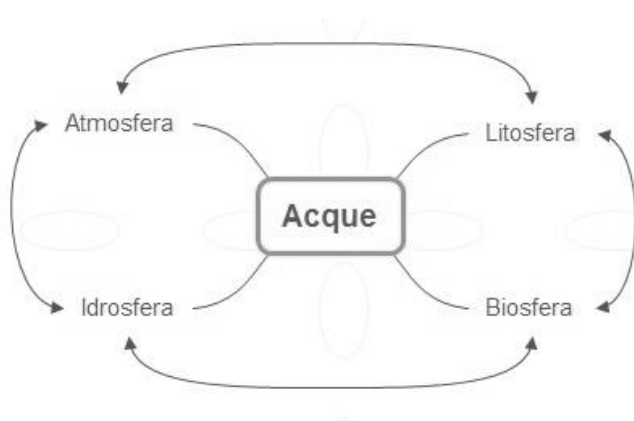


LE ACQUE

## 1. Il ruolo dell'acqua

Sulla terra l'acqua è presente nei suoi 3 stati di aggregazione: solido, liquido, vapore; essi fanno parte del **ciclo dell'acqua**, una serie molto complessa di interazioni sia con il resto del pianeta che con le varie forme viventi, che schematicamente può essere indicato come segue:



L'**idrosfera** è formata dai mari, oceani, fiumi e laghi: da qui per effetto dell'evaporazione l'acqua passa nell'**atmosfera**, da cui ricade sotto forma di precipitazioni sulla **litosfera**, cioè sulla crosta terrestre, dove viene utilizzata dalla **biosfera** cioè dalle forme viventi. L'acqua partecipa ad una serie molto complessa di interazioni. Si stima che venga coinvolta in questo ciclo una quantità di acqua pari a  $3 \cdot 10^{14}$  t/anno; pur essendo una cifra enorme è tuttavia solo una minima parte dell'acqua presente sul pianeta, che si stima in  $1,5 \cdot 10^9$  km<sup>3</sup>.

Di questa immensa quantità, che non trova uguale negli altri pianeti del sistema solare, solo una minima parte, pari a circa 500 km<sup>3</sup> (solo lo 0,00003%) è coinvolta nei processi vitali, cioè nella biosfera, e qui che si gioca il destino della vita sul pianeta.

Il ciclo dell'acqua, che connette tutti gli ambienti del pianeta, si è stabilito nel corso delle ere geologiche ma negli ultimi secoli è stato turbato dalle attività umane, che restituiscono l'acqua in forma degradata, cioè hanno prodotto l'inquinamento di gran parte dei corpi idrici, alterando in misura più o meno grave il funzionamento dell'ecosistema, che pure possiede dei meccanismi di autodepurazione.

Esistono infatti due gravi problemi legati all'uso dell'acqua, collegati tra loro:

- inquinamento delle acque;
- consumo eccessivo dell'acqua.

Il **problema dell'inquinamento** è oggi particolarmente grave a causa degli elevati consumi dell'acqua, dovuti in buona parte a sprechi soprattutto relativi ai paesi industrializzati, mentre il consumo dei paesi a minor sviluppo è di gran lunga inferiore.

Il consumo stimato pro-capite è di circa 1 t/giorno, ripartita in:

- 60 kg per il consumo industriale
- 850 kg per il consumo agricolo
- 90 kg per il consumo domestico

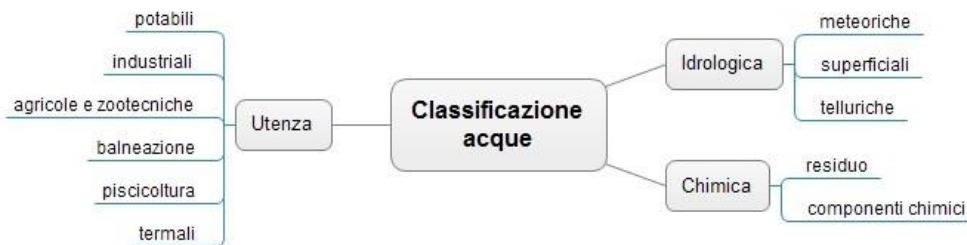
I consumi domestici sono una piccola ma significativa frazione dei consumi totali. E' inoltre molto interessante analizzare i settori in cui vi è il **consumo di acqua**; per esempio si stima che:

- per produrre 1 kg di carne bovina sono necessari 30.000 kg di acqua
- per 1 kg di frumento ne sono necessari 800 kg
- per 1 kg di acciaio ne vengono impiegati 100 kg
- per 1 kg di prodotti petroliferi ne sono necessari 20 kg.

Si tratta di consumi molto diversi ma comunque enormi, tenendo conto delle produzioni mondiali di questi prodotti. Gli scarichi prodotti da attività umane così rilevanti, hanno messo gravemente in crisi i sistemi di autodepurazione dei corpi idrici recettori (sedimentazione, ossidazione, adsorbimento) che pur essendo efficienti sono, per loro natura, lenti e non più in grado di riqualificare l'acqua. Per tali motivi si è resa necessaria l'introduzione di processi di depurazione (trattamento dei reflui), messi in atto dall'uomo per sopperire alla lentezza dei processi naturali.

## 2. Classificazione delle acque

Esistono **vari criteri** per la classificazione delle acque; alcuni di essi sono riportati nel seguente schema:



## 2.1. Classificazione idrologica

È basata sulla **distribuzione e sulla provenienza delle acque**, che si distinguono in:

**Acque meteoriche:** sono le precipitazioni (pioggia, neve); costituirebbero una notevole fonte di approvvigionamento ma sono poco potabili perché ricche di gas disciolti, povere di sali e non controllate igienicamente e dal punto di vista dell'inquinamento. Contengono per loro natura quantità variabili di  $\text{CO}_2$  che le rende acide, in misura diversa a seconda della provenienza. Negli ultimi decenni, per effetto della industrializzazione e con seguente massiccio utilizzo di combustibili fossili vari, sono state prodotte enormi quantità di  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$  ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ) e  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , ecc.), tutti composti di natura acida, che hanno intensificato la leggera acidità naturale delle acque meteoriche e hanno prodotto il fenomeno delle **piogge acide**, che sta avendo tutt'ora conseguenze gravi sull'ecosistema globale del pianeta: deforestazione, acidificazione delle acque marine e conseguente distruzione degli ecosistemi delle barriere coralline, ecc.

**Acque superficiali:** si distinguono in acque dolci (fiumi e laghi) ed acque salate (mari). Contengono sempre quantità variabili di sostanze disciolte dai terreni con i quali vengono a contatto. Durante il loro percorso l' $\text{O}_2$  disciolto ossida le sostanze organiche presente producendo  $\text{CO}_2$  che le rende acide e quindi maggiormente in grado di sciogliere dei sali come i carbonati  $\text{CO}_3^{2-}$  con formazione di bicarbonati  $\text{HCO}_3^-$  soprattutto di  $\text{Ca}^{2+}$  e di  $\text{Mg}^{2+}$ . Si forma in tal modo il sistema tampone  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  che limita il pH delle acque superficiali nell'intervallo 6-7. Le **acque dolci** sono utilizzate per l'approvvigionamento idrico e potabile ma hanno una scarsa capacità di autodepurazione e sono facilmente contaminabili. Le **acque salate** costituiscono un serbatoio enorme ma sono ancora poco utilizzate per gli eccessivi costi di desalinizzazione. Hanno un pH poco superiore a 8 ma contengono grandi quantità di sali, di norma 30-35 g/l con punte fino a circa 40 g/l nei mari più salati.

**Acque telluriche:** sono quelle sotterranee (di falda superficiale o profonda). Le acque provenienti da **falde superficiali (o freatiche)** sono di solito abbastanza inquinate essendo facilmente raggiungibili da infiltrazioni; le acque di **falde profonde** sono le più idonee all'alimentazione umana in quanto, prima di sgorgare da sorgenti o di essere aspirate in superficie mediante pompe, attraversano lentamente spessi strati di terreno (argille, ecc.) dove per adsorbimento perdono il loro carico inquinante, in particolare inquinanti organici e metalli, anche pesanti. Durante il lento processo di percolazione perdono quasi tutto l' $\text{O}_2$  disciolto, che ossida le sostanze organiche presenti e si possono arricchire di  $\text{H}_2\text{S}$  e di particolari elementi come Mn e As

## 2.2. Classificazione chimica

È basata sul residuo fisso RF (quantità totale di sostanze non volatili) oppure sul contenuto di particolari elementi chimici.

In base al **residuo fisso (RF)** a  $180^\circ\text{C}$  si possono avere:

- acque meteoriche con RF tra 10 e 80 mg/l;
- acque dolci con RF compreso tra 100 e 400 mg/l;
- acque salate con RF maggiore di 30 g/l;
- acque minerali: per legge devono provenire da una o più sorgenti naturali o perforate, devono avere particolari caratteristiche igieniche e fornire benefici alimentari; come unico trattamento ammesso è l'aggiunta di  $\text{CO}_2$ , specificando se proviene dalla stessa sorgente o aggiunta in seguito. Sono quindi molto diverse dalle acque potabili, che possono provenire da opportuni trattamenti di potabilizzazione. Si classificano in base al RF (mg/l): minimamente mineralizzate (RF < 50), oligominerali (RF 50-500), minerali (RF 500-1500), ricche di sali minerali (RF > 1500).

