

MARIO PEDINELLI

SU UN CURIOSO FENOMENO DI CRISTALLIZZAZIONE LEGATO AD INQUINAMENTO ATMOSFERICO

Ritengo possa essere di qualche interesse, se non altro a livello di curiosità, per chi s'occupa d'inquinamento atmosferico, la descrizione e l'interpretazione di un curioso ed apparentemente inspiegabile fenomeno di cristallizzazione che recentemente ebbi occasione di rilevare presso una grossa Ditta commerciale della nostra provincia.

Per la cronaca, allorché venni invitato ad esaminare il fenomeno in questione, mi si era parlato di strane e diffuse «muffe» verdastre che inspiegabilmente erano nate e stavano crescendo (!) nientemeno che su alcune parti *metalliche* ch'erano collocate al riparo d'una vasta tettoia: le parti metalliche cui mi riferisco erano, per la precisione, le finiture comunemente definite «cromate» di parecchie autovetture nuove e usate poste sotto la sopraccitata tettoia, al riparo della quale erano rimaste per vari mesi fra l'inverno 1973 e la primavera 1974.

Già il fatto che si trattasse di superfici metalliche lisce escludeva a priori l'intervento di manifestazioni biogenetiche, ma d'altro canto era innegabile che nel giro di pochi mesi si era passati da minuscole, diffuse concrescenze verdastre ad evidenti forme arborescenti di color verde tenero, di cui un tipico esempio viene riprodotto nella fig. 1 a pagina seguente.

Un rapido accurato esame consentiva subito di accertare che le lamentate concrescenze verdastre altro non erano che efflorescenze cristalline, spesso a forma dendroide molto vistosa, originatesi e successivamente cresciute sulle predette finiture automobilistiche «cromate» nel periodo di tempo intercorrente tra l'inverno e la primavera 1974. Ma la curiosità che mi ha indotto a render note queste semplici osservazioni consisteva nel fatto che le citate cristallizzazioni apparivano *quasi esclusivamente* sulla faccia *infe-*

riore delle cromature (paraurti, calandre, coppe coprimozzo ecc.), mentre la faccia superiore si presentava per lo più apparentemente intatta e lucente, il che, nell'ipotesi di fenomeni corrosivi atmosferici, sembrava contro la logica.

Sempre in tema di illogicità, dirò di più: si sarebbe detto che quanto più le «cromature» si trovavano riparate sotto la tettoia, tanto più risultavano appariscenti i fenomeni di cristallizzazione, fino ad arrivare al caso di tre autovetture sistemate sotto la citata tettoia, le coppe delle cui ruote posteriori apparivano vaiolate e ricoperte della solita concrezione verde, mentre le coppe delle ruote anteriori apparivano intatte e lucidissime.

Una specie di piccolo rompicapo.

Per non dilungarmi eccessivamente, senza cedere un po' al gusto giornalistico, dirò subito che l'analisi chimica qualitativa, eseguita su qualche milligrammo di sostanza prelevata dalle formazioni cristalline osservate, escludeva sicuramente la presenza di cromo fra i cationi e di carbonati o di cloruri fra gli anioni; fortemente presenti invece i solfati, insieme con tracce minime di solfiti, e, fra i cationi, unico il nichel. Ovvio quindi la deduzione che i cristalli singoli e le cristallizzazioni dendroidi rilevate sulle finiture automobilistiche altro non fossero che solfato di nichel allo stato solido formatosi per attacco delle superfici lucide, evidentemente «nichelate» e non «cromate».

A parte la constatazione che ormai l'industria automobilistica moderna ha praticamente abbandonato la cromatura per tornare alla nichelatura nelle parti decorative (e ciò non solo per motivi di costo, ma anche in conseguenza di possibili inquinamenti idrici legati all'impiego del cromo), interessava chiarire il meccanismo di corrosione (poichè di corrosione si trattava) secondo il quale le efflorescenze cristalline si erano formate sopra le nichelature e per di più s'erano disposte nel curioso modo sopra accennato, cioè nelle parti più protette e riparate dagli eventuali agenti corrosivi atmosferici.

