

Facoltà di Ingegneria
Tesi di Laurea Specialistica in
“Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio”
Curriculum “ Protezione e risanamento dell’ambiente”



A.A. 2011/2012

**“ON LINE MONITORING OF LEAD AND COPPER
RELEASE IN DRINKING WATER”**

RELATORI

Prof. ing. Massimiliano Fabbricino

Prof. Gregory Korshin

CANDIDATI

Luigi Ferrara

324/238

Giacomo De Martino

324/258

ABSTRACT

Lo studio “*on line monitoring of lead and copper in drinking water*”, è stato svolto presso l’università di Washington a Seattle (WA, USA). Lo Scopo della ricerca è stato quello di effettuare misure del potenziale di corrosione del piombo e del rame immersi in una soluzione elettrolitica al fine di interpretare il fenomeno di corrosione galvanica, e quindi di rilascio dei metalli in soluzione, in relazione alle variazioni di conduttività (conducibilità elettrica) della soluzione stessa.

Le soluzioni elettrolitiche testate sono state preparate a partire da acqua di rete ed acqua distillata con aggiunta di sostanze come:

- NaCl
- Na₂SO₄
- KNO₃

I metalli studiati, a loro volta, sono stati:

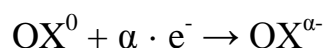
- rame
- piombo.

Il piombo era un tempo usato per la realizzazione di tubazioni, oggi lo si usa ancora nelle leghe e nelle saldature. Il rame è utilizzato per la produzione di tubazioni o come principale costituente in leghe quali bronzi e ottoni.

La dannosità del piombo è sicuramente maggiore di quella del rame e le concentrazioni limite proposte dalle differenti normative lo testimoniano. USA e EU prevedono valori limite differenti:

| | USA | UE |
|---------------|-------------------|------------------|
| PIOMBO | 0,015 mg/L | 0,01 mg/L |
| RAME | 1,3 mg/L | 2 mg/L |

Il processo di corrosione elettrolitica che interessa i metalli è espresso tramite due semireazioni che coinvolgono un agente che si ossida (appunto il metallo) e un agente che si riduce (la soluzione con cui è in contatto) secondo lo schema presentato di seguito.



la prima semireazione 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.

Si può differenziare un altro tipo di corrosione elettrolitica, la corrosione galvanica.

La corrosione galvanica si ha quando due specie metalliche si trovano contemporaneamente nella stessa soluzione elettrolitica e sono connesse tra di loro, o tramite una connessione per via esterna o tramite una connessione diretta. Per due differenti specie metalliche si intende due metalli con diverso potenziale elettrochimico. In generale, il metallo con potenziale minore si corroderà in maniera più consistente rispetto al metallo con potenziale maggiore che sarà protetto galvanicamente dal primo. Variando la conduttività della soluzione con cui i metalli sono a contatto il fenomeno di corrosione galvanica e le grandezze a esso correlate possono subire delle consistenti variazioni.

I materiali utilizzati durante lo svolgimento dello studio sono stati:

- una piastra di piombo lunga 7,5 cm e larga 3,2 cm
- una piastra di rame lunga 7,5 cm e larga 3,2 cm
- una piastra di rame e una di piombo unite tra di loro tramite l'uso di due elastici per una lunghezza complessiva di 15 cm
- un elettrodo referenziale
- quattro elettrodi di rame di uguali dimensioni
- un voltmetro per le misurazioni dei potenziali
- un programma di elaborazioni dati che trasportava i dati automaticamente in excel
- un sistema scorrevole su dei binari regolato da uno strumento assemblato nei laboratori dell'università, che regolava verso e velocità di scorrimento. Il tempo necessario per percorrere l'intera lunghezza di 15 cm era di circa 12 min. Le misure di potenziale venivano prese ogni 5 sec per un totale di 148 misure per scannerizzazione.

La modalità delle prove è descritta di seguito.

Piombo e rame erano immersi in una soluzione di 0.5 litri, a cui venivano aggiunti diversi sali per variarne la conduttività, ed erano scannerizzati con diversi tipi di elettrodi, un elettrodo referenziale, uno redox e quattro elettrodi di rame.

In particolare Piombo e rame sono prima stati scannerizzati singolarmente all'interno della soluzione e poi scannerizzati quando connessi tra di loro.

A titolo di esempio si riportano alcuni dei grafici ottenuti nel corso delle prove.

