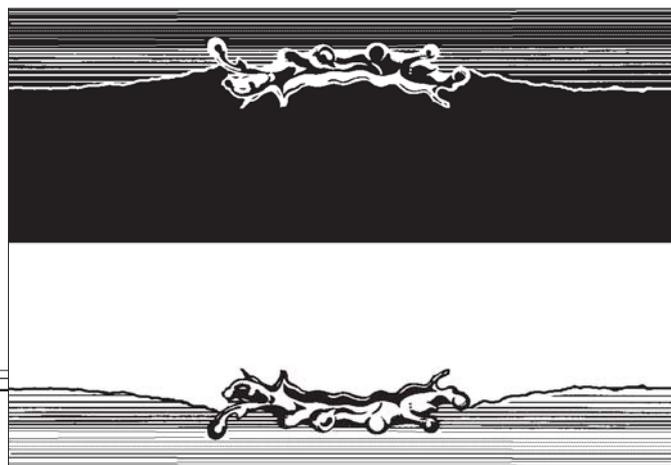


BIOCORROSIONE



IL FENOMENO DELLA CORROSIONE DEI MATERIALI METALLICI UTILIZZATI NELLE RETI ACQUEDOTTISTICHE

Giovanni Buzzanca^(*), Gian Maria Quaglia^(*), Lucia Torri^(*)

I sistemi di distribuzione dell'acqua potabile comprendono un'ampia gamma di materiali (acciaio, cemento, rame, PVC, ecc.), ma in questo lavoro l'attenzione sarà focalizzata sull'acciaio al carbonio, ferro zincato e rame in quanto questi materiali risultano i più comunemente utilizzati per la realizzazione delle condotte idriche e quelli maggiormente implicati nei processi di corrosione.

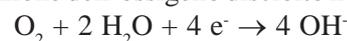
ACCIAIO AL CARBONIO

La corrosione delle tubazioni in acciaio nei sistemi di distribuzione di acqua potabile è un fenomeno complesso, influenzato da molteplici parametri interagenti tra di loro (Tab. 1). L'effetto del singolo parametro può risultare variabile a seconda della situazione locale e può essere di volta in volta benefico oppure può portare all'instaurarsi di una severa corrosione. La corrosione dell'acciaio in acqua è essen-

zialmente di tipo elettrochimico ed è dovuta all'ossidazione del ferro secondo la reazione:



Perché tale reazione di ossidazione possa avvenire occorre che contemporaneamente una reazione di riduzione consumi gli elettroni prodotti (detta anche reazione catodica). In generale tale reazione consiste o nella riduzione dell'ossigeno disciolto nell'acqua:



oppure nella riduzione dello ione idrogeno:



Le due reazioni di ossidazione e di riduzione devono prodursi in contemporanea con la stessa velocità, che risulterà determinata dalla reazione più lenta, in generale quella di riduzione. I parametri principali che influenzano la velocità di corrosione sono legati alla qualità dell'acqua e sono: composizione chimica, pH, conducibilità, gas disciolti, temperatura e velocità di flusso. Questi parametri saranno di seguito discussi singolarmente, tuttavia bisogna sempre considerare la loro interdipendenza.

^(*) Cise - Milano

Ossigeno disciolto

L'ossigeno svolge un ruolo chiave nella corrosione del ferro in acque naturali, ma i suoi effetti possono essere in antitesi tra di loro e dipendenti da altri fattori ambientali. Ad esempio, in acque con valore di pH prossimi alla neutralità ed a temperatura ambiente l'ossigeno viene consumato dalla reazione di corrosione del ferro; d'altro canto la presenza di ossigeno promuove la formazione di ossidi semiprotettivi sul metallo e più elevata è la concentrazione di ossigeno più il film di ossido può risultare protettivo. La presenza di ossigeno appare inoltre necessaria per la formazione, sulla superficie delle tubazioni, di depositi di carbonato di calcio; tuttavia una volta che questi depositi si sono formati l'ossigeno è uno dei principali promotori di forme di corrosione localizzata sotto deposito.