In base alla **composizione chimica** le acque si classificano a seconda del contenuto prevalente di uno specifico sale minerale: bicarbonata, solfata, clorurata, calcica, magnesiacca, fluorurata, ferruginosa, acidula, sodica. La composizione dipende dalle rocce con le quali l'acqua è venuta a contatto.

### 2.3. Classificazione di utenza

E' fatta in base all'**uso dell'acqua**; in questo caso si hanno le seguenti tipologie di acque:

**Acque potabili**, destinate all'alimentazione umana; devono possedere vari requisiti previsti per legge (organolettici, batteriologici, fisici, chimici), fissati da normative italiane ed internazionali e determinabili mediante opportune determinazioni analitiche previste da leggi e regolamenti vari. Possono derivare da acque sotterranee, come per la quasi totalità delle acque potabili distribuite in Italia, o ottenute per trattamento chimico-biologico delle acque superficiali, come avviene ad esempio nel Nord Europa. Oltre all'assenza di carica batterica, la normativa di riferimento, costituita dal D.P.R. 24 maggio 1988, n. 236, che attua la direttiva CEE n. 80/778, estesa ed ampliata dal D.L. 2/02/2001 n. 31, stabilisce criteri e valori dei parametri analitici che deve possedere un'acqua per essere potabile, riassunti nella seguente tabella, che ne definisce i requisiti di qualità:

Parametri	unità di misura	valore guida (VG)	conc. massima ammissibile (CMA)	osservazioni
Temperatura	°C	12	25	
Concentr. ioni H <sup>+</sup>	unità pH	6,5 < pH < 8,5	6,0 < pH < 9,5	non applicabile ad acque in recipienti chiusi
Conducibilità el.	μS cm <sup>-1</sup>	400	-	pari a 2500 ohm.cm
Cloruri	mg l <sup>-1</sup>	25	-	è opportuno non superare 200 mg/l
Solfati	mg l <sup>-1</sup>	25	250	
Calcio	mg l <sup>-1</sup>	100	-	
Magnesio	mg l <sup>-1</sup>	30	50	
Sodio	mg l <sup>-1</sup>	20	150/175	
Potassio	mg l <sup>-1</sup>	10	-	
Alluminio	mg l <sup>-1</sup>	0,05	0,2	
Residuo fisso	mg l <sup>-1</sup>	-	1500	
Ossigeno disciolto	% sat.	-	-	valore di saturazione superiore al 75 %, salvo per acque sotterranee
Nitrati	mg l <sup>-1</sup>	5	50	
Nitriti	mg l <sup>-1</sup>	-	0,1	
Ammoniaca	mg l <sup>-1</sup>	0,05	0,5	
idrogeno solforato	-	-	non rilevabile organoletticamente	
Piombo	μg l <sup>-1</sup>	-	50	
Cadmio	μg l <sup>-1</sup>	-	5	
Ferro	μg l <sup>-1</sup>	50	200	
Rame	μg l <sup>-1</sup>	100	1000	
Zinco	μg l <sup>-1</sup>	100	3000	
Fosforo	μg l <sup>-1</sup>	400	5000	

Questi ed altri parametri vengono determinati mediante specifici metodi analitici. Oggi questa tabella è in parte superata perché la normativa più recente non fa più riferimento a VG e CMA ma definisce i "parametri" analitici relativi alle diverse sostanze disciolte nell'acqua con valori diversi a seconda della tipologia di acqua.

**Acque industriali**, utilizzate nei processi industriali soprattutto nella produzione di vapor d'acqua o come fluido di raffreddamento oppure come fluido di processo, cioè come un vero e proprio reattivo chimico:

- **acque per generatori di vapore**: l'acqua viene introdotta in una caldaia dove viene vaporizzata, grazie al calore prodotto in un focolare dove è presente un bruciatore alimentato con un combustibile (CH<sub>4</sub>, gasolio, ecc.) producendo vapore saturo a diverse pressioni, leggermente surriscaldato in seguito per un facile trasporto all'interno dell'impianto. Nelle acque utilizzate per la produzione di vapore i parametri da controllare sono il pH e il contenuto di O<sub>2</sub> per evitare corrosioni e la durezza totale per evitare incrostazioni
- **acque di raffreddamento**: vengono utilizzate per alimentare scambiatori di calore a fascio tubiero e quindi attraversano numerose tubazioni di diametri diversi. In questo caso il pericolo sono le incrostazioni, dovute all'eccessiva durezza dell'acqua e lo sviluppo di alghe che potrebbero provocare occlusioni, controllato mediante l'uso di appositi additivi

- **acque di processo**, ad esempio per l'estrazione S-L (lisciviazione) di prodotti idrosolubili o come solvente di lavaggio di gas idrosolubili (assorbimento), ecc. In questo caso ogni processo richiede caratteristiche specifiche

Le acque industriali si ottengono dalle acque naturali sottoposte a particolari trattamenti (desalinizzazione, degasaggio, ecc.) che hanno lo scopo di migliorare le caratteristiche per l'uso industriale. Le acque industriali vengono caratterizzate con due parametri: potere incrostante, aggressività.

Il **potere incrostante** esprime la capacità dell'acqua di produrre incrostazioni all'interno delle tubazioni e delle apparecchiature utilizzate negli impianti. Ad esempio i bicarbonati di calcio e magnesio a caldo si decompongono nei corrispondenti carbonati:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  con formazione di  $\text{CaCO}_3$  poco solubile che precipita (calcare) e liberazione di  $\text{CO}_2$  che, essendo acida, aumenta la capacità di corrosione dell'acqua nei confronti dei metalli. Le incrostazioni peggiorano le proprietà di scambio termico delle apparecchiature e tendono a formare occlusioni all'interno dei tubi. Il potere incrostante è espresso dalla **durezza** definita come il contenuto di sali incrostanti ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ). Di solito si esprime in **gradi francesi**: mg di  $\text{CaCO}_3$  stechiometricamente equivalenti a tutti i sali incrostanti contenuti in 100 ml di acqua.

Dal punto di vista della durezza le acque si classificano in:

- dolcissime, con durezza 0-4°C come le acque piovane;
- dolci, con durezza 4-8°F, come le acque oligominerali;
- medio-dure, con durezza 8-12°C, come le acque potabili;
- discretamente dure, con durezza 12-18°F, come le acque di fiume e di lago;
- dure, con durezza 18-30°F, come le acque che percolano attraverso rocce calcaree;
- durissime, con durezza maggiore di 30°F, come le acque di mare e quelle che sgorgano in zone gessose.

La durezza si distingue in: temporanea (dovuta a bicarbonati), permanente (dovuta a solfati e cloruri), totale (dovuta a tutti i sali incrostanti).

L'**aggressività** di un'acqua esprime la sua tendenza a corrodere le tubazioni e le apparecchiature metalliche con le quali viene a contatto e/o a produrre incrostazioni. Vi sono vari parametri per indicarla, tra i quali l'**indice di saturazione o di Langellier** (Saturation Index - SI): è definito come il grado di saturazione in  $\text{CaCO}_3$  e viene calcolato in modo empirico tramite alcuni parametri tipici delle acque: durezza, alcalinità totale ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ed altre basi eventualmente presenti, pH, temperatura, solidi disciolti totali (TDS). Viene espresso mediante:

$$SI = pH - pH_s$$

dove pH è il pH attuale dell'acqua e  $pH_s$  è il pH di saturazione in carbonato di calcio, valutabile empiricamente mediante una serie di indici, legati a diverse analisi chimiche, ed espresso dalla seguente equazione:

$$pH_s = 9,3 + A + B - C - D \quad \text{da cui si ottiene:}$$

$$SI = pH - (9,3 + A + B - C - D)$$

dove A, B, C e D sono indici empirici, ricavabili da apposite tabelle, e correlati alle seguenti grandezze tipiche dell'acqua analizzata.

A: dipende dai solidi totali disciolti (mg/l), B: dipende dalla temperatura in °C, C: dipende dalla durezza temporanea (mg/l  $\text{CaCO}_3$  equivalenti ai bicarbonati di Ca e Mg), D: dipende dall'alcalinità al metilarancio a pH = 4,3 (mg/l di  $\text{CaCO}_3$ ).

Si hanno diverse possibilità:

- se  $SI > 0$  allora  $pH > pH_s$ : l'acqua produrrà incrostazioni essendo sovrasatura in  $\text{CaCO}_3$
- se  $SI = 0$  allora  $pH = pH_s$ : non si avranno né incrostazioni né corrosioni essendo saturata in  $\text{CaCO}_3$
- se  $SI < 0$  allora  $pH < pH_s$ : l'acqua non produrrà incrostazioni ma corrosioni dei metalli con i quali viene a contatto essendo insatura in  $\text{CaCO}_3$

La valutazione di SI è importante per stabilire quali trattamenti deve subire l'acqua per essere utilizzata in campo industriale. Se ad esempio dopo le diverse analisi risulta un valore di SI positivo, allora l'acqua dovrà essere trattata in modo da ridurre l'eccessivo contenuto di sali di calcio e magnesio incrostanti, cercando di arrivare ad un valore di SI prossimo allo zero.

