

REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI

**Università degli Studi di Napoli Federico II**  
Polo delle Scienze e delle Tecnologie  
**Facoltà di Ingegneria**



**DIIA**

**Dipartimento di Ingegneria Idraulica ed Ambientale Girolamo Ippolito**

Dottorato di Ricerca in  
**Ingegneria delle Reti Civili e dei Sistemi Territoriali**  
**Indirizzo Ingegneria Idraulica**  
XIX ciclo

Tesi di Dottorato

**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI

**Antonio Panico**

**TUTORE**

Ing. Massimiliano Fabbricino

**COORDINATORE**

Prof. Ing. Domenico Pianese

**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
**INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E**  
**SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI**

<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>5</b>
<b>METALLI PESANTI IN ACQUA POTABILE .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Introduzione.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2 Principi di corrosione a umido: aspetti chimici, termodinamici e cinetici del fenomeno di rilascio di metalli. ....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Conseguenze dei metalli pesanti sulla qualità dell'acqua potabile.....</b>	<b>27</b>
1.3.1 Cromo .....	30
1.3.2 Ferro .....	30
1.3.3 Nickel .....	31
1.3.4 Rame.....	31
1.3.5 Zinco.....	31
1.3.6 Cadmio .....	32
1.3.7 Stagno.....	32
1.3.8 Piombo.....	32
<b>1.4 Quadro normativo vigente nel campo delle acque potabili.....</b>	<b>33</b>
<b>1.5 Interventi per la mitigazione del rilascio di metalli in acqua.....</b>	<b>37</b>
<b>IL RAME: IMPIEGHI ED EFFETTI SULLA SALUTE.....</b>	<b>43</b>
<b>2.1 Introduzione.....</b>	<b>43</b>
<b>2.2 Cenni storici .....</b>	<b>45</b>
<b>2.3 Proprietà fisico-chimiche e meccaniche del rame.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4. Applicazioni del rame.....</b>	<b>48</b>
<b>2.5 Produzione e consumi di rame .....</b>	<b>50</b>
<b>2.6. Il rame e la salute umana .....</b>	<b>56</b>
<b>IL RAME NELL'ACQUA POTABILE .....</b>	<b>58</b>
<b>3.1 Introduzione.....</b>	<b>58</b>
<b>3.2 Principali sottoprodotti insolubili e complessi del rame .....</b>	<b>59</b>
<b>3.3 Fattori che influenzano le concentrazioni di rame nel volume d'acqua .....</b>	<b>63</b>
<b>MONITORAGGIO DEL RAME IN ACQUA POTABILE.....</b>	<b>72</b>
<b>4.1 Introduzione.....</b>	<b>72</b>
<b>4.2 Sistemi di monitoraggio .....</b>	<b>73</b>
4.2.1 Tecniche dirette .....	74
4.2.2 Tecniche indirette .....	77

**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
**INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E**  
**SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI**

4.2.2.1 Potenziale di corrosione.....	78
4.2.2.1.1 Principi teorici del metodo.....	78
4.2.2.1.2 Sperimentazione.....	92
4.2.2.1.3 Risultati.....	95
4.2.2.2 Consumo di ossigeno.....	105
4.2.2.2.1 Principi teorici.....	106
4.2.2.2.2 Sperimentazione.....	110
4.2.2.2.3 Risultati.....	111
4.2.3 Modellistica.....	113
4.2.3.1 Stato dell'arte.....	114
4.2.3.2 Modello termodinamico.....	117
4.2.3.2.1 Basi teoriche.....	117
4.2.3.2.2 Tecniche per l'implementazione del modello.....	121
4.2.3.2.3 Determinazione della legge sperimentale di rilascio netto di rame.....	124
4.2.3.2.4 Risultati.....	130
4.2.3.3 Modello cinetico.....	131
4.2.3.3.1 Basi teoriche.....	131
4.2.3.3.2 Tecniche per l'implementazione del modello.....	133
4.2.3.3.3 Risultati.....	134
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>138</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>140</b>

**ODE AL COBRE**

(Ode al rame)

*El cobre ahì  
dormido.  
Son los cerros del Norte  
desolado.  
Desde arriba  
las cumbres  
del cobre,  
cicatrices hurañas,  
mantos verdes,  
cúpulas carcomidas  
por el impetu  
abrasador del tiempo,  
cerca  
de nosotros  
la mina:  
la mina es sólo el hombre,  
no sale  
de la tierra  
el mineral,  
sale  
del pecho humano,  
allí  
se toca  
el bosque muerto  
las arterias del volcán  
detenido,  
se averigua  
la veta,  
se perfora  
y  
estalla  
la dinamita,  
la roca se derrama,  
se purifica:  
va naciendo el cobre.  
Antes nadie sabrá  
diferenciarlo  
de la piedra materna.  
Ahora  
es hombre,  
parte del hombre,  
pétalo pesado  
de su gloria.  
Ahora ya no es verde,  
es rojo,...*

(Pablo Neruda)

## INTRODUZIONE

Un aspetto poco noto del processo di corrosione che investe gli elementi metallici presenti in una rete di distribuzione per l'acqua potabile è la valutazione del tipo e della quantità di sostanza che si solubilizza. Da sempre il problema è stato analizzato nell'ottica di limitare i danni alle tubazioni e poca attenzione è stata dedicata alle ripercussioni che tale processo ha sulla qualità dell'acqua erogata. La promulgazione, nel 1991 negli USA, della *Lead and Copper Rule* (Legge per il piombo e il rame) in cui erano fissati limiti di concentrazione per il piombo e il rame, per la prima volta nella storia, al rubinetto, innescò un effetto domino che nel giro di una decina d'anni portò i governi dei paesi maggiormente sviluppati, tra cui il nostro, a dotarsi di nuove normative per l'acqua potabile in cui il problema della corrosione delle tubazioni era particolarmente sentito. In tale direzione ci si mosse all'atto di prendere la decisione, in evidente rottura rispetto al passato, di spostare la sezione di misura per i controlli di qualità, dal tratto di monte della rete di distribuzione a quella di valle. Per la prima volta divennero determinanti, al fine di decretare le caratteristiche di qualità dell'acqua potabile, tutte le vicissitudini che segnano il suo defluire all'interno della rete. Emersero e acquisirono importanza tanti aspetti fino ad allora trascurati, tra cui l'incremento delle concentrazioni di metalli prodotti dalla corrosione elettrochimica e meccanica delle tubazioni.

I criteri che nel passato avevano guidato i gestori del servizio di erogazione dell'acqua nella scelta dei materiali, si rivelarono per essi un boomerang, dal momento che la durezza di un materiale non sempre si sposava con la sua innocuità e dunque, i limiti normativi per i metalli erano spesso superati e la salute dei consumatori messa a rischio. La novità dell'argomento colse di sorpresa quanti, amministratori, società, singoli cittadini, si trovarono costretti ad affrontare il problema. Mancavano le basi scientifiche per comprendere appieno la questione, che avrebbe continuato a mantenere i suoi caratteri di problematicità fintantoché i meccanismi non sarebbero stati conosciuti. Si sentì quindi la necessità di avviare campagne di indagini volte a sollevare il velo di incertezza che ostacolava la piena comprensione del problema. Una siffatta attività però rischiava di lasciare per chissà quanto tempo, senza risposta, quesiti urgenti riguardo la salubrità dell'acqua che continuava ad essere fornita agli utenti. Per controllare una situazione di rischio già pienamente affermata, ancor prima di pensare a studi mirati, bisognava mettere a punto strumenti in grado di rispondere alle semplici richieste provenienti dagli utenti riguardo la sicurezza dell'acqua erogata dai

rubinetti di casa. È in quest'ottica che si inserisce l'attività di ricerca descritta in questo lavoro.

Attraverso un'analisi approfondita dei principali fattori di rischio connessi all'uso di materiali metallici per le tubazioni costituenti le reti di distribuzioni dell'acqua potabile, si è animati dall'intenzione di individuare il caso per cui la necessità di intervento è più pressante e, in base alle sue caratteristiche, mettere a punto strumenti in grado da un lato, di accrescere la conoscenza sull'argomento e dall'altro, di assicurare nell'immediato gli utenti sulla qualità dell'acqua servita. Un siffatto approccio ha indirizzato la nostra attenzione verso il rame, un materiale che alla bassa tossicità coniuga un'ampia diffusione mondiale nel settore dell'idrosanitaria. Per esso, constatata l'inadeguatezza degli attuali sistemi di monitoraggio, troppo dispendiosi in termini di denaro e tempo, è stata studiata la possibilità di ricorrere a misure indirette della sua concentrazione in acqua, basate su grandezze per le quali la lettura fosse semplice e non richiedesse grossi sforzi finanziari e soprattutto lunghi tempi di attesa. La scelta è ricaduta su grandezze quali potenziale di corrosione e il consumo di ossigeno, che, coinvolte nel processo di corrosione, ben si prestano a rispondere ai requisiti richiesti.

Al fine di arricchire e completare la ricerca con potenti strumenti previsionali che potessero svincolarsi dalle specificità del caso, parte delle energie sono state rivolte alla realizzazioni di modelli matematici che, secondo la nostra intenzione, avrebbero dovuto simulare il processo di corrosione e la susseguente alterazione della qualità dell'acqua a prescindere dalla situazione di partenza. I pochi e spesso contraddittori dati sull'argomento presenti nelle letteratura internazionale, conseguenza della novità del tema, hanno reso problematica la scelta dell'impostazione da dare al modello. È stato così sviluppato sia un modello termodinamico che cinetico, nell'intenzione di stabilire per ciascuno di essi, un campo di applicabilità.

## METALLI PESANTI IN ACQUA POTABILE

### 1.1 Introduzione

La principale causa della presenza di metalli pesanti in acqua potabile è senza dubbio la corrosione delle tubazioni di cui è costituita la rete di distribuzione. Sali di alluminio, sali di rame, ferro e manganese possono altresì essere presenti nell'acqua; gli ultimi due a causa di una modesta efficienza dei processi di deferrizzazione; i primi invece come residui dei trattamenti di potabilizzazione. L'alluminio trova impiego nella precipitazione dei solidi colloidali, il rame come deterrente allo sviluppo di alghe, mentre è da escludere l'ipotesi secondo la quale tali metalli, a parte ferro e manganese, siano già presenti con tenori apprezzabili, nell'acqua alla fonte, in virtù delle severe limitazioni imposte dalla legislazione che tanto a livello nazionale (Decreto Legislativo n. 152 del 3 Aprile 2006-*Norme in materia ambientale*), quanto a livello internazionale norma le caratteristiche di qualità delle acque di approvvigionamento.

Perché conseguenza del processo di corrosione delle tubazioni, la casistica dei metalli pesanti, rinvenibili nelle acque potabili, è ristretta, e limitata a quelli che comunemente sono impiegati nella produzione di tubazioni metalliche, di pezzi speciali e di dispositivi meccanici adoperati nella rete di distribuzione, oppure utilizzati nella saldature, quali appunto cromo, ferro, nickel, rame, zinco, cadmio, stagno e piombo. I materiali ottenuti dal loro impiego, come elementi singoli o in leghe, posseggono una combinazione unica di durezza, durabilità, resistenza alla corrosione e basso costo e ciò spiega perché l'uomo da millenni ha fatto ricorso ad essi per potersi giovare di acqua corrente nelle proprie case. Tubi di piombo in perfetto stato di conservazione e potenzialmente ancora funzionanti sono stati infatti riportati alla luce nelle campagne archeologiche che hanno interessato costruzioni romane e tubi in rame sono stati ritrovati nelle dimore dei faraoni egizi. Tra i requisiti richiesti ai materiali impiegati per la realizzazione di manufatti destinati al trasporto e all'utilizzo dell'acqua potabile, manca quello della sicurezza per la salute degli utenti. Un'esclusione singolare, ma che è conseguenza del ritardo accumulato sia dalle scienze mediche nel riconoscere i danni prodotti dai metalli pesanti alle funzioni vitali degli esseri viventi e sia dalla normativa internazionale ed italiana (Decreto Legislativo n. 31 del 2 Febbraio 2001-*Qualità delle acque destinate al consumo umano*) che solo recentemente si è adeguata alla nuova esigenza, spostando, da

monte a valle della rete di distribuzione, la sezione di controllo delle caratteristiche dell'acqua servita, la cui salubrità è vincolata dal rispetto dei limiti di concentrazione fissati per talune sostanze dannose alla salute umana (cfr paragrafo 1.4).

Se è recente l'attenzione rivolta al problema che la corrosione delle tubazione crea alla qualità dell'acqua trasportata e di qui alla salute dei fruitori, ben più lontana è la presa di coscienza e il tentativo di trovare una soluzione opportuna ai danni che la corrosione arreca alle rete di distribuzione con conseguenti perdite economiche legate all'acqua non fatturata e alla riparazione o sostituzione dei tratti danneggiati. L'impiego di nuove tecnologie produttive, così come l'impiego di leghe metalliche sempre più resistenti alla corrosione è stata una risposta al problema e poca o nulla importanza si è data all'uso di percentuali di piombo nelle leghe per conferire ad esse malleabilità. Il piombo è una sostanza la cui tossicità per gli organismi si manifesta già a concentrazioni dell'ordine del  $\mu\text{g/l}$ . Inoltre, le tecniche sperimentate per creare materiali resistenti alla corrosione hanno avuto solo la funzione di rallentare il processo di corrosione, di allontanare nel tempo il verificarsi della rottura della tubazione, dal momento che la corrosione dei metalli segue la legge universale che stabilisce per tutti gli atomi elementari il raggiungimento della configurazione elettronica più stabile possibile, ossia il completamento degli orbitali nel livello energetico più esterno (legge dell'ottetto). Tale configurazione è propria dei gas nobili, gli unici elementi della materia che sono inerti a livello atomico. Per tutti gli altri, la condizione di stabilità si raggiunge solo a livello molecolare, ovvero solo se legati ad altre sostanze. I metalli presenti nelle tubazioni sono allo stato naturale, quello contrassegnato da numero di ossidazione pari a 0 e per essi non è una configurazione stabile, la quale si raggiunge solo a seguito della perdita di elettroni con conseguente aumento del numero di ossidazione. Ed appunto la ionizzazione dei metalli rappresenta uno degli effetti prodotti dal fenomeno di corrosione. Ad esso, alle forme in cui si manifesta, alle leggi che lo governano, come ai meccanismi che lo regolano è dedicato il prossimo paragrafo.

## 1.2 Principi di corrosione a umido: aspetti chimici, termodinamici e cinetici del fenomeno di rilascio di metalli.

Il processo di corrosione è descritto da reazioni di ossido riduzione che coinvolgono un agente che si ossida, riducente, e un agente che si riduce, ossidante, secondo lo schema rappresentato dalle seguenti semireazioni:



la prima è detta di ossidazione e vede la specie riducente, RED, perdere elettroni, la seconda è detta di riduzione e vede la specie ossidante, OX, acquistarne. Il risultato della corrosione è che un metallo, da lavorato e raffinato, ritorna al suo stato termodinamicamente più stabile, ovvero quello che lo vede formare con altri elementi quei minerali che comunemente ritroviamo nelle rocce e dai quali il metallo è appunto estratto. Per tale motivo il processo di corrosione è anche detto processo di antimetallurgia. Ma oltre che per causa elettrochimica, il deterioramento fisico e chimico dei materiali metallici, può essere originato dall'azione meccanica del flusso d'acqua nelle condotte o dall'azione abrasiva di cristalli di sali eventualmente trasportati dalla corrente idrica. In entrambi i casi si parla ancora di corrosione, ma più precisamente di corrosione per erosione che si differenzia da quella elettrochimica sia per la diversa natura della causa generante che per la minore incidenza sulle conseguenze.

Gli effetti a livello macroscopico della corrosione delle tubazioni sono ben visibili e documentati: la formazione di fessure lungo le condotte è il risultato di un processo che ha investito la tubazione per tutta la sua estensione e va sotto il nome di corrosione diffusa o generalizzata; la formazione di fori invece è riconducibile a una corrosione che ha interessato un'area limitata della condotta ed è riconosciuta come corrosione localizzata o pitting, mentre la presenza di vuoti nelle leghe è il risultato di un processo di corrosione che ha coinvolto solo il componente elettrochimicamente più debole e va sotto il nome di corrosione galvanica o bimetallica. Qualunque sia il tipo di corrosione che ha avuto luogo, ad essa è sempre associata, in sezioni della condotta interessate dal processo corrosivo e/o in quelle

immediatamente a valle, la formazioni di depositi di sottoprodotti della corrosione che possono col tempo restringere l'area utile al passaggio della corrente fino ad ostruirla completamente.

Meno noti sono invece gli aspetti chimici, termodinamici e cinetici che, agendo a livello microscopico, sono responsabili della corrosione e dei suoi effetti. Innanzitutto all'interno del sistema condotta metallica-acqua devono generarsi delle aree anodiche e delle aree catodiche; dalle prime, a seguito del processo omonimo che agisce sulla superficie metallica, si liberano elettroni che vengono utilizzati nelle aree catodiche per ridurre le specie ossidate presenti in acqua. L'esistenza di tale aree può essere netta e quindi la loro localizzazione certa, oppure presunta. Infatti, eterogeneità caratterizzanti e il materiale metallico nella composizione chimica o strutturale, e l'ambiente a contatto con esso, ancora nella composizione chimica, agevolano la formazione e l'individuazione di distinte aree a differente comportamento elettrodico, viceversa, l'omogeneità di un materiale metallico a contatto con un ambiente anch'esso omogeneo, rende impossibile tale individuazione, anche se la constatazione di effetti inequivocabilmente riconducibili a un processo di corrosione ne assicurano lo svolgimento mediante i medesimi meccanismi elettrochimici. Si passa così da un approccio di tipo deterministico a uno di tipo probabilistico, secondo cui i processi anodici e catodici, non più localizzabili in maniera univoca, avvengono statisticamente rispetto alla posizione e rispetto al tempo. L'inciso appena concluso è alla base della differenziazione delle due teorie comunemente utilizzate per descrivere la corrosione e precisamente, le coppie locali, formulata con gli apporti di Febroni (1792), Davy (1824), De La Rive (1830) e Palmer ed Evans agli inizi del 1900 e le tensioni miste teorizzata da Wagner e Traud nel 1938.

Poiché, tanto nella condizione in cui è possibile assegnare una precisa collocazione spaziotemporale alle distinte aree elettrodiche, quanto nel caso contrario, i meccanismi elettrochimici che regolano la corrosione restano i medesimi, una trattazione del fenomeno ancorata ad essi, non presuppone la scelta della teoria da abbracciare e dunque, è lecito, in ogni caso, ragionare sui principi di formazione ed esistenza di aree anodiche e di aree catodiche. In linea con l'ultima affermazione, il discorso viene ripreso dal punto in cui era stato interrotto per introdurre l'inciso, ovvero precisando che il generarsi, nel sistema condotta metallica-acqua di aree a differente comportamento elettrodico è condizionato alla presenza di elementi caratterizzati da un differente potenziale elettrochimico. Tale grandezza, usualmente indicata con la lettera E, esprime la tendenza che un elemento mostra nell'acquistare elettroni,

**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
**INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E**  
**SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI**

ovvero nel ridursi. Non ha valore in assoluto, ma solo se confrontato al potenziale di un altro elemento. A ridursi è sempre l'elemento con potenziale maggiore.

**Tabella 1.1.** Serie delle tensioni normali standard di alcuni elementi e di alcuni processi elettrolitici a 25°C

ELEMENTO	SISTEMA	REAZIONE	E <sup>0</sup>
Litio	Li/Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Li(s)	-3.045
Potassio	K/K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → K(s)	-2.925
Calcio	Ca/Ca <sup>+2</sup>	Ca <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Ca(s)	-2.870
Alluminio	Al/Al <sup>+3</sup>	Al <sup>3+</sup> (aq) + 3e <sup>-</sup> → Al(s)	-1.660
Manganese	Mn/Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Mn(s)	-1.180
Cromo (II)	Cr/Cr <sup>+2</sup>	Cr <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Cr(s)	-0.913
Zinco	Zn/Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Zn(s)	-0.762
Cromo (III)	Cr/Cr <sup>+3</sup>	Cr <sup>3+</sup> (aq) + 3e <sup>-</sup> → Cr(s)	-0.740
Ferro (II)	Fe/Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Fe(s)	-0.440
Cadmio	Cd/Cd <sup>+2</sup>	Cd <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Cd(s)	-0.402
Stagno	Sn/Sn <sup>+2</sup>	Sn <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Sn(s)	-0.136
Piombo	Pb/Pb <sup>+2</sup>	Pb <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Pb(s)	-0.126
Ferro (III)	Fe/Fe <sup>+3</sup>	Fe <sup>3+</sup> (aq) + 3e <sup>-</sup> → Fe(s)	-0.036
<b>Idrogeno</b>	<b>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></b>	<b>2H<sup>+</sup>(aq) + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>(g)</b>	<b>±0.000</b>
Rame (II)	Cu/Cu <sup>+2</sup>	Cu <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Cu(s)	+0.337
Rame (I)	Cu/Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Cu(s)	+0.521
Argento	Ag/Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Ag(s)	+0.799
Oro	Au/Au <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Au(s)	+1.680
PROCESSO	SISTEMA	REAZIONE	E <sup>0</sup>
Riduzione O <sub>2</sub> in acqua (pH=7)	OH <sup>-</sup> /O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2OH <sup>-</sup>	+0.815
Riduzione O <sub>2</sub> in acqua (pH=0)	OH <sup>-</sup> /O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	+1.229
Riduzione O <sub>2</sub> in acqua (pH=14)	OH <sup>-</sup> /O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> → 4OH <sup>-</sup>	+0.401
Sviluppo di H <sub>2</sub> in acqua (pH=7)	H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	-0.414
Sviluppo di H <sub>2</sub> in acqua (pH=0)	H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	±0.000
Sviluppo di H <sub>2</sub> in acqua (pH=14)	H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0.828

Tale eterogeneità nel comportamento elettrochimico permette di ordinare gli elementi chimici all'interno di serie, in cui il fattore discriminante per la posizione è il potenziale elettrochimico normale standard, ovvero il potenziale che essi assumono posti a contatto con un elettrodo ad idrogeno in condizioni standard di pressione e temperatura (1 atm, 25°C) e per valore di concentrazione unitaria (1M). Per convenzione, all'idrogeno è stata assegnata una E = ±0.000 e l'elettrodo di riferimento è costituito da un filo in platino immerso in una soluzione di acido a concentrazione unitaria in cui si fa gorgogliare H<sub>2</sub> alla pressione di 1 atm. Nella parte alta della tabella 1.1 sono elencati alcuni metalli con il rispettivo valore del potenziale. L'importanza di tali tabelle risiede nella possibilità di confrontare i metalli in base alla loro diversa nobiltà elettrochimica e, una volta note le caratteristiche dell'ambiente di

lavoro, di prevedere il loro comportamento come agente ossidante oppure riducente. Tali considerazioni acquistano utilità sia in fase di progetto in quanto forniscono preziose indicazioni sulla scelta dei materiali che in fase di gestione in quanto aiutano a programmare opportuni interventi volti a prevenire l'insorgenza di danni ai materiali metallici. È chiaro però che le indicazioni offerte dalla scala elettrochimica degli elementi hanno validità circoscritta a situazioni ambientali in cui sono vigenti le condizioni standard, denotando così una modesta utilità pratica perché applicabili a un numero molto ristretto di casi. La legge di Nernst permette di superare tale limitazione, consentendo il calcolo del potenziale elettrochimico degli elementi in qualsiasi condizioni di temperatura, pressione e concentrazione delle specie coinvolte. L'espressione analitica è la seguente:

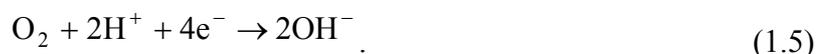
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{forma ossidata}]}{[\text{forma ridotta}]} \quad (1.3)$$

dove  $E_0$  è il potenziale normale in condizioni standard,  $R$  è la costante universale dei gas pari a 8,31 J/moli·K,  $T$  è la temperatura in K,  $z$  è il numero di elettroni scambiati,  $F$  è la costante di Faraday pari a 96.500 Coulomb,  $[\text{forma ossidata}]$  e  $[\text{forma ridotta}]$  sono rispettivamente le concentrazioni molari della specie in forma ossidata e in forma ridotta.

L'uso della legge di Nernst offre così la possibilità di conoscere il potenziale delle principali reazioni elettrochimiche che coinvolgono l'acqua a contatto con il materiale metallico costituente le tubazioni. In particolare, in ambiente aerato, si assiste alla riduzione dell'ossigeno disciolto, mentre in ambiente anossico, allo sviluppo di idrogeno. Ponendoci nella condizione più comune per un'acqua potabile, ambiente neutro (pH=7), aerato, il potenziale elettrochimico per la riduzione dell'ossigeno disciolto a 25° è:

$$E_{\text{O}_2//\text{OH}^-} = 0,815 \text{ V} \quad (1.4)$$

e la reazione è la seguente:



Nella parte bassa della tabella 1.1, sono riportate le reazioni dei processi sopra elencati rispettivamente in ambiente neutro, acido ed alcalino associate ai corrispondenti potenziali elettrochimici. Scorrendo l'elenco dei metalli riportati nella parte alta della tabella 1.1, con un occhio fisso alla colonna del potenziale, si nota che il valore indicato è costantemente inferiore a quello del processo di riduzione dell'ossigeno in ambiente neutro; ne consegue che, teoricamente, nessun metallo di quelli più comunemente utilizzati nelle reti di distribuzione dell'acqua potabile, ad esclusione dell'argento e dell'oro, le cui applicazioni toccano solo marginalmente il settore dell'idrosanitaria (ndr rubinetti in oro sono ostentazione di opulenza), è immune alla perdita di elettroni e quindi alla corrosione in acqua. Tale processo ha una propria velocità di evoluzione che può portare ad un assottigliamento uniforme dello spessore della tubazione nel caso in cui il processo procede con le modalità di una corrosione diffusa oppure alla perforazione della tubazione in una precisa regione di essa nel caso in cui procede con le caratteristiche di una corrosione localizzata. Le espressioni comunemente utilizzate per descrivere entrambe le situazioni sono rispettivamente, la velocità di perdita di massa,  $v_m$ :

$$v_m = \frac{1}{A \cdot t} |\Delta m|, \quad (1.6)$$

e la velocità di penetrazione  $v_s$ , legata alla precedente:

$$v_s = \frac{1}{A \cdot t} |\Delta m| \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{v_m}{\rho}, \quad (1.7)$$

in cui  $A$  è la superficie della condotta,  $\Delta m$  la massa persa dal metallo nel tempo  $t$  e  $\rho$  la densità del materiale metallico. Inoltre, dalla stechiometria della reazione di corrosione del metallo è possibile correlare la massa,  $\Delta m$ , persa dall'elemento agli elettroni resi disponibili all'anodo. E poiché alla presenza di elettroni liberi è comunemente associato un passaggio di corrente, considerazioni ulteriori permettono di correlare gli elettroni rilasciati dal metallo alla corrente che circola all'anodo,  $i_+$ . È dunque possibile esprimere la 1.6 e analogamente la 1.7, invece che in funzione della massa di metallo persa, in funzione della corrente anodica. La legge di Faraday afferma infatti che la massa di una specie chimica formata o ionizzata in un

processo elettronico, a seguito della circolazione di una carica  $q$ , è ad essa proporzionale attraverso l'equivalente elettrochimico ( $e_{ech}$ ) o chimico ( $e_{ch}$ ) della specie stessa, dove:

$$e_{ech} = \frac{|\Delta m|}{zF}, \quad (1.8)$$

mentre

$$e_{ch} = \frac{|\Delta m|}{z} \quad (1.9)$$

e  $z$  ed  $F$  sono rispettivamente il numero di elettroni scambiati nel processo di corrosione,  $z$  è anche chiamato equivalenza della reazione, e  $F$  è la costante di Faraday, già introdotta nella legge di Nernst; essa rappresenta la carica posseduta da una mole di elettroni (un elettrone ha una carica di  $1,6 \cdot 10^{-19}$  eV)

In virtù della legge di Faraday:

$$|\Delta m| = e_{ech} \cdot q \quad (1.10)$$

Introducendolo nella 1.10 nella 1.6 si ha:

$$v_m = \frac{1}{A \cdot t} e_{ech} \cdot q = i_+ \cdot e_{ech} \quad (1.11)$$

in cui, ricordando la definizione di corrente come la carica che nell'unità di tempo attraversa la sezione unitaria di un conduttore, il rapporto:

$$\frac{q}{A \cdot t} = i_+ \quad (1.12)$$

è conosciuto col nome di densità di corrente anodica. Inoltre, richiamando la I legge di Ohm, la corrente risulta proporzionale in ogni istante alla differenza di potenziale esistente tra le aree anodiche e le aree catodiche,  $\Delta E$ :

$$i = R \cdot \Delta E, \quad (1.13)$$

in cui con  $R$  è stato indicato il coefficiente di proporzionalità. Dunque, la determinazione dell'espressione 1.6, 1.7 oppure 1.11, permette oltre che di predire la vita utile di una tubazione, anche di determinare la quantità di metallo che a causa del processo di corrosione, dopo un certo tempo  $t$ , si solubilizza in acqua e conoscendo nel medesimo intervallo di tempo il volume defluito, la concentrazione che il metallo raggiunge in esso.

L'esperienza però insegna che sotto determinate condizioni, la vita utile di un materiale metallico non coincide con il tempo predetto dalla 1.6 o analoghe 1.7, 1.11 e la spiegazione di questa discrepanza non si esaurisce nel prendere atto delle ipotesi poste alla base della formulazioni di tali espressioni e dunque delle inevitabili approssimazioni introdotte, ma porta a dover approfondire e l'aspetto energetico e l'aspetto chimico del processo di corrosione. Il principale motivo della diversa durabilità del metallo risiede infatti, nelle dissipazioni energetiche che interessano il processo di corrosione e nella separazione dalla fase liquida di sottoprodotti della corrosione in grado di proteggere il metallo dall'attacco dell'ossigeno disciolto in acqua. Per quanto riguarda l'aspetto energetico, indicando con la lettera  $H$ , l'entalpia libera, e richiamando alcune brevi nozioni di chimica, è possibile affermare che un processo di corrosione evolve spontaneamente se l'energia libera diminuisce progressivamente, ossia se è possibile constatare che:

$$H_{fin} < H_{in}, \quad (1.14)$$

e l'analogo:

$$\Delta H < 0 \quad (1.15)$$

dove i pedici *fin* e *in* della 1.14 sono le abbreviazioni di finale ed iniziale.

Ricordando che un metallo si corrode se è a contatto con un materiale avente potenziale elettrochimico maggiore, si ricava la seguente condizione necessaria:

$$\text{corrosione del metallo} \Rightarrow E_m < E \quad (1.16)$$

dove con  $E_m$  è stato indicato il valore del potenziale elettrochimico del metallo e con  $E$ , quello di un qualsiasi materiale più nobile del metallo considerato. Sottraendo algebricamente al potenziale del metallo più nobile quello del meno nobile, si perviene a una espressione analoga alla 1.16, e precisamente alla:

$$\text{corrosione del metallo} \Rightarrow (E - E_m) = \Delta E > 0 \quad (1.17)$$

La volontà di delimitare ancor più l'analisi della corrosione a situazioni di maggior interesse pratico, porta a considerare le seguenti due semireazioni, anodica:



e catodica:



e la reazione complessiva:



che descrive il processo di corrosione in acqua di un metallo  $M$  ad opera dell'ossigeno disciolto. Osservando la 1.20, si ricava che il processo di corrosione determina un consumo di ossigeno e una produzione di ioni metallici e di ioni ossidrilici, quest'ultimi responsabili di un aumento del pH. Con il progredire del processo di corrosione, si registrano quindi, nella

composizione chimica dell'acqua, dei cambiamenti che si ripercuotono anche sulle caratteristiche elettrochimiche del sistema metallo-acqua. Infatti, applicando la legge di Nernst al sistema descritto dalla 1.20, in tempi successivi all'innesco della corrosione, nell'ipotesi in cui non ci sia un ricambio continuo dell'acqua a contatto con la tubazione, si assiste a una progressiva riduzione del potenziale del processo più nobile, ovvero la riduzione dell'ossigeno, e un aumento di quello meno nobile, ovvero l'ossidazione del metallo; accade così che, dal punto di vista energetico, il sistema tende alla condizione:

$$\Delta E \rightarrow 0, \quad (1.21)$$

che coincide con la:

$$\Delta H \rightarrow 0, \quad (1.22)$$

dal momento che la 1.21 e la 1.22 sono legate dalla seguente relazione:

$$\Delta E = -\frac{\Delta H}{zF} \quad (1.23)$$

dove è noto, perché chiarito precedentemente, il significato di tutte le grandezze presenti.

La corrosione assume quindi le caratteristiche di un processo autoinibente. In assenza di un ricambio d'acqua, il processo tende ad arrestarsi senza che subentri alcuna causa esterna. Dunque dall'espressione 1.21 è possibile ricavare la condizione descritta da:

$$\Delta E \leq 0, \quad (1.24)$$

in grado di assicurare il non verificarsi della corrosione. Soffermandoci però sulla 1.17 che esprime una condizione solo necessaria e non sufficiente, si ricava che la 1.24 è riduttiva, ovvero, che situazioni in cui la differenza di potenziale è non negativa possono ancora descrivere uno stato di equilibrio per il sistema condotta metallica-acqua e tale comportamento è giustificato dalla presenza di dissipazioni energetiche, comunemente divise in due aliquote:

- le sovratensioni di elettrodo indicate con  $\eta$ , che si generano nel sistema interessato da corrosione per cause diverse che a breve saranno chiarite. Esse sono conseguenza stessa o, per indicarne la stretta dipendenza, figlie stesse, del processo di corrosione. L'effetto che producono è una diminuzione del potenziale catodico ed un aumento di quello anodico;
- le cadute ohmiche dell'elettrolita, indicate con  $\omega$ , derivate dalla modifica della composizione chimica dell'acqua presente tra l'area anodica e quella catodica. Esse si comportano da resistenze.

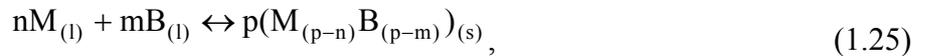
Cosicché, tutto il lavoro motore predetto dalla valutazione del  $\Delta E$  non viene speso per il processo di corrosione, dal momento che quota parte serve per vincere le sovratensioni e le resistenze ohmiche. È quasi sempre possibile, nei principali casi di studio, trascurare queste ultime rispetto alle prime; in virtù di ciò ci occupiamo esclusivamente delle sovratensione di elettrodo. Esse sono la somma dell'energia spesa in determinati processi fisico-chimici intimamente connessi alla corrosione del metallo, per la precisazione:

- il trasporto delle specie reagenti dal volume d'acqua alla superficie dell'elettrodo;
- eventuali reazioni di dissociazione delle specie chimiche precorritrici di quelle effettivamente coinvolte nel processo di corrosione;
- il passaggio di elettroni dalla specie ossidata a quella ridotta;
- eventuali reazioni che coinvolgono i prodotti della corrosione e determinano la formazione di incrostazioni sull'elettrodo.

Globalmente, si può suddividere le sovratensioni di elettrodo in due categorie, quella legata all'energia di attivazione della reazione di corrosione indicata con  $\eta_{att}$  e quella legata alla concentrazione  $\eta_{conc}$ , somma della sovratensione di diffusione,  $\eta_{diff}$ , di reazione,  $\eta_{reaz}$  e di cristallizzazione,  $\eta_{crist}$ . Allorquando il sistema possiede un'energia tale da poter vincere tutte le dissipazioni, ha luogo il processo di corrosione, responsabile della solubilizzazione del metallo e della conseguente presenza in acqua dei suoi ioni, i quali seguono le medesime vicissitudini della corrente idrica, che alterna condizioni di moto a condizioni di ristagno. Il risultato complessivo è che gli ioni metallici saranno trasportati in sezioni sempre più distanti dal punto di origine, fino ad uscire dalla rete di distribuzione. Non tutti gli ioni prodotti in un intervallo di tempo  $\Delta t$  nella medesima sezione della condotta seguiranno lo stesso destino; a parte i diversi percorsi che l'acqua segue nelle tubazioni, bisogna considerare il fenomeno

della precipitazione di sali metallici poco solubili che rendono i tempi di permanenza degli ioni nella rete di distribuzione, più lunghi se non addirittura infiniti.

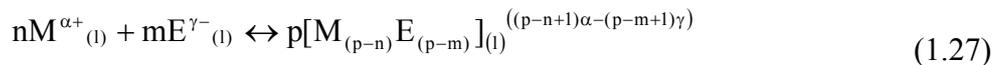
Nei momenti di ristagno dell'acqua infatti, gli ioni metallici trovano le condizioni idrodinamiche adatte per legarsi agli anioni inorganici comunemente presenti in acqua quali  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc...oppure sostanze organiche, NOM, acronimo in lingua inglese di sostanza organica naturale, e formare precipitati e complessi metallici; i primi, poco solubili, andranno a ricoprire la superficie interna dei tubi, mentre i secondi, solubili, si muoveranno in seno alla corrente idrica. Le reazioni che descrivono i processi appena menzionati sono:



per la precipitazione, dove i pedici  $l$  e  $s$  indicano lo stato di aggregazione della materia, rispettivamente di liquido e solido. Perché avvenga la precipitazione però, il prodotto tra le concentrazioni molari dei reagenti deve essere non minore del prodotto di solubilità  $K_{ps}$  della fase solida:

$$[\text{M}]^n \cdot [\text{B}]^m \geq K_{ps}, \quad (1.26)$$

e la:

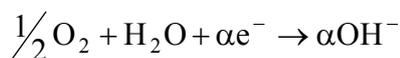
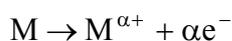


per la complessazione. Come per i precipitati, anche la formazione dei complessi è regolata da costanti  $\beta_i$  e la quantità di complesso presente all'equilibrio è data dal prodotto tra la costante di formazione e la concentrazione molare dei reagenti:

$$[(\text{M}_{(p-n)}\text{E}_{(p-m)})^{((p-n+1)\alpha - (p-m+1)\gamma)}] = \beta_i \cdot [\text{M}^{\alpha+}]^n \cdot [\text{E}^{\gamma-}]^m \quad (1.28)$$

A differenza dei complessi, i composti poco solubili formano dei depositi che possono determinare condizioni di passivazione della superficie metallica, ovvero possono costituire

uno strato protettivo della parete metallica che, ostacolando il passaggio sia delle molecole di ossigeno dall'acqua alla condotta sia degli ioni metallici dalla condotta all'acqua, determinano nel complesso, un rallentamento della corrosione. L'efficacia di tali strati è però subordinata alla loro natura, all'uniformità di deposizione, alla loro struttura e alle loro proprietà elettrochimiche. Indicazioni che riguardano unicamente le condizioni di deposizione di tali strati e non la loro reale efficacia, sono deducibili dai diagrammi di Pourbaix che individuano nel piano E-pH, potenziale di corrosione-pH, le regioni in cui un determinato metallo è, nei confronti della corrosione, in una condizione di immunità, di attività o di passivazione. Tali diagrammi sono costruiti considerando contemporaneamente le reazioni di corrosione e le reazioni di precipitazione, aventi per reagenti, gli stessi prodotti della corrosione. Aggiungendo infatti la reazione di formazione di un idrossido metallico alla 1.18 e alla 1.19, si ottiene il seguente insieme di tre equazioni:



La 1.18 e la 1.19 sono due reazioni elettrochimiche ed il potenziale è calcolato con l'equazione di Nernst ed è dato rispettivamente da:

$$E_{2.18} = E_m^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{\alpha+}} \quad (1.30)$$

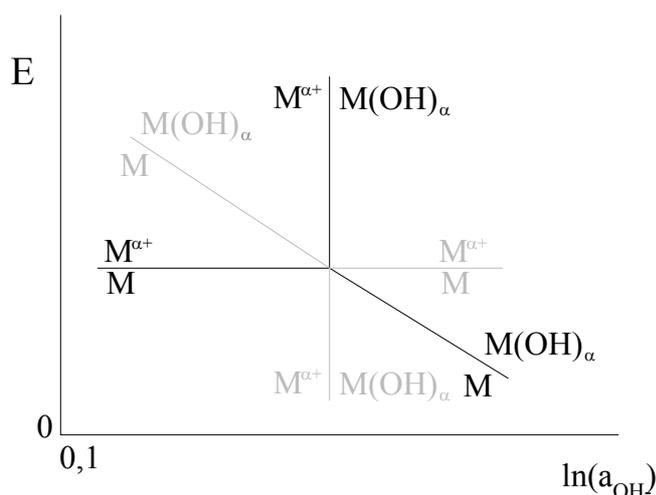
$$E_{2.19} = E_{O_2}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{OH^-} \quad (1.31)$$

La 1.29 è invece una equazione chimica e la condizione di equilibrio è regolata dalla costante di equilibrio  $k$ , perciò si ricava che:

$$a_{OH^-} = \frac{k}{a_{M^{\alpha+}}} \quad (1.32)$$

dove con la lettera  $a$  accompagnata dai pedici  $M^{\alpha+}$  e  $OH$ , è stata indicata l'attività rispettivamente dello ione metallico e dello ione ossidrile, attività che, in soluzioni diluite, quali appunto possono essere considerate le acque potabili, è possibile confondere con la concentrazione.

Fissando un valore alla concentrazione dello ione metallico, ad esempio 1 M, la 1.30 nel piano  $E-\ln[OH^-]$  (Potenziale-logaritmo naturale della concentrazione dello ione ossidrile) descrive una retta orizzontale, mentre la 1.31 e la 1.32, rispettivamente, una retta di coefficiente angolare  $-RT/zF$  ed una retta verticale, secondo il disegno riportato in figura 1.1



**Figura 1.1.**Regioni di immunità, attività e passivazione alla corrosione

Le tre rette si incontrano in un punto e lo spazio  $E-\ln(a_{OH^-})$ , resta suddiviso in tre regioni delimitate dal tratto nero delle rette e precisamente:

- una regione in basso, detta di immunità, in cui il prodotto delle reazioni è il metallo  $M$ ;
- una regione a sinistra, detta di attività, in cui il prodotto delle reazioni è lo ione metallico  $M^{\alpha+}$ ;
- infine una regione a destra, detta di passivazione, in cui il prodotto è l'idrossido  $M(OH)_\alpha$ .

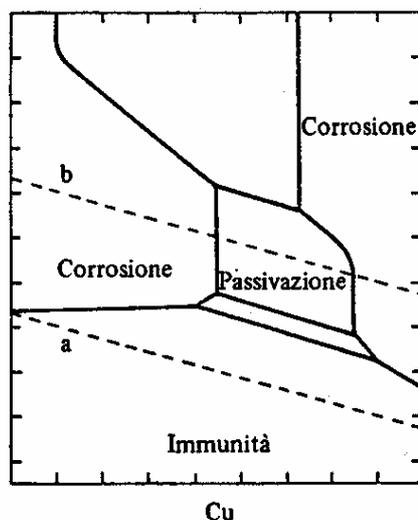


Figura 1.2. Diagramma di Pourbaix per il rame (Pedferri, 1978)

Variando ora la concentrazione dello ione metallico, le tre regioni individuate sul diagramma vedono modificata la loro estensione in base alla nuova collocazione assunta dal punto di intersezione che comunque è vincolato a muoversi lungo la retta inclinata. Il diagramma costruito in figura 1.1 è un precursore dei diagrammi di Pourbaix, infatti quest'ultimi, presentano sulle ascisse il valore del pH che essendo il logaritmo decimale del reciproco della concentrazione dello ione  $H^+$  è facilmente correlabile al logaritmo naturale della concentrazione dello ione  $OH^-$  ed inoltre, non avendo definito a priori la composizione chimica dell'acqua, considera tutti i processi di precipitazione in cui sono coinvolti gli ioni metallici prodotti dalla corrosione. In figura 1.2 è stato riportato, a titolo di esempio, il diagramma di Pourbaix costruito per il rame.

