

# **Il problema della contaminazione dell'acqua potabile con piombo e le soluzioni possibili**

Angelo Bonomi, Consulente ambientale, Verbania (VB)

Andrea Riu, Ruvaris S.r.l. Pogno (NO)

Atti dei Seminari di ECOMONDO 2004, Rimini 3-6 Novembre 2004, Vol. 2, pp. 103-113

## **Sommario**

Questa memoria presenta la situazione normativa e tecnologica riguardo il problema della contaminazione dell'acqua potabile da parte delle linee di distribuzione e in particolare dei dispositivi di misura, regolazione e intercettazione come le valvole e i rubinetti casalinghi. La cessione del piombo da parte dell'ottone, che costituisce il materiale più diffuso nella fabbricazione di questi dispositivi, è stata studiata già dall'inizio degli anni 80 e, verso la metà degli anni 90, è apparsa una normativa negli Stati Uniti e in Canada che limitano questa contaminazione. Queste normative hanno obbligato l'industria produttrice a cambiare i materiali usando leghe di rame senza piombo ovvero a sviluppare dei processi in grado di eliminare la presenza di piombo dalla superficie del metallo. Nell'Unione Europea la normativa sulla limitazione di cessione è tuttora in fase di sviluppo e non sarà probabilmente attuata prima del 2006.

## **1. Introduzione**

Il problema della disponibilità e della contaminazione dell'acqua potabile, in particolare riguardo le falde acquifere, costituisce un argomento di grande attualità sia a livello nazionale che internazionale. Meno conosciuti dal grande pubblico sono i problemi di contaminazione delle acque potabili dovute ai materiali costituenti le linee di distribuzione e i dispositivi di misura, regolazione e intercettazione e quindi anche i normali rubinetti casalinghi. Questa contaminazione riguarda un certo numero di metalli pesanti ma in particolare il piombo. Anche se attualmente l'uso di tubi di piombo nei circuiti di distribuzione è praticamente abbandonato, rimane l'uso di leghe di brasatura contenenti piombo e in particolare il piombo contenuto nelle leghe di rame, generalmente ottone, che costituiscono il materiale di fabbricazione di valvole e rubinetti usati correntemente. La contaminazione di questi dispositivi avviene soprattutto all'inizio del loro uso e può superare di molte volte i valori massimi di contaminazione ammessi per l'acqua potabile dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS). Sulla scia di questi problemi molti paesi hanno introdotto delle normative che limitano questa contaminazione obbligando in molti casi a cambiare i materiali o usare particolari tecniche di depiombatura per rubinetti e valvole che sono sottoposte a questi standard. Questa memoria presenta lo stato attuale delle conoscenze nel campo della contaminazione dell'acqua potabile da parte del piombo, le normative in atto e la loro evoluzione e i metodi attualmente disponibili per risolvere il problema di questa contaminazione.

## **2. La contaminazione da piombo**

La contaminazione con metalli pesanti dell'acqua potabile da parte di tubature, valvole e rubinetti è stata studiata già dall'inizio degli anni 80, dapprima in Germania e nei paesi scandinavi e quindi in Canada e negli Stati Uniti (1 a 7). Questi studi sono continuati anche negli anni 90, soprattutto negli Stati Uniti, con l'entrata in vigore della normativa NSF61. Negli anni più recenti ci sono invece studi più generali, che comprendono anche contaminanti chimici dovuti a materie plastiche che sono in contatto con l'acqua (8) o studi sulla contaminazione da parte di terreni inquinati industrialmente in rapporto alla contaminazione da parte della rete idrica (9). Esiste poi qualche

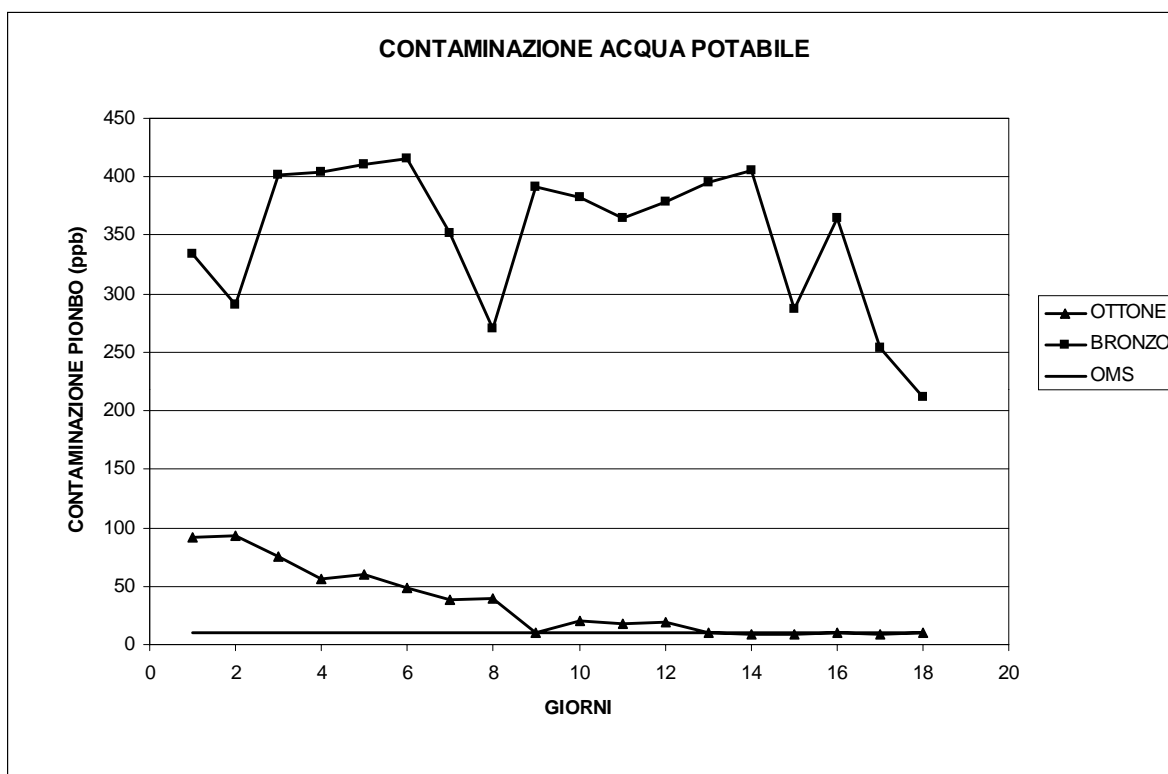
studio recente europeo specifico sui materiali per rubinetti e valvole probabilmente collegato al lavoro di sviluppo della normativa europea in questo campo (10, 11).