Ritengo d'aver potuto ricostruire il meccanismo di corrosione-cristallizzazione attraverso alcune semplici considerazioni sia sulla climatologia della località in cui sorgeva la tettoia adibita a deposito delle autovetture, sia sulla disposizione di queste ultime sotto la tettoia medesima, sia infine sulla positura preferenziale in cui si verificavano le cristallizzazioni, cioè le zone meno esposte e rivolte verso il basso.

I cristalli di solfato di nichel eptaidrato si sono formati attraverso uno stadio iniziale di formazione di solfito di nichel, successivamente ossidatosi a solfato per azione dell'ossigeno dell'aria. Il solfito di nichel, a sua volta, s'era originato per corrosione superficiale delle nichelature ad opera di soluzioni diluitissime di acido solforoso. Queste ultime infine (in effetti sarebbe più esatto dire all'inizio) si erano lentamente e progressivamente formate per dissoluzione di anidride solforosa (SO_2) nell'umidità atmosferica, particolar-



Fig. 1 - Cristallizzazioni spontanee di solfato di nichel (grand. naturale).

mente in quella condensata sotto forma di rugiada sulle superfici nichelate. I vari passaggi sarebbero quindi stati:



Né va esclusa un'ossidazione primaria dell'anidride solforosa a solforica ancora in fase aeriforme, con susseguente corrosione solforica del nichel.

Va infatti tenuto presente come verso la fine dell'inverno ed agli inizi della primavera, piuttosto freddi nelle nostre regioni, le nebbie della notte e la bruma del mattino si possano agevolmente condensare sulle superfici fredde e lisce come quelle nichelate in questione, ricoprendole di una minuta rugiada; ciò tanto più in quanto la tettoia di cui ci occupiamo sorge in zona pianeggiante poco discosto da un fiume. È possibile altresì che la brina o un eventuale velo di ghiaccio formatisi d'inverno sulle stesse superfici nichelate disgelino all'arrivo della primavera, dando luogo ad ulteriori goccioline d'acqua che ovviamente tendono a colare verso il basso, rimanendo talora pendule nella zona inferiore delle finiture nichelate.

Ma l'anidride solforosa, notoriamente avidissima d'acqua (ed altrettanto l'eventuale anidride solforica), si discioglie in tale velo di rugiada trasformandolo in soluzioni diluitissime d'acido solforoso il quale, come è noto, attacca il nichel, con formazione di solfito di nichel. E, si noti, proprio per la distribuzione uniforme del velo di rugiada divenuta acidula, tutta la superficie nichelata viene lentamente corrosa. Si arriva così, notte dopo notte, bruma dopo bruma, goccia dopo goccia, ad un arricchimento della soluzione di solfito-solfato di nichel, la quale con l'arrivo delle temperature più calde evapora in loco o cristallizza regolarmente in seno alle gocce pendule. Il solfato di nichel infatti cristallizza dall'acqua in forma eptaidrata con l'aspetto di aggetti monoclini spesso pennati o palmati.

Le parti nichelate più esposte alle precipitazioni atmosferiche, come quelle appartenenti alle autovetture collocate ai bordi dell'ampia tettoia, ed in particolare la faccia superiore di esse, sono state dilavate dalla neve e dalla pioggia, con interruzione del lento ma continuo processo di corrosione che, per così dire, dopo ogni acquazzone, ha dovuto ricominciare da capo. Ecco perché le parti nichelate rivolte verso l'alto ed appartenenti a vetture collocate ai margini della tettoia, ancorché sotto di essa, risultavano perfettamente lucenti ed apparentemente intatte, mentre le parti che si sarebbero dette più protette perché riparate verso l'interno, apparivano maggiormente corrosive e ricoperte di efflorescenze cristalline. Gli schizzi qui sopra cercano di chiarire

