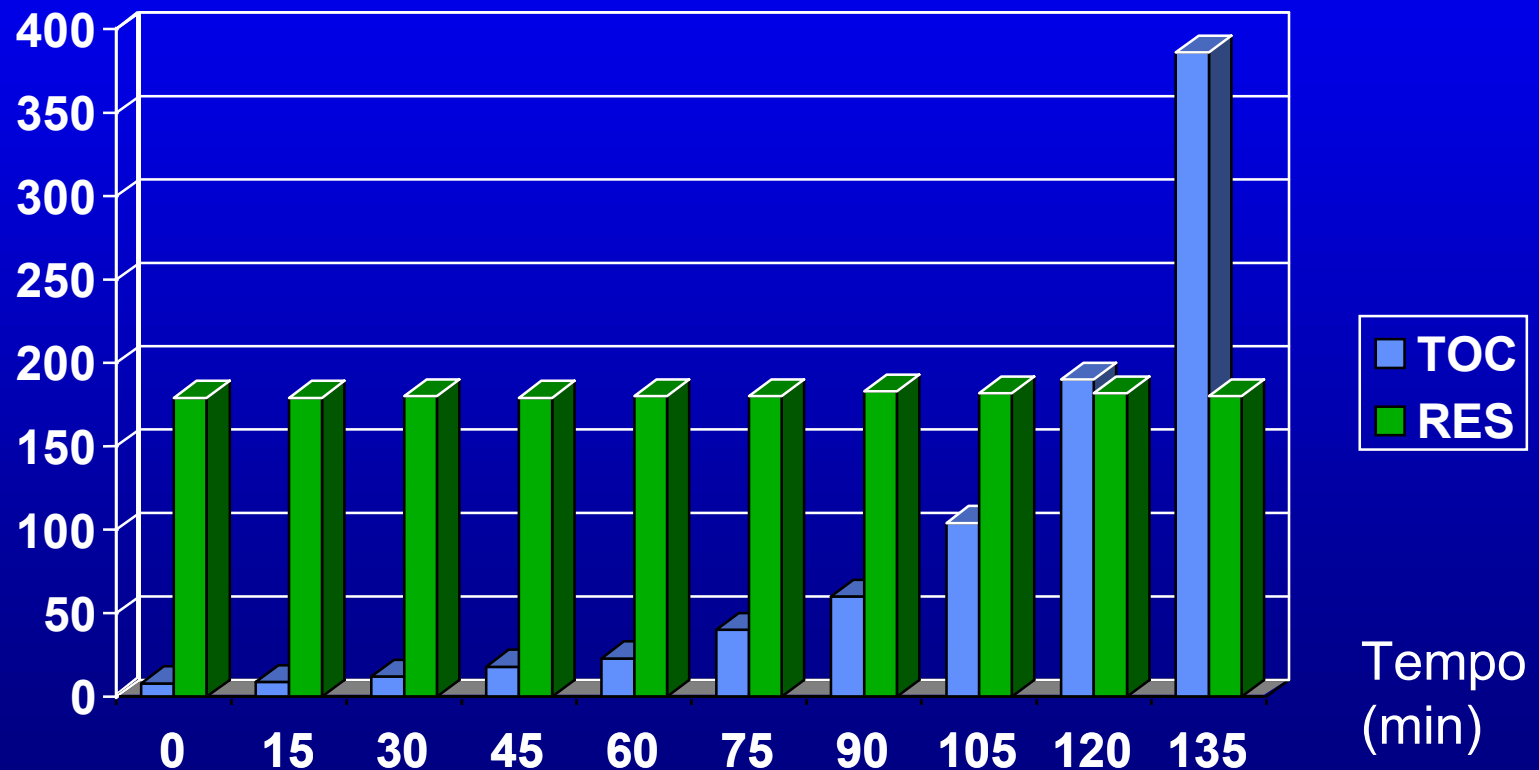
- adatta solo per acque con resistività > 3 M Ω .cm
- richiede acque pulite
- rischio di sovrastima del TOC in presenza di sostanze organiche alogenate

Perchè misurare il TOC ?

- La qualità e l'affidabilità dei dati scientifici dipende dalla purezza dei reagenti utilizzati
- L'acqua è uno dei reagenti più utilizzati; fino ad ora si è monitorata solo la purezza inorganica attraverso la misura della resistività. Alcune applicazioni di laboratorio sono sensibili alla presenza di organici
- Alcune normative internazionali e alcuni standard richiedono, per l'acqua ultrapura, bassi valori di TOC

Passaggio degli organici

TOC (ppb) / Resistività x 10 (M Ω .cm)

