

Capitolo Primo

ACQUE - GENERALITÀ E CLASSIFICAZIONE

Le acque naturali non sono mai chimicamente pure, ma sono costituite da soluzioni, sia pure talvolta estremamente diluite, di sostanze diverse, solide, liquide, gassose. Le acque naturali contengono inoltre quasi sempre in sospensione quantitativi più o meno rilevanti di sostanze estranee.

Dal punto di vista della loro origine le acque naturali possono essere suddivise in meteoriche, superficiali (correnti e di bacino) e sotterranee.

Le *acque meteoriche* sono le più pure. Esse derivano da un processo ciclico di evaporazione, condensazione e precipitazione. Le acque meteoriche nella loro caduta attraverso l'atmosfera trascinano con loro in soluzione o in sospensione i costituenti del pulviscolo. È dunque logico che le acque che si raccolgono all'inizio della precipitazione siano meno pure di quelle che cadono in seguito, quando l'atmosfera è già stata "lavata". In ogni caso però le acque meteoriche tengono in soluzione i costituenti gassosi dell'atmosfera, di cui sono praticamente sature.

Il quantitativo totale di gas disciolti varia con il variare della temperatura. A temperatura ambiente esso corrisponde a circa 20 cm³ complessivi per litro di acqua.

A causa delle differenti solubilità la composizione percentuale dei gas disciolti non corrisponde a quella dell'aria. In tabella 1.1 sono riportati i valori della solubilità di azoto, ossigeno e anidride carbonica a differenti temperature ed in corrispondenza ad una pressione totale (pressione parziale aria + tensione di vapore dell'acqua) di 1 atmosfera.

Notiamo come in particolare la percentuale di anidride carbonica sia notevolmente più elevata nelle acque meteoriche che nell'atmosfera, fatto questo di notevole importanza nei riguardi dei fenomeni cui le acque possono dare origine scorrendo sopra o attraverso il terreno.

Nel caso di precipitazioni che abbiano luogo in prossimità di zone densamente abitate, stabilimenti industriali e simili, le acque meteoriche possono tenere in soluzione, oltre ai normali costituenti dell'aria, anche altri gas quali sol-

furo di idrogeno, anidride solforosa, idrogeno, ammoniaca, ecc.

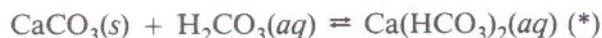
Scorrendo sul terreno le acque meteoriche danno origine alle *acque superficiali*. Queste esercitano un'azione solubilizzante più o meno intensa sui costituenti del terreno con cui vengono a contatto ed aumentano così decisamente la quantità di sostanze disciolte.

Particolarmente importante è a questo riguardo l'azione dell'anidride carbonica disciolta nelle acque meteoriche. Si può ammettere che questa sia, almeno in parte, combinata sotto forma di acido carbonico H_2CO_3 , il quale esercita

Tabella 1.1 - Solubilità dei gas dell'aria in acqua in $Ncm^3/litro$ alla pressione totale (pressione parziale dell'aria più tensione di vapore dell'acqua) di 1 atmosfera.

°C	O ₂	N ₂ + gas rari	CO ₂
0	10,19	18,99	0,57
10	7,87	14,97	0,41
20	6,36	12,32	0,32
30	5,26	10,38	0,25

una lenta azione solubilizzatrice su alcuni minerali, in particolare i carbonati di calcio e magnesio, pressoché insolubili in acqua pura. Nel caso del carbonato di calcio si ha ad esempio la reazione seguente

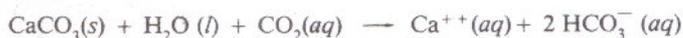


Il carbonato acido, o bicarbonato, di calcio passa in soluzione nell'acqua (solubilità a 20 °C, circa 1 g/litro). Si tratta in realtà di una reazione di equilibrio e la quantità di carbonato acido che può trovarsi disciolta nell'acqua è notevolmente influenzata dalla concentrazione di anidride carbonica nell'acqua stessa.