Senza entrare nel dettaglio di tutti questi studi è possibile comunque citare i risultati principali che appaiono in questi lavori riguardo alla contaminazione da piombo da parte di valvole e rubinetti e che si possono riassumere nei punti seguenti:

- Le leghe di rame contenenti piombo, usate nella rubinetteria e valvolame, sia a base di ottone o bronzo, rilasciano quantità relativamente importanti di piombo, in particolare nei primi giorni di contatto con l'acqua potabile, raggiungendo anche concentrazioni dell'ordine del centinaio di  $\mu\text{g/l}$  e più, oltre 10 volte superiore alla concentrazione limite di  $10 \mu\text{g/l}$  (ppb) consigliata dall'OMS.
- L'abbassamento della concentrazione di piombo nell'ottone dai valori usuali del 2-3% al valore dello 0,5% non modifica il livello di contaminazione iniziale ma riduce solo di qualche giorno il periodo in cui dura la contaminazione elevata del piombo.
- I bronzi utilizzati per la produzione di rubinetti e valvole negli Stati Uniti, e in particolare la tipica composizione con 5% di stagno, 5% di zinco e 5% di piombo, contaminano molto di più l'acqua che le leghe di ottone al 33-35% di zinco e 2-3% di piombo usate soprattutto nella produzione europea.
- I pezzi prodotti per fusione contaminano l'acqua in maniera superiore rispetto ai pezzi stampati. Questo potrebbe essere dovuto alla forte rugosità interna dei pezzi che si ottengono da fusione con la colata in conchiglia che è largamente diffusa in questa produzione.
- I rubinetti e le valvole sembrano essere la causa principale della contaminazione dell'acqua potabile con piombo anche nelle zone industriali che hanno terreni contaminati da questo metallo.

A titolo di esempio abbiamo riportato nella Fig. 1 l'andamento della contaminazione da piombo dell'acqua potabile erogata da dispositivi di intercettazione rispettivamente in bronzo (lega  $\text{CuZn5Sn5Pb5}$ ) e in ottone (lega  $\text{CuZn39Pb2}$ ) paragonato al livello massimo di piombo ammesso dall'OMS nell'acqua potabile (10 ppb). Le misure di contaminazione sono state condotte giornalmente a partire da dispositivi nuovi e i risultati normalizzati secondo lo standard americano NSF61 per il piombo. Possiamo notare l'importante contaminazione che avviene nel caso del bronzo che è dovuta non solo al tenore di piombo (5%) più elevato che nel caso dell'ottone (2%) ma anche al fatto che il dispositivo è prodotto con pezzi da fusione mentre nel caso dell'ottone prevalgono pezzi ottenuti con stampaggio a caldo.

Negli ultimi tempi si sono avute ulteriori pressioni negli USA riguardo la contaminazione di piombo nell'acqua potabile. Il Prof. Maas, direttore del Environmental Quality Institute dell'Università della North Carolina Asheville, sulla base di studi effettuati sull'effetto della contaminazione del piombo nel sangue in bambini di età scolare che ha sul loro quoziente di intelligenza, deficit di apprendimento e attenzione e comportamenti aggressivi, propone una normativa con tolleranza zero per il rilascio del piombo nell'acqua potabile (12). Gli studi infatti dimostrerebbero che anche minime quantità di piombo rilevabili nel sangue possono comunque portare a una riduzione di 0,5-2 punti nel quoziente di intelligenza. I valori riscontrabili nel sangue che provocano questi effetti sono originati, secondo gli studi di questo professore, non solo dalla contaminazione elevata dei rubinetti o valvole nuove, ma anche dal basso rilascio che avviene dopo alcuni mesi di contatto con acqua potabile. Questo debole rilascio è infatti sufficiente per contaminare il sangue a un livello tale da avere gli effetti neurologici riscontrati.



**Fig. 1. Contaminazione dell'acqua potabile da dispositivi in bronzo e ottone**

### 3. La normativa e la sua evoluzione

La situazione attuale delle normative sull'acqua potabile sono il risultato di studi e interventi normativi che risalgono agli anni 80 in cui l'OMS e l'Environment Protection Agency (EPA) americana hanno giocato un ruolo chiave, sia nel campo della normativa sulla contaminazione accettabile per l'acqua potabile, che sulle normative e standard relativi alla valutazione dei dispositivi e materiali destinati al contatto con l'acqua potabile, con una crescente attenzione verso la salvaguardia della salute umana. Nel campo dei dispositivi metallici per l'acqua potabile i metalli presi in considerazione sono: il piombo, lo zinco, il rame, il nichel, il cromo e il cadmio. Per quanto riguarda il piombo è tipica l'evoluzione delle linee guida consigliate dall'OMS che, nel 1963 procedeva a una prima riduzione dai valori limite di 0,1 mg/l, esistente dal 1958, a 0,05 mg/l, riportati di nuovo a 0,1 mg/l nel 1971, valore usato in molti paesi senza apparente effetti nocivi. Tuttavia, studi condotti nel frattempo sugli effetti nocivi del piombo ne consigliavano di nuovo nel 1984 la riduzione a 0,05 mg/l. Nel 1993, a seguito di ulteriori studi condotti in particolare su bambini e neonati, il limite consigliato dall'OMS veniva ulteriormente abbassato agli attuali 0,01 mg/l (10 ppb) tenendo conto che il piombo è un veleno cumulativo di cui si deve evitare il più possibile un accumulo nel corpo. A seguito di queste soglie molto basse di contaminazione del piombo nell'acqua potabile, sono sorte varie normative in vari paesi per regolare anche le possibili contaminazioni da materiali e dispositivi a contatto con l'acqua potabile e in particolare in USA e in Europa.