La velocità di flusso dell'acqua nelle tubazioni determina l'apporto di ossigeno sulla superficie del metallo e può dare origine a differenti comportamenti dal punto di vista corrosivo. Per basse concentrazioni di ossigeno e velocità dell'acqua fino ad 1 m/s un aumento della velocità stessa comporta un aumento della velocità di corrosione, dato il maggior apporto di ossigeno sulla superficie metallica. Per velocità superiori ad 1 m/s la concentrazione di ossigeno sulla superficie metallica può diventare sufficientemente elevata da provocare la passivazione del metallo. Velocità ancora più elevate, superiori a 5 m/s possono accelerare fortemente la corrosione a causa della distruzione dello strato passivante e del veloce trasporto di ossigeno sulla superficie dovuto al flusso turbolento. All'estremo opposto condizioni di ristagno in generale favoriscono l'innescò di forme di corrosione localizzata.

Sali disciolti

I principali ioni presenti nelle acque naturali sono: calcio, magnesio, sodio, bicarbonato, solfato, cloruro e nitrato.

I cloruri sono le specie ioniche più deleterie, dal punto di vista corrosionistico, in quanto riducono l'efficacia dello strato protettivo di ossidi, promuovendo l'insorgere di corrosione localizzata. Il tenore limite di cloruri al di sopra del quale si ha la formazione di corrosione localizzata sul ferro è ritenuto essere di circa 10 ppm.

I nitrati hanno un effetto molto simile a quello dei cloruri, ma generalmente sono presenti in concentrazioni estremamente modeste.

Il ruolo dei solfati è analogo a quello dei cloruri, anche se la concentrazione necessaria per dare origine a fenomeni di corrosione localizzata è molto più elevata. I solfati svolgono inoltre un'attività peculiare per quanto riguarda i fenomeni di corrosione batterica in condizioni anaerobiche. Il ruolo esercitato dai batteri nella corrosione dei metalli è dovuto alla attività chimica associata alla loro crescita e riproduzione. In generale gli effetti corrosivi dei batteri sui metalli sono attribuibili a: azione diretta dei prodotti del loro metabolismo (acido solforico, solfuri inorganici, ecc.); depolarizzazione catodica dovuta alla crescita anaerobica; variazioni locali di pH e di concentrazione salina ed infine rimozione di inibitori e di rivestimenti protettivi.

CO₂ disciolta

L'effetto della CO₂ disciolta dipende essenzialmente dal pH della soluzione, dato che esso determina le percentuali relative di CO₂ idrata, bicarbonati e carbonati.

Calcio

Nelle acque naturali l'acciaio al carbonio viene protetto dalla corrosione in seguito alla formazione di un film più o meno spesso di carbonato di calcio sulla superficie. Presumibilmente questo film funge da barriera di diffusione dell'ossigeno verso la superficie metallica. Vari indici sono stati proposti per valutare la tendenza o meno del carbonato di calcio di incrostare le condotte.

Temperatura

Variazioni di temperatura possono influenzare tutti gli equilibri chimici delle specie acquose, come anche la velocità di diffusione dell'ossigeno, la velocità di deposizione dei prodotti incrostanti e la stessa velocità di corrosione. In sistemi relativamente semplici in cui la corrosione del ferro è controllata solo dalla diffusione dell'ossigeno, la velocità di corrosione è proporzionale all'aumento della temperatura in quanto questa incrementa la velocità di diffusione dell'ossigeno; la velocità di corrosione raddoppia ogni 30 °C fino a circa 80 °C. Al di sopra di tale valore si ha una

rapida diminuzione dovuta alla diminuita solubilità dell'ossigeno in acqua.

FERRO ZINCATO

Lo zinco è utilizzato come rivestimento dell'acciaio non perché sia un materiale particolarmente resistente alla corrosione, ma perché lo zinco si corrode preferenzialmente e protegge l'acciaio sottostante, funzionando quindi come un anodo sacrificale.

Qualità dell'acqua

In ambienti acquosi a temperatura ambiente la velocità di corrosione delle condutture zincate raggiunge un minimo per valori di pH compresi tra 7 e 12, intervallo in cui la principale reazione catodica è costituita dalla riduzione dell'ossigeno. Di conseguenza la velocità di corrosione dello zinco aumenta all'aumentare sia della concentrazione dell'ossigeno disciolto in acqua che della CO_2 . In ambienti acidi o fortemente alcalini l'attacco corrosivo è dovuto allo sviluppo di idrogeno. Per valori di pH superiori a 12,5 lo zinco reagisce rapidamente dando luogo a zincati solubili:



L'aggiunta di cloro, nelle concentrazioni normalmente utilizzate per la potabilizzazione dell'acqua, non influenza la velocità di corrosione dello zinco. Bisogna segnalare che lo zinco presenta una inversione di polarità rispetto al ferro, in acque aerate, a circa 60 °C. Per tale valore di temperatura questo materiale perde le sue caratteristiche di anodo sacrificiale e può provocare la formazione di corrosione localizzata sull'acciaio sottostante.

RAME

Il rame è un materiale ampiamente utilizzato nelle linee di distribuzione dell'acqua potabile in quanto è generalmente più resistente dell'acciaio alla corrosione. Tuttavia, in alcuni casi, può dare origine a forme di corrosione che possono causare problemi per quanto riguarda la qualità dell'acqua distribuita (piccole concentrazioni di rame possono causare la formazione di macchie blu o verdi-blu sulla porcellana, concentrazioni maggiori di 1-1,5 ppm conferiscono all'acqua un sapore amaro, ecc.).

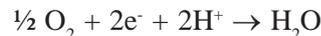
Ossigeno

La corrosione in acqua è dovuta essenzialmente

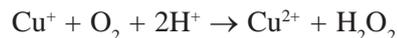
all'ossidazione del rame secondo la reazione:



e di riduzione dell'ossigeno disciolto in acqua secondo la reazione:



Anche in ambiente acido, a differenza di quanto avviene per il ferro, l'ossigeno interviene nella corrosione del rame attraverso lo ione intermedio Cu^+ :



Risulta quindi evidente come in assenza di ossigeno la corrosione del rame sia termodinamicamente impossibile.

CO_2

La CO_2 presente nelle acque naturali è stata molto spesso considerata come un fattore fondamentale nel processo di corrosione del rame. Il ruolo che svolge la CO_2 consiste nel dissolvere il film protettivo di ossido di rame che si forma sulla superficie interna delle tubazioni. La quantità di CO_2 necessaria per provocare tale dissoluzione dipende da molti fattori, tuttavia una "regola pratica" considera come soglia di allarme, per quanto riguarda la corrosione del rame una concentrazione pari a circa 10 ppm di CO_2 .

INDICI DI CORROSIONE

Qui di seguito verrà presentata una breve rassegna dei principali indici utilizzati per valutare la corrosività od il potere incrostante delle acque naturali. Questi indici sono spesso utilizzati come guida, ma non devono essere usati indiscriminatamente, in quanto non forniscono una misura quantitativa della corrosione o della formazione di carbonato di calcio.

Indice di Langelier

L'indice di Langelier, o di saturazione, (SI) indica la tendenza di un'acqua a formare o meno depositi di carbonato di calcio. L'indice è ricavato dal prodotto di solubilità del carbonato di calcio, dalla costante di dissociazione dell'acqua e dalla seconda costante di dissociazione dell'acido carbonico. Nel campo di applicazione (pH compreso tra 6,5 e 9,5) il pH di saturazione (pH_s) è dato da:

$$\text{pH}_s = (\text{pk}_2 - \text{pk}_s) + \text{pCa} + \text{pAlk}$$

dove:

$$\text{pk} = \log(1/x)$$

Ca = concentrazione delle ione calcio in moli/litro
 Alk = alcalinità totale in equivalenti/litro
 K_2 = seconda costante di dissociazione dell' H_2CO_3 corretta in funzione della forza ionica e della temperatura
 K_s = prodotto di solubilità del carbonato di calcio corretto in funzione della forza ionica e della temperatura

Comunemente il pH_s viene determinato nel modo seguente:

$$pH_s = A + B - \log [Ca] - \log [Alk]$$

dove A e B sono due costanti che tengono già conto dell'influenza rispettivamente della temperatura e della forza ionica.

L'indice di Langelier (SI) è dato dalla differenza tra i pH dell'acqua ed il corrispondente pH di saturazione:

$$SI = pH - pH_s$$

Un valore negativo dell'indice di Langelier indica la tendenza dell'acqua a sciogliere i depositi di carbonato di calcio e quindi una sua possibile azione corrosiva; un valore positivo indica invece la tendenza alla formazione di depositi di carbonato di calcio e quindi la non corrosività dell'acqua.

Generalmente tale indice viene utilizzato per acque con moderata od elevata alcalinità e durezza e non può essere utilizzato per acque dolci o contenenti specie ioniche quali cloruri e solfati che possono influenzare la condizioni di equilibrio del carbonato di calcio.

Indice di Ryznar

L'indice di Ryznar (RI) è definito come:

$$RI = 2 pH_s - pH$$

dove pH_s è del tutto analogo a quanto utilizzato nel caso dell'indice di Langelier. Un valore dell'indice di Ryznar uguale o superiore a 7 indica un'acqua aggressiva, mentre un valore inferiore a 6 indica la tendenza a formare depositi di carbonato di calcio. L'indice di Ryznar può essere utilizzato sugli stessi tipi di acque consigliati per l'indice di Langelier.

Indice di Larson

L'indice di Larson (LI) tiene conto dell'aggressività specifica di singoli ioni ed è espresso come:

$$LI = \frac{Cl + SO_4}{Alk}$$

dove Cl, SO_4 ed Alk sono rispettivamente le con-

centrazioni di cloruri e di solfati e l'alcalinità totale espresse come mg/L. Quando l'indice di Larson è maggiore di 0,5 l'acqua può essere considerata corrosiva.

Indice di Riddick

L'indice di Riddick (RCI) è basato su una formula empirica che tiene conto di numerosi fattori che possono influenzare la corrosione quali: l'ossigeno disciolto, il tenore di cloruri, di nitrati e la durezza:

$$RCI = \frac{75}{Alk} [CO_2 + \frac{1}{2} (Durezza - Alk) + Cl + 2N] \frac{10}{SiO_2} \frac{D.O. + 2}{Sat. D.O.}$$

dove:

CO_2 : espressa come mg/L $CaCO_3$

Durezza: espressa come mg/L $CaCO_3$

Cl: concentrazione di ioni cloruri espressi in mg/L

N: concentrazione di ioni nitrati espressi in mg/L

D.O.: ossigeno disciolto espresso in mg/L

Sat. D.O. : ossigeno saturo espresso in mg/L

Valori dell'indice di Riddick compresi tra 0 e 25 indicano un'acqua non corrosiva; valori compresi tra 26 e 50 indicano un'acqua moderatamente corrosiva; valori compresi tra 51 e 75 indicano un'acqua corrosiva; valori compresi tra 76 e 100 indicano un'acqua veramente corrosiva; valori superiori a 100 indicano un'acqua estremamente corrosiva. Tale indice viene normalmente utilizzato per le acque dolci, mentre non può essere utilizzato nel caso di acque dure.

Indice di aggressività

L'indice di aggressività (AI) è stato formulato per determinare la qualità dell'acqua che può essere trasportata nei tubi di cemento-amianto:

$$AI = pH + \log (A \cdot H)$$

dove:

A: alcalinità totale espressa come mg/L $CaCO_3$

H: durezza espressa come mg/L $CaCO_3$

Valori dell'indice di aggressività maggiori di 12 indicano un'acqua non aggressiva; valori compresi tra 10 e 12 indicano un'acqua moderatamente aggressiva; valori minori di 10 indicano un'acqua fortemente aggressiva.

ANALISI DEL FENOMENO CORROSIVO

Qui di seguito verranno presentati alcuni suggerimenti

menti operativi per poter eseguire una adeguata analisi del fenomeno corrosivo in atto: i suggerimenti forniti sono di carattere generale e possono essere utilizzati per analizzare qualsiasi caso di corrosione.

Per una corretta analisi delle cause di corrosione è necessaria la documentazione dei dati concernenti la qualità dell'acqua distribuita sia alla sorgente sia nel punto in cui si è verificato il problema di corrosione. Vanno inoltre documentati i trattamenti chimico-fisici a cui l'acqua è soggetta; le condizioni fluidodinamiche della rete (ad esempio vanno prese in considerazione le possibili zone in cui si possono verificare ristagni d'acqua); la distanza del punto di prelievo dagli impianti di clorazione; il materiale della tubazione; l'anno di posa della tubazione stessa.