A		B		C		D	
Solidi totali (ppm)	A	Temperatura (°F)	B	Durezza tempor. ppm CaCO <sub>3</sub>	C	Alcalinità al metil-arancio	D
50 - 300	0,1	32 - 34	2,6	10 - 11	0,6	10 - 11	1,0
400 - 1000	0,2	36 - 42	2,5	12 - 13	0,7	12 - 13	1,1
		44 - 48	2,4	14 - 17	0,8	14 - 17	1,2
		50 - 56	2,3	18 - 22	0,9	18 - 22	1,3
		58 - 62	2,2	23 - 27	1,0	23 - 27	1,4
		64 - 70	2,1	28 - 34	1,1	28 - 35	1,5
		72 - 80	2,0	35 - 43	1,2	36 - 44	1,6
		82 - 88	1,9	44 - 55	1,3	45 - 55	1,7
		90 - 98	1,8	56 - 69	1,4	56 - 69	1,8
		100 - 110	1,7	70 - 87	1,5	70 - 88	1,9
		112 - 122	1,6	88 - 110	1,6	89 - 110	2,0
		124 - 132	1,5	111 - 138	1,7	11 - 139	2,1
		134 - 146	1,4	139 - 174	1,8	140 - 176	2,2
		148 - 160	1,3	175 - 220	1,9	177 - 220	2,3
		162 - 178	1,2	230 - 270	2,0	230 - 270	2,4
				280 - 340	2,1	280 - 350	2,5
				350 - 430	2,2	360 - 440	2,6
				440 - 550	2,3	450 - 550	2,7
				560 - 690	2,4	560 - 690	2,8
				700 - 870	2,5	700 - 880	2,9
				880 - 1000	2,6	890 - 1000	3,0

A fianco è riportata una tabella nella quale sono presenti i termini A, B, C e D utilizzati per il calcolo dell'indice di Langellier SI - in questo caso la temperatura viene espressa in gradi Fahrenheit °F, dove:

$$^{\circ}F = (^{\circ}C \cdot 1,8) + 32$$

$$^{\circ}C = \frac{^{\circ}F - 32}{1,8}$$

**Acque a uso irriguo, per agricoltura e zootecnia**, utilizzate nella coltivazione dei vegetali e per l'allevamento di animali. Si tratta di solito di acque superficiali, utilizzate in grande quantità, probabilmente eccessiva, in tutti i Paesi sviluppati. Devono essere **acque non inquinate**, perché altrimenti gli inquinanti verrebbero fissati dai vegetali o dagli animali, con gravi rischi per la salute dei consumatori di tali alimenti. Ciò costituisce un problema in quanto le acque superficiali (fiumi, laghi, ecc.) sono facilmente alterabili dagli scarichi connessi alle attività industriali e dei centri abitati, se non opportunamente depurate.

Oltre all'inquinamento occorre considerare che l'uso eccessivo delle acque per l'irrigazione sta provocando su scala planetaria un grave problema: la **salinizzazione dei suoli**. Nei paesi a clima caldo, la continua irrigazione dei campi e la conseguente evaporazione elevata dell'acqua provoca l'aumento della concentrazione salina e il deposito dei sali in essa disciolti sul terreno. Inoltre parte dell'acqua, percolando lentamente in profondità, cede i sali al terreno, che diventa sempre più ricco di sali anche negli strati profondi e perde le sue capacità drenanti. Le stesse acque vengono, dopo un certo tempo, nuovamente captate in superficie e quindi il fenomeno si amplifica e si autoalimenta: col tempo il terreno diventa troppo ricco di sali, arido e non più adatto alle coltivazioni. Questo fenomeno è determinante nella diminuzione dei terreni coltivabili e nella progressiva desertificazione di ampie aree del pianeta.

Per controllare il fenomeno di salinizzazione del terreno e quindi l'assorbimento del sodio da parte dei vegetali, si utilizza un parametro detto **SAR** (Sodium Adsorption Ratio) ovvero rapporto di assorbimento del sodio o rapporto di alcalinizzazione, definito come:

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca+Mg}{2}}}$$

dove Na: meq/l di sodio, Ca: meq/l di calcio e Mg: meq/l di magnesio. Il valore ottimale del SAR per le acque irrigue è minore di 10 e comunque non superiore a 18; valori più elevati del SAR indicano che il terreno contiene una quantità eccessiva di Na e richiede trattamenti che migliorino il drenaggio e che apportino sostanze organiche; valori di SAR superiori a 26 rendono l'acqua non idonea per usi agricoli di irrigazione.

Un altro parametro importante per le acque irrigue è il **grado di mineralizzazione o salinità**, ovvero il contenuto totale di sali disciolti. Si valuta mediante conduttimetria e determinazione della conducibilità specifica  $\chi$  ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), calcolabile dalla conducibilità  $C$  misurata con il conduttimetro, nota la costante di cella  $K$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), mediante:  $\chi = C \cdot K$ . Valori di  $\chi$  inferiori a 250 sono ideali per l'acqua per irrigazione, valori compresi tra 250 e 750 permettono l'uso dell'acqua solo in terreni ben drenati e con piante che tollerano bene la salinità, valori superiori a 750 rendono l'acqua poco o non idonea all'uso irriguo.

**Acque per la balneazione**, che non devono nuocere alla salute dei bagnanti. La qualità delle acque per la balneazione viene monitorata periodicamente dagli organi preposti (Regioni tramite le ARPA) e consiste nella valutazione alcuni parametri, in particolare due parametri batteriologici: la conta del numero di batteri *Escherichia coli* e di batteri enterococchi intestinali presenti in 100 ml di acqua, indice di contaminazioni fecali, che non deve superare specifici valori limite.

Le acque delle piscine devono avere gli stessi valori delle acque potabili e in aggiunta viene determinata la quantità di cloro libero, utilizzato nella disinfezione dell'acqua.

**Acque termali**, provenienti dal sottosuolo e con specifiche composizioni saline, utilizzabili a **scopi terapeutici (idroterapia)**. Si possono classificare in diversi modi:

- in base alla temperatura alla sorgente: ipotermali (tra 20° e 30°C), omeotermali (tra 30° e 40°C), ipertermali (maggiore di 40°C)
- in base alla composizione: la composizione delle acque termali è legata alla loro origine ed alla tipologia di rocce con le quali sono venute a contatto. Si possono distinguere: acque: salse o cloruro-sodiche (contenenti in prevalenza NaCl), solfuree (contenenti H<sub>2</sub>S e S in varie combinazioni), arsenicali-ferruginose (contenenti grandi quantità di Fe e As), bicarbonate (contenenti bicarbonato di calcio), solfate (contenenti solfati vari), carboniche (contenenti CO<sub>2</sub> libera disciolta), radioattive (contenenti elementi radioattivi, soprattutto radon Rn), salso-bromo-iodiche (contenenti cloruri, bromuri e ioduri di sodio, di origine marina)

### 3. La legislazione sulle acque

Negli ultimi decenni l'inquinamento dei corpi idrici, utilizzati soprattutto per approvvigionamento di acqua potabile, cioè per l'alimentazione umana, ha assunto proporzioni preoccupanti; per questo motivo, in tutto il mondo, sono state assunte iniziative legislative finalizzate al recupero, almeno parziale, dei corpi idrici. Purtroppo queste iniziative hanno seguito e non preceduto i fenomeni inquinanti e quindi oggi si cerca se non altro di arrestare il degrado, mantenendo almeno una situazione accettabile, con l'obiettivo del risanamento a lungo termine, cercando di migliorare la qualità delle acque.

In campo nazionale sono stati emanati in tempi successivi numerosi **leggi, decreti e regolamenti**, per adeguare la normativa italiana a quella internazionale:

- legge Merli (n.319 del 10/5/1976): è stata la prima in Italia in cui il controllo dell'inquinamento è realizzato mediante la regolamentazione degli scarichi: il principio è quello di scaricare l'acqua utilizzata nelle stesse condizioni in cui è stata prelevata e a tale scopo la legge contiene 3 tabelle (A, B e C), riferite a diversi soggetti, che fissano i valori massimi di inquinanti
- D.P.R. 236/88 è il primo esempio di attuazione di una direttiva comunitaria (la Direttiva 80/778 CEE, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano) da parte dello Stato italiano. Questa legge regola la qualità delle acque destinate al consumo umano e definisce le concentrazioni massime ammissibili (CMA) e i valori guida (VG) per differenti parametri chimici e microbiologici, indicati nella norma stessa. Inoltre stabilisce aree di salvaguardia della risorsa idrica, distinguendo zone di tutela assoluta, zone di rispetto e zone di protezione
- Legge n. 36 del 5 gennaio 1994, (la cosiddetta Legge Galli), relativa alle disposizioni in materia di risorse idriche, stabilisce che tutte le acque superficiali e sotterranee sono pubbliche e che il consumo umano è prioritario rispetto agli altri usi. Con questa legge è stato avviato in Italia un profondo processo di modernizzazione e riorganizzazione del settore idrico. Con l'istituzione degli Ambiti Territoriali Ottimali (ATO) e dell'Autorità d'Ambito per ciascun ATO, è stato introdotto un unico soggetto per gestire l'insieme dei servizi pubblici di captazione, adduzione e distribuzione dell'acqua ad usi civili, di fognatura e depurazione delle acque reflue