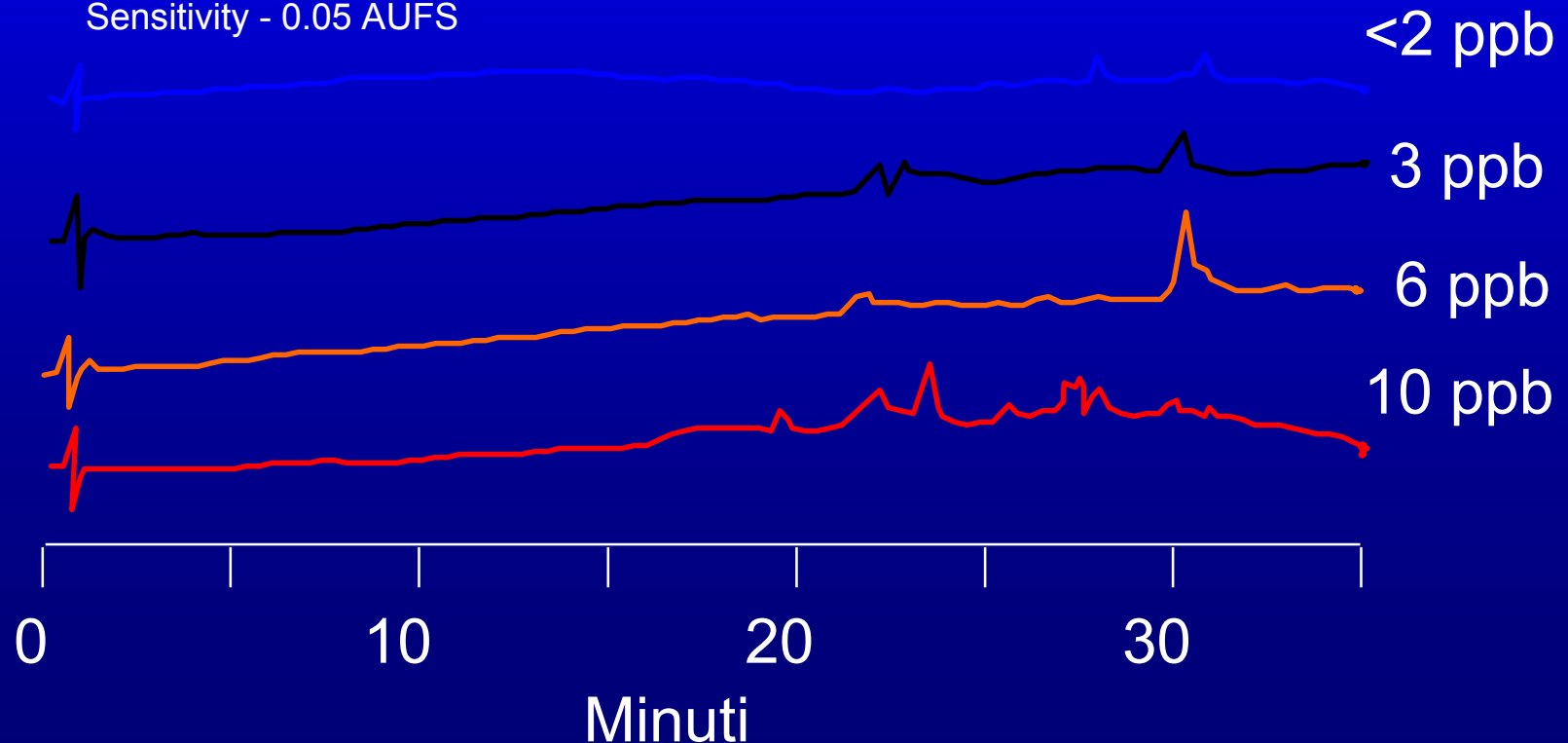


Si osserva un passaggio di organici senza variazione della resistività

Effetto del TOC sulla linea di base in HPLC

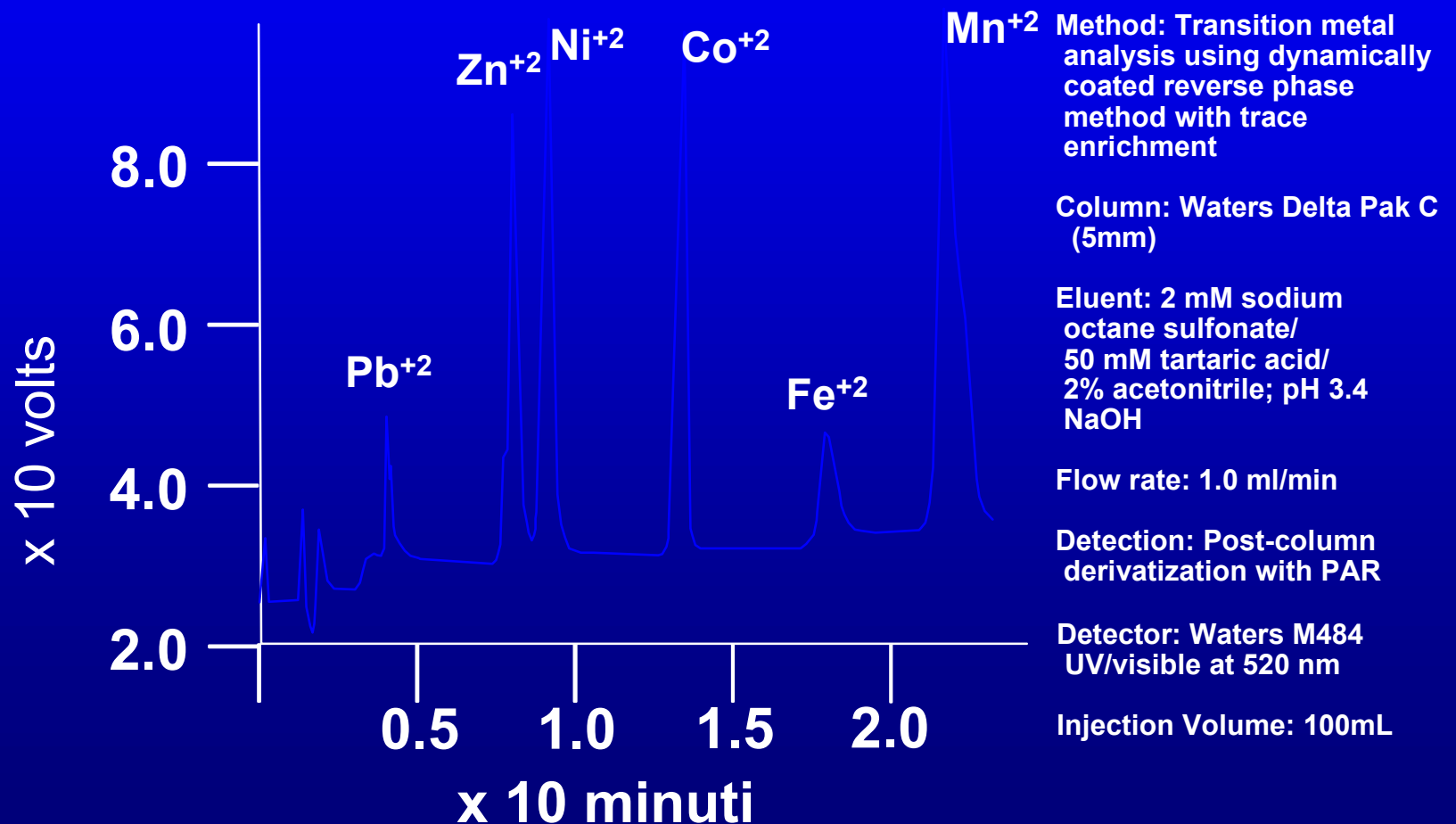
Instrument - Waters LC Module
Column - Supelcosil LC-8, 4.6 mm X 5.0 cm
Mobil phase- 20-minute gradient separation
(methanol: ammonium acetate buffer) from 50%
to 100% methanol, 5 minutes hold at 100% methanol
Sample volume- 10 microliters
Flow rate - 1.0 ml /min
Detection @ 254 nm wavelength
Sensitivity - 0.05 AUFS

