

ISSN 0391-4887

2

aprile-giugno

anno 23

pubblicazione trimestrale

Sped. in abb. post. - 50% - Roma



ESTRATTO

LA RIVISTA DI
SCIENZA
DELL'
ALIMENTAZIONE

**ORGANO UFFICIALE DELLA
SOCIETÀ ITALIANA DI
SCIENZA DELL'ALIMENTAZIONE
(S.I.S.A.)**



**Proposta di metodo per la
previsione dei trasferimenti
ionici dall'inox all'acqua negli
impianti destinati alle
acque minerali naturali**

F. Defrancesco; L. Zottele; C. Bressanini

Proposta di metodo per la previsione dei trasferimenti ionici dall'inox all'acqua negli impianti destinati alle acque minerali naturali (*)

DEFRANCESCO F., ZOTTELE L., BRESSANINI C.

Università di Trento - Facoltà di Ingegneria - Dipartimento di Ingegneria dei Materiali - Via Mesiano, 77 - 38050 Trento

Viene proposto un metodo per determinare il trasferimento di atomi da una lega di acciaio inox all'acqua a contatto con essa. Gli atomi ceduti dalla fase solida si ritrovano come ioni nell'acqua a concentrazione dell'ordine di ng/litro.

Si propone di correlare la cinetica di trasferimento a quella di alcune rocce silicatiche assai poco solubili: per le piccole concentrazioni di cui si tratta, la funzione dell'aumento di concentrazione nel tempo è assimilabile ad una retta.

Il fenomeno di cessione viene documentato con ricerche al SEM e analisi in EDS che consentono di fare alcune considerazioni sul modo in cui gli atomi in lega, lasciano la superficie del metallo.

Le analisi chimiche in AA Zeeman, consentono di ricavare i valori di trasferimento caratteristici per leghe diverse (sperimentate AISI 304 e 316) e per il ciascun diverso sistema chimico "acqua minerale naturale". Per un impianto realizzato in materiale omogeneo e per una definita "acqua" è possibile calcolare la quantità dei diversi metalli della lega trasferiti nel tempo t di contatto.

Si può conoscere contemporaneamente la perdita di massa dell'impianto e l'aumento della concentrazione nell'acqua dei componenti della lega in forma ionica.

La parte sperimentale consente di stabilire che le perdite di massa di un impianto sono dell'ordine dei 10 g/anno e l'aumento delle concentrazioni di Fe, Ni, Cr, Mo, di qualche ng/litro.

Proposal of a method to determine the atomic transfer between a stainless steel alloy and water in contact

In this study, a method to determine the atomic transfer between a stainless steel alloy and water in contact is proposed. Atoms released from the solid phase are found in water as ions with concentrations of ng/l.

We propose the possibility to correlate the kinetics transfer of this system to the kinetics of reaction involving insoluble due to silicates. In this case, due to very low concentrations, the dependence of concentration increase with time can be assumed linear.

The release phenomenon was followed by using the Scanning Electron Microscopy and EDS analyses. Results allow to postulate a mechanism for the atoms release from the metal surface.

Chemical analyses performed with AA Zeeman gives transfer values typical of different alloys (e.g. AISI 304 and 316) and of each chemical system defined as "natural mineral water".

The amount of different metals in the alloy moved during the contact time t , can be calculated using a characteristic water and a plant built up with homogeneous materials. In these conditions, both the weight loss of the system and the concentration increase in water of the alloy components (present as ions) can be measured.

Experimental results, determine weight loss for plants of about 10 g/year and concentration increase of Fe, Ni, Cr and Mo in the order of n g/l.

Scopo della ricerca

Gli acciai inossidabili sono il materiale più affidabile e più largamente impiegato

nell'impiantistica dell'industria alimentare, compreso il settore delle acque minerali naturali.

Nel caso specifico delle acque minerali,

(*) Il presente studio è stato esposto al convegno "ACQUE MINERALI E ACQUE TERMALI - IL RUOLO DEGLI ACCIAI INOSSIDABILI" a Pisa il 27 maggio 1993. Il convegno è stato organizzato dal Centro Inox in collaborazione con il Dipartimento di Sanità Pubblica dell'Università di Pisa.

l'osservazione di corrosioni alla superficie dei manufatti in acciaio, dopo anni di funzionamento, non lasciano dubbio che anche questo materiale può cedere metalli all'acqua, seppure in quantità trascurabili.