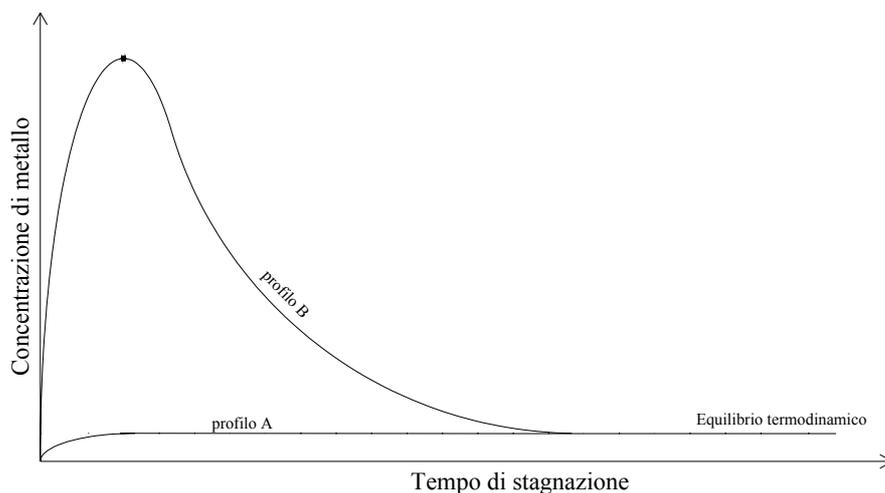
La corretta utilizzazione dei diagrammi di Pourbaix non può prescindere dalla conoscenza dei loro limiti. Essi infatti descrivono condizioni di equilibrio chimico ed elettrochimico per le varie reazioni, ipotesi che hanno permesso appunto la costruzione del diagramma in figura 1.1. Più volte però, è stato evidenziato che reazioni termodinamicamente possibili, non avvengono o avvengono molto lentamente a causa della presenza di dissipazioni energetiche e dunque, le condizioni di equilibrio, alla base delle equazioni utilizzate, non sono certe. Inoltre, nel costruire i diagrammi è stata volutamente confusa l'attività delle specie ioniche con la loro concentrazioni ben sapendo che si tratta di due grandezze distinte e che, esclusivamente in soluzioni diluite, assumono un significato molto prossimo. Ancora, non è stata considerata la possibilità che gli ioni metallici formino complessi, ovvero sottoprodotti della corrosione che

a differenza delle fasi solide, sono ancora presenti in forma disciolta in acqua ed infine è stato omissso che accanto ai campi di stabilità per le varie specie chimiche coinvolte nelle reazioni, esistono i campi di metastabilità. Il risultato di tali considerazioni è che i limiti delle regioni individuate nei diagrammi di Pourbaix non sono nella realtà così netti come appaiono nel grafico e le regioni di corrosione o di attività possono estendersi in quelle di immunità e passivazione e viceversa. Alla luce delle ultime considerazioni non cambia però l'opinione che la separazione di fasi solide dalla corrente idrica rappresenta un evento positivo per la durabilità della tubazione e per la limitazione di rilascio di metallo in acqua, anche se non bisogna trascurare che, con il trascorrere del tempo, i depositi di sottoprodotti della corrosione possono aumentare progressivamente di spessore fino a causare l'ostruzione della condotta. A contrastare questo processo, agiscono però, sia gli sforzi tangenziali prodotti dal flusso d'acqua sia il verificarsi di condizione di sottosaturazioni nella soluzione acquosa, ovvero il prodotto tra le concentrazione dei reagenti formanti il deposito è inferiore al prodotto di solubilità. In questo caso il deposito va incontro a dissoluzione chimica che, se da un lato scongiura l'ostruzione della condotta, dall'altro determina un aumento, non connesso direttamente alla corrosione, delle concentrazioni di ioni metallici in acqua. Tali concentrazioni mostrano un andamento in funzione del tempo di stagnazione che può assumere due distinte configurazioni. Una, il profilo A in figura 1.3, è caratterizzata da un tratto ascendente che ha come asintoto la linea che indica il valore della concentrazione all'equilibrio, la seconda, il profilo B in figura 1.3, invece è caratterizzata inizialmente da un tratto ascendente seguito da uno discendente che poi si raccorda alla linea attestata sulla concentrazione all'equilibrio. Tali curve sono il risultato degli effetti prodotti da diversi processi che, durante gli episodi di stagnazione, animano il sistema formato dalla condotta metallica e dall'acqua in essa contenuta:

- la dissoluzione elettrochimica del metallo che genera un aumento delle concentrazioni nel volume d'acqua interno alle condotte;
- la precipitazione di sali metallici che invece è responsabile di una riduzione di tali concentrazioni;
- la dissoluzione di eventuali fasi solide presenti sulla superficie della tubazione che contribuisce ad aumentare la concentrazione di metallo;
- la formazione di complessi metallici solubili che, unitamente agli ioni metallici, si diffondono in regioni del volume d'acqua stagnante a differente concentrazione. Il

risultato di un simile processo non influenza direttamente l'evoluzione temporale della concentrazione del metallo in acqua, infatti globalmente non ne provoca né un aumento né una diminuzione. I suoi effetti sono evidenti a livello locale, nella regione del volume d'acqua prossima alla parete metallica, dove il processo di diffusione, smorzando i picchi di concentrazione di metallo ionizzato, oltre a favorirne l'ulteriore dissoluzione, per via chimica o per corrosione, ostacola la formazioni di precipitati.

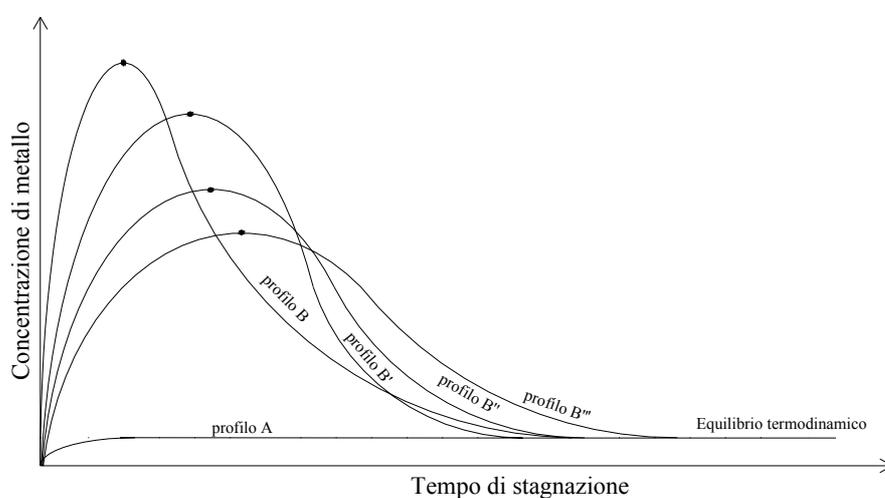
Considerazioni volte a valutare l'incidenza dei processi sopra elencati sull'andamento nel tempo delle concentrazioni di metallo totale nel volume d'acqua stagnante, porta a dar maggior peso ai primi due. Entrambi i processi evolvono simultaneamente, con velocità differenti e variabili nel tempo. La velocità del processo di dissoluzione del metallo è infatti direttamente proporzionale alla concentrazione di ossigeno (Merkel T. et al, 2002) e inversamente proporzionale all'estensione dell'area della superficie metallica ricoperta dai composti poco solubili del metallo (Lagos G. et al, 2001), ed entrambi le grandezze sono suscettibili di variazione temporale; la velocità di precipitazione è invece direttamente proporzionale alla concentrazione dei reagenti, metallo e anioni, che dipende ancora dal tempo.



**Figura 1.3.** Curve di concentrazione di metallo in funzione del tempo di stagnazione.

L'estensione della superficie interna di tubazione ricoperta dai sottoprodotti poco solubili della corrosione, così come lo spessore degli strati, è destinata ad aumentare con gli anni di servizio della tubazione. Il bilancio infatti tra il processo di formazione e dissoluzione degli

strati, è, salvo situazioni di acque particolarmente aggressive, sempre a favore, o meglio, dovendo considerare anche i casi nulli, non è mai a svantaggio del primo, altrimenti non si spiegherebbero le incrostazioni che si rinvengono in vecchie condotte all'atto della loro sostituzione. Con l'avanzare dell'età della tubazione, quindi, la velocità del processo di dissoluzione elettrochimica del metallo è destinata a diminuire e a seguito della conseguente riduzione del tasso di incremento in acqua della concentrazione di metallo, rallenta anche il processo di precipitazione che è proporzionale alla concentrazione dei reagenti, tra cui appunto il metallo.



**Figura 1.4.** Curve di concentrazione di metallo in funzione del tempo di stagnazione, al variare dell'età della tubazione

La conseguenza di questa modifica nella velocità dei due processi si manifesta nel progressivo appiattimento delle curve di concentrazione di metallo in funzione del tempo di stagnazione con una riduzione del valore del massimo e un suo spostamento verso tempi di stagnazione maggiori. In virtù di tali considerazioni e nell'osservare la figura 1.4, è facile rendersi conto che i profili A e B di figura 1.3 rappresentano solo due delle possibili curve descritte dalla concentrazione di un metallo in acqua in funzione del tempo di stagnazione; con buona approssimazione si può dire che esse rappresentano del processo descritto, lo stadio iniziale e lo stadio finale, quando la variabile considerata è l'età della tubazioni. Le curve B', B'' e B''' nel disegno in figura 1.4 mostrano infatti dei possibili profili di concentrazioni che si avrebbero nelle fasi intermedie di un processo di invecchiamento di una tubazione di cui la curva A rappresenta la fine e la curva B l'inizio.

La totalità degli elementi fin qui esaminati, agevolano l'individuazione dei fattori fisici, chimici, strutturali ed ambientali che maggiormente condizionano la corrosione delle tubazioni:

- L'ossigeno. Esso è sempre presente nelle acque potabili ed è, in assenza di cloro residuo, l'unico agente ossidante;
- Il pH. Le acque potabili hanno in genere un pH compreso tra 7 e 8. Il pH regola le condizioni di precipitazione di composti poco solubili che possono proteggere la tubazioni dalla corrosione ed inoltre influenza il potenziale elettrochimico dell'acqua, il cui valore è inversamente proporzionale a quello del pH. Ad esempio per  $\text{pH} = 14$ , è escluso dalla corrosione l'argento che invece si corrode per  $\text{pH}=7$ ;
- Alcalinità. Insieme al pH, serve a determinare il carattere aggressivo o incrostante dell'acqua (Indice di Langelier). Inoltre l'alcalinità regola le condizioni di precipitazione di carbonati metallici che offrono una utile protezione alla corrosione delle tubazioni;
- Ioni disciolti. Gli anioni si legano con gli ioni metallici formando complessi e precipitati, alcuni di essi, come i fosfati (Edwards m. et al, 2002), si sono dimostrati ottimi inibitori del processo di corrosione. I cationi invece competono con gli ioni metallici nelle reazioni che vedono coinvolti gli anioni;
- Temperatura. La temperatura influenza, incrementandole, le cinetiche di tutte le reazioni chimiche sia quelle di dissoluzione del metallo, sia quelle di precipitazione e dissoluzioni delle incrostazioni. Inoltre innalza i prodotti di solubilità dei composti poco solubili;
- Età della tubazione. Con il trascorrere degli anni di servizio della tubazione, la sua superficie interna si ricopre progressivamente di sottoprodotti della corrosione poco solubili. Il risultato di questa operazione è che la tubazione è sempre meno esposta all'attacco di specie ossidanti e ciò rallenta il processo di corrosione; la vita utile della tubazione si allunga e la qualità dell'acqua servita migliora;
- Condizioni idrodinamiche. I periodi di ristagno dell'acqua favoriscono la formazione di strati di incrostazione utili a proteggere la superficie interna dei tubi. Tali strati possono essere successivamente rimossi dagli sforzi tangenziali legati alla velocità del flusso nella condotta, lasciando il metallo libero all'azione meccanica dell'acqua e all'azione chimica dell'ossigeno disciolto. Ricambi

frequenti dell'acqua nelle condotte assicurano tenori elevati di ossigeno e la disponibilità di specie chimiche con cui gli ioni metallici si legano;

- Omogeneità della struttura del materiale metallico. Il processo di corrosione è influenzato oltre che dalla natura stessa del metallo se è puro, o dalla natura e dalle percentuali dei suoi costituenti se è una lega, anche dalla morfologia del prodotto, dall'eventuale presenza di impurezze o di imperfezioni nella disposizione degli atomi, dallo stato della sua superficie, da difetti prodotti nella fase di lavorazione, etc...;
- Geometria della rete di distribuzione. Lunghi tempi di stagnazione oltre a favorire la formazione di precipitati metallici, sono anche responsabili di un accumulo del metallo all'interno della condotta con concentrazioni che a parità di tutte le altre condizioni diminuiscono all'aumentare del diametro della condotta dal momento che la superficie esposta cresce con il quadrato del diametro, mentre il volume in cui il metallo si solubilizza cresce con il cubo;
- Abitudini degli utenti. I diversi cicli di stagnazione e flusso dell'acqua nelle condotte determina una diversa passivazione delle stesse. Infatti nei cicli in cui prevalgono i tempi di stagnazione rispetto a quelli di flusso le condizioni di passivazione del metallo vengono raggiunte in tempi più rapidi, ovvero il metallo invecchia più rapidamente e un metallo invecchiato offre migliori garanzie per la qualità dell'acqua fornita, a patto che non venga cambiata la composizione dell'acqua defluente all'interno delle tubazioni in quanto in queste condizioni si possono verificare condizioni di sottosaturazione e si può assistere a una dissoluzione dei precipitati metallici con conseguente rilascio di metalli in esso contenuti. Si tratterebbe di un evento inatteso in quanto si è soliti considerare condotte invecchiate sicure dal punto di vista del rilascio di metalli e quindi dal punto di vista della salute pubblica.

### **1.3 Conseguenze dei metalli pesanti sulla qualità dell'acqua potabile.**

Una regola universalmente accettata per attribuire ad un'acqua la caratteristica di potabilità è che essa possieda come requisiti la convenienza tecnologica, la gradevolezza e la sicurezza per la salute. A seguito della corrosione delle tubazioni però, l'acqua in essa defluente può

assumere un sapore metallico e tonalità blu-verdi (Edwards M. et al, 1992) o rosse, risultare quindi sgradevole e antiestetica, inoltre può macchiare i sanitari del bagno, i lavabo nelle cucine e il bucato, oltre che provocare danni alla salute degli utenti. In altre parole, l'acqua può non rispettare nessuno dei tre requisiti sopra elencati. Inoltre, le conseguenze della corrosione delle tubazioni possono manifestarsi anche in settori della vita pubblica ed economica, non direttamente collegati alla potabilità dell'acqua. Infatti, la tossicità dei metalli non è selettiva, causa conseguenza più o meno gravi in tutti gli essere viventi, dagli organismi complessi come l'uomo fino a quelli più semplici, unicellulari, comunemente adoperati per i processi biologici di depurazione delle acqua. Dunque è evidente che per un'acqua ricca in metalli i processi biologici mostrano rendimenti depurativi più bassi. Come immediata conseguenza si ha un aggravio dei costi della depurazione non solo riconducibile al trattamento dell'acqua, ma anche legato allo smaltimento dei fanghi della depurazione, a loro volta caratterizzati da un incremento delle concentrazioni di metallo (Broo A.F et al, 1997). Tali fanghi sono infatti prodotti dall'esubero della popolazione di microrganismi utilizzati nel processo depurativo dell'acqua. In un'acqua con elevati tenori di metalli, essi, a seguito di processi di sintesi cellulare e di adsorbimento su matrici solide, si accumulano negli organismi e di lì, nei fanghi della depurazione.

Restringendo l'attenzione all'aspetto di maggior rischio per la popolazione, ovvero alle conseguenze sulla salute pubblica, la pericolosità dei metalli pesanti risiede nella loro capacità di bioaccumularsi e magnificarsi negli organismi, ovvero essi sono assimilati e immagazzinati negli esseri viventi con velocità maggiore di quanto sono scomposti o espulsi. Ciò determina un aumento delle concentrazioni nei tessuti che provoca scompensi nelle funzioni vitali. In ragione di ciò l'OMS fissa i valori guida per l'assunzione dei metalli attraverso l'acqua potabile. Nel farlo considera per ciascun metallo la possibilità che esso sia assunto attraverso l'aria e i cibi, oltre che l'acqua; inoltre nei criteri alla base della determinazione dei valori di soglia, considera per un adulto di 60 kg un consumo pro-capite giornaliero di 2 L d'acqua, mentre per i bambini, che sono più esposti, un consumo di 0,75 L fino ai 5 kg e di 1 L fino ai 10 kg. Infine, viene contemplata anche la percentuale di assunzione per inalazione e attraverso la pelle durante la doccia e il bagno. I dati presi in considerazione provengono da due categorie di informazioni:

- gli effetti diretti sulla popolazione umana che sono assai scarsi;

- gli effetti sugli animali di laboratorio. Dati molto più numerosi, ma di difficile interpretazione a causa delle differenze tra uomo e animale.

Dunque, esiste un certo grado di incertezza che è tenuto in considerazione all'atto di calcolare l'assunzione giornaliera tollerabile, TDI (tolerable daily intake), che è alla base dei valori guida.

$$TDI = \frac{NOAEL \text{ or } LOAEL}{UF} \quad (1.33)$$

dove NOAEL (no observed adverse effect level) è la più alta dose o concentrazione che non ha causato, nel corso di osservazioni di breve durata, rilevabili effetti dannosi sulla salute, mentre LOAEL (lowest observed adverse effect level), usato in sostituzione del NOAEL, quando è assente, è la più bassa dose o concentrazione che ha avuto rilevabili risvolti negativi sulla salute. UF (uncertainty factor) è il fattore di incertezza e contempla le differenze tra le specie e tra gli individui appartenenti a una stessa specie, l'adeguatezza dei dati a disposizione e la severità del danno che può essere arrecato alla salute, ed è un valore compreso tra 1 e 10.000.

Il valore guida, GV (guideline value) è dato dal:

$$GV = \frac{TDI \cdot bw \cdot P}{C} \quad (1.34)$$

dove bw (body weight) è il peso corporeo, P (percentage), la frazione di TDI considerata per l'acqua e C (consumption) il consumo pro-capite. I valori guida così ottenuti sono validi solo per quelle sostanze per le quali non è riconosciuta cancerogenità che può mutare il DNA delle cellule somatiche. Per esse, in sostituzione dei GV, si usano modelli matematici.

Non tutti i metalli pesanti sono però tossici, alcuni lo sono solo per concentrazioni superiori a una certa soglia, altri solo nella forma ossidata caratterizzata da una ben determinata valenza. Inoltre le indicazioni fornite dall'OMS possono essere modificate dai governi nazionali, introducendo valori più bassi quando la scelta è motivata dalla maggiore vulnerabilità della popolazione esposta. Ai fini di una maggior chiarezza sull'argomento, per ciascuno dei metalli che più frequentemente sono adoperati e per la produzione di tubazioni e

dispositivi meccanici impiegati nelle reti di distribuzione dell'acqua, e nelle saldature, si riporta una breve descrizione delle possibilità di impiego nelle reti acquedottistiche, dei risvolti sulla salute dell'uomo e del limite normativo fissato dall'OMS. L'ordine con cui vengono esaminati è il medesimo con cui i metalli sono disposti nella tavola periodica degli elementi e non in ragione del loro livello di pericolosità.

### **1.3.1 Cromo**

Il cromo è utilizzato nelle leghe, tra cui l'acciaio inossidabile, oppure nelle placcature per conferire ai materiali una maggiore resistenza alla corrosione. Come cromo trivalente è essenziale alla vita e la sua scarsità può causare disturbi al cuore, problemi al metabolismo e diabete. In dosi eccessive può causare irritazioni della pelle con formazioni di chiazze cutanee. Il cromo esavalente è invece fortemente tossico e può provocare danni alla pelle, allo stomaco, alla respirazione, al sistema immunitario, al fegato, al materiale genetico e anche tumore ai polmoni e morte.

A causa del sospetto di cancerogenicità per il cromo esavalente è fissato un valore di 0,05 mg/l provvisorio in attesa di ulteriori studi.

### **1.3.2 Ferro**

Il ferro è largamente usato nelle tubazioni perché presente nell'acciaio galvanizzato e nella ghisa smaltata. Il ferro è abbondantissimo in natura, da solo costituisce il 5% della crosta terrestre e quindi non sorprende che non abbia mostrato effetti dannosi per gli esseri viventi, cosicché l'OMS non stabilisce per esso nessun valore guida. Se fosse stato dannoso infatti, la sua copiosità in natura avrebbe reso poco probabile lo sviluppo di forme di vita sulla Terra. Il ferro è un oligoimento, è essenziale per la vita, la sua scarsità nell'emoglobina del sangue impedisce l'ossigenazione dei tessuti. I problemi del ferro sono legati ai suoi pigmenti di colore rosso, alle macchie che lascia sulle superficie interessate dal getto d'acqua e al colore e al sapore sgradevole che conferisce all'acqua, perciò si preferisce che il suo tenore in acqua non ecceda lo 0,3 mg/l

### **1.3.3 Nickel**

Il Nickel è usato principalmente nelle leghe, ad esse conferisce resistenza, duttilità e resistenza alla corrosione. Gli acciai inossidabili contengono Nickel. Esso è essenziale alla vita e va assunto in piccole dosi altrimenti si possono verificare danni alle vie respiratorie e al cuore. Ingerito però in dosi elevate può causare seri danni alla salute, in particolare al fegato, ai polmoni e soprattutto ai reni. Il Nickel può attraversare la placenta e quindi essere trasmesso al feto dalla madre in gravidanza. Il Nickel è riconosciuto anche come allergene della pelle e quindi può essere causa di fastidiose dermatiti. Studi su animali, condotti per conto dell'agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC 1990), hanno confermato il carattere cancerogeno di alcuni composti del Nickel. È nutrito quindi il sospetto che lo possano essere anche per l'uomo. Il limite fissato è dunque assai cautelativo e pari a 0,02 mg/l

### **1.3.4 Rame**

Il rame è utilizzato per la produzione di tubazione o come principale costituente in leghe quali bronzi e ottoni, frequentemente utilizzati per la realizzazione di rubinetti. Il rame è un oligoelemento, ma l'esposizione a dosi elevate può provocare irritazioni alle vie respiratorie, problemi gastrointestinali e danni al fegato e ai reni. I bambini sono risultati particolarmente esposti all'intossicazione da rame, così come coloro che soffrono di una particolare malattia genetica conosciuta col nome di disturbo di Wilson. Il limite fissato per il rame in acqua è di 2 mg/l ed è provvisorio, in attesa di nuovi studi.

### **1.3.5 Zinco**

È utilizzato prevalentemente per galvanizzare il ferro (ferro zincato) e come elemento nell'ottone e a volte nel bronzo. È un elemento essenziale per la vita, e scarsità di zinco può causare perdita di appetito, ridotta sensibilità del gusto e dell'olfatto. Dosi elevate di zinco possono invece creare problemi gastrointestinali, irritazioni alla pelle e anemia. L'OMS non ha stabilito nessun valore guida per lo zinco, anche se mette in guardia che valori superiori a 3 mg/l possono avere risvolti negativi sulla gradevolezza dell'acqua.

### **1.3.6 Cadmio**

Il cadmio può essere presente come impurezza nello zinco usato nella galvanizzazione del ferro, oppure nelle saldature. Il cadmio è biopersistente, una volta assunto viene espulso in tempi molto lunghi. È infatti caratterizzato da un tempo di emivita biologico nell'uomo non inferiori ai 10÷15 anni. Provoca danni seri ai reni con disfunzioni che si concretizzano nell'espulsione di proteine vitali per l'organismo. È causa di osteoporosi e di tumore al polmone, inoltre, nelle manifestazioni più lievi di intossicazione da cadmio, si può verificare un innalzamento della pressione sanguigna. Il valore guida è di 0,003 mg/l.

### **1.3.7 Stagno**

Lo stagno è presente nelle leghe di rame (bronzi) ed è usato per le saldature. Non provoca danni evidenti alla salute umana anche dopo lunghe esposizioni dal momento che è facilmente espulso, il suo tempo di emivita è infatti variabile fra 1 e 4 mesi. Tali considerazioni non destano quindi preoccupazione per la salute umana e perciò non è stata fissata alcun valore guida. Dosi superiori ai 150 mg/l hanno però evidenziato danni all'apparato gastrointestinale

### **1.3.8 Piombo**

Il piombo era un tempo usato per la realizzazione di tubazioni, oggi lo si usa ancora nelle leghe e nelle saldature. Il piombo è estremamente tossico. Può attraversare la placenta e quindi essere trasmesso dalla madre al figlio, si accumula dopo ingestione nei tessuti molli, quali reni, fegato e midollo osseo; persiste nei tessuti degli adulti con un tempo di emivita biologico non inferiore ai 40 giorni, che diventano 30÷40 anni se il piombo è stato fissato nelle ossa. Può impedire la biosintesi dell'emoglobina, provoca danni al sistema nervoso, ai reni, diminuzione della fertilità maschile, diminuzione nell'apprendimento dei bambini, disturbi mentali. Una sospetta cancerogenità è stata il risultato degli studi condotti nel 1987 dall'agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC). Il limite fissato dall'OMS è di 0,01 mg/l.

I valori guida fissati dall'OMS sono, al fine di impedire in ogni momento, danni alla popolazione esposta, periodicamente aggiornati qualora nuove conoscenze acquisite nel

campo delle scienze mediche giustificano inequivocabilmente la necessità di intervenire. I valori proposti sono stati calcolati nell'ipotesi in cui vi è presente in acqua una sola sostanza dannosa alla volta, ossia non è presa in considerazione la possibilità che più specie nocive, simultaneamente presenti, possano interagire tra esse ed amplificare le conseguenze sulla salute, rispetto a una semplice sovrapposizione degli effetti. È opinione diffusa però che i limiti fissati dall'OMS presentino una soglia di sicurezza tale da poter far fronte alle potenziali interazioni.

#### **1.4 Quadro normativo vigente nel campo delle acque potabili**

Il motivo che nel 1948 portò alla fondazione dell' Organizzazione mondiale della Sanità (OMS) fu quello di poter dotare il panorama internazionale, profondamente segnato dal secondo conflitto mondiale, di un figura investita di autorità sovranazionale, che, avendo influenza sui governi locali, potesse creare i presupposti al raggiungimento e alla tutela di uno stato di salute per l'intera popolazione mondiale. A distanza di quasi 60 anni l'operato dell'OMS ha prodotto risultati notevoli come testimonia una condizione diffusa di *benessere fisico, mentale e sociale* che caratterizza la popolazione residente in larghe porzioni del globo. Tale scenario rappresenta per l'ente il coronamento degli sforzi profusi nel passato e non la conclusione della sua attività che continua ancor oggi a segnare il panorama politico internazionale. È in quest'ottica che si inquadra l'attenzione mostrata dall'OMS nel varare una serie di norme di respiro internazionale che, limitando l'assunzione di talune sostanze attraverso l'acqua, si pongono a salvaguardia della salute pubblica mondiale dai possibili rischi legati alla qualità dell'acqua potabile. Tali norme sono contenute nel “*Guideline for Drinking-Water Quality*” (1993) e costituiscono i principi base a cui hanno fatto riferimento i legislatori di diverse nazioni impegnati a regolamentare il settore delle acque potabili. È pur vero però che in paesi in cui è manifesto un ritardo nello sviluppo politico economico e sociale, si riscontra anche una minore sensibilità in materia di salute della popolazione e le indicazioni fornite dall'OMS rimangono a tutt'oggi disattese.

Con l'intenzione di voler fornire un quadro globale, per quanto possibile rappresentativo di tutte le porzioni della Terra, delle soluzioni che a livello mondiale sono state adottate per far fronte alle problematiche sollevate dall'OMS, è sembrato utile analizzare e confrontare le normative in materia di qualità dell'acqua in vigore negli USA, in Australia, nella EU e in

Italia. L'analisi non riguarda l'intero testo, ma solo la sezione di esso funzionale al tema della presente tesi e cioè la parte riguardante la presenza in acqua dei metalli pesanti e i loro limiti di tollerabilità (cfr tabella 1.2). Per quanto riguarda l'attuale normativa italiana, Dlgs n°31 del 2001, è sembrato opportuno procedere anche a un confronto con le disposizioni presenti nel precedente testo di legge, D.P.R. n°236, risalente al 1988. Da tale operazione risulta infatti evidente l'influenza che le norme dell'OMS, pubblicate nel 1993, e quelle della Unione Europea (Direttiva CE n° 83) nel 1998, hanno avuto nella legislazione italiana sulle acque potabili (cfr tabella 1.3).

Dalla lettura della tabella 1.2 emergono alcuni aspetti interessanti. In primo luogo la possibilità di avere per uno stesso metallo più di un valore all'interno della stessa normativa. Tali valori sono presenti sotto le colonne contrassegnate da (a), (b) oppure (c). Tale singolarità è spiegata dall'esistenza di più di un criterio usato dai legislatori per stabilire un limite di concentrazione. Un primo criterio è il valore guida per la tutela salute umana (a), il secondo (b) è un valore guida per scongiurare lamenti da parte dei consumatori, legato al colore o al sapore non gradevole conferito dai metalli all'acqua, mentre il terzo, presente solo nella normativa statunitense "*National Primary Drinking Water Regulations*", redatta dalla United States Environmental Protection Agency (USEPA) è un valore obiettivo. La normativa statunitense, infatti, unica nel suo genere, differenzia un Maximum Contaminant Level (MCL), il più alto livello di sostanza contaminante consentito in acqua, è un limite imposto, non derogabile, fissato anche in base alle migliori tecnologie esistenti per il trattamento dell'acqua, da un generalmente più restrittivo, ma non imponibile, Maximum Contaminant Level Goal (MCLG), il valore di concentrazione della sostanza contaminante per il quale non è né conosciuto né sospettato il rischio per la salute umana e che rappresenta l'obiettivo che la normativa intende raggiungere. Continuando nella disamina della normativa statunitense, essa si distingue anche per essere la meno rigorosa e la meno attenta a seguire le indicazioni dell'OMS. I limiti a tutela della salute, validi negli Stati Uniti, per i metalli considerati, ad eccezione del rame, sono più elevati di quelli dell'OMS e inoltre, aspetto davvero singolare, non è fissato alcun limite per il nickel, metallo per cui si sospetta la cancerogenità nell'uomo. Facendo un passo indietro, ovvero muovendoci verso sinistra nella tabella, è opportuno soffermarci ancora sui valori guida OMS e precisare che, per il cromo e per il rame, il limite fissato è indicato come provvisorio, ovvero, che sono in corso studi di approfondimento ed è alta la probabilità che esso possa essere ritoccato. Per il rame è anche

fissato un limite di 1 mg/l legato alla possibilità che esso in acqua possa alterare l'aspetto, il sapore e l'odore (ATO, Appearance, Taste, Odour) dell'acqua. Tale inconveniente caratterizza il comportamento anche del ferro e dello zinco, per i quali è infatti indicato e non imposto, dal momento che non si ha prova di effetti negativi sulla salute, un valore guida. Per lo stagno invece non è indicato alcun valore e tale scelta è motivata dalla OMS con la constatazione che le concentrazioni con le quali esso si rinviene normalmente in acqua sono tali da non creare alcun tipo di disturbo né alla salute umana, né ai sensi di percezione.

Proseguendo con la discussione dei dati riassunti in tabella si nota che agli antipodi della normativa statunitense si pone quella australiana che appare la più rigorosa. Tale giudizio è motivato dai limiti che essa prescrive e che sono i più restrittivi in assoluto tra quelli messi a paragone e dunque in linea con quelli proposti dall'OMS ,con la eccezione del cadmio per il quale il dato è ancora più limitante. Inoltre, riguardo al ferro e allo zinco per i quali appare una casella vuota nella colonna contrassegnata da (a), la normativa australiana non certifica la non tossicità di tali elementi, ma afferma che i dati attualmente a disposizione non sono sufficientemente abbondanti per poter, in base ad essi, stabilire un valore massimo di concentrazione in acqua. Per lo stagno invece fa da eco alla OMS. Avvicinandosi alla situazione nostrana ed osservando per tale ragione le disposizioni contenute nella legge quadro dell'Unione Europea, Direttiva 98/83/CE, esse sono conformate ai valori guida OMS ad eccezione del cadmio, per il quale il limite massimo è lo stesso presente nella legislazione statunitense. Un ulteriore leggera differenza è contenuta nel valore, non legato alla salute, fissato per il ferro che è leggermente più basso ,0.02 mg/l contro 0.03 mg/l. Come noto, l'Unione Europea attraverso l'emanazione di direttive comunitarie stabilisce una serie di regole a cui, secondo i principi stessi alla base dell' unificazione federale dell'Europa, tutti gli stati membri devono adeguarsi, introducendo in tempi ragionevoli, nelle proprie legislazioni, testi normativi in cui sono recepite tutte le norme stabilite a carattere europeo. Riguardo la possibilità offerta agli stati sovrani di modificare le indicazioni contenute nelle direttive comunitarie, tali cambiamenti sono consentiti unicamente nella direzione che va verso norme più severe. Infatti, dal confronto tra i limiti fissati dal governo comunitario e da quello italiano per regolamentare la qualità dell'acqua destinata al consumo umano, si nota, sempre osservando la tabella 1.2, la presenza di una unica differenza, concretizzatasi nell'assunzione da parte della normativa italiana di un limite per la concentrazione di rame più basso rispetto a

**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
**INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E**  
**SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI**

quello stabilito dall'Europa. La ragione di questa maggiore austerità italiana, non è riportata nel testo e quindi rimane non del tutto chiara.

**Tabella 1.2.** Confronto tra le indicazioni contenute nella normative di differenti nazioni sul tema dell'acqua potabile.

ELEMENTO		OMS		USA			AUSTRALIA		EU		ITALIA	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Cromo	mg/l	0.05	–	0.1	–	0.1	0.05	–	0.05	–	0.05	–
Ferro	mg/l	–	0.3	–	0.3	–	–	0.3	–	0.2	–	0.2
Nickel	mg/l	0.02	–	–	–	–	0.02	–	0.02	–	0.02	–
Rame	mg/l	2.0	1.0	1.3	1.0	1.3	2.0	1.0	2.0	–	1.0	–
Zinco	mg/l	–	3.0	–	5.0	–	–	3.0	–	–	–	–
Cadmio	mg/l	0.003	–	0.005	–	0.005	0.002	–	0.005	–	0.005	–
Stagno	mg/l	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Piombo	mg/l	0.01	–	0.015	–	0	0.01	–	0.01	–	0.01	–

Osservando però il precedente testo vigente in Italia, D.P.R. n°236, del 1988, si evince che tale limite era già contenuto in esso e quindi è probabile che sia stato trasferito nell'attuale senza provvedere a una sua rivisitazione. Rivisitazione che invece ritroviamo per lo zinco che non è più presente nella nuova normativa, mentre nella vecchia la soglia di concentrazione era attestata al valore di 3,0 mg/l (cfr tabella 1.3).

**Tabella 2.3** Confronto tra la precedente e l'attuale normativa italiana sul tema dell'acqua destinata al consumo umano

ELEMENTO		ITALIA		ITALIA	
		DPR 236 (1988)		DLgs 31(2001)	
		(a)	(c)	(a)	(b)
Cromo	mg/l	0.05	–	0.05	–
Ferro	mg/l	0.2	0.05	–	0.2
Nickel	mg/l	0.05	–	0.02	–
Rame	mg/l	1.0	0.1	1.0	–
Zinco	mg/l	3.0	0.1	–	–
Cadmio	mg/l	0.005	–	0.005	–
Stagno	mg/l	–	–	–	–
Piombo	mg/l	0.05	–	0.01	–

Quella dello zinco è però l'unica modifica riscontrabile tra le due normative in chiave di maggiore permissività rispetto al passato, dal momento che tutte le altre modifiche si sono concretizzate nella introduzione di limiti più severi, come testimoniano i nuovi valori, stabiliti per nickel e piombo. Una ulteriore differenza che si ricava dal paragone con la normativa precedente è l'esclusione per talune sostanze come ferro, rame e zinco dei valori obiettivo, per

i quali, parimenti alle indicazioni attualmente in vigore negli USA, la legge non imponeva il rispetto.

La più importante innovazione introdotta rispetto al passato, contenuta nel testo, ma non riporta in tabella, è senza dubbio, la nuova posizione assegnata alla sezione di controllo della qualità dell'acqua che dal tratto di monte della rete di distribuzione è stata trasferita a quello di valle, rispettivamente al contatore, per utenze private e al rubinetto, per quelle pubbliche. Per tal motivo, assume rilevanza un elemento fino ad allora trascurato: gli effetti, sulla qualità dell'acqua, delle interazioni tra i materiali adoperati nelle reti di distribuzione e l'acqua in essa defluente. Infatti incuranti di quest'aspetto, la scelta dei materiali, utilizzati nel settore delle reti di trasporto, era sempre ricaduta su quelli che garantissero economicità di installazione e di gestione, ovvero basso costo della materia prima, praticità nella messa in opera e buona resistenza all'azioni di agenti esterni fisici e chimici. L'acqua però, svolgendo sulla superficie interna delle tubazioni un'azione meccanica di erosione e abrasione, e una elettrochimica di corrosione, rimuove dalla pareti modeste quantità di materiale che possono, in determinate condizioni, generare, per taluni elementi chimici, livelli di concentrazioni dannosi per i consumatori e superare i limiti di legge. La valenza legale data alla questione, in aggiunta a quella igienica, dovuta ai possibili danni alla salute dei consumatori, ha senza dubbio accresciuto l'interesse verso tale argomento ed incentivato studi volti a chiarire le cause e le circostanze che favoriscono il rilascio di metalli in acqua, al fine di poter prevenire situazioni che, per ragioni diverse, risultano spiacevoli, e per i soggetti eroganti l'acqua potabile e per i destinatari del servizio. Non si fa mistero che l'attenzione dedicata negli ultimi anni dalla comunità internazionale all'argomento, ha suscitato interesse anche in noi ed il lavoro descritto in questa tesi, ne è la prova.

## **1.5 Interventi per la mitigazione del rilascio di metalli in acqua**

Una volta indicate le principali cause della presenza di metalli in acqua, illustrate le conseguenze e definiti i limiti di legge, prima di occuparsi dei possibili interventi di mitigazione, la logica vorrebbe che fossero descritte le tecniche che consentono di rilevare la concentrazione di metalli in acqua. Dal momento che il loro sviluppo ha rappresentato il tema della presente tesi, è stato deciso di dedicare ad esse un intero capitolo, il capitolo 4 e a conclusione di questo, è sembrato naturale introdurre alcuni dei possibili interventi mirati a

ridurre la probabilità che al rubinetto di casa possano pervenire volumi di acqua con caratteristiche di qualità non conformi alla legge e soprattutto non sicure per la salute del fruitore. Consci della vastità dell'argomento e dell'ampiezza dei casi che posso presentarsi, il quadro fornito non deve ritenersi esaustivo.

In analogia con svariati settori delle scienze applicate, al cospetto di un problema, è possibile distinguere due categorie di intervento volte alla sua soluzione, caratterizzate rispettivamente da:

- azioni di carattere preventivo, finalizzate a scongiurare l'insorgenza del problema;
- azioni di carattere attivo, finalizzate quantomeno a contenere gli effetti del problema all'interno di un ambito per il quale non sussistono situazioni di rischio per la popolazione esposta.

Alla prima categoria di interventi appartiene la scelta e il conseguente uso, per la realizzazione delle reti di trasporto, di materiali non metallici, ma parimenti prestanti, quali quelli di sintesi. È però dimostrato che le materie plastiche non sono immuni a deterioramento per l'azione del tempo o per l'erosione dovuta al flusso d'acqua e quindi molecole organiche costituenti la tubazione, dannose per la salute pubblica, finiscono irrimediabilmente in acqua. Inoltre non è del tutto scongiurata la presenza di metalli pesanti, dal momento che alcuni di essi rientrano nei processi produttivi delle materie plastiche, ad esempio il cadmio è usato come stabilizzatore per il PVC, e lo zinco, usato come pigmento. Inoltre la natura organica delle tubazioni le rende soggette ad aggressione da parte di microrganismi che da esse possono trarre nutrimento e quindi contaminare l'acqua che secondo le norme internazionali deve possedere una concentrazione di microrganismi nulla, siano essi banali o patogeni. Sempre a scopo preventivo è poi auspicabile evitare l'uso di materiali contenenti piombo, altamente tossico, quali ottoni e bronzi. Tali leghe trovano largo impiego nella realizzazione di rubinetti.

Tra gli interventi preventivi, limitatamente al piombo, che ad oggi rappresenta il caso più preoccupante e per le conseguenze sulla salute del consumatore già a basso dosaggio e per la vastità di area potenzialmente contaminata, di tale materiale si è fatto largo uso fino a tempi non remoti, esiste il processo di depiombatura. È una tecnica coperta da brevetto e consiste nel lavare con un acido organico debole la superficie esterna della lega in cui il piombo è presente come costituente, ovvero quella che è esposta al contatto con l'acqua. L'azione

dell'acido si concretizza nel dissolvere il piombo presente sulla superficie e non intaccare gli altri metalli costituenti la lega.

Una tecnica di più ampio respiro finalizzata ad impedire la corrosione delle tubazioni, senza prediligere alcun metallo particolare, come avviene per la depiombatura, è la protezione catodica della condotta metallica in reti per la grande distribuzione. Tale tecnica consiste nel collegare alla tubazione un elemento metallico, chiamato anodo sacrificale, che presenta un potenziale elettrochimico inferiore a quello del metallo costituente la tubazione. In queste condizioni il processo di corrosione interesserà come area anodica non più la tubazione, ma appunto l'anodo sacrificale. La protezione catodica può essere ancora ottenuta attraverso una corrente impressa, per effetto di essa, la tubazione si comporterà da catodo e quindi non sarà soggetta a dissoluzione elettrochimica.

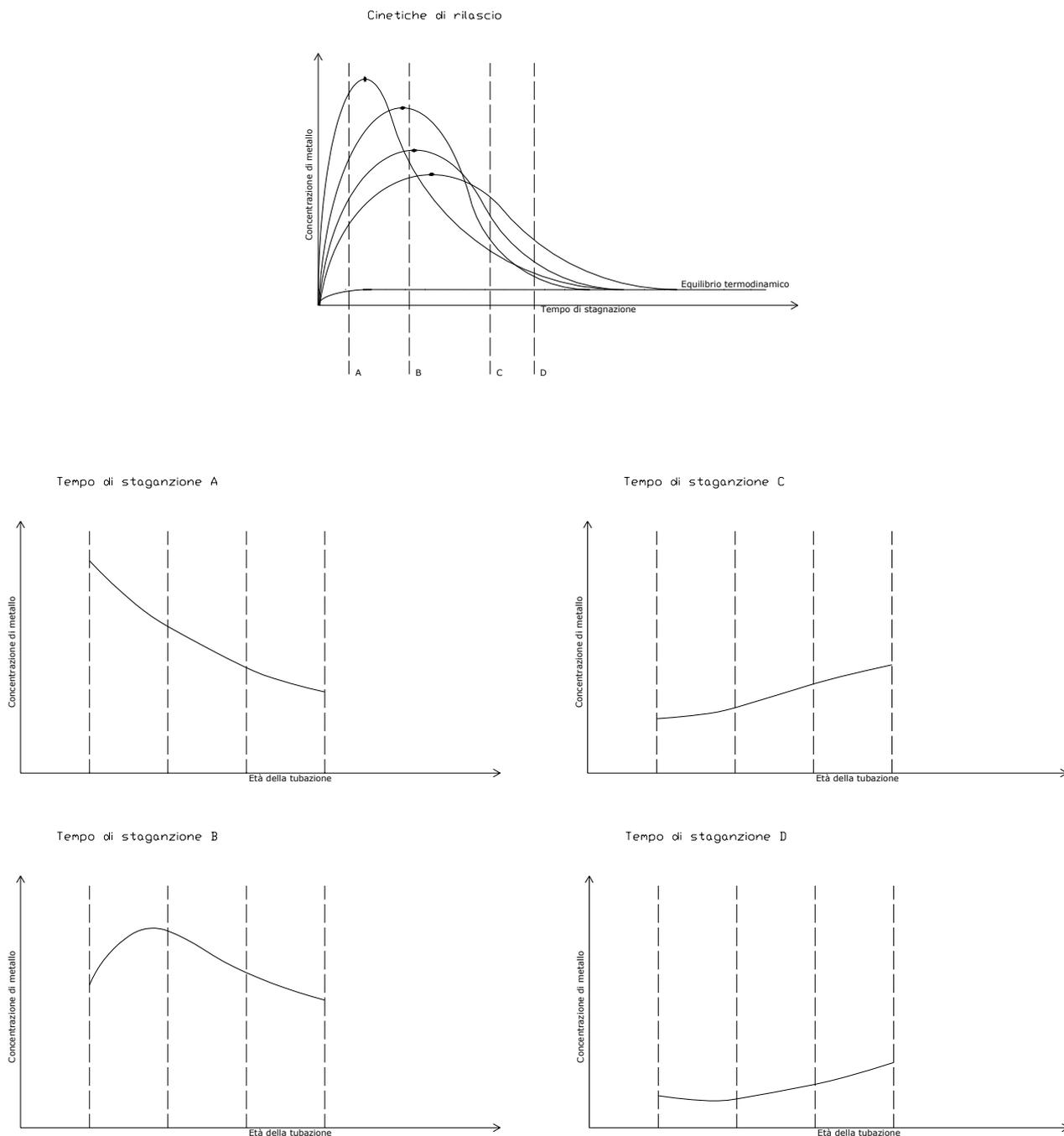
Altra possibilità di intervento preventivo, questa volta non legato alle caratteristiche del materiale usato per le tubazioni, ma bensì a quelle del fluido trasportato è il processo di pretrattamento (Bonomi A. et al, 2004) a cui l'acqua è soggetta prima della sua immissione in rete in modo da conferirle, senza alterarne la qualità, caratteristiche tali da ridurre l'azione aggressiva nei confronti delle pareti metalliche e di conseguenza limitare la presenza di metalli in soluzione. Tale processo consiste nell'agire sul pH e/o sull'alcalinità e/o sulla composizione ionica dell'acqua. Per raggiungere tale obiettivo si eseguono test su tubazioni in metallo, all'interno delle quali si fa defluire l'acqua, opportunamente additivata, secondo un ben determinata sequenza di tempi di stagnazione e flusso, allo scopo di simulare il più possibile l'idrodinamica dell'acqua nelle reti di distribuzione. Si tratta di test di cessione standardizzati da norme internazionali (ANSI/NSF61 in Nord-America, DIN 50931-1 in Germania, BS 7766 in UK, KIWA test in Olanda, etc...) e si dividono in due categorie:

- Sit & Soak Test. Esso prevede il riempimento e lo svuotamento periodico della tubazione oggetto del test. L'acqua la si lascia stagnare per un certo periodo così da dare il tempo alla tubazione di cedere all'acqua gli ioni metallici che verranno misurati al termine del periodo di stagnazione;
- Rig Test. Esso prevede il fluire dell'acqua nelle tubazioni secondo una opportuna sequenza atta a simulare il funzionamento di un rubinetto. Essa si compone di brevi periodi di flussi intervallati da periodi di ristagno di lunghezza variabile. A termine della sequenza è prevista una fase di stagnazione, a conclusione della quale si misura la concentrazione di metallo.