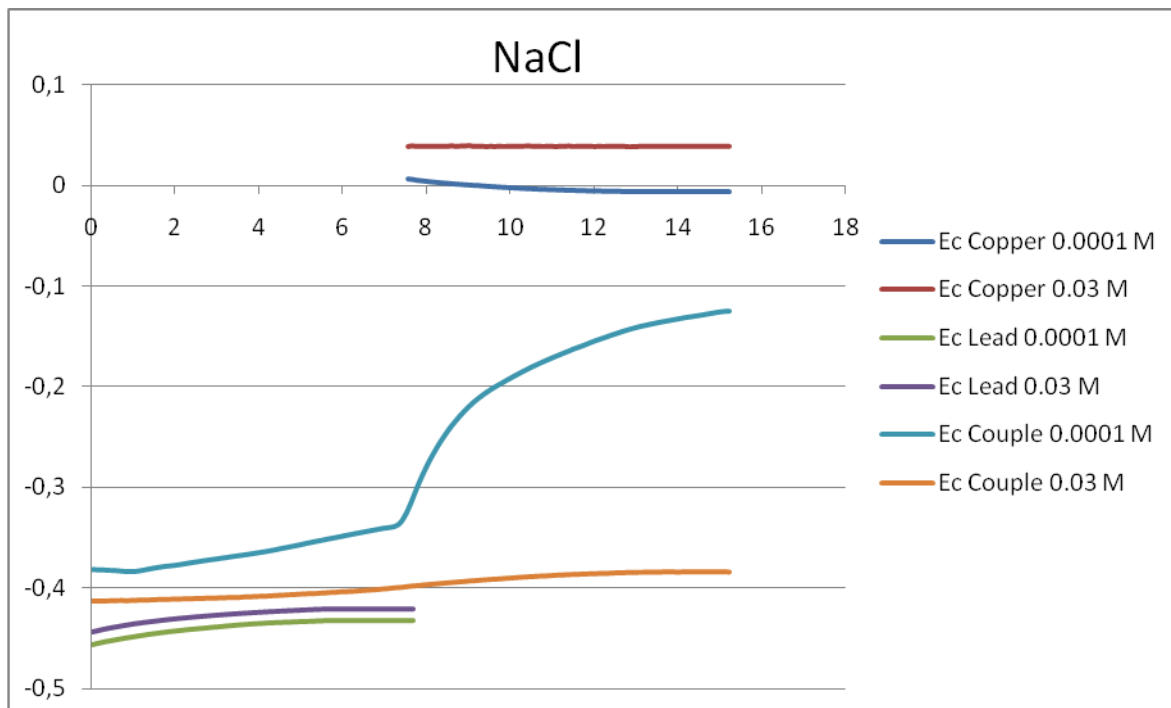


Grafico 1. Potenziali di corrosione per NaCl

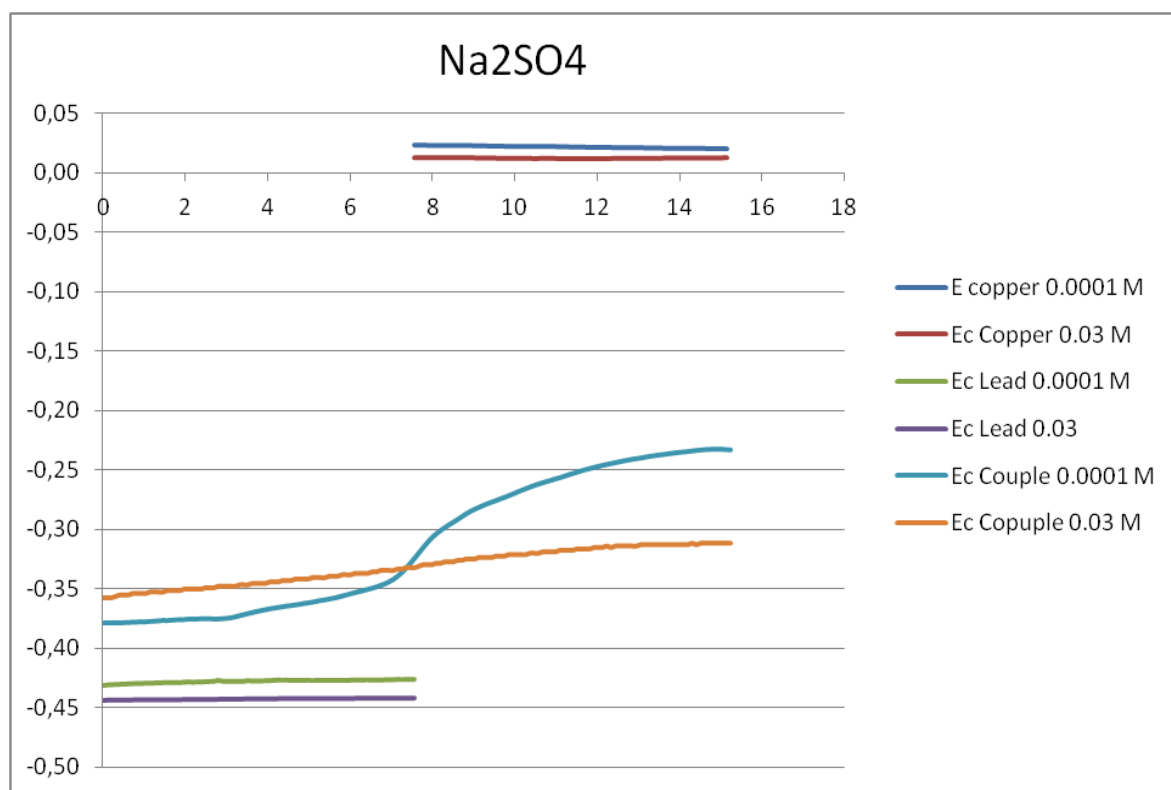


Grafico 2. Potenziali di corrosione per Na₂SO₄

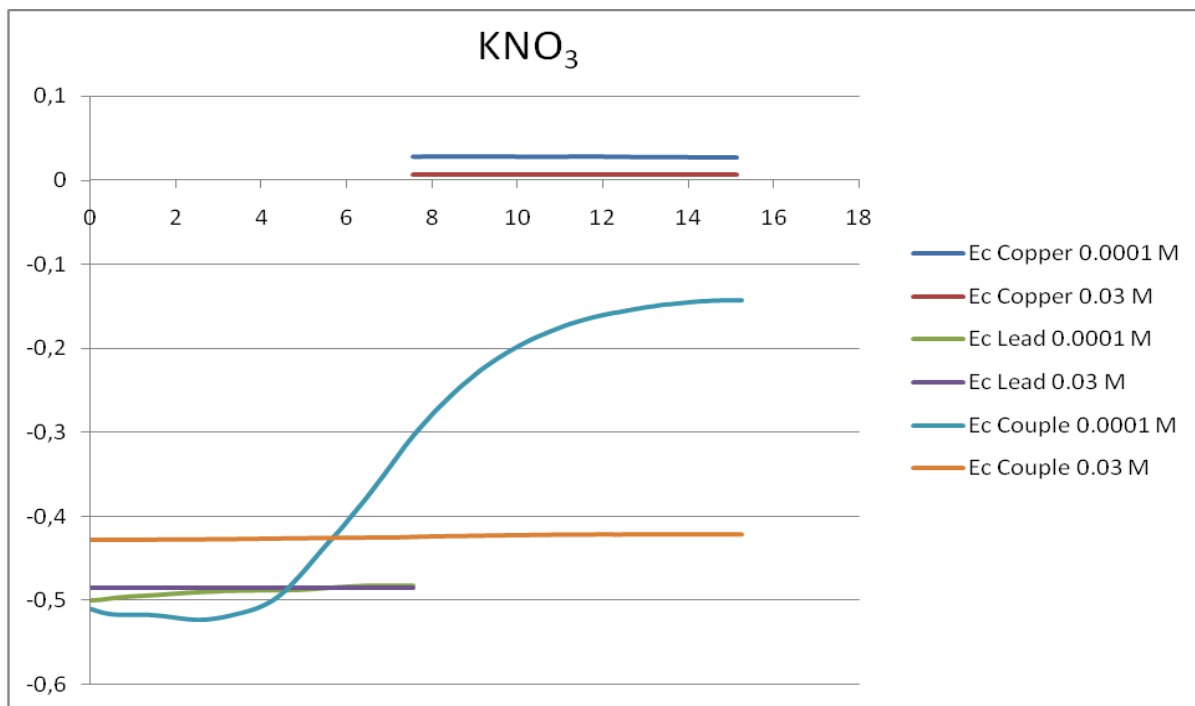


Grafico 3. Potenziali di corrosione per KNO₃

Elaborando i grafici precedenti, e diagrammando le differenze di potenziale ottenute a diversa distanza in funzione della radice della conduttività, si sono ottenute interessanti correlazioni, sintetizzate nelle Figure che seguono.

