

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO
Tesi di Laurea in
Infrastrutture Idrauliche

FORMAZIONE DEI TRIALOMETANI NEI SISTEMI IDRICI
UN CASO STUDIO: L'ACQUEDOTTO DEL SERINO

Relatore

CH.mo Prof. Ing. Maurizio Giugni

Correlatore

CH.mo Prof. Ing. Francesco De Paola

Candidata

Mariantonia Nardi
Matr. N4900432

Anno Accademico 2015/2016

INTRODUZIONE

- ❖ Nell'ambito di una gestione sostenibile delle risorse idriche, uno degli aspetti di maggiore interesse è sicuramente la tematica del monitoraggio e del controllo della qualità dell'acqua distribuita ad uso potabile.
 - ❖ Ciò ha determinato un'intensa attività di ricerca, mirata allo studio delle cinetiche di formazione dei Disinfection By Product (DBPs) e in particolare dei trihalometani.
 - ❖ In tale ambito, con particolare riguardo ai processi di disinfezione, grande attenzione è stata dedicata ai potenziali rischi per la salute legati all'utilizzo di disinfettanti chimici, in particolare del cloro. Numerosi studi, infatti, indicano che i trihalometani, sottoprodotti della clorazione, sono cancerogeni per gli animali da laboratorio, in caso di esposizione ad elevate concentrazioni.
- ❖ **L'obiettivo dell'elaborato di tesi** è valutare l'efficienza del modello cinetico di Elshorbagy (2000) con riferimento ad uno specifico caso di studio, in base ai dati sperimentali messi a disposizione da ABC per l'adduttore DN2000 dell'acquedotto del Serino.

DISINFEZIONE DELLE ACQUE

- ❖ Per Disinfezione si intende l'ultimo processo a cui viene sottoposta l'acqua, prima di essere dichiarata potabile. Essa ci garantisce che l'acqua sia microbiologicamente pura.

La disinfezione può essere effettuata mediante:

- Un processo *chimico*, tramite disinfettanti quali cloro, ozono, acido peracetico, perossido di idrogeno.
- Un processo *fisico*, mediante l'utilizzo di raggi ultravioletti.

Clorazione

- ❖ La clorazione è il processo di disinfezione maggiormente adoperato nel campo del trattamento delle acque destinate a scopo potabile.
- ❖ È un processo chimico in cui vengono impiegati cloro e vari suoi composti, con diverso potere ossidante.

La clorazione si può effettuare con:

- ❖ Cloro tal quale (Cl_2);
- ❖ Ipoclorito di sodio e calcio;
- ❖ Biossido di cloro.

- ❖ Il cloro presente in acqua, un volta avvenuta la disinfezione, in forma disponibile viene indifferentemente definito “Cloro residuo”. Si tratta di un prodotto chimico attivo per la disinfezione che ha capacità igienizzante.
- ❖ Il cloro residuo è dato a sua volta dalla somma del *cloro residuo libero* e del *cloro residuo combinato*. La presenza del cloro residuo testimonia che ogni reazione è terminata e la disinfezione ha avuto luogo.

Vantaggi

- COSTI CONTENUTI;
- SEMPLICITÀ DI PRODUZIONE;
- ELIMINA EFFICACEMENTE MICRORGANISMI PATOGENI;
- NON ALTERA LE CARATTERISTICHE ORGANOLETTICHE DELL'ACQUA;
- AZIONE DI COPERTURA DI RETE;

Svantaggi

- NECESSITÀ, IN CASO DI GRANDI IMPIANTI DI POTABILIZZAZIONE, DI VASCHE DI ACCUMULO DI COSPICUA AREA;
- FORMAZIONE DI UNA SERIE DI SOTTOPRODOTTI (DBPS), DETERMINATI DALLA REAZIONE CON LA SOSTANZA ORGANICA DISCIOLTA IN ACQUA, CHE RISULTANO NOCIVI PER LA SALUTE;

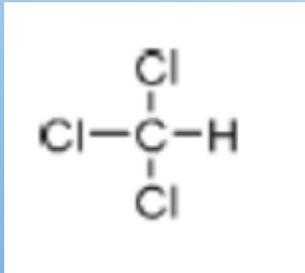
Tra i sottoprodotti individuati, ritroviamo i **trialometani**.