- D. Lgs. 11 maggio 1999 n. 152 “Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della Direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti dalle fonti agricole” per giungere ad una regolamentazione organica della disciplina delle acque. Questo decreto, con le sue successive integrazioni, è un testo di legge che si pone l'obiettivo di tutelare tutte le acque (superficiali, marine e sotterranee) per prevenire e ridurre l'inquinamento, attuare il risanamento dei corpi idrici inquinati, conseguire un miglioramento dello stato delle acque e perseguire usi sostenibili e durevoli delle risorse idriche. Questa legge prevede una ripartizione delle competenze a livello centrale (Stato) e periferico (Regioni, Province, ecc) e un sistema di sanzioni amministrative e penali per garantire il rispetto della normativa. Per quanto riguarda gli scarichi, il decreto individua tre tipologie di acque reflue, industriali, domestiche e urbane, fissando per ciascuna una regolamentazione differente. Tutti gli scarichi devono essere autorizzati dalle Province ad eccezione di quelli nelle fognature pubbliche, autorizzate dall'ente gestore
- Il D.Lgs. n. 31 del 2 febbraio 2001 (entrato in vigore il 25 dicembre 2003), in attuazione della Direttiva 98/83/CEE sulla qualità delle acque destinate al consumo umano, sostituisce ed in parte modifica il D.P.R. 236/88, eliminando il concetto di valori guida e di concentrazione massima ammissibile ed introducendo il valore di parametro. Infine, all'interno del D.Lgs. n. 152 dell'aprile 2006, che contiene diverse norme in materia di tutela ambientale, una parte importante è dedicata alla tutela delle acque dall'inquinamento e la gestione delle risorse idriche. Gli obiettivi di tutela delle acque dall'inquinamento sono la prevenzione e la riduzione dell'inquinamento dei corpi idrici inquinati nonché il loro risanamento; la protezione delle acque destinate a usi particolari; il perseguimento di usi sostenibili delle risorse idriche ed il mantenimento della capacità naturale di auto depurazione dei corpi idrici

Grazie a questo impianto legislativo e normativo, anche in Italia si è affermato il concetto di **gestione sostenibile delle acque**, che si articola in:

- risanamento delle acque inquinate; ad esempio neutralizzazione con  $\text{CaCO}_3$  delle acque acide di un lago
- prevenzione dell'inquinamento, in particolare dei corpi idrici non risanabili come le falde acquifere e gli oceani; ad esempio messa al bando di pesticidi tossici come l'atrazina, razionalizzazione dell'uso di fertilizzanti, diserbanti e insetticidi, riduzione o annullamento di immissione in falda di altre sostanze tossiche e/o pericolose
- prevenzione degli sprechi di acqua, anche a livello individuale, tramite un'azione di informazione dei cittadini e in particolare dei giovani

#### 4. Inquinamento delle acque

Le acque che vengono prelevate ed utilizzate per le attività umane (agricoltura, industria, uso domestico, ecc.) vengono degradate dall'uso, cioè perdono parte delle loro proprietà e si arricchiscono di elementi inquinanti, scaricati successivamente nell'ambiente. Tutto ciò costituisce il grave problema dell'**inquinamento delle acque**, aggravato dal fatto che il pianeta è un sistema chiuso e che i diversi ambienti sono comunicanti tra loro.

Le acque possiedono una loro **capacità di autodepurazione** che riesce ad eliminare la gran parte degli inquinanti: ossidazione all'aria, degradazione fotochimica grazie ai raggi UV del sole, azione depurativa del fitoplancton e di particolari vegetali (fitodepurazione), azione di batteri e altri microrganismi in grado di demolire le sostanze organiche inquinanti e di fissare e neutralizzare le sostanze inorganiche.

Se però gli inquinanti sono presenti in quantità eccessiva, superano le capacità di autodepurazione e l'ecosistema acquifero può collassare. L'inquinamento delle acque è quindi l'**eccesso di sostanze nocive immesse nei corpi idrici**.

Le **cause dell'inquinamento** sono numerose:

- cause naturali: immissione di gas dal sottosuolo, contatto con rocce ricche di metalli, accumulo di sostanze organiche in decomposizione
- cause domestiche e urbane: scarichi provenienti da abitazioni, uffici, ospedali, ristoranti, ecc. di natura organica (cibo, deiezioni solide e liquide, detersivi, dilavamento delle strade, ecc.)
- cause agricole: humus, residui vegetali, fertilizzanti, pesticidi, deiezioni degli animali da allevamento
- cause industriali: residui di lavorazione inquinate da prodotti chimici di ogni genere (acidi, basi, idrocarburi, ecc.)

Un tipico fenomeno inquinante che peggiora la qualità delle acque di corpi idrici come fiumi e laghi, dove il rimescolamento dell'acqua è modesto e in parte anche di alcuni mari, è l'**eutrofizzazione**: l'eccesso di N e P derivante dai fertilizzanti usati nell'agricoltura intensiva provoca l'incontrollato sviluppo del fitoplancton presente nelle acque, costituito da alghe microscopiche, per le quali N e P sono nutrienti. Dopo il loro breve ciclo di vita muoiono e decomponendosi in modo aerobico sottraggono all'acqua l' $\text{O}_2$  disciolto, rendendo il corpo idrico eutrofico e inadatto alla vita degli organismi acquatici.



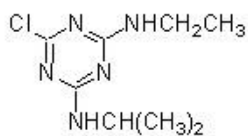
#### 4.1. Le sostanze inquinanti

Sono molto numerose le sostanze che possono inquinare le acque. Si possono classificare in:

- sostanze inorganiche: cationi e anioni di metalli vari, come ad esempio metalli pesanti (del gruppo di transizione), che sono per la maggior parte tossici e/o cancerogeni
- sostanze organiche: derivano dalla demolizione dei vegetali e dalle attività umane
- solidi sospesi: derivano dai sedimenti, dall'erosione di rocce e terreni, da composti inorganici insolubili e dalla corrosione delle tubazioni
- microrganismi: possono proliferare nelle acque inquinate, metabolizzando i nutrienti in esse abbondanti come N e P, moltiplicandosi in modo esponenziale e liberando tossine e veleni vari
- gas: provengono dal contatto con l'atmosfera o possono derivare dal sottosuolo, per effetto di attività vulcaniche o idrotermali

Gli inquinanti sono pericolosi per l'ecosistema acquatico e per la salute umana per effetto di svariati **meccanismi di degradazione** delle qualità dei corpi idrici:

- le sostanze organiche biodegradabili vengono metabolizzate ed eliminate da parte dei microrganismi autotrofi presenti nelle acque. Gli elementi chimici vengono ossidati e trasformati in metaboliti innocui: il C in  $\text{CO}_2$ , lo S in  $\text{SO}_4^{2-}$ , l'N in  $\text{NO}_3^-$  e il P in  $\text{PO}_4^{3-}$ . Tale attività metabolica comporta un elevato consumo di  $\text{O}_2$  disciolto; se la quantità di sostanza organica è eccessiva il corpo idrico diventerà rapidamente eutrofico, favorendo la scomparsa degli organismi aerobi e causando il prevalere degli organismi anaerobi, che nella demolizione delle sostanze organiche inquinanti producono composti chimici pericolosi quali:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{PH}_3$
- molte sostanze organiche o inorganiche hanno un'azione diretta tossica o pericolosa per la salute. Molti pesticidi utilizzati in agricoltura sono degli alogenoderivati organici con una sospetta azione mutagena e tendono ad accumularsi nel tempo nei tessuti grassi



atrazina

A fianco è mostrata la formula dell'atrazina, un pesticida ad azione diserbante molto utilizzato fino a qualche anno fa nella coltivazione del mais, oggi messo fuori legge in Italia ma ancora molto usato in altri Paesi. Si tratta di un eterociclo aromatico clorurato in grado di accumularsi nei tessuti e per il quale è stata dimostrata una azione cancerogena a lungo termine. L'atrazina è relativamente poco solubile in acqua ma ha una elevata persistenza ambientale e veniva utilizzata in grandi quantità. Essendo molto stabile e quindi poco degradabile dai batteri, ha inquinato le falde acquifere superficiali in numerose zone di coltivazione del mais

- gli scarichi di acqua calda da centrali termoelettriche e industrie varie provocano un inquinamento termico non meno pericoloso dell'inquinamento chimico o batteriologico. L'aumento di temperatura delle acque può favorire la diffusione di specie vegetali o animali di origine tropicale che tendono a sostituire gli animali o i vegetali indigeni

#### 4.2. Trattamenti delle acque

Per riquilibrare un'acqua inquinata o per impartire all'acqua determinate caratteristiche d'uso, vengono utilizzati numerosi trattamenti fisici, chimico-fisici e chimici, che devono essere controllati a livello analitico.