La risposta dei test, in termini di andamento di concentrazione del metallo con il tempo di stagnazione, mostra con l'età di servizio della tubazione una variabilità, che, da marcata nei primi istanti, si smorza progressivamente con il trascorrere del tempo, fino a divenire impercettibile. Il verificarsi di tale evento segna la fine del processo di invecchiamento, la cui descrizione è stata data nel secondo paragrafo di questo capitolo. Per cogliere appunto quest'aspetto, di notevole importanza dato che una tubazione invecchiata rilascia modeste quantità di metallo (Lagos G et al, 2001), i test si estendono per settimane o mesi. I risultati, oggetto di valutazione, sono le concentrazioni di metallo per un fissato tempo di stagnazione al variare del tempo di studio che simula appunto l'età della tubazione (cfr. grafico A, B, C e D in figura 1.5). Per capire bene il significato di queste curve è opportuno, per evitare grossolani errori di valutazione, ricavare dai test anche le curve dell'andamento della concentrazione di metallo durante il periodo di stagnazione (cfr. grafico in alto in figura 1.5). Come chiarito nel secondo paragrafo, tale andamento può seguire il profilo A o il profilo B del grafico in figura 1.3. Se il profilo è A, fissato il tempo di stagnazione, le concentrazioni di metallo si mantengono praticamente costanti al variare del giorno del test. Se invece il profilo è B, il tempo di stagnazione assume rilevanza nell'analisi dei risultati. Infatti, a fronte di un processo di invecchiamento evidenziato nelle quattro curve dall'andamento non monotono del grafico in alto in figura 1.5, le curve per i tempi A, B, C e D, che indicano diversi periodi di stagnazione, sembrano confermare l'invecchiamento per i tempi A e B, ma non per C e D.

Tali test hanno permesso di evidenziare l'incoraggiante esito sulla riduzione del tasso di corrosione della parete delle tubazione a seguito di un aumento del pH dell'acqua (Edwards M. et al, 1996; Pehokonen et al, 2002) ed inoltre rispettivamente il buono e l'ottimo comportamento mostrato dai bicarbonato e dai fosfati. Mentre per un aumento del pH o dell'alcalinità si ha la certezza che la qualità dell'acqua non peggiora, lo stesso principio non può essere asserito se il trattamento avviene con un'aggiunta di fosfati, dal momento che essi, favorendo lo sviluppo e la crescita di alghe e batteri, possono decretare la perdita del requisito di potabilità dell'acqua. Inoltre acque contenenti fosfati in determinate aree geografiche, sensibili per i problemi di eutrofizzazione, devono necessariamente essere trattate prima di essere reimmesse nell'ambiente e ciò comporta un innalzamento dei costi della depurazione.

**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
**INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E**  
**SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI**



**Figura 1.5.** Andamento delle concentrazioni di metallo con il tempo di stagnazione e l'età della tubazione

Ben più ridotte sono le possibilità di ricorrere ad interventi attivi. L'esigenza di rimuovere dall'acqua solo i metalli reputati dannosi, lasciando così inalterata la composizione chimica dell'acqua, da cui dipende la sua gradevolezza, sommata alla necessità di adoperare strumenti di piccolo ingombro, limita di fatto, l'azione di tipo attivo al solo utilizzo degli scambiatori ionici da applicare nei punti di prelievo dell'acqua dalla rete. Un trattamento dell'acqua a scambio ionico si realizza ricorrendo all'uso di resine polimeriche in grado di

**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
**INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E**  
**SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI**

sottrarre all'acqua ioni metallici e in sostituzione, cedere ioni innocui. Le resine agiscono selettivamente e di una specie metallica riescono ad abbatte completamente il tenore. Tali sostanze però perdono col tempo la loro efficacia e devono essere sostituite per la rigenerazione.

## IL RAME: impieghi ed effetti sulla salute

### 2.1 Introduzione

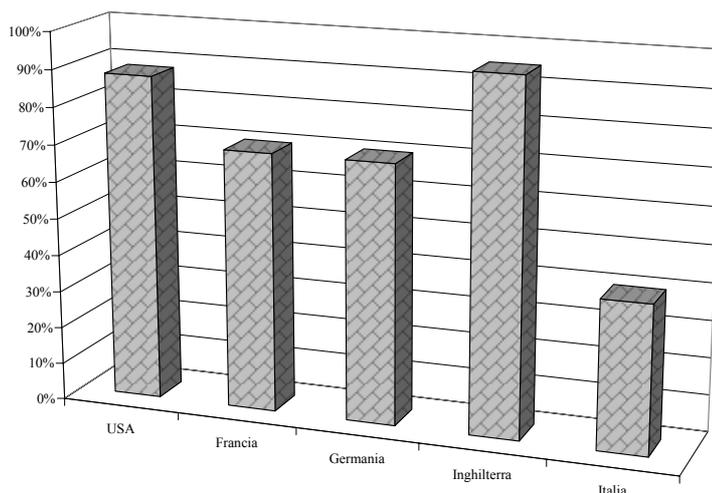
Dagli studi e le analisi contenute nel capitolo 1, un dato sembra emergere su tutti: in base alle conoscenze attuali e alle moderne tecnologie non si è in grado di stabilire i criteri costruttivi per cui una rete di distribuzione dell'acqua possa ritenersi davvero sicura per la salute degli utenti. Le troppe condizioni imposte: efficienza, durevolezza, resistenza agli agenti esterni, economicità, sicurezza per la salute e talvolta eleganza, etc..., rendono il problema privo di una soluzione univoca a meno che non vengano sacrificati uno o più vincoli, come appunto accade per le reti di distribuzione esistenti. Non c'è dunque da meravigliarsi di fronte all'affermazione che nessun sistema di trasporto dell'acqua potabile sia privo di rischio, neanche quello delle reti in pressione, da sempre e a ragione, ritenuto il più sicuro rispetto alle reti a pelo libero, alle autobotti o ai contenitori, per i quali non vi è alcuna garanzia nei confronti di manipolazioni e di contaminazione per contatto con l'ambiente esterno. È altrettanto vero, però, che gli studiosi non sono stati in grado di dimostrare palesemente il legame diretto tra taluni disturbi della salute e la presenza in acqua di determinate sostanze rilasciate dalle tubazioni, quali appunto i metalli pesanti, dal momento che se anche la loro assunzione avvenisse attraverso l'acqua potabile defluente dalle tubazioni, non sarebbe di certo l'unica fonte, essendo essi presenti anche nel cibo e nell'aria. Da qui la decisione, presa da numerosi governi, di tutelare la salute della popolazione limitando la concentrazione dei metalli nell'acqua potabile e la "non" decisione di imporre la sostituzione o di mettere al bando, alcuni materiali responsabili di rilasciare metalli pericolosi. Limitandoci all'Italia, in un solo caso nella storia del nostro paese un governo ha vietato l'uso di un materiale per le condotte, era il 1992 e tale materiale era l' "Eternit", fibrocemento con amianto, (legge n.57, 1992-*Cessazione dell'impiego dell'amianto*). Altri interventi normativi nel passato hanno limitato l'uso del piombo, escludendolo dall'utilizzo come tubazione negli impianti cittadini di distribuzione dell'acqua, ma non in quelli domestici, anno 1934 (*Delibera del podestà*, del 4 febbraio 1934) e successivamente, anno 1962, nei contenitori per alimenti (legge n.30, 1962-*Disciplina igienica della produzione e delle vendite delle sostanze alimentari e delle bevande*). La ragione per cui alcuni materiali col tempo non siano più stati adoperati per le reti di distribuzione va cercata nella perduta competitività sul mercato rispetto ad altri, sia per i costi che per le prestazioni offerte. E così negli anni, in Italia, per gli impianti

cittadini, l'acciaio e la ghisa hanno subito la concorrenza soprattutto del PEad, cedendo fette di mercato, mentre per gli impianti domestici dall'uso del piombo, si è passato a quello dell'acciaio zincato, dei materiali di sintesi, del rame. Quest'ultimi tre, a differenza del piombo che non è più in commercio, ancora coesistono sugli scaffali di commercianti in tubazioni.

Consapevoli quindi, di essere di fronte a un problema che, nell'immediato, non ammette una soluzione definitiva in termini di sicurezza per la salute pubblica, è stata presa la decisione di occuparsi, con uno studio dettagliato, di uno dei metalli pesanti per cui è probabile la presenza in acqua a seguito di corrosione. All'atto della scelta sono stati tenuti in conto numerosi aspetti e il risultato è stato frutto di successive considerazioni che vengono qui brevemente riportate. In primo luogo la rosa de candidati fu ristretta a cinque degli otto metalli descritti nel capitolo 1. Il criterio di esclusione usato per ferro, zinco e stagno è stato l'assenza di una tossicità riconosciuta per la popolazione esposta al punto che, per essi, non sono previsti, legati alla salute umana, limiti di concentrazione in acqua né dall'OMS, né dalle moderne normative internazionali. Nickel, cadmio, cromo e piombo, rispetto al rame presentano livelli di tossicità più elevati, ma una minore distribuzione nelle applicazioni. Nickel e cadmio infatti, sono usati nelle leghe ed in particolari acciai inossidabili, il cadmio è presente come impurezza nella zincatura dell'acciaio, il piombo si usa nelle leghe e nelle saldature, il rame è utilizzato nelle tubazioni e nelle leghe, ottone e bronzo, impiegate nella realizzazione di valvolame e rubinetteria. Altro fattore determinante per la scelta è stata la constatazione che i recenti impianti domestici sono realizzati in rame e la gran parte delle riparazioni che prevedono sostituzione di tratti in vecchie maglie della rete, vengono effettuate con tubazioni di rame. Esso appare in questi ultimi anni il materiale preferito per le reti domestiche in Italia, allineandosi a una situazione già affermata da tempo in diversi paesi occidentali in cui l'uso del rame nell'idrosanitaria, è ampiamente diffuso, come testimonia il grafico in figura 2.1 ricavato da una ricerca del Eurocopper del 1993.

In definitiva la scelta è ricaduta su quel metallo per il quale la consistenza del danno provocato alla salute è sì minore, ma la probabilità dell'evento, data la sua amplissima diffusione, negli ultimi anni anche in aumento, è maggiore, cosicché l'entità del rischio, può ritenersi superiore a quello degli altri quattro metalli. È doveroso aggiungere però, che il rame sta perdendo nell'ultimo periodo una delle prerogative che ha concorso al suo successo, ovvero quello dei costi contenuti.

REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI



**Figura 2.1.** Uso del rame negli impianti domestici per l'acqua potabile, anno 1993-dati in percentuale

Infatti a seguito del boom economico, la Cina sta acquistando ingenti quantità, lavorate e non, di rame che, come sarà ben chiarito nel paragrafo 2.4, è indispensabile per lo sviluppo economico e sociale di un paese, decretando in questo modo un aumento della domanda, a cui ha fatto seguito, una riduzione delle scorte a livello mondiale ed un innalzamento notevole del costo. La quotazione attuale, ad anno non concluso nelle principali borse mondiali dei metalli, New York, Londra e Shanghai fa segnare un circa più 200% rispetto alla quotazione di inizio anno (cfr figura 2.4). È probabile che nei prossimi anni, se l'elevata domanda continuerà a mantenere alto il prezzo del rame, il settore dell'idrosanitaria si orienterà verso materiali più concorrenziali, diversi dal rame.

## 2.2 Cenni storici

Il rame è stato il primo metallo che l'uomo ha lavorato per realizzare strumenti che potessero soddisfare le proprie necessità. L'affioramento dei giacimenti ne ha sicuramente permesso la conoscenza e favorito l'uso, inizialmente limitato alla realizzazione di utensili e soprattutto monili. La produzione di gioielli in rame è stata infatti incoraggiata dal suo colore rosso (ndr il rame, è il solo metallo, assieme all'oro a possedere un proprio colore "non metallico") e dalle tonalità verdi nella malachite e azzurre nell'azzurrite, due suoi stati di alterazione chimica con l'ossigeno e l'anidride carbonica dell'atmosfera. Alcuni studiosi attribuiscono la scoperta e l'inizio dell'uso del rame alle popolazioni primitive che, 10.000

anni fa, abitavano le pianure della Mesopotamia. Un gioiello in rame trovato nel nord dell'attuale Iraq è datato infatti 8700 a.c. Ma è solo alla fine del quarto millennio a.c. che la pratica di ricavare rame dalla fusione dei suoi minerali si diffonde tra le popolazioni primitive. Ha così inizio l'Età del Rame o conosciuta con il nome di Calcolitico, un periodo di circa 1000 anni, di transizione tra il Neolitico e l'Età del Bronzo. Il vocabolo Calcolitico è una parola composta da due termini greci, *Chalkos* che è il nome con cui gli antichi Greci indicavano il rame e *lithos* che significa pietra. Con tale vocabolo si vuole indicare la contemporanea presenza e circolazioni di utensili in rame e in pietra in quel medesimo periodo storico. Infatti il rame, tecnologicamente, è un materiale tenero e malleabile e quindi non adatto a diversi usi strumentali, per i quali si preferisce la più dura pietra levigata, selce o ossidiana, materiali, il cui uso diventa sporadico allorquando gli uomini primitivi scoprono le migliori proprietà di durezza e durezza di un materiale, bronzo, ottenuto dalla composizione di rame, circa il 90%, e stagno, due metalli con temperatura di fusione relativamente bassa. Con il bronzo cominciano ad essere realizzati strumenti di lavoro ed armi e sono favoriti i contatti e gli scambi culturali e commerciali tra i diversi gruppi di popolazioni primitive che abitano le terre allora conosciute, accelerando in tal modo la civilizzazione. Oggetto di scambio non sono i soli prodotti finiti della lavorazione del bronzo, ma anche le materie prime, rame e stagno, i cui giacimenti solo raramente si trovano accoppiati.

Nonostante l'inizio della metallurgia del ferro che fa seguito a quella del bronzo, tale materiale è ampiamente usato anche nei secoli successivi dai greci e dai romani che ne sanno apprezzare l'eleganza oltre alle ottime caratteristiche meccaniche. Dai testi antichi si ha conoscenza di numerose e meravigliose statue, ad esempio il Colosso di Rodi, realizzate in bronzo; di esse però, solo un esiguo numero è giunto fino a noi, a differenza di quelle in pietra. Il perchè di quest'anomalia risiede nella possibilità offerta dal rame e quindi dal bronzo di essere riciclabile. Una consuetudine che ha attraversato i secoli consiste infatti nel fondere e riutilizzare in nuove forme, manufatti in rame e bronzo deteriorati o semplicemente non più graditi.

Al tempo dei romani si usano il termine *aes* per indicare tanto il bronzo che il rame, ed appunto la radice *aes*, diviene nel latino tardo *aeramen* e da qui la parola rame con cui in italiano si indica tale metallo. In questo, noi italiani ci distinguiamo rispetto alle altre lingue internazionali che usano per indicare il rame parole con radice *cuprum*, (es. inglese "copper",

francese "cuivre", spagnolo "cobre", tedesco "kupfer", svedese "koppar", danese "kobber"). E *cuprum* significa in latino *di Cipro*, isola del Mediterraneo in cui era presente al tempo dei romani il più grosso giacimento di rame. Con Cu è anche indicato il rame nella tavola degli elementi.

Il rame e le sue leghe continuano ad essere adoperati nei secoli successivi alla caduta dell'impero romano per realizzare sia strumenti appartenenti della vita quotidiana, come aratri, recipienti per liquidi, stoviglie, monete etc... sia strumenti bellici, quali armi, scudi, armature, sia opere d'arte quali statue e monili. L'uomo quindi non ha mai smesso di utilizzare il rame nelle sue attività, anche se la scoperta di altri metalli ed i progressi della metallurgia, con il tempo, hanno fatto perdere al rame, rispetto alla sua scoperta in epoca primitiva, la specificità di essere un metallo indispensabile. Una situazione che si è protratta fino al 19 secolo, allorquando le scoperte di Ampere, Faraday , e Ohm nel campo dell'elettricità hanno restituito al rame quel ruolo di materiale fondamentale e lo hanno proiettato nei secoli successivi salvandolo dal destino che ha accomunato tanti altri materiali che da insostituibili per un settore, ad esempio il carbone nell' energia, il legno nell'edilizia, sono stati relegati a un ruolo di comparse se non addirittura sostituiti.

### 2.3 Proprietà fisico-chimiche e meccaniche del rame

Il rame nella tavola periodica è disposto nel gruppo dei metalli di transizione, è caratterizzato da un numero e un peso atomico rispettivamente pari a 29 e 63,546 uma. Presenta due numeri di ossidazione, +1 e +2, così da formare sia composti cuprosi, o rameosi, che cuprici, o rameici. È uno dei pochi metalli, assieme all'argento e all'oro ad avere un potenziale standard positivo, +0,34 V, e ciò lo rende più restio ad ossidarsi rispetto ai metalli meno nobili. Offre quindi, nei confronti della corrosione, una buona resistenza e da essa dipende la sua caratteristica di essere un materiale durevole. È infiammabile solo se ridotto in polvere, non è magnetico, è estremamente malleabile e duttile, ottimo conduttore di elettricità ( $59,6 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1}$ ) e di calore ( $390 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Per queste caratteristiche è secondo solo ai metalli preziosi argento ed oro. È riutilizzabile e riciclabile al 100%. Può essere rifuso innumerevoli volte senza che le sue proprietà fisiche e meccaniche peggiorino. La produzione di rame lavorato a partire da fonti non convenzionali, quali rottami e scarti, si è attestata negli ultimi 10 anni intorno ai due milioni di tonnellate annue, con percentuali comprese tra il 14%

e il 20% rispetto alla produzione totale (Yearbook ICSG press, 2006). Ed il riciclo del rame oltre a determinare un abbattimento dei costi di produzione di circa l'85% (Bureau of International Recycling), ben si coniuga con la necessità di un uso ottimale e sostenibile della materia prima e di una riduzione della quantità di materiale da mandare in discarica.

Per gli esseri viventi il rame rappresenta un oligoelemento, è coinvolto nella formazione dei tessuti e nell'azione di alcuni enzimi, ma ad alte concentrazioni può risultare tossico. Mostra una spiccata propensione ad unirsi in lega con altri metalli ed i prodotti finali, quali in particolare, ottoni, leghe di rame e zinco, bronzi, leghe di rame e stagno, e cupronickel, leghe di rame e nickel, aggiungono alle qualità proprie del rame, durezza e resistenza meccanica.

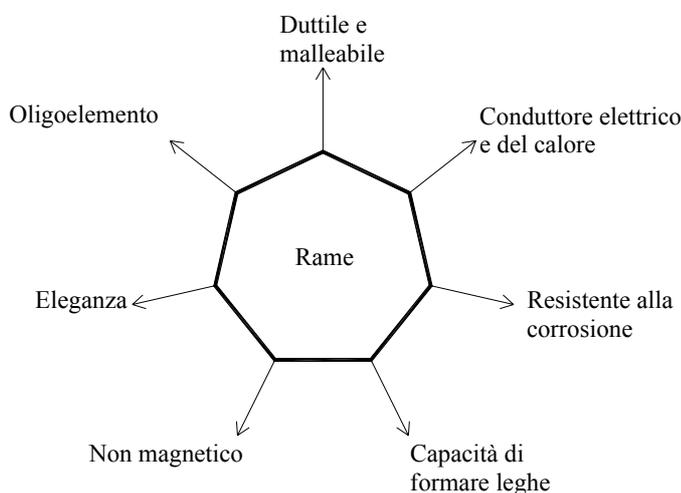


Figura 2.2. Principali caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche del rame

## 2.4. Applicazioni del rame

È davvero difficile immaginare una costruzione senza rame. Abitazioni, uffici, industrie, sono rese funzionali e confortevoli da esso. Il rame è un materiale che coniuga la funzionalità all'eleganza, e la sua versatilità, come elemento singolo, o unito a formare leghe, lo rende adatto a numerosi scopi che rispondono tutti alla logica di sfruttarne al meglio le caratteristiche fisiche, chimiche e meccaniche. La duttilità ad esempio, unita alla eccellente capacità di condurre l'elettricità ne hanno fatto il materiale principale per la produzione di cavi per l'elettricità e negli avvolgimenti per elettromagneti. Solo l'argento e l'oro offrono in

questo settore caratteristiche migliori, ma il loro costo, nettamente superiore a quello del rame, rendono improponibile un loro impiego.

La proprietà di condurre ottimamente il calore, unita alla malleabilità sono due caratteristiche imprescindibili per realizzare le serpentine degli scambiatori di calore e i pannelli radianti, un settore in cui il rame trova appunto largo uso. Sempre la malleabilità, in questo caso unita all'eleganza del materiale, dei suoi stati ossidativi superficiali e delle sue leghe, conferiscono al rame, le giuste qualità per essere utilizzato nella realizzazione di coperture per tetti, grondaie, oggettistica da bagno, maniglie, pentolame, stoviglie, elementi decorativi di interni, statue, etc... L'importanza che il rame riveste nel settore dell'edilizia è notevole, come testimonia la pubblicazione, nel 1990, di un libro interamente dedicato al rame nell'edilizia, *The copper house*, di cui è autore Andrea Ponsi. Ancora, la durezza del materiale, conseguenza di una buona resistenza alla corrosione, qualità apprezzata anche dai settori prima elencati, ed il basso costo, hanno reso le leghe di rame adatte per il conio di monete di basso valore, in sostituzione di banconote facilmente usurabili a causa dei frequenti passaggi di mano. Ad esempio, le comuni monete in circolazione in Europa, da 1 centesimo fino ai 2 euro, contengono tenori variabili di rame.

La malleabilità, congiunta alla resistenza alle sollecitazioni meccaniche e alla corrosione, ne hanno favorito l'uso nella realizzazione di tubi destinati al trasporto di fluidi liquidi e gassosi. Un pregio dei tubi in rame, che ha di sicuro contribuito al suo successo nell'impiantistica domestica, risiede nella notevole semplicità di messa in opera. I tubi in rame si adattano facilmente a percorsi tortuosi, è possibile infatti imprimere ad essi curvature senza comprometterne il corretto funzionamento. Non è dunque più necessario l'inserimento di pezzi speciali, quali curve e ciò porta a una riduzione tanto dei costi e dei tempi di installazione quanto della frequenza dei guasti e dell'interruzione del servizio, avendo da sempre le curve rivestite il ruolo di punti deboli della rete. La possibilità di acquistare in rotoli, tubi di rame con diametro fino a mezzo pollice è testimonianza della considerevole lavorabilità da essi offerta.

Il comportamento tossico mostrato dal rame a seguito del raggiungimento di concentrazioni non più tollerate dall'organismo esposto, ne hanno promosso l'impiego in diversi settori per combattere batteri, funghi, alghe e molluschi. Le applicazioni, tutte aventi origine in tempi remoti, vanno dall'agricoltura, dove il solfato di rame, comunemente conosciuto come verderame, è utilizzato per combattere la peronospora, un fungo della vite,

all'industria del legno e del tessile in cui il solfato di rame è adoperato per combattere gli agenti biologici, funghi e batteri, responsabile del decadimento dei materiali, alla industria dell'acqua in cui il rame serve a contrastare lo sviluppo di alghe e molluschi, quest'ultimi responsabili, nei paesi tropicali, di malattie quali la scistosomiasi e la bilarzia. L'impossibilità che i batteri incontrano nel proliferare su superficie di rame o in lega di rame, rendono igieniche maniglie e corrimano realizzate con questo materiale, impedendo il diffondersi di malattie. Tubazioni in rame sono altresì degli ottimi baluardi contro la diffusione della malattia del legionario, di cui è responsabile un batterio, la legionella, che suole colonizzare le tubazioni dell'acqua potabile. Inoltre, l'azione batteriostatica del rame, unita alla sua buona resistenza alla corrosione ne hanno facilitato l'impiego per la realizzazione degli scafi dei natanti. È così ostacolata la formazione di incrostazione di origine marina sulla chiglia che, altrimenti, aumenterebbero l'attrito con l'acqua del mare. Altri usi comuni del rame e delle sue leghe, sono gli strumenti musicali, ad esempio gli "ottoni", i manicotti dei pompieri, piatti e bulloni usati nelle strutture metalliche in sostituzione dell'acciaio.

Negli ultimi anni il rame ha incominciato ad essere introdotto nei chip per gli strumenti elettronici, determinando rispetto al passato un miglioramento delle caratteristiche in termini di velocità, leggerezza e durata. In futuro l'impiego del rame è previsto nella realizzazione dei superconduttori, quali ad esempio gli YBCO, acronimo di ittrio, bario, rame e ossigeno, di cui esistono alcuni prototipi su cui è in corso la sperimentazione. L'elenco delle applicazioni del rame potrebbe continuare, ma già quanto fin qui illustrato, è sufficiente a evidenziare l'importanza che tale materiale ha assunto nella vita politica, economica e sociale di una nazione.

## **2.5 Produzione e consumi di rame**

I tanti pregi posseduti dal rame non solo gli hanno permesso di essere destinato ad ampi e diversificati impieghi, come evidenziato nel paragrafo 2.4, ma anche di acquisire, negli ultimi anni, in diversi settori della produzione, un ruolo di prim'ordine. Il quadro attuale non è però destinato a durare in eterno; è ragionevole ritenere che non ci saranno scossoni fintantoché il costo, unito alle prestazioni offerte, daranno al rame la precedenza rispetto ad altri materiali. Ed il costo è intimamente legato ai consumi e alla possibilità che l'offerta riesca a soddisfare la domanda. Un'analisi quindi del mercato del rame e della sua

produzione, di seguito riportata, è utile a prevedere e a comprendere i cambiamenti che in futuro potrebbero interessare l'uso del rame in alcuni settori, tra cui quello dei tubi per l'acqua potabile, sul quale già incombono perplessità legate alla constatazione di un rilascio di livelli di rame che potrebbero compromettere la salute dei consumatori (Lagos, 2005).

Il consumo di rame nel mondo cresce con un ritmo annuo del 3% ed è una situazione affermata già da un ventennio. Se però il dato è stabile sul lungo periodo, su quello medio esistono picchi al ribasso e al rialzo e ciò si ripercuote sul prezzo, come è accaduto in maniera molto evidente nell'ultimo anno, quando, il prezzo del rame, abbandonata la soglia dei due dollari la libbra fino ad allora ritenuta difficilmente superabile, ha raggiunto tra Aprile e Maggio 2006 i 4 dollari la libbra. Successivamente il prezzo ha cominciato a scendere, anche se le previsioni a fine anno, danno un aumento rispetto a gennaio del 200%. Gli analisti sono concordi ad attribuire alla maggior richiesta del mercato cinese, l'inatteso rialzo dei costi. La Cina sta vivendo un periodo di forte crescita sia economica che sociale, non deve quindi meravigliare, anche in base a quanto descritto nel paragrafo 2.4, che tale sviluppo si traduca anche in una maggior consumo di rame. Il grafico in figura 2.3, mette a confronto l'andamento della produzione mineraria di rame, con quello della produzione di rame lavorato e quello dei consumi. I dati espressi in migliaia di tonnellate, sono su scala mondiale e coprono un periodo di 10 anni, tra il 1995 e il 2006.

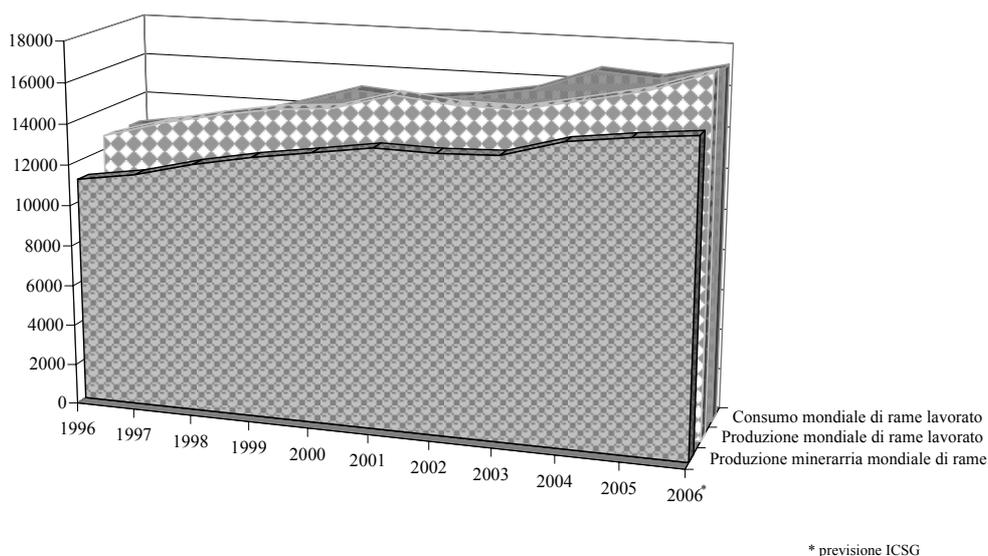
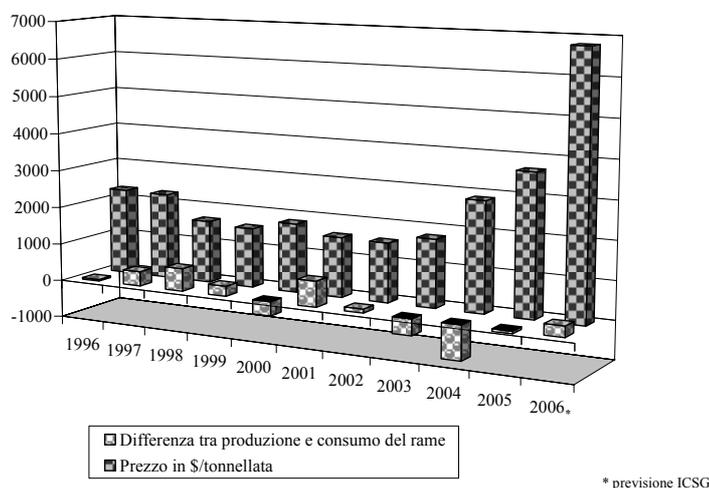


Figura 2.3. Produzione e consumo di rame, anni 1995-2006, in migliaia di tonnellate

Dal grafico emergono alcuni aspetti interessanti. In primo luogo risulta evidente, dalla differenza tra il rame estratto e la produzione del rame lavorato, come una discreta fetta di quest'ultima, pari a circa due milioni di tonnellate annue, provenga dal riciclo del rame. Inoltre, al contributo stabile della quantità di rame riciclato, si affianca un aumento costante anno per anno di quella estratta. Nonostante la domanda futura sia in crescita, in linea con il trend affermatosi negli ultimi anni, gli analisti, non escludendo la possibilità che nei prossimi anni alcuni dei giacimenti oggi attivi si esauriscano, sono fiduciosi nell'affermare che l'offerta di rame riuscirà a rispondere alla domanda grazie alla scoperta di nuovi giacimenti, alla potenzialità offerta dalla riattivazione di miniere ferme, e all'impiego di tecnologie estrattive sempre più performanti. Gli analisti concordano altresì che non mancheranno episodi in cui i consumi annui supereranno la produzione, come del resto già accaduto in passato ed evidenziato dal grafico di figura 3.4. Per far fronte a tali eventi si ricorre alle scorte ed inevitabilmente i prezzi salgono. Quest'ultima affermazione trova conferma dall'osservazione del grafico in figura 2.4, dove sono messi a confronto la differenza annua in migliaia di tonnellate tra produzione e consumo di rame, con il prezzo annuo del metallo espresso in dollari alla tonnellata.



**Figura 2.4.** Differenza tra consumo e produzione di rame in migliaia di tonnellate. Prezzo del rame, anni 1996-2006

Attualmente la produzione di rame è sostenuta dalle miniere situate lungo tutta la catena montuosa che attraversa il continente americano, dal Canada, agli Stati Uniti, al Messico, al Perù e soprattutto al Cile che è il maggior produttore mondiale di rame grezzo con

il 37% e lavorato, con il 18%, come hanno evidenziato i dati del 2004 dell' International Copper Study Group (ICSG). Altri importanti giacimenti sono situati in Europa orientale, nelle repubbliche ex URSS, in Zambia, Indonesia e Australia. A supporto di quanto appena affermato, in figura 2.5 sono indicate le percentuali di produzione mondiale di rame, proiezione 2006, divise per continenti. Al fine di evidenziare il notevole apporto dei paesi del sud america, il continente americano è stato suddiviso in Nord e Latino America

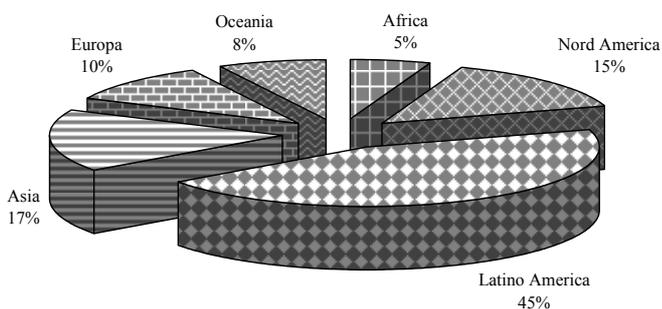


Figura 2.5. Produzione mondiale mineraria, proiezione anno 2006

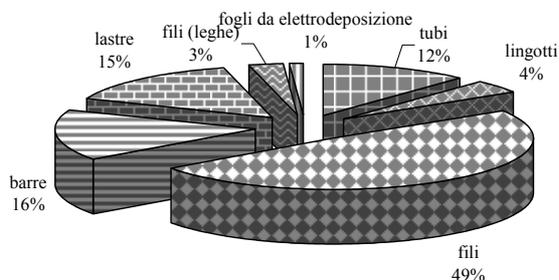
Tralasciando i rottami e gli scarti della lavorazione del rame, che rappresentano una fonte non convenzionale, ma comunque importante di rame grezzo, la produzione di tale metallo è affidata ai processi estrattivi che interessano i minerali presenti sulla crosta terrestre in cui il tenore di rame è più elevato. Essi possono essere solfuri od ossidi e tale distinzione ne condiziona anche la metodologia di estrazione. I solfuri di rame a sua volta si differenziano in base alla percentuale di rame presente e tale differenza discende dalla diversa origine dei giacimenti minerari, infatti, quelli generatisi dal solo raffreddamento del magma risalito in superficie sono caratterizzati dalla contemporanea presenza nei solfuri di rame e ferro, quali la Bornite  $Cu_5FeS_4$  e la Calcopirite  $CuFeS_2$  e sono conosciuti come formazioni primarie, a differenza di quelle secondarie che, pur caratterizzate dalla medesima origine, sono state nel corso delle ere geologiche interessate da una progressiva sostituzione degli atomi di ferro con atomi di rame. Tali giacimenti sono formati da solfuri di solo rame quali la Calcocite  $Cu_2S$  e la Covellite  $CuS$ . I giacimenti di ossidi di rame si sono invece originati a seguito dell'ossidazione delle formazioni primarie per effetto dell'ossigeno contenuto nelle acque meteoriche infiltratesi nel suolo. Conseguenza del processo di ossidazione che coinvolge le

formazioni primarie è la liberazione di solfati solubili ed ossidi di ferro. I giacimenti di ossidi di rame presentano concrezioni di Atacamite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , Azzurrite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , Cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Crisocola  $\text{CuSiO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , Malachite  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , Tenorile  $\text{CuO}$  e rame nativo  $\text{Cu}$ . Gli ossidi di rame ben si prestano ad un trattamento di lisciviazione dei minerali con acido solforico usato come agente estraente nella tecnologia di elettrodeposizione conosciuta con la sigla SX-EW. Tale tecnica è stata introdotta di recente in sostituzione o in coabitazione con quella termica, nei confronti della quale presenta maggior convenienza e tempi di esecuzione più rapidi.

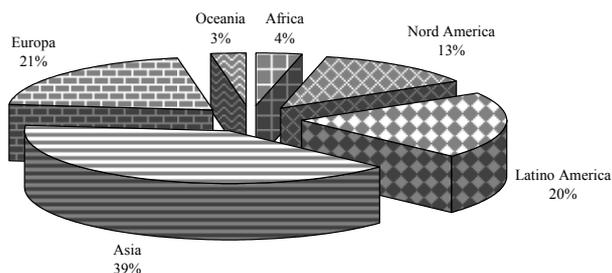
La metodologia termica, è per i solfuri, la sola possibile ed è caratterizzata da progressive fasi di cottura, che sono coadiuvate da processi meccanici ed elettrochimici, rispettivamente nelle fasi di pretrattamento e di rifinitura. Le rocce contenenti solfuri di rame sono infatti preliminarmente frantumate fino a essere ridotte in stato di polvere e poi sottoposte a un processo di flottazione con insufflazione d'aria. Per agevolare la separazione delle frazioni a maggior tenore di rame si ricorre all'ausilio dell'olio di pino e di tensioattivi che permettono di concentrare il rame nelle schiume prodotte dal processo di flottazione. Le emulsioni con accresciuto contenuto di rame vengono indicate con il termine di concentrato di rame, in cui, il tenore del metallo, è compreso tra il 20 e il 40%. La fase successiva prevede la cottura del concentrato di rame in forni in cui si registra una parziale ossidazione del concentrato e la liberazione di anidride solforosa. Nel corso di questa fase viene aggiunta silice e calce prima che la temperatura di cottura sia portata a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , ben oltre i  $1083\text{ }^\circ\text{C}$  di fusione del rame. Il prodotto di tale fase è il "rame opaco", allo stato liquido. Il "rame opaco" contiene il 70% di rame e il restante 30% è composto da zolfo e ferro. Ad alte temperature in un ambiente arricchito di ossigeno, lo zolfo è convertito ad anidride solforosa ed il ferro è intrappolato in silicati. Al termine di tale processo termico, la concentrazione di rame sale al 98% ed il prodotto è conosciuto come "vesciche di rame" a causa delle vesciche appunto che si formano sulla superficie del rame in via di solidificazione, a seguito della liberazione dell'anidride solforosa. Le "vesciche di rame" sono poi introdotte in forni chiamati "forni anodo" in cui l'ossigeno legato al rame è liberato attraverso il gorgogliamento di gas naturale. Alla fine di questo processo il rame ha raggiunto una purezza del 99%. Tenori superiori, prossimi al 99,99% si ottengono a seguito di un processo di elettrolisi in una soluzione di solfato di rame ed acido solforico. Il prodotto finale è indicato con il nome di catodo di rame e presenta le fattezze di un foglio con dimensioni  $96 \times 95 \times 1\text{ cm}^3$ , con un peso approssimativo di

**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
**INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E**  
**SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI**

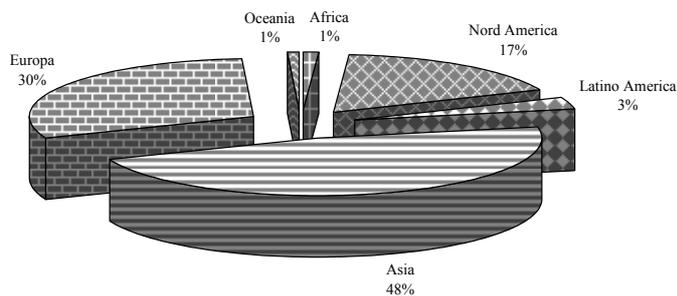
100 kg. Il grafico in figura 2.6, mostra appunto le più comuni forme del rame lavorato e semilavorato, mentre i successive figure 2.7 e 2.8, la produzione e il consumo del rame in percentuale nelle diverse aree geografiche in cui è stato suddiviso il pianeta.



**Figura 2.6.** Lavorati e semilavorati in rame, anno 2005



**Figura 2.7.** Produzione mondiale rame lavorato, proiezione anno 2006



**Figura 2.8.** Consumo mondiale di rame lavorato, proiezione anno 2006

## 2.6. Il rame e la salute umana

Il rame appartiene a quegli elementi naturali per i quali è davvero sottile la linea che segna il confine tra la giusta assunzione per soddisfare la richiesta del metabolismo e il dosaggio che provoca effetti negativi sulla salute umana. (Fitzgerald D.J., 1995). Questo preoccupante aspetto del rame ha la sua massima espressione in due distinte malattie, quella di Wilson e quella di Menkes, diametralmente opposte, non nelle estreme conseguenze, segnate per entrambe dalla morte, ma nelle cause. La prima infatti si caratterizza per una eccessiva presenza di rame nell'organismo, soprattutto nel fegato e nel cervello ed i sintomi sono disturbi epatici o neurologici o entrambi; la seconda, invece, per una carenza di rame e le manifestazioni sono simili a quelle della sclerosi multipla, ovvero una progressiva e diffusa degenerazione delle cellule cerebrali, al punto che, tale affezione è anche conosciuta con il nome di pseudosclerosi.

Compresi tra questi due casi limite, possono manifestarsi una serie di alterazioni dello stato fisico, più o meno gravi, dovute a un non corretto tasso di rame nell'organismo. Tra le forme più spiacevoli perché ne sono interessati i bambini, vi è una malattia del fegato che, per essere stata diagnosticata la prima volta in India, è conosciuta con il nome di cirrosi infantile indiana (ICC). La causa è riconducibile ai contenitori in rame in cui sono conservati i cibi con cui i bambini vengono alimentati. Il perché tale malattia colpisca i bambini e non gli adulti è legato al diverso funzionamento, negli adulti rispetto ai bambini, del processo omeostatico che regola l'assunzione del rame. I bambini, infatti, se esposti a una dieta ricca di rame, sono soggetti ad accumulare tale elemento nell'organismo, in prevalenza nel fegato, proprio perché il processo omeostatico non è completamente sviluppato (Goyer, 1991). I danni riportati al fegato in età infantile sono irreversibili e quella ridotta percentuale di bambini che riesce a sopravvivere fino all'età adulta, manifesta in seguito, una grave forma di cirrosi epatica. Tra le manifestazioni più lievi di intossicazione da rame vi sono invece disturbi gastrointestinali, quali nausea, vomito, dolori addominali. A parte la malattia di Menkes, le disfunzioni dell'organismo collegate a un' deficienza di rame sono di più difficile determinazione, dal momento che mostrano sintomi comuni ad altre malattie e cause non immediatamente riconoscibili.

Il rame è necessario all'organismo perché presente nella molecola di diversi enzimi che regolano alcune funzioni vitali, quali principalmente lo sviluppo ed il mantenimento dei

tessuti connettivi, l'ossidazione del ferro nel sangue, il trasferimento delle informazioni dal cervello ai centri periferici e viceversa (Di Donato M., 1997). La fonte primaria di rame è rappresentata dai cibi, ne sono infatti particolarmente ricchi i frutti di mare, i legumi e i semi. L'acqua potabile, defluente in tubazioni di rame può altresì contribuire ad un apporto di rame che diventa di particolare interesse nei casi in cui può generare un sovradosaggio. Questo è il motivo per cui ne è stata limitata la concentrazione in acqua potabile, come è stato già evidenziato nel paragrafo 1.4. I limiti riportati dalle normative non sono però esenti da critiche che riguardano non solo i criteri con cui sono stati utilizzati i risultati degli studi tossicologici, ma anche le modalità con cui è stato ricavato il valore fissato dalla normativa (Fitzgerald D.J., 1995). Diversi studiosi sono concordi sulla necessità di abbassare gli attuali limiti, in quanto non adeguati al livello che permetterebbe la salvaguardia della salute dei bambini. Si pensa che un valore rassicurante sia pari a 0,3 mg/l (Sidhu K.S. et al, 1995) di molto al disotto dei 2 mg/l fissati dall'OMS, ma anche limite, 1 mg/l, fissato dalla normativa italiana, ma più vicino all'apporto di rame proveniente dal latte materno che è l'alimento che mostra il miglior bilanciamento in assoluto (Casey et al, 1989). Inoltre, si sta facendo sempre più strada l'idea di rivedere i limiti di concentrazione in acqua, non solo per rame, ma anche per altri metalli presenti in acqua, sulla base delle particolari forme chimiche con cui esso è effettivamente assimilabile, così da introdurre dei valori che rispondano esclusivamente ai possibili danni prodotti alla salute umana e non siano troppo e ingiustificatamente penalizzanti per l'industria impegnata nella produzione di tubazioni per il trasporto dell'acqua potabile (Lagos G., 2005).