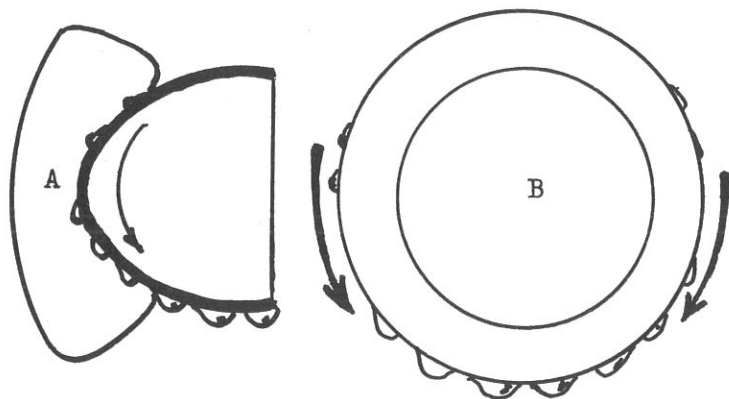


Fig. 2 - Rappresentazione schematica del meccanismo di formazione dei cristalli preferenzialmente al di sotto dei paraurti (a sin.) e delle coppe (a destra).

il modo secondo il quale le gocce esistenti o battenti sulla *faccia superiore* dei paraurti andassero ad arricchire di nichel le gocce pendule dalla *faccia inferiore* (A), e come d'altra parte il velo di rugiada condensato o addirittura gelato sulle coppe copri-ruota (B), abbia dato luogo nella loro parte inferiore a grosse gocce pendule ricche di solfato di nichel, che in esse ha potuto lentamente e gradualmente accrescersi e cristallizzare, fino a raggiungere le forme dendroidi già viste nella fig. 1.

Alcuni «deposimetri» disposti per alcuni giorni non piovosi al di sopra della tettoia in questione hanno confermato l'ipotesi ora affacciata del meccanismo di corrosione, prospettando inoltre un'altra possibilità e cioè che la fase di formazione del solfato o solfito di nichel fosse talvolta preceduta da una fase di corrosione idro-ammoniacale (il nichel è infatti leggermente attaccabile anche da soluzioni ammoniacali): in effetti nell'acqua distillata dei deposimetri, dopo soli tre giorni di esposizione, si è ritrovata anche ammoniaca in ragione di circa 0,9 mg su una superficie di quasi 3 dm². Se, di conseguenza, fosse lecita una estrapolazione spaziale e temporale, si potrebbe dire che se in 3 giorni su circa 3 dm² si sono assorbiti 0,9 mg di ammoniaca, su una superficie di centinaia di metri quadrati (come la nostra tettoia-deposito) durante quattro-cinque mesi si verificherebbe un «fall-out» di svariati chilogrammi d'ammoniaca.

Nella seconda ipotesi tuttavia i cristalli osservati anziché di solfato di nichel sarebbero stati di solfato doppio di nichel-ammonio ($\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) che cristallizza pure in aghetti monoclinali di colore verdazzurro.

Comunque l'ammoniaca può essere di provenienza soltanto industriale, mentre l'anidride solforosa può essere di provenienza industriale ma anche urbana (impianti termici). E poiché la tettoia di cui ho fin qui parlato si trova a sud di un grosso agglomerato urbano ed a nord-est di una zona più o meno industrializzata, è difficile dire con sicurezza la provenienza delle emanazioni cui son dovuti i fenomeni di corrosione e di cristallizzazione sopra descritti.

Per completezza desidero aggiungere che analogo fenomeno di corrosione-cristallizzazione si è verificato su talune strutture zincate della tettoia di cui finora s'è parlato, ma anche qui con un aspetto curioso: tali cristallizzazioni apparivano bianchissime e lucenti nelle giornate di sole; diventavano invisibili appena il tempo volgeva all'umido.