**Chiarificazione/sedimentazione:** i colloidali (argille, colloidali organici, ecc.) rendono l'acqua torbida in quanto costituiti da particelle molto piccole e dotate di carica superficiale, che ne impedisce l'aggregazione e la precipitazione spontanea. Vengono eliminati aggiungendo reagenti coagulanti come  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  che, essendo elettroliti, neutralizzano la carica superficiale (potenziale elettrocinetico) e causano l'aggregazione e la successiva sedimentazione delle particelle colloidali

**Disinfezione:** elimina i germi patogeni, distruggendo la flora batterica o virale. Si può attuare una **disinfezione chimica** utilizzando ossidanti di vario genere come  $\text{NaClO}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  e  $\text{O}_3$ . La clorazione con derivati del cloro è meno costosa ma impartisce all'acqua un cattivo sapore, mentre l'ozonizzazione è più costosa ma non crea questo problema. Oppure si può effettuare una **disinfezione con radiazioni**, esponendo l'acqua a lampade a

scarica che emettono raggi X o raggi UV con energia sufficiente da distruggere i microrganismi. E' necessario trattare l'acqua sotto forma di pellicole sottili e senza solidi sospesi, che assorbirebbero le radiazioni ionizzanti

**Filtrazione:** elimina i solidi sospesi. Si utilizzano filtri a gravità o in pressione, costituiti da strati a granulometria decrescente di ghiaia e sabbia, oppure letti di carbone attivo, che trattiene anche le sostanze organiche ed i batteri

**Addolcimento/deionizzazione:** riduce o elimina i sali disciolti. Se si usano materiali di scambio ionico in grado di cedere ioni  $\text{Na}^+$  e di trattenere gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  si abbassa la durezza e si parla di **addolcimento** mentre, se si utilizzano resine scambio-ioniche acide e basiche per eliminare rispettivamente tutti i cationi e tutti gli anioni e quindi tutti i sali disciolti, allora si parla di **deionizzazione**

**Dissalazione:** serve ad eliminare i sali disciolti dall'acqua marina, allo scopo di renderla potabile o utilizzabile per scopi irrigui. E' un processo costoso perché richiede molta energia, a meno di utilizzare energie rinnovabili (solare, fotovoltaico, ecc.) che si può effettuare mediante: evaporazione flash, elettrodialisi, distillazione o congelamento

**Distillazione:** è utilizzata per produrre acqua pura, anche se rimangono ancora piccole quantità di ioni. Per migliorare il processo si può distillare una seconda volta (acqua bidistillata) o una terza volta (acqua tridistillata), producendo acqua di grado analitico

**Filtrazione su membrana porosa/ultrafiltrazione:** l'acqua da depurare viene inviata ad elevata pressione attraverso apposite membrane microporose, in grado di trattenere le particelle solide sospese e la maggior parte dei microrganismi

**Osmosi inversa:** viene utilizzata per eliminare i sali disciolti. Attraverso una membrana semipermeabile si fa passare sotto pressione l'acqua da depurare in senso inverso rispetto alla normale osmosi: in tal modo il solvente puro, cioè l'acqua, passa dalla soluzione più concentrata a quella più diluita, costituita dal solvente puro. Rimuove anche le sostanze organiche, i colloidi, i microrganismi e la maggior parte degli ioni, producendo un'acqua con un soddisfacente grado analitico, utilizzabile in laboratorio

## 5. Analisi delle acque

L'analisi delle acque ha in genere lo scopo di effettuare un **controllo di qualità**, ovvero accertare che l'acqua analizzata, a seconda della provenienza e dell'uso, abbia le caratteristiche fissate per legge. In questo caso si tratta di analisi di routine, effettuate a seconda della frequenza fissata dalle normative, nelle quali si determinano sempre gli stessi parametri analitici. Un esempio è l'analisi quotidiana a campione dei pozzi di alimentazione dell'acquedotto di una città.

In alternativa è possibile analizzare per determinare le cause di un episodio di inquinamento: in questo caso gli analiti da ricercare non sono noti e quindi si dovranno adottare strategie analitiche del tutto diverse.

In ogni caso il processo analitico relativo all'analisi delle acque prevede le seguenti fasi:

1. campionamento
2. trattamento e conservazione del campione
3. determinazioni fisiche e chimico-fisiche
4. determinazioni chimiche

### 5.1. Campionamento e conservazione del campione

Ogni volta che si realizza l'analisi tecnica di un materiale, si lavora su una parte di una quantità molto più grande; è quindi essenziale che il campione sia **significativo**, rappresenti cioè le caratteristiche medie in questo caso dell'intero corpo idrico e che il prelievo sia **casuale**. Occorre evitare **contaminazioni** esterne sul campione prelevato: ad esempio per impedire lo sviluppo di particolari microrganismi, le acque prelevate vengono conservate a 4°C.

Le modalità di prelievo e conservazione sono stabilite dalla normativa vigente. In generale, considerata la situazione di un particolare corpo idrico, occorre predisporre un adeguato **piano di campionamento**:

- stabilire il numero totale di campioni da prelevare
- stabilire la frequenza di campionamento

- stabilire il tipo e le dimensioni del recipiente di prelievo. I recipienti usati devono essere inerti: si utilizza il PE, il vetro, l'acciaio inossidabile, preventivamente lavati (per esempio con acidi) e normalizzati con l'acqua in esame; per determinazioni microbiologiche è prevista anche la loro sterilizzazione
- stabilire quali informazioni devono essere registrate al momento del campionamento: temperatura, pressione atmosferica, pH, ossigeno disciolto, ecc.
- stabilire in quali punti significativi realizzare i prelievi e a quali profondità

Alcune determinazioni possono essere eseguite in loco (temperatura, pH, ecc.) altre richiedono il trasporto del campione in laboratorio. A volte è necessaria la stabilizzazione del campione prima del trasporto in laboratorio, cioè la fissazione di alcuni parametri analitici instabili. Per esempio l'ammoniaca, che è volatile, viene fissata aggiungendo piccole quantità di sali di mercurio: ovviamente durante le analisi si escludono gli stabilizzanti introdotti.

I campioni vengono conservati in laboratorio in genere al buio in frigorifero a 4°C, eventualmente addizionati con opportuni additivi conservanti. Hanno comunque una **durata massima di conservazione** entro la quale devono essere effettuate le analisi; ad esempio i nitrati NO<sub>3</sub><sup>-</sup> devono essere analizzati entro 48 ore dal prelievo, i solfuri S<sup>2-</sup> entro 7 giorni, ecc. Le modalità di conservazione, gli additivi conservanti e la durata massima di conservazione sono suggeriti a livello internazionale da vari Enti come l'EPA (Environmental Protection Agency) l'ente degli USA che si occupa di protezione ambientale.

I campioni di acqua vengono sottoposti a numerose **analisi fisiche, chimico-fisiche e chimiche**. Alcune delle analisi più importanti sono riportate di seguito:

#### Parametri e metodi per determinazioni fisiche e chimico-fisiche

Parametro	Metodo
Colore	Colorimetria per confronto con sali di riferimento
Torbidità	Turbidimetria
Solidi sospesi	Gravimetria per pesata del residuo dopo evaporazione
Temperatura	Termometria con termometro al decimo di °C
Conducibilità a 25°C	Conduttimetria
pH	Potenziometria con elettrodo a vetro

#### Parametri e metodi per determinazioni chimiche

Parametro	Metodo
Alcalinità	Potenziometria con elettrodo a vetro
Durezza	Volumetria con EDTA
Ossigeno disciolto	Voltammetria o volumetria (metodo di Winkler)
Cloro libero	Voltammetria o spettrofotometria VIS
Domanda ossigeno chimico	Volumetria con bicromato di potassio
Idrocarburi totali	Spettrofotometria IR
Tensioattivi	Spettrofotometria VIS o HPLC
Alogenoderivati, PCB	GC-MS
Cloruri	Volumetria o potenziometria
Ammoniaca	Spettrofotometria VIS o IC
Nitriti	Spettrofotometria VIS o IC
Nitrati	Spettrofotometria VIS o IC o Voltammetria
Solfati	Turbidimetria
Fosfati	Spettrofotometria VIS o IC
Na, K, Ca e Mg	Fotometria di fiamma o AAS o IC
Metalli pesanti	ICP o GFAAS

## 5.2. Parametri di caratterizzazione associabili a processi redox

Le acque dei corpi idrici sono coinvolte in processi redox, collegati alla quantità di ossigeno disciolto ed alla quantità di sostanze riducenti (di solito di natura organica per esempio negli scarichi fognari, ma talora anche di natura inorganica, come per esempio solfuri, ecc.). Poiché l'ossigeno disciolto è essenziale per la vita degli organismi acquatici, il corpo idrico è tanto più attivo e favorevole alla vita quanto più elevato è il rapporto ossigeno/sostanze riducenti (significa che è poco inquinato).

Vi sono due tipi di processi che possono alterare questo rapporto in un senso o nell'altro:

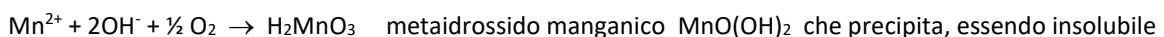
- processi chimici veri e propri, cioè reazioni o catene di reazioni redox;

- processi biochimici, realizzati dagli organismi autotrofi che vivono nell'acqua e che utilizzano l'ossigeno disciolto per demolire le sostanze organiche biodegradabili.