## IL RAME NELL'ACQUA POTABILE

### 3.1 Introduzione

La questione riguardante la presenza di rame nell'acqua potabile non è di facile lettura. In primo luogo bisogna riflettere sul duplice ruolo che il rame ha sulla salute umana; indispensabile come oligoelemento, ma tossico come metallo pesante. Può dunque accadere che, in diete povere in rame, l'acqua ne costituisca una essenziale fonte per l'organismo, ma può altresì presentarsi il caso che la quantità fornita superi la soglia necessaria e diviene inevitabilmente un veleno. In secondo luogo, la quantità di metallo che fluisce al rubinetto di una rete realizzata con tratti in rame è assai variabile perchè legata a numerosi parametri sia fisici che chimici. Infatti le concentrazioni riscontrate variano dalle decine di microgrammi per litro fino alle decine di migliaia di microgrammi (Lagos G. et al, 1999; Zietz et al, 2003). E quanto detto è valido per reti di distribuzioni geograficamente distanti, ma anche per una stessa rete con misure effettuate ad intervalli di giorni al medesimo rubinetto o, nel corso dello stesso giorno, a rubinetti collocati a distanza di decine o centinaia di metri. Tali fattori di variabilità rappresentano la ragione per cui il mercato delle tubazioni in rame non ha subito contraccolpi negli ultimi 15 anni, ovvero da quando nel 1991 è stata promulgata negli USA la *Lead and Copper Rule*, il primo documento normativo al mondo, in ordine di tempo, che pone un limite di 1,3 mg/l alla concentrazione di rame in acqua adducendo come ragione, la salvaguardia della salute umana. Alla luce di queste considerazioni è ragionevole dubitare se l'allarmismo creato intorno al rame sia effettivamente giustificato.

Commisurato o meno alla gravità del problema, un effetto che tale clima di preoccupazione ha avuto, dal momento che oltre alla salute dei consumatori erano coinvolti anche gli interessi economici di società legate al rame e ai suoi prodotti, è stato la notevole attenzione che tale problematica ha suscitato nel mondo, presso governi, centri universitari e industrie operanti nel settore del rame. Ha avuto così inizio una stagione, non ancora conclusa, in cui parte dei bilanci statali, come accade per il Cile, e parte dei proventi delle industrie, vengono investiti per finanziare studi destinati a far luce sulle conseguenze che il rame ha nell'ambiente in cui è impiegato (Lagos G., 2005). Tra questi studi rientrano naturalmente quelli legati alla corrosione delle tubazioni dell'acqua potabile, settore che ha mostrato la necessità di intervento come testimoniano i casi di avvelenamento di una famiglia

del Vermont (USA) a seguito di concentrazioni di rame superiori ai 3 mg/l con punte mattutine di circa 8 mg/l (Spitanly K.C. et al, 1984), oppure i dati dell'AWWA (American Water Works Association) secondo cui oltre il 40% circa delle aziende statunitensi eroganti il servizio di acqua potabile nel 1992 fornivano un'acqua al di fuori dei parametri della *Lead and Copper Rule* (Pehokonen S.O. et al, 2002), oppure ancora i dati tedeschi, per cui circa un quarto delle tubazioni domestiche in rame, il 70% del totale, restituivano frequentemente al rubinetto un tenore di metallo superiore ai 2 mg/l fissati dalla normativa tedesca (Zietz B.P. et al, 2003a&b). La spiegazione del verificarsi di tali eventi è in parte contenuta nel particolare stato fisico-chimico con cui può presentarsi la superficie interna delle tubazioni in un preciso tratto della rete e in un dato istante della sua vita di servizio. La quantità e il tipo di sottoprodotto della corrosione che ricopre la parete interna dei tubi, rappresentano infatti dati estremamente variabili nel tempo e nello spazio (Lagos G., 1999) e tale aleatorietà si riscontra anche negli effetti sul processo di corrosione e di conseguenza nella qualità dell'acqua erogata al rubinetto. I depositi, infatti, possono presentarsi altamente solubili, porosi, conduttivi e friabili e quindi mostrare caratteristiche per nulla utili a ostacolare il fenomeno di corrosione oppure possono mostrare proprietà diametralmente opposte, tali da assicurare l'esercizio di una decisa azione di contrasto (Edwards M., 1994). A condizionare la natura di tali formazioni contribuiscono numerosi fattori, tra cui principalmente la composizione ionica dell'acqua, la temperatura e le condizioni di flusso. Trattandosi di fasi solide formatesi a seguito del processo di corrosione di tubazioni metalliche a contatto con l'acqua, la loro natura sarà quella di ossidi, idrossidi e sali metallici avente per basi carbonati, solfati o cloruri, ovvero le specie anioniche con maggior probabilità di essere presenti, non in tracce, nell'acqua potabile.

### **3.2 Principali sottoprodotti insolubili e complessi del rame**

A determinare la formazione di una fase solida contenente rame, piuttosto che un'altra, concorre oltre la diversa disponibilità di specie anioniche contenute nell'acqua anche il diverso valore della costante di solubilità di tali formazioni. Il ruolo da esse svolto non è solo quello di ostacolare la corrosione della parete metallica e quindi ridurre il tasso di rilascio di metallo in acqua, ma anche quello di regolare la solubilità del rame. Infatti, quando nel sistema si raggiungono condizioni di equilibrio termodinamico, la concentrazione di rame si mantiene costante e in molti casi su livelli decisamente più bassi di quelli mostrati nelle fasi

che hanno preceduto l'equilibrio (Merkel T., 2002). Il rame disciolto in acqua assumerà così una concentrazione invariabile nel tempo e pari a quel valore che permette l'equilibrio con la sua fase solida dominante. Tale aggettivo sta a indicare che i depositi di sottoprodotti solo raramente presentano un carattere di uniformità, il più delle volte si è a cospetto di formazioni eterogenee, composti da strati di diversi sottoprodotti che conservano memoria delle diverse condizioni ambientali che si sono succedute durante la vita di esercizio della tubazione (Lagos G., 2001). Inoltre, nella struttura di tali depositi si possono incontrare anche specie poco solubili non contenenti rame; i più comuni dei quali sono i carbonati di calcio e di magnesio. A contrastare la crescita degli strati concorrono due fattori. Il primo è il mancato raggiungimento del prodotto di solubilità o perché il reagente non è disponibile o perché, pur essendolo, non presenta una concentrazione tale da assicurare la formazione del precipitato, un evento frequente che può interessare sia il rame, a seguito della formazione di uno strato passivante che ne limita il rilascio dalla tubazione, sia gli anioni contenuti nell'acqua che possono cambiare, nella natura e/o nella concentrazione, a seguito del cambio dell'acqua immessa nelle tubazioni; in entrambi i casi lo strato va soggetto a dissoluzione chimica e libererà rame in soluzione. Il secondo fattore è l'azione di taglio esercitata dalla corrente idrica negli episodi di flusso, la cui entità è proporzionale alla velocità della corrente. La conseguenza di tale azione è la rimozione dalla parete, per via meccanica, di particelle solide contenenti rame con tenori di metallo dipendenti dal sottoprodotto della corrosione che è stato interessato dall'azione della corrente. Le più comuni fasi solide rinvenibili in tubazioni in rame sono di seguito descritte:

- **Cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )**. È un ossido cuproso; in esso il rame è presente con valenza +1. Non sono ancora chiari i meccanismi della sua formazione (Ives, 1962). In primo luogo perché lo ione cuproso (+1) non è stabile ed è destinato nel corso del processo di corrosione a trasformarsi in cuprico (+2), come testimonia il valore del potenziale della reazione complessiva di corrosione che corrisponde a quello di equilibrio della reazione tra rame metallico e rame bivalente (Kreizer et al, 2002). Analisi di superficie dimostrano però la sua presenza come strato più interno dei depositi dei sottoprodotti della corrosione (Lagos G., 2001, Palit A. et al, 2000, Pehokonen S.O. et al, 2002); si è quindi fatta strada l'ipotesi che tale composto si formi negli strati inferiori dei depositi delle fasi solide a seguito della reazione di dissoluzione dell'idrossido cuprico,

poco stabile, con successiva liberazioni di  $\text{Cu}^{+2}$ , che reagendo con il rame metallico porta alla formazione di  $\text{Cu}^{+1}$  (Shock, 1995). Lo strato di cuprite è poroso e non passiva la superficie metallica consentendo ancora il passaggio di elettroni e ioni (Edwards, 1994). Esperimenti che hanno richiesto l'utilizzo di tubazioni sulla cui parete interna era stato creato artificialmente uno strato di cuprite non diedero i risultati sperati. Tale composto era facilmente dissolvibile con acque contenenti cloruri e bicarbonato e lo strato artificiale era meno prestante, in termini di riduzione del tasso di rilascio di rame in soluzione, rispetto a quelli formati naturalmente (Palit A. et al, 2000);

- **Idrossido cuprico ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e Tenorite ( $\text{CuO}$ ).** In diverse analisi condotte con microscopio elettronico (SEM) sulla superficie interna di tubazioni in rame, non è mai stato possibile identificare l'idrossido cuprico (Lagos G, 2001), cosicché alcuni autori, hanno ipotizzato che l'idrossido cuprico sia un passaggio intermedio alla formazione dell'ossido cuprico ovvero della tenorite (Patterson et al, 1991). La metastabilità del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in acqua è una conquista fatta dalla scienza negli ultimi anni (Merkel T. et al, 2002). In passato, per giustificare le elevate concentrazioni di rame in acqua si soleva attribuire all'idrossido cuprico il ruolo di solido regolante la solubilità del metallo (Edwards M. et al, 1996, Elfstrom B.A. et al, 1999, Dodrill D.M. et al, 1995);
- **Malachite ( $\text{CuCO}_3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$ ) e Azzurrite ( $2\text{CuCO}_3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$ ).** Sono due sali di rame a base carbonatica e mostrano caratteristiche colorazioni verde-blu, visibile a volte, nelle incrostazioni presenti ai punti di erogazione delle acque defluenti in tubazioni in rame. Si rinvengono spesso accoppiate (Cuadraro, 2000, Merkel T., 2002). La loro formazione è condizionata dalla presenza di notevoli concentrazioni di bicarbonato (Adeloju, 1986), caso assai comune nelle acque potabili. La malachite è più diffusa dell'azzurrite, è un composto molto poco solubile e stabile, alcuni autori ritengono che costituisca sulla parete metallica uno strato passivante (Shock, 1995). Studi recenti invece (Merkel T., 2002) hanno contraddetto questa ipotesi dal momento che, per prove di stagnazione di lunga durata, circa 100 ore, nonostante la presenza di uno strato di malachite, confermata da analisi di superficie con microscopio elettronico, si osservava una progressiva diminuzione della concentrazione di

ossigeno, chiaro indizio di un proseguo del processo di corrosione, e una regolarità di quella di rame in soluzione, pari al valore necessario all'equilibrio con la malachite. Dunque, salvo future confutazioni, tale composto è candidato a regolare la solubilità del rame in soluzione nelle condizioni di equilibrio termodinamico del sistema, ma non a ostacolarne il rilascio dalla tubazione;

- **Brochantite ( $\text{Cu}_4 \text{SO}_4(\text{OH})_6$ ), Langite ( $\text{Cu}_4 \text{SO}_4(\text{OH})_6 \text{H}_2\text{O}$ ) e Atacamite ( $\text{Cu}_2 (\text{OH})_3 \text{Cl}$ ).** Sono sali di rame a base di solfati e cloruri, altri due ioni molto comuni nelle acque potabili, il rinvenimento di Atacamite lungo le pareti di tubazioni è raro, più frequente è la presenza di Brochantite (Lagos G. et al, 2001).

Quelle appena elencate rappresentano solo alcune delle fasi solide che possono generarsi a seguito della corrosione delle tubazioni in rame. La scelta è ricaduta su quelle più comuni. Accanto a questa categoria a cui appartengono le specie poco solubili, esiste un insieme più numeroso, formato da specie chimiche che per la loro formazioni richiedono i medesimi reagenti precursori delle fasi solide, ma a differenza di quest'ultime, sono solubili e si presentano molto frequentemente come molecole in forma ionica. I valori delle loro costanti di formazioni non sono ben noti; dal confronto in alcuni testi si possono notare differenze anche di due o tre ordini di grandezza, al punto che alcuni autori suggeriscono dei valori minimi e massimi (Baes et al, 1976). Tali composti sono meglio conosciuti con il nome di complessi e ad essi è attribuita la responsabilità, sotto determinate condizioni ambientali, di rallentare notevolmente il processo di passivazione e innalzare le concentrazioni di rame totale disciolto. Infatti per la loro formazioni essi sottraggono ioni  $\text{Cu}^{+2}$  alla soluzione, ostacolando il raggiungimento delle condizioni di sovrasaturazioni necessarie per la precipitazioni di fasi solide. Inoltre, i complessi, per la loro natura solubile, si sommano al rame libero  $\text{Cu}^{+2}$  nel computo della concentrazione totale di metallo disciolto e tale valore è quello considerato dalle normative che regolamentano le condizioni di qualità di un'acqua potabile.

A completamento dell'argomento è opportuno illustrare, alla luce delle conoscenze attuali, i fattori che condizionano la formazione di tali composti che sia nella loro forma solubile che insolubile, influenzano il valore che la concentrazione di rame può assumere in acqua potabile.

### 3.3 Fattori che influenzano le concentrazioni di rame nel volume d'acqua

È risaputo che la quantità di rame contenuta nel volume d'acqua prelevato in un momento qualsiasi dalla rete di distribuzione è responsabile della qualità dell'acqua erogata e dei possibili danni alla salute degli utenti, è però meno noto che quella quantità di rame è il risultato di complesse, e mai uguali, combinazioni di diversi processi fisici e chimici, ciascuno dei quali condizionato da diversi fattori ambientali. I principali processi sono stati considerati e descritti nel paragrafo 1.2 e nell'attuale. Quello che però ancora manca nella trattazione, è la discussione dei fattori che influenzano lo svolgimento di tali processi che, con un meccanismo a catena, determinano il valore di concentrazione di rame al rubinetto e dunque la potabilità dell'acqua erogata, e a seguire l'onestà del gestore e il benessere del consumatore.

I principali elementi da prendere in considerazioni sono:

- **Agente ossidante.** Affinché il rame metallico, costituente le pareti delle tubazioni, sia solubilizzato per dare avvio al lungo ciclo che prevede, quale fase finale, l'uscita dal sistema nel volume d'acqua prelevata dalla rete, è necessario che nell'acqua potabile sia presente uno o più agenti ossidanti. L'ossigeno è la sola specie chimica ossidante la cui presenza non può mancare in acqua, in rispetto del requisito di potabilità. Usualmente registra concentrazioni prossime ai 7 mg/l. La necessità di assicurare l'assenza di microrganismi patogeni nell'acqua potabile impone, ai gestori della rete di distribuzione, l'uso di disinfettanti da aggiungere all'acqua e spesso si ricorre ai composti del cloro, il cui potere ossidante, a parità di concentrazione, è superiore a quello dell'ossigeno. Il cloro si rinviene al rubinetto con tenori estremamente variabili; in ragione degli effetti negativi sulla gradevolezza dell'acqua e del comportamento debolmente tossico, è auspicabile che il valore sia nullo. Tali considerazioni sono alla base della scelta di considerare nella sperimentazione descritta nel capitolo 4, come unico agente ossidante l'ossigeno. Scelta ampiamente condivisa da numerosi e importanti autori internazionali, per citarne solo alcuni (Edwards M. et al, 1994, Pehokonen S.O. et al, 2002, Merkel T. et al, 2002, Lagos G. et al, 2005). Ipotizzando l'assenza di cloro, più è elevata la concentrazione di ossigeno in soluzione, più è elevata,

a parità di ogni altra condizione, la concentrazione di rame in soluzione durante gli episodi di stagnazione (Pehokonen S.O. et al, 2002). Il tasso di decadimento dell'ossigeno è descritto con una espressione del primo ordine dipendente unicamente dal valore iniziale (Merkel T. et al, 2002). Se da un lato ambienti meglio ossigenati incrementano il tenore di rame in soluzione, dall'altro essi accelerano il processo di formazione dello strato passivante (Pehokonen S.O. et al, 2002, Yding, 1987). L'effetto del cloro, ove presente, non è chiaro. Ai risultati positivi conseguiti per ridurre la concentrazione di rame in soluzione e di conseguenza il fenomeno dell'acqua blue verificatasi in alcuni tratti della rete di distribuzione di Melbourne, in Australia (Edwards M., 1992), si affianca la constatazione che la presenza di cloro residuo libero accelera il processo di corrosione nelle acque potabili, relegando a ruolo di comparsa l'ossigeno (Atlas D. et al, 1981) e inoltre che tale azione è evidente solo per acque con valore di pH prossimo allo 6.8 (Hong P.K.A. et al, 1997), mentre per altri autori, il tenore di cloro accelera la corrosione debolmente solo per alti valori del pH, superiori a 9.5 (Boulay N et al, 2000). Mancano quindi dati certi, anche se c'è la possibilità di avanzare qualche ipotesi: ad esempio per il caso dell'acqua blue, probabilmente, visti i tenori di rame superiori ai 30 mg/l, si può pensare ad una corrosione dovuta a batteri la cui azione, a seguito della clorazione, è stata inattivata. Per quanto riguarda invece gli altri due casi di letteratura in contrasto tra loro, prima di esprimere un giudizio, è opportuno confrontare tutti i parametri delle due acque e capire meglio se i risultati ottenuti sono dovuti principalmente al cloro oppure all'azione di altre specie chimiche disciolte in acqua;

- **pH.** Il pH misura l'attività dello ione  $H^+$  in acqua. Spesso l'attività è confusa con la concentrazione, passo che è lecito percorrere quando le concentrazioni sono diluite come appunto si presenta un'acqua potabile. Delle implicazioni e dell'importanza del pH nel processo di corrosione, si è già discusso nel capitolo 1, in questa sede vengono riportati alcuni degli aspetti emersi dagli studi di ricerca condotti in passato. L'interesse attorno al pH è dovuto alla possibilità di regolare il suo livello in acqua, prima che questa venga immessa in rete, al fine di ridurre l'aggressività e conseguentemente il rilascio di rame.

È una tecnica già in uso, soprattutto negli USA. Un aumento del pH da valori acidi a neutri, determina una forte riduzione del tasso di corrosione anche di un ordine di grandezza ogni due punti circa del pH, per poi mostrare una riduzione più lenta ma comunque presente in qualunque condizione di composizione chimica dell'acqua (Pehokonen S.O., 2002). Tale andamento è confermato anche da un altro studio per cui nell'incrementare il pH da 7 a 8, valori frequenti nelle acque potabili, la concentrazione di rame a parità di ogni altra condizione si è dimezzata (Edwards M. et al, 1996). Considerazioni sul pH lasciano adito a pochi spunti di riflessione dal momento che il suo effetto benefico sul processo di corrosione è evidente e non è stato confutato da nessuno studioso al mondo. Più interessante appare invece l'effetto combinato del pH con le altre specie chimiche disciolte; sono infatti presenti in letteratura casi in cui l'azione di un particolare anione è positivo o negativo a seconda del valore del pH, un esempio classico sono i bicarbonati, di cui si discute a breve;

- **Alcalinità/Carbonio Inorganico Disciolto (DIC).** L'alcalinità è la proprietà posseduta da un'acqua di neutralizzare gli acidi, per calcolarla si usa l'espressione seguente:

$$\text{Alk} = 2[\text{CO}_3^{-2}] + [\text{HCO}_3] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (3.1)$$

in cui le quantità in parentesi quadra sono rispettivamente, la concentrazione molare dello ione carbonato, bicarbonato, ossidrile, idrogeno, mentre il carbonio inorganico disciolto è calcolato da:

$$\text{DIC} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3] + [\text{CO}_3^{-2}] \quad (3.2)$$

dove le parentesi quadre indicano ancora la concentrazione molare. Tanto l'alcalinità, quanto il DIC sono misure della quantità di bicarbonato presente in acqua, il cui effetto, contrariamente alle analogie con altri processi di corrosione di tubazioni metalliche, non è positivo per tutte le condizioni ambientali (AWWA, 1999); anzi, le esperienze passate dimostrano che prevalgono i casi in cui l'effetto è deleterio rispetto a quelli in cui il risultato è favorevole. La sua azione è fortemente influenzata dagli anioni presenti in acqua, quali i cloruri e quelli che regolano il valore del pH. Il bicarbonato infatti può essere coinvolto tanto nella formazioni di fasi solide quali la

malachite (Merkel T. et al, 2002) determinando il controllo del rame solubile, quanto nella formazioni di complessi solubili che ostacolano la formazione di precipitati passivanti (Edwards M. et al, 1994). In questo caso diventano responsabili di un innalzamento della concentrazione del rame totale solubile. I primi studi finalizzati alla determinazione dell'influenza dei bicarbonati sulla corrosione delle tubazioni in rame, condotti su acque con valori di pH prossimi alla neutralità, hanno dimostrato una sostanziale riduzione del fenomeno (Mattsson E. et al, 1968; Moss G. et al, 1984). Uno studio più recente è giunto invece a dei risultati molto distanti dai precedenti: in campioni di acqua raccolti dopo 72 di stagnazione la concentrazione di rame aumentava linearmente con quella dei bicarbonati per qualsiasi valore del pH (Edwards M., 1996). Lo stesso autore, un anno dopo, corresse la precedente affermazione, dichiarando che i bicarbonati erano controproducenti alla corrosione solo nelle regioni di pH non superiori a 8,1 (Edwards M., 1997). Un intervento di questo tipo è indicativo di un certo grado di difficoltà nel pervenire a conoscenze certe sull'argomento. Permane quindi un velo di incertezza sugli effetti prodotti dai bicarbonato sulla corrosione del rame;

- **Solfato e Cloruro.** Riguardo al ruolo che i solfati ed i cloruri, maggiormente quest'ultimi, hanno nel processo di corrosione del rame, non si hanno idee chiare. In prove di lunga durata finalizzate a studiare l'invecchiamento delle tubazioni, l'aggiunta di cloruri a un'acqua con differenti valori di pH, ha prodotto, in tutti i casi esaminati, una riduzione progressiva delle concentrazioni di rame in soluzione, nell'arco delle prime tre settimane per poi determinarne un aumento nelle successive. A parità di pH, maggiori tenori di cloruri sono stati responsabili di maggiori concentrazioni di rame (Pehokonen S.O. et al, 2002). Altri studiosi hanno invece trovato nel cloruro un valido alleato per contrastare l'effetto amplificante della corrosione dovuto all'alcalinità (Edwards M. et al, 1996). Una situazione che si ribalta di 180 gradi nei risultati prodotti da un gruppo di studiosi svedesi, per i quali, l'aggiunta di cloruri a un'acqua con pH e DIC rispettivamente pari a 8 e 1 mM, accelerava il tasso di corrosione durante gli episodi di stagnazione di 24h (Broo E.A et al, 1997). La presenza contemporanea di cloruri e solfati sembra

favorire la corrosione (Royuela J.J. et al, 1993), mentre i solfati sono risultati, da un confronto con cloruri e bicarbonato, a parità di ogni altra condizione, quelli che hanno registrato il numero più alto di casi di aggressività alle tubazioni (Edwards M. Et al, 1994). Nulla però è emerso di tanto eclatante da poter caratterizzare il loro comportamento rispetto alla corrosione del rame;

- **Fosfato.** Tra i vari anioni candidati a ridurre il tasso di corrosione delle tubazioni, i fosfati sono quelli che hanno dimostrato una indiscutibile azione inibente anche a bassi dosaggi. L'aggiunta di fosfati all'acqua potabile, prima della sua immissione in rete, è un pratica che si è affermata negli ultimi anni producendo ottimi risultati. Il caso più eclatante è una provincia della Germania, Gottingen, in cui la concentrazione media di rame al rubinetto dopo lunghe stagnazioni è di solo lo 0,062 (Zietz et al, 2003), contro una media dello 0,18 registrata nella regione della Sassonia, a cui Gottingen appartiene. Gli effetti positivi dei fosfati sono stati documentati da diversi autori (Pehokonen S.O. et al, 2002; Dodrill D.M. et al, 1995, Reiber S.H. , 1989 Edwards M. et al, 2002); in virtù di ciò si afferma come motivo di discussione il solo quantitativo ottimale per il dosaggio ed il tipo di reagente da usare. Sperimenti finalizzati a tali obiettivi hanno dimostrato che a pH 7 il valore ottimale di concentrazione di fosfato è di 3 mg/l (Pehokonen S.O. et al, 2002) e tra ortofosfato e polifosfato, a parità di quantità di fosfato rilasciato in acqua, è preferibile il primo (Edwards M. et al, 2002).
- **Cationi e Anidride carbonica(CO<sub>2</sub>).** Nel 1985 l'AWWA, American Water Works Association, teorizzò che i cationi non esercitano alcun effetto sul processo di corrosione. Essi però possono vestire i panni di competitori con gli ioni metallici per gli anioni, dal momento che il segno della valenza è per entrambi positivo. Inoltre, possono generare composti poco solubili quali carbonati di calcio e di magnesio che, precipitando, potrebbero contribuire alla costituzione degli strati passivanti e dare così un contributo positivo alla riduzione del tasso di corrosione. Da queste considerazioni, l'affermazione dell'AWWA sembra peccare di precisione e sarebbe più opportuno asserire che i cationi non hanno un ruolo "diretto" nel processo di corrosione. Studi a riguardo non sono stati prodotti ad eccezione di un lavoro svedese dove fu

notata la particolare dipendenza lineare tra la concentrazione di rame in soluzione per un fissato tempo di stagnazione e il rapporto tra  $\text{CO}_2$  e  $\text{Ca}^{+2}$  (Broo E. A. et al, 1997). L'autore non si sbilancia nel dare una spiegazione, è però facile pensare che un aumento di anidride carbonica in soluzione determini un abbassamento del pH e di conseguenza, un aumento del potere corrosivo dell'acqua. Ciò spiegherebbe l'aumento della concentrazione di rame;

- **NOM.** Tale termine è l'acronimo inglese di sostanza organica naturale, la cui presenza in acqua potabile è sconsigliabile, sia per il rischio che al suo interno possa essere presente qualche organismo patogeno e sia per il carattere cancerogeno mostrato dai prodotti dalla reazione tra la sostanza organica e i composti del cloro, usati nella disinfezione. L'eventuale presenza di tali sostanze produce una intensificazione del processo di corrosione ( Broo E. A. et al, 1999; Boulay N. et al, 2001; Rahring J.P. et al, 1996, Korshin G.V. et al, 2000, Edwards M. et al, 2001). Il meccanismo con cui i NOM agiscono si concretizza nel formare complessi organici di metallo o composti colloidali, sulla cui superficie i metalli sono adsorbiti (Boulay N et al, 2001). Singolare appare invece, la teoria che individua nei NOM una soluzione per limitare il tasso di corrosione del rame (Edwards M. et al, 2001). Secondo l'autore infatti, la presenza di NOM in acqua indurrebbe la formazioni di colonie di microrganismi che cibandosi dei NOM sarebbero responsabili di una riduzione dell'ossigeno e quindi di una successiva diminuzione del tasso di corrosione;
- **Temperatura.** La temperatura influenza la velocità di tutte le reazioni chimiche, la solubilità dei solidi e la suscettibilità del tubo alla corrosione per erosione, inoltre le variazioni di temperature determinano dilatazioni del tubo che i depositi non possono seguire e quindi sono soggetti a stress meccanici (McNeill L.S. et al, 2002) che potrebbero indurre rotture nello strato protettivo e conseguente rilascio di rame contenuto nei depositi di sottoprodotti della corrosione. Test di stagnazioni con acque che si differenziavano solo per la diversa temperatura produssero risultati per cui la concentrazione di rame era superiore per basse anziché per alte temperature, comprese comunque sempre

nell'intervallo delle acque potabili di 5-25°C. (Merkel T. et al, 2002; Rushing J.C. et al, 2004);

- **Tempo di stagnazione ed età della tubazione.** Il tempo di stagnazione indica l'intervallo di tempo che intercorre tra due successivi episodi di flusso dell'acqua nelle tubazioni, ovvero tra due successive aperture dei dispositivi di erogazione della rete. In questo lasso di tempo la tubazione di rame è esposta al medesimo volume d'acqua, con il quale interagisce secondo le modalità dei processi descritti nel paragrafo 1.2. L'esito dell'effetto del tempo di stagnazione sulle concentrazioni di rame al rubinetto non è però scontato ed è legato all'età delle tubazioni, ovvero allo stato con cui si presenta la sua superficie interna. Tanto per tubazioni nuove, quanto per quelle con alle spalle anni di servizio, l'effetto del tempo di stagnazione produce un iniziale aumento delle concentrazioni di rame, aumento che per tubazioni vecchie si interrompe allorquando vengono raggiunte le condizioni di equilibrio termodinamico con la principale fase solida costituente il ricoprimento della tubazione. Mentre per tubazioni nuove, l'aumento di concentrazione col decorrere del tempo di stagnazione prosegue ben al di sopra del limite di equilibrio, per poi invertire l'andamento e dopo lunghi tempi di stagnazione attestarsi al valore che consente ancora una volta l'equilibrio con la fase solida dominante (Merkel T. et al, 2002). Per una maggior chiarezza di quanto esposto, nel paragrafo 1.2 è riportato un grafico (cfr figura 1.3) in cui sono tracciati i due opposti andamenti. La fase solida presente sulla tubazione oltre a influenzare a vari livelli il processo di corrosione, come più volte è stato fatto notare, è anche responsabile della concentrazione di rame che si raggiunge nelle condizioni di equilibrio termodinamico del sistema. La concentrazione di rame solubile, ovvero la frazione libera,  $\text{Cu}^{+2}$ , è infatti legata alla solubilità della fase solida che varia, al variare del composto che la costituisce;
- **Idrodinamica.** L'effetto della velocità dell'acqua nelle tubazioni si manifesta nell'asportazione dei depositi, parziale o totale, di fasi solide che si formano durante i periodi di ristagno dell'acqua. Tale azione produce un ritardo nell'invecchiamento della tubazione ed improvvisi innalzamenti nella concentrazione di rame al rubinetto per effetto di particelle solide, contenenti

rame, trasportate dalla corrente. Misure elettrodinamiche hanno dimostrato che aumentando il flusso, si incrementano i tassi di corrosione (Royuela J.J et al, 1993; Rodolfo A. et al, 1987);

- **Abitudini del consumatore.** Le modalità con cui vengono adoperati i dispositivi eroganti l'acqua della rete influenza, col tempo, il quantitativo di metallo che può essere contenuto nel volume d'acqua defluente in un preciso momento dal rubinetto. Esistono infatti due opposte teorie, una, seguita dai più, secondo cui un maggior rapporto, tra la durata dei tempi di stagnazione e quelli di flusso, favorisce la formazione di strati passivanti sulla parete delle tubazioni e di conseguenza contribuisce a una più rapida riduzione del rilascio di rame in acqua e l'opposta invece, affermando che continui ricambi dell'acqua sono necessari per assicurare la disponibilità degli anioni coinvolti nella formazione dei sottoprodotti (Yding, 1997);
- **Geometria della rete di distribuzione.** La lunghezza del tratto di rete realizzato con tubazioni in rame delimita il volume di acqua in cui è possibile rinvenire tale metallo. Inoltre, ampi diametri consentono un maggior volume in cui il rame rilasciato dalla parete può diffondersi; a parità di tempo di esposizione, si ha una concentrazione minore del metallo in acqua;
- **Manifattura.** La concentrazione di rame al rubinetto, a parità di tutte le condizioni esterne, può dipendere anche dalla diversa manifattura delle tubazioni, come l'esperienza di test Sit & Soak, condotti in Cile su tubazioni di diverse case costruttrici testimonia. I risultati sono riprodotti nel grafico in figura 3.1 nel quale è possibile notare come le diverse tubazioni della MADECO, *A pipe*, della EPL, *B pipe*, della CONMENTAL, *C pipe*, della MEXICO 1, *D pipe*, al termine di stagnazioni di 24 ore, generino diversi valori di concentrazione di rame nel volume stagnato al loro interno e mostrino un diverso comportamento con l'età della tubazione (aging time). È altresì possibile notare che le differenze di concentrazione, da ampie nelle prime settimane, si riducono con il proseguo della prova, al punto che, dopo circa cinquanta giorni, diventano impercettibili. Un altro aspetto che emerge dal grafico è l'effetto del processo di invecchiamento, reso evidente dalla

REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI

progressiva riduzione delle concentrazioni di rame con il perdurare della prova.  
Un comportamento comune a tutte le tubazioni, oggetto dei test.

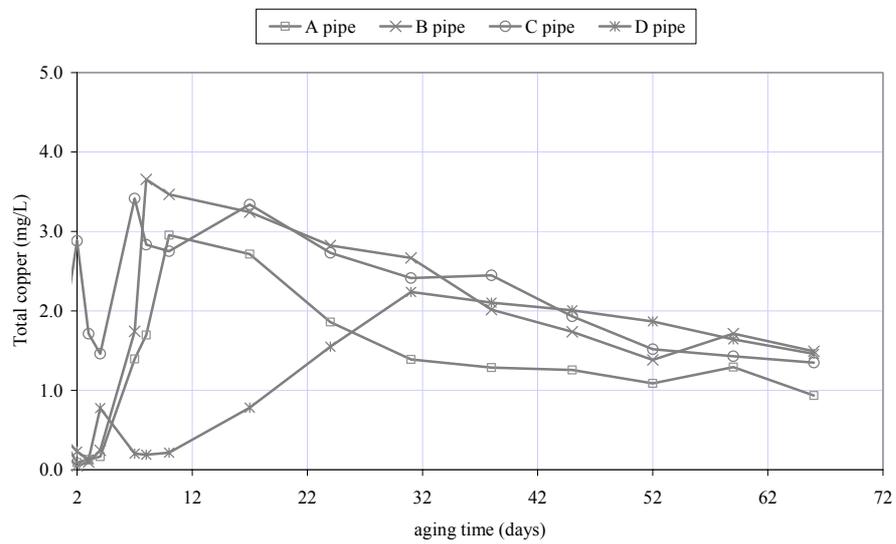


Figura 3.1. Prove di rilascio di rame per stagnazioni di 24h usando tubazioni di differente manifattura

## MONITORAGGIO DEL RAME IN ACQUA POTABILE

### 4.1 Introduzione

Nell'anno 1993, la OMS l'organizzazione mondiale della sanità, preposta a sensibilizzare i governi nazionali ad introdurre norme finalizzate alla salvaguardia della salute della popolazione, inserì, come nuova specie chimica, il rame nell'elenco di quelle dannose per gli esseri viventi se assunte in dosi elevate. L'uso del rame nell'edilizia come metallo per apparecchiature idrosanitarie risale agli inizi del 900, periodo in cui l'acqua corrente riapparve nuovamente nelle case dei cittadini benestanti dei paesi maggiormente sviluppati, dopo un assenza millenaria, risalente alla caduta dell'impero romano d'occidente. Quindi potremmo dire che il rame è stato da sempre uno dei materiali utilizzati per la realizzazione di tubazioni ed apparecchiature ad uso idropotabile e ne è testimonianza il rinvenimento in Egitto di condotte in rame risalenti all'età dei faraoni. Questo richiamo alla storia da curiosità, come a prima vista potrebbe apparire, racchiude un dato ben più profondo: per quasi un secolo è stato installato un materiale di cui si ignoravano gli effetti negativi sulla salute umana e inoltre tale materiale gode di una marcata durabilità e dunque, è molto probabile che dopo quasi un secolo è ancora presenti lì dove è stato installato senza aver subito sostituzioni. È vero che studi (Lagos G., et al, 2001) hanno dimostrato che il rame, come tutti i metalli, è soggetto ad invecchiamento, ossia a lento e continuo ricoprimento della superficie interna da depositi di sottoprodotti della corrosione metallica che proteggono, o passivano, usando il termine tecnico, la parete metallica e quindi riducono la contaminazione da rame dell'acqua potabile, ma è anche vero che chilometri di tubazioni in rame, esistenti oggi, costituiscono un problema per la salute. Non solo quelle nuove ancora prive dello strato protettivo, ma anche quelle vecchie, dal momento che lo strato passivante può essere chimicamente disciolto a seguito di una variazione delle caratteristiche chimiche dell'acqua, un'evenienza altamente probabile in virtù dell'aumento della popolazione e del fabbisogno d'acqua. Per rispondere a tali esigenze si ricorre a introdurre negli acquedotti acque provenienti da nuove fonti e quindi con un'alta eventualità di essere diverse da quelle già utilizzate in precedenza.

La decisione presa dall'OMS è andata così a turbare una situazione che a livello internazionale vedeva l'uso del rame nell'idrosanitaria ampiamente diffuso. Vietarne l'uso ed imporne, là dove già presente, la sostituzione con altri materiali di cui era riconosciuta la non

tossicità, poteva sembrare nell'immediato la risposta emotiva presa a tutela della salute pubblica, senza dar peso quindi alla ripercussione sull'economia e sull'occupazione, sia per i costi dell'operazione che per i danni arrecati alle imprese coinvolte nella estrazione e lavorazione del rame e ai loro dipendenti. In verità, gli elementi a disposizione che descrivono la pericolosità del rame e sanciscono le tubazioni in rame, quale causa di intossicazione da metallo non sono sufficienti o almeno, non sono tali da giustificare una così drastica decisione. I meccanismi per cui il rame si rinviene in acqua a seguito del contatto con le tubazioni non sono infatti, ancora chiari del tutto, come è emerso dalla disamina contenuta nel capitolo 3. Dunque, ben più ragionevole sembra la decisione di tenere sotto controllo il livello di rame in acqua così da arginare o quantomeno circoscrivere il problema e nel contempo evitare danni alla popolazione. D'altro canto però, le incertezze sugli effetti del rame sulla salute e sul processo di rilascio di rame in acqua non si fugano con il monitoraggio e quindi richiedono, senza dubbio, un'attenzione volta ad approfondire gli studi e in campo medico e in quello scientifico; si tratta di operazioni che necessitano tempo, oltre che risorse finanziarie.

Il ragionamento sopra esposto vuole arrivare alla conclusione che una risposta al problema che si concretizza nel semplice monitoraggio non sembra sufficiente, così come una risposta basata solo sull'approfondimento scientifico risulta azzardata perché produce risultati a distanza di tempo, lasciando nel mentre la popolazione esposta al rischio, mentre un monitoraggio accoppiato a campagne di studi sull'argomento dà quelle assicurazioni che già dall'immediato scongiurano i danni alla salute e dà in prospettiva, elementi utili ad eliminare il rischio. Proprio quest'ultima riflessione ha indicato il cammino in cui è stata instradata la ricerca descritta in questo lavoro e che ha raggiunto, come traguardo, lo studio di tecniche di monitoraggio, la realizzazione di strumenti predittive e conoscitivi e nuova conoscenza. Un traguardo, che qualificarei con obiettività, col genitivo di tappa, per sottolineare la vastità di aspetti che rimangono ancora da chiarire sull'argomento.

## **4.2 Sistemi di monitoraggio**

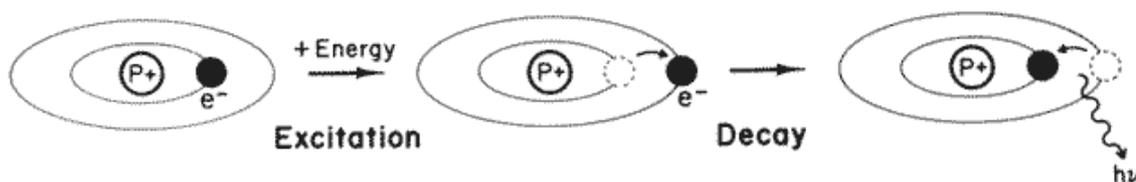
Il monitoraggio di una determinata grandezza presente in un ambiente può essere condotto mediante l'ausilio di tecniche dirette, ovvero di misure della grandezza in esame, o con l'ausilio di tecniche indirette, ovvero di misure di grandezze distinte da quella in esame,

ma ad essa correlabili, oppure attraverso l'uso, condizionato al settaggio alle condizioni ambientali, di strumenti predittivi, basati sulla modellazione matematica dei fenomeni coinvolti alla formazione della grandezza in esame. La classificazione fatta non è causale, ma segue il medesimo ragionamento che presiede la mente umana nell'atto di relazionarsi ai problemi, cercandone la soluzione. Dunque, la misura diretta della grandezza in esame appare la soluzione più ovvia, quella immediata; agli antipodi si colloca invece l'uso di strumenti predittivi. L'esistenza però di tecniche alternative a quelle dirette è legata alla necessità di superare i limiti connessi ad esse nel rispondere alle esigenze. Focalizzando il discorso al caso della misura della concentrazione di rame in acqua potabile, di seguito vengono illustrate le principali tecniche di monitoraggio, e quelle attualmente utilizzate e quelle potenzialmente funzionali allo scopo. In particolare, per le concentrazioni di rame, ad oggi, si usano solo tecniche dirette, che, come sarà a breve chiarito, non rispondono appieno alle esigenze richieste. Per tal motivo, a livello di sperimentazione, ci si è orientati verso quelle indirette e quelle predittive.

#### **4.2.1 Tecniche dirette**

Per la misura della presenza di rame in acqua potabile, la sola tecnica utilizzata nella pratica e prevista dalla normativa, consiste nel prelevare opportunamente un campione d'acqua alla fonte e sottoporlo ad analisi in laboratorio volta a determinare direttamente la concentrazione del metallo. Diverse sono le metodologie utilizzate, le più comuni sono la spettrofotometria di assorbimento atomico (AA), la spettrofotometria di emissione a plasma accoppiato induttivamente (ICP), la spettrofotometria di massa, la fluorescenza a raggi X, l'attivazione neutronica e i metodi estrattivi con agenti chelanti, i datori neutri e gli scambiatori liquidi di ioni. Fra tutti quelli elencati, le maggiormente adoperate sono l'AA e l'ICP. Entrambe sfruttano la proprietà degli atomi di passare dallo stato fondamentale a quello eccitato a seguito di una somministrazione di energia elettromagnetica. Il passaggio di stato si concretizza nel salto di orbitale da parte degli elettroni più esterni dell'atomo che andranno ad occupare orbitali a maggior livello energetico oppure si distaccheranno dall'atomo (ionizzazione). Gli atomi passano allo stato eccitato o ionizzato assorbendo una ben determinata quantità di energia,  $h\nu$  di figura 4.1, che poi restituiranno come energia meccanica o ancora elettromagnetica, per ritornare allo stato fondamentale, che per essi

rappresenta la configurazione stabile. Alcune immagini chiariranno questo concetto (cfr figura 4.1 e figura 4.2).



**Figura 4.1.** Modello dell'atomo di Bohr: descrizione grafica del salto di orbitale nell'atomo eccitato e suo ritorno allo stato fondamentale con emissione di energia

L'energia assorbita e successivamente emessa avviene a una ben determinata lunghezza d'onda, caratteristica per i diversi atomi, secondo quanto prescrive la legge di Planck:

$$E = h \cdot f , \quad (4.1)$$

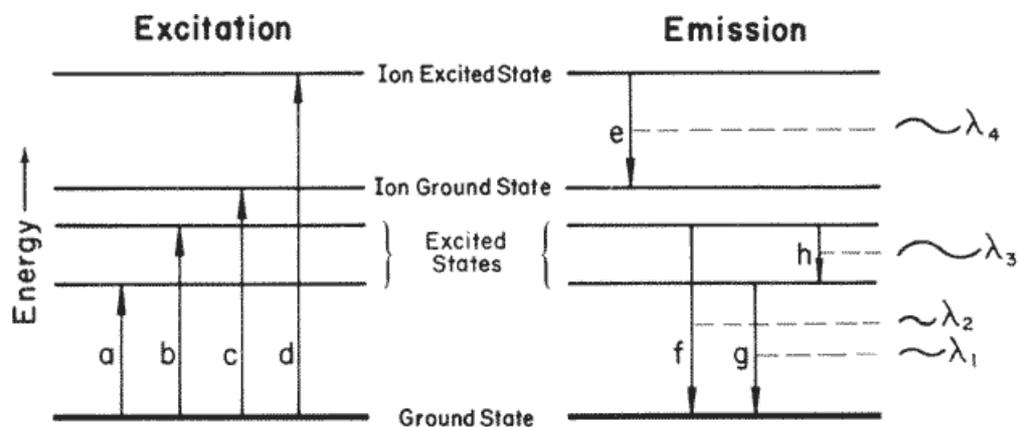
dove  $E$  è l'energia,  $h$  la costante di Planck e  $f$  la frequenza che è legata alla lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica dalla seguente relazione:

$$\lambda = \frac{c}{f} , \quad (4.2)$$

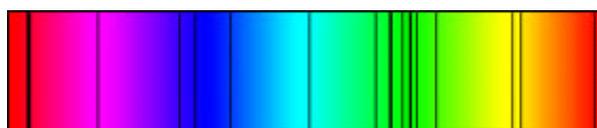
dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda,  $c$  la velocità della luce e  $f$  la frequenza.