Quando arrivano in un bacino chiuso (laghi senza emissario, mare) le acque superficiali vanno incontro a un processo di progressiva concentrazione a causa dei fenomeni di evaporazione che eliminano continuamente acqua pura.

La percentuale delle sostanze disciolte aumenta ma la loro composizione

(*) Poiché il carbonato acido di calcio è in soluzione totalmente ionizzato e l'anidride carbonica è solo in minima parte combinata con l'acqua sotto forma di acido carbonico la reazione può anche essere scritta:



dove i simboli (s), (l) ed (aq) stanno al solito ad indicare rispettivamente sostanze allo stato solido, allo stato liquido e in soluzione acquosa.

viene ad essere notevolmente alterata. I carbonati acidi infatti si ritrasformano per la maggior parte in carbonati neutri insolubili, mentre aumenta la percentuale dei sali più solubili, quali cloruri e solfati, che nell'acqua del mare finiscono per essere, come ben noto, di gran lunga prevalenti.

Una parte delle acque meteoriche penetrano attraverso il terreno andando a costituire le *acque sotterranee*. Queste si raccolgono in corrispondenza a zone impermeabili formando delle falde, dalle quali l'acqua può ritornare in superficie, o spontaneamente, acqua di sorgente, o artificialmente, acqua di pozzo.

Le acque sotterranee, specie quelle profonde, sono in genere più ricche di sostanze disciolte delle acque superficiali correnti. Ciò è dovuto alla maggior durata del contatto con i costituenti del terreno ed al fatto che l'aumento della pressione e della temperatura favorisce i fenomeni di solubilizzazione.

In ordine crescente di tenore di sostanze inorganiche disciolte le acque naturali (salvo naturalmente rare eccezioni dovute al verificarsi di condizioni particolari) possono essere così classificate: acque meteoriche, acque superficiali correnti, acque sotterranee, acque di bacino chiuso (acqua di mare).

Notiamo che se si prende invece in considerazione il tenore di sostanze di natura organica disciolte od in sospensione nell'acqua si ha un ordine quasi inverso: acque sotterranee, acque meteoriche, acque superficiali.

Analisi dell'acqua

Per poter giudicare se un'acqua è adatta ad un determinato impiego occorre naturalmente conoscere la natura e la quantità delle sostanze disciolte e sospese. Ciò viene ottenuto attraverso l'analisi chimica.

Bisogna anzitutto distinguere se l'acqua è destinata ad uso industriale o ad uso potabile, in quanto le sostanze di cui è necessario procedere alla determinazione sono diverse nei due casi. Ci limiteremo per ora all'analisi delle acque per uso industriale, avvertendo che anche in questo caso le sostanze che interessano sono differenti da un tipo di impiego ad un'altro.

Nel caso più generale l'analisi viene limitata alle determinazioni seguenti.

Sostanze in sospensione. Vengono determinate raccogliendole per filtrazione su un filtro tarato.

Residuo fisso. È quello che rimane dopo la completa evaporazione dell'acqua e rappresenta l'insieme delle sostanze di natura organica e inorganica disciolte. Si determina introducendo un quantitativo noto di acqua in una capsula di platino, facendola evaporare e poi seccando il residuo a 105° e a 180°C. La differenza fra i due valori corrisponde alla perdita dell'acqua di cristallizzazione di taluni sali (ad esempio il CaSO_4 idrato si trasforma in CaSO_4 anidro). Qualche

volta si determina anche il residuo fisso a 900 °C. La ulteriore perdita di peso è dovuta alla eliminazione delle sostanze di natura organica e della anidride carbonica derivante dalla decomposizione in ossidi dei carbonati alcalino-terrosi.

Analisi quantitativa delle sostanze disciolte. Si determinano solitamente la silice (che può essere presente sia sotto forma di acido silicico in soluzione colloidale, sia sotto forma di ione SiO_3^{--}), gli ioni: Al^{+++} , Fe^{++} e Fe^{+++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{--} .