#### *USA - Canada*

Nel 1996 emendamenti al US Safe Drinking Water Act (SDWA) hanno stabilito che tubi, raccordi e connettori introdotti in commercio dopo il 6 agosto 1998 dovessero essere senza piombo. Per tubi, connettori e dispositivi di regolazione ed intercettazione (valvole e rubinetti), veniva richiesto che tali prodotti non contenessero più del 8.0% di piombo in lega. In aggiunta, per i dispositivi intesi dal produttore per dispensare e distribuire acqua potabile per il consumo umano (rubinetti, fontane di

acqua potabile, ecc.), questi emendamenti all'SDWA hanno stabilito che anche tali prodotti fossero conformi per quanto riguarda il rilascio di piombo nell'acqua con lo standard ANSI/NSF61. Questo significa che i prodotti così certificati nel caso di rubinetti devono avere cessioni di piombo sotto il limite di 0,011 mg/l, mentre per le valvole devono essere sotto il limite di 0,015 mg/l. In California esiste una normativa più severa regolata da una legge (Proposition 65) che prevede una regolamentazione basata su una valutazione tossicologica dei metalli pesanti.

### *Europa*

La situazione delle normative europee è in ritardo rispetto all'USA e il Canada anche se alcuni singoli paesi come Germania, Francia, Gran Bretagna, Repubblica Ceca e i paesi scandinavi hanno emesso delle norme in questo campo. La Direttiva Europea per le acque per consumo umano DWD 98/83 CE ha portato, come è la prassi, all'attivazione di un mandato da parte della Commissione Europea al Comitato Europeo di Normazione per lo sviluppo di uno standard europeo. Questo Comitato, attivo dal 1999 attraverso diversi sottogruppi tematici, è giunto ormai a quasi 20 incontri per sottogruppo, e deve arrivare ad uno Standard condiviso tra i 15, oggi 25 paesi. La previsione è che l'emanazione di tale Standard non avverrà probabilmente prima del 2006. La Direttiva stabilisce per il piombo nell'acqua il limite di 0,025 mg/l, quindi due volte e mezzo il limite consigliato dall'OMS. Inoltre tale limite, entrato in vigore il 25 dicembre 2003, varrà fino al 25 dicembre 2013. Solo dopo tale data il limite europeo scenderà ai 0,01 mg/l consigliati dall'OMS.

### **3.1. Panoramica mondiale delle normative**

Sulla base delle direttive che stabiliscono i parametri chimico-fisici e biologici che deve possedere un'acqua per poter essere definita potabile, gli Enti dei vari paesi hanno realizzato norme e standard utili per la valutazione dell'impatto dei materiali organici ed inorganici che entrano in contatto con l'acqua. Alcuni di essi sono riusciti ad emettere standard che descrivono dei veri e propri test di cessione sul prodotto finito, ovvero delle simulazioni di come si comportano i diversi materiali a contatto con l'acqua potabile nel corso del tempo di utilizzo. Altri invece hanno fornito delle specifiche sulla composizione del materiale stesso sulla base di prove di cessione a lungo termine in acqua potabile o semplicemente bandendo alcuni materiali o alcune sostanze chimiche. Gli schemi certificativi possono differire da una normativa all'altra. I più diffusi si basano su test di cessione da parte del prodotto finito e in misura minore da parte del materiale. Infine alcune normative impongono semplicemente specifiche restrittive sulla composizione dei materiali. In generale le normative si rivolgono a tutti i materiali che entrano in contatto con acqua potabile ma alcune sono specifiche dei materiali metallici ovvero di materiali organici. Le varie normative e procedure esistenti attualmente nel mondo sono riassunte nella Tabella 1.

### **3.2. Fattori che influenzano il rilascio di metalli nell'acqua**

Nell'esecuzione di un test di cessione di metalli da un dispositivo idrosanitario destinato al contatto con l'acqua potabile (rubinetto, valvola, raccordo, tubo, ecc.), sono molto importanti alcuni fattori che possono influenzare sensibilmente i valori di cessione nell'acqua finali. I fattori più importanti sono i seguenti:

- Materiale;
- Tipo di lavorazione;
- Geometria del campione;
- Tipo di acqua di test;
- Temperatura di test;
- Condizioni operative del test;
- Tempo di stagnazione al prelievo;

**Tabella 1. Norme e procedure esistenti attualmente nel mondo**

<b>NORMA</b>	<b>PAESE</b>	<b>ENTE</b>	<b>PROCEDURA</b>	<b>MATERIALI</b>
ANSI/NSF61	USA – CANADA	NSF, UL, IAPMO, CSA	TEST DI CESSIONE	TUTTI
PROPOSITION 65	CALIFORNIA	LEGGE	VALUTAZIONE TOSSICOLOGICA	TUTTI
AS/NZS 4020	AUSTRALIA-NZ	SAIGLOBAL	TEST DI CESSIONE	TUTTI
ACS	FRANCIA	LEGGE	SPECIFICHE MATERIALE	TUTTI
DIN 50930-6	GERMANIA	DWGV	SPECIFICHE MATERIALE	METALLI
DIN 50931-1	GERMANIA	DWGV	TEST DI CESSIONE	METALLI
KTW	GERMANIA	TZW – DWGV	TEST DI CESSIONE	ORGANICI
W270	GERMANIA	TZW – DWGV	CRESCITA MICROBIOLOGICA	ORGANICI
KIWA – TEST	OLANDA	KIWA	TEST DI CESSIONE	TUTTI
BS 7766	GRAN BRETAGNA	WRC	TEST DI CESSIONE	TUTTI
NKB	SCANDINAVIA		TEST DI CESSIONE	METALLI
DLgs 37/2001	REP. CECA	LEGGE	TEST DI CESSIONE	METALLI
JIS-S-3200-7	GIAPPONE		TEST DI CESSIONE	
MARCHIO RUBINETTO, VALVOLA E RACCORDO VERDE®	ITALIA	RUVARIS	TEST DI CESSIONE	PIOMBO