È da tener presente che alcuni elementi come Fe, Ni, Cr, Mn, costituenti dell'inox, sono spesso patrimonio naturale del caratteristico sistema di mineralizzazione a microelementi di molte acque minerali.

Di questi elementi è previsto un limite solo per CrVI (introvabile nelle acque naturali e imputabile solo ad inquinamento), e per il Mn II che è instabile nell'acqua dopo la sua scaturigine, similmente al Fe II.

Dunque, più ancora che le prescrizioni, il buon senso e la buona pratica industriale, suggeriscono di prevedere se attrezzature ed impianti sono in condizioni di provocare più che un superamento dei lontani limiti imposti, un semplice incremento di concentrazioni di qualche rilievo di alcune speci ioniche, talvolta già presenti nelle acque naturali a livello dei ng/litro.

Con indispensabili semplificazioni dettate da ragioni pratiche, si è tentato di impostare un approccio ad uno dei possibili metodi sperimentali atto a prevedere e a verificare il fenomeno.

Ipotesi e semplificazioni sperimentali

1) Si intende riferire sul tentativo di studio circa il trasferimento di alcuni ioni dall'acciaio inox all'acqua, presupponendo che il trasferimento eventuale dei metalli costituenti, avvenga esclusivamente per via chimica, o attacco chimico. Il trasferimento è facilitato dalla sovrabbondante presenza anionica che caratterizza le acque naturali stabili.

A questo fine:

2) si sono presi in considerazione i due tipi di acciaio più comunemente impiegati nell'impiantistica dell'industria alimentare: 304 e 316. Le analisi dei due campioni provati sono raccolte in tab. 1 così come specificata dal produttore.

3) All'osservazione ottica al SEM, sono state sottoposte le superfici lucidate a un micron e quelle abrase con carta 1000.

4) Per la ricerca di "trasferimento" sono stati usati gli stessi campioni osservati al SEM.

5) L'acqua usata per le tre prove è una oligominerale poverissima di residuo (intorno ai 40 mg/l, vedasi tab. 2) perché la più adatta all'aggressione. Una seconda porzione è stata addizionata di CO₂ con 2000 mg/l e una terza acidificata a pH 1,5 con acido solforico (esperienza giustificata dal caso estremo di acque minerali acide per acido solforico libero).

6) Il tempo di contatto è stato limitato a 31 gg.

7) Si ipotizza che il rilascio dei metalli in lega segua le stesse leggi osservate in modelli di laboratorio per le sue rocce silicatiche assai poco solubili. In tali casi le cinetiche seguono equazioni del tipo

Tab. 1 - Analisi chimiche. Percentuali in peso

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N
304	0,047	0,44	1,30	0,027	<0,003	18,54	-	8,60	0,051
316	0,015	0,45	1,30	0,023	<0,003	16,80	2,12	11,01	0,050

Tab. 2 - Acqua oligominerale. Composizione chimica

pH	6,4
C.E.S.	51,0 μS/cm
Residuo 180°C	39,0 mg/l
Durezza totale	1,9°F
O ₂ Kubel	0,3 mg/l
NH ₄	<0,1 mg/l
NO ₃	4,3 mg/l
CO ₂ disciolta	2,3ml/l
Na	1,4 mg/l
K	0,8 mg/l
Mg	0,6 mg/l
Ca	7,0 mg/l
HCO ₃	19,5 mg/l
F	tracce
Cl	0,5 mg/l
Br	assente
SO ₄	3,4 mg/l
SiO ₂	9,2 mg/l

$$y = -b_0 + b_1 \times \ln X$$

o altre che descrivano comunque un andamento cinetico di rilascio inizialmente molto rapido (forte gradiente iniziale).

In ogni caso le quantità rilasciate si sono considerate proporzionali alla superficie S del metallo in prova.

8) Le curve di cui sopra, nella parte iniziale possono essere assimilate ad una retta $y = bX$, con tanta maggior probabilità quanto più la fase solida è difficile da attaccare: e quindi è lento il trasferimento degli atomi dalla superficie solida alla fase liquida in forma ionica. Ciò risulta particolarmente appropriato per sistemi a bassissimo incremento ionico di cessione.