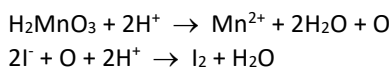
### 5.2.1. Ossigeno disciolto (OD)

Rappresenta la solubilità dell'O<sub>2</sub> in acqua, che di solito è piuttosto scarsa, raggiungendo un valore di saturazione inferiore alle 10 ppm. Il valore di **OD** è definito come i mg di O<sub>2</sub> disciolti a condizioni ordinarie in 1 litro di acqua. E' utile di solito esprimere la % di saturazione, cioè il contenuto effettivo rispetto a quello massimo: un'acqua superficiale deve avere un valore intorno al 90% mentre valori inferiori al 75% sono indice di inquinamento da sostanze riducenti, di solito organiche. Significa cioè che l'inquinamento da riducenti ha consumato l'ossigeno disciolto che ha ossidato gli inquinanti. Ovviamente un'acqua di falda ha contenuto di O<sub>2</sub> disciolto molto più basso.

L'OD si può determinare in vari modi, tra cui il **metodo di Winkler**, basato su di una titolazione iodometrica di ritorno. In un apposito recipiente a volume noto, riempito totalmente e contenente il campione, si introducono del MnCl<sub>2</sub> ed una soluzione alcalina formata da NaOH, NaI, NaN<sub>3</sub> (sodioazide): in soluzione alcalina, l'ossigeno libera I<sub>2</sub> che viene titolato normalmente mediante tiosolfato e salda d'amido:



Gli equivalenti di metaidrossido manganico precipitati sono uguali a quelli di O<sub>2</sub> disciolto. Dopo aver completato, mediante agitazione, la precipitazione del metaidrossido manganico, si aggiunge H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, che lo ridiscioglie liberando O nascente che ossida gli ioduri della soluzione alcalina:



Lo iodio liberato viene titolato mediante tiosolfato sodico Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a titolo noto e salda d'amido come indicatore. Gli equivalenti di tiosolfato sodico corrispondenti al punto finale della titolazione sono uguali a quelli di I<sub>2</sub> sviluppati e quindi anche all'O<sub>2</sub> iniziale. Mediante un semplice calcolo stechiometrico si risale al OD.

### 5.2.2. Richiesta biochimica di ossigeno (BOD - Biochemical Oxygen Demand)

Rappresenta il consumo di O<sub>2</sub> degli organismi autotrofi presenti nell'acqua per l'ossidazione delle sostanze biodegradabili presenti; fornisce informazioni sulla capacità di depurazione del corpo idrico e sul suo carico inquinante. Il **BOD** è definito come mg/l di O<sub>2</sub> necessari per l'ossidazione biologica completa (effettuata cioè dai microrganismi presenti nell'acqua) delle sostanze organiche.

La prova richiede una rigorosa standardizzazione per essere riproducibile e quindi significativa. Il campione, neutralizzato a pH = 7, eventualmente seminato con colture standard di batteri se non ne contiene a sufficienza, viene frazionato in due parti ed introdotte in apposite bottiglie, chiuse ermeticamente e tenute in bagno termostatico a 20°C:

- su una frazione si determina il contenuto di O<sub>2</sub> dopo 15 minuti dalla chiusura (contenuto iniziale) col metodo di Winkler
- l'altra viene tenuta termostata ed al buio per 5 giorni di incubazione e quindi si misura l'O<sub>2</sub> residuo secondo Winkler (ossigeno finale). Questo secondo valore di OD sarà ovviamente inferiore al primo

Il BOD<sub>5</sub>, riferito cioè a 5 giorni si calcola mediante:

$$BOD_5 = \frac{(G_B - G_A)}{A}$$

dove G<sub>B</sub> sono i mg/l di O<sub>2</sub> presenti dopo 15', G<sub>A</sub> i mg/l di O<sub>2</sub> presenti dopo 5 giorni, A il volume di acqua del campione in ml. Un'acqua non inquinata ha un BOD di qualche unità, un'acqua fortemente carica di inquinanti organici può arrivare a valori intorno a 1000.

### 5.2.3. Richiesta chimica di ossigeno (COD – Chemical Oxygen Demand)

Esprime la quantità di O<sub>2</sub> richiesta per ossidare completamente tutti i riducenti (organici ed inorganici, come per esempio solfuri, ecc.); il processo naturale viene simulato in laboratorio mediante ossidanti chimici energici

che riescono ad ossidare quasi tutte le sostanze organiche ed inorganiche. Il **COD** è quindi espresso come mg/l di O<sub>2</sub> necessari per ossidare per via chimica tutte le sostanze riducenti presenti. Ovviamente si ha di solito che COD > BOD salvo rari casi in cui una sostanza viene ossidata solo per via biologica e non chimica.

Per la determinazione del COD, il campione viene addizionato con un volume noto in eccesso di K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a titolo noto, quindi fatto bollire per 2 ore con refrigerante a ricadere (per evitare la perdita di sostanze volatili). L'eccesso di bicromato viene retrotitolato con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (solfato ferroso-ammonico, detto sale di Mohr) a titolo noto in presenza di o-fenantrolina come indicatore. Contemporaneamente si esegue una prova in bianco su analogo volume di acqua distillata, ripetendo su di esso tutte le operazioni effettuate sul campione, compresa la titolazione; in questo modo si tiene conto dell'eventuale decomposizione termica di K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> che può avvenire a causa del lungo riscaldamento. Il COD si determina mediante:

$$COD = \frac{(V_b - V_x) \cdot N \cdot 8000}{A}$$

dove V<sub>b</sub> è il volume di solfato ferroso-ammonico utilizzato per il bianco, V<sub>x</sub> è il volume utilizzato per il campione, N è la sua normalità, A è il campione di acqua analizzato (in ml).

### 5.3. Parametri di caratterizzazione relativi ed equilibri acido-base

I processi fotosintetici delle alghe che vivono nell'acqua e che contribuiscono ad arricchirla in O<sub>2</sub> ed in generale metabolici richiedono pH ben precisi, di solito neutro o appena alcalino, mediamente tra 7 e 8,3. Il solo pH non è però sufficiente perché esprime solo la concentrazione idrogenionica, senza però specificare da quali sostanze viene originata.

#### 5.3.1. Attività idrogenionica (pH)

Le acque naturali, a volte, possono presentare acidità o alcalinità superiori alla norma a causa di particolari sostanze contenute: per esempio in presenza di CO<sub>2</sub> il pH può arrivare a circa 4; per l'alimentazione umana la UE ha fissato valori di pH tra 6,5 e 8,5. Il pH viene determinato per via potenziometrica, utilizzando un elettrodo a vetro combinato tarato in precedenza con gli opportuni tamponi.

#### 5.3.2. Acidità

Un'acqua viene considerata acida se ha pH inferiore a 3,4 (viraggio inferiore del MA - metilarancio); la causa può essere la presenza di acidi liberi o forti quantità di sali di acidi forti (cloruri, solfati, nitrati) con basi deboli, che in acqua si idrolizzano, liberando i relativi acidi forti. L'acidità viene determinata mediante titolazione con NaOH 0,01 N e fenolftaleina come indicatore, esprimendo il risultato come meq/l.

#### 5.3.3. Alcalinità

E' dovuta alla presenza di idrossidi (OH<sup>-</sup>), carbonati (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), bicarbonati (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Dato il loro diverso meccanismo di azione (per esempio nella corrosione) è importante distinguere la loro quantità da quella totale: si determinano mediante titolazione con HCl 0,05 N col metodo del doppio indicatore (fenolftaleina e metilarancio in successione).

### 5.4. Parametri di caratterizzazione relativi a sostanze in soluzione

Sono stati introdotti vari parametri per esprimere il contenuto delle sostanze presenti in soluzione, che spesso permettono di caratterizzare e classificare l'acqua, sia pure in modo molto semplice.

#### 5.4.1. Residuo

E' l'insieme delle sostanze, organiche ed inorganiche, solubili ed insolubili, che rimangono dopo aver allontanato l'acqua dal campione. Filtrando l'acqua si ottiene il residuo alla filtrazione che rappresenta le sostanze insolubili in sospensione. Mediante riscaldamento si possono invece avere ulteriori residui, in ogni caso espressi in mg/l:

- residuo a 100°C: soluto residuo, comprendente eventuale acqua di cristallizzazione
- residuo a 180°C: risulta totalmente privo di acqua ma può ancora contenere le sostanze organiche. In assenza di sostanze organiche, come ad esempio nelle acque potabili, viene indicato come "residuo fisso"
- residuo fisso (a 550°C): contiene solo le sostanze minerali

#### 5.4.2. Durezza

E' il contenuto di **sali incrostanti**, cioè bicarbonati ( $\text{HCO}_3^-$ ), solfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e cloruri ( $\text{Cl}^-$ ) di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Un'acqua deve avere una durezza opportuna, sia per uso domestico (acque troppo dure conferiscono cattivo sapore ai cibi, ostacola i lavaggi, ecc.) sia per uso industriale (incrostazioni nei generatori di vapore e nelle apparecchiature per lo scambio termico). Un'acqua troppo dolce ha un eccessivo potere solvente nei confronti dei metalli pesanti con cui viene a contatto e quindi risulta corrosiva.