TRIALOMETANI

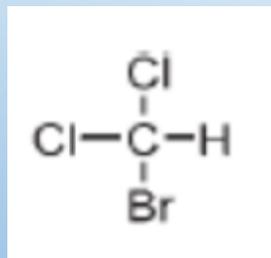
- I trialometani sono, come già detto, un sottoprodotto della disinfezione tramite cloro.
- Prendono origine dall'interazione tra gli agenti ossidanti e disinfettanti utilizzati per il trattamento delle acque e la materia organica naturalmente presente nell'acqua stessa.

Essi sono:

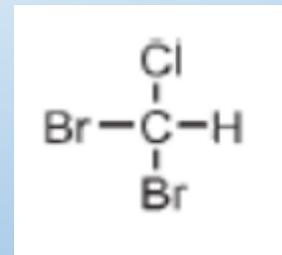
Cloroformio



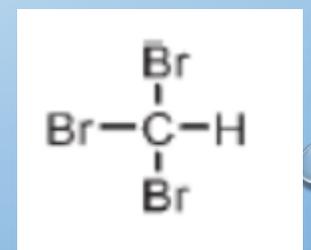
Bromodiclorometano



Dibromoclorometano



Bromoformio



- ❖ La formazione dei sottoprodotti dipende da alcune caratteristiche dell'acqua da trattare:
 - **Temperatura**: l'aumento della temperatura è direttamente proporzionale all'aumento della produzione di trialometani (THM);
 - **pH**: l'aumento di pH determina una maggiore quantità di THM;
 - **Concentrazione di ione bromuro**: la presenza del bromo rende più probabile la formazione di trialometani;
 - **Concentrazione di carbonio organico totale**: l'aumento di essa determina una maggiore quantità di trialometani. Essa si divide in TOC (carbonio organico totale) e DOC (carbonio organico disciolto).

- ❖ La formazione dei sottoprodotti, dipende inoltre, dalle caratteristiche del processo di disinfezione utilizzato:
 - **Tipo di disinfettante**;
 - **Dose di disinfettante**;
 - **Residuo di disinfettante**;
 - **Tempo di contatto tra disinfettante e acqua**;
 - **Presenza di eventuali pretrattamenti nell'ambito del ciclo di potabilizzazione**.

Nel corso degli ultimi 30 anni, sono stati articolati numerosi studi e ricerche sulle problematiche inerenti i rischi per la salute derivanti dai processi di disinfezione delle acque.

I risultati consentono di riassumere gli effetti più dannosi di ogni singolo THM nel seguente modo:

- ❖ Cloroformio: cancerogeno, epatotossico, tossico renale;
- ❖ Bromodiclorometano: epatotossico, tossico renale;
- ❖ Dibromoclorometano: epatotossico, tossico renale;
- ❖ Bromoformio: epatotossico, tossico renale;

I rischi per la salute dei sottoprodotti di disinfezione, tuttavia, sono molto ridotti se confrontati con quelli connessi alle malattie trasmissibili dall'acqua.

- In concreto, il rischio per la salute dovuto ai microrganismi patogeni in acqua potabile è circa 100.000 – 1.000.000 di volte superiore al rischio di esposizione a lungo termine ai sottoprodotti di disinfezione.

- ❖ I contributi e i risultati provenienti dai diversi ambiti hanno consentito alle istituzioni di tutto il mondo,
 - di stabilire gli *standard* per la massima concentrazione dei sotto prodotti, e quindi anche dei trialometani, nell'acqua potabile.

	EPA (2003)	WHO (2004)	Europa (98/83/CE)	Italia (D. Lgs. 31/01)
THMs	0.08		0.1	0.03
Cloroformio		0.2	(0,15 sino all'11/08)	
Bromoformio		0.1		
Clorodibromometano		0.1		
Bromodiclorometano		0.06		

Confronto tra le prescrizioni legislative
sulle concentrazioni limite (mg/l) dei trialometani

MODELLI MATEMATICI PER L'ANALISI DELLA FORMAZIONE DEI TRIALOMETANI

- ❖ Per modello matematico si intende una descrizione in termini matematici, cioè mediante funzioni ed equazioni, di un fenomeno reale, in grado di descrivere i legami esistenti tra le grandezze caratteristiche del fenomeno

Con riferimento alla tematica esaminata, sono disponibili diversi modelli che possono essere raggruppati in due categorie:

- Modelli statistici: si basano sulla relazione tra le concentrazioni dei sottoprodotti della clorazione e alcuni parametri che ne influenzano la formazione.
- Modelli cinetici (o fisicamente basati): sono i modelli che ricavano le espressioni cinetiche di formazione dei DBPs, e quindi dei trialometani, a partire dal meccanismo di attacco della sostanza organica da parte del cloro.