Al variare di ognuno di questi fattori, immaginando di tenere costanti gli altri, si possono fare le seguenti considerazioni:

*Materiale – Lavorazione – Geometria ovvero Tipologia del campione*

Al variare della composizione delle leghe di rame si hanno differenti cessioni per ciascun metallo. In ordine decrescente di criticità rispetto alla cessione di piombo nell'acqua vi sono i bronzi, l'ottone da fusione, l'ottone da barra, l'ottone resistente alla dezincificazione (ADZ) ed infine l'ottone laminato. Talvolta l'ottone laminato risulta essere critico per quanto riguarda la cessione di Cu e Zn. Anche il tipo di lavorazione influisce sulla cessione dei vari metalli. Infine risulta sempre più importante il tipo di finitura galvanica per quanto riguarda la cessione del nichel, del rame e dello zinco. Una galvanica non tenuta in buono stato può arrivare a depositare sulla superficie del metallo un debole strato contaminante di rame o zinco. Come abbiamo visto, nel panorama mondiale di normative per la certificazione di prodotto destinato al contatto con l'acqua potabile esistono due modi diversi di effettuare il test di cessione dei metalli:

- test di cessione effettuato sul dispositivo completo di tutte le sue parti (anche in materia plastica)
- test di cessione su un campione di materia prima.

Il secondo tipo di test permette una classificazione dei materiali in base alle diverse cessioni. E' più sistematico e rapido, ma trascura gli effetti di eventuali interferenze o effetti pila dovuti al contatto di materiali diversi.

### *Tipo di acqua per i test*

Si può dire che questo sia il fattore più importante in quanto, al variare del pH e del contenuto salino, l'acqua risulta essere la causa di enormi variazioni dei valori di cessione dei metalli. Vi sono comportamenti diversi a seconda del metallo considerato rispetto al variare del pH. Per esempio il piombo risulta avere un'alta cessione verso pH alcalini, mentre il nichel mostra un comportamento inverso. Nella scelta del tipo di acqua di test vi sono fondamentalmente due indirizzi:

- uso di un'acqua di test "sintetica" ovvero preparata ad hoc in laboratorio a partire da una base di acqua demineralizzata e bidistillata, corretta mediante l'aggiunta opportuna di alcuni sali fino ad un pH preciso. Il vantaggio di questa scelta è nella riproducibilità del test. Lo svantaggio risiede nella scelta di un solo valore di pH che può esaltare cessioni di alcuni metalli piuttosto che di altri, e questo può portare a favorire nel test certi materiali di partenza piuttosto che altri.
- uso come acqua di test l'acqua potabile stessa. Il problema sta nella scelta di quale tra le diverse acque potabili sia quella più critica. Anche in questo caso la criticità dell'acqua non è comunque valida per tutte le specie chimiche.

### *Temperatura di test*

In generale la temperatura alla quale viene eseguito il test di cessione dovrebbe essere quella di esercizio del dispositivo una volta installato. Per quasi tutte le specie chimiche le cinetiche di cessione nell'acqua potabile aumentano con la temperatura.

### *Condizioni operative del test e Tempo di stagnazione*

Esistono diverse condizioni operative con cui condurre test di cessione. Ciascuna di queste condizioni operative dà differenti risultati.

- *Sit & Soak Test*. Esso prevede il riempimento e lo svuotamento periodico del campione con l'acqua di test. Tra un riempimento e l'altro vi è un periodo di stagnazione nel quale si dà tempo al campione stesso di cedere nell'acqua le specie chimiche da analizzare. I vari standard differiscono tra loro sia nel numero di riempimenti e svuotamenti che nel tempo dedicato alla stagnazione.
- *Rig Test*. Esso prevede un continuo fluire dell'acqua di test all'interno del campione. Per questo motivo si utilizza uno speciale circuito di tubazioni nel quale vengono inseriti i campioni da testare.

È abbastanza intuibile che nel prim

o caso si testino i prodotti finiti e completi, usando acqua "sintetica", mentre il test è a breve durata (max. un mese). Nel secondo caso invece il test è prevalentemente dedicato a campioni di geometria standard, non da prodotti finiti e completi. L'acqua, visto i grossi quantitativi necessari, è "naturale", ed il test può essere di lunga durata. Inoltre, mentre è relativamente facile effettuare un Sit & Soak Test anche a temperature superiori a quella ambiente, realizzare un Rig Test ad alte temperature può risultare complicato e dispendioso. Nella Tabella 2 abbiamo riassunto le condizioni principali dei test corrispondenti alle normative riportate nella Tabella 1 che coinvolgono il piombo.

**Tabella 2. Condizioni dei test secondo le principali norme esistenti**

NORMA	DIN 50931-1	BS 7766	NSF61	NKB4	TEST CECO	AS/NZS 4020
TIPO DI TEST	RIG	SIT&SOAK	SIT&SOAK	SIT&SOAK	SIT&SOAK	SIT&SOAK
MATERIALE	Cu, leghe	Cu, leghe	Cu, leghe	leghe	leghe	leghe
PRODOTTO	NO	NO	SI	SI	SI	SI
N° CAMPIONI	-	20	2/3	1	4	1/3
TIPO ACQUA	naturale	sintetica	Sintetica	sintetica	bidistillata	sintetica
pH	-	7	5/8/10	7	7	-
CONDIZIONI	dinamiche	statiche	Statiche	statiche	statiche	statiche
PORTATA	0,6 m/s	-	-	-	-	-
DURATA	1 anno	16 giorni	19 giorni	10 giorni	10 giorni	2/9 giorni
TEMPERATURA	ambiente	24°C	23/60/82°C	-	22°C	20°C
TEMPO DI STAGNAZIONE	0,5-1-2-4-8-16 h	24-72 h	16 h	24 h	72 h	24 h
FREQUENZA CAMPIONAM.	Settimana 1, 2, 3, 6, 13, 26	Giorno 16	Giorno 19	Giorno 9, 10	Giorno 4, 7, 10	Giorno 2/9