Acqua:
18.2 Mohm x cm



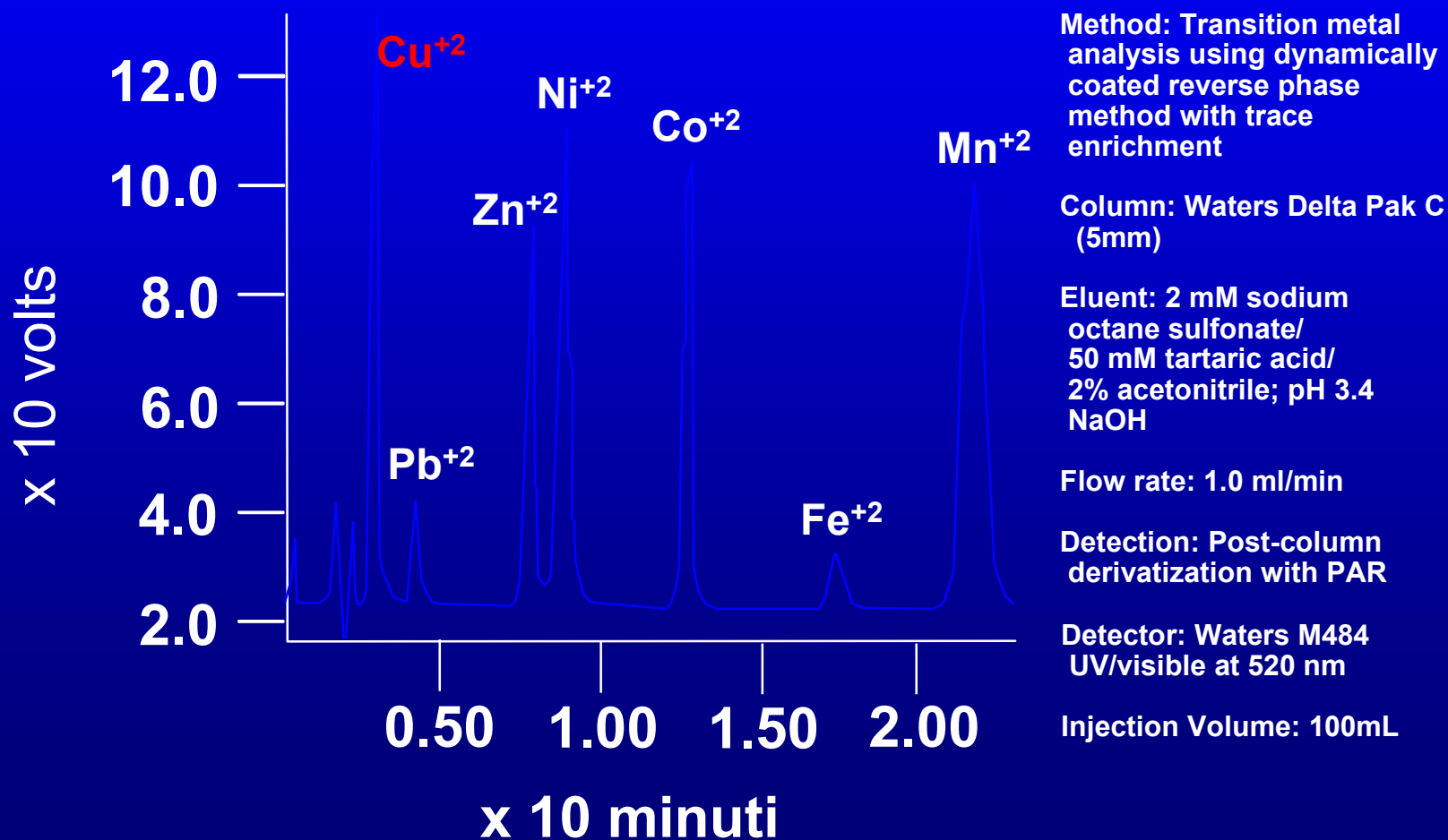
Cromatografia Ionica (1)