Nell'ambito del presente elaborato di tesi si è fatto riferimento al

Modello Cinetico di Elshorbagy

MODELLO DI ELSHORBAGY

- Ha l'obiettivo di caratterizzare la cinetica dei trialometani sotto condizioni estreme associate a:
 - ❖ Temperatura;
 - ❖ Dosaggio di cloro;
 - ❖ Contenuto di bromo.
- Il modello combina i comportamenti sito-specifici con le espressioni stechiometriche basate su un valore medio, rappresentativo del contenuto di bromo.
- Si è scelto di utilizzare questo modello per la sua semplicità d'uso, infatti esso tiene conto di due sole variabili:
 - ❖ Coefficiente di reazione alle pareti delle tubazioni K_w ;
 - ❖ Parametro di formazione dei singoli trialometani β ;
- Le equazioni del modello sono:
 - ❖ Relazione cinetica del primo ordine del decadimento del cloro residuo
 - ❖ Relazione lineare tra trialometani totali e il consumo di cloro

$$Cl_t = Cl_0 \cdot e^{(-K_{cl} \cdot t)}$$

$$\frac{d[THM]}{dt} = -F \cdot \frac{dCl}{dt} = -F \cdot K_{cl} \cdot Cl$$

- L'obiettivo del presente lavoro di tesi richiede l'utilizzo di codici di calcolo per simulare sia il comportamento idraulico della rete che le cinetiche di formazione dei sottoprodotti della clorazione, nella fattispecie dei trialometani.

Si è scelto di utilizzare:

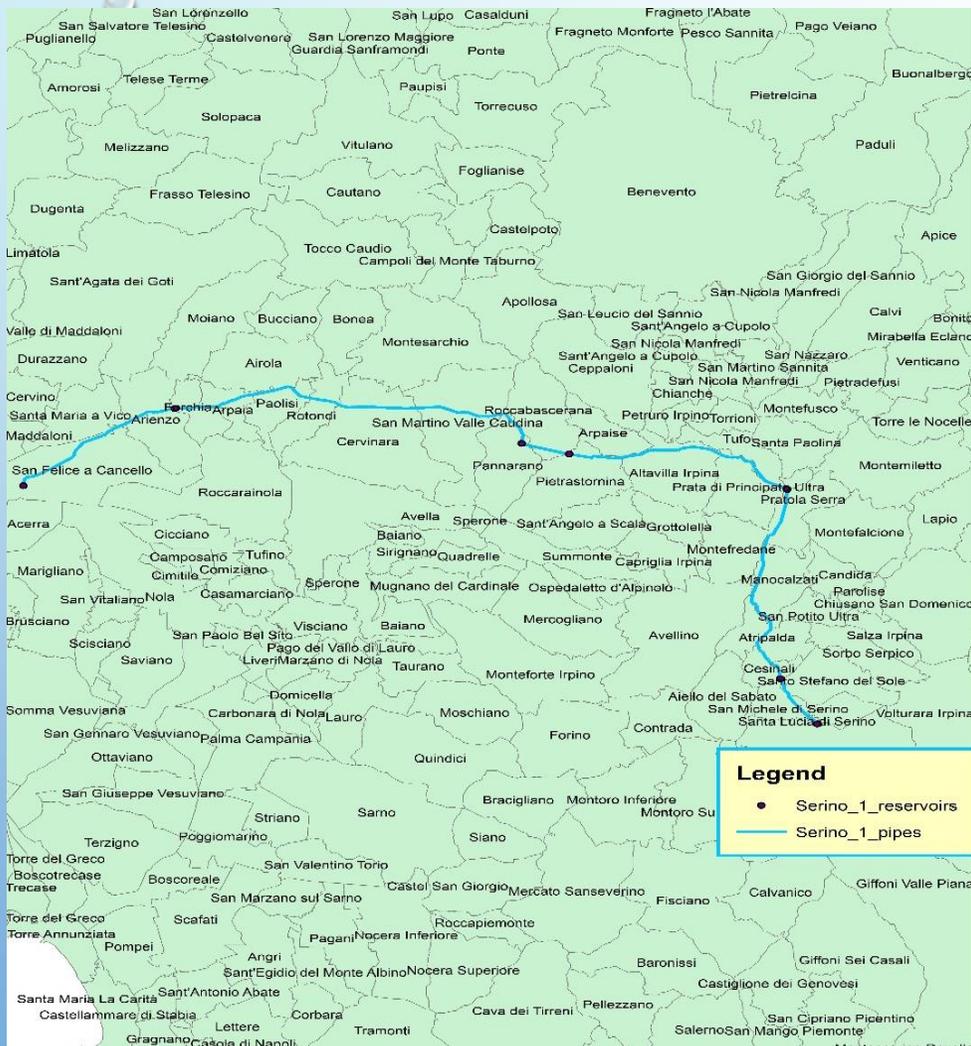
- ❖ EPANET: è un software che permette la simulazione idraulica e di qualità delle acque nelle reti idriche in pressione.
- ❖ EPANET Multi Species eXtension (EPANET-MSX): è un'estensione di EPANET che permette di simulare la crescita o il decadimento di una qualunque sostanza lungo una rete idrica.