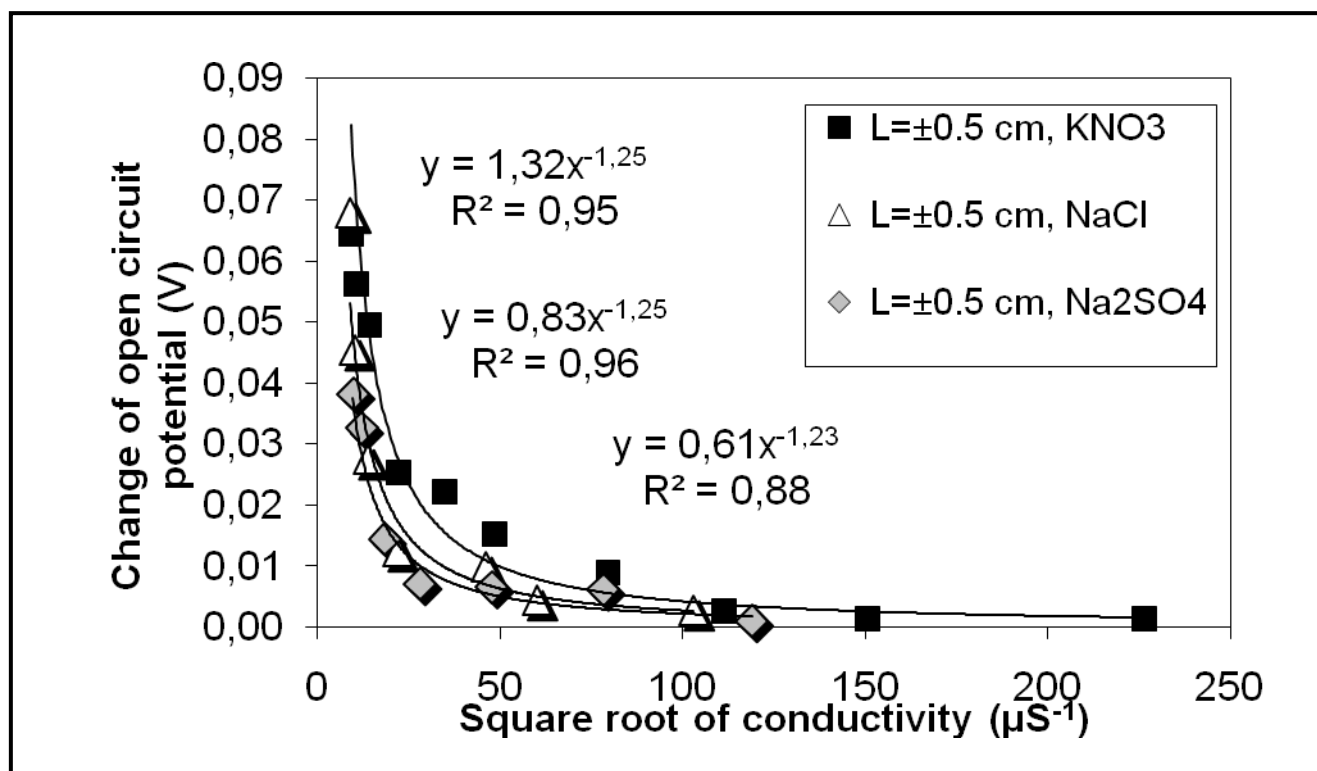


Grafico 4. ΔE_{corr} in funzione della radice quadrata della conduttività ($\sigma^{1/2}$)