Tamponi preparati con acqua ultrapura standard



Cromatografia Ionica(2)

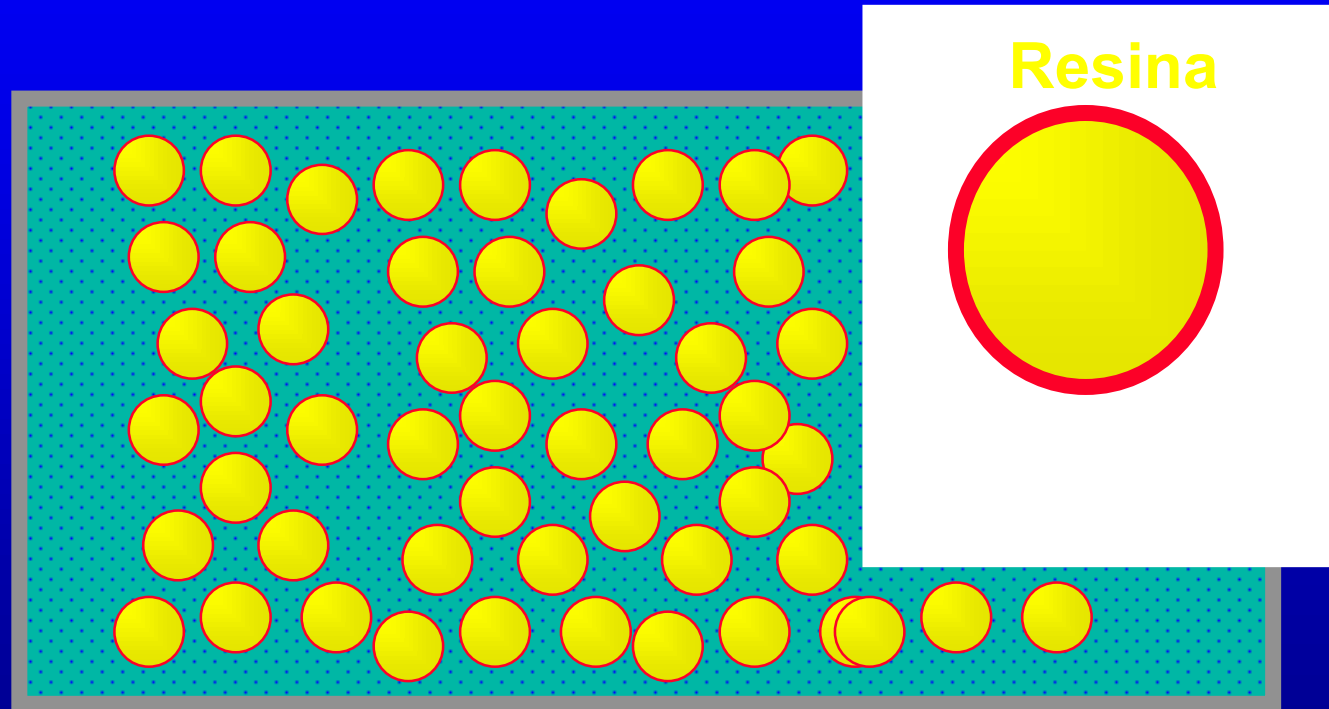
Tamponi preparati con acqua da Milli-Q a basso contenuto di organici



Cromatografia Ionica (3)

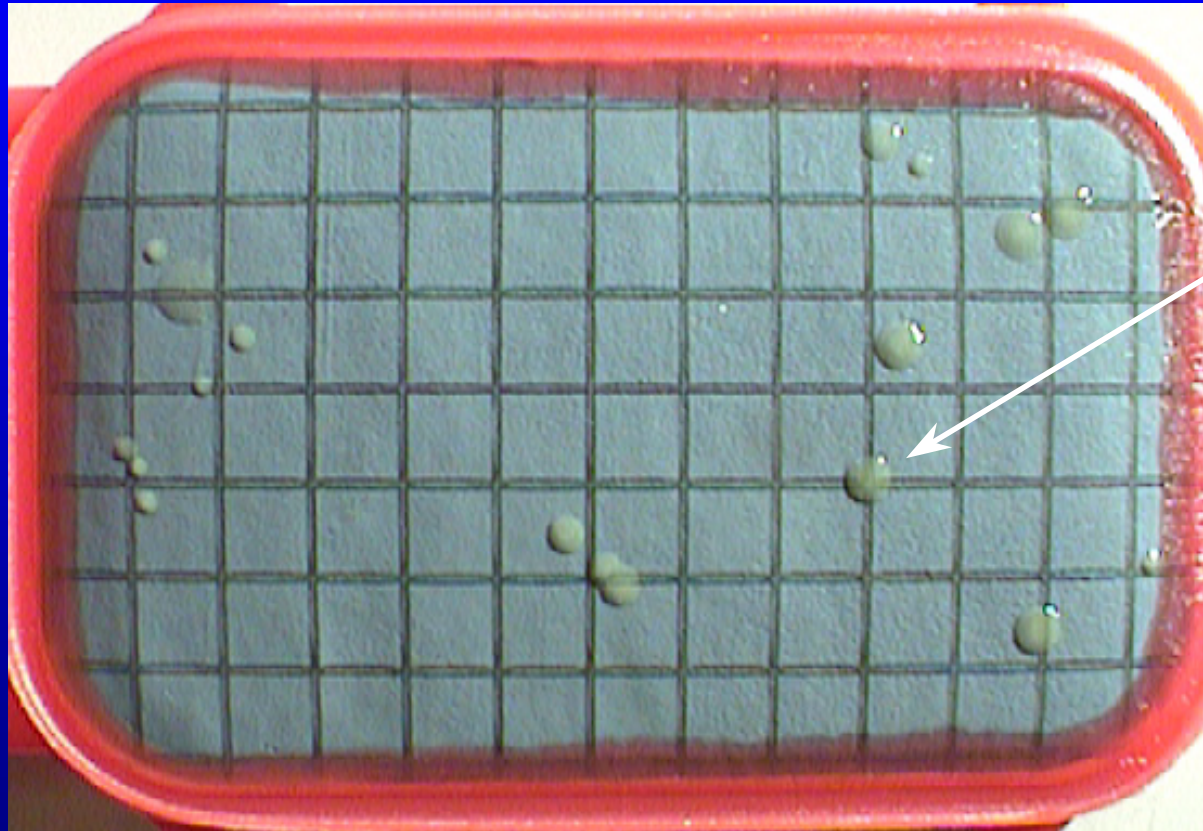
- Il rame è debolmente legato nella colonna
- Nel primo esperimento il rame era probabilmente schermato dagli organici e non si è legato alla colonna
- Nel secondo esperimento è stata usata acqua a basso TOC. Il rame si è legato alla colonna
- Conclusione: lo stesso metodo fornisce risultati differenti quando si usa acqua a basso TOC