#### 4. Le soluzioni possibili

I requisiti imposti dalle normative sui dispositivi a contatto dell'acqua potabile hanno portato le industrie produttrici verso vari tipi di soluzioni tecnologiche in grado di raggiungere gli standard richiesti. Anche se in Europa non esistono ancora degli standard in vigore in questo campo, l'importanza della produzione in Europa, e in particolare in Italia, di valvole e rubinetti destinati al mercato americano, in cui è in vigore la norma NSF61, ha comunque spinto anche numerosi fabbricanti europei a doversi occupare del problema dell'eliminazione della contaminazione da piombo. Queste soluzioni si possono dividere in tre grandi categorie:

- Utilizzo di leghe senza piombo
- Depiombatura della superficie dei dispositivi fabbricati con materiali tradizionali
- Ricopertura della superficie per evitare la dissoluzione del piombo

Le prime due soluzioni hanno trovato un'applicazione industriale mentre per la terza non si è a conoscenza di un suo utilizzo anche se esistono due brevetti in questo campo che riguardano rispettivamente: la formazione di uno strato passivante a base di fosfati insolubili di piombo e un procedimento di cementazione del piombo utilizzando sali di bismuto o stagno i cui metalli si sostituiscono al piombo sulla superficie metallica. E' probabile comunque che ci siano in corso ulteriori ricerche su questo tipo di soluzione tecnologica. I processi di ricopertura possono essere sia chimici che elettrochimici. Questi ultimi sono svantaggiati dalla difficoltà delle linee di corrente, e quindi dei depositi, a penetrare all'interno delle cavità del dispositivo che vengono a contatto con acqua potabile. Diamo qui di seguito alcuni dettagli sui primi due procedimenti usati industrialmente.

##### 4.1. Le leghe senza piombo

Prima di discutere delle leghe senza piombo utilizzabili per risolvere il problema della contaminazione è utile citare le leghe utilizzate tradizionalmente per la realizzazione di dispositivi a contatto con l'acqua potabile e per le quali esistono importanti differenze tra l'Europa e gli Stati

Uniti. Tradizionalmente in Europa, dove prevalgono le tecnologie di fabbricazione di parti di rubinetti e valvole con lo stampaggio a caldo si usano ottoni con un tenore di zinco fino al 39-40% e 2-3% di piombo. Gli ottoni usati in Europa in fonderia contengono meno zinco attorno al 33-35% e 2-3% di piombo. Negli USA al contrario prevale la fabbricazione per fonderia e le leghe di rame più usate, almeno fino a quando non è entrata in vigore la normativa NSF61, contengono 5% di zinco, 5% di stagno e 5% di piombo. Di fronte al problema di non poter più usare le leghe precedenti contenenti piombo, la fonderia americana ha reagito in due modi e cioè:

- adottando altre leghe conosciute ma che non contengono piombo
- sviluppando nuove leghe che hanno caratteristiche meccaniche e di lavorabilità le più vicine possibili a quelle contenenti piombo tradizionalmente usate

Questo cambiamento è stato spesso accompagnato da un passaggio dalle tecniche di fonderia in sabbia a delle tecniche in conchiglia.

Per quanto riguarda l'adozione di leghe senza piombo già conosciute sono state prese in considerazione e utilizzate numerose leghe come:

- Bronzi di alluminio contenenti dal 9% all'11% di Al ed eventualmente piccole quantità di Mn, Ni e Fe. Queste leghe sono più care delle leghe al piombo ma la differenza di costo è compensata, almeno in parte, dalla densità più bassa che riduce il peso del pezzo a parità di volume.
- Ottoni senza piombo contenenti dal 18% al 40% di zinco ed eventualmente altri elementi come Mn, Ni e Fe
- Ottoni al silicio contenenti il 14% di zinco, 3-4% di silicio e piccole quantità di alluminio
- Bronzi al silicio contenenti il 6% di zinco e il 4,5% di silicio

Queste leghe sono state usate essenzialmente per delle fabbricazioni in fonderia.

Allo stesso tempo sono state sviluppate un certo numero di leghe senza piombo destinate non solo alla fonderia ma anche per lo stampaggio e la lavorazione meccanica. Queste nuove leghe possono essere classificate come segue:

- Ottoni contenenti dispersoidi a base di ossidi, carburi, boruri, composti intermetallici
- Leghe contenenti bismuto e selenio
- Ottoni al silicio
- Leghe di rame con dispersioni di grafite

Una descrizione più approfondita di queste leghe è la seguente:

#### *Ottoni contenenti dispersoidi*

Questi ottoni sono stati sviluppati e brevettati nel 1994 dalla Wieland Werke AG, produttrice tedesca di barre di ottone, dopo i risultati negativi ottenuti riguardo la contaminazione degli ottoni contenenti un basso tenore di piombo (0,5%). I dispersoidi a base di ossidi, carburi, boruri e composti intermetallici sono insolubili nell'ottone e sostituiscono il piombo nel favorire la lavorabilità. Questo tipo di sviluppo è il solo conosciuto in Europa, riguardo le leghe senza piombo, tuttavia non sembra che questo tipo di lega abbia trovato un uso industriale.

#### *Leghe al bismuto e selenio*

Queste leghe sono il risultato di studi intrapresi a metà degli anni 90 dalla Copper Development Association in collaborazione la American Foundry Association e il Canadian Materials



Technology Laboratory (CANMET) e portarono dapprima allo studio di leghe da fonderia contenenti bismuto al posto del piombo e conosciute con il nome di FEDERALLOY. Tuttavia, per migliorare le loro proprietà e ridurre il contenuto del bismuto, che ha un costo elevato, si sono studiate, con la partecipazione dell'ASARCO Technical Center di Salt Lake City, delle leghe contenenti sia bismuto che selenio chiamate in un primo tempo SeBiLOY il cui nome è stato quindi cambiato in EnviroBrass. Attualmente si sta diffondendo l'uso, in particolare per la fabbricazione di contatori per l'acqua potabile negli USA, di tre tipi di queste leghe e precisamente:

- EnviroBrass I (per fonderia)
- EnviroBrass II (per fonderia, con più Bi e Se e maggiore lavorabilità)
- Envirobrass III (per stampaggio a caldo)

Le prime due leghe contengono 85-87% di rame e tenori dal 0,5 fino al 2,2% di bismuto e dal 0,35 al 1,1% di selenio. La terza è ricca in zinco e contiene dal 32 al 38% di questo metallo, dallo 0,6 al 1,2% di bismuto e dal 0,01 al 0,1% di selenio. Il piombo residuo non supera in genere lo 0,25% e per la terza lega è tenuto sotto lo 0,1%. In genere si attribuiscono a queste leghe lavorabilità che sono il 75-85% di quelle dell'ottone con 36% di zinco e 3% di piombo.

#### *Ottoni al silicio*

Questo tipo di lega è stato sviluppato in Giappone con il nome di ECO BRASS dalla Sambo Copper Alloy e contiene il 21% di zinco e il 3% di silicio. Essa presenta una buona fluidità e lavorabilità che è data equivalente a quella degli ottoni contenenti 1% di piombo. Per le sue caratteristiche è proposta sia per la fonderia che per lo stampaggio a caldo. Non si conoscono attualmente usi industriali di questa lega che tuttavia sta suscitando un certo interesse in Europa.

#### *Leghe di rame con dispersione di grafite.*

Questo tipo di lega vuole realizzare la sostituzione del piombo, che è disperso nel metallo, con una dispersione di grafite che dovrebbe assicurare la buona lavorabilità del materiale. Gli studi su questo materiale sono iniziati alla metà degli anni 90 presso l'Università del Wisconsin (13) e continuati in collaborazione con altri laboratori in USA, Polonia e India (14, 15, 16). La grafite in forma molto fine deve essere dispersa nel metallo liquido con un agitatore meccanico. Per assicurare la bagnabilità, e quindi la dispersione della grafite nel metallo, è necessario aggiungere titanio in quantità proporzionale alla grafite che si vuole disperdere. Considerando valori del 5-6% in volume di grafite aggiunto il titanio necessario è dell'ordine dell'1%. Il metallo di base può essere ottone o bronzo. Non sembra che questo materiale sia per il momento prodotto e usato industrialmente.

## **4.2. I processi di depiombatura**

Questi processi sono costituiti essenzialmente da un trattamento in un bagno contenente degli agenti in grado di sciogliere il più selettivamente possibile il piombo che è sotto forma di chiazze sulla superficie dell'ottone. I pezzi sono in generale preparati in un bagno sgrassante, depiombati e infine trattati in un bagno di finitura. Non esistono in letteratura articoli che descrivono in dettaglio questi processi e delle informazioni si possono desumere solo dall'esame dei brevetti pubblicati per questa applicazione. Sono conosciuti un totale di 11 brevetti, che si estendono in un periodo dal 1994 al 2002, la maggior parte americani ma anche italiani e giapponesi e recentemente, nel 2001, anche uno tedesco. In generale i brevetti si distinguono per gli agenti depiombanti usati, in genere acidi deboli o acidi forti opportunamente tamponati o inibiti. L'agente più diffuso è l'acido acetico in presenza di acetato di rame ovvero di persolfati, ma anche in miscela con acido nitrico e inibitori ovvero in miscela con acido citrico e sali di ammonio. Un altro acido usato è l'acido cloridrico con

sostanze tampone come il cloruro di ammonio, il cloruro ferrico o l'urea. Anche l'acido fosforico in presenza di cloruri, l'acido sulfammico e l'acido acrilico sono usati per questo scopo.

I processi in uso in Europa sono essenzialmente tre e si differiscono soprattutto per la natura dell'agente depiombante. Essi sono: il processo ECOWAVE® dell'Europa Metalli di Firenze, il processo RUVECO® della Ruvaris di Pugno (NO) e il processo della Galvanofinish di San Maurizio d'Opaglio (NO). Attualmente gli impianti in funzione in Italia e in Europa sono qualche decina. Negli USA non sembra che questa soluzione sia molto diffusa anche se si è indirettamente a conoscenza dell'uso di un processo depiombante a base di acido acetico da parte della Ford Meter Box Co. Questi processi sono abbastanza semplici da usare, permettono l'uso di ottoni correnti con piombo, e si possono usare anche su prodotti finiti e cromati. Qualche difficoltà si ha con i bronzi e i prodotti da fusione che richiedono tempi di trattamento più lunghi. A titolo di esempio abbiamo riportato nella Fig. 2 l'andamento di una contaminazione giornaliera ottenuta su pezzi in ottone depiombato comparata con il limite stabilito dall'OMS. Si può così verificare l'efficacia del processo comparando questi valori con quelli riportati nella Fig.1. Anche in questo caso i valori sono stati normalizzati secondo lo standard NSF61. Poco si conosce invece sul processo con cui avviene la dissoluzione del piombo che è accompagnata anche da una certa dissoluzione dello zinco. Nella Fig. 3 è stato riportato l'incremento di concentrazione di piombo e di zinco nel bagno di depiombatura misurati in laboratorio in funzione della quantità di provini trattati (espressa in kg per litro di bagno). Possiamo osservare che si ha sia all'inizio un andamento lineare dell'arricchimento fino a una certa quantità di materiale trattato, praticamente uguale sia nel caso del piombo che dello zinco, e in seguito una stabilizzazione delle concentrazioni che indicano l'arresto della depiombatura e quindi l'esaurimento dell'agente depiombante. Questo comportamento è stato confermato anche dalla pratica industriale e indica che l'agente depiombante scioglie sia il piombo superficiale che lo zinco in lega. Questo fatto è importante nella formulazione del bagno di depiombatura che deve essere il più selettivo possibile, giocando possibilmente sulla formazione di complessi con il piombo più stabili che nel caso dello zinco. Il bagno non deve inoltre essere troppo aggressivo poiché una forte dissoluzione di zinco può portare a un depauperamento della lega tale in questo metallo da impartire alla sua superficie la tipica colorazione rossa del rame, fenomeno che si è osservato in certi casi.

## 5. Conclusione

Come è stato dimostrato da studi fatti già dall'inizio degli anni 80, i rubinetti e valvole in contatto con acqua potabile fabbricati con ottoni o bronzi tradizionali provocano contaminazioni dell'acqua con piombo a concentrazioni ben superiori al limite consigliato attualmente dall'OMS. Di fronte a questo problema molti paesi hanno reagito stabilendo delle normative che limitano la contaminazione dell'acqua da parte di questi dispositivi. Anche l'Unione Europea, seppure in ritardo, si sta adeguando con una normativa specifica in questo campo. D'altra parte l'industria ha dovuto compiere uno sforzo in termini di ricerca & sviluppo per elevare il proprio livello tecnologico al fine di andare incontro ai requisiti imposti dalle normative. Sono stati sviluppati due tipi di soluzione, la prima basata sull'uso di nuove leghe senza piombo e la seconda basata su un processo di depiombatura superficiale dell'ottone. Questi due processi sono in competizione ed è possibile che trovino due campi propri di applicazione: il trattamento di depiombatura nel campo dei pezzi stampati, dove difficilmente le leghe senza piombo raggiungono la lavorabilità delle leghe attuali con piombo, e l'uso di leghe senza piombo nel campo dei pezzi fusi, dove il trattamento di depiombatura è più difficoltoso. Più difficile è prevedere l'evoluzione delle normative alla luce di nuovi studi tossicologici verso un'eventuale tolleranza zero per il contenuto di piombo nell'acqua potabile, come proposto dall'Environment Quality Institute americano. Non è escluso comunque che in futuro, per particolari zone geografiche o prodotti, una normativa a tolleranza zero si

imponga premiando la soluzione dell'uso di leghe senza piombo poiché la depiombatura non elimina deboli contaminazioni da parte del prodotto durante il suo uso.