Nello specifico, è stato utilizzato un particolare tool costruito su EPANET Matlab Class definito **DBPRisk**, ossia una piattaforma aperta di sviluppo che incorpora metodi finalizzati alla simulazione e al controllo dell'acqua nei sistemi idrici

- Essa è pertanto in grado di :
 - ❖ Condurre simulazioni di modelli di formazione dei sottoprodotti della disinfezione, sotto varie condizioni;
 - ❖ Individuare il livello di rischio;
 - ❖ Assistere coloro che sono preposti a prendere decisioni in merito alla sicurezza dei consumatori.

CASO STUDIO

ACQUEDOTTO DI SERINO



- L'acquedotto di Serino, inaugurato nel 1885, è stato costruito in solo quattro anni per alimentare la città di Napoli.
- Le sorgenti di Serino si trovano in Campania, in provincia di Avellino, in una zona circoscritta dall'alta valle del fiume Sabato e costituiscono un gruppo notevole sia per la portata elevata e costante nel tempo, sia per le caratteristiche della loro acqua.
- Nella zona di Serino sono presenti tre grossi nuclei sorgentizi: Acquaro-Pelosi, dette anche "sorgenti alte" (377 - 380 m slmm) ed Urciuoli, dette anche "sorgenti basse" (330 m slmm).
- Il canale parte dalle "sorgenti basse" (Urciuoli) e dopo un percorso di circa 60 Km, arriva alla collina di Canello, a quota 245 m slmm, attraversando le province di Avellino, Benevento e Caserta.
- L'elevata purezza dell'acqua è dovuta al processo di filtrazione subito lungo il percorso.

DATI SPERIMENTALI

- Per il seguente lavoro di tesi ci si è avvalsi di dati sperimentali, elaborati da Acqua Bene Comune – ABC Napoli nel più ampio contesto del progetto PON o4a2_F AQUASYSTEM.

- I dati utili al lavoro di tesi sono i seguenti:
 - ❖ Temperatura;
 - ❖ PH;
 - ❖ Conducibilità;
 - ❖ Concentrazione di carbonio organico totale (TOC);
 - ❖ Cloro totale e cloro residuo libero;
 - ❖ Trialometani (THM).

- Si fa ricorso ai dati provenienti da quattro campionamenti, quasi equidistanti, sull'adduttore DN2000
- Si utilizzano i dati di 4 campagne di campionamento effettuate periodicamente a intervalli pressoché regolari, nel periodo compreso tra aprile 2014 e gennaio 2015.

Denominazione del punto di prelievo	Distanza dalla sorgente (km)
Manufatto di scarico n°22 (Atