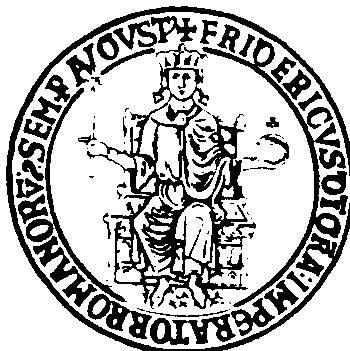


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

**Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale
Dipartimento di Matematica ed Applicazioni**

**CORSO DI STUDIO MAGISTRALE IN
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO**

TESI DI LAUREA

*“Modellazione matematica dei processi di Corrosione
Elettrochimica Biologicamente Indotta (EMIC) ”*

Relatori

Ch.mo Prof. Berardino D'Acunto

Ing. Luigi Frunzo

Candidata

Assunta Cerlino

Matricola M67/067

Anno Accademico 2013/2014

ABSTRACT

La corrosione dell'acciaio riguarda il complesso di fenomeni chimico-fisici, attraverso i quali il metallo si deteriora, subendo una profonda alterazione delle proprie caratteristiche.

Secondo l'Organizzazione Mondiale della Corrosione, le perdite economiche relative alla corrosione dei metalli, nell'ambito industriale e delle infrastrutture, risultano essere particolarmente ingenti. Il costo diretto annuo di corrosione (vale a dire, il costo dei materiali danneggiati da sostituire, a cui è sommato il costo dell'intervento di sostituzione), stimato in tutto il mondo, ammonta a € 1.32 trilioni di dollari (*Schmitt et al, 2009*), che equivale, approssimativamente al 3-4% del Prodotto Interno Lordo (PIL) dei paesi industrializzati (*The World Fact Book, 2009*).

Altro aspetto fondamentale da considerare ai fini di un bilancio sui danni causati dalla corrosione, è l'insorgenza di tutta una serie di costi indiretti, di difficile valutazione, che causano perdite importanti, non solo di tipo economico, ma anche di natura ambientale e sociale. Basta, ad esempio pensare ai costi ambientali derivanti dalla rottura per corrosione del tratto di un oleodotto, situato nel sottosuolo o in ambiente marino.

In quest'ottica la conoscenza dei meccanismi di corrosione, nonché la messa a punto di strumenti matematici in grado non solo di valutare gli effetti ma anche aiutare nella comprensione di tali fenomeni costituisce un requisito di grande utilità, per la proposta di soluzioni tecniche al problema, o meglio per l'introduzione e l'adozione di tecniche ingegneristiche che consentano di ridurre i costi della corrosione.

Tra i diversi tipi di corrosione, che interessano le strutture in acciaio, la tipologia, responsabile degli effetti più deleteri, è la *corrosione ad umido*, che si realizza quando l'ambiente, in cui il metallo è posto, è una soluzione elettrolitica. In tali circostanze, subentra l'azione di particolari famiglie batteriche, che influenzano le cinetiche del processo, accelerando o, eventualmente, inibendo la corrosione stessa. Tali famiglie microbiche si dispongono in film batterici che coprono completamente il metallo interferendo con i processi corrosivi. *MIC (Microbiologically influenced corrosion)* è il termine che si utilizza per indicare il deterioramento accelerato dei metalli, dovuto all'adesione di tali biofilms sulla loro superficie.

Il presente elaborato di tesi è incentrato sull'implementazione di un codice di calcolo che consenta di valutare l'entità della corrosione, in termini di velocità di avanzamento dello strato costituito dai prodotti della corrosione, ai danni dello spessore di acciaio della struttura indagata (ad esempio una tubazione), in presenza di un *sulfate reducing biofilm*. Quest'ultimo ha la peculiarità di svilupparsi in

ambiente anaerobico, ovvero in assenza di ossigeno libero o disciolto, ed è formato da batteri, Matrice extracellulare poli-saccarida (EPS) ed acqua. I batteri in questione sono i solfato-riduttori (*SRB*), che attingono l'energia biochimica necessaria per la loro crescita, dalla riduzione dei solfati (SO_4^{2-}), in solfuri (H_2S , HS^-).

Nel lavoro di tesi prima di addentrarci nei meccanismi di interazione acciaio-microorganismi solfato riduttori, si è ritenuto opportuno partire dall'analisi della corrosione, in assenza di microorganismi (corrosione abiotica), enunciandone gli aspetti generali, termodinamici e cinetici. Dopo di che, è stato fatto il punto sullo stato dell'arte, per quanto riguarda la modellazione della corrosione dell'acciaio, in ambiente anaerobico.

A titolo esemplificativo, due sono i modelli proposti e discussi: il *modello di King&Kolar* (2009) e il *modello di Bataillon&Bouchon* (2012), in cui l'oggetto della discussione è la gestione delle scorie nucleari, a lungo termine. Il dominio indagato dai modelli è l'ambiente di deposizione delle scorie, che presenta una struttura multi barriera (scorie disposte in contenitori di acciaio, allocati in depositi geologici di roccia sedimentaria). Dall'analisi di tali modelli, si percepisce quanto complesso sia riprodurre, da un punto di vista matematico, il fenomeno fisico della corrosione: entrambi i modelli sono costituiti da un sistema di equazioni parziali differenziali che comprendono una serie di equazioni di diffusione-reazione (tante quante sono le specie disciolte coinvolte nel processo), ed un'equazione di Poisson per il potenziale elettrico (da scriversi per le sole specie cariche considerate), con relative condizioni al bordo e iniziali.

Il secondo capitolo si focalizza sulla comprensione dell'interazione *sulfate reducing biofilm/acciaio* che è alla base del processo di biocorrosione dell'acciaio, descrivendo le due differenti modalità di EMIC ("electrical microbially influenced corrosion"), ad oggi ipotizzate in letteratura, attraverso cui i solfato riduttori agiscono sul ferro: la *teoria della depolarizzazione catodica* e *l'assorbimento diretto di elettroni*. In pratica, ipotizzando che il bulk dal quale questi microorganismi prendono i nutrienti contenga solo solfati e sia privo di una qualunque fonte di carbonio, il ruolo chiave degli SRB, nell'ambito della biocorrosione, sta nel fatto che gli elettroni necessari per la riduzione dei solfati, si generino dall'ossidazione dell'acciaio, essendo il ferro l'unica risorsa disponibile per il sostentamento delle loro attività metaboliche.

Indipendentemente da quale delle due modalità si consideri, gli SRB sono in grado di *bio-catalizzare* la semireazione catodica di riduzione dei protoni, che costituisce la fase cineticamente controllante tutto il processo di corrosione, motivo per cui accelerarla equivale a dire intensificare sensibilmente la dissoluzione dell'acciaio.

Alla base della biocatalisi eseguita dagli SRB, vi sono due aspetti importanti della biocorrosione in ambiente anaerobico, che spiegherebbero tale accelerazione:

- 1) il ruolo dell'ossigeno come ultimo accettore di elettroni, che da luogo a un meccanismo di *aerazione differenziale* e la natura dei prodotti di biocorrosione dell'acciaio;
- 2) la presenza dei solfuri di ferro, che si comportano da eccellenti semiconduttori, per quanto concerne il flusso di elettroni che dal metallo giunge ai solfato-riduttori.

La seconda parte del seguente elaborato di tesi verte sulla presentazione del codice di calcolo proposto, che traduce in termini matematici il fenomeno fisico di biocorrosione dell'acciaio, precedentemente affrontato. Ai fini della modellazione matematica, in primo luogo, sono state delineate le caratteristiche rilevanti del dominio oggetto di studio: è costituito da quattro compartimenti (*bulk liquido, biofilm, strato solfuri, acciaio*) ed ha la peculiarità di essere un dominio a *doppia frontiera variabile*; in particolare, la prima frontiera è quella a ridosso del biofilm, crescente nella direzione del bulk, da attribuire all'accrescimento dei microrganismi all'interno del biofilm, mentre la seconda porta in conto l'avanzamento dello strato di solfuro ferroso, nella direzione dell'acciaio, per via del progredire della corrosione accelerata dai microrganismi.

Dal momento che è nota in letteratura l'esistenza di modelli che affrontano il problema di espansione dei biofilm, nel presente codice di calcolo, si è preferito dar rilievo all'aspetto elettrochimico del fenomeno di biocorrosione, esaminando esclusivamente l'avanzamento della frontiera all'interfaccia solfuri/acciaio.

Le dinamiche che interessano i componenti considerati nel modello (solfati, idrogeno molecolare, idrogeno solforato), sono state descritte in termini matematici, mediante l'esplicitazione dei processi di trasformazione (ovvero di reazione) e di trasferimento (principalmente diffusione) che li riguardano e si verificano all'interno del dominio.

Il modello matematico proposto consiste di un sistema formato da equazioni differenziali a derivate parziali non lineari, di diffusione-reazione: è basato sulla seconda legge di Fick, relativamente al processo di diffusione dei componenti, e utilizza una legge cinetica del tipo Michaelis-Menten per la descrizione dei processi di trasformazione biochimica, in termini di tasso di consumo/produzione dei componenti, ad opera del metabolismo microbico.

Obiettivo di tale modellazione matematica è la determinazione del tasso di corrosione, espresso come velocità di penetrazione media dell'acciaio in *mm/anno*, attraverso la legge di Faraday, che lega il fenomeno di dissoluzione del ferro alle grandezze elettrochimiche, influenti sul processo. Con ciò si intende dire che, la posizione dell'interfaccia solfuri/metalli dipende dalla grandezza *densità di*

corrente di corrosione, i_{corr} , associata al flusso di elettroni che si genera dalla dissoluzione dell'acciaio. Di quanto detto se ne tiene conto, introducendo un'opportuna condizione al contorno in corrispondenza della superficie del metallo, che includa la grandezza, i_{corr} , responsabile dell'avanzamento del fronte corrosivo.

Le equazioni del modello sono state integrate numericamente, grazie all'utilizzo del software di calcolo Matlab, attraverso cui è stato implementato un codice di calcolo in grado di restituire come output i profili spaziali di concentrazione dei componenti all'interno del dominio, lo spostamento della frontiera mobile e i valori di densità di corrente registrati al progredire del fenomeno corrosivo.

Il sistema matematico è del tutto generico ed è basato su due assunzioni a priori: la proprietà *concentrazione* dei substrati varia in maniera sensibile, solo nella direzione perpendicolare all'interfaccia dell'acciaio, denominata z ; tale modello considera uno spessore iniziale degli strati di solfuro di ferro e di biofilm non nullo.

Per la risoluzione numerica del modello descritto, si è ricorsi al metodo delle differenze finite, nello specifico, per l'integrazione dell'equazione parabolica di diffusione dei substrati è stato utilizzato il metodo di Eulero esplicito.

In ultima analisi, sono state avviate le simulazioni. Nello specifico, si è provveduto all'esecuzione del codice di calcolo introdotto, e alla sua validazione, al variare di quelle condizioni ambientali, che, si ritiene, influenzano maggiormente la biocorrosione: è stata, ad esempio, valutata la risposta del codice alla variazione di disponibilità di solfati nel bulk, e al variare del pH. La valutazione della validità del modello deriva dal confronto dei valori ottenuti per le variabili analizzate dall'implementazione del codice, con i valori riscontrati per le stesse nelle misure sperimentali riportati in letteratura. Ciò è quanto stato fatto, relativamente alla densità di corrente di corrosione, che è il principale fattore di regolazione del processo corrosivo.

Una volta validato il modello, esso rappresenta un utilissimo strumento, per poter fare previsioni a lungo termine, circa l'evoluzione del fronte corrosivo, per un determinato sistema. Oppure, il modello può essere utilizzato, nell'ambito dei sistemi industriali, per individuare le migliori condizioni operative, al fine di conseguire una riduzione dei costi associati ai danni provocati dalla corrosione degli impianti.

Per una migliore comprensione degli effetti che derivano dalla colonizzazione microbica dei metalli e, per l'implementazione, in futuro, di contromisure più efficaci di controllo e prevenzione, di grandissima utilità è l'uso di appropriate strategie di monitoraggio del fenomeno, unitamente a tecniche microbiologiche di laboratorio e di campo, sempre più innovative.

Tra i metodi di mitigazione della biocorrosione più diffusi, vi è l'utilizzo di biocidi, ciò nonostante la necessità di una maggiore sostenibilità ambientale e il rispetto di normative sempre più stringenti, ha limitato, di fatto, l'utilizzo di alcuni biocidi tradizionali (ad esempio quelli a base di cloro), a favore dello sviluppo di nuove tecniche. Di recente interesse è appunto l'introduzione di tecniche di bio-competizione, che puntano alla scoperta di specie microbiche antagoniste di quelle considerate responsabili dell'accelerazione del fenomeno di corrosione dell'acciaio.

A proposito di bio-competizione nella lotta alla biocorrosione, in Italia è in fase di sperimentazione, sul Pontile di Bagnoli un nuovo sistema "green" anticorrosione per superfici metalliche, che si chiama "Biocorin". L'obiettivo principale del progetto è lo sviluppo di una tecnologia innovativa ed ecosostenibile che punta a inibire la corrosione microbica di strutture civili in ambienti marini e terrestri quali viadotti, gasdotti, impianti portuali, aeroporti e ferrovie: si tratta di microrganismi posti in un gel che può essere spalmato come una vernice o spruzzato sulle superfici metalliche, grazie a cui, tali batteri, in pratica mangiano i batteri "cattivi" che provocano la formazione delle ruggini, oppure sottraggono loro il nutrimento. È una soluzione nata da una esigenza del settore, di dover rimpiazzare quel tipo di vernici, a base di *tributilstagno*, che l'Europa ha bandito nel 2008, in quanto sostanze molto tossiche per l'ambiente e per l'uomo. Il fine ultimo è incrementare la vita utile delle infrastrutture del 30%, che è un obiettivo di rilievo, che equivale ad un enorme risparmio economico, legato alle attività di manutenzione delle stesse.

Con riferimento al metodo della bio-competizione, il modello può rivelarsi, pertanto, un ottimo strumento per individuare gli effetti delle differenti condizioni ambientali su questa competizione e definire i criteri di controllo per favorire la dominazione della specie batterica "buona", su quella cattiva dei solfato-riduttori.