La spiegazione si trova nella specifica natura delle cristallizzazioni, dovute a solfato di zinco che è sensibilmente igroscopico. I cristalli di solfato di zinco, pure originatisi per ossidazione del solfito di zinco, dovuto all'attacco solforoso delle strutture zincate (nei punti mal verniciati) possono contenere una o più molecole d'acqua di cristallizzazione, a seconda della temperatura e dello stato igrometrico dell'aria: di conseguenza nelle giornate asciutte le efflorescenze di solfato di zinco cristallizzato appaiono evidentissime, candide e brillanti, specie lungo le piegature dei profilati zincati; scompaiono viceversa quando assorbono umidità.

Anche qui, manco a dirlo, le formazioni cristalline s'erano formate nelle parti *al di sotto* della tettoia e non in quelle superiori, apparentemente più esposte alla corrosione atmosferica: ma queste, ormai lo sappiamo, vengono dilavate dalle precipitazioni atmosferiche, che asportano le efflorescenze ed interrompono i fenomeni di solfitazione appena cominciati. Si tratta ovviamente di sola apparenza, poiché in realtà, se nell'atmosfera permane l'immissione di anidride solforosa, permangono parimenti i fenomeni di corrosione, che ricomincia ogni volta da capo e si ripresenterà sempre più forte col progredire del tempo. Si potrà arrivare fino alla completa asportazione della zincatura, con messa allo scoperto della lamiera di ferro sottostante. Ma qui si entrerebbe in aspetti secondari che esulerebbero dalle intenzioni puramente descrittive e interpretative di questa breve nota.

* * *

RIASSUNTO - L'Autore descrive un curioso fenomeno di diffusa cristallizzazione, osservato sulle parti nichelate di molte autovetture che erano rimaste al riparo di un'ampia tettoia, durante l'inverno 1973 - primavera 1974. Mediante analisi chimica e determinazioni deposimetriche chiarisce l'originarsi del fenomeno che, stranamente sembrava essere più accentuato nelle parti più riparate e non in quelle più esposte. Il meccanismo di corrosione, seguita da cristallizzazione di solfato di nichel eptaidrato, viene chiarito attraverso la formazione di acido solforoso da nebbia ed anidride solforosa e successiva deposizione di goccioline acidule sulle superfici nichelate. L'acido solforoso rapidamente ossidato a solforico ha attaccato il nichel, arricchendone le goccioline che si sono poi raccolte nelle parti più basse. All'arrivo della stagione più calda, la soluzione di solfato di nichel si è concentrata ed è evaporata consentendo la cristallizzazione, nelle parti inferiori, del solfato di nichel verde chiaro, in forme dendroidi talora molto evidenti.

ZUSAMMENFASSUNG - Der Verfasser beschreibt ein merkwürdiges Phänomen welches auf den vernickelten Teilen vieler Privatwagen bemerkt wurde. Diese Wagen blieben in einem Lagerschuppen vom Winter des Jahres 1973 bis zum Frühjahr 1974. Man bemerkte dass, die unteren Teile der vernickelten Oberfläche mit grünen Kristallen belegt waren. Der Korrosionsmechanismus wurde durch den Angriff des Nickels von Schwefelsäure, der durch den Nebel und die atmosphärische Schwefeldioxid gebildet wurde, erklärt. Die oberen Teile erschienen glänzend weil der Regen und der Wind diese Teile reinigte. In der warmen Jahreszeit verdampften die Nickelsulphatenthaltenden Tröpfchen und die grünen Kristalle kamen zum Vorschein.

SUMMARY - The Author relates on some dendroidal formation of green crystals on the lower face of nickel plated parts of many cars which remained on stock under a shed during the winter 1973 and springtime 1974. The mechanism of corrosion, explained through the formation of sulphurous acid, is due to reaction of atmospheric sulphur dioxide with fog, followed by the condensation of acidic droplets on the smooth nickel plated surfaces, corroding the metal with formation of nickel sulphite. Then this is oxydated to nickel sulphate, which increases slowly his concentration in the solution formed by the droplets again. When the warm season comes, the water of the droplets evaporates and the greenish crystals remains fixed on the lower face of the metallic surfaces.

Indirizzo dell'Autore: dott. Mario Pedinelli, Via dei Mille 31, 38100 Trento.