Fouling dei media Cromatografici



Le sostanze organiche presenti in un'acqua a elevato TOC sporcano le resine bloccando i siti attivi e alterando la ritenzione

Analisi microbiologica



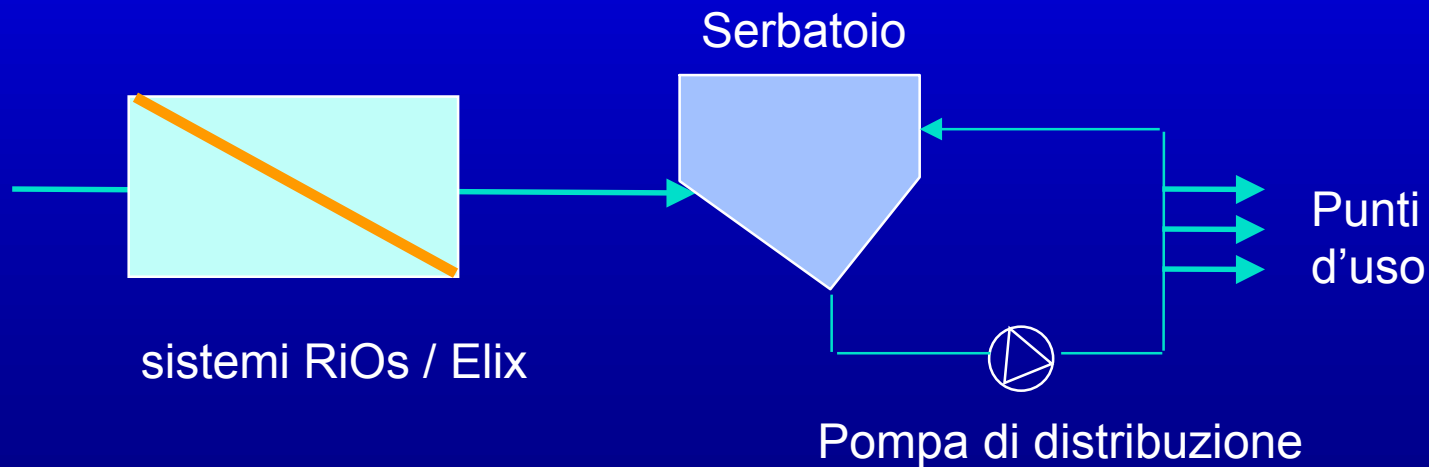
Colonia

18 cfu/ml

Accumulo e distribuzione dell'acqua purificata

Accumulo : *un male economicamente necessario*

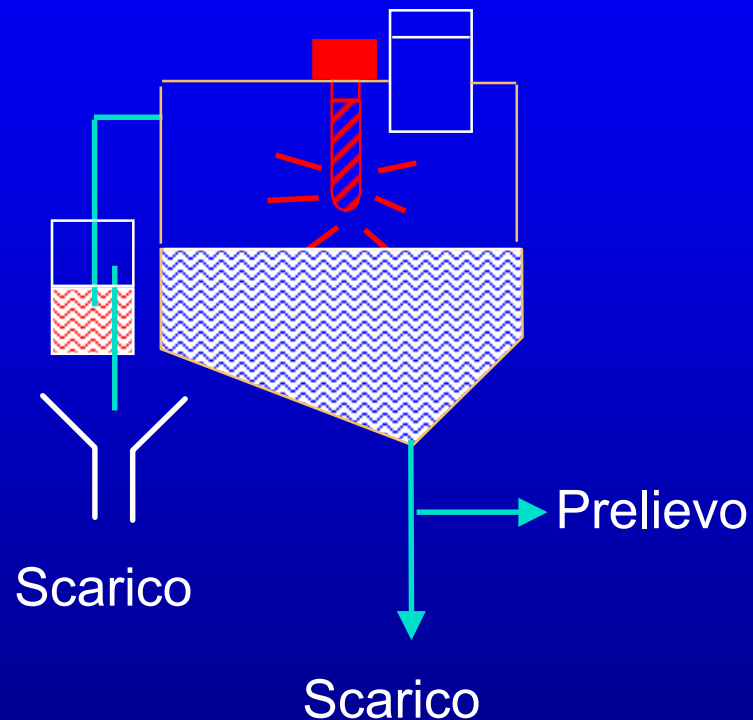
- I sistemi ad Osmosi Inversa ed Elix hanno una portata istantanea limitata.
La scelta del sistema viene fatta in base ad un tempo di lavoro di 8 -20 ore al giorno, con un accumulo tale da permettere un'adeguata portata istantanea