Ciascun atomo presenta uno spettro di assorbimento e uno di emissione. (cfr figura 4.3 e 4.3). Gli spettri sono caratterizzati rispettivamente da linee nere (linee di assorbimento) a determinate lunghezze d'onda dello spettro continuo (cfr figura 4.5) e linee luminose (linee di emissione) per determinate lunghezze d'onda della radiazione elettromagnetica. Il principio su cui si basa la AA è quello di interpretare le linee di assorbimento, mentre per ICP, il principio è quello di interpretare le linee di emissione. Tale operazione prevede innanzitutto l'atomizzazione della soluzione d'acqua contenente il metallo, attraverso somministrazione di calore con fiamma o fornello di grafite o gas ionizzato. Il campione viene poi investito da un raggio luminoso a una ben determinata lunghezza d'onda, caratteristica dell'elemento

metallico del quale si vuole conoscere la concentrazione. In questa fase avviene l'eccitazione dell'atomo che assorbirà energia e successivamente la restituirà. L'AA studia l'energia assorbita, l'ICP, quella emessa, in entrambi i casi l'energia coinvolta è convertita in un segnale elettrico che l'apparecchiatura preposta all'analisi utilizza per risalire alla concentrazione. Le misure ottenibili da queste tecniche sono molto accurate e la sensibilità della misurazione aumenta passando da AA a fiamma a AA a fornello fino ad arrivare a ICP. Si possono ottenere misure dell'ordine dei decimi di  $\mu\text{g/l}$ , a scapito però del costo che tende ad aumentare proporzionalmente al livello di sensibilità dello strumento. I costi si aggirano intorno ai 30 euro per campione di acqua analizzato



**Figura 4.2.** Diagramma dei livelli energetici di un atomo, a, b, c, d rappresentano rispettivamente l'energia per passare allo stato eccitato (a e b), ionizzato(c), eccitato dello ionizzato (d), e, f, g, h invece per ritornare agli stati precedenti, e dallo ionizzato eccitato allo ionizzato, h da eccitato ad ancora eccitato, f e g da eccitato allo stato fondamentale.



**Figura 4.3.** Spettro di assorbimento



**Figura 4.4.** Spettro di emissione



**Figura 4.5.** Spettro continuo

Il discorso condotto fino ad ora è valido per qualsiasi metallo. Restringendo il campo al rame e alla sua determinazione nel volume d'acqua prelevato dalla rete di distribuzione attraverso i comuni rubinetti, ricaviamo le seguenti considerazioni. Per prima cosa il valore guida fissato dall'OMS è di 2 mg/l che nelle normative nazionali più severe, quale quella italiana, scende fino a 1mg/l. Un valore basso se paragonato alla concentrazione delle normali specie ioniche disciolte in acqua, ma estremamente alto se paragonato alla soglia fissata per altri comuni metalli pesanti, quali piombo, cadmio, cromo, etc..., e per i quali è necessario se non indispensabile, e quindi giustificato, il ricorso a misure accurate, dell'ordine del  $\mu\text{g/l}$ , e dunque costose. Per il rame non si avverte l'esigenza di scrupolose misure dato che la soglia di guardia è abbastanza alta. Inoltre, le caratteristiche dell'acqua in uscita dal rubinetto, in termini di concentrazione di metallo, sono estremamente variabili perché connesse alle caratteristiche fisico-chimiche specifiche e non medie dell'acqua trasportata dalla rete in quel preciso frangente e al tempo in cui l'acqua è rimasta a contatto con la tubazione, noto come tempo di stagnazione. Queste considerazioni impongono che, per essere certi della qualità e innocuità dell'acqua, è necessario effettuare un'analisi ogni qualvolta si voglia utilizzarla. In altri termini, ogni volta che si presenta il bisogno di prelevare l'acqua dalla rete o a scopo alimentare o per soddisfare la sete, è necessario preliminarmente prelevarne un campione, trasportarlo al più vicino laboratorio di analisi, aspettare l'esito dell'analisi e successivamente deliberare se l'acqua è adatta allo scopo per cui è stata prelevata oppure non è adatta. È facile rendersi conto che al di là del costo, tale operazione richiede un tempo che non si è disposti ad aspettare considerando il motivo per cui l'acqua è stata prelevata. Queste sintetiche riflessioni mostrano l'inadeguatezza delle moderne tecniche di monitoraggio dei metalli in acqua per il rame, sia per i costi che per i tempi di attesa. Proprio per rispondere meglio all'esigenza del caso, si è pensato di orientarsi verso tecniche innovative, basate sulla misurazione di grandezze indirette di facile ed immediata lettura.

#### **4.2.2 Tecniche indirette**

Nel paragrafo precedente è stata in parte chiarita la ragione per cui la ricerca si è focalizzata sulla messa a punto sul piano teorico-pratico di sistemi di monitoraggio per il rame in acqua, alternativi alle misure dirette. La scelta del metodo è conseguente a riflessioni che

hanno interessato la natura del fenomeno e le modalità con cui esso avviene. Il rilascio del rame in acqua è conseguenza della corrosione delle tubazioni metalliche ed il processo di corrosione è un fenomeno che avviene attraverso uno scambio di elettroni, quindi un loro movimento, ma al movimento di elettroni è associato il generarsi di una corrente elettrica. E la corrente elettrica e le grandezze ad essa associate sono di facile ed immediata lettura, ovvero rispondono all'esigenza appunto che si chiedeva al metodo indiretto allorché si erano constatati i limiti di quello diretto. Ultimo aspetto da tenere in conto è quello dei costi contenuti. Dunque, è stata rivolta l'attenzione al campo dell'elettromagnetismo alla ricerca di relazioni che potessero correlare la concentrazione di metallo a una qualche grandezza elettrica, la cui determinazione fosse contenuta nei costi e rapida nella misura. La scelta è ricaduta sul potenziale di corrosione che può essere determinato in continuo da un semplice e poco costoso voltmetro.

#### 4.2.2.1 Potenziale di corrosione.

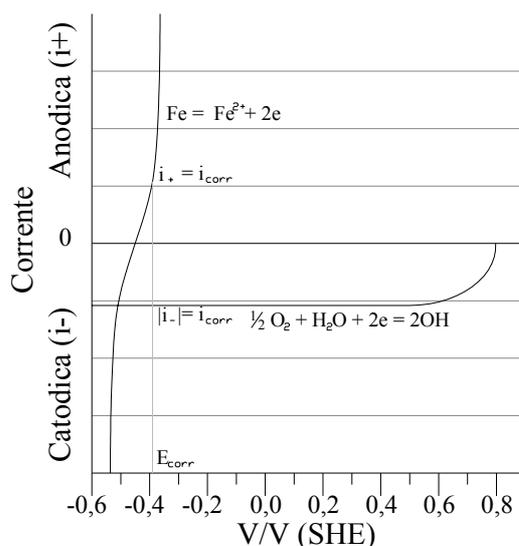
È di seguito illustrata la tecnica indiretta basata sulla determinazione del valore del potenziale di corrosione, grandezza già descritta nel paragrafo 1.2.

##### 4.2.2.1.1 Principi teorici del metodo.

L'acqua è un elemento formato da molecole dipolari di H e O, in rapporto due a uno, in cui sono immersi ioni di natura organica ed inorganica con cariche positive e cariche negative. Una descrizione siffatta potrebbe indurre a pensare che l'acqua sia un elemento elettricamente carico, ma la semplice esperienza quotidiana, ci rassicura sulla sua neutralità elettrica. La presenza di ioni, conferisce all'acqua la caratteristica di buon conduttore elettrico. Dunque l'acqua è un elemento neutro elettricamente in qualsiasi circostanza, quindi anche quando è coinvolto nel processo di corrosione del metallo delle tubazioni. Allora, nel rispetto delle neutralità dell'acqua, la velocità di ossidazione del metallo deve necessariamente eguagliare la velocità di riduzione dell'ossigeno disciolto. Dunque ad ogni istante temporale si ha che la densità di corrente di ossidazione del metallo,  $i_M$ , eguaglia la densità di corrente di riduzione dell'ossigeno,  $i_O$ :

$$i_M + i_O = 0 \quad (4.3)$$

Al valore assoluto comune delle due correnti si attribuisce il nome di densità di corrente di corrosione  $i_{\text{corr}}$ . Il grafico in figura 4.6, aiuta a comprendere il significato di questa grandezza. Sovrapponendo infatti su di uno stesso grafico Corrente/Potenziale e la curva caratteristica del metallo, nello specifico il ferro, e il ramo catodico della curva caratteristica dell'ossigeno, è possibile individuare un unico valore del potenziale di corrosione  $E_{\text{corr}}$  per il quale le due correnti in valore assoluto si eguagliano. Tale valore del potenziale, come anche il grafico evidenzia, è maggiormente vicino a quello della reazione per cui è maggiore la pendenza  $di/dV$ .



**Figura 4.6.** Determinazione della corrente e del potenziale associato alla corrosione del ferro in acqua neutro-alcidino

Le curve del grafico rappresentato in figura 4.6, sono state ottenute per punti, con l'ausilio di un potenziostato, in grado di fornire al sistema sperimentale un determinato valore del potenziale e di leggere per esso il corrispondente valore della densità di corrente. Dal grafico è poi possibile risalire alla valutazione del potenziale di corrosione e della corrispondente densità di corrente. Al medesimo risultato si perviene anche per via analitica. Più volte è stato rimarcato che il fenomeno di corrosione è un fenomeno spontaneo e

subordinato all'esistenza di una tensione superiore a quella di equilibrio del metallo ed inoltre che non tutta la tensione o differenza di potenziale esistente tra le aree anodiche e catodiche è utile al processo di corrosione, a causa di fenomeni dissipativi che tendono da un lato ad innalzare il potenziale anodico e dall'altro ad abbassare quello catodico, cosicché l'energia disponibile, rappresentata dalla differenza di potenziale, si riduce. Indicando con il termine  $\eta$ , la sovratensione, ovvero lo squilibrio energetico tra le condizioni di evoluzione del processo di corrosione e le condizioni di equilibrio del sistema, è possibile specializzare  $\eta$  nella somma di quattro addendi, ciascuno dei quali coinvolto nello sviluppo di uno dei processi di seguito elencati:

- il trasporto delle specie reagenti dal volume d'acqua all'elettrodo,  $\eta_{diff}$ ;
- eventuali reazioni (dissociazione, adsorbimento sull'elettrodo,...) che interessano le specie chimiche precorritrici di quelle che effettivamente prendono parte alla reazione di corrosione,  $\eta_{reaz}$ ;
- il trasferimento di elettroni responsabile all'anodo della ionizzazione e al catodo della riduzione delle specie chimiche,  $\eta_{att}$ ;
- eventuali reazioni chimiche (precipitazione,...) che coinvolgono gli ioni prodotti dalla reazione di corrosione,  $\eta_{cris}$ .

Al fine di esplicitare la velocità della reazione di corrosione che nella precedente equazione è indicata con il termine di densità di corrente, si ricorre alla legge di Arrhenius:

$$v = kC \exp(-E/RT) \quad (4.4)$$

con  $k$  costante cinetica di reazione,  $C$ , concentrazione reagenti,  $E$ , energia di attivazione,  $R$  costante universale dei gas,  $T$ , temperatura assoluta.

L'energia di attivazione, che compare nella precedente equazione, indica una soglia energetica o barriera che fa da spartiacque tra gli atomi o ioni di una stessa specie che possono essere coinvolti nel processo di corrosione e quelli che invece ne sono esclusi. In virtù di ciò si ha che all'anodo solo gli atomi in possesso di un'energia superiore a quella di attivazione anodica potranno ionizzarsi e analogamente al catodo potranno reagire con gli elettroni solo quelli in possesso di una energia superiore a quella di attivazione catodica. Osservando i due grafici in figura 4.7 si comprende meglio il significato di questo fenomeno.

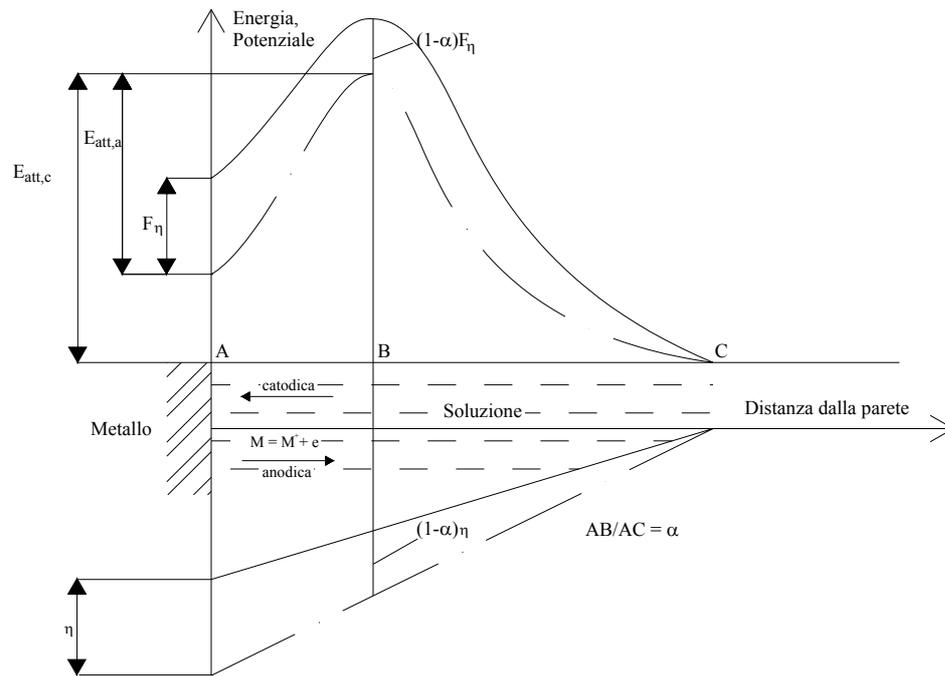


Figura 4.7. Energia di attivazione all'interfase metallo/soluzione

Il diagramma Energia, Potenziale/Spazio in alto (cfr figura 4.7) mostra chiaramente con un picco la barriera energetica che costituisce l'ostacolo agli atomi del metallo a ionizzarsi e agli atomi in soluzione ad essere ridotti al catodo. La linea tratteggiata indica l'elettrodo in condizioni di equilibrio, mentre quella continua, in condizione di polarizzazione anodica, ovvero interessato da un flusso di corrente anodica. Indicato con  $\alpha$  (fattore di simmetria della barriera) la coordinata adimensionale della posizione della barriera nell'interfase metallo/soluzione, si nota dal diagramma in basso che la sovratensione  $\eta$  è funzione lineare con la distanza dall'elettrodo ed inoltre che in condizioni di generazione di corrente, la barriera energetica si incrementa di un'aliquota  $(1-\alpha)F\eta$ , con  $F$ , costante di Faraday.

Indicando con  $z$  il numero di elettroni che sono coinvolti nel processo di corrosione, l'energia di attivazione anodica e catodica assumono rispettivamente le seguenti espressioni:

$$E_{att,a} = (E_{att,a})_{eq.} + zF\eta(1-\alpha) - zF\eta = (E_{att,a})_{eq.} - \alpha zF\eta \quad (4.5)$$

$$E_{att,c} = (E_{att,c})_{eq.} + zF\eta(1-\alpha). \quad (4.6)$$

Sostituendo le espressioni sopra indicate nella legge di Arrhenius e indicando con  $i_+$  la densità di corrente anodica e con  $i_-$ , la densità di corrente catodica si ottengono le seguenti espressioni:

$$i_+ = zFk_+ C_{\text{Red}} \exp(-E_{\text{att,a}} / RT) \quad (4.7)$$

$$i_- = -zFk_- C_{\text{Ox}} \exp(-E_{\text{att,c}} / RT) \quad (4.8)$$

$$i_+ = zFk_+ C_{\text{Red}} \exp\left(-\frac{(E_{\text{att,a}})_{\text{eq.}} - \alpha zF\eta}{RT}\right) \quad (4.9)$$

$$i_- = -zFk_- C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{(E_{\text{att,c}})_{\text{eq.}} + (1 - \alpha)zF\eta}{RT}\right) \quad (4.10)$$

La densità di corrente "netta" ,  $i_n$ , che interessa l'elettrodo è data dallo somma algebrica della densità di corrente anodica e di quella catodica:

$$i_n = i_+ + i_-, \quad (4.11)$$

all' equilibrio si verifica  $i_n = 0$ ; al valore comune delle due correnti in modulo è attribuito il nome di densità di corrente di scambio,  $i_0$ , ed il suo verificarsi esprime la condizione di equilibrio dinamico per l'elettrodo. L'introduzione di  $i_0$ , permette di semplificare le espressioni precedenti 4.9 e 4.10, che assumono il seguente aspetto:

$$i_+ = i_0 = zFk_+ C_{\text{Red}} \exp\left(-\frac{(E_{\text{att,a}})_{\text{eq.}}}{RT}\right) \quad (4.12)$$

$$i_- = -i_0 = -zFk_- C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{(E_{\text{att,c}})_{\text{eq.}}}{RT}\right), \quad (4.13)$$

per un elettrodo in equilibrio, e

$$i_+ = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (4.14)$$

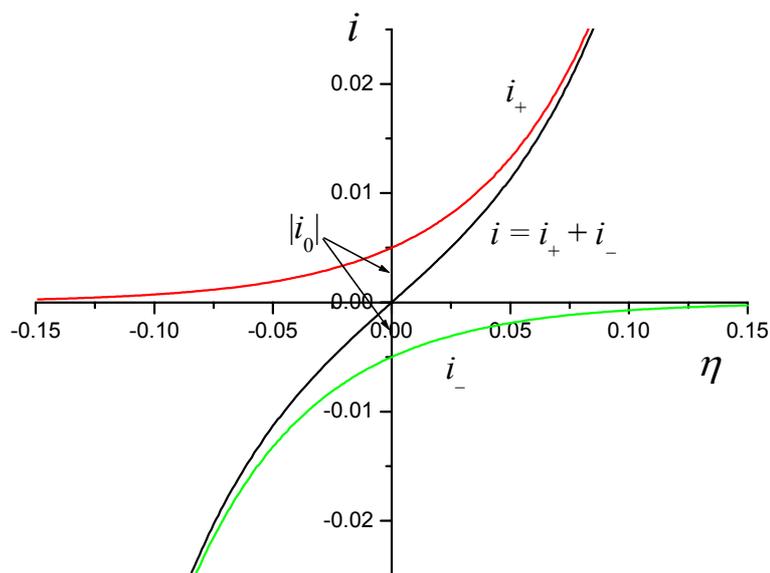
$$i_- = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right) \quad (4.15)$$

per l'elettrodo interessato da una densità di corrente  $i$  con una sovratensione  $\eta$ .

Sommando le ultime due espressioni, 4.14 e 4.15, si ricava la relazione che lega la densità di corrente alla sovratensione ed è riportata nei testi come equazione di Butler-Volmer:

$$i = i_+ + i_- = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right) \right] \quad (4.16)$$

La sua rappresentazione grafica è presentata in figura 4.8.



**Figura 4.8.** Rappresentazione grafica della equazione di Butler-Volmer

L'osservazione del grafico precedente 4.8, permette di fare la seguente considerazione. Quando la tensione registrata in un sistema elettrochimico è lontana dai valori di equilibrio, ovvero quando esiste una sovratensione in modulo  $\eta$  elevata, il contributo dalla corrente catodica all'anodo è trascurabile rispetto a quella anodica, e viceversa, se si considerano le condizioni al catodo. In queste condizioni è possibile semplificare l'espressione ottenibile dall'equazione di Butler-Volmer, eliminando uno dei due esponenziali. In occasione di elevate sovratensioni anodiche, si ha:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta_a}{RT}\right), \quad (4.17)$$

passando ai logaritmi naturali:

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha z F \eta_a}{RT}, \quad (4.18)$$

riscrivendo la precedente 4.18, in funzione della sovratensione:

$$\eta_a = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i \quad (4.19)$$

E passando dal logaritmo neperiano e a quello decimale, si ha:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i \quad (4.20)$$

mentre per sovratensioni catodiche elevate:

$$i = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\eta_c}{RT}\right). \quad (4.21)$$

Seguendo i medesimi passaggi algebrici già illustrati per la sovratensione anodica si ha:

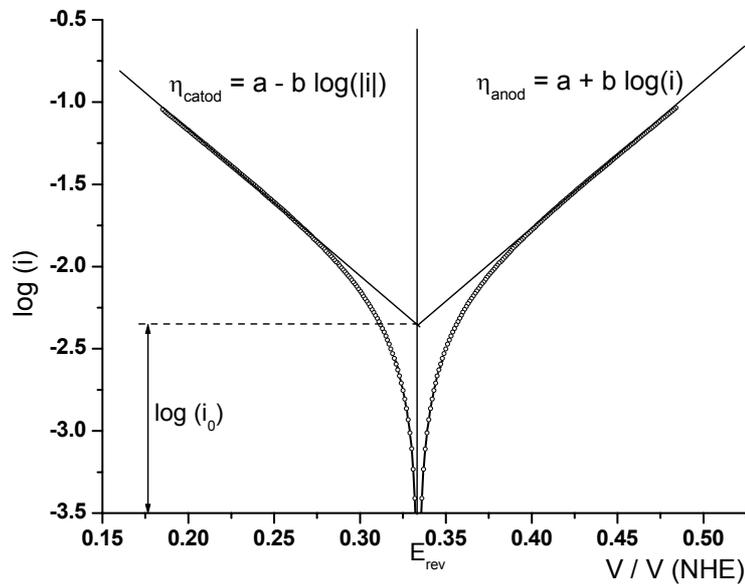
$$\ln|i| = \ln i_0 - \frac{(1-\alpha)zF\eta_c}{RT} \quad (4.22)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln|i| \quad (4.23)$$

e infine:

$$\eta_c = a_c - b_c \log|i| \quad (4.24)$$

L'introduzione della ipotesi di sovratensione elevata tanto nel caso anodico, che in quello catodico, ha dunque permesso di semplificare considerevolmente l'equazione di Butler-Volmer e di pervenire a una espressione in cui la sovratensione ha un andamento lineare con il logaritmo della densità di corrente. Tale espressione prende il nome di legge di Tafel e in figura 4.9, è riportato la sua rappresentazione grafica per la coppia Cu//Cu<sup>2+</sup>.



**Figura 4.9.** Rappresentazione grafica della legge di Tafel per la coppia Cu//Cu<sup>2+</sup>

I coefficienti che compaiono nella legge di Tafel,  $a_a$ ,  $b_a$ ,  $a_c$ ,  $b_c$ , la cui espressione è facilmente ricavabile dal confronto tra le penultime due espressioni di entrambe le trattazioni, anodica e

catodica, dipendono dalla densità della corrente di scambio  $i_0$  e dalla simmetria della barriera di attivazione  $\alpha$ .

Focalizzando l'attenzione sulla sola espressione anodica della legge di Tafel, ovvero sulla 4.20, sotto riportata per maggior visibilità:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i ,$$

esprimendola nella forma in cui compare la corrente di scambio  $i_0$ , si ottiene:

$$\eta_a = -b_a \log i_0 + b_a \log i , \quad (4.25)$$

da cui, sfruttando le proprietà dei logaritmi, la:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i}{i_0} \quad (4.26)$$

Il valore della sovratensione anodica è anche data dalla differenza tra la tensione di corrosione e quella di equilibrio:

$$\eta_a = E_{\text{corr}} - E_{\text{eq}} \quad (4.27)$$

Eguagliando i secondi membri della 4.26 e della 4.27, si ha:

$$E_{\text{corr}} - E_{\text{eq}} = b_a \log \frac{i}{i_0} \quad (4.28)$$

dividendo per  $b_a$  ed elevando a potenza di 10:

$$10^{\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{eq}}}{b_a}\right)} = \frac{i}{i_0} \quad (4.29)$$

con  $\alpha_a = 1/b_a$ , l'espressione precedente, 4.29, diventa:

$$i = i_0 10^{\alpha_a (E_{\text{corr}} - E_{\text{eq}})} \quad (4.30)$$

Considerando anche il ramo catodico delle legge di Tafel, si ottiene l'espressione completa:

$$i = i_0 \left( 10^{\alpha_a (E_{\text{corr}} - E_M)} - 10^{-\beta_c (E_{\text{corr}} - E_M)} \right) \quad (4.31)$$

Abbiamo così riottenuto l'equazione di Butler-Volmer, in una espressione più compatta, nella quale compaiono i coefficienti di Tafel  $\alpha_a$  e  $\beta_c$ .

Scrivendo l'espressione precedente, 4.31, per le coppie elettroniche  $\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  si ha:

$$i_{\text{Cu}} = i_{0_{\text{Cu}}} \left( 10^{\alpha_{\text{Cu}} (E_{\text{corr}} - E_{\text{Cu}})} - 10^{-\beta_{\text{Cu}} (E_{\text{corr}} - E_{\text{Cu}})} \right), \quad (4.32)$$

e

$$i_{\text{O}} = i_{0_{\text{O}_2}} [\text{O}_2] \left( 10^{\alpha_{\text{O}_2} (E_{\text{corr}} - E_{\text{O}_2})} - 10^{-\beta_{\text{O}_2} (E_{\text{corr}} - E_{\text{O}_2})} \right). \quad (4.33)$$

I valori del potenziale del rame e dell'ossigeno sono funzione della loro concentrazione e del pH, in quanto  $\text{OH}^-$  è il prodotto della riduzione dell'ossigeno, le loro espressioni, ottenute con la legge di Nernst sono le seguenti:

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + 0,5\Phi \log[\text{Cu}^{+2}] \quad (4.34)$$

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^0 - \Phi \text{pH} + 0,25\Phi \log[\text{O}_2] \quad (4.35)$$

con  $\Phi$ , costante di Nernst, pari a 0,059V

Le espressioni fin qui ricavate sono funzionali all'obiettivo di esprimere il potenziale di corrosione,  $E_{\text{corr}}$ , in funzione delle concentrazioni delle specie ioniche coinvolte nel processo di corrosione e quindi del rame disciolto. Infatti richiamando la condizione di equilibrio:

$$i_{\text{Cu}} + i_{\text{O}} = 0 \quad (4.36)$$

e ponendoci nelle condizioni in cui il processo di corrosione ha di sicuro luogo, con  $\eta$  elevate, che permette di trascurare nell'equazione di Butler-Volmer il contributo catodico della corrente anodica e il contributo anodico della corrente catodica, l'eguaglianza sopra scritta assume la seguente forma:

$$i_{0\text{Cu}} 10^{\alpha_{\text{Cu}}(E_{\text{corr}} - E_{\text{Cu}})} = [\text{O}_2] i_{0\text{O}_2} 10^{-\beta_{\text{O}_2}(E_{\text{corr}} - E_{\text{O}_2})} \quad (4.37)$$

Considerando il logaritmo in base 10 del primo e secondo membro si ha:

$$\log i_{0\text{Cu}} + \alpha_{\text{Cu}}(E_{\text{corr}} - E_{\text{Cu}}) = \log([\text{O}_2] i_{0\text{O}_2}) - \beta_{\text{O}_2}(E_{\text{corr}} - E_{\text{O}_2}) \quad (4.38)$$

Esplicitando il valore di  $E_{\text{corr}}$  risulta:

$$E_{\text{corr}} = \frac{1}{\alpha_{\text{Cu}} + \beta_{\text{O}_2}} \left( \log \left( \frac{[\text{O}_2] i_{0\text{O}_2}}{i_{0\text{Cu}}} \right) + \alpha_{\text{Cu}} E_{\text{Cu}} + \beta_{\text{O}_2} E_{\text{O}_2} \right) \quad (4.39)$$

Introducendo le espressioni di  $E_{\text{Cu}}$  e di  $E_{\text{O}_2}$ , ottenute dalla legge di Nernst, 4.34 e 4.35, nella precedente espressione 4.39, si ottiene:

$$E_{\text{corr}} = \frac{1}{\alpha_{\text{Cu}} + \beta_{\text{O}_2}} \left( \log \left( \frac{[\text{O}_2] i_{0\text{O}_2}}{i_{0\text{Cu}}} \right) + \alpha_{\text{Cu}} (E_{\text{Cu}}^0 + 0,5\Phi \log[\text{Cu}^{+2}]) + \beta_{\text{O}_2} (E_{\text{O}_2}^0 - \Phi\text{pH} + 0,25\Phi \log[\text{O}_2]) \right) \quad (4.40)$$

Quest'ultima equazione, 4.40, può essere scritta separando il contributo che dipende dai parametri fondamentali del sistema corrosivo, contenuti nel primo rigo dell' 4.41, da quello che dipende dalle concentrazioni di ossigeno e rame disciolto e dal pH dell'acqua, contenuti nel secondo rigo della 4.41:

$$E_{\text{Corr}} = \frac{1}{\alpha_{\text{Cu}} + \beta_{\text{O}_2}} \left( \log \left( \frac{i_{0_{\text{O}_2}}}{i_{0_{\text{Cu}}}} \right) + \alpha_{\text{Cu}} E_{\text{Cu}}^0 + \beta_{\text{O}_2} E_{\text{O}_2}^0 \right) + \frac{0,25\Phi}{\alpha_{\text{Cu}} + \beta_{\text{O}_2}} \left( 2\alpha_{\text{Cu}} \log[\text{Cu}^{+2}] + \left( \beta_{\text{O}_2} + \frac{4}{\Phi} \right) \log[\text{O}_2] - 4\beta_{\text{O}_2} \text{pH} \right) \quad (4.41)$$

Lo ione metallo  $\text{Cu}^{+2}$  è solo un'aliquota del metallo totale disciolto, giacché gran parte di esso è contenuto nei complessi solubili, secondo la seguente espressione:

$$[\text{Cu}_{\text{tot}}] = [\text{Cu}^{2+}] \cdot \left( 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot [\text{L}^-]^i \right) \quad (4.42)$$

In cui con  $\beta_i$  sono state indicate le costanti di formazioni di tutti i possibili complessi che lo ione rame può formare con i legandi  $\text{L}^-$ , organici e inorganici, presenti in soluzione. Indicando con  $\Omega$  la quantità in parentesi, la relazione precedente 4.42, diviene:

$$[\text{Cu}_{\text{tot}}] = [\text{Cu}^{2+}] \cdot \Omega \quad (4.43)$$

e l'espressione del potenziale, 4.41, si modifica in:

$$E_{\text{Corr}} = \frac{1}{\alpha_{\text{Cu}} + \beta_{\text{O}_2}} \left( \log \left( \frac{i_{0_{\text{O}_2}}}{i_{0_{\text{Cu}}}} \right) + \alpha_{\text{Cu}} E_{\text{Cu}}^0 + \beta_{\text{O}_2} E_{\text{O}_2}^0 \right) + \frac{0,25\Phi}{\alpha_{\text{Cu}} + \beta_{\text{O}_2}} \left( 2\alpha_{\text{Cu}} (\log[\text{Cu}_{\text{tot}}] - \log \Omega) + \left( \beta_{\text{O}_2} + \frac{4}{\Phi} \right) \log[\text{O}_2] - 4\beta_{\text{O}_2} \text{pH} \right) \quad (4.44)$$

L'espressione sopra riportata mostra la dipendenza del potenziale di corrosione dai diversi elementi, di seguito elencati:

- lo stato di conservazione della superficie metallica interessata dal processo di corrosione attraverso il coefficiente di simmetria della barriera energetica,  $\alpha$ , e la corrente di scambio,  $i_0$ , fattori entrambi contenuti nei coefficienti di Tafel  $\alpha_{Cu}$ , e  $\beta_{O_2}$ ;
- la composizione anionica dell'acqua e la concentrazione delle specie presenti, in grado di influenzare il termine  $\Omega$  contenuto nell'espressione;
- la concentrazione dell'ossigeno disciolto. Tale elemento, in assenza del cloro residuo, è l'unico ossidante. Stechiometricamente per ogni grammo di ossigeno consumato se ne producono quattro di rame, dei quali non tutti rimangono in forma solubile perché coinvolti nelle reazioni di precipitazioni dei sottoprodotti metallici poco solubili della corrosione;
- il valore del pH. La reazione di corrosione del rame metallico ha tra i prodotti lo ione ossidrilico  $OH^-$ , esso è coinvolto nel determinare il valore del pH dell'acqua e il suo effetto è quello di causarne un aumento;
- il valore della concentrazione di rame totale disciolto.

La tecnica di monitoraggio del metallo fin qui esposta e basata sul potenziale di corrosione, presuppone la determinazione di tutte le grandezze, ad esclusione del rame, sopra riportate. Sono però possibili una serie di considerazioni al termine delle quali è possibile limitarci alla misura del solo potenziale per ottenere il valore della misura della concentrazione di rame, grandezza appunto oggetto dello studio.

La misura della concentrazione di ossigeno e del pH rappresenta una questione che nella pratica può essere facilmente superata, accoppiando al voltmetro destinato alla misura del potenziale, una sonda in grado di misurare in tempo reale la concentrazione dell'ossigeno e il valore del pH dell'acqua. In questo modo le uniche incognite che compaiono ancora sono la composizione anionica, quali-quantitativa dell'acqua e lo stato di conservazione della parete metallica interna. Per quanto riguarda il primo aspetto, nella ipotesi in cui all'interno dell'acquedotto viaggia sempre la medesima acqua, la composizione dell'acqua diventerebbe, a seguito della prima determinazione, una costante; per quanto riguarda il secondo aspetto, l'evoluzione dello stato della parete è molto poco prevedibile, il suo aspetto cambia rapidamente nei tempi successivi all'installazione delle tubazioni, per poi assumere una configurazione quasi stabile le cui variazioni si notano solo per larghi intervalli di tempo (Lagos G., et, 2001). Una periodica taratura dello strumento predisposto a correlare i dati del

potenziale alla concentrazione del rame supererebbe quest'ultimo ostacolo. Un'operazione che risulterebbe ripetuta nei primi tempi, per poi assumere frequenze sempre più basse. Inoltre, la stechiometria della reazione di corrosione, la lentezza con cui il rame reagisce con specie chimiche per formare precipitati (Merkel T. et al, 2002) e ulteriori considerazioni sulla equazione e sugli effetti pratici del processo, permettono di semplificare ulteriormente l'espressione sopra indicata per giungere alla:

$$E_{\text{corr}} = \varepsilon_0 + \mu \cdot \log \text{Cu}_{\text{tot}} \quad (4.45)$$

essendo  $\varepsilon_0$  e  $\mu$  due coefficienti che inglobano una serie di grandezze chimiche ed elettrochimiche, nonché una serie di parametri dipendenti dalle caratteristiche qualitative dell'acqua.

In effetti, la concentrazione di ossigeno, utilizzando le indicazioni contenute nell'equazione di corrosione, è stata stimata pari a:

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_{\text{in}} - 2[\text{Cu}_{\text{tot}}] \quad (4.46)$$

con una approssimazione per eccesso, in quanto si trascura l'aliquota di rame contenuta nei composti poco solubili, da esso formati.

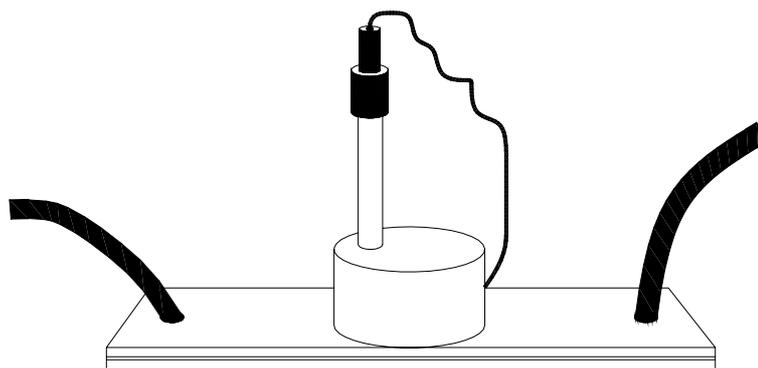
Ed il pH ancora con approssimazione per eccesso per il medesimo motivo sopra esplicitato, è stato espresso con:

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]_{\text{in}} + 2 \cdot [\text{Cu}_{\text{tot}}]} \right) \quad (4.47)$$

dove con il pedice, in, è stato indicato il valore iniziale della concentrazione delle due grandezze, ovvero il loro valore prima del periodo di stagnazione dell'acqua e, considerata valida l'ipotesi che le caratteristiche della composizione quali-quantitativa dell'acqua rimangano inalterate, si tratta di grandezze costanti e note dopo la prima determinazione.

#### 4.2.2.1.2 Sperimentazione.

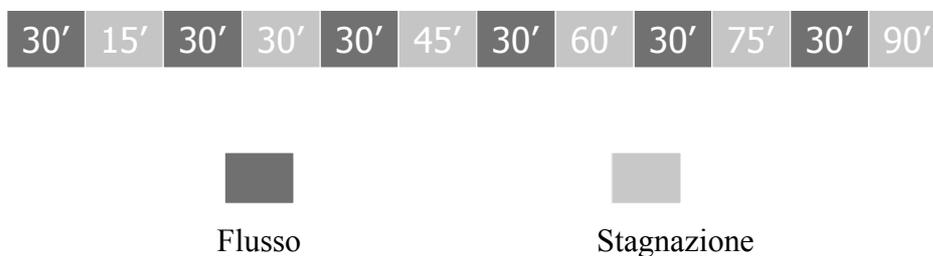
Nel campo di validità delle ipotesi sopra esposte e nella consapevolezza che misure in tempo reale di ossigeno e pH sono utili a una migliore interpretazione della concentrazione di rame disciolto, è stata condotta un'attività sperimentale volta in primo luogo a dimostrare l'applicabilità della teoria esposta nel paragrafo precedente e in secondo luogo a indagare sugli effetti che i diversi anioni disciolti in acqua hanno sul processo di corrosione. In questa fase di sperimentazione, per esigenze pratiche, non si è fatto ricorso a reali tubazioni in rame, ma a un prototipo di cella di corrosione (cfr figura 4. 10) progettata e realizzata dal Dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università di Washigton (Seattle, Washington State, U.S.A.).



**Figura 10.** Disegno della cella di corrosione

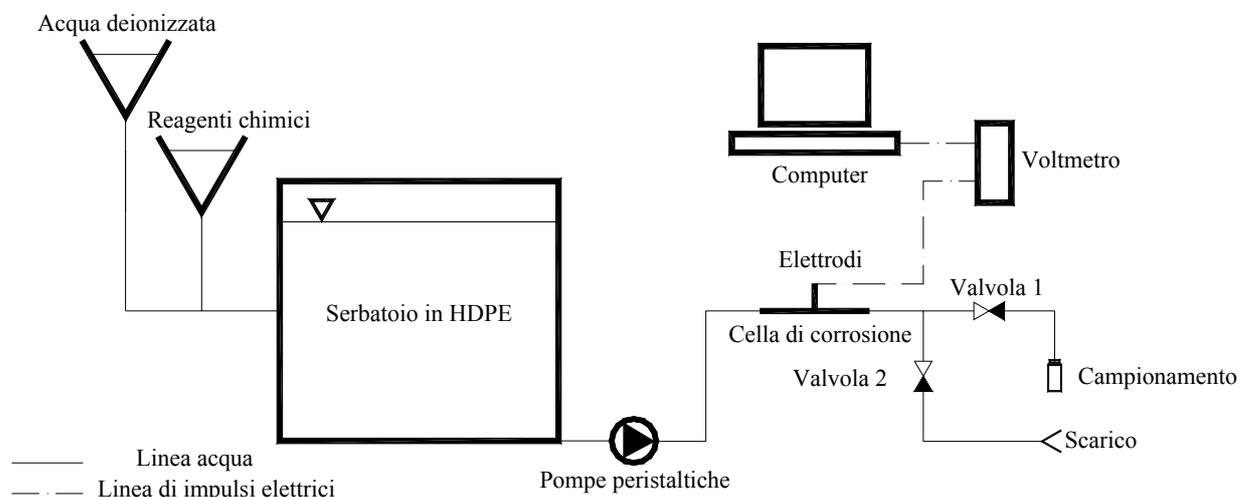
Il dispositivo sperimentale si compone di due piastre in rame affacciate di dimensione 30,5x7,62x0,63 cm e separate da un guarnizione in gomma dello spessore di 0,16 cm così da realizzare una scatola, o appunto una cella, a tenuta, di volume pari a 20 ml. Tenendo in considerazione l'ingombro della guarnizione, la superficie totale di rame esposta alla corrosione è pari a 240 cm<sup>2</sup>. Sulla piastra superiore sono praticati tre fori, due dei quali funzionali all'ingresso e all'uscita dell'acqua e il terzo destinato ad assicurare il contatto tra la punta dell'elettrodo di riferimento al calomelano (Beckman Instrument Inc., Modello 511105) e il liquido presente nell'interfase metallo/acqua. L'elettrodo è a sua volta collegato a un voltmetro (Agilent, modello # 34970A), in grado di leggere in tempo reale, grazie a un collegamento elettrico con la piastra superiore di rame, la differenza tra il potenziale del

sistema metallo/acqua interessato dalla corrosione e quello del metallo, ovvero di leggere la grandezza indicata con  $E_{corr}$ . I dati interpretati dal voltmetro sono registrati, a intervalli di tempo fissati (20 sec.) da un calcolatore collegato con un cavo di rete allo strumento.



**Figura 4.11.** Sequenza di lavoro stagnazione/flusso

L'interno della cella è periodicamente interessato dal ristagno di acqua di composizione nota, inviata alla cella, secondo una sequenza stagnazione/flusso prestabilita, (cfr figura 4.11) da due pompe peristaltiche (KNF, modello ND 100 KT.18 ) disposte in parallelo e in grado di assicurare, in modalità di funzionamento, una portata di 0,8 l/s., secondo lo schema riportato in figura 4.12.



**Figura 4.12.** Schema dell'impianto sperimentale

Definito l'impianto sperimentale, di cui la cella di corrosione rappresenta l'elemento centrale, vengono di seguito descritte le tipologie di acqua di cui sono stati investigati gli effetti sul processo di corrosione. Nel capitolo 3 è stato ampiamente trattato il tema dell'influenza della composizione ionica dell'acqua sul fenomeno corrosivo che interessa la

superficie interna delle tubazioni e quindi di conseguenza sulla qualità del bene servito agli utenti. In quella stessa sede sono state evidenziate le differenti conseguenze sul rilascio dei metalli in acqua riconducibili alla diversa composizione ionica dell'acqua e qualitativa e quantitativa. Ovvero i documenti attinenti all'argomento presenti nella letteratura internazionale indicano quali anioni disciolti in acqua e in quali concentrazioni contribuiscono a un basso tenore di rame e quali invece concorrono a un risultato contrario. Spesso però i dati riportati non sono in accordo e ciò non ha permesso di organizzare gli studi sperimentali partendo da un livello elevato di conoscenze già acquisite, infatti buona parte di quanto riportato in letteratura necessita, per ammissione degli stessi autori, di ulteriori approfondimenti. In virtù di queste considerazioni la sperimentazione è stata indirizzata inizialmente a investigare l'effetto dei diversi anioni presi singolarmente e a diverse concentrazioni, e solo successivamente a indagare sul loro effetto combinato, limitatamente alle situazioni più interessanti. In questo modo, seppur solo occasionalmente, sono state riprodotte situazioni più vicine a quelle reali secondo cui in un'acqua sono presenti contemporaneamente più anioni disciolti. In dettaglio, a partire da acqua deionizzata con il deionizzatore (Millipore, modello Rios 30) con l'aggiunta di reagenti di elevata purezza, sono state preparate e utilizzate acque contenenti:

- un tenore di bicarbonato di 25, 50, 100, 200 e 400 mg/l;
- un tenore di fosfato di 0,5, 1,0 e 2,0 mg/l;
- un tenore di solfato di 2, 4, 8 e 16 mg/l;
- un tenore di cloruro di 2, 4, 8, 16 e 32 mg/l;
- tenori costanti di solfato, cloruro e variabili di bicarbonato;
- tenori costanti di solfato, cloruro (i medesimi del test precedente) e fosfato e variabili di bicarbonato;

in totale sono state così investigate 22 tipologie di acque. Il passaggio da un'acqua all'altra è sempre stato preceduto da un lavaggio della cella con acqua leggermente (3% in peso) acidificata con  $\text{HNO}_3$  al fine di rimuovere chimicamente, oltre che meccanicamente per l'effetto degli sforzi di taglio generati dal flusso, i depositi di sottoprodotti poco solubili della corrosione eventualmente formatisi durante la precedente fase sperimentale. Tale operazione ha svolto la funzione di contrastare l'invecchiamento della superficie metallica, o meglio, agendo su di una superficie già invecchiata, di "ringiovanirla". In questo modo alla partenza di ciascun test, la superficie metallica si è trovata nelle medesime condizioni.