In tutte queste annotazioni l'asse Y rappresenta la concentrazione C_i o il peso P_i , dove "i" rappresenta lo ione disciolto.

9) Per correlare le esperienze di laboratorio alle condizioni di impianto industriale si ipotizza che lo stesso sia realizzato rigorosamente, in ogni sua parte, con lo stesso materiale per poter trascurare eventuali effetti elettrochimici. In questa prima proposta di metodo, si trascurano anche eventuali fenomeni di passivazione superficiale che possono crearsi con il contatto con le acque naturali, i sanificanti, i detersivi, gli ossidanti ecc.

Parte sperimentale

Principio

Gli elementi che possono eventualmente essere ceduti in quantità misurabile con la microchimica ottica più avanzata dall'inossidabile all'acqua in forma ionica sono Fe, Ni, Cr, Mo.

Prima di ogni operazione i campioni vengono osservati al SEM, fotografati in punti marcati per conoscere l'aspetto della superficie in quel luogo e analizzati in EDS. Si sono rilevate poi mappature a pieno campo per conoscere l'omogeneità delle leghe, completate da analisi a spot su oggetti o irregolarità che potevano far sospettare diversità di qualche rilievo.

Quindi si è sommerso il campione dell'acciaio in esame di superficie S , in un volume noto di acqua V facendo in modo che il rapporto S/V , sia il più piccolo possibile: valori inferiori a 3 cm^{-1} , sono facilmente raggiungibili. La permanenza del contatto si deve protrarre per il tempo t (qualche decina di giorni) a temperatura ambiente.

Dopo tale tempo i campioni vengono tolti e studiati al SEM negli stessi punti dove si è fatta l'osservanza prima del contatto con l'acqua, osservando la stessa procedura.

Sull'acqua si determinano gli ioni sopra elencati ricorrendo al mezzo corrente più sensibile ed affidabile: emissione di plasma o, meglio AA Zeeman. Dalla concentrazione si risale al peso dell'elemento trasferito in acqua.

Tab. 3 - Costanti trasferimenti.

$$K_{b,i} = \frac{P_i}{S \cdot t}$$

tipo acciaio	tipo acqua	superfici	Ni	K Ni	Cr	K Cr	Mo	K Mo	Fe	K Fe
		mmq	µg	ng/(mq*s)	µg	ng/(mq*s)	µg	ng/(mq*s)	µg	ng/(mq*s)
304	H ₂ SO ₄	3144	6,25	0,742	12,58	1,494	0,51	0,061	106,2	12,611
304	CO ₂	3114	1,89	0,227	1,13	0,135	0,041	0,005	45,9	5,503
304	T.Q.	3114	2,7	0,324	0,9	0,108	0,022	0,003	52,2	6,259
316	H ₂ SO ₄	3142	12,87	1,529	13,14	1,561	2,28	0,271	127,8	15,186
316	CO ₂	3124	6,39	0,764	1,03	0,123	0,61	0,073	69,3	8,282
316	T.Q.	3137	6,48	0,771	0,87	0,104	0,72	0,086	70,2	8,355

Preparazioni dei campioni

I due campioni di acciaio inox AISI 304 e AISI 316, sono stati di mm² 3100 circa (la misura esatta è riportata nella colonna 3 della tab. 3). I sei campioni così ottenuti sono stati lucidati a 1 μ (3) e puliti per abrasione alla carta 1000 (+ altri 3 per ciascuna delle due leghe studiate). Sono poi stati messi in vasetti di polietilene a.d. e sommersi con 90 ml dell'acqua minerale di cui a tab. 2. Il rapporto V/S risulta essere di 2,9 cm. È stata usata acqua piatta naturale, la stessa azionata di 2000 mg/l di CO₂ e la stessa acqua ancora portata a pH 1,5 con acido solforico. I sei campioni chiusi sono stati conservati a temperatura ambiente (20°C circa) per 31 giorni e più precisamente per 2.678.400 secondi +/- 100 secondi.

Contemporaneamente a questi campioni,

sono stati allestiti tre campioni per il bianco: acqua piatta, acqua addizionata a 2000 ppm di CO₂ e altra a pH 1,5, senza presenza di acciaio.

Al termine del contatto i campioni sono stati risciacquati con acqua bidistillata raccogliendo i lavaggi in matraccio tarato.