Dimensionamento sul
consumo giornaliero

Dimensionamento sulle necessità
di portata istantanea

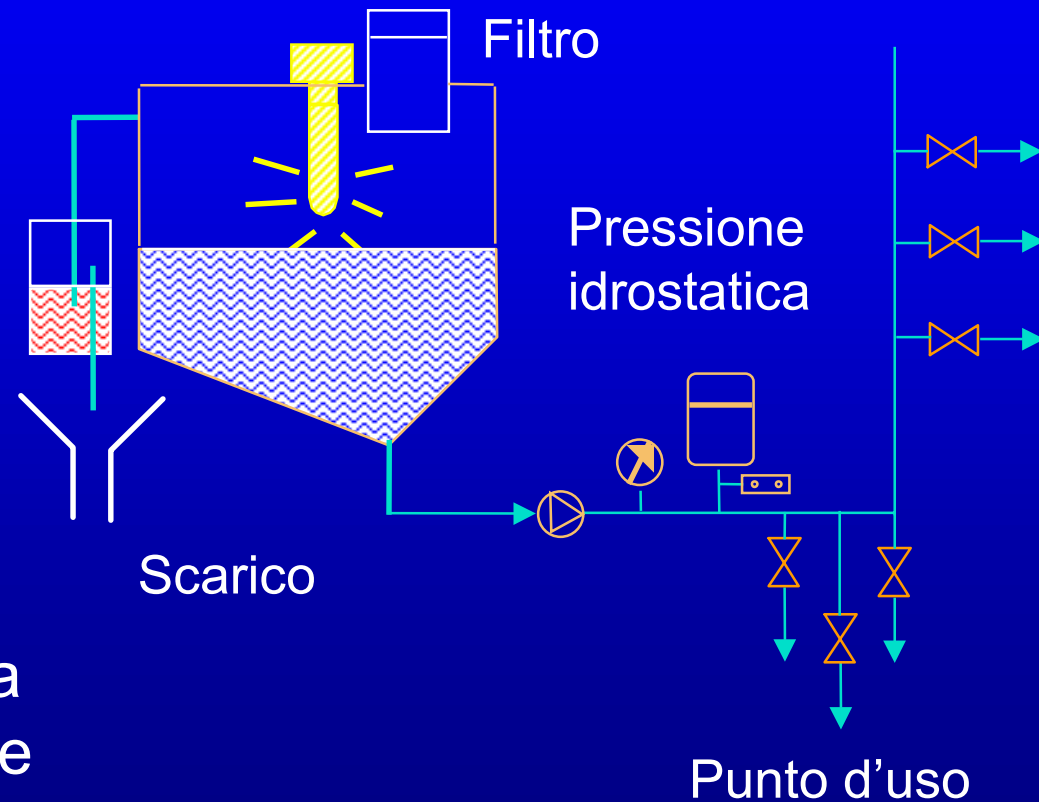
Serbatoi



- Troppo pieno sanitario
- Fondo conico a scarico totale
- Filtro di sfiato con assorbimento di CO₂
- Superfici lisce e senza angoli
- Lampada UV

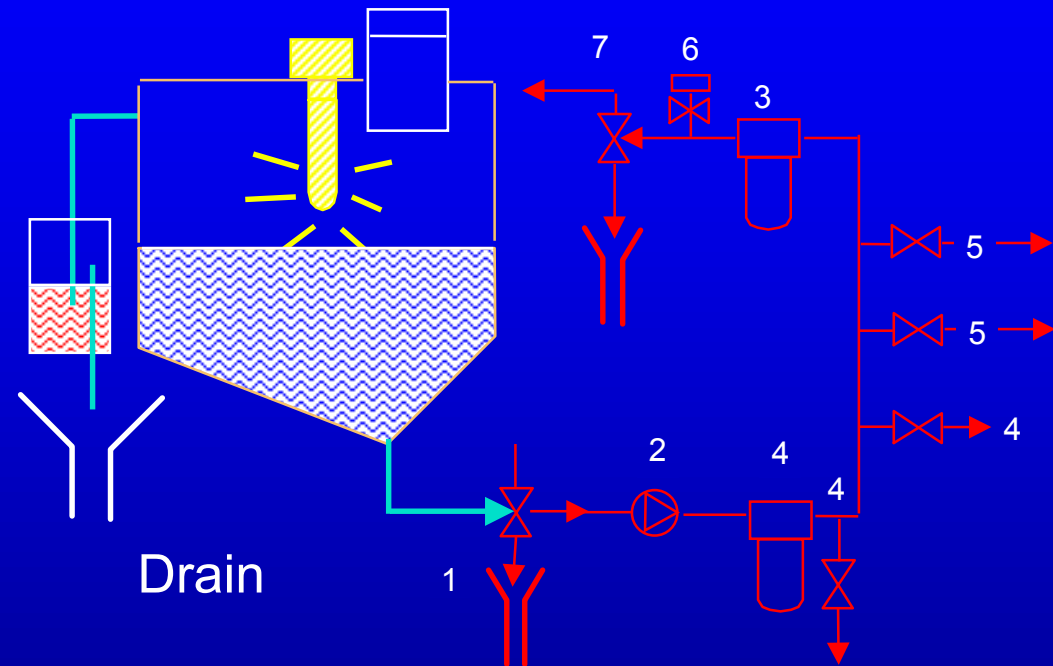
Distribuzione su ramo morto

Questo tipo di distribuzione promuove la crescita batterica (formazione di biofilm)