I reagenti utilizzati come fonte di ioni sono stati  $\text{NaHCO}_3$  (bicarbonato di sodio),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (fosfato di sodio bibasico),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (solfato di sodio) e  $\text{NaCl}$  (cloruro di sodio). La scelta di impiegare sali, tutti a base di sodio, ha risposto all'esigenza di non determinare ambiguità nella individuazione dell'agente responsabile di un effetto capace di condizionare chiaramente, in bene o in male, il processo corrosivo. Si è voluto infatti evitare situazioni in cui le diverse acque analizzate differissero anche nel catione disciolto oltre che nell'anione ed inoltre situazioni in cui fossero presenti simultaneamente più cationi. Quest'ultimi infatti, presentando il medesimo segno, positivo, della valenza dello ione metallico, competono con esso nelle reazioni di complessazione e precipitazione che coinvolgono gli anioni.

L'adozione di una sequenza stagnazione/flusso, riportata in figura 4.11, costruita con tempi di stagnazione variabili, da 15 a 90 min, intervallati da tempi di flusso costanti di 30 min, è servita a valutare l'influenza del tempo di contatto acqua/parete metallica sul valore finale della concentrazione di rame presente in acqua nella ipotesi che il volume interno della cella non risentisse dei test precedenti. Tempi di lavaggio di 30 min. infatti, garantiscono il completo ricambio dell'acqua presente nella cella.

Al termine di ciascun periodo di stagnazione, il volume d'acqua presente nella cella è stato campionato ed analizzato con uno spettrofotometro ad assorbimento atomico (Varian, modello SpectrAA). Le concentrazioni di rame rilevate dallo strumento sono state messe in relazione per ciascuna acqua analizzata, al tempo di stagnazione e al potenziale di corrosione. I risultati sono riportati e discussi nella successiva sessione.

#### 4.2.2.1.3 Risultati.

Dai dati acquisiti durante l'attività sperimentale condotta sulla cella di corrosione è possibile ricavare una serie di osservazioni e considerazioni i cui effetti non si esauriscono nel chiarire diversi aspetti del fenomeno di corrosione, ma offrono spunti per successivi ed ulteriori approfondimenti. Come già anticipato nel paragrafo precedente, l'insieme degli elementi raccolti riguarda, al variare della composizione ionica dell'acqua e del tempo di stagnazione, i valori, misurati al termine di ciascun periodo di stagnazione, del potenziale di corrosione e delle concentrazioni di rame disciolto. Strumentale all'organicità della trattazione, è sembrato utile suddividere i risultati ottenuti in due sezioni, la prima avente per

tema l'influenza del chimismo dell'acqua sul processo di corrosione e la seconda invece la correlazione esistente tra il potenziale di corrosione e la concentrazione di rame disciolto.

Riguardo al primo dei due aspetti sono stati prodotti una serie di grafici rappresentati nelle figure 4.13, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19. Nei primi quattro diagrammi, concentrazione rame-tempo di stagnazione, è evidenziato per ciascuno ione disciolto, in successione bicarbonato, solfato, fosfato e cloruro, il contributo che esso ha sul processo di corrosione in relazione alla sua concentrazione. Il diagramma in figura 4.17 mostra invece gli effetti prodotti da un'acqua sintetica caratterizzata da una concentrazione costante di solfati (16 mg/l) e cloruri (4 mg/l) e variabile tra 0 e 0,5 mg/l di fosfati e da 25 a 400 mg/l di bicarbonato. L'ultimo diagramma invece, dà risalto all'effetto che si ha sul rilascio di rame nella condizione in cui sono contemporaneamente presenti in acqua più specie anioniche. È infatti rappresentato graficamente un confronto, a parità di tempo di stagnazione, fra le concentrazioni di rame ottenute da un'acqua in cui è presente un solo anione tra bicarbonato, solfato, cloruro e fosfato e un'acqua in cui sono tutti contemporaneamente presenti. Rispondente all'esigenza di non falsare il confronto, ciascuna specie anionica presenta la medesima concentrazione sia nell'acqua che la vede come unico elemento disciolto, sia nell'acqua caratterizzata dalla presenza simultanea dei quattro anioni sopra elencati.

Volgendo un rapido sguardo alla totalità dei grafici riportati, si nota, in alcuni casi in maniera più netta, in altri meno, un tipico andamento della concentrazione di rame col tempo di stagnazione. Siffatto trend è conseguenza della svolgimento di diversi processi fisici e chimici, che partendo quasi simultaneamente, evolvono con velocità differenti e variabili nel tempo. Nello specifico, alla dissoluzione del rame metallico si aggiunge, a seguito di un rinnovo delle caratteristiche dell'acqua stagnante, l'eventuale dissoluzione chimica di sali metallici ereditati da un precedente processo di corrosione e precipitazione. L'effetto complessivo è un aumento della concentrazione di rame, contrastato dalla precipitazione di composti metallici poco solubili allorquando si verificano per essi condizioni di sovrasaturazione. Lo squilibrio di concentrazione creato dai precedenti processi che agiscono solo localmente, tra le zone del volume d'acqua prossime alla parete metallica e quelle più interne è poi regolato dal processo diffusivo che tende a omogeneizzare le condizioni chimico-fisiche dell'acqua in ogni punto del suo volume. L'esiguo spessore (0,16 cm) del volume interno della cella di corrosione spinge a considerare rapido l'effetto del processo diffusivo e quindi poco influente sugli andamenti della concentrazione di rame registrati

sperimentalmente al variare del tempo di stagnazione e descritti nei successivi grafici. E appunto da un'analisi più dettagliata di essi, è possibile ricavare le considerazioni di seguito riportate.

Riguardo lo ione bicarbonato (cfr figura 4.13) appare evidente l'azione inibente il processo di corrosione da esso svolta. Infatti, al solo aumentare della concentrazione da 25 a 100 mg/l, la concentrazione di rame si riduce a circa 1/3. Dallo stesso diagramma si evince la sensibilità del processo di corrosione alle basse e alte concentrazioni di bicarbonato, dove con basse, abbiamo indicato concentrazioni inferiori ai 50 mg/l e con alte, concentrazioni superiori ai 100 mg/l. Ovvero, quello che non si nota è una diminuzione della concentrazione di rame proporzionale all'aumento della concentrazione di bicarbonato. I risultati ottenuti sono però influenzati dalla geometria del sistema, ovvero dal ridotto volume di acqua compreso tra le due piastre in rame che rende trascurabile l'effetto della diffusione molecolare.

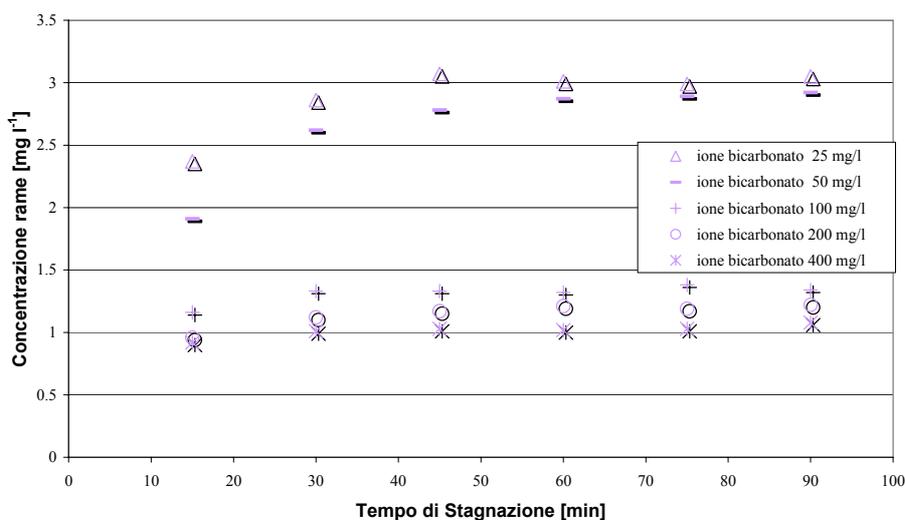
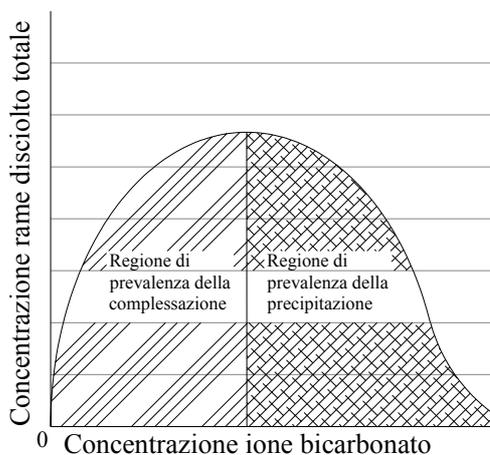


Figura 4.13 Effetto dello ione bicarbonato sul rilascio di rame a differenti tempi di stagnazione

Esperimenti condotti, hanno messo in luce, in accordo con la letteratura internazionale, un'influenza sul processo di corrosione non così chiaro come emerge dal grafico in figura 4.13. Infatti la duplice possibilità offerta allo ione rame di formare frequentemente con il bicarbonato numerosi complessi solubili e precipitati poco solubili, determina che, all'aumentare della concentrazione del bicarbonato in acqua, l'andamento delle concentrazioni di rame descrive una parabola con il vertice rivolto verso l'alto. Ricordando la relazione che esprime la formazione dei complessi e dei precipitati, nell'ipotesi che lo ione

metallo non sia limitante nei due processi, si ricava che all'aumentare della concentrazione di bicarbonato in acqua, aumenta la concentrazione di complessi metallici solubili e quindi di metallo totale disciolto, ma aumenta anche, una volta raggiunta la soglia di sovrasaturazione, la velocità di precipitazione dei composti metallici poco solubili. Allora accade che per determinate concentrazioni di bicarbonato il primo effetto prevale sul secondo e viceversa. Nel primo caso si avrà il tratto ascendente della parabola, nel secondo il tratto discendente, secondo quanto riportato schematicamente nel grafico di figura 4.14.



**Figura 4.14.** Influenza della concentrazione di bicarbonato sulla concentrazione di rame totale

Riprendendo la disamina sull'effetto degli ioni investigati, osservando le figure 4.15 e 4.16, si evidenzia di nuovo un'azione positiva sulla riduzione del processo di corrosione, esercitata tanto dai solfati, quanto dai fosfati. Per entrambi infatti, ad un aumento di concentrazione fa riscontro una diminuzione delle concentrazioni di rame totale in soluzione. Un aspetto interessante è dato dalla soglia di concentrazione a partire dalla quale è possibile registrare un effetto benefico dello ione sul processo di corrosione. Confrontando infatti i diagrammi di figura 4.13, 4.15 e 4.16 si nota che è sufficiente una quantità davvero esigua di fosfato perché la concentrazione di rame in acqua si mantenga su valori bassi ed inoltre che a parità di concentrazione di rame in acqua è necessario utilizzare una quantità di bicarbonato che è di un ordine di grandezza superiore a quella di fosfato, mentre il solfato si colloca in una posizione intermedia di questa particolare classifica. Dunque quello che è stato messo in luce è il diverso potere inibente del processo di corrosione che caratterizza gli anioni ed il fosfato appare il più efficace.

REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI

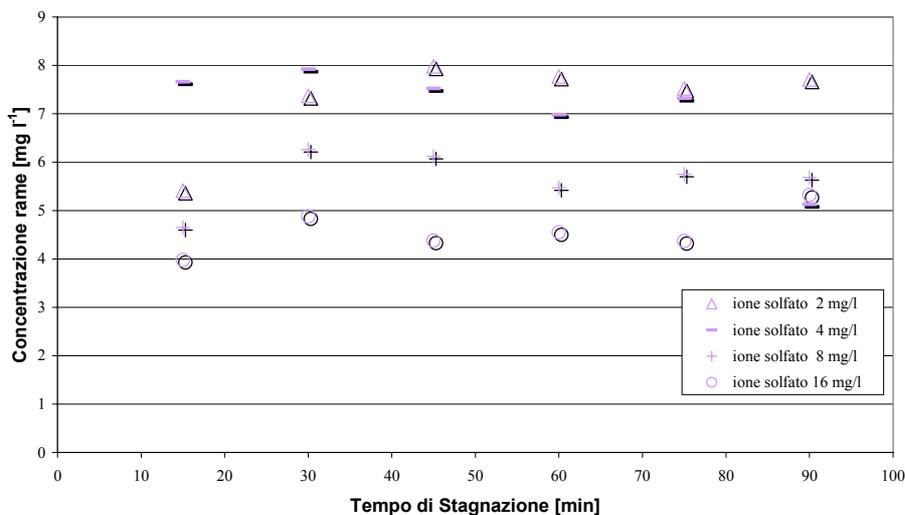


Figura 4.15 Effetto dello ione solfato sul rilascio di rame a differenti tempi di stagnazione

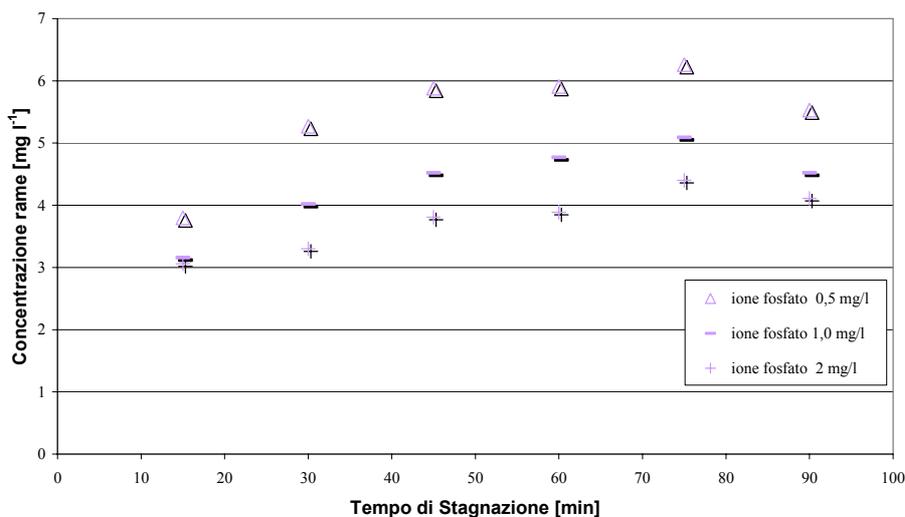


Figura 4.16. Effetto dello ione fosfato sul rilascio di rame a differenti tempi di stagnazione

Di contro però, la presenza dei fosfati in acqua potabile non è consueta come lo è per il bicarbonato ed inoltre per certi aspetti è anche avversata perché i fosfati favoriscono lo sviluppo di sostanze non gradite come le alghe, per le quali essi rappresentano un nutriente.

Passando ad esaminare il diagramma in figura 4.17, rappresentativo dell'effetto dello ione cloruro sul processo di corrosione, non è possibile dedurre un'influenza diretta tra la concentrazione di rame e la concentrazione di cloruro, a causa della presenza di dati

altalenanti. Ciò porta a concludere che ai fini di ridurre il rilascio di rame, la presenza di cloruri in acqua non è determinante.

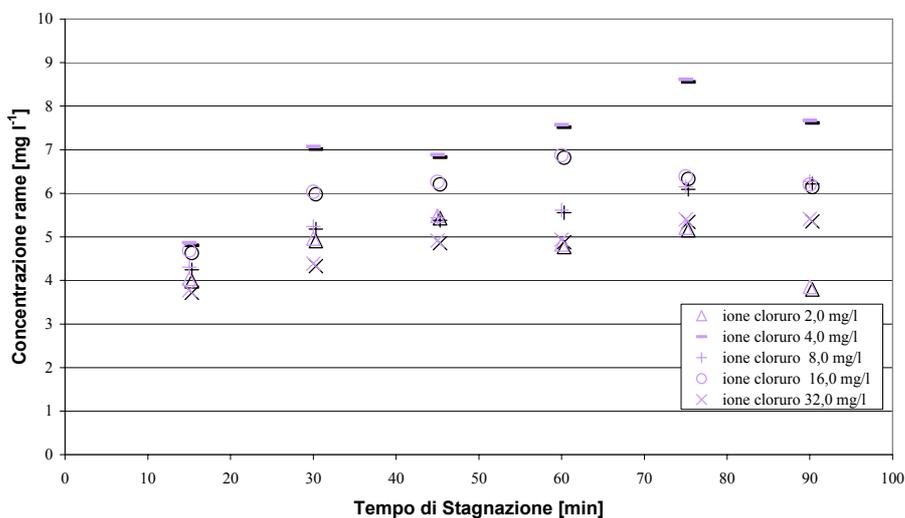
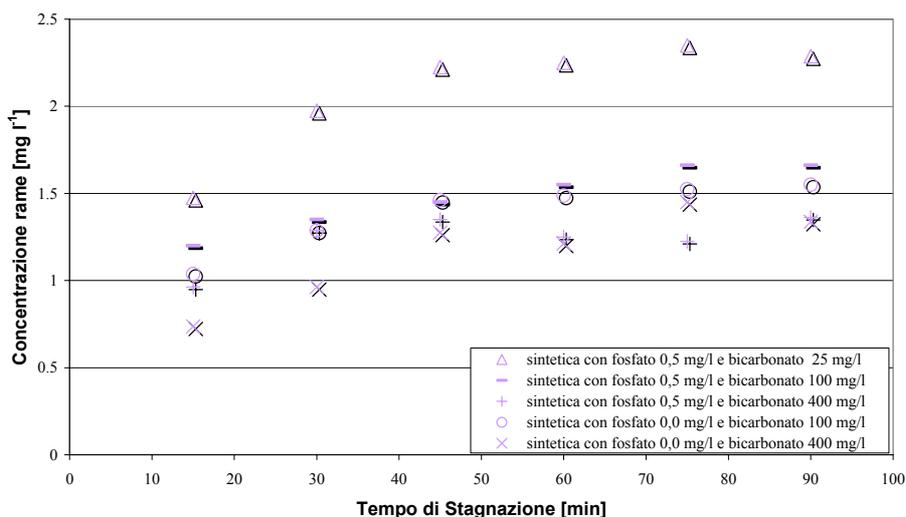


Figura 4.17. Effetto dello ione cloruro sul rilascio di rame a differenti tempi di stagnazione

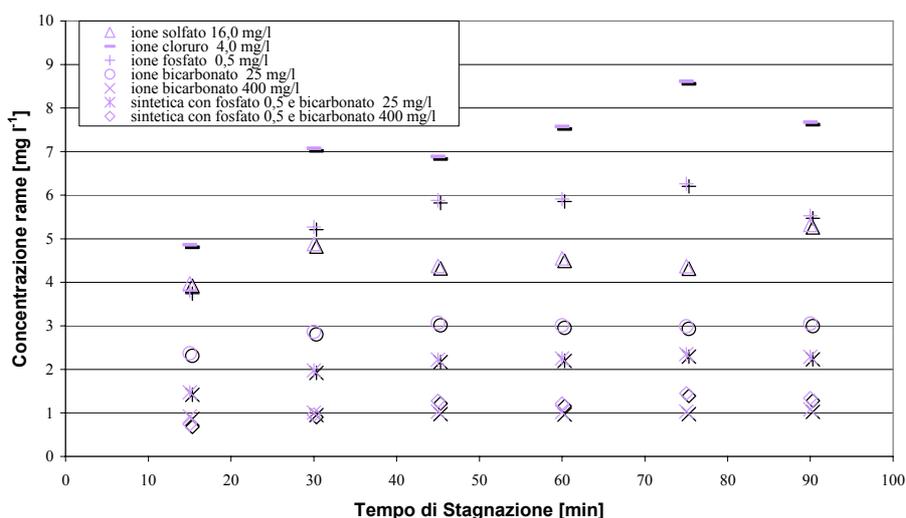
In figura 4.18 è riportato l'andamento delle concentrazioni di rame con il tempo di stagnazione per un'acqua caratterizzata da una composizione chimica più completa e più vicina alle caratteristiche reali se confrontata con le precedenti, dal momento che in essa sono presenti simultaneamente bicarbonato, fosfato, solfato e cloruro, quest'ultimi due con una concentrazione costante e pari a rispettivamente a 16 e 4 mg/l, mentre per fosfato e bicarbonato sono state studiate concentrazioni variabili rispettivamente di 0 e 0,5 mg/l per i fosfati e 25, 100 e 400 mg/l per il bicarbonato. La volontà di variare le concentrazioni di questi due anioni è dipesa dalla considerazione che il bicarbonato è lo ione più comune presente in acqua e il fosfato è quello che ha mostrato il maggior potere inibente del processo. Dai risultati ottenuti si ricava sia una conferma dell'azione di contrasto svolta dal bicarbonato e dal fosfato nei confronti della corrosione, già emersa nei grafici precedenti, sia la constatazione dell'assenza per essi, limitatamente al valore di concentrazione investigato, della sovrapposizione degli effetti dal momento che i valori di concentrazione di rame registrati per un'acqua caratterizzata da un tenore di bicarbonato di 100 e di 400 mg/l, sono stati i medesimi sia in assenza di fosfati che in presenza di essi con una concentrazione di 0,5 mg/l. Infine esaminando i dati riportati nel successivo diagramma in figura 19 inseriti con il

**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
**INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E**  
**SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI**

proposito di confrontare l'azione singola degli anioni con la loro azione combinata, è possibile dedurre l'esistenza di una sovrapposizione degli effetti non evidente però quando la concentrazione di bicarbonato è elevata (nel caso in esame pari a 400 mg/l). In queste condizioni infatti l'effetto inibente del bicarbonato è tale da nascondere l'effetto degli altri anioni.



**Figura 418.** Effetto di un'acqua sintetica sul rilascio di rame a differenti tempi di stagnazione



**Figura 4.19.** Confronto tra gli effetti di un'acqua sintetica e un'acqua contenente un singolo anione disciolto

Però spostandoci a valori di concentrazione inferiori (25 mg/l) la sovrapposizione degli effetti dei singoli anioni è visibile come testimonia la differenza nei valori di concentrazione di rame, ricavati, a parità di tempo di stagnazione, per un'acqua contenente solo bicarbonato a 25 mg/l e un'acqua sintetica con solfati, cloruri, fosfati e il medesimo tenore di bicarbonato.

L'utilità dei risultati riportati e discussi in questa sessione risiede nella possibilità di utilizzare il pretrattamento dell'acqua come rimedio alla corrosione. Pretrattare l'acqua consiste nel dosare in essa opportuni reagenti chimici, innocui per la salute, e in grado di limitare l'azione corrosiva dell'acqua e di conseguenza il tenore di metallo in essa presente. A tal fine è necessario conoscere quali reagenti sono più efficienti, un giudizio che si basa sia sul potere inibente della sostanza che sui costi dell'operazione. Grazie alle indagini sperimentali portate a termine è stato possibile chiarire, anche in riferimento alle incertezze presenti in letteratura, il ruolo che i diversi anioni disciolti in acqua hanno sul processo di corrosione. Inoltre da un'attenta analisi si è visto che essi possono essere inseriti all'interno di due gruppi, composti rispettivamente da anioni che non influenzano il processo di corrosione e quelli che invece lo influenzano e ancora tra quest'ultimi è possibile stilare una classifica in base all'entità del potere inibente dimostrato. In ultimo è stata messa in luce l'esistenza, sebbene condizionata dal tenore del bicarbonato, di una sovrapposizione degli effetti.

Come preannunciato in precedenza, però, la discussione riguardo l'effetto della composizione ionica dell'acqua sul processo di corrosione rappresenta solo una parte degli studi che hanno caratterizzato il lavoro sperimentale condotto sulla cella di corrosione e per l'esattezza non quella parte rispondente direttamente alla finalità della ricerca che è appunto dimostrare, attraverso l'applicazione pratica, la validità del metodo indiretto del monitoraggio del rame in acqua basato sulla misura del potenziale di corrosione. A tal fine, per ogni acqua investigata, sono stati costruiti dei diagrammi potenziale di corrosione-logaritmo della concentrazione di rame, riportati nelle successive figure 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24.

Osservandoli si può notare una buona corrispondenza esistente tra le due grandezze messe in relazione almeno per quelle situazioni in cui è risultata evidente l'influenza dello ione disciolto in acqua sul processo di corrosione, ovvero per acque in cui sono presenti bicarbonato, solfati e fosfati, singolarmente oppure contemporaneamente. La precedente affermazioni vuole evidenziare come l'assenza di un chiaro effetto sul processo di corrosione riscontrata per i cloruri si traduca in un'assenza di una buona correlazione tra i logaritmi della concentrazione di rame e il potenziale di corrosione.

REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI

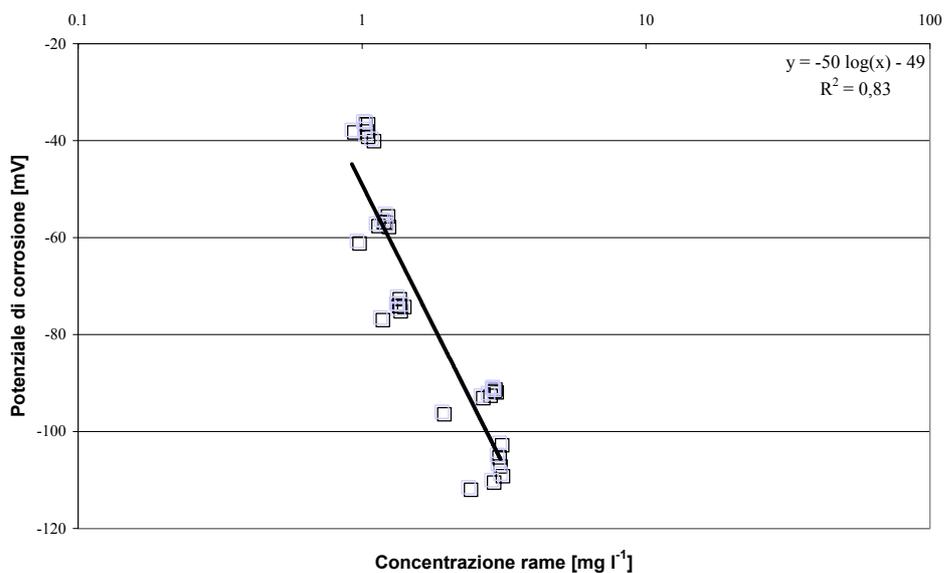


Figura 4.20 Correlazione  $E_{\text{corr}}\text{-log}[\text{Cu}]$  in presenza di bicarbonati

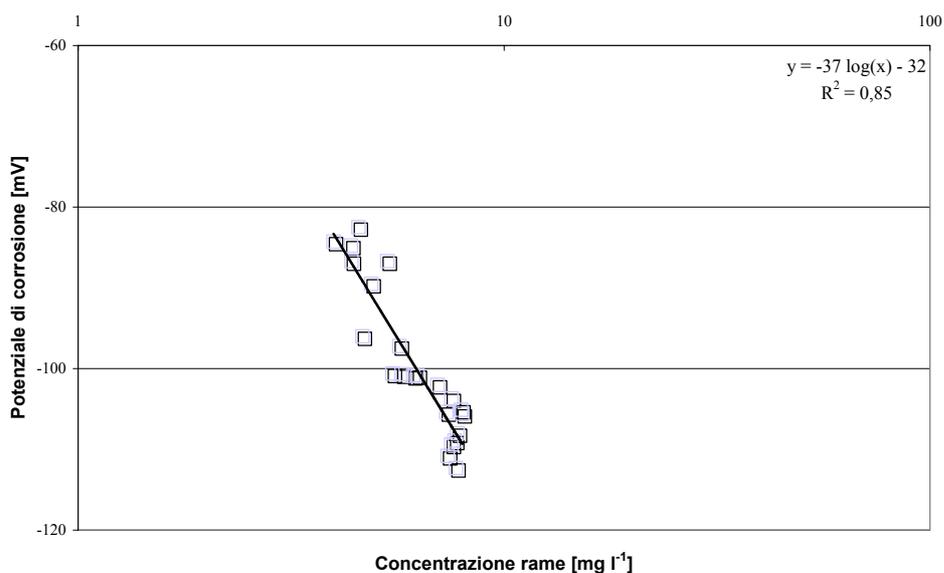


Figura 4.21. Correlazione  $E_{\text{corr}}\text{-log}[\text{Cu}]$  in presenza di solfati

In tutti gli altri casi le rette di regressione nel diagramma semilogaritmo presentano coefficienti di correlazione ( $R^2$ ) superiori allo 0,8, mentre per i cloruri tale grandezza si attesta a circa lo 0,35 e mentre in tutti gli altri casi i dati si allineano lungo rette, nel caso dei cloruri essi sono contenuti in un fuso che in un diagramma semilogaritmo è di scarsa utilità

REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI

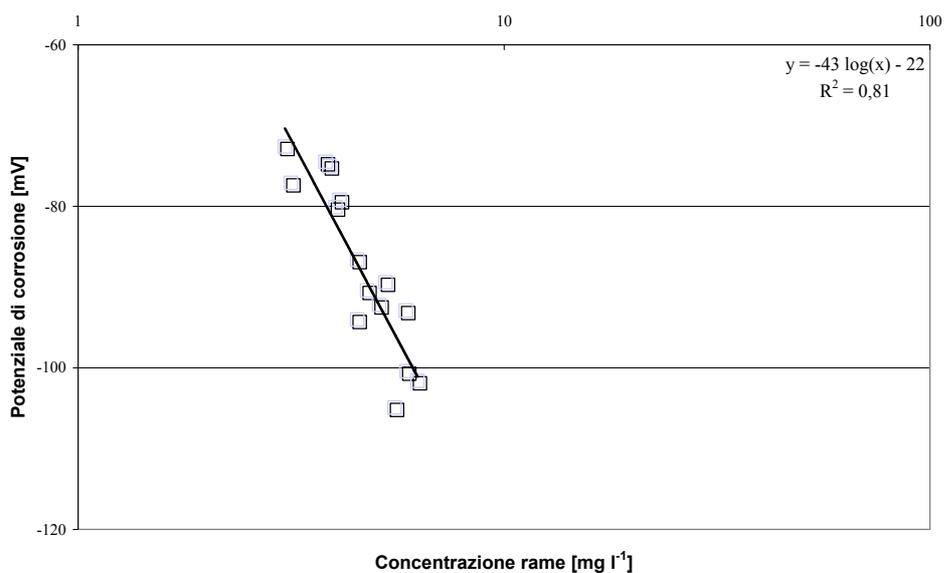


Figura 4.22. Correlazione  $E_{\text{corr}}-\log[\text{Cu}]$  in presenza di fosfati

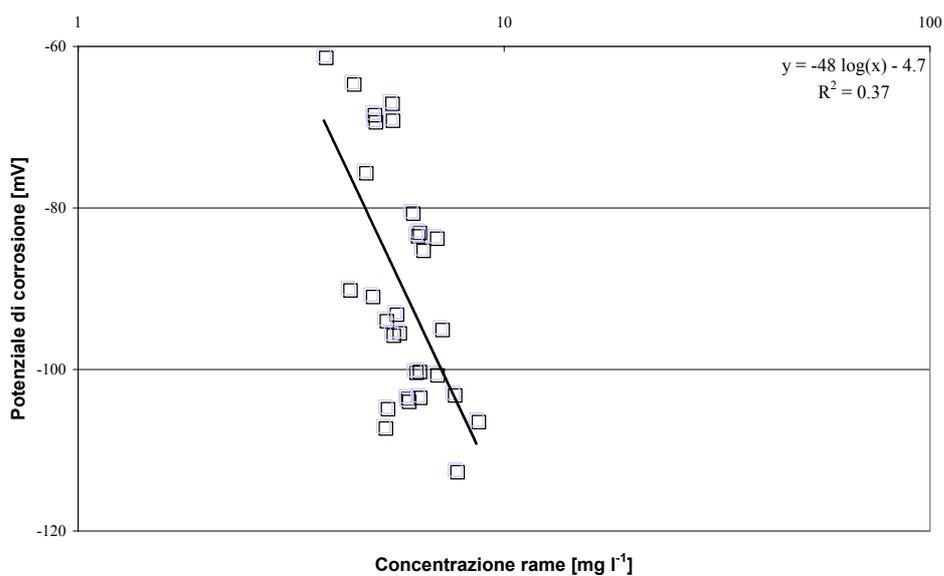
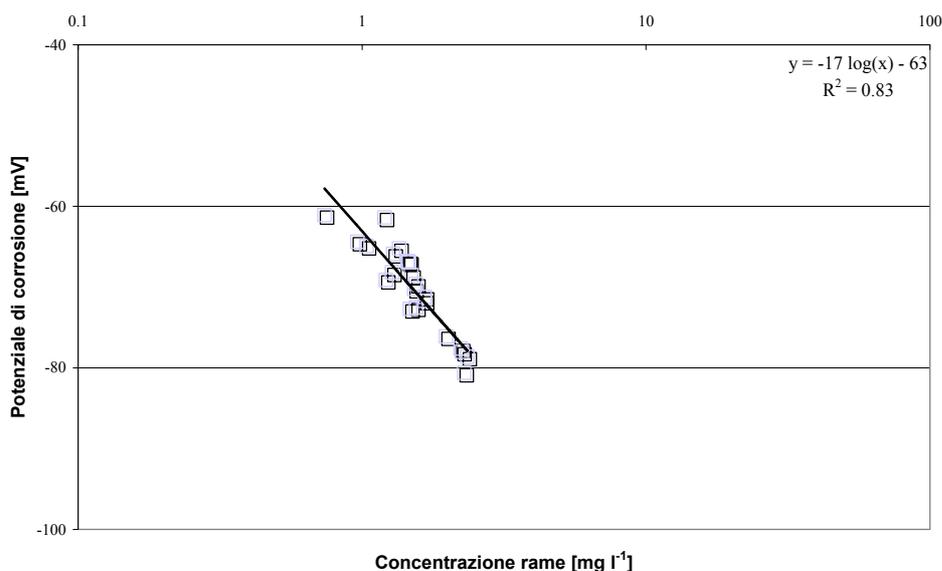


Figura 4.23. Correlazione  $E_{\text{corr}}-\log[\text{Cu}]$  in presenza di cloruri

I risultati ottenuti confermano dunque la validità del metodo e spingono ad approfondire gli studi al fine di migliorare tale metodologia in previsione di una sua applicazione pratica a strumenti che, collegati ai rubinetti, siano in grado di restituire in tempo reale il valore della concentrazione di rame disciolto nel volume d'acqua erogato.



**Figura 4.24.** Correlazione  $E_{\text{corr}}-\log[\text{Cu}]$  per un'acqua sintetica

#### 4.2.2.2 Consumo di ossigeno.

La possibilità di monitorare indirettamente la concentrazione di rame attraverso la misura della variazione della concentrazione di ossigeno disciolto nell'intervallo di tempo in cui l'acqua è ferma nelle condotte, deriva dall'analisi della reazione che descrive appunto il processo di corrosione di un metallo in acqua:



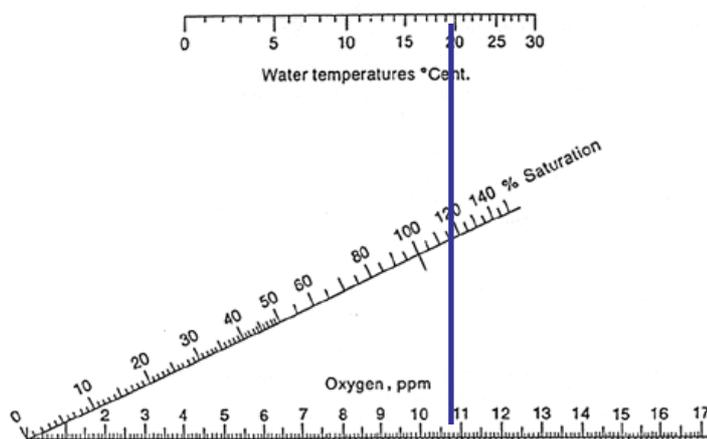
dove con M è stato indicato il generico metallo costituente la tubazione o la parte di essa interessata dalla corrosione e con  $\alpha$  il numero di elettroni scambiati. La reazione suggerisce che alla ionizzazione del rame metallico con conseguente aumento della sua concentrazione in acqua fa riscontro una diminuzione di quella dell'ossigeno

Disponendo quindi una sonda per l'ossigeno in una sezione della tubazione, è possibile ottenere il dato della sua concentrazione un istante dopo l'inizio del periodo di stagnazione dell'acqua e un istante immediatamente prima della fine. Lo scarto fra essi restituisce il consumo di ossigeno durante la stagnazione, espresso in termini di concentrazione. Da semplici considerazioni di carattere geometrico però e dalle indicazioni

fornite dalla reazione di corrosione è possibile risalire al volume di acqua interessato dalla presenza di metallo disciolto e al valore della sua concentrazione. In linea teorica dunque la tecnica qui accennata mostra un buon livello di semplicità e di precisione tanto nella misura della grandezza diretta, l'ossigeno disciolto, quanto nell'interpretazione di quella indiretta, il metallo solubilizzato. Vengono di seguito illustrati i principi del metodo e messe in evidenza le difficoltà che lo caratterizzano e i problemi che da esse derivano.

#### 4.2.2.2.1 Principi teorici.

L'ossigeno è uno degli elementi, la cui presenza in acqua potabile è indubbia, dal momento che in sua assenza un'acqua non possiede il requisito di potabilità. Concentrazioni nulle di ossigeno disciolto sono in regola messe in relazione allo sviluppo anteriore o contemporaneo di reazioni volte a rendere inerti chimicamente o biologicamente sostanze che non presentano tale proprietà e quindi potenzialmente dannose. Attesa quindi l'assenza di tali sostanze in acqua, in essa si rinviene ossigeno disciolto con concentrazioni prossime a quella di saturazione per le particolari condizioni di temperatura e pressione in cui il sistema si trova. (cfr figura 4.25).



**Figura 425.** Valutazione grafica della concentrazione di ossigeno a saturazione per un'acqua alla temperatura di 15°C

Dunque la naturale presenza dell'ossigeno nell'acqua potabile rende concreta la possibilità che si verifichino quelle condizioni di squilibrio elettrochimico responsabili della

corrosione e conseguente solubilizzazione del rame costituente la tubazione. La reazione chimica che descrive il processo, specializzata per il rame è la seguente:



Da essa si ricava che una mole di ossigeno molecolare ( $\text{O}_2$ ) è responsabile della ionizzazione di due moli di rame metallico. Ricordando che il peso atomico del rame è 65,55 una e dell'ossigeno molecolare 32 una, ne deriva che per ogni grammo di ossigeno consumato, entrano in soluzione quattro grammi circa di rame. Infatti, in un grammo di ossigeno sono contenute un numero di moli di ossigeno molecolare pari a :

$$\text{moli O}_2 = \frac{\text{peso O}_2}{\text{peso molecolare}} = \frac{1}{32} = 3,125 \cdot 10^{-2} ; \quad (4.49)$$

poiché le moli di rame ionico prodotto sono il doppio di quelle di ossigeno consumato,

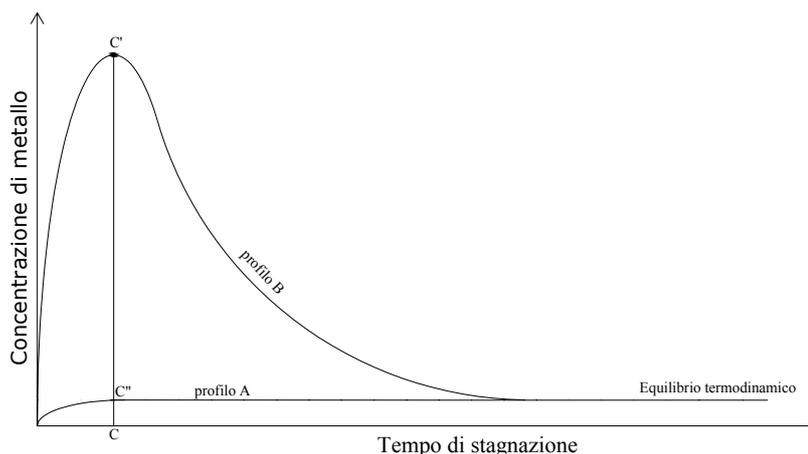
$$\text{moli Cu}^{2+} = 2 \cdot \text{moli O}_2 \quad (4.50)$$

i grammi di rame solubilizzati sono pari a:

$$\text{grammi Cu}^{2+} = \text{moli Cu}^{+2} \cdot \text{peso atomico} = 6,25 \cdot 10^{-2} \cdot 65,55 = 4,0 \text{ g} . \quad (4.51)$$

Le considerazioni fin qui esposte, che consentono di stimare la quantità di rame ionizzato in un certo intervallo temporale sfruttando il consumo di ossigeno registrato nel medesimo lasso di tempo, sono rigorose, nell'ipotesi in cui quello la corrosione sia l'unico processo che coinvolge e l'ossigeno e il rame disciolto e che non vi siano altri agenti ossidanti. Come è stato spesso ricordato in precedenza non è possibile ricondurre il fenomeno del rilascio di metallo in acqua e quindi di rame dalla tubazione al solo processo di corrosione elettrochimico, dal momento che esso è ben più complesso. Riprendendo il discorso interrotto poc'anzi, per quanto riguarda l'ossigeno, attesa l'assenza nell'acqua potabile di sostanze in forma ridotta che richiedono ossigeno per trasformarsi, il consumo di ossigeno può, senza

dubbi, essere messo in relazione al solo processo di corrosione, ovvero tutto l'ossigeno consumato è speso per corrodere la superficie metallica, mentre per quanto riguarda il rame in forma ionica che si rinviene in soluzione, esso è generato certamente dalla corrosione della parete metallica, ma può presentare come ulteriore fonte i sali metallici depositatesi sulla superficie interna del tubo. Essi infatti rilasciano rame a seguito del verificarsi di situazioni di sottosaturazioni, altamente probabili nei primi istanti in cui l'acqua si arresta nelle tubazioni, dal momento che in essa il contenuto di rame metallico è zero. Inoltre, non tutto il rame ionizzato dall'ossigeno rimane in soluzione, parte di esso, per effetto del verificarsi di condizioni di sovrasaturazione, viene coinvolto in un processo di precipitazione di sottoprodotti della corrosione, responsabile di una riduzione della concentrazione del rame solubile. Entrambi i processi di dissoluzione e precipitazione di sali metallici alterano il rapporto tra l'ossigeno consumato ed il rame ionizzato e quindi rischiano di inficiare il metodo. È possibile però fare delle considerazioni che lo riabilitano. Osservando il grafico in figura 4.26 si nota che le concentrazioni di metallo in acqua, tanto in condizioni di tubazioni mature, profilo A, o tubazioni giovani, profilo B, mostrano nei primi tempi, successivi all'arresto dell'acqua, un andamento monotono, in cui la prevalenza dell'effetto della dissoluzione del metallo sulla sua precipitazione tende progressivamente a diminuire con il tempo di stagnazione fino ad annullarsi in corrispondenza del massimo della curva del profilo A, indicato con C'', e del profilo B, indicato con C'.



**Figura 4.26.** Possibili andamenti delle concentrazioni di metallo durante episodi di stagnazione dell'acqua.

In più di una occasione è stato chiarito che gli andamenti riportati in figura 4.26 sono caratteristici di tutte le acque e differenze, a parità di età della tubazione, relative al punto del

grafico in cui si colloca il valor massimo, ovvero alla corrispondente concentrazioni di rame ed al corrispondente tempo di stagnazione, si colgono solo nel considerare acque di composizione chimica differente.