Analisi dei gas disciolti. Questa determinazione è per la verità eseguita abbastanza di rado, nonostante per molte applicazioni dell'acqua rivesta una notevole importanza. Alcuni gas infatti, quali l'ossigeno e l'anidride carbonica, provocano o favoriscono la corrosione dei materiali metallici e, il secondo, anche delle opere cementizie. La determinazione viene eseguita sfruttando il fatto che la solubilità dei gas nei liquidi si annulla alla temperatura di ebollizione; facendo dunque bollire l'acqua si determina l'espulsione dei gas disciolti, che possono venire raccolti in recipienti graduati, misurati e analizzati.

I risultati dell'analisi vengono solitamente espressi in parti per milione (ppm). Tenendo presente che la densità dell'acqua è sempre vicinissima ad 1 kg/dm^3 ciò corrisponde a milligrammi per litro di acqua o, se si preferisce, a grammi per metro cubo. Nel caso dei gas si usano talvolta anche i normalcentimetri cubi (Ncm^3) per litro, intendendo per Ncm^3 il volume in cm^3 che il gas disciolto occuperebbe se si trovasse allo stato gassoso in condizioni normali (0 °C di temperatura, 1 atmosfera di pressione).

Durezza delle acque.

Per molti impieghi di carattere industriale e domestico non è necessario procedere all'analisi completa dell'acqua, ma è sufficiente controllare se e in quale quantità siano presenti in essa sali solubili di calcio e magnesio. Questo perchè i sali di questi due elementi sono, salvo il caso delle acque salmastre e delle acque di mare, quelli presenti in maggior quantità e perchè, d'altra parte, sono anche quelli che possono dare origine agli inconvenienti più gravi.

Con il termine *durezza* di un'acqua si intende appunto il quantitativo di sali di calcio e magnesio in essa disciolti.

La durezza si misura solitamente in *gradi francesi*. Si dice che un'acqua ha un grado francese di durezza quando la quantità di sali di calcio e magnesio contenuta in 100 litri di acqua corrisponde stechiometricamente ad 1 grammo di carbonato di calcio.

Così ad esempio se in un'acqua si trovano disciolti 150 g di CaSO_4 per metro cubo (1000 litri), questi equivalgono a 15 g in 100 litri e poichè una mole di

CaSO_4 corrisponde stechiometricamente ad una di CaCO_3 (in entrambe è contenuto un grammoatomo di calcio), tenendo conto dei pesi molecolari (136 per il CaSO_4 e 100 per il CaCO_3) si ha

$$136 : 100 = 15 : x$$

dove $x = 11$ rappresenta la durezza in gradi francesi.

Altre unità di misura della durezza non più praticamente usate, almeno nel nostro paese, sono i gradi tedeschi, i gradi inglesi e i gradi americani. I gradi tedeschi esprimono la durezza come grammi di ossido di calcio per 100 litri di acqua; i gradi inglesi come grani (0,0648 grammi) per gallone imperiale (4,546 litri); i gradi americani come grani per gallone statunitense (3,785 litri).

Per analogia con le unità di misura con le quali vengono indicati i dati dell'analisi chimica si va invece sempre più diffondendo l'uso di esprimere la durezza in *parti per milione di carbonato di calcio*, ossia in grammi di CaCO_3 (sempre inteso come equivalente dei sali di calcio e magnesio effettivamente disciolti) per metro cubo di acqua.

La tabella 1.2 fornisce le equivalenze tra le varie unità di misura della durezza.

Tabella 1.2 - Equivalenza fra le varie unità di misura della durezza.