Distribuzione a ricircolo

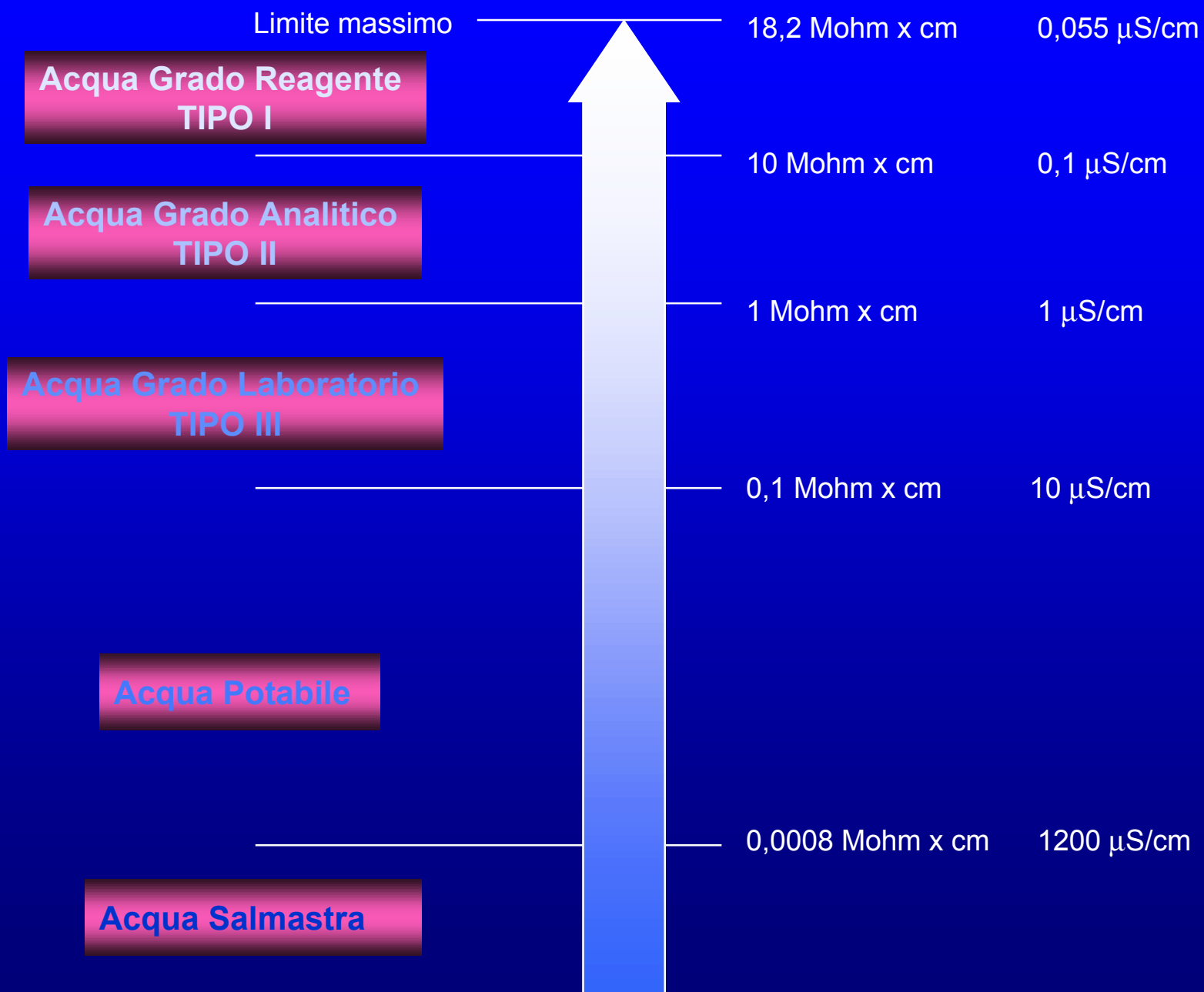
Minimizza la crescita batterica



- ❖ 1- Scarico
- ❖ 2- Pompa di distribuzione
- ❖ 3- Filtro da $\square\square\square\square \square\text{m}$
- ❖ 4- Punti di prelievo
- ❖ 5- Sistema per acqua ultrapura
- ❖ 6- Valvola di repressurizzazione
- ❖ 7- Valvola a tre vie

Serbatoio in Polipropilene (60L)