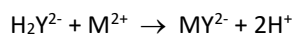
La durezza si distingue in:

- **temporanea**, dovuta ai bicarbonati, che danno incrostazioni a causa della loro decomposizione termica in caldaia:  
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 Questa durezza viene eliminata mediante preventiva ebollizione dell'acqua
- **permanente**: è dovuta agli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  ed agli ioni  $\text{Cl}^-$  di calcio e magnesio, che precipitano in seguito alla vaporizzazione dell'acqua per superamento del loro prodotto di solubilità
- **totale**: è la somma delle due precedenti durezza.

La durezza si può esprimere in vari modi:

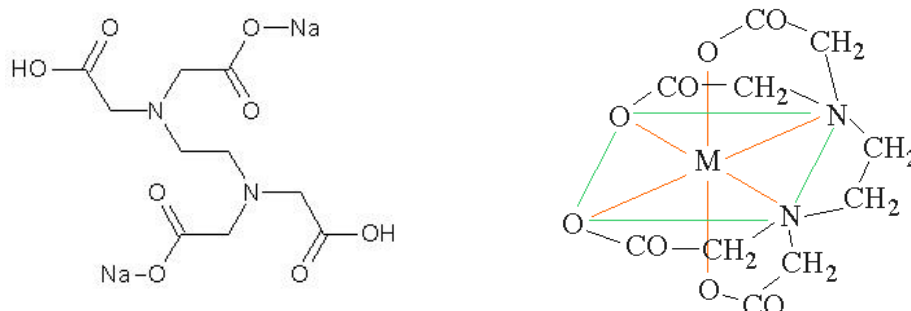
- gradi francesi: mg di  $\text{CaCO}_3$  stechiometricamente equivalenti a tutti i sali incrostanti presenti in 100 ml di acqua (oppure g di  $\text{CaCO}_3$  per 100 litri di acqua)
- gradi tedeschi: mg di  $\text{CaO}$  stechiometricamente equivalenti a tutti i sali incrostanti presenti in 100 ml di acqua (oppure g di  $\text{CaO}$  per 100 litri di acqua)
- ppm: mg di  $\text{CaCO}_3$  stechiometricamente equivalenti a tutti i sali incrostanti presenti in 1 litro di acqua).

La durezza totale viene determinata mediante **titolazione complessometrica con EDTA**; è noto che l'acido etilendiamminotetraacetico, nella sua forma di sale bisodico  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  è un legante esadentato, capace di formare complessi 1:1 con vari ioni metallici, aventi notevole stabilità:

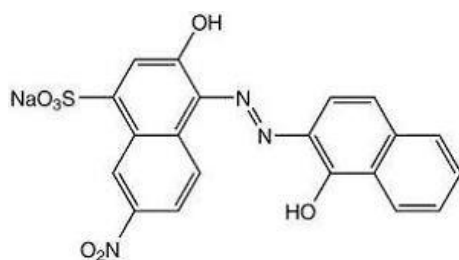


La  $K$  di stabilità dei complessi dipende dal pH ed aumenta all'aumentare del pH (le titolazioni richiedono normalmente un pH basico, intorno a 10); poiché nella titolazione vengono liberati degli  $\text{H}^+$ , è necessario titolare in presenza di un tampone (ammoniaca + cloruro di ammonio); l'ammoniaca agisce anche da complessante ausiliario, formando complessi che impediscono la precipitazione per idrolisi dei metalli di transizione. Si utilizzano per individuare il punto finale della titolazione degli indicatori metallocromici, dei complessanti in cui la forma complessata e quella libera hanno colore diverso, che si legano al metallo prima dell'EDTA; al punto equivalente l'indicatore viene totalmente privato degli ioni metallici e quindi vira.

Di seguito sono rappresentati la struttura del legante in forma di sale bisodico e la struttura del complesso chelato, avente una geometria ottaedrica, con al centro l'atomo metallico, in questo caso indicato con  $\text{M}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ecc.). L'attitudine alla complessazione del legante è dovuta sia ai legami salini degli atomi di O che ai legami di coordinazione degli atomi di N.



La titolazione viene realizzata con EDTA 0,01 M a pH=10 in presenza di Nero Eriocromo T (NET), su 100 ml di acqua.



indicatore NET

Utilizzando questo indicatore si ottiene inizialmente una colorazione rosa, che vira all'azzurro al termine della titolazione. Utilizzando EDTA 0,01 M la durezza si ottiene semplicemente mediante:

durezza = v gradi francesi

dove v è il volume (in ml) di EDTA consumato nella titolazione.

E' possibile dosare solo il  $\text{Ca}^{2+}$  utilizzando un indicatore specifico (la muresside) ed il  $\text{Mg}^{2+}$  viene ottenuto per differenza dalla durezza totale. E' infine possibile dosare solo la durezza permanente, bollendo preventivamente per circa 30' l'acqua e quindi titolando, come detto in precedenza, con EDTA.

## 5.5. Parametri relativi a composti indesiderabili

Sono indesiderabili quelle sostanze che possono essere tollerate ai fini della potabilità in **concentrazioni molto basse**, inferiori ad 1 mg/l di solito, ovvero 1 ppm. Non sono in genere veri e propri inquinanti in quanto partecipano agli equilibri del corpo idrico e sono presenti naturalmente; i più importanti sono l'N, il P, alcuni oligoelementi (Fe, Mn, Cu, ecc.). Tutti questi elementi sono essenziali alla vita degli organismi acquatici in quantità molto basse, mentre in dosi più elevate (indotte dalle attività umane), possono provocare gravi danni: per esempio l'eccesso di N e di P può provocare fenomeni di eutrofizzazione.

### 5.5.1. Azoto

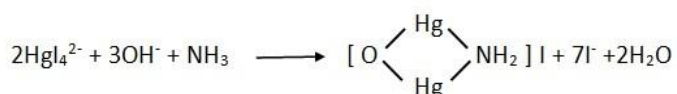
Può essere presente in forma organica (aminoacidi, ammine), ammoniacale, nitrosa o nitrica; ad eccezione dell'azoto nitrico, che non è pericoloso, le altre forme devono essere pressoché assenti in quanto sono indice di fenomeni di putrefazione di organismi morti e conseguente degradazione delle proteine:

proteine ---> aminoacidi ---> ammoniacale ---> nitriti ---> nitrati

Ovviamente lo ione  $\text{NO}_3^-$  può anche provenire dal contatto con le rocce e quindi di per sé non è indice di nessuna forma di inquinamento, anche se il contenuto di nitrati dell'acqua deve essere controllato, perché un eccesso di tale ione, secondo studi recenti, potrebbe causare, per reazione con alcune ammine, la formazione nell'organismo di nitrosammine cancerogene.

### Azoto ammoniacale

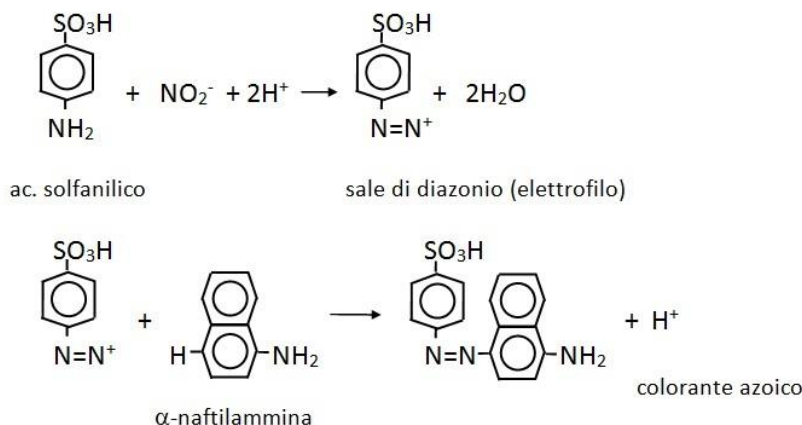
L' $\text{NH}_3$  presente nell'acqua viene dosata col **metodo di Nessler**: per reazione con l'omonimo reattivo (soluzione alcalina di iodomercurato di potassio  $\text{K}_2\text{HgI}_4$ ) si forma un precipitato bruno che, per tracce di ammoniacale, rimane in soluzione impartendo una colorazione gialla:



La sospensione gialla prodotta viene esaminata a 420 nm dopo 15' dall'aggiunta del reattivo; l'analisi viene fatta mediante retta di taratura realizzata mediante standard ottenuti con solfato o cloruro ammonico; il bianco di riferimento è ottenuto usando acqua distillata al posto dell'acqua in esame. Il metodo ha un limite di rivelabilità di 20  $\mu\text{g/l}$  (cioè 20 ppb) ed è quindi piuttosto sensibile.