	Gradi francesi	Gradi tedeschi	Gradi inglesi	Gradi americani	ppm di CaCO_3
1 grado francese	1	0,56	0,70	0,58	10
1 grado tedesco	1,79	1	1,25	1,05	17,9
1 grado inglese	1,43	0,80	1	0,83	14,3
1 grado americano	1,71	0,95	1,20	1	17,1
1 ppm di CaCO_3	0,10	0,056	0,07	0,058	1

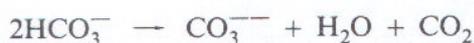
La durezza viene tradizionalmente distinta in *temporanea e permanente*. Durezza temporanea è quella dovuta ai carbonati acidi, durezza permanente quella dovuta a tutti gli altri sali solubili di calcio e magnesio. Per la durezza temporanea si usa perciò anche il termine *carbonatica*, per la permanente il termine *acarbonatica*.

La durezza temporanea assume questo nome poichè può essere eliminata semplicemente scaldando l'acqua a temperature prossime (90 - 100 °C) a quel-

la di ebollizione. In queste condizioni infatti il carbonato acido di calcio si trasforma nel carbonato neutro pressochè insolubile, che di conseguenza non dà durezza:

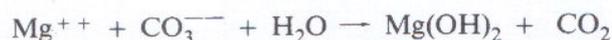


In realtà, poichè i sali sono elettroliti forti, in soluzione non è presente il carbonato acido come tale, ma gli ioni Ca^{++} e gli ioni HCO_3^- . Lo ione HCO_3^- si decompone per effetto dell'aumento di temperatura secondo la reazione



e lo ione CO_3^{--} , appena formatosi, si riunisce con il Ca^{++} per dare CaCO_3 a basso prodotto di solubilità.

Nel caso del magnesio il fenomeno è più complicato. Data l'elevata tendenza del carbonato di magnesio a subire l'idrolisi e il bassissimo prodotto di solubilità dell'idrossido si finisce infatti per avere la formazione e la precipitazione di quest'ultimo:



o, come reazione complessiva, in forma molecolare:



Anche per il magnesio si ha comunque a caldo la precipitazione di uno ione metallico ogni due ioni HCO_3^- presenti originariamente nell'acqua.

Il valore della durezza può essere agevolmente calcolato conoscendo la analisi chimica dell'acqua. Diamo di seguito alcuni esempi.

Analisi dell'acqua in parti per milione: $\text{SiO}_2 = 20$; $\text{Al}^{+++} = 1$, $\text{Ca}^{++} = 90$; $\text{Mg}^{++} = 25$; $\text{Na}^+ = 18$; $\text{K}^+ = 6$; $\text{Cl}^- = 18$; $\text{SO}_4^{--} = 53$; $\text{HCO}_3^- = 255$.

Le parti per milione corrispondono a grammi per metro cubo, quindi dividendo i valori sopra riportati per 10 avremo i grammi per 100 litri. Il peso atomico del calcio è 40 e ogni grammo atomo di calcio corrisponde stechiometricamente a una mole di CaCO_3 , il cui peso molecolare è 100, di conseguenza la durezza dovuta al calcio espressa in gradi francesi può essere ottenuta impostando la proporzione

$$40 : 9 = 100 : x \quad x = 22,5$$

Il peso atomico del magnesio è 24,3 e ogni grammo atomo di magnesio corrisponde ad una mole di CaCO_3 , quindi la durezza dovuta al magnesio risulta dalla proporzione

$$24,3 : 2,5 = 100 : y \quad y = 10,3$$

La durezza totale è così uguale a $22,5 + 10,3 = 32,8$ gradi francesi.

Per avere separatamente il valore della durezza permanente e di quella temporanea consideriamo che quest'ultima è legata alla presenza dei carbonati acidi di calcio e magnesio $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Ogni mole dei due sali corrisponde stechiometricamente a una mole di CaCO_3 , come risulta dalla reazione di decomposizione termica



D'altra parte ogni mole dei carbonati acidi contiene due gruppi HCO_3^- , il cui peso formula è 61. Possiamo di conseguenza scrivere la proporzione

$$2 \cdot 61 : 25,5 = 100 : z$$

dove $z = 20,9$ rappresenta il valore, sempre in gradi francesi, della durezza temporanea. La durezza permanente si ricava per differenza: $32,8 - 20,9 = 11,9$.

A proposito dell'ultima parte del calcolo notiamo come possa anche accadere che il valore di z calcolato nel modo sopra indicato superi il valore della somma $x + y$ della durezza calcica e della durezza magnesiaca; ciò non significa che la durezza temporanea è maggiore di quella totale, cosa evidentemente impossibile, ma semplicemente che la quantità di ioni HCO_3^- presenti nell'acqua è superiore a quella necessaria a neutralizzare gli ioni calcio e magnesio. In questo caso la durezza temporanea è uguale alla totale, cioè alla somma della durezza dovuta al calcio e di quella dovuta al magnesio, e la durezza permanente è nulla.

Vediamo ora come può essere condotto il calcolo nel caso, in verità piuttosto teorico, in cui siano conosciuti in partenza i sali disciolti nell'acqua. Siano queste le quantità espresse in grammi per metro cubo: $\text{NaCl} = 200 \text{ g}$; $\text{K}_2\text{SO}_4 = 120 \text{ g}$; $\text{CaCl}_2 = 100 \text{ g}$; $\text{MgSO}_4 = 60 \text{ g}$; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 250 \text{ g}$.

Volendo ottenere il valore della durezza in gradi francesi è bene innanzitutto dividere i dati precedenti per dieci per averli espressi in grammi per 100 litri. Si consideri poi che i primi due sali non danno durezza, dunque la loro quantità non ha alcuna importanza. Dei rimanenti CaCl_2 e MgSO_4 danno durezza permanente, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ durezza temporanea. Ogni mole di ognuno dei tre ultimi sali corrisponde stechiometricamente a 1 mole di CaCO_3 (P.M. = 100) e i pesi molecolari sono rispettivamente 111; 120,4 e 162. Si possono di conseguenza impostare le proporzioni

$$\begin{array}{l} 111 : 10 = 100 : x \quad x = 9,0 \\ 120,4 : 6 = 100 : y \quad y = 5,0 \\ 162 : 25 = 100 : z \quad y = 15,4 \end{array}$$

$x + y = 14,0$ dà la durezza permanente in gradi francesi; z la durezza temporanea.

Determinazione sperimentale della durezza. Il calcolo della durezza a partire dai dati dell'analisi chimica è come si è visto assai semplice. Poiché però l'analisi richiede un insieme di operazioni relativamente complesse e che comportano un tempo di esecuzione piuttosto lungo, sono stati messi a punto metodi che permettono di determinare la durezza con rapidità operando direttamente sull'acqua in esame.

Abbiamo essenzialmente due sistemi:

- 1 - Metodo di Boutron-Boudet o della soluzione saponosa.
- 2 - Metodo dei versenati o complessanti.

Il *metodo di Boutron-Boudet* è basato sulla proprietà che hanno le soluzioni acquose di sapone di presentare una tensione superficiale inferiore a quella dell'acqua pura e dunque di dare origine, se agitate in presenza di aria, a volumi notevoli di schiuma.

Un quantitativo definito (di solito 40 cm^3) dell'acqua in esame viene introdotto in una boccetta chiudibile con tappo a smeriglio e ad esso si aggiunge, prelevandola goccia a goccia da un'apposita buretta, una soluzione acquoso-alcolica a titolo noto di sapone. I saponi sono sali di sodio e potassio di acidi organici ad elevato numero di atomi di carbonio (acido palmitico, stearico, oleico). I corrispondenti sali di calcio e magnesio sono insolubili in acqua. All'aggiunta delle prime gocce di soluzione saponosa si nota di conseguenza nell'acqua un intorbidamento dovuto alla formazione di un precipitato



o, più esattamente, in forma ionica,



Non rimane sapone in soluzione nell'acqua e anche agitando la boccetta non si nota formazione di schiuma. Quando tutti gli ioni calcio e magnesio sono stati precipitati il nuovo sapone aggiunto passa in soluzione e modifica la tensione superficiale del liquido, di conseguenza agitando si ha formazione di schiuma. Si deve cessare l'aggiunta di sapone quando la schiuma che si forma è alta 5 mm e persiste per almeno 5 minuti primi. Sulla buretta, le cui divisioni equivalgono a un volume di soluzione saponosa tale da corrispondere ad un grado francese, si legge allora direttamente il valore della durezza. La buretta porta un doppio segno di zero; l'intervallo fra i due corrisponde alla quantità di sapone necessaria per dare la schiuma in un'acqua completamente esente da sali disciolti, quantità che evidentemente non va presa in considerazione.