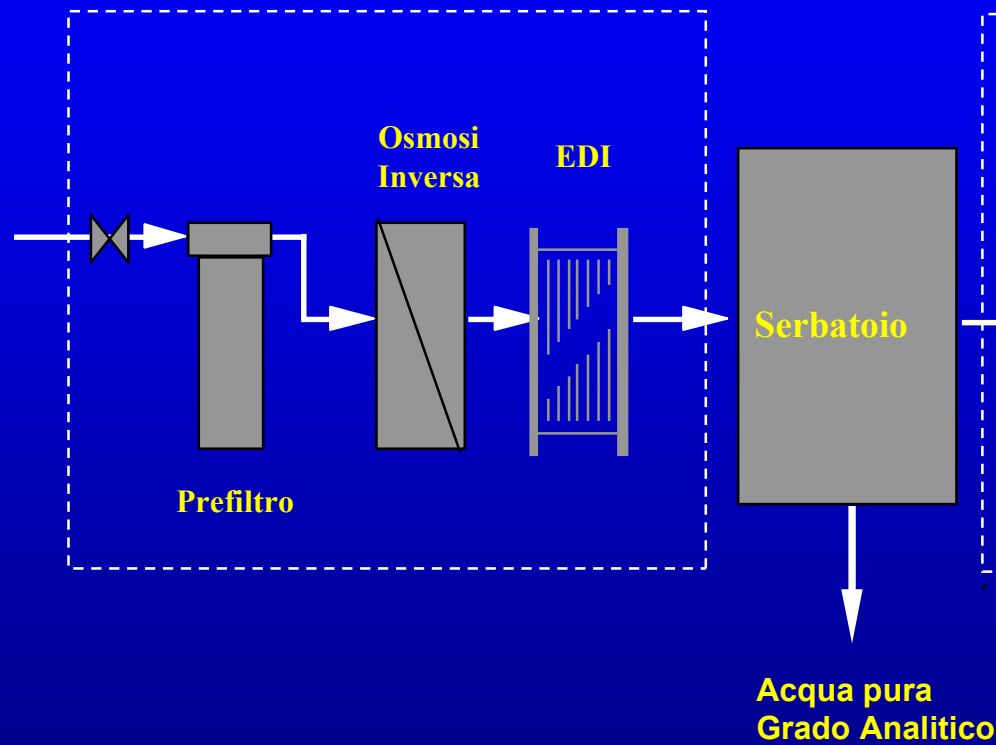


Specifiche per l'acqua

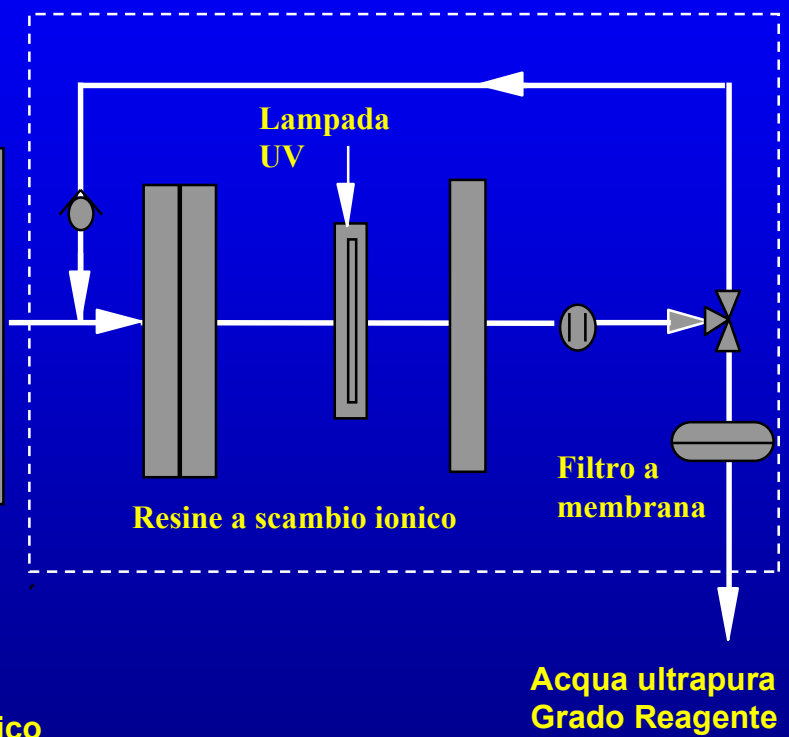
Grado Laboratorio, Analitico e Reagente

Tipo (Type)	ASTM				UNI EN ISO3696			Farmacopea Europea		CAP / NCCLS	
	I	II	III	IV	I	II	III	Acqua purificata	Acqua per iniettabili	I	II
Resistività, $M\Omega \times cm$ @ 25°C	18.0	1.0	4.0	0.2	18.	1.0	0.25			10	1.0
Conducibilità, $\mu S/cm$ @ 25°C	0.056	1.0	0.25	5.0				1.25	1.25	0.1	1.0
pH @ 25°C	NA	NA	NA	5-8							
Carbonio Organico Totale (TOC), $\mu g/L$	100	50	200	NA	NA	80	400	500	500	RO CA	CA
Assorbanza a 254 nm, cammino ottico 1 cm (AU)					< 0.001	< 0.01	NS				
Sodio, $\mu g/L$	1	5	10	50							
Cloruri, $\mu g/L$	1	5	10	50							
Silice totale, $\mu g/L$	3	3	500	NA	NA	1.0	2.0			50	100
Contaminazione microbica, ufc	A 10/1000 ml	B 10/100 ml	C 100/10 ml							10/1 ml	1000/1 ml
Endotossine, EU/ml	0.03	0.25	NA						0.25		

Sistema per acqua pura



Sistema per acqua ultrapura



Per usare correttamente l'acqua ultrapura.....

- Non conservarla per lunghi periodi (va utilizzata appena prodotta)
- Risciacquare preventivamente con acqua ultrapura il recipiente in cui verrà poi raccolta
- Non connettere tubi all'uscita del filtro finale (per facilitare il prelievo) ma proteggerlo adeguatamente per evitare retrocontaminazioni
- Esporla il meno possibile all'aria per evitare la dissoluzione della CO_2 e quindi una diminuzione di pH
- Scartare i primi 100/200 ml