Quindi, nel rispetto del principio della chimica che lega la velocità di formazione dei precipitati al prodotto della concentrazione dei reagenti, per un'acqua che si caratterizza per la costanza delle sue caratteristiche chimiche, il valore della velocità di precipitazione dipende solo dalla concentrazione del rame disciolto. E al valore di tale grandezza concorre sia il rame proveniente dalla parete metallica a seguito dell'azione corrosiva esercitata dall'ossigeno, sia quello proveniente eventualmente dalla dissoluzione chimica, a seguito del verificarsi di condizioni di sottosaturazione, di sali metallici, presenti sulla parete interna del tubo. Tali composti mostrano proprietà fisiche, chimiche e meccaniche, ancora legate alle tipologia di acqua trasportata. Quindi nell'ipotesi di considerare un'acqua dalle caratteristiche chimiche costanti, il contributo alla concentrazione del rame disciolto dovuto alla dissoluzione dei sottoprodotti può essere considerato costante al variare dell'episodio di stagnazione. In virtù di tali ragionamenti si può ammettere che l'unico processo significativamente responsabile della variazione della concentrazione di metallo in acqua è la diversa quantità di ossigeno consumato e che la quantità di rame rilevabile in soluzione è una percentuale, costante per una stessa acqua, di quella predetta dalla reazione di corrosione. Una percentuale che, in linea di principio, è destinata a variare con il tempo di stagnazione, ma che attese le basse velocità della precipitazione e della dissoluzione dei sali metallici, può ritenersi attendibilmente costante nella regione più prossima all'origine degli assi del disegno in figura 4.26, ovvero nei tempi immediatamente prossimi all'inizio della fase di stagnazione. Si delineano così alcuni limiti di questo metodo, ovvero esso perde di affidabilità con il progressivo aumentare dei tempi di stagnazione e diventa inaffidabile a causa del sorgere di ambiguità, per tempi in cui il massimo delle curve riportate in figura 4.26 è superato. In queste condizioni, infatti, ad una lenta o nulla riduzione della concentrazione di ossigeno, può far seguito una variazione della concentrazione di metallo da nulla (profilo A) a rapida (profilo B). Dunque per brevi tempi di stagnazioni, più vicini alle reali abitudini dei consumatori, la stima della concentrazione di rame, ottenibile dalla correlazione con il consumo di ossigeno, è in grado fornire dati utili alla sua determinazione e quindi al controllo della qualità dell'acqua erogata.

In conclusione, la tecnica di monitoraggio indiretto del rame basata sulla determinazione del consumo di ossigeno è caratterizzata da una estrema semplicità non accompagnata però da una buona ampiezza del campo della sua applicabilità.

#### 4.2.2.2.2 Sperimentazione.

Al fine di testare la validità del metodo appena descritto e di cui si è ampiamente discusso nel paragrafo precedente, è stata svolta una simulazione di stagnazione in reali tubi di rame, gli stessi adibiti nella pratica al trasporto dell'acqua nelle abitazioni. La necessità di orientare gli studi di corrosione oltre la cella di corrosione è dipeso da due considerazioni, la prima legata alla maggiore aderenza dei tubi rispetto alla cella alle reali condizioni di una rete di distribuzione, la seconda dipesa dall'esiguo volume, 20 ml, di acqua contenuto nella cella che non consente misure accurate della concentrazione di ossigeno disciolto. Per esse è infatti necessario assicurare un battente di un paio di cm al di sopra della sonda di misura, condizioni che un volume di 20 ml non è in grado di rispettare. Al fine di aumentare il volume a disposizione per le misure sono stati utilizzati spezzoni di tubi in rame della lunghezza ( $l_u$ ) di 50 cm con un diametro interno ( $D$ ) di 14 mm. In virtù di tali caratteristiche geometriche, deriva che il volume  $V$ , a disposizione dell'acqua per il ristagno è di

$$V = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot l_u = \frac{\pi \cdot 0,14^2}{4} \cdot 5 = 0,0771 = 77 \text{ ml} \quad (4.52)$$

sufficiente a garantire il corretto funzionamento della sonda di misura.

Per la sperimentazione sono state considerate acque con composizione chimica variabile in termini di pH e di concentrazione di bicarbonato. A gruppi di quattro gli spezzoni di tubi sono stati riempiti con una stessa acqua con concentrazione di ossigeno preventivamente misurata, sigillati con tappi in gomma e lasciati stagnare in posizione orizzontale per 8 ore, confronta figura 4.27.

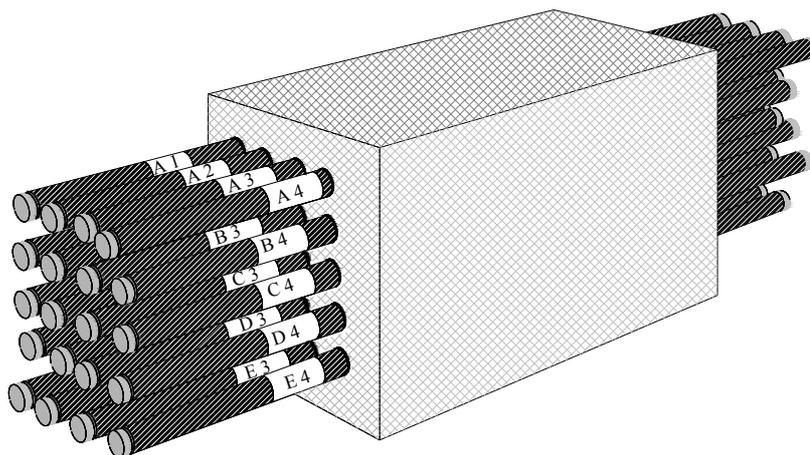


Figura 4.27. Spezzoni di tubi in rame in cui l'acqua ha ristagnato

Al termine di tal periodo l'acqua contenuta internamente è stata prelevata e ed è stata oggetto di misure immediate della concentrazione di ossigeno, mentre per le misure del rame disciolto si è atteso il giorno seguente. Per scongiurare la formazioni di precipitati a base di rame e l'adesione di particelle di rame alla parete del contenitore in cui il campione di acqua è stato conservato, è stato aggiunto uno 0,1 ml di soluzione di HNO<sub>3</sub> al 68%. La concentrazione di rame è stata rilevata con il metodo dell'assorbimento atomico e l'atomizzazione del campione è stata ottenuta con fornetto di grafite.

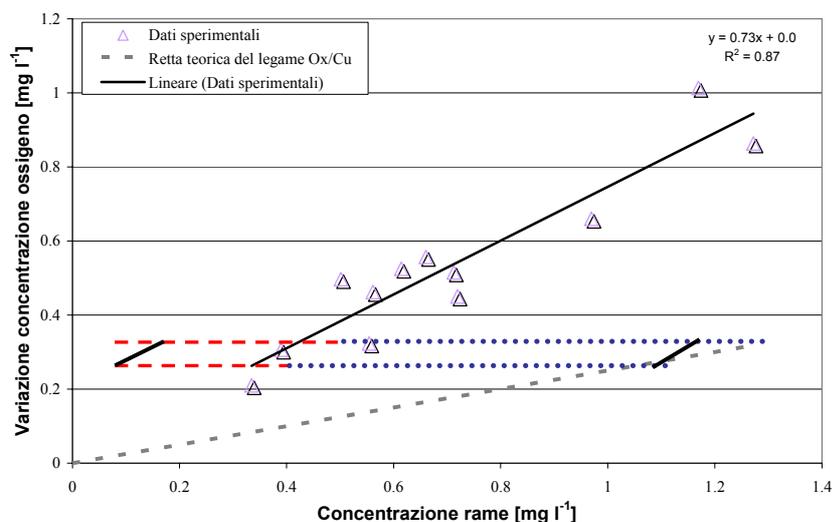
La scelta di dedicare quattro spezzoni di tubo alla medesima acqua risponde all'esigenza di avere dati ottenuti da medie su quattro elementi; tali valori rispettivamente per l'ossigeno e il rame disciolto sono stati messi in relazione per una stessa tipologia di acqua. I risultati ottenuti sono discussi nel paragrafo successivo.

#### 4.2.2.2.3 Risultati.

I dati raccolti durante l'attività sperimentale condotta su spezzoni di tubi in rame (diametro 14 mm, lunghezza 50 cm), hanno permesso di evidenziare, per un acqua ferma in un tratto di tubazione, la relazione esistente tra il consumo di ossigeno disciolto e il rilascio di rame che si registra a seguito della stagnazione. Come già chiarito nella sezione di questo capitolo dedicata ai principi teorici del metodo, dal punto di vista stechiometrico, è possibile relazionare con un rapporto di 1 grammo a 4 grammi, il consumo di ossigeno con il rilascio di rame. Dunque, volendo diagrammare questo dato, in un piano concentrazione di rame

(ascisse)-consumo di ossigeno(ordinate), ne deriva come risultato, una retta con origine negli assi e con coefficiente angolare di 0,25 (retta in grigio tratteggiata del diagramma in figura 4.28). Considerando però i processi di dissoluzione e precipitazione che coinvolgono il rame solubile, il legame tra ossigeno e rame può ancora essere rappresentato da una retta con origine negli assi, ma con coefficiente angolare maggiore per portare in conto la quantità di rame che rimane bloccata nei precipitati. In linea teorica il coefficiente potrebbe essere anche minore. È necessario però partire da una situazione in cui già la tubazione sia rivestita da sali metallici per effetto di processi di corrosione e precipitazione che hanno avuto luogo anteriormente. Inoltre, ipotizzare che la velocità di dissoluzione dei composti che ricoprono la parete metallica è maggiore di quella di formazione, comporta che nell'unità di tempo la quantità di rame liberata dai precipitati è maggiore di quella immobilizzata; ciò porta a situazioni in cui la parete dei tubi sia libera dai depositi di sottoprodotti della corrosione ed è questo un dato che raramente trova riscontro nella realtà, almeno se non consideriamo tubi nuovi o un cambiamento radicale dell'acqua convogliata che, presentando caratteristiche chimiche molto diverse dalla precedente, è in grado di rimuovere le incrostazioni formatesi in precedenza. Entrambi i casi sono però esclusi dalle ipotesi che sono state avanzate nella discussione del metodo.

Osservando il diagramma in figura 4.28 si ha una conferma delle considerazioni espresse. È visibile il buon allineamento mostrato dai dati sperimentali. La retta di regressione trovata per essi è caratterizzata da un coefficiente angolare di 0,73, maggiore dunque del teorico 0,25, e ciò conferma l'esistenza di un processo di precipitazione, la cui velocità, confermata dalla cinetica chimica, aumenta all'aumentare della concentrazione di rame, come testimonia l'incremento del divario tra la quantità di rame disciolto (segmento tratteggiato rosso) e quello legato a composti poco solubili (segmento tratteggiato blu) spostandoci nel verso in cui le concentrazioni di rame disciolto aumentano. Un confronto tra il dato teorico e quello sperimentale porta a quantificare intorno al 300%, la variazione nel consumo di ossigeno legato alla precipitazione del rame solubile. Questo dato, oltre che ricavabile dal confronto tra i coefficienti angolare della retta di regressione e quella teorica, è reso evidente dal grafico, in cui si nota che a parità di rame disciolto, l'ossigeno consumato nelle condizioni in cui ha luogo il processo di precipitazione è di 3 volte superiore a quello consumato nelle condizioni in cui tale processo sia assente.



**Figura 4.28.** Relazione tra il consumo di ossigeno e la concentrazione di rame per un tempo di stagnazione di 8 ore

### 4.2.3 Modellistica

Rivolgendo per un attimo la nostra attenzione alle tante leggi fisico-chimiche che vengono usate per interpretare e descrivere i fenomeni che hanno luogo nella quotidianità, ci accorgiamo che esse restituiscono un modello della realtà, e non una sua fedele rappresentazione. Ad esempio la nota legge che descrive il secondo principio della dinamica:

$$F = m \cdot a , \quad (4.53)$$

in cui è dichiarata, senza dubbi, la proporzionalità diretta tra la forza (F) e l'accelerazione (a), non esprime che una esemplificazione a scopo pratico della realtà. E appunto la codificazione dei fenomeni naturali, attraverso relazioni matematiche, è una conseguenza della volontà che ha da sempre accompagnato l'uomo di conoscere a fondo i fenomeni naturali, allo scopo di dominarli e di piegarli secondo le proprie esigenze. Non sfugge a questa logica l'impegno che ha animato gli sforzi che si sono concretizzati nella realizzazione e validazione di due strumenti predittivi in grado di restituire, al variare delle condizioni esterne, la concentrazione di rame totale disciolto in acqua. I due modelli si differenziano nell'impostazione, uno, il primo ad essere stato generato in ordine cronologico, è un modello termodinamico in cui le soluzioni sono frutto di passaggi successivi attraverso stati di equilibrio termodinamico,

mentre l'altro è un modello cinetico in cui i processi evolvono secondo modalità che non seguono i rigidi schemi degli equilibri di specie chimiche in soluzione acquosa.

#### 4.2.3.1 Stato dell'arte.

La novità dell'argomento, è infatti solo agli inizi degli anni 90 del secolo scorso che il problema della salute connesso alla corrosione delle tubazioni in rame ha fatto capolino nel panorama internazionale, ha probabilmente determinato quella scarsità o difficile reperibilità in letteratura di lavori incentrati sulla modellazione del fenomeno di rilascio di rame in acqua dalle tubazioni. Per tale ragione, la ricerca e quindi l'interesse, è stata indirizzata verso la descrizione di strumenti matematici in grado di risolvere problemi simili nel medesimo campo dell'acqua potabile. Per la precisione, ci si è rivolti a quel settore che mostra la più lunga tradizione. Esso è rappresentato dagli studi sul rilascio di piombo. Tutti i modelli sviluppati per il piombo possono essere estesi a qualsiasi altro metallo, rispettando le specificità del caso.

Tali strumenti considerano come fonte di metallo, gli ioni rilasciati dalle tubazioni a seguito di un processo di corrosione e riconducono la permanenza dell'acqua nelle tubazioni alla somma di due differenti momenti, la stagnazione e il flusso. Per questa ragione, seguendo l'impostazione dei processi di trasferimento di massa e di diffusione, i modelli sono costruiti per episodi di stagnazione e/o flusso. La scelta di considerare nella modellazione uno dei due aspetti o entrambi non è casuale, ma dipende dal livello di tossicità del metallo considerato. Infatti, per raggiungere elevate concentrazioni, è necessario che sia altrettanto elevato il tempo di contatto tra l'acqua e la tubazione, mentre per basse concentrazioni è sufficiente un breve periodo, dunque, più è elevata la tossicità di un metallo, più è bassa la soglia di allarme fissata dalla normativa e più corti sono i tempi di contatto tubazione/acqua perché si registrino livelli pericolosi di concentrazione. In questi casi gli episodi di flusso, tradizionalmente più brevi in durata di quelli di stagnazione, possono divenire importanti tanto quanto quelli di stagnazione se non addirittura assumere una valenza maggiore. Nel caso del rame, la sua bassa tossicità suggerisce di considerare i soli tempi di stagnazione, un'indicazione che è stata accolta nella realizzazione dei modelli che vengono descritti nel proseguo del testo.

Rispondente però alla volontà di fornire un quadro completo sul tema, per quanto possibile data la scarsità di fonti, vengono riportati modelli che considerano anche gli episodi di flusso.

Un primo e interessante modello completo, ovvero abile a simulare tanto gli episodi di flusso che di stagnazione, è quello proposto da Alfred Kuch nel 1983. A seguito di osservazioni sperimentali, egli si convinse che la concentrazione di piombo in acqua fosse in ogni istante regolata dall'equilibrio tra lo ione metallico e una sua fase solida. Il modello sviluppato dal Kuch si compone di due sezioni, una dedicata alla descrizione dell'episodio di flusso e modellata dalla seguente relazione:

$$[\text{Pb}]^{\text{out}} = [\text{Pb}]^{\infty} - ([\text{Pb}]^{\text{out}} - [\text{Pb}]^{\text{in}}) \exp\left(-kA/Q\right); \quad (4.54)$$

e l'altra dedicata all'episodio di stagnazione e descritta dalla espressione seguente:

$$\frac{\delta[\text{Pb}]}{\delta t} = -D_{\text{iff}} \left( \frac{\delta^2[\text{Pb}]}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{[\text{Pb}]}{\delta r} \right); \quad (4.55)$$

considerando la prima delle 2 relazioni, le parentesi quadre simbolizzano la concentrazione molare della specie chimica; gli apici out,  $\infty$ , ed in, rispettivamente la concentrazione di piombo finale, all'equilibrio ed iniziale; k è il coefficiente di diffusione dipendente dallo spessore dello strato limite e dalle resistenze alla diffusione dovute alla eventuale presenza di depositi poco solubili sulla tubazione; A è l'estensione della sezione trasversale del tubo e Q la portata volumetrica. L'espressione mostra che la concentrazione attesa di piombo è una funzione inversa del diametro e diretta della portata. Considerando ora la seconda espressione, essa deriva dalla legge di Fick, applicata a una tubazione circolare caratterizzata da simmetria radiale, dove  $D_{\text{iff}}$  è il coefficiente di diffusione molecolare del piombo in acqua e t e s gli intervalli rispettivamente temporali e spaziali. Per risolvere tale equazione si può ricorrere alla soluzione analitica trovata da Crank (1975) e Schlünder (1970), oppure orientarsi su una soluzione numerica. Le condizioni ai limiti, valevoli in prossimità della parete metallica, sono date dalla concentrazione all'equilibrio del piombo, mentre quelle iniziali, dal campo di concentrazione derivante dalla simulazione del flusso.

Nel 2002 Van Der Leer sviluppa ancora un modello termodinamico, ma che presenta rispetto a quello del Kuch, un'interessante novità. Egli infatti introduce nella modellazione un

termine destinato a quantificare il reale rilascio di metallo dalla tubazione. L'espressione per le condizioni di flusso a cui giunge è la seguente:

$$[\text{Pb}]^t = E - (E - [\text{Pb}]^0) \cdot \exp\left(-\frac{AMt}{VE}\right); \quad (4.56)$$

in cui E è la concentrazione di piombo all'equilibrio, e M il tasso iniziale di rilascio di piombo, entrambe le grandezze necessitano di essere calcolate preventivamente attraverso analisi sperimentale; gli apici t e 0 indicano rispettivamente la concentrazione di metallo al tempo t e al tempo iniziale; A è la superficie della sezione trasversale del tubo e V il suo volume. Van Der Leer ipotizza che la quantità M sia costante, mentre lo studioso Cardew supera questa limitazione, e utilizza, per indicare il tasso di perdita del metallo, la seguente espressione

$$F = F_0 \cdot e^{-at} \quad (4.57)$$

dove il valore iniziale  $F_0$  si specializza in:

$$F_0 = 60900 \cdot \text{pH}^{-4.76} \cdot \text{TAC}^{-0.067} \cdot (1/\Phi)^{0.065} e^{0.067\Theta}, \quad (4.58)$$

in cui TAC è un indicatore dell'alcalinità,  $\Phi$  il diametro del tubo,  $\Theta$  la temperatura e t il tempo.

Nel modello del Cardew, il valore finale della concentrazione di metallo è ottenuta dalla somma di due contributi, il primo è prodotto dalla fase di flusso, è legato al valore della portata ed è rappresentativo della concentrazione residua di metallo, il secondo invece è prodotto dalla fase di stagnazione, dipende dal tempo di contatto tra l'acqua e la parete metallica ed è ricavato dall'applicazione della legge di Fick. Il modello di Cardew non considera l'equilibrio tra il metallo e una sua fase solida e per tale caratteristica sembra essere orientato verso i modelli cinetici anche se, la mancanza di un chiaro riferimento alle velocità delle reazioni chimiche, non permette di considerarlo tale.

La letteratura internazionale assume una posizione neutrale circa l'opportunità di usare modelli termodinamici o cinetici per interpretare il fenomeno del rilascio di metalli in acqua e della conseguente alterazione delle sue qualità. Entrambi i modelli hanno dato risultati

soddisfacenti. Questa è una delle ragioni che ha spinto a sviluppare sia il modello termodinamico che quello cinetico. Essi hanno dei punti in comune e delle divergenze che non si limitano solo alla diversa impostazione. Per entrambi infatti, considerata la bassa tossicità del rame, si ha che:

- sono stati modellati solo gli episodi di stagnazione;
- gli episodi di flusso, invece, sono stati simulati considerando l'uguaglianza tra le caratteristiche iniziali dell'acqua e quelle all'inizio di ogni episodio di stagnazione;
- sono state considerate le principali reazioni chimiche che coinvolgono il rame e le altre specie disciolte;
- è stato modellato, in accordo alla legge di Fick, il processo di diffusione ionica nel volume d'acqua interno.

Per quanto riguarda invece il termine sorgente contenuto nelle condizioni ai limiti, nel modello termodinamico è stata utilizzata una legge, trovata sperimentalmente, che descrive il tasso di rilascio di metallo dalle tubazioni, mentre nel modello cinetico è stata utilizzata la legge del consumo di ossigeno ricavata da T. Merkel (2002).

#### 4.2.3.2 Modello termodinamico.

##### 4.2.3.2.1 Basi teoriche

Il fenomeno della corrosione che interessa la superficie delle tubazioni in rame negli episodi di stagnazione è stato schematizzato in una successione di processi, modellati a loro volta con una o più espressioni matematiche, alcune prese in prestito dalla letteratura, altre ricavate dall'osservazione sperimentale:

#### **1. Rilascio di rame dalla superficie interna della tubazione metallica, causato dall'azione dell'ossigeno disciolto in acqua**

La corrosione della parete metallica porta in soluzione ioni metallici bivalenti e monovalenti, rispettivamente nella forma,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^+$ . Quest'ultimi sono meno stabili e soggetti ad ulteriore trasformazione ad opera dall'ossigeno così da assumere la forma bivalente. In virtù di tale considerazione la forma monovalente del rame è stata in prima

approssimazione, trascurata. La seguente espressione, utilizzata per descrivere il processo di dissoluzione del rame metallico, è stata trovata sperimentalmente:

$$m_{\text{Cu}}(t) = m_{\text{Cu}}^0 \cdot (1 + t)^{-1} \quad (4.59)$$

in cui  $m_{\text{Cu}}(t)$  è la massa di rame persa dall'unità di superficie al tempo  $t$  e  $m_{\text{Cu}}^0$  rappresenta la quantità iniziale di rame rilasciato dalla parete metallica ed è un parametro dipendente dalla composizione chimica dell'acqua e dall'età della tubazione.

## 2. Consumo di ossigeno e sviluppo di ioni ossidrilici.

Per descrivere tale processo si considera la reazione di corrosione del rame:

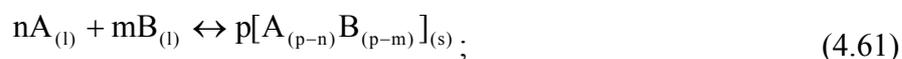


dalla quale si evince che le moli di ossigeno consumato e di ioni ossidrilici prodotti sono legate stechiometricamente a quelle di rame rilasciate dalla parete del tubo.

## 3. Precipitazione di fasi solide.

Il verificarsi di tale processo è vincolato alla generazione di una condizione di sovrasaturazione. L'esistenza di tale condizione è stabilita dal risultato non negativo della differenza tra il prodotto delle concentrazioni dei reagenti e la costante di equilibrio caratteristica della specie chimica che essi formano.

In condizioni di sovrasaturazione, per la generica reazione:



la quantità di precipitato, generato in un preciso istante temporale, è ottenuto nel rispetto dell'equilibrio chimico, dalla soluzione della seguente equazione in  $x$ :

$$[\text{A} - (p - n) \cdot x]^n \cdot [\text{B} - (p - m) \cdot x]^m = K_{ps} \quad (4.62)$$

in cui, con l e s è indicato lo stato della materia, rispettivamente liquido e solido; con n, m e p i coefficienti stechiometrici della reazione di precipitazione; con A e B, le specie reagenti disciolte in acqua; con AB il composto solido da esse formato e con  $K_{ps}$ , il prodotto di solubilità di AB.

La risoluzione dell'equazione in x, attesa la variabilità dei valori numerici assunti da n e m, ha richiesto la scrittura di un algoritmo, basato sul metodo delle bisezione, in grado di restituire, attraverso successive iterazioni, per qualunque valore di n e m, la soluzione richiesta.

#### 4. Dissoluzione di fasi solide

Così come per il processo di formazione, anche quello di dissoluzione di fasi solide è soggetto a vincoli, però in numero superiore rispetto al precedente. Infatti oltre all'analogo vincolo che impone il verificarsi di condizioni, questa volta di sottosaturazioni, ovvero che sia negativa la differenza tra il prodotto delle concentrazioni dei reagenti e la costante di equilibrio caratteristica della specie chimica che essi formano, si aggiunge il vincolo della presenza stessa di fasi solide. Riferendoci alle equazioni scritte al punto 3, la quantità di precipitato che si dissolve ad ogni istante considerato è dato dalla soluzione della seguente equazione in x, ottenuta dalla 4.62, sostituendo al segno -, il segno +

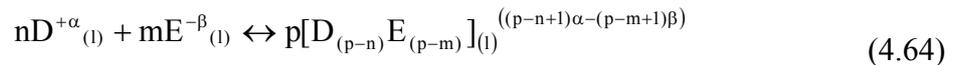
$$[A + (p - n) \cdot x]^n \cdot [B + (p - m) \cdot x]^m = K_{ps} \quad (4.63)$$

Per la sua soluzione si è ancora fatto ricorso all'algoritmo impostato sul metodo della bisezione.

#### 5. Speciazione degli ioni disciolti nel volume d'acqua

Tanto gli ioni metallici provenienti dalla dissoluzione della parete metallica o delle fasi solide formatesi in precedenza, quanto quelli metallici e non, la cui presenza in acqua è anteriore al processo di corrosione, tendono a legarsi con ioni di segno opposto, formando differenti complessi e in base ai legandi disponibili e in base alla diversa affinità ione-legando.

Considerando la generica equazione:



La quantità di complesso che si forma ad ogni istante temporale è espressa dalla seguente relazione:

$$[D_{(p-n)}E_{(p-m)}] = \beta \cdot [D]^n \cdot [E]^m ; \quad (4.65)$$

in cui il pedice l indica lo stato di aggregazione della materia, nel caso in esame liquido; n, m e p, sono coefficienti stechiometrici, D e E, i reagenti disciolti nel volume d'acqua, DE, il complesso formato e  $\beta$ , la costante di formazione del complesso.

#### **6. Diffusione di ioni disciolti e complessi solubili all'interno del volume d'acqua.**

Il processo di corrosione è responsabile di un incremento della concentrazioni di metallo limitatamente alla regione del volume d'acqua prossima alla parete della tubazione. In questa zona infatti si assiste alla dissoluzione del rame contenuto nella parete metallica e/o nelle sue fasi solide. Ne consegue l'origine di uno scompensamento tra la concentrazione del metallo, in forma ionica e come complesso, alla parete e nelle zone più interne del volume d'acqua. Tale gradiente di concentrazioni rappresenta il motore del processo di diffusione che tende ad omogeneizzare le concentrazioni del metallo e dei suoi complessi in tutto il volume. Oltre a una diffusione dalle zone periferiche del volume a quelle più interne può verificarsi anche una contro diffusione con percorso inverso allorché l'evoluzione nel tempo del processo di precipitazioni determina una notevole riduzione della concentrazioni di metallo in prossimità della parete. Per descrivere tale processo è stata utilizzata la legge di Fick:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = -D_{\text{iff}} \frac{\delta^2 C}{\delta l^2} ; \quad (4.65)$$

in cui  $C$  è la concentrazione della generica specie disciolta,  $t$  è il tempo,  $D_{\text{diff}}$  è il coefficiente di diffusione molecolare del binomio specie considerata e mezzo, nel caso in esame il mezzo è l'acqua e  $l$ , è la distanza spaziale.

#### 4.2.3.2.2 Tecniche per l'implementazione del modello

Nel paragrafo precedente, a ciascun processo fisico, tassello della schematizzazione del fenomeno della corrosione delle tubazioni in rame, è stata associata una ben determinata relazione logico-matematica, dove con l'aggettivo logico si è voluto qualificare tutte le espressioni che indicano il verificarsi o meno di determinate condizioni, quali ad esempio la sovrasaturazione o la sottosaturazione. Per semplicità, tali condizioni sono solo state accennate e la gran parte delle espressioni matematiche sono state scritte nella loro formulazione algebrica. Dovendo però cogliere la variazione istantanea delle grandezze esaminate, dalla formulazione algebrica si passa alla meno immediata formulazione differenziale. Il risultato di tale operazione conduce alla generazione di un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziale dal momento che la volontà di studiare l'evoluzione e gli effetti del processo di corrosione all'interno di un volume di acqua, implica il ricorso a due variabili indipendenti, lo spazio e il tempo. Raramente un sistema alle derivate parziali ammette una soluzione algebrica in forma chiusa, il più delle volte si deve ricorrere a soluzioni numeriche e le alternative sono diverse, dai metodi alle differenze finite, a quelli ai volumi finiti fino al ricorso ai metodi spettrali, per citarne alcuni. La scelta del metodo dipende da considerazioni di carattere pratico, ovvero, dal giusto peso che si vuol dare al rapporto accuratezza della soluzione e semplicità di esecuzione. Per lo sviluppo del modello ci si è avvalsi di un metodo alle differenze finite dal momento che esso è in grado di offrire oltre alla semplicità anche un buon livello di precisione del risultato. Alla base di tale metodo vi è il calcolo approssimato della derivata della funzione incognita, per cui si sostituisce alla derivata parziale della funzione un opportuno rapporto incrementale. A titolo di esempio si riporta una breve descrizione del procedimento costruttivo del metodo.

Se  $f(x)$  è una funzione di  $x$ , il valore della funzione  $f(x)$  in un punto  $x^*$ , posto alla destra di  $x_0$ , tale che  $x^* - x_0 = \Delta x$ , può essere espresso come segue:

$$f(x_0 + \Delta x) = f(x_0) + f'(x_0) \cdot \Delta x + \frac{1}{2!} f''(x_0) \cdot \Delta x^2 + \frac{1}{3!} f'''(x_0) \cdot \Delta x^3 + \dots + \frac{1}{n!} f^{(n)}(x_0) \cdot \Delta x^n \quad (4.66)$$

Riscrivendo la precedente relazione 4.66 in funzione di  $f'(x_0)$  si ha:

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x} - \left[ \frac{1}{\Delta x} \left( f'(x_0) \cdot \Delta x + \frac{1}{2!} f''(x_0) \cdot \Delta x^2 + \frac{1}{3!} f'''(x_0) \cdot \Delta x^3 + \dots + \frac{1}{n!} f^{(n)}(x_0) \cdot \Delta x^n \right) \right] \quad (4.67)$$

Il termine contenuto dalle parentesi quadre rappresenta l'errore che si commette, approssimando la derivata prima con il suo rapporto incrementale e tale errore è per  $\Delta x$  che tende a zero, un infinitesimo del primo ordine.

Trascurando il termine tra parentesi nella 4.67, l'espressione a cui si perviene, è conosciuta con il nome di differenza in avanti o "forward":

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x} \quad (4.68)$$

Con ragionamenti analoghi e semplici passaggi algebrici è possibile ottenere la differenza all'indietro o "backward":

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0 - \Delta x)}{2 \cdot \Delta x} \quad (4.69)$$

quella centrale:

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0 - \Delta x)}{2 \cdot \Delta x} \quad (4.70)$$

e in ultimo, l'espressione della derivata seconda:

$$f''(x_0) \approx \frac{f(x_0 + \Delta x) - 2 \cdot f(x_0) + f(x_0 - \Delta x)}{\Delta x^2} \quad (4.71)$$

Definito il metodo, è necessario individuare il dominio di calcolo. In virtù di quanto precedentemente affermato si è di fronte a un dominio spazio-temporale, composto dalla regione spaziale del sistema parete metallica-volume d'acqua e dalla regione temporale dell'intervallo di tempo per il quale si vuol studiare l'evoluzione del fenomeno. Nella sua massima espressione un dominio spaziale, può richiedere un'integrazione su tutte e tre le dimensioni. Ma un'attenta analisi del sistema può portare a una semplificazione di esso, attraverso l'individuazione di opportuni piani di simmetria. Infatti tanto se ci si riferisce alla cella di corrosione quanto alle tubazioni circolari in rame è possibile individuare per essi rispettivamente due ed infiniti piani di simmetria, così da ridurre lo studio del sistema, all'integrazione delle equazioni lungo una sola delle tre dimensioni dello spazio, una direzione tra x, y e z per la cella ed il raggio per i tubi.

Oltre alla discretizzazione delle equazioni con il metodo delle differenze finite si è provveduto a una discretizzazione del dominio di calcolo scegliendo un passo temporale  $\Delta t$  e un passo spaziale  $\Delta l$ ; la scelta di questi intervalli non è casuale, essi devono essere opportuni e per opportuni si intende né tanto ampi da creare condizioni di instabilità per il metodo, né tanto esigui da falsare la soluzione a causa della diffusività numerica. In questa sede ci limiteremo solo ad accennare tali problematiche, rimandando ai testi specifici per una disamina completa sull'argomento. Il dominio di calcolo assume così la configurazione di una griglia, dove una direzione indica lo spazio e l'altra ad essa ortogonale i tempi. Le soluzioni vanno cercate nei nodi della griglia, lungo una riga si hanno tutte le soluzioni nello spazio a un fissato tempo, mentre lungo una colonna tutte le soluzioni per una stessa regione (punto) dello spazio per tutti i tempi di osservazione. Esistono due metodologie per cercare la soluzione nei punti della griglia lungo una stessa riga, o ricavare in successione le soluzioni di ciascun nodo, ovvero la soluzione di un nodo è funzionale alla ricerca della soluzione per il successivo, oppure ricavare tutte le soluzioni contemporaneamente. Nel primo caso il metodo risolutivo adottato sarà di tipo esplicito, nel secondo caso di tipo implicito. Per quest'ultimo cadono le limitazioni sulla scelta di  $\Delta t$  e  $\Delta l$ , dal momento che il metodo sarà sempre stabile e non affetto da diffusività numerica. Questa maggiore libertà nella scelta degli intervalli

spaziali e temporali è ricambiata però da una minore elasticità e semplicità di scrittura del metodo.

Una volta definito il metodo risolutivo e il dominio di calcolo, si indicano le condizioni ai limiti e le condizioni iniziali. Per quanto riguarda quest'ultime è necessario descrivere lo stato del sistema anteriormente all'inizio del processo di corrosione e dunque:

- per la superficie metallica, essa sarà priva di depositi se nuova o interessata da un ben determinato spessore di materiale precipitato se matura;
- per l'acqua, essa presenterà una composizione chimica nota e una distribuzione delle specie in essa disciolte omogenea.

Per quanto riguarda le condizioni ai limiti, esse possono essere espresse assegnando valori alla funzione incognita (problema di Dirichlet) oppure assegnando valori a una derivata della funzione incognita (problema di Neumann). Per il modello termodinamico è stato affrontato un problema di Dirichlet ed è stata inserita nel modello una funzione temporale in grado di restituire la concentrazione di metallo nel punto del dominio di calcolo più prossimo alla parete. La determinazione di tale funzione è stata oggetto di un'attività sperimentale descritta nel paragrafo successivo.

#### 4.2.3.4.3 Determinazione della legge sperimentale di rilascio netto di rame

Nel paragrafo precedente si è discusso sugli elementi necessari alla scrittura di un modello matematico, ovvero la codifica logico-matematica dei processi, la scelta del metodo, la definizione del dominio di calcolo, la determinazione delle condizioni iniziali e delle condizioni ai limiti. Quest'ultimo aspetto ha richiesto la determinazione di una legge temporale in grado di descrivere il rilascio di rame netto dalla tubazione a seguito del processo di corrosione. Considerazioni teoriche aiutano a intuire l'andamento di questa espressione. Infatti la quantità di rame che nell'unità di tempo e per unità di superficie viene rilasciata dalla parete è direttamente proporzionale alla concentrazione di ossigeno e inversamente proporzionale alla percentuale di superficie di parete riscoperta da fasi solide (Mekel T. et al, 2002). Con l'evoluzione del processo di corrosione, la concentrazione di ossigeno diminuisce e la percentuale di area interessata da precipitazione di composti solidi aumenta, ciò porta a supporre che la quantità di rame rilasciata diminuisce con il tempo,

secondo quale legge non si è in grado di affermarlo immediatamente, però proseguendo con il ragionamento, è possibile escludere alcuni casi. Infatti potrebbe trattarsi di una funzione costante se tanto la concentrazione di ossigeno quanto la superficie ricoperta rimanessero costanti, oppure di una legge lineare se uno dei due fenomeni rimanesse costante e l'altro o entrambi variassero linearmente, L'esperienza ci indica che né la concentrazione di ossigeno, né la percentuale di area ricoperta si mantiene costante, quindi il più basso grado che l'espressione del rilascio netto di rame potrebbe assumere è il primo. Focalizzando l'attenzione sulla legge di formazioni di precipitati, si ritrova che la velocità di nucleazione è del tipo:

$$k \cdot (Q - S)^n ; \quad (4.72)$$

con  $k$ , costante specifica per il soluto considerato  $S$  e  $Q$ , rispettivamente concentrazione del soluto a un determinato istante e all'equilibrio. Si tratta dunque di una legge potenza con esponente  $n$  maggiore o uguale a 2. Inoltre confidando negli studi di Merkel T. (2002), la legge che descrive il consumo di ossigeno è ben interpretata da una funzione esponenziale del tipo:

$$O_2(t) = O_{2,in} e^{(-\mu t)} ; \quad (4.73)$$

dove  $t$  indica il tempo e il pedice in, le condizioni iniziali.

Alla luce di queste considerazioni la legge di rilascio di rame dalla superficie metallica non può che essere di tipo potenza o esponenziale con esponente negativo. Tale ipotesi è stata oggetto di verifica. A tal fine è stata condotta una attività sperimentale che ha interessato cilindretti cavi di rame (modello SUDO 864 KIWA 12), comunemente utilizzati come raccordi per tubazioni. Il diametro esterno è di 14 mm, contro un diametro interno di 12 mm e un'altezza di 18 mm, per una superficie totale di :

$$\begin{aligned} S_{tot} &= S_{int} + S_{est.} + S_{base,sup} + S_{base,inf} = \frac{\pi}{4} [D_{est.} \cdot (4h + D_{est.}) + D_{int.} \cdot (4h - D_{int.})] = \\ &= \frac{\pi}{4} [1,4 \cdot (4 \cdot 1,8 + 1,4) + 1,2 \cdot (4 \cdot 1,8 - 1,2)] = 15,1 \text{ cm}^2 \end{aligned} \quad (4.74)$$

in cui con S è stata indicata la superficie, con D il diametro e con h l'altezza; i pedici tot, int, est, sup e inf sono rispettivamente le abbreviazioni di totale, interno, esterno, superiore ed inferiore.

I cilindretti a gruppi di quattro ,sospesi con un filo di nylon dello spessore di 0,22 mm sono stati immersi in acqua a diverso tenore di bicarbonato, 15, 30, 50, 100, 200 e 500 mg/l come CaCO<sub>3</sub>, per tempi variabili dai 15 minuti alle 6 ore, per l'esattezza i tempi sono stati 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 150, 180, 240, 300, 360 e 480 min. Per ciascuno periodo di stagnazione è stata calcolata la quantità totale di rame rilasciato dalla superficie metallica. Essa è somma di due aliquote: la quantità di rame solubile che si ritrova nel volume d'acqua all'interno del quale i cilindretti sono stati immessi e la quantità di rame legata che si rinviene nelle fasi solide che hanno aderito alla superficie metallica. La prima aliquota è facilmente quantificata attraverso un'analisi del campione di acqua con spettrofotometro ad assorbimento atomico, mentre la seconda aliquota deve essere resa misurabile. A tal fine i cilindretti di rame, dopo la stagnazione, sono soggetti a un bagno della durata di 3 ore in una soluzione 0,1 M di EDTA, tale operazione garantisce la solubilizzazione della quantità di rame legata (Feng Y. et al, a&b 1996). L'EDTA è un acido debole organico, comunemente utilizzato per la pulizia di superfici in rame ed è in grado di rimuovere i depositi ivi presenti. In realtà non è dotato di un'azione selettiva, perciò rimuove anche parte del rame metallico, tale aliquota è stata però portata in conto. Una volta solubilizzato, il rame, somma di quello legato e quello metallico rimosso dall'azione dell'acido organico, si presenta in forma disciolta nella soluzione di EDTA e quindi può essere facilmente misurato, nuovamente con lo spettrofotometro ad assorbimento atomico. Nota l'aliquota di rame metallico aggredito dall'EDTA, m<sub>CuEDTA</sub>, perché costante e preventivamente calcolata, la quantità di rame totale rilasciato in un intervallo di tempo ΔT, è pari a:

$$mCu_{tot}^{\Delta t} = mCu_{sol}^{\Delta t} + mCu_{leg}^{\Delta t} - mCu_{EDTA} ; \quad (4.75)$$

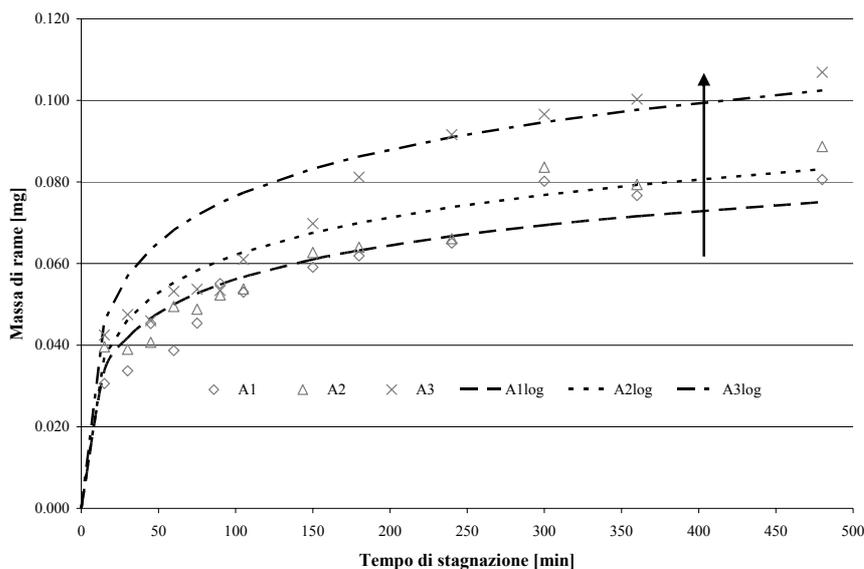
in cui con m è stata indicata la massa e i pedici tot, sol, e leg, stanno rispettivamente per totale, solubile e legato.

Indicando con una sigla ciascuna acqua investigata (cfr tabella seguente 4.1, in cui è indicata anche la corrispondente caratteristica chimica) si riportano nelle successive figure 4.29 e 4.30, i risultati acquisiti.

**Tabella 4.1** Composizione acquee investigate

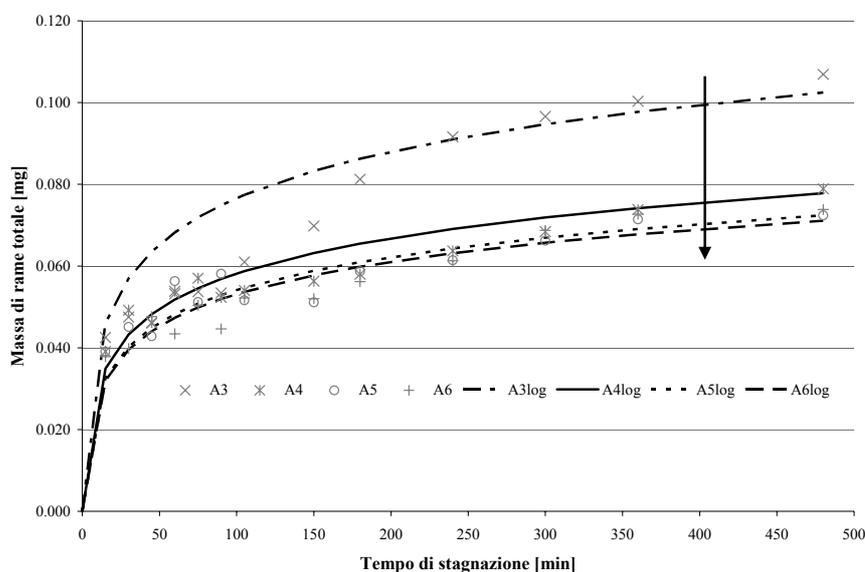
Acqua	Alcalinità	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	mg l <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>	mg l <sup>-1</sup>
A1	15	15.00	5.00	10.54	6.90	18.30
A2	30	15.00	5.00	10.54	13.80	36.60
A3	50	15.00	5.00	10.54	23.00	61.00
A4	100	15.00	5.00	10.54	46.00	122.00
A5	200	15.00	5.00	10.54	92.00	244.00
A6	500	15.00	5.00	10.54	230.00	610.00

Per ciascun tempo di stagnazione sono diagrammate le diverse quantità di rame totale rilasciato dalla superficie metallica. Sono stati realizzati due diagrammi per dare risalto all'ambiguo comportamento del bicarbonato sul processo di corrosione. Partendo da valori bassi di alcalinità, 15 mg/l come CaCO<sub>3</sub>, un aumento della concentrazione determina infatti un incremento del rilascio di rame e successivamente una riduzione. Il valore dell'alcalinità di 50 mg/l di CaCO<sub>3</sub>, acqua A3, marca il confine tra questi due opposti effetti.