In questo modo si misura la durezza totale. Per conoscere separatamente i valori corrispondenti alle durezza temporanea e permanente si prende un altro campione dell'acqua in esame, se ne misura il volume e lo si porta per qualche minuto all'ebollizione per trasformare i bicarbonati di calcio e magnesio in carbonati neutri insolubili. Si raffredda, si filtra e si riporta al volume iniziale con acqua distillata, dopo di che si ripete la determinazione sopra descritta. Si ha così la durezza permanente, e, per differenza dalla totale, la durezza temporanea.

Il metodo di Boutron-Boudet è rapido, non richiede apparecchiature complicate, ma non è molto preciso. Anche un esecutore sperimentato di rado riesce ad ottenere una precisione superiore a 0,5 -1 gradi di durezza.

Alcalinità totale. La determinazione della durezza temporanea viene spesso sostituita da quella della cosiddetta alcalinità totale, ottenuta titolando l'acqua con soluzione 0,1 N di acido cloridrico sino al viraggio del metilarancio da giallo a rosa $\text{pH} = \sim 4$).

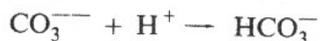
Nelle acque naturali l'alcalinità è infatti essenzialmente legata alla presenza di ioni HCO_3^- (*) che nella titolazione con acido cloridrico vengono eliminati tramite la reazione



L'alcalinità può essere espressa indicando i milligrammoequivalenti di HCl impiegati per ogni litro di acqua o anche tramite la quantità di CaCO_3 corrispondente stechiometricamente agli ioni titolati rapportata a 100 litri o a un metro cubo di acqua.

Si supponga ad esempio che per ogni litro di acqua si siano utilizzati nella titolazione 32 cm^3 di HCl 0,1 N. Essi corrispondono a $3,2 \cdot 10^{-3}$ grammoequivalenti di acido e ad altrettanti grammoequivalenti di HCO_3^- . Poiché due grammoequivalenti (122 g) di HCO_3^- equivalgono stechiometricamente a una mole (100 g) di CaCO_3 (vedi pag. 7) si può dire che l'alcalinità dell'acqua in esame corrisponde a $1,6 \cdot 10^{-3}$ moli di CaCO_3 per litro e quindi a 16 g per 100 litri o a 160 g per metro cubo.

Nella determinazione dell'alcalinità totale vengono titolati anche gli eventuali ioni carbonato secondo la reazione



cui segue la già ricordata reazione degli idrocarbonati con un altro ione H^+ .

(*) Gli ioni HCO_3^- subiscono una lieve idrolisi secondo la reazione



che impartisce una modesta alcalinità all'acqua e in ogni caso impedisce che il pH scenda a valori corrispondenti al viraggio del metilarancio.

Nelle acque naturali gli ioni CO_3^{--} sono però normalmente presenti in quantità assai piccole poichè tali acque contengono in pratica sempre ioni Ca^{++} e Mg^{++} e quindi la concentrazione degli ioni carbonato è limitata a quella corrispondente al basso prodotto di solubilità del CaCO_3 o a quella minima necessaria per provocare la reazione



Praticamente assenti sono poi nelle acque naturali gli ioni OH^- in eccesso a quelli corrispondenti al prodotto ionico dell'acqua pura. Per tali ragioni il valore dell'alcalinità totale espresso in CaCO_3 è sempre assai vicino, anche se in genere leggermente superiore, a quello della durezza temporanea determinata con i metodi sopra descritti.