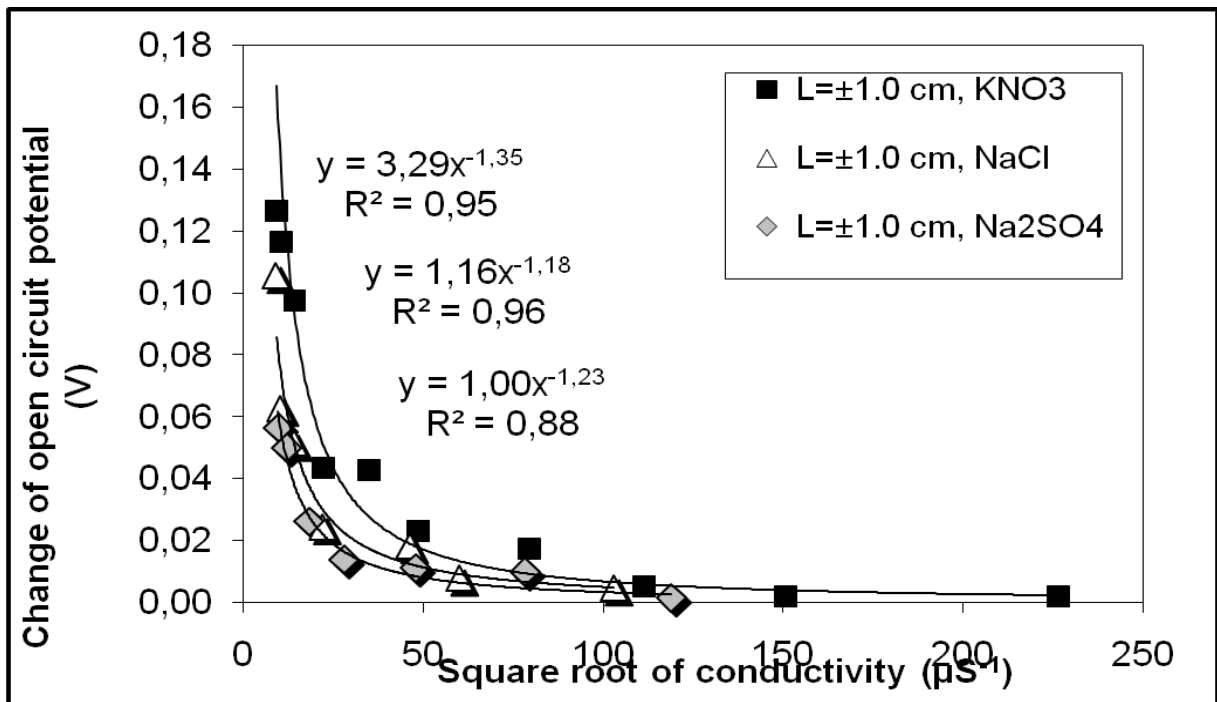


Grafico 5. ΔE_{corr} in funzione della radice quadrata della conduttività ($\sigma^{1/2}$)