Il prelievo dello spezzone di tubazione interessato al fenomeno di corrosione deve essere effettuato in modo da non danneggiare la superficie durante la fase di taglio, per cui deve essere eseguito ad almeno 10 cm circa dal punto di interesse. Il campione, dopo il prelievo, deve essere mantenuto se possibile umido, in modo da non alterare le condizioni superficiali fino all'arrivo in laboratorio per le successive analisi e soprattutto bisogna evitare di toccare con le mani nude le superfici da sottoporre ad analisi in modo da evitare inquinamenti delle superfici stesse. Un'accortezza da prendersi al momento del prelievo è di segnare sulla superficie esterna della tubazione la generatrice inferiore e quella superiore. Infatti generalmente i fenomeni di corrosione sono localizzati per lo più lungo la generatrice inferiore.

In laboratorio il primo taglio da eseguire consiste nell'aprire a metà la tubazione; il taglio va eseguito a secco in modo da non alterare le superfici da esaminare. Una volta tagliato lo spezzone va sottoposto ad un accurato esame visivo in modo da stabilire, prima di tutto, se il fenomeno corrosivo sia partito dall'interno della tubazione (imputabile alla qualità dell'acqua) o dall'esterno.

Se la corrosione ha avuto origine dall'esterno della tubazione bisogna verificare lo stato del rivestimento esterno e la presenza o meno in prossimità della tubazione di linee ferroviarie.

Nel caso in cui la corrosione abbia invece avuto origine dall'interno della tubazione l'esame visivo consente di determinare se la corrosione è di tipo generalizzato (la riduzione di spessore è uniforme su tutta la

Tab. 1
Principali parametri chimico-fisici che influenzano la corrosione

Parametri dell'acqua	Effetto corrosivo
pH	Scarso effetto per valori compresi tra 4 e 10 eccetto nel caso di corrosione localizzata che può incrementare nel range 6-9. Gli effetti del pH sono funzione della velocità del fluido e del tempo
Durezza	In presenza di sufficiente alcalinità il calcio inibisce la corrosione
Alcalinità	Maggiore è l'alcalinità, minore è l'aggressività dell'acqua. La dissoluzione anodica del ferro è accelerata dai bicarbonati (HCO_3^-)
Ossigeno disciolto	La corrosione aumenta con l'aumento della concentrazione di ossigeno, ma ad alte concentrazioni di ossigeno si ha la formazione di un film maggiormente protettivo
Anidride carboniosa	Aggressiva nei confronti del ferro
Total dissolved species (TDS)	La presenza di cloruri e di solfati aumenta la corrosività e favorisce la formazione di depositi poco protettivi. Aumenti della conducibilità aumentano i rischi di accoppiamento galvanico o portano alla formazione di un film meno protettivo di $\text{Fe}(\text{OH})_2$
Velocità	Acque stagnanti possono causare pitting e corrosione localizzata; velocità >5 m/s aumenta la corrosione
Temperatura	L'aggressività dell'acqua aumenta con l'aumento della temperatura sino a 80°C ; a temperature superiori l'aggressività diminuisce
Commenti	Occorre sottolineare come l'effetto di ogni parametro risulta influenzato dalle altre variabili

superficie interna) o localizzato e di verificare l'entità delle incrostazioni presenti sulla superficie interna e la loro morfologia.

Dopo un accurato esame visivo si può passare ad analizzare più in dettaglio lo spezzone: se sono presenti delle incrostazioni sulla superficie interna, un primo rapido esame può consistere nello sciogliere un pezzetto di incrostazione in acido cloridrico concentrato. La produzione del caratteristico odore di uova marce sta ad indicare la presenza di solfuro di ferro nell'incrostazione stessa, dovuto all'azione dei batteri solfatoriduttori.

Altri esami che possono essere eseguiti in laboratorio sono: osservazioni al microscopio ottico per

valutare lo spessore del residuo (in base allo spessore del residuo ed all'anno di posa delle tubazioni si può tentare una valutazione della velocità di corrosione ed una stima della vita residua della tubazione); esame ai raggi X delle incrostazioni, per verificare i composti chimici che compongono le incrostazioni stesse (ossidi di ferro, carbonati di ferro, solfuri di ferro, ecc.); esami al microscopio a scansione elettronica (SEM) con sonda EDS per verificare la distribuzione degli elementi all'interfaccia metallo-deposito (ad esempio si può verificare se i carbonati di calcio sono depositati all'interfaccia con il metallo formando un deposito protettivo o se sono localizzati nella zona più esterna dell'incrostazione).