## Azoto nitroso

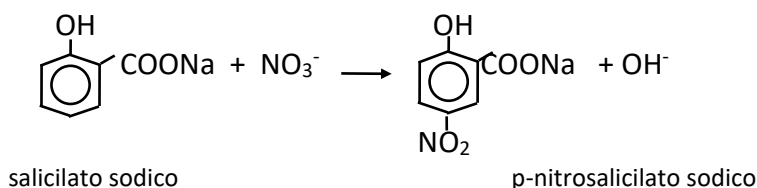
Viene determinato mediante il **metodo di Gries**: si tratta di una reazione di diazotazione ed una di copulazione prodotta dallo ione nitrito ed il reattivo di Gries (acido solfanilico e  $\alpha$ -naftilammina), che porta alla produzione di un colorante rosa, con un massimo di assorbimento a 520 nm:



Il campione viene trattato con il reattivo di Gries in ambiente acido per HCl a bassa temperatura poiché il sale di diazonio è poco stabile e tende a decomporsi con il calore; la determinazione quantitativa si realizza mediante costruzione di una curva di taratura. Si tratta di un metodo molto sensibile in quanto il limite di rilevabilità è di circa 5  $\mu\text{g/l}$  (ovvero 5 ppb!). I nitriti nell'acqua derivano dalla decomposizione delle sostanze organiche di natura proteica: devono quindi essere assenti perché altrimenti si avrebbe probabilmente una putrefazione in atto.

## Azoto nitrico

Metodo spettrofotometrico nel VIS, sfruttando la colorazione rossa (tendente al giallo dopo un certo tempo) prodotta dalla reazione dello ione nitrito con la brucina, un particolare colorante organico, che viene ossidata. Mediante una retta di taratura si risale alla concentrazione dei nitrati, con un limite di rilevabilità intorno a 100  $\mu\text{g/l}$ . In alternativa si ricorre alla reazione con il salicilato sodico: si forma il p-nitrosalicilato sodico, di colore giallo, che ha una intensa banda di assorbimento a 420 nm:

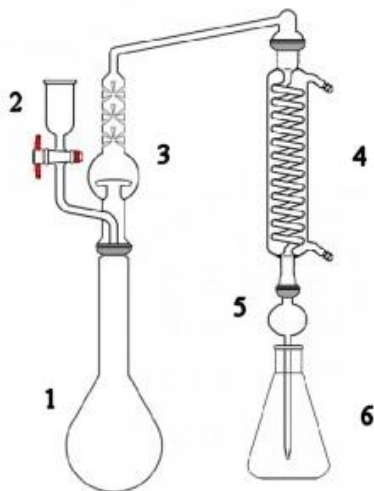


Anche in questo caso, la costruzione della retta di taratura consente di determinare la concentrazione dei nitrati. I nitrati nelle acque sono l'ultimo stadio di ossidazione delle proteine, ma possono anche derivare dal contatto con le rocce e dall'inquinamento agricolo

Riduzione dell'azoto nitrico ad azoto ammoniacale e sua determinazione col **metodo di Kjeldahl**, che prevede la distillazione dell'ammoniaca in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a concentrazione nota, retrotitolata con NaOH a titolo noto.

Il metodo di Kjeldahl ha una validità generale e permette la determinazione dell'N in svariate matrici: ad esempio si può determinare l'azoto totale nelle acque reflue ma anche l'azoto presente in un fertilizzante azotato. Il metodo utilizza un apparecchio specifico, il **distillatore di Kjeldahl**, schematizzato di seguito nella sua versione classica. Oggi esistono distillatori più efficienti, che operano la distillazione di  $\text{NH}_3$  in corrente di vapore per ridurre i tempi di analisi, eventualmente dotati di titolatore automatico.





- 1: pallone contenente il campione
- 2: imbuto contenente NaOH al 30%
- 3: raccordo
- 4: refrigerante
- 5: bolla
- 6: beuta di raccolta contenente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a titolo noto

Il campione viene introdotto nel pallone. Se l'N non è presente in forma ammoniacale ma in forma nitrica NO<sub>3</sub><sup>-</sup> viene ridotto per trattamento con lega di Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) in ambiente alcalino: l'H<sub>2</sub> liberato riduce l'N a sali di ammonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mineralizzazione). A questo punto si aggiunge NaOH al 30% riscaldando: la base debole NH<sub>3</sub> viene spostata dai suoi sali, distilla come vapore e viene condensata nel refrigerante; tramite la bolla (che garantisce la tenuta idraulica al distillatore), l'NH<sub>3</sub> gorgoglia in un volume noto di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a titolo noto, che viene retrotitolato con NaOH a titolo noto e rosso metile.

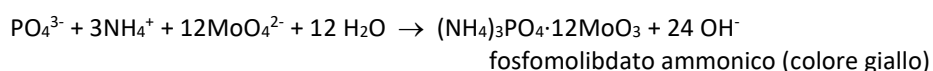
In base al volume di NaOH a titolo noto consumato si risale agli equivalenti di NH<sub>3</sub> e quindi al contenuto in N del campione. Il metodo ha validità generale e buona sensibilità: richiede soltanto di trasformare qualsiasi forma di N in sali di NH<sub>4</sub><sup>+</sup> che possano essere distillati in presenza di una base forte. Non è comunque adatto per l'analisi in tracce.

### Azoto organico

Comprende aminoacidi ed ammine, cioè i prodotti primari della degradazione delle proteine; viene trasformato in azoto ammoniacale (mineralizzazione) per trattamento con acidi forti concentrati, come la miscela fosforica H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrati, in presenza di catalizzatori metallici come CuO o selenio Se, facendo bollire il campione per un tempo opportuno direttamente nel pallone di Kjeldahl. Al termine della mineralizzazione l'N organico è stato trasformato in ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> che può essere distillato e dosato come descritto in precedenza.

### 5.5.2. Fosforo

È presente nell'acqua in varie forme: ortofosfati (provenienti dal metabolismo degli esseri viventi e dalle attività agricole), polifosfati (additivi dei detersivi), fosfati organici (origine biologica, pesticidi). Tutti devono essere trasformati in ortofosfato PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, che in presenza di molibdato di ammonio, in ambiente acido, produce un complesso fosfomolibdico:



Questo complesso, ridotto con acido ascorbico, forma un composto detto **blu di molibdeno**, che assorbe intensamente nel VIS. La reazione è catalizzata dallo ione antimonile SbO<sup>+</sup>.

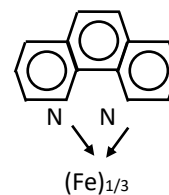
La colorazione formata è molto stabile ma il suo sviluppo dipende fortemente dal pH e dalle concentrazioni di reagenti e catalizzatore. La determinazione spettrofotometrica viene eseguita sul blu di molibdeno a 710 nm mediante retta di taratura o aggiunte standard. Se si vogliono distinguere i vari tipi di fosfati, occorre inibire l'attività biologica nei campioni mediante loro conservazione a -10°C con o senza l'aggiunta di HgCl<sub>2</sub> (40 mg/l) che agisce da conservante. Un eccesso di P nell'acqua può, insieme all'N, causare il grave fenomeno dell'eutrofizzazione: abnorme sviluppo di alghe microscopiche del fitoplancton, che morendo consumano l'ossigeno disciolto nella decomposizione aerobica e quindi causano la morte per asfissia degli organismi superiori.

### 5.5.3. Ferro

Il ferro è sempre presente nell'acqua in quantità variabile a seconda del bacino idrico, sotto forma colloidale o legato a composti organici (umati) derivanti dell'humus del terreno. La forma bivalente  $\text{Fe}^{2+}$  caratteristica delle acque sotterranee, mentre la forma trivalente  $\text{Fe}^{3+}$  è praticamente insolubile, in quanto precipita sotto forma di idrossido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

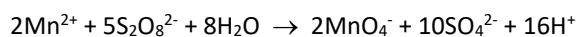
Un eccesso di Fe nell'acqua è dannoso perché impartisce cattivi odori e sapori e colorazione sgradevole; inoltre può provocare un eccessivo sviluppo di ferrobatteri che causano la formazione di fanghi incrostanti. Tutto il ferro presente nell'acqua viene ridotto a ione  $\text{Fe}^{2+}$  mediante idrossilamina  $\text{NH}_2\text{OH}$  in ambiente acido e quindi, in presenza di o-fenantrolina, viene sviluppato un complesso stabile di colore rosso arancio. Lo sviluppo ottimale del colore si ottiene tra pH 2,9 e 3,5 grazie ad un apposito sistema tampone.

La costruzione della retta di taratura e l'analisi del campione viene effettuata a 510 nm. Questo metodo analitico ha un limite di rivelabilità intorno ai 20  $\mu\text{g}/\text{l}$  ed è quindi notevolmente sensibile.



#### 5.5.4. Manganese

Il manganese nell'acqua, proveniente dal contatto con particolari rocce, è presente come ione  $\text{Mn}^{2+}$ ; se presente in quantità eccessiva impartisce cattivo odore e sapore amaro all'acqua. Viene dosato mediante ossidazione a permanganato mediante persolfato ammonico:



La reazione viene catalizzata dal nitrato di argento  $\text{AgNO}_3$ . Si misura l'intensità della colorazione violetta dovuta alla formazione dello ione permanganato  $\text{MnO}_4^-$ . La determinazione quantitativa viene effettuata col metodo della retta di taratura, utilizzando come standard delle soluzioni a titolo noto di  $\text{KMnO}_4$ , lavorando a 525 nm.