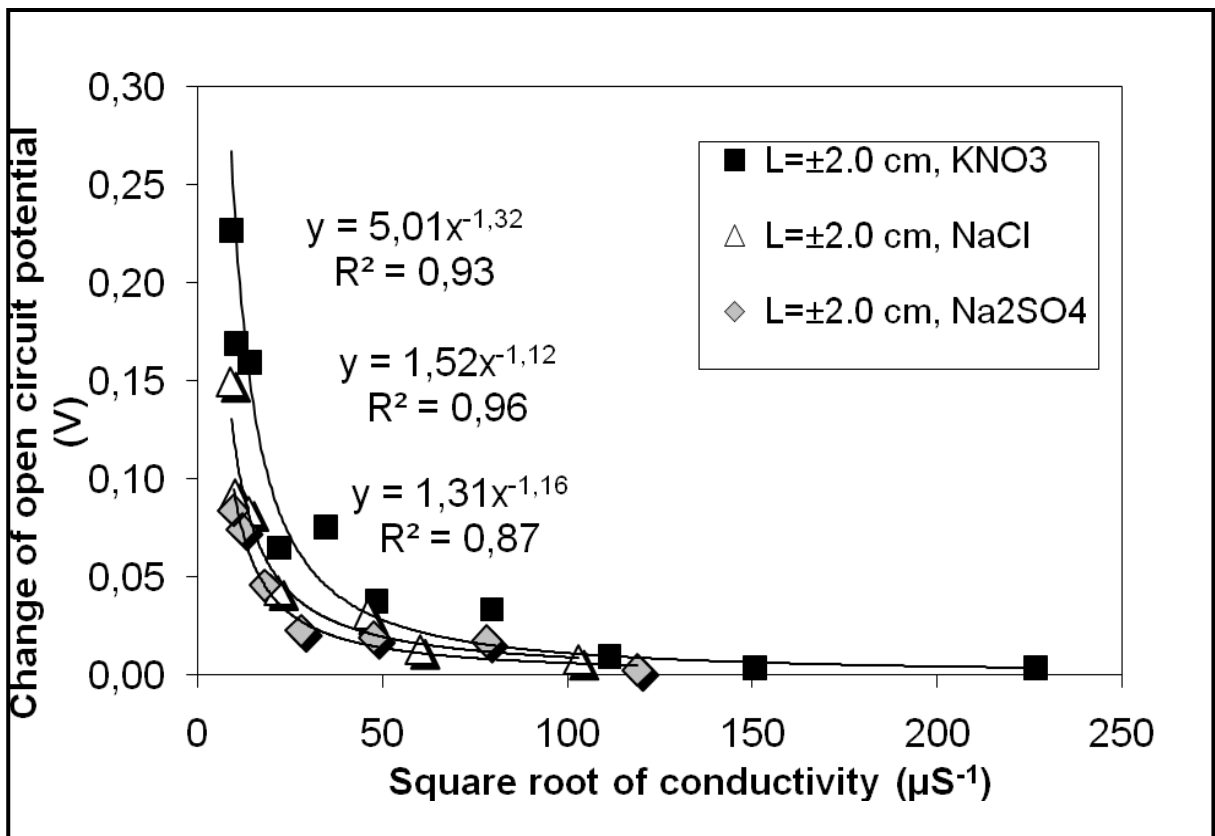


Grafico 6. ΔE_{corr} in funzione della radice quadrata della conduttività ($\sigma^{1/2}$)