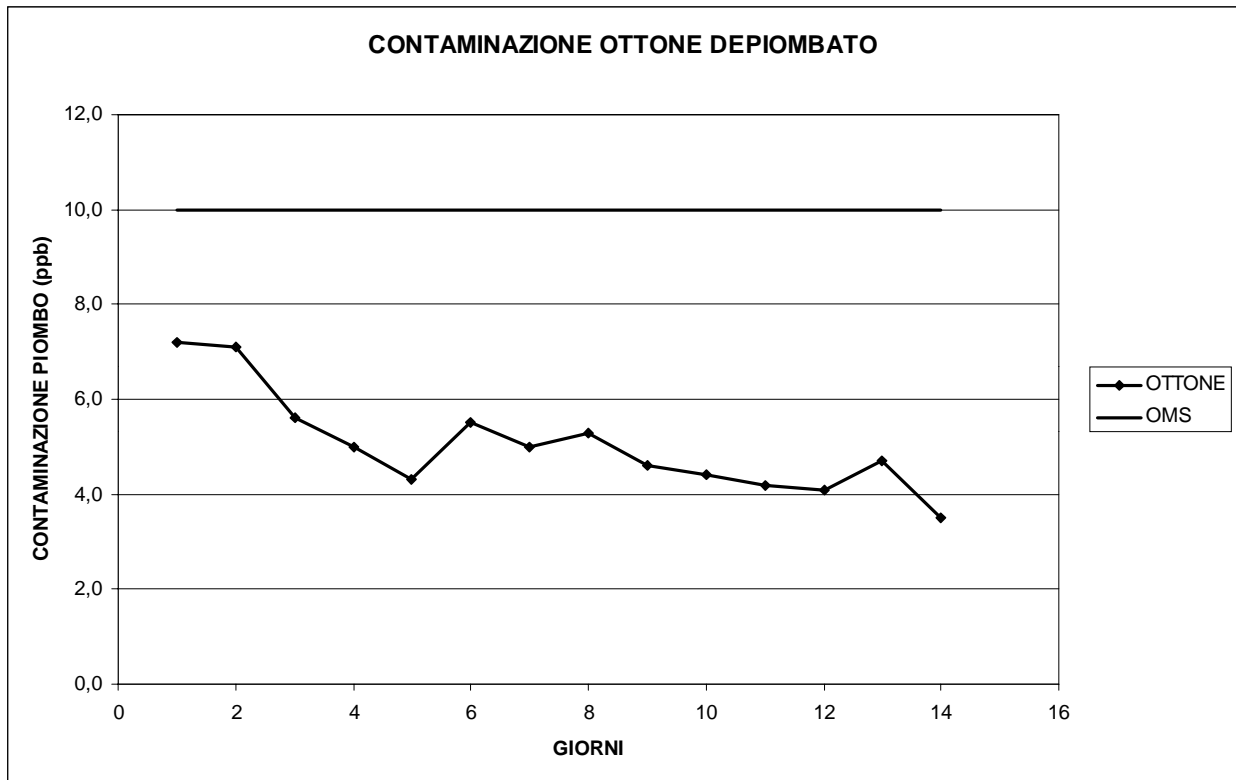


Fig.2. Contaminazione dell'acqua potabile dell'ottone depiombato

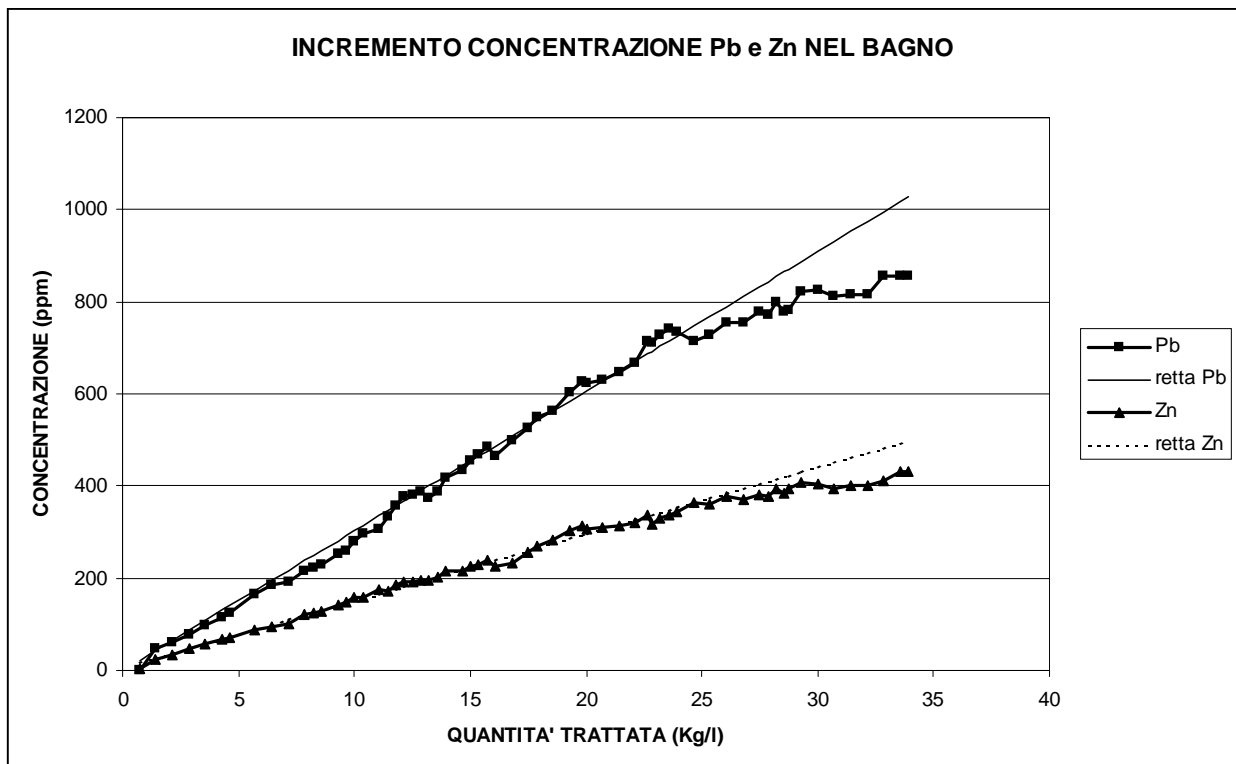


Fig. 3. Incremento della concentrazione di Pb e Zn nel bagno di depiombatura

## Bibliografia

1. Von Franque O. *Schwermetallabgabe von Armaturen- und Lotwerkstoffen an Trinkwasser*, Metall, 1981, (3), pp. 222-227
2. Samuels E.R., Meranger J.C. *Preliminary studies on the leaching of some trace metals from kitchen faucets*, Water Research, 1984, 18, (1), pp. 75-80
3. Lee R.G., Becker W.C., Collins D.W. *Lead at the Tap: Sources and Control*, Journal AWWA, July 1989, pp. 52-62
4. Gardels M.C., Sorg T.J. *A Laboratory Study on the Leaching of Lead from Water Faucets*, Journal AWWA, July 1989, pp. 101-113
5. Paige J.I., Covino B.S. *Leachability of Lead from Selected Copper-Base Alloys*, Corrosion, December 1992, pp. 1040-1046
6. Mueller G., Buchler H. *Bleiarmes Messing fuer Armaturen und Verbindungsteile: einen Schritt voraus*, Metall, 1996, (4), pp. 263-266
7. Patch S.C., Maas R.P., Pope J.P. *Lead Leaching from Faucets Fixtures Under Residential Conditions*, Environmental Health, October 1998, pp. 18-21
8. Kim E., Little J.C., Chiu N. *Estimating exposure to chemical contaminants in drinking water*, Environmental Sci. Technol. 2004, (38), pp. 1799-1806
9. Leroyer A., Nisse C. Hemon D. et al. *Environmental Lead Exposure in a Population of Children in Northern France: Factors Affecting Lead Burden*, American Journal of Industrial Medicine, 2000, (38), pp. 281-289
10. Val Loyen D., Wiedeman N. *Korrosion und Schwermetallabgabe von CuZn-Legierungen in Versuchsanlagen mit Trinkwasser unguenstiger Beschaffenheit*, Werkstoffeinsatz in Trinkwasseranlagen, 1-19 March, 2000, Dresden, Germany, 20 Sep. 2000
11. Bertanza G. Pedrazzani R. et al. *Metal release from brass taps: tests in static conditions*, Journal of Commodity Science 2002, 41 (2) pp. 67-88
12. Maas R.P. Steven C. Patch C. *Update on Research Findings and Regulatory/Legal Activities Regarding Tapwater Lead Exposure from Traditional Leaded-Brass and "No-Lead" Type Plumbing Parts*, Journal of the New England Water Works Association, March 2004 issue
13. Rohatgi P.K. *Development of Lead-Free Copper Alloy-Graphite Casting*, National Technical Information Service US Dept. of Commerce, DE96005615, February 1996
14. Saigal A. Rohatgi P.K. *Machinability of Cast Lead-Free Yellow Brass Containing Graphite Particles*, AFS Transactions, 1996 (29) pp. 225-228
15. Rohatgi P.K. Kim J.K. et al. *Centrifugal Casting of Lead-Free Copper-Graphite Alloys*, AFS Transactions 1996 (190) pp. 1217-1596
16. Nath D. Gupta A.K. Rohatgi P.K. *Extrusion of lead-free cast copper alloy-graphite composite*, Journal of Materials Science Letters 1997 (16) pp. 1595-1596