

Il cromo(VI) e la protezione contro la corrosione di oggetti in acciaio all'aperto

Panoramica - metodo EMPA - Conclusioni per la pratica

Panoramica

Gli oggetti in acciaio all'aperto, quali ponti in acciaio, piloni dell'alta tensione, condotte in pressione e grandi cisterne, arrugginiscono. La protezione contro la ruggine è effettuata mediante l'applicazione di rivestimenti metallici o non metallici. I rivestimenti applicati prima del 1985 contengono in genere sostanze inquinanti problematiche come metalli pesanti (piombo, zinco, cadmio, cromo), bifenili policlorurati (BPC) ed idrocarburi poliaromatici (IPA) nei rivestimenti a base di catrame e bitume e di caucciù clorurato. Di solito, la composizione dei rivestimenti può essere specificata solo mediante analisi. Per risanare i rivestimenti contro la corrosione, questi sono rimossi parzialmente o completamente provocando notevoli quantità di sostanze problematiche che inquinano l'ambiente senza provvedimenti appropriati.

Nella protezione contro la corrosione solo uno stato di ossidazione di zinco, cadmio e piombo, è utilizzato. Bensì, due stati di ossidazione di cromo sono utilizzati, cromo(III) e cromo(VI). I rivestimenti con cromo esavalente (cromato Cr_2O_7 ; per esempio, cromato di piombo e zinco) sono gialli, quelli con cromo trivalente (ossido di cromo Cr_2O_3) sono verdi. Il cromo(VI) è altamente solubile, altamente tossico, mutageno e potenzialmente cancerogeno. Esso provoca irritazione agli occhi, alla pelle e alle mucose e può causare danni permanenti agli occhi e cancro ai polmoni. Cromo trivalente, tuttavia, è scarsamente solubile e non tossico.

Dunque, è necessario distinguere i due stati di ossidazione di cromo. Analisi di rivestimenti sono difficili in quanto i rivestimenti sono appena solubili e ciononostante il cromo deve essere dissolto senza modificare lo stato di ossidazione. Cromo esavalente è un forte ossidante reattivo ed esso stesso è ridotto e non può più essere quantificato come cromo esavalente nell'analisi.

Nella Svizzera, la quantità di cromo(VI) utilizzata per oggetti in acciaio all'aperto ammonta a 5.000 a 10.000 kg (Bericht, 1994). Di questo, ogni anno circa 100 kg sono rimossi dal degrado a causa del tempo e circa 300 kg a causa di risanamenti.

L'ufficio per la protezione ambientale del Cantone di Glarona e l'ufficio federale dell'ambiente hanno supportato finanziariamente EMPA cercando un metodo per la quantificazione delle due specie di cromo nei rivestimenti contro la corrosione. Il metodo è validato in base alla norma ISO 17025 ed è pubblicato (Figi et al., 2008). Quest'articolo è riassunto di seguito.

Metodo EMPA

Materiale di riferimento per cromo(VI): fatta con pigmento cromo (tetraoxocromato di zinco, 60 %, dissolto in xilene, frazione massica di cromo(VI) 17-19 %), la vernice pronta per colorare conteneva 0.6 % (frazione di massa) e 0,9% dopo essiccazione. Essa è stata applicata ai piatti d'acciaio.

Materiale di riferimento senza cromo(VI): Icosit 6630, Sika, cromo totale circa 0.4 % (frazione di massa).

Materiale di riferimento per un rivestimento reale: rivestimento rovinato del tetto di una cisterna. I campioni sono stati raschiati con una spatola d'acciaio, finemente macinati in un mortaio di agata e staccati (fori da 0.5 mm).

Decomposizione ed analisi di cromo(VI): Il campione (0.5 g) è agitato ed estratto in una soluzione di idrossido di sodio e carbonato di sodio durante 60 minuti a 90 - 95 °C. Poi cromo(III), se esistente, viene precipitato con solfato di alluminio, in quanto egli interferisce la determinazione del cromo(VI). Finalmente, il contenuto di cromo(VI) è determinato a mezzo di difenilcarbazide e fotometria.

Decomposizione ed analisi di cromo totale: Il campione è estratto in ambiente ossidativo a pressione massima di 40 bar con acido nitrico concentrato. Il contenuto totale di cromo (ed altri metalli pesanti) è determinato a mezzo di spettrometria (ICP-OES).

Calcolo: Per la protezione contro la corrosione solo cromo esavalente e cromo trivalente sono stati utilizzati. Dunque, il contenuto di cromo(III) corrisponde alla differenza tra il contenuto di cromo totale e cromo(VI).

Risultati: Determinazione di 5 campioni del materiale di riferimento per cromo(VI) ha portato ai valori di 0.80, 0.73, 0.97, 0.77 e 0.88 % Cr(VI) con una media di 0.83 % e deviazione standard di 0.10 %. I valori misurati dei campioni di riferimento corrispondono a un tasso di recupero di 86 – 99 %. Per il rivestimento reale i valori sono 1.67, 1.56, 1.64, 1.76 e 1.76 % con una media di 1.68 e una deviazione standard di 0.09.

Conclusioni per la pratica

Il contenuto di cromo(VI) può essere determinato nei rivestimenti. Secondo *Annuncio dei lavori di protezione contro la corrosione all'aperto*, il contenuto totale di cromo deve essere determinato prima del risanamento se la presenza non può essere esclusa senza dubbio. Se il valore determinato del cromo totale supera 100 ppm, il contenuto di cromo(VI) deve essere inoltre determinato secondo il metodo EMPA. Se anche questo valore supera 100 ppm, le stesse precauzioni come in caso di presenza di BPC devono essere applicate, altrimenti le stesse precauzioni come in caso di presenza di zinco. La determinazione del cromo(VI) può essere rinunciata se la sua presenza può essere esclusa inequivocabilmente o se tutto il cromo è supposto come cromo(VI) e se le conformi precauzioni vengono eseguite

Bibliografia

- Annuncio dei lavori di protezione contro la corrosione all'aperto. Dichiarazione delle emissioni secondo l'articolo 12 dell'Ordinanza contro l'inquinamento atmosferico.
- Bericht. 1994. Sanierung korrosionsgeschützter Stahlobjekte im Freien – Umweltbelastungen und Minderungsmaßnahmen. KIGA, Zürich, AfU GR, AfU GL
- Figi R, Nagel O, Tuchschnid M. 2008. Neue Methode zur quantitativen Bestimmung von toxischem Chrom(VI) in Korrosionsschutzbeschichtungen freistehender Stahlobjekte. Wasser Energie Luft, 100: 2, CH-5401 Baden