**Figura 4.29.** Quantità di rame rilasciata dal metallo al variare del tempo di stagnazione, acque A1, A2, A3

Dell'interpretazione di questo comportamento si è già discusso nel paragrafo 4.2.2.1.3, dedicato ai risultati dell'attività sperimentale condotta sulla cella di corrosione. Dall'osservazione del grafico in figura 4.30, si ricava anche una conferma di quanto detto in quella stessa sede, ovvero che la riduzione del rilascio di metallo in acqua si ha, passando da bassi a elevati tenori di bicarbonato, ovvero le modifiche non avvengono gradualmente. Infatti si può notare che per le soluzioni A4 e A5, ma in maniera più netta per A5 e A6 si è avuta una simile risposta in termini di rilascio di rame, nonostante esse si differenziano molto nel livello di alcalinità, da 100 mg/l di CaCO<sub>3</sub> per A4 a 200 mg/l di CaCO<sub>3</sub> per la A5, si fino a 500 mg/l di CaCO<sub>3</sub> per la A6.



**Figura 4.30** Quantità di rame rilasciata dal metallo al variare del tempo di stagnazione, acque A4, A5, A6

Ritornando all'obiettivo dell'attività sperimentale, ovvero ottenere una legge che restituisse nel tempo la quantità di metallo rilasciata, per unità di superficie esposta, si può osservare che i diagrammi in figura 4.29 e 4.30 rappresentano l'integrale della legge cercata. Infatti, dividendo per la superficie dei cilindretti e derivando le espressioni per il tempo si ottengono delle espressioni del tipo:

$$m_{Cu}(t) = m_{Cu}^0 \cdot (1 + t)^{-1}; \quad (4.76)$$

in cui il parametro  $m^0_{Cu}$ , che indica il rilascio iniziale di rame, come già indicato nel paragrafo descrittivo del modello termodinamico, risulta essere funzione della tipologia di acqua investigata, ovvero nel caso in esame funzione dell'alcalinità, e dall'età della tubazione. Le leggi trovate sono diagrammate nei grafici delle seguenti figure 4.31 e 4.32.

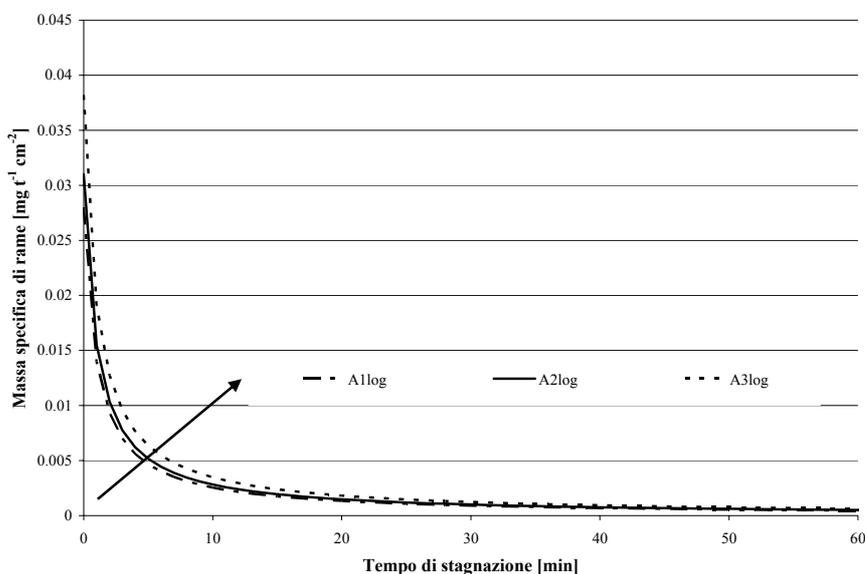


Figura 4.31. Tasso di rilascio specifico di rame per acque A1, A2, A3.

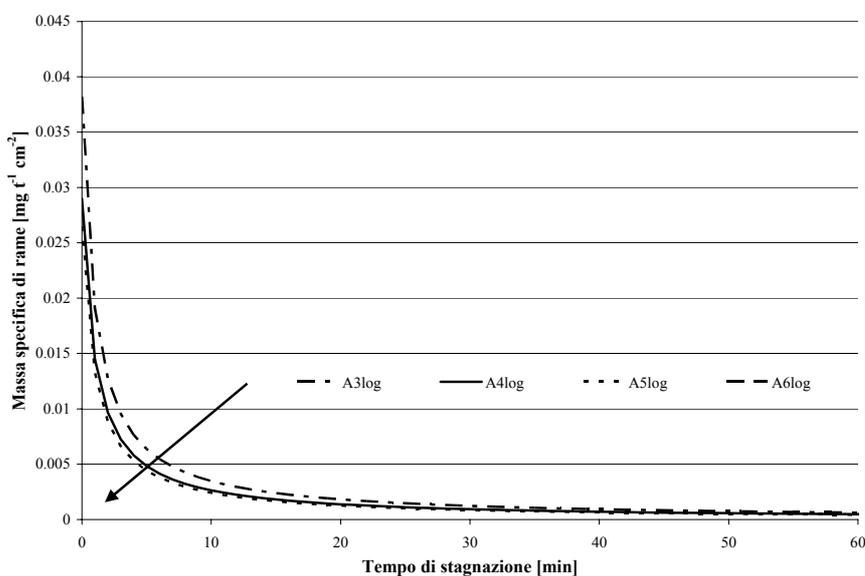
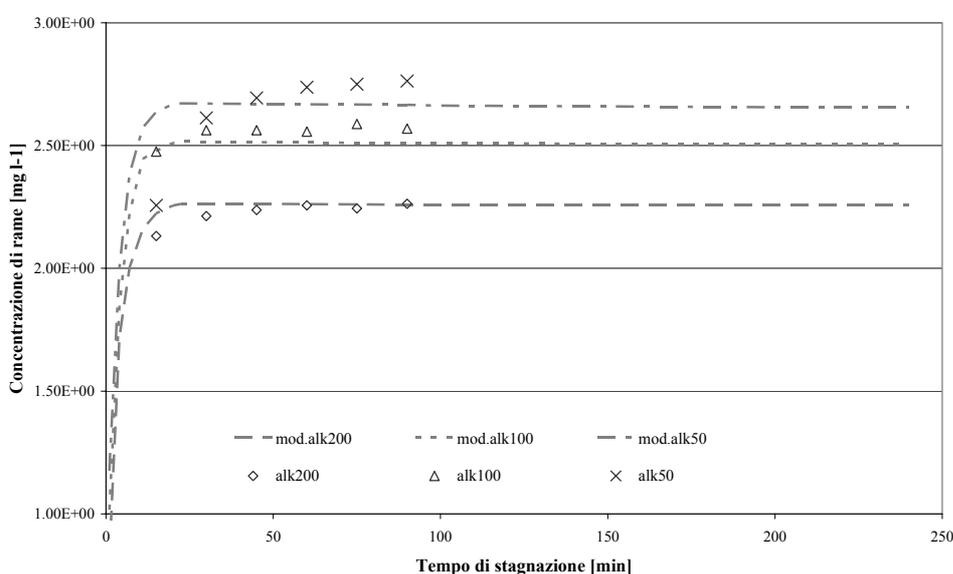


Figura 4.32 Tasso di rilascio specifico di rame per acque A4, A5, A6.

#### 4.2.3.4.4 Risultati.

Il modello termodinamico è stato validato utilizzando i risultati acquisiti durante la sperimentazione condotta con la cella di corrosione. Il grafico in figura 4.33 offre un confronto tra i risultati predetti dal modello (linea continua) ed i risultati ottenuti dalla sperimentazione. Si nota un buon livello di allineamento tra essi, nonostante un divario che si presentandosi minimo per elevati tenori di alcalinità aumenta progressivamente al diminuire della concentrazione di bicarbonati.



**Figura 4.33.** Confronto tra i dati sperimentali e il modello termodinamico

Questo comportamento è messo in relazione ai maggiori tempi che il sistema necessita per raggiungere la condizione di equilibrio quando la concentrazione dei reagenti è minore e quindi la velocità di formazione della fase solida lo è altrettanto. Un ritardo che aumenta se si considera una geometria un po' più complessa di quella della cella di corrosione. Come detto in precedenza nel paragrafo 4.2.2.1.3, l'esigua distanza tra le due piastre (1,6 mm), rende trascurabile l'effetto della diffusione cosicché gli ioni metallici ed i complessi rimangono confinati nella regione del volume più prossima alla parete dove hanno la possibilità di reagire e formare i precipitati. Una geometria diversa, ad esempio quella delle tubazioni circolari, mette a disposizione della diffusione un ben più ampio volume cosicché gli ioni e i complessi hanno libertà di muoversi e le condizioni di equilibrio termodinamico si raggiungono in tempi

maggiori. Volendo quindi simulare l'evoluzione del processo di corrosione nelle tubazioni metalliche è necessario orientarsi verso modelli cinetici, anziché termodinamici, i quali vengono riabilitati nella loro funzione predittiva nelle condizioni in cui si vuol predire la concentrazione di metallo dopo lunghissimi tempi di stagnazione, dell'ordine delle 50 ÷60 ore (Merkel T. et al., 2002), tempi più che sufficienti per considerare raggiunte le condizioni di equilibrio, oppure nelle condizioni in cui il sistema di tubazioni è talmente invecchiato che la quantità di rame solubile si mette in equilibrio con la parte solida che le ricopre ormai per intero e l'aliquota di rame rilasciato dalle tubazioni è esigua (Lagos G. et al, 2001).

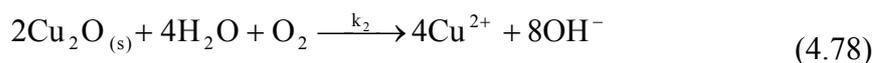
#### 4.2.3.3 Modello cinetico

##### 4.2.3.3.1 Basi teoriche

In successione, sono descritti e codificati i processi fisico-chimici, considerati più significativi nel concorrere allo sviluppo del fenomeno di corrosione che vede coinvolta la tubazione in rame e l'acqua stagnante al suo interno.

#### **1. Consumo di ossigeno.**

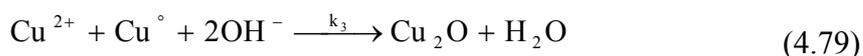
L'ossigeno, in assenza di altri ossidanti, quali residue concentrazioni di cloro, rappresenta il motore del processo di corrosione. Esso attacca la superficie metallica e la solubilizza. Tale processo è descritto con le seguenti reazioni chimiche, rispettivamente di formazione e distruzione della cuprite: (Cu<sub>2</sub>O):



in cui K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub> sono due costanti cinetiche. Sono stimate sperimentalmente, misurando la variazione di ossigeno disciolto nel tempo

## 2. La reazione tra il rame ionico e il rame metallico finalizzato alla formazione di cuprite

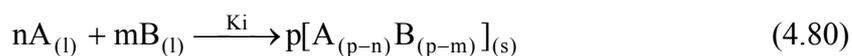
Tale reazione fu inserita nel modello nelle ultime fasi, per giustificare l'osservazione sperimentale di un elevato consumo di ossigeno associato ad un basso tenore di rame disciolto:



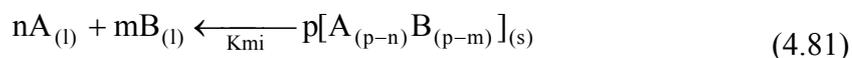
in cui  $K_3$  è un coefficiente numerico stimato nella validazione del modello.

## 3. Precipitazione e dissoluzione di fasi solide

Dalla composizione chimica dell'acqua e dal valore della costante di solubilità dipende la tipologia di solidi che precipitano sulla superficie metallica. malachite e tenorite sono quelli più frequenti, in quanto sono rispettivamente un carbonato e un idrossido di rame. Qualunque sia la fase solida che si forma, l'equazione che descrive il processo di precipitazione presenta il seguente aspetto:



Mentre, quella che descrive il processo inverso, di dissoluzione:



a giusta ragione si tratta di equazioni identiche, la differenza risiede nel diverso valore della grandezze cinetiche  $K_i$  e  $K_{mi}$ . La loro determinazione è una conseguenza dell'operazione di validazione. In particolare  $K_i$  dipende dalla temperatura e dall'età del tubo, per essa è infatti usata un'espressione del tipo:

$$K_i = K_{ii} \cdot (1 - A) + K_{ip} \cdot A \quad (4.82)$$

in cui  $K_{ii}$  è la velocità di nucleazione dei cristalli, dipendente dalla temperatura e  $K_{ip}$  invece, la velocità di crescita dei cristalli, legata all'età della tubazione e quindi al tempo,  $A$  è la percentuale di superficie della parete metallica ricoperta da fasi solide.  $A$  è relazionata alla massa di composto solido precipitato ed è calcolata con la seguente espressione:

$$A = 1 - \exp(-\alpha m) \quad (4.83)$$

in cui  $\alpha$  è un parametro sperimentale che indica il numero di strati formati da una mole di composto. Tale dato è ricavato dall'osservazione sperimentale,  $m$  è la massa di una mole del composto considerato.

#### 4. Diffusione delle specie solubili

La diffusione di tutte le specie solubili è regolata ancora dalla legge di Fick, già riportata nella descrizione del modello termodinamico, paragrafo 4.2.3.2.1.

A differenza del modello precedente, quello cinetico trascura la formazione dei complessi solubili di rame. In questo caso infatti non è necessario determinarli in quanto non funzionali, come nel modello termodinamico, alla determinazione della concentrazione totale di rame disciolto, il cui valore è data dalla somma di tutte le specie contenenti rame, ioni e complessi, ciascuna presente con la propria concentrazione all'equilibrio.

##### 4.2.3.3.2 Tecniche per l'implementazione del modello

Come per il modello termodinamico, anche per quello cinetico si perviene alla scrittura di un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali. Ancora una volta, come metodo numerico risolutivo, è adottato un metodo alle differenze finite, il metodo di Runge-Kutta, che conduce al valore della funzione incognita in un punto attraverso una combinazione lineare di soluzioni della stessa in valori contenuti in un intorno del punto.

Il dominio di calcolo è ancora un dominio spazio temporale e le condizioni iniziali sono ancora rappresentative delle condizioni del sistema parete metallica-acqua, antecedenti all'inizio del periodo di stagnazione, dunque vale quanto già espresso per il modello termodinamico. Un discorso a parte invece richiede la determinazione delle condizioni ai limiti. In occasione della validazione del modello termodinamico è stata usata una legge che descrive il tasso di rilascio specifico di rame dalla tubazione, in questo caso invece si utilizza un'espressione del tasso di consumo dell'ossigeno derivata dagli studi di Merkel T. (2002).

#### 4.2.3.3.3 Risultati

Per la validazione del modello cinetico sono stati utilizzati i dati raccolti da Merkel nel corso dei suoi studi condotti in Germania su reali tubazioni in rame di  $\frac{3}{4}$  di pollice e usando, a diverse temperature di lavoro, la comune acqua erogata dalla rete cittadina con composizione chimica nota. Tali studi si sono protratti per circa 6 mesi e si sono concretizzati nel sottoporre le tubazioni a una ben determinata sequenza stagnazione/flusso, la più vicina possibile alle abitudini degli utenti tedeschi, a cui faceva seguito, in media una volta la mese, un periodo di lunga stagnazione di circa 112 ore. Il modello riproduce tale singolare sequenza e restituisce il diagramma della concentrazione di rame e di ossigeno della lunga stagnazione per le diverse temperature di esercizio e per le diverse settimane di lavoro. I diagrammi riportati in seguito mostrano il confronto tra i dati sperimentali e quelli predetti dal modello per una temperatura di  $5^{\circ}\text{C}$ , allo scadere della 4<sup>o</sup>, 8<sup>o</sup>, 13<sup>o</sup>, e 19<sup>o</sup> settimana di lavoro e per una temperatura di  $12^{\circ}\text{C}$ , allo scadere della 4<sup>o</sup>, 9<sup>o</sup>, 13<sup>o</sup> e 21<sup>o</sup> settimana.

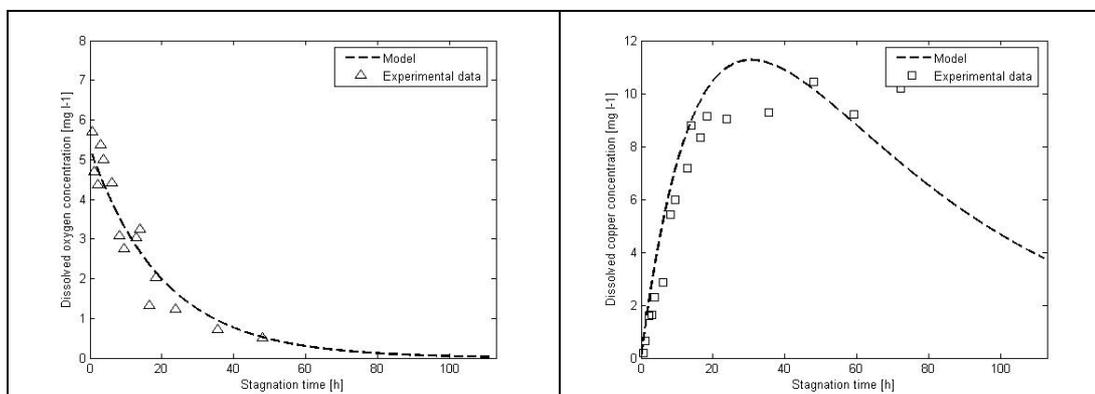


Figura 4.34. Diagrammi concentrazione di ossigeno e rame per una temperatura di  $5^{\circ}\text{C}$  alla settimana 4

REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI

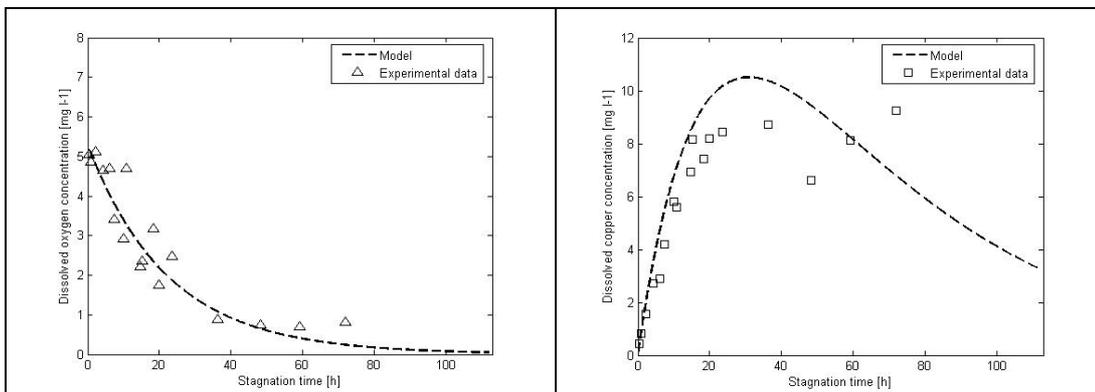


Figura 4.35. Diagrammi concentrazione di ossigeno e rame per una temperatura di 5°C alla settimana 8

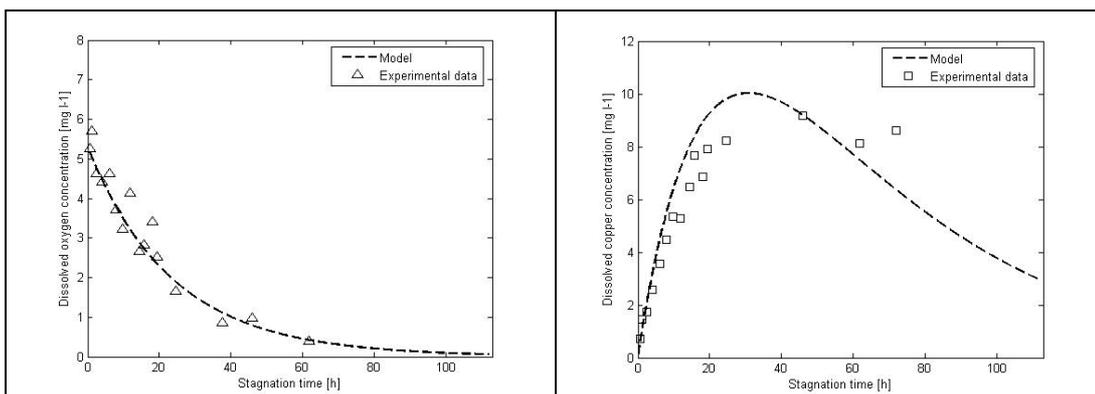


Figura 4.36. Diagrammi concentrazione di ossigeno e rame per una temperatura di 5°C alla settimana 13

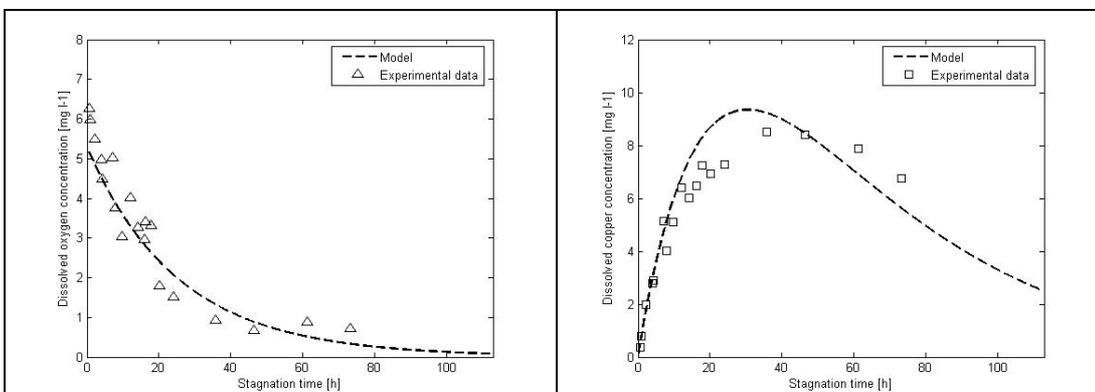
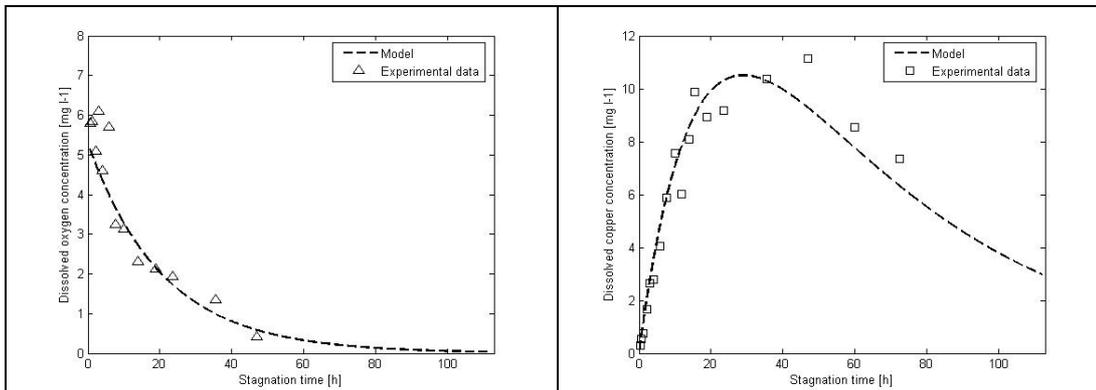
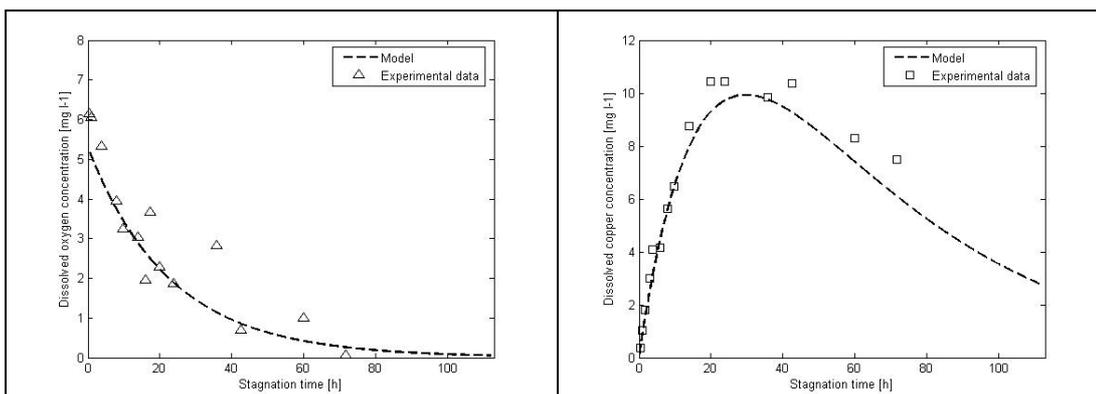


Figura 4.37. Diagrammi concentrazione di ossigeno e rame per una temperatura di 5°C alla settimana 19

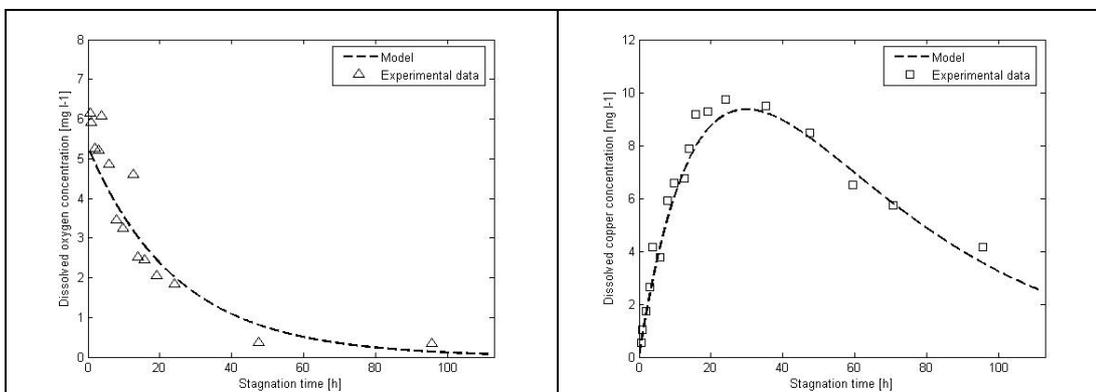
**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
**INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E**  
**SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI**



**Figura 4.38.** Diagrammi concentrazione di ossigeno e rame per una temperatura di 12°C alla settimana 4

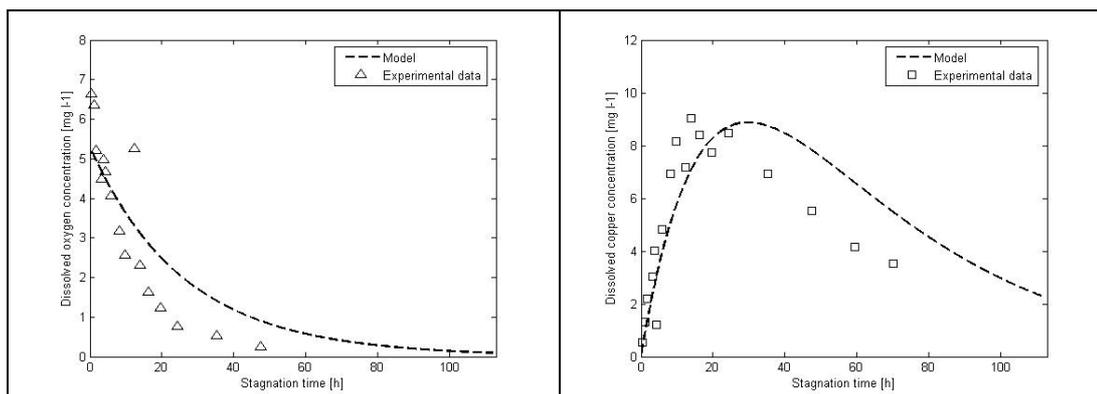


**Figura 4.39.** Diagrammi concentrazione di ossigeno e rame per una temperatura di 12°C alla settimana 9



**Figura 4.40.** Diagrammi concentrazione di ossigeno e rame per una temperatura di 12°C alla settimana 13

REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI



**Figura 4.41.** Diagrammi concentrazione di ossigeno e rame per una temperatura di 12°C alla settimana 21

Dall'osservazione dei diagrammi si nota un buon accordo tra i dati sperimentali e quelli predetti dal modello e in termini di concentrazioni di ossigeno e soprattutto in termini di concentrazione di rame. Si nota però altresì un evidente di scostamento per lunghi tempi di osservazione, in particolare per la 19<sup>o</sup> e ancor di più per la 21<sup>o</sup> settimana. Una spiegazione di siffatto comportamento potrebbe essere ricondotta all'aver trascurato alcuni processi perché considerati minori. Probabilmente essi danno modesti contributi al rilascio di rame, cosicché nei brevi tempi di osservazione il loro effetto non si nota, ma con il passare delle settimane, i loro apporti si sommano e l'effetto si amplifica al punto da mostrarsi palesemente al termine di un lungo periodo di osservazione.

## CONCLUSIONI

Quella che solo tre anni fa appariva una scommessa azzardata rappresenta oggi, una vittoria, parziale ma pur sempre una vittoria. L'entusiasmo che anima queste righe non è immotivato, ma fonda le proprie radici nella constatazione che una nuova strada nel campo della determinazione dei metalli, alternativa alla costose e dispendiose, in termini di tempo, misure dirette, è stata tracciata e le aspettative sono incoraggianti. Questo lavoro ha avuto come oggetto il rame e tutti i risultati acquisiti sono limitati ad esso, ma nulla vieta che la stessa metodologia possa essere asportata e applicata ad altri metalli che alla pari del rame generano situazioni a rischio nell'acqua potabile. Quando la ricerca è stata avviata, il quadro delle conoscenze sull'argomento era ridotto rispetto all'attuale, tanto rimane ancora da fare, ma sono innegabili i progressi della scienza in questi anni. Un contributo è stato anche dato dai nostri studi: più luce è stata fatta sul ruolo dei bicarbonati nel processo di corrosione ed inoltre è stato affermato il carattere inibente dei solfati. A margine è stato confermato l'effetto incerto dei cloruri e chiaramente inibente del pH e dei fosfati. Indubbiamente le conoscenze acquisite rimangono incomplete, e tale limitatezza si riscontra anche nell'applicabilità dei metodi di monitoraggio indiretti e previsionali. I primi sono infatti vincolati a una taratura legata alla composizione chimica dell'acqua, i secondi sono stati applicati a un numero di casi ridotti e quindi la loro potenzialità non è ancora stata provata in pieno.

È auspicabile però che in un futuro prossimo la via tracciata da questa ricerca sia seguita da quanti, animati di sete di conoscenza, vogliano approfondire i risultati fin qui acquisiti e migliorare gli strumenti teorizzati e applicati in parte, da questa ricerca, al fine di rendere la loro applicazione la più ampia possibile. L'ideale è un'applicazione universale. Per raggiungere un tale obiettivo, auspicabile, è però necessario approfondire con nuove campagne di studio, i meccanismi che regolano la corrosione delle tubazioni metalliche in acqua e il conseguente valore delle concentrazioni di metallo al fine di limitare al minimo le incertezze. Da un quadro meglio definito è più semplice dedurre l'influenza che il diverso chimismo dell'acqua ha sulla determinazione del legame lineare tra il potenziale di corrosione e il logaritmo delle concentrazioni di rame, oppure tra il consumo di ossigeno negli episodi di stagnazione e ancora la concentrazione di rame. La determinazione di una espressione matematica in grado di calcolare in funzione della composizione chimica dell'acqua i valori delle costanti presenti nelle espressioni del potenziale e del consumo di ossigeno aprirebbe sicuramente le porte a una immediata applicazioni di tali teoria in campo industriale con la

**REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME**  
**INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E**  
**SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI**

conseguente produzioni di strumenti ad hoc che posizionati nei punti di erogazione dell'acqua sarebbero in grado di fornire in tempo reale una misura della concentrazione di rame. Sarà questa l'oggetto di una nuova scommessa, nei confronti della quale, sull'entusiasmo di quella appena vinta, riponiamo una nutrita fiducia di buona riuscita.

## BIBLIOGRAFIA

- Adeloju, S.B., Hughes, H.C. (1986) *The Corrosion of Copper Pipes in High Chloride-Low Carbonate Mains Water*. Corrosion Science, **26**, 851-870.
- Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, ATSDR (1990), *Toxicological Profile for Copper*, U.S: Department of Health and Human Services, Public Health Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.
- Australian Governement (2004), *Australian Drinking Water Guideline*.
- Baes C.F.jr, Mesmer R.E (1976), *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience, New York.
- Benjamin (2002), *Water chemistry*, ed McGraw Hill, Boston, 2002
- Bianchi G., Mazza F. (1989), *Corrosione e Protezione dei Metalli*, 3<sup>a</sup> edizione, Masson Italia Editori, Milano.
- Bianchi G., Mussini T. (1976), *Elettrochimica*, Masson Editori, Milano.
- Bonomo A. (2004), *Il problema della contaminazione dell'acqua potabile con piombo e le soluzioni possibili*. Atti del seminario di Ecomondo 2004, **2**, 103-113.
- Boulay N., Edwards M. (2001). *Role of temperature, chlorine and organic matter in copper corrosion by-product release in soft water*. Water research, **35**, 683-690
- Cardew P.T. (2000), *Simulation of lead compliance data*. Water research, **34**, 2241-2252
- Casey C.E., Neville M.C., Hambridge K.M. (1989), *Studies in human lactation: secretion of zinc, copper and manganese in human milk*, American Journal Clinic Nutrition, **49**, 773-785.
- Clement M., Seux R., Rabarot S. (2000). *A practical model for estimating total lead intake from drinking water*. Water research, **34**, 1533-1542
- Consiglio d'Europa (1998), *Direttiva 98/83/CE*.
- Di Donato M., Sakar B. (1997), *Copper Transport and Its Alteration in Menkes and Wilson Diseases*, Biochimica et Biophysica Acta, **1360**, 3-16.
- Dodrill D.M., Edwards M. (1995), *Corrosion Control on the Basis of Utility Experience*, AWWA Journal, **87(7)**, 74-85.
- Edwards M., Hidmi L., Gladwell D. (2002), *Phosphate Inhibition of Soluble Copper Corrosion By-product Release*, Corrosion Science, **44**, 1057-1071.

REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI

- Edwards M., Hidmi L., Gladwell D. (2002), *Phosphate inhibition of soluble copper corrosion by-product release*. Corrosion Science, **27(7)**, 703-719
- Edwards M., Meyer T., Rehring J. (1994), *Effect of Selected Anions on Copper Corrosion Rates*, AWWA journal, **86(12)**, 73-81.
- Edwards M., Schock M.R., Meyer T.E. (1996). *Alkalinity, pH, and Copper Corrosion By-product Release*. Journal AWWA, **86(3)**, 81-94
- Edwards M., Jacobs S., Taylor R.S.(1992). *The Blue water Phenomena*,. Journal AWWA, **84(7)**, 72-84.
- Edwards M., Sprague N. (2001), *Organic Matter and Copper Corrosion By-product release: a Mechanistic Study*, Corrosion Science, **43**, 1-18.
- Elfstrom Broo A., Berghult B., Hedberg T. (1997), *Copper Corrosion in Drinking Water Distribution System- The Influence of Water Quality*, Corrosion Science, **39(6)**, 1119-1132.
- Elfstrom Broo A., Berghult B., Hedberg T. (1999), *Drinking Water Distribution- The Effect of Natural Organic Matter (NOM) on the Corrosion of Iron and Copper*, Water Science Technology, **40(9)**, 17-24.
- Feng Y., Teo W.K., Siow K.S., Tan K. L., Hsieh A. K. (1996). *The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part I°*. Corrosion science, **38**, 369-385
- Feng Y., Teo W.K., Siow K.S., Tan K. L., Hsieh A. K. (1996). *The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part II :Determination of corrosion rates*. Corrosion science, **38**, 387-395
- Fitzgerald D.J. (1995), *Copper Guideline Values for Drinking Water: Reviews in Need of Review?*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, **21**, 177-179.
- Fontana M.G. (1987), *Corrosion Engineering*, 3<sup>rd</sup> Edition, McGraw-Hill Int. Editions.
- Gellings P.J. (1976), *Introduction to Corrosion Prevention and Control for Engineers*, Delft University Press.
- Gitlin J.D. (2003), *Wilson Disease*, Gastroenterology, **125**, 1868-1877
- Governo Italiano (1988), *DPR 236 24 maggio 1988*.
- Governo Italiano (2001), *Dlgs 31 2 febbraio 2001*.
- Goyer A.(1991), *Toxic Effect of Metals*, In Casarett Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons 4<sup>th</sup> edition, 623, Pergamon Press New York.
- Hammond P.B., Belies R.P. (1980), *Metals*, In Casarett Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons 2<sup>nd</sup> edition, 410, Macmillan, New York.

Hoekstra E. J., Pedroni V., Passarella R., Trincherini P.R., Eisenreich S.J. (2004), *Effect of sample volume and stagnation time on the concentration of the element*, Elements in tap water, part 3, IES, Italia.

Hong P.K.A., Macauley Y.Y. (1998), *Corrosion and Leaching of Copper Tubing Exposed to Chlorinated Drinking Water*, Water, Air and Soil Pollution, **108**, 457-471.

ICA, International Copper Association. (2000) *A Technical Guide for the Study of Acute Gastrointestinal Effects of Copper in Drinking Water*. Methods for Public Health Investigators. Environmental Program, New York.

ICSG, International Copper Study Group (2006), Yearbook 2006, ICSG press.

Kreizer I.V., Marshakov I.K., Tutukina N.M. (2002), *Kinetics of Active Anodic Dissolution of Copper in Bicarbonate Media*, Protection of Metals, **38**, 5, 444-448

Korshin G.V., Ferguson J.F., Lancaster A.L. (2000), *Influence of Natural Organic Matter on The Corrosion of Leaded Brass in Potable Water*, Corrosion Science, **42**, 53-66.

Lagos G. (2005), *Copper in Health and the Environment: Evolving Issues and Market Impacts*, World of metallurgy-ERZMETALL, **58**, 279-282.

Lagos G., Cuadraro C., Letelier V. (2001), *Aging of Copper Pipes*, AWWA Journal, **93 (11)**, 94-103.

Lagos, G.E., Maggi, L.C., Peters, D.C., Reveco F.D. (1999). *Model for estimation of human exposure to copper in Drinking Water*, The Science of Total Environment, **239**, 49-70.

Marani D., Patterson J.W., Anderson P.R. (1995), *Alkaline Precipitation and Aging of Cu(II) in the Presence of Sulfate*, Water Research, **5**, 1317-1326

Mattsson E., Fredriksson A.M. (1968), *Pitting Corrosion in Copper Tubes-Cause of Corrosion and Countermeasures*. British Corrosion Journal, **3**, 246-254.

McNeill L.S., Edwards M. (2002), *The Importance of Temperature in Assessing Iron Pipe Corrosion in Water Distribution Systems*, Environmental Monitoring and Assessment, **77(3)**, 229-242.

Menkes J.H. (1999) [1], *Menkes Disease and Wilson Disease: Two Sides of the Same Copper Coin: Part I : Menkes Disease*, European Journal of Paediatric Neurology, **3**, 147-158.

Menkes J.H. (1999) [2], *Menkes Disease and Wilson Disease: Two Sides of the Same Copper Coin: Part II : Wilson Disease*, European Journal of Paediatric Neurology, **3**, 245-253.

REQUISITI DI POTABILITÀ DI UN'ACQUA DEFLUENTE IN TUBAZIONI IN RAME  
INDAGINI SPERIMENTALI SU TECNICHE DI MONITORAGGIO INNOVATIVE E  
SVILUPPO DI MODELLI PREVISIONALI

- Merkel T.H., Groß H.J., Werner W., Dahlke T., Reicherter S., Beuchle G., Ebgerle S.H. (2002), *Corrosion Copper By-Product Release in Long-term Stagnation Experiments*, Water Research, **36**, 1547-1555.
- Meyer T.E. (1994), *The Effect of Inorganic Anions on Copper Corrosion*, Ph.D. thesis at University of Colorado.
- Moss G., Potter E.C. (1984), *An investigation of the Green-water Problem in Auckland, New Zealand, and a Discussion of Possible Remedies*, CSIRO Restricted International Reporting.
- Palit A., Pehkonen S.O. (2000), *Copper Corrosion in Distribution System: Evaluation of a Homogeneous  $C_2O$  Film and a Natural Corrosion Scale as Corrosion Inhibitors*, Corrosion Science **42**, 1801-1822.
- Pedefferri P. (1978), *Corrosione e Protezione dei Materiali Metallici*, 2<sup>a</sup> edizione, CLUP, Milano.
- Pehokonen S.O., Palit A., Zhang X. (2002), *Effect of Specific Water Quality Parameters on Copper Corrosion*, Corrosion **58**, 2, 156-165.
- Perry (1972), *Handbook of chemical engineering*, 1972
- Pisigan R.A. jr, Singley J.E. (1987), *Influence of Buffer Capacity, Chlorine Residual, and Flow Rate on Corrosion of Mild Steel and Copper*, AWWA Journal, **79(2)**, 62-70.
- Preis W., Gamsjager H. (2002), *Solide-solute Phase Equilibria in Aqueous Solution. XVI. Thermodynamic Properties of Malachite and Azurite-Predominance Diagrams for the System  $Cu^{+2}$ - $H_2O$ - $CO_2$* , Journal Chemical Thermodynamics, **34**, 631-650.
- Rehiring J.P., Edwards M. (1996), *Corrosion Copper in Potable Water Systems: Impacts of Natural Organic Matter and Water Treatment Processes*, Corrosion, **52(4)**, 307-317.
- Reiber S.H. (1989), *Copper Plumbing Surface: An Electrochemical Study*, AWWA Journal, **81 (7)**, 114-123.
- Royuela J.J, Otero E. (1993), *The Assessment of Short Term Data of Pipe Corrosion In Drinking Water-II*. Copper, Corrosion Science, **34(10)**, 1595-1606.
- Rushing J.C., Edwards M. (2004), *The Role of Temperature Gradients in Residential Copper Pipe Corrosion*, Corrosion Science **46**, 1883-1894.
- Schecher, W.S., Mcavoy, D.C. (2001), *MINEQL+. A Chemical Equilibrium Program for PCs*. Version 4.03 for Windows. User's Manual. Environmental Research Software, Hallowell, ME, USA.
- Schock, M.R., Lytle, D.A. Clement, J.A. (1995) *Effect of pH, DIC, Orthophosphate and Sulphate on Drinking Water Cuprosolvency*. EPA/600/R-95/085. U.S.E.P.A.

Scully C. (1975), *The Fundamentals of Corrosion*, 2<sup>nd</sup> Edition, Pergamon Press, Oxford.

Shim J.J, Kim J.G. (2004), *Corrosion Copper in Potable Water Distribution System: Influence of Copper Products on the Corrosion Behaviour*, Materila Letters, **58**, 2002-2004.

Sidhu K.S., Nash D.F., McBride D.E.(1995), *Need to Revise the National Drinking Water Regulation for Copper*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, **22**, 95-100.

Spitanly K.C., Brondum J., Vogt R. L., Sergent H.E., Kappel S. (1984), *Drinking Water Induced Copper Intoxication in a Vermont Family*, Pediatrics, **74**, 1103-1106.

Stumm, W.S., Morgan, J.J. (1996), *Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons, Inc., New York

USA Environmental Protency Organization (2004), *Drinking Water Regulation*.

Vahter M., Berglund M., Akesson A. Lident C. (2002), *Metals and Women's Health*. Institute of Enviromental Medicine, Division of Metals and Health, Karolinska Institute, Sweden.

Van Der Leer D., Weatherill N.P., Sharp R.J., Hayes C.R.(2002), *Modelling the diffusion of lead into drinking water*. Applied mathematical modelling, **26**, 681-699.

World Health Organization (1993), *Guidelines for Drinking-Water Quality-Second Edition*.

Xiao W., Taylor J., Hong S., Shi B. (2004), *Simulation of copper release in pipe distribution system and copper rule compliance*. Florida water resources journal, sept 2004, 16-22.

Yding, F., Nielsen, Kobber K. (1997), *Rapport Udalbejdet af Force Instituthet og Institut for Anvendt Kemi*, Danmarks Tekniske Universitat. Bygge-og Boligstyrelsen Juni 1997.

Zietz B.P., Dassel de Vergara J., Dunkelberg H. (2003), *Copper Concentration in tap Water and Possibel Effect on Infant's Health-Results of a study in Lower Saxony, Germany*. Environmental research, **92**, 129-138.

Zietz B.P., Dieter H.H., Lakomek M., Schneider H., Keßler-Gaedtke B., Dunkelberg H. (2003), *Epidemiological Investigation on Chronic Copper Toxicity to Children Exposed via the public drinking water supply*. The Science of the Total Environmental, **302**, 127-144.