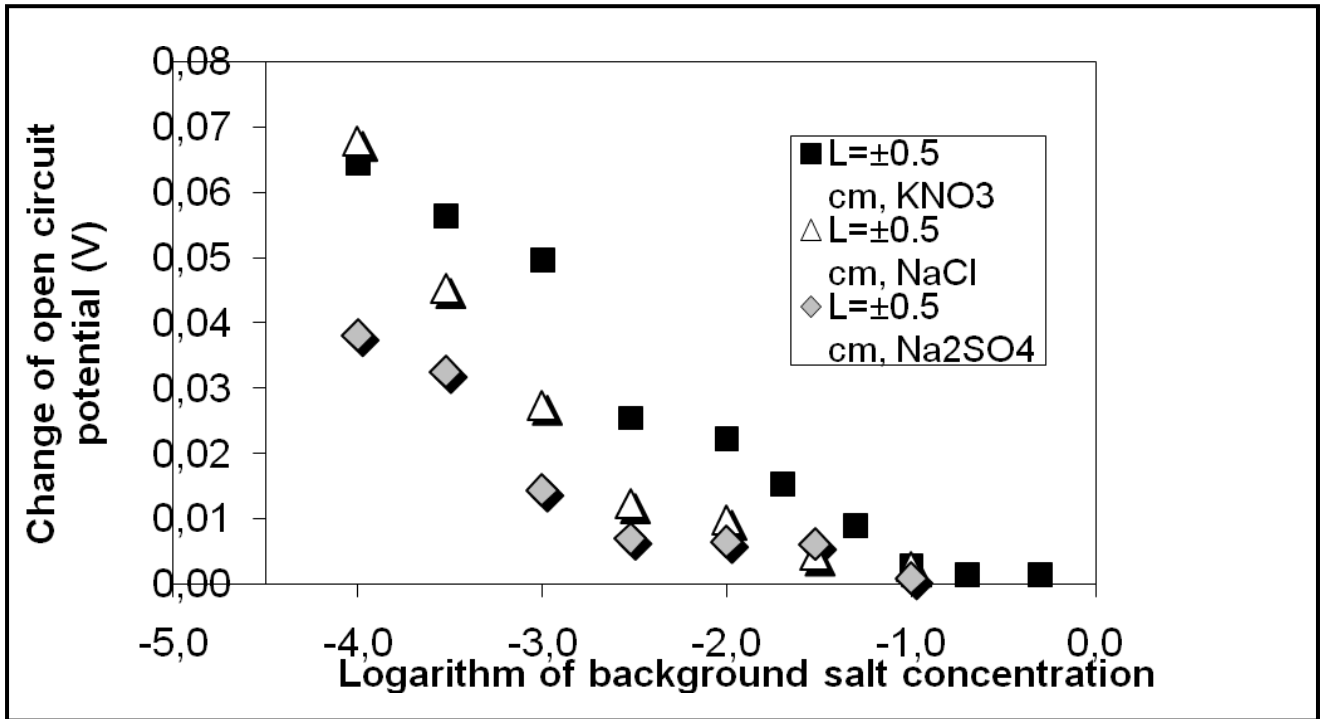


Grafico 7. ΔE_{corr} in funzione del Log della concentrazione di sale

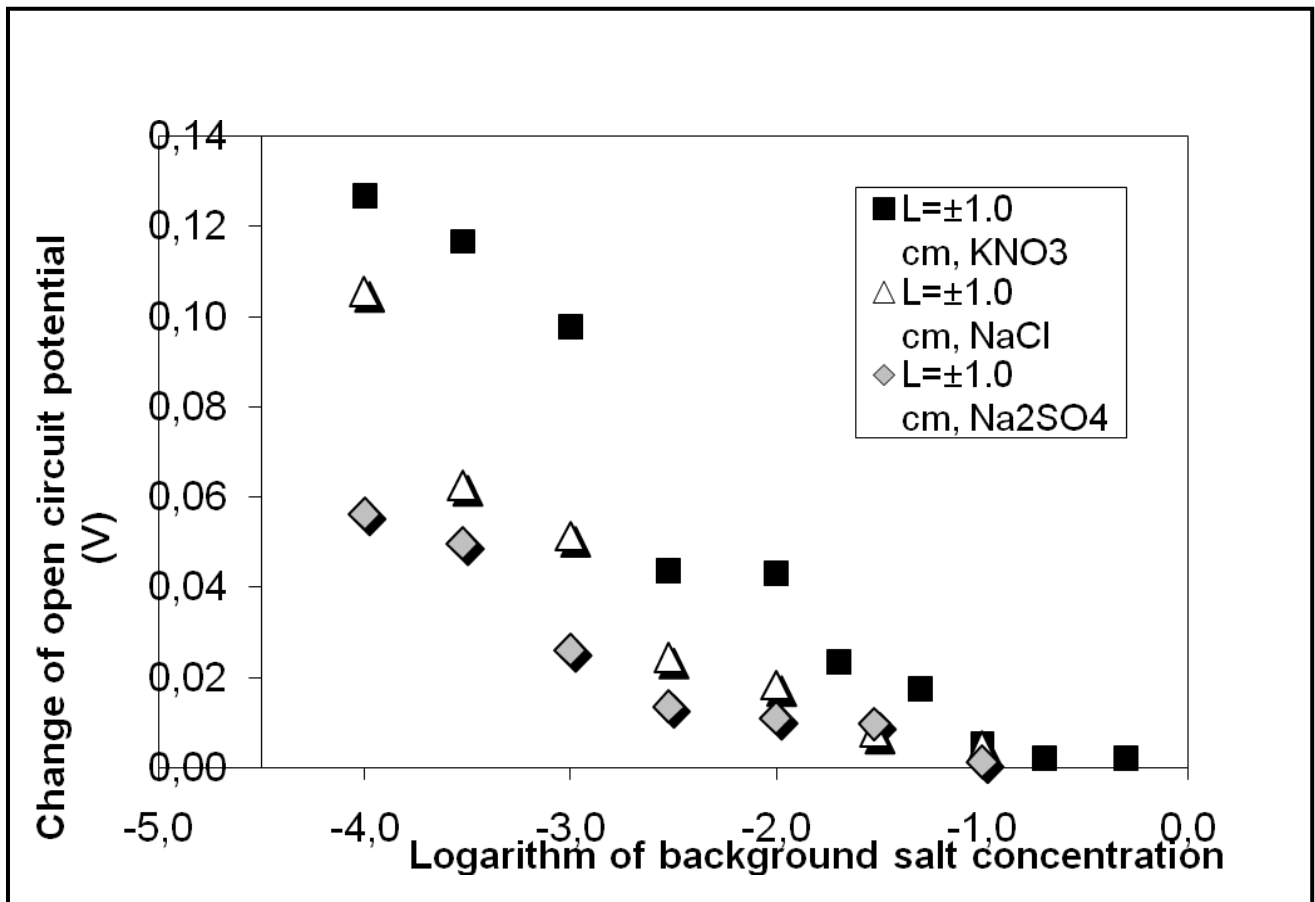


Grafico 8. ΔE_{corr} in funzione del Log della concentrazione di sale

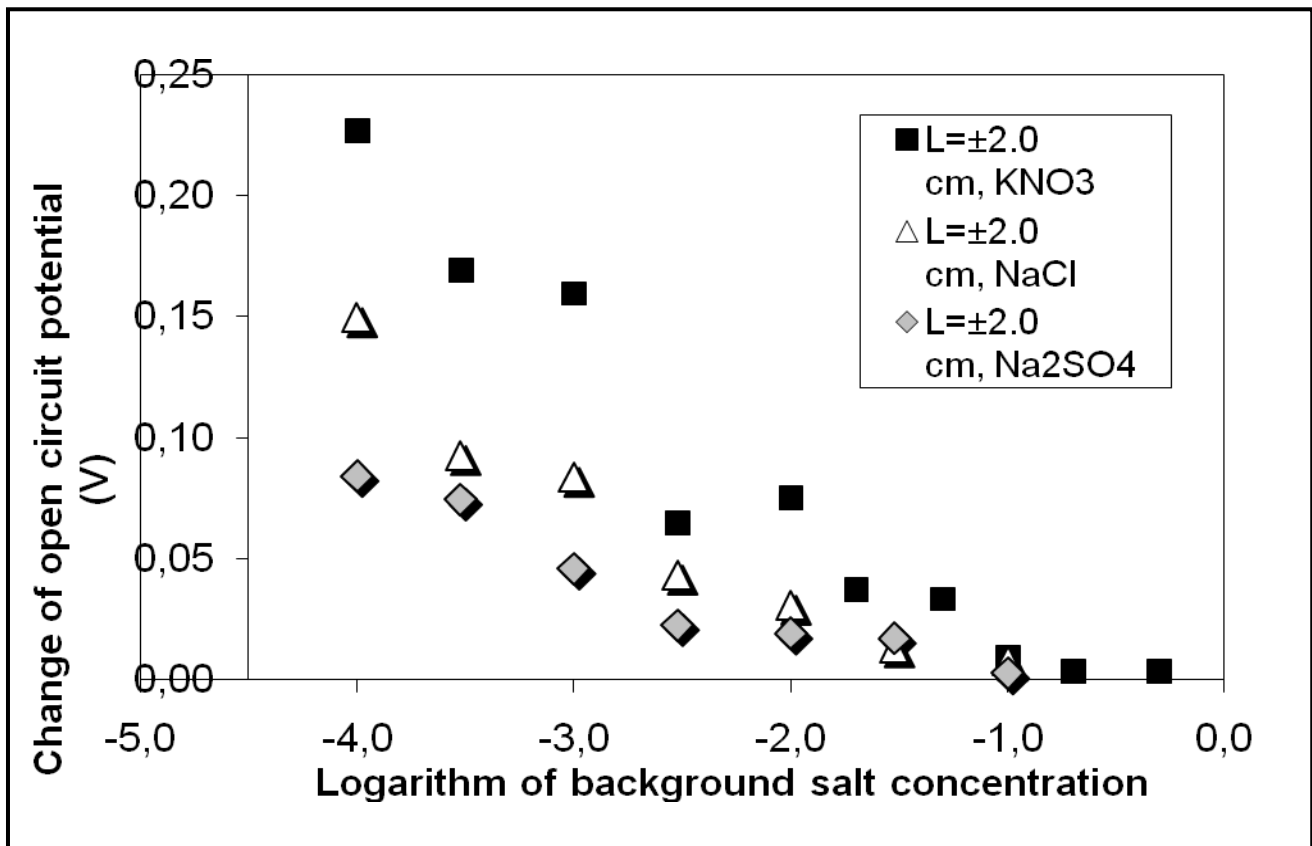


Grafico 8. ΔE_{corr} in funzione del Log della concentrazione di sale

Conclusioni

1. Il potenziale di corrosione per la coppia formata da piombo e rame connessi direttamente mostra cambiamenti caratteristici dal potenziale di corrosione dei singoli metalli, che vengono poi accentuati per valori elevati di conduttività.
2. Questi cambiamenti sono altamente riproducibili ma la loro estensione sembra dipendere da molteplici parametri, caratteristiche della soluzione e condizioni di esposizione.
3. Le sperimentazioni fatte con NaCl, Na₂SO₄ e KNO₃ variando un ampio numero di concentrazioni, mostrano che la conduttività della soluzione è un parametro che influenza notevolmente $\Delta E_{\text{corr}}^{0.5\text{cm}}$, $\Delta E_{\text{corr}}^{1.0\text{cm}}$ e $\Delta E_{\text{corr}}^{2.0\text{cm}}$, diminuendone i valori.
4. I valori di $\Delta E_{\text{corr}}^{0.5\text{cm}}$, $\Delta E_{\text{corr}}^{1.0\text{cm}}$ e $\Delta E_{\text{corr}}^{2.0\text{cm}}$ sono approssimativamente inversamente proporzionali alla conduttività della soluzione mostrando una piccola dipendenza dalla natura del sale utilizzato. Tuttavia quando rappresentati in funzione del logaritmo della concentrazione mostravano una dipendenza più consistente.
5. In aggiunta alle misurazioni di E_c , anche i profili di E_{Cu} mostrano consistenti variazioni in corrispondenza della zona galvanicamente affetta (giunzione) e una forte dipendenza dalla conduttività della soluzione.
6. La natura di questi cambiamenti nella zona galvanica ha bisogno di essere accertata. Si potrebbe ipotizzare che sia affetta da correnti ioniche lungo la connessione o allo stesso tempo dal consumo di ossigeno o di altri ossidanti nella zona dove avviene l'ossidazione.