Le piastrine metalliche sono state poi asciugate dopo lavaggio con acetone ed esaminate al SEM come si è detto.

Le soluzioni ottenute sono state portate a 200 ml ed esaminate all'AA Zeeman.

Modificazioni superficiali

Le modificazioni superficiali osservate al SEM, sono abbastanza sorprendenti, sia sui campioni lucidati a 1 micron sia su quelli abrasivi con carta 1000: nel tempo di 31 giorni

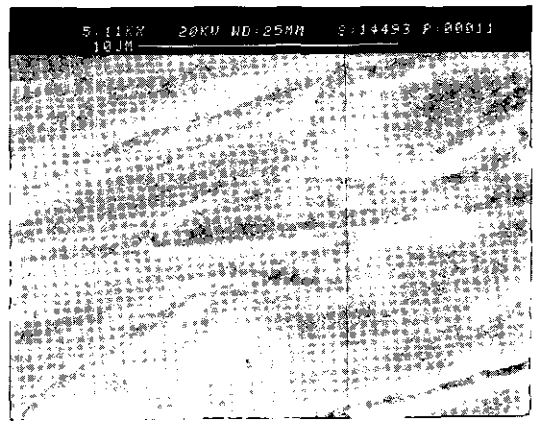
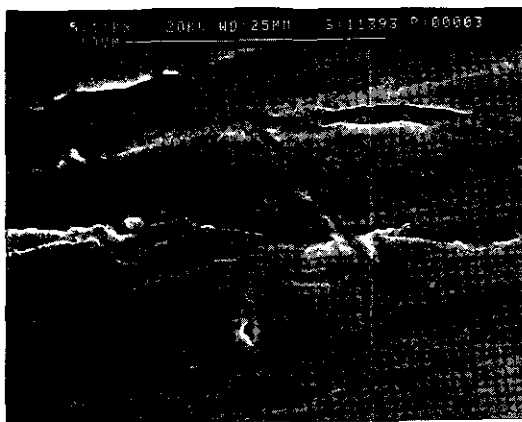
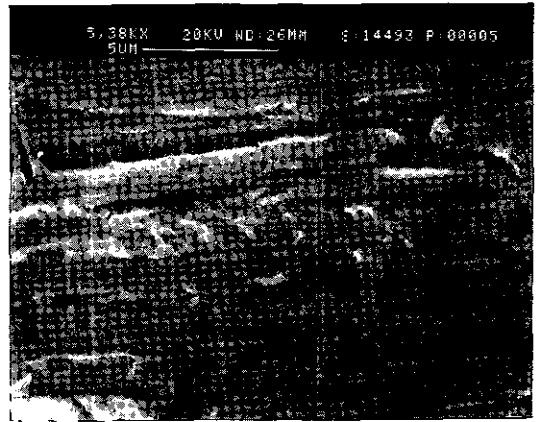


Fig. 1 - Confronto di superfici di inox AISI 304 prima e dopo la permanenza in acqua piatta. Sopra sup. abrasa con carta 1000, sotto lucidata a 1 μ .

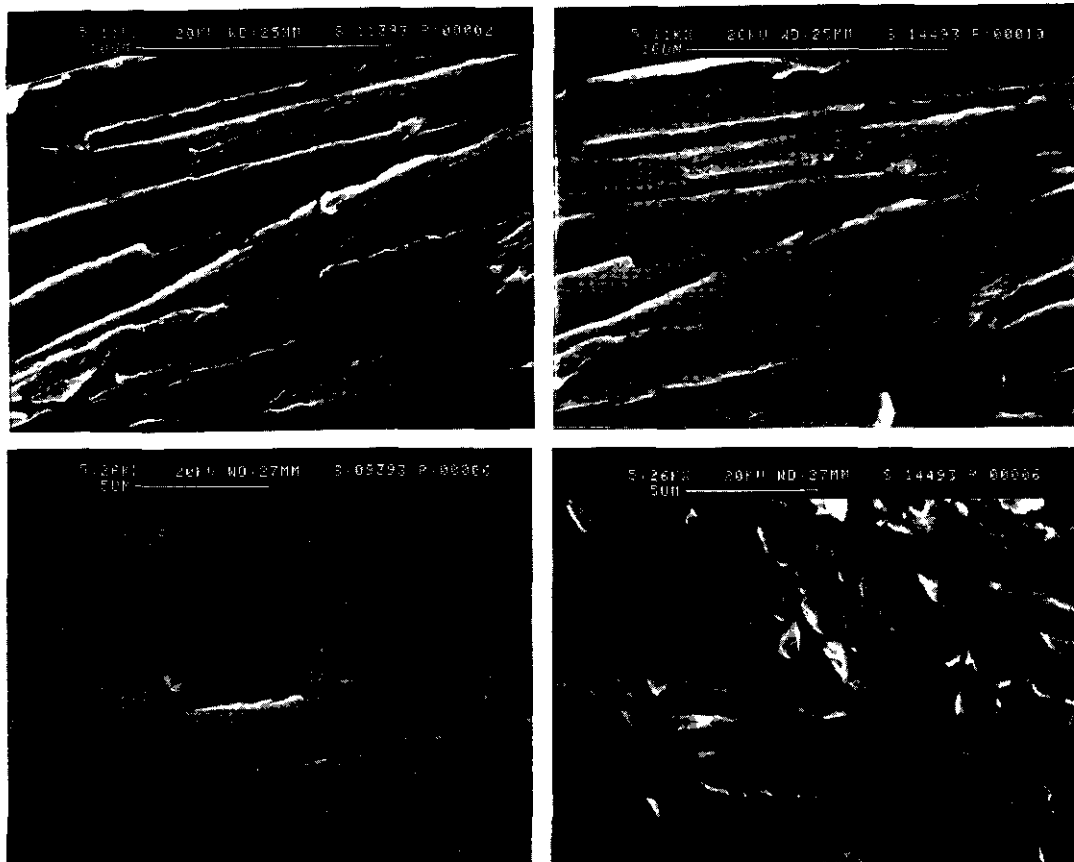


Fig. 2 - Confronto di superfici di inox AISI 316 prima e dopo la permanenza in acqua piatta. Sopra sup. abrasa con carta 1000, sotto lucidata a 1 μ .

di contatto con l'acqua si sono avute modificazioni della struttura delle superfici, spesso così sensibili da renderle difficilmente confrontabili. La documentazione comparativa degli stessi siti osservati prima e dopo contatto con l'acqua è più eloquente di qualsiasi commento.

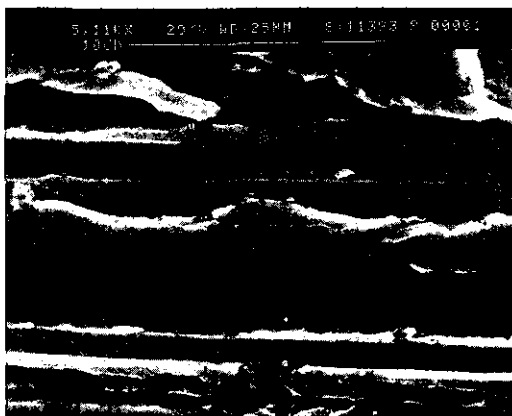
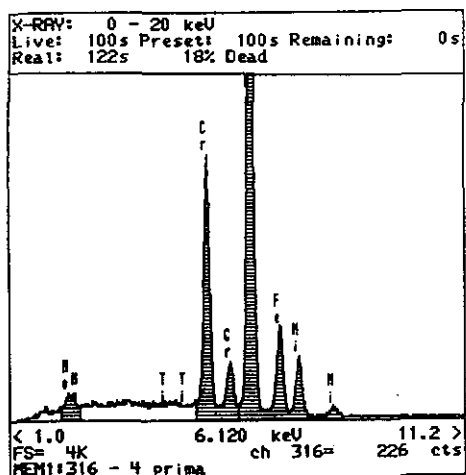
Le figure comparative 1 e 2 sono un esempio.

Di ogni campione sottoposto al contatto con acqua, è stato ripreso al SEM lo stesso campo prima e dopo la permanenza in acqua (31 gg): le figure 3 e 4 rappresentano la tecnica seguita di cui si dà un solo esempio per l'inox 316. L'analisi elementare EDS dimostra che alla superficie, benché ci sia stata cessione di lega, i valori percentuali sono gli stessi. Questo è molto importante perché nell'acqua si sono trasferiti in egual modo tutti gli elementi in lega, senza preferenza per alcuno di

essi (la documentazione completa di ogni prova è a disposizione ed è troppo voluminosa per essere pubblicata).

È interessante ricordare che, durante le osservazioni superficiali si sono trovati cristalli ben definiti a base di titanio di cui non è dato di conoscere la forma chimica. Il titanio, che non è menzionato nell'analisi chimica dei campioni (si ritiene a causa della sua esigua concentrazione al di sotto della sensibilità quantometrica), non risulta quindi legato, ma segregato in cristalli isolati. Infatti la mappatura rilevata dove il cristallo è visibile, lo rivela solo quando è ripresa a tutto campo, mentre nessuno spot lo individua se ripreso al di fuori della presenza del cristallo. Le forme osservate fanno pensare a morfologie cristalline attribuibili al carburo di titanio.

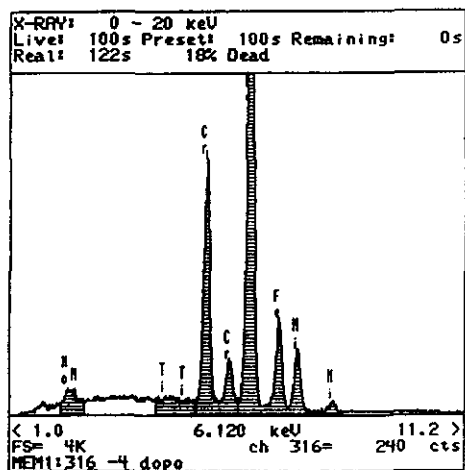
Si vuole notare tutto questo perché l'osser-



NEM1: 316 - 4 prima

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
MoL	2.18	2.56	20	5386	1316	1.00	1.21
CrK	5.20	6.10	46	37851	27432	1.00	25.22
FeK	6.14	7.26	57	84483	74138	1.00	68.16
NiK	7.28	8.44	59	12615	5889	1.00	5.41

Fig. 3 - Esempio di analisi superficiale chimica E.D.S. e fotografia al S.E.M. Prima del contatto con acqua (AISI 316).



NEM1: 316 - 4 dopo

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
MoL	2.18	2.66	25	6596	1234	1.00	1.13
CrK	4.30	5.14	43	10012	79	1.00	0.07
FeK	6.14	7.26	57	84437	74434	1.00	68.01
NiK	7.28	8.44	59	13035	6221	1.00	5.68

Fig. 4 - Esempio di analisi superficiale chimica E.D.S. e fotografia al S.E.M. Dopo il contatto con acqua (AISI 316).

vazione di alcuni di questi cristalli ci ha permesso, casualmente, di riprenderli come affioranti alla superficie, ma non del tutto scoperti dagli elementi in lega: le mappature infatti rilevano elementi in lega sopra di essi

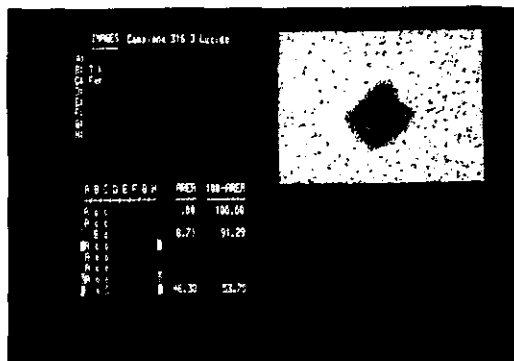


Fig. 5 - Cristallo di titanio visto dal S.E.M. isolato nella lega di AISI 316. Si noti sul lato destro in alto una profonda irregolarità del bordo. La fotografia è stata ripresa prima della permanenza in acqua.

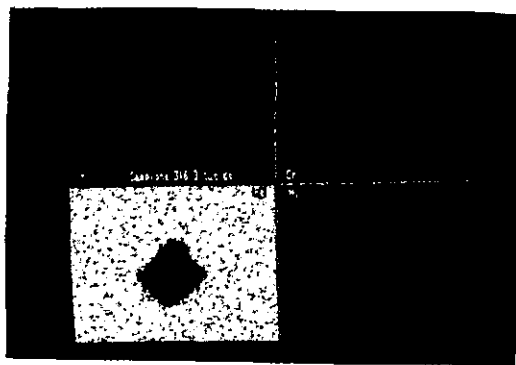


Fig. 6 - Mappature della figura precedente con evidenziazioni dei metalli in lega. Si nota sulla superficie del cristallo qualche gruppo di atomi di cromo, nichel e una sbordatura del ferro ai lati.

ma in tenue concentrazione, di modo che il cristallo è tuttavia ben visibile al SEM. Dopo il contatto con acqua, la mappatura, rilevata negli stessi siti, denuncia un assottigliamento



Fig. 7 - Stesso campione di cui alle figure precedenti dopo la permanenza in acqua. L'irregolarità del lato destro alto è scomparsa e i bordi risultano nettamente più definiti, testimoniando una perdita di ferro.

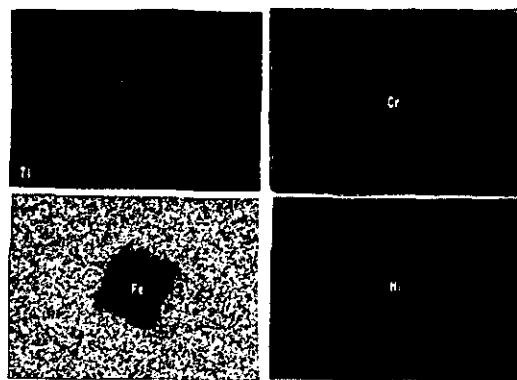


Fig. 8 - Interessante rilevare come nel quadro a destra in alto, il cromo sia scomparso dalla superficie del cristallo passando in acqua.

della lega al di sopra dei cristalli, documentando visibilmente la scomparsa parziale degli elementi in lega. La documentazione è interessante perché potrebbe aprire ad altre considerazioni riguardanti il trasferimento di pochi strati di atomi dalla lega a ioni nella fase liquida e a livello interfacciale. Le fig. 5 e 6 sono una delle documentazioni rilevate e descrivono chiaramente il fenomeno.

Trasferimento

Si sono fatte le misure per Ni, Cr, Mo, Fe

impiegando il metodo degli incrementi e detraendo il fondo fornito dal bianco. Dalle concentrazioni ottenute si sono calcolati i singoli pesi ceduti calcolati in ng. I valori sono riportati nelle colonne 4, 6, 8, 10 della tab. 3. Le colonne 5, 7, 9, 11 della stessa tabella portano le costanti $K_{b,i}$ secondo quanto detto nella parte successiva.

Tenendo presente il punto 7 - ipotesi -, gli incrementi dei pesi trasferiti dalla fase solida alla liquida sono proporzionali al tempo e alla superficie testata.

In tal caso si può scrivere:

$$P_i = K_{b,i} \times t \times S \quad (1)$$

Pi: ng; t: secondi; S: m²

La costante $K_{b,i}$ può essere *sperimentalmente* ottenuta per ciascuna qualità *b* di acciaio e per ciascun ione *i*, facendo riferimento ad una fase liquida standard, da definire. Nello studio presente si è usata un'acqua minerale naturale, piatta, addizionata di anidride carbonica e addizionata di acido solforico.

Determinata la quantità P_i dello ione *i* trasferita nel tempo *t*, la costante dell'acciaio di lega *b*, sarà genericamente:

$$K_{b,i} = \frac{P_i}{S \times t} \quad (2)$$

che rappresenta il peso in ng ceduto dall'acciaio *b* per ogni m² e per ogni secondo.

Questa conoscenza sperimentale si può utilizzare per prevedere l'incremento dei valori di concentrazione degli ioni indesiderati in un impianto realizzato con un determinato acciaio *b*.

Il peso di un ione generico *i*, ceduto all'acqua nel tempo *tp* di permanenza nell'impianto di superficie totale interna utile *Su* sarà:

$$P_i = K_{b,i} \times t_p \times S_u \quad (2 \text{ bis})$$

e l'incremento di concentrazione per litro di

$$C_i \text{ ng/l} = (K_{b,i} \times t_p \times S_u) / V \quad (3)$$

dove *V* rappresenta il volume in litri transitato nell'impianto in *tp* secondi.

Conclusioni pratiche

Si consideri un ipotetico impianto di imbottigliamento da 50.000 litri/ora.

Alcune misure (che si devono ritenere tuttavia del tutto approssimative), fanno stimare i seguenti parametri:

- contenuto dell'impianto: litri 2000

- tempo di permanenza dell'acqua nell'impianto: secondi 144

- superficie a contatto con l'acqua: m² 80 questi ultimi calcolati induttivamente dalla media dei diametri dei manufatti.

Si deve per tutto questo sottolineare che l'esempio è utile al solo fine di conoscere gli ordini di grandezza del trasferimento ionico, restando impregiudicato il fatto che un'accurata progettazione deve avvalersi di dati rigorosamente controllati.

Due condizioni sono indispensabili per poter applicare l'ipotesi fatta in questa proposta di metodo:

1) che l'impianto sia realizzato con la *stessa lega* per evitare effetti di corrosione elettrolitica;

2) che la determinazione delle costanti di trasferimento $K_{b,i}$ vengano rilevate con l'acqua a cui l'impianto è destinato: infatti è evidente che il trasferimento dipenderà in larga misura dal sistema ionico specifico di quell'acqua. Questo pretende che lo studio della lega da impiegare sia guidato dalla sperimentazione che qui si è proposta.

L'esempio che si riporta è perciò riferito all'acqua descritta sommariamente in tabella 2.

Applicando la (3) si ha per ciascun ione *i* e per le due leghe studiate, i seguenti aumenti di concentrazione *C* espressi in ng/litro:

$$C = K_{b,i} \times t_p \times 80 \times 144 / 2000$$

e conglobando i valori fissi

$$C = K_{b,i} \times t_p \times 5,76$$

Calcolando il prodotto e sostituendo le costanti caratteristiche di tab. 3, si ottengono i seguenti aumenti di concentrazione espressi in ng/l:

Tab. 4 - Incrementi dei singoli ioni in ng/l

lega	AISI 304			AISI 316			
	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr	Mo	Fe
Incremento di C ione	per						
acqua a pH 1,5	4,2	8,6	72	8,8	9,0	1,8	87
acqua CO ₂ 2000 ppm	1,3	0,8	32	4,4	0,7	0,4	47
acqua piatta	1,8	0,6	36	4,4	0,6	0,5	48

Da questa tabella risultano evidenti due fatti che riteniamo degni di rilievo.

Il primo è che il trasferimento di ioni alle due leghe è insignificante ai fini della natura dell'acqua;

il secondo è che la lega più pregiata sembra, almeno per l'acqua sperimentata, la meno idonea: la sua cessione in Ni e Fe è manifestamente superiore a quella della lega AISI 304.

In tutti e due i casi l'acqua piatta (*questa acqua*) manifesta una maggiore possibilità di attacco che non l'acqua carbonata, il che andrebbe studiato più a fondo.

Infine la perdita di massa di un impianto che funzioni per 300 giorni annui, al ritmo di 50.000 litri ora e per 16 ore al giorno (doppio turno), si aggira sui 24 g complessivi per anno per un'acqua acida a pH 1,5, e a 13 g complessivi per anno per quelle carbonatate o piatte.

I risultati sembrano essere credibili.

Per ora si può dire con chiarezza che se gli acciai inox non resistono in modo assoluto al trasferimento dei loro ioni caratteristici, è pur vero che gli incrementi subiti dall'acqua sono largamente al di sotto di ogni ragionevole limite di attenzione.

È anche rilevante che la ricerca qui disposta offre la possibilità di preconizzare il fenomeno di trasferimento in qualità e quantità per una determinata acqua, come è vero che il dimensionamento dell'impianto può essere realizzato per minimizzare il fenomeno del trasferimento con la scelta della lega e in base all'ottimizzazione dei parametri che si sono qui proposti.

Bibliografia

- 1) J.E. Truman in "Corrosion" Ed. L.L. Shreir Newnes Butterworths, London, Vol. 1 p. 3.50.
- 2) C.C. Wright "Water quality and corrosion control for management" in "Corrosion industrial problems" Ed. V. Ashworth, Pergamon Press, Oxford, 1987, p. 259.
- 3) D.L. Piron, J.L. Teken, R. Desjardins, F. Briere "Metallic corrosion by synthetic drinkable water" in "Corrosion, industrial problems" Ed. V. Ashworth, Pergamon Press, Oxford, 1987, p. 273.
- 4) D. Dulieu "Stainless steel" Proceedings of conference "Corrosion and related aspects of materials for potable water supplies" Society of chemical Industry, London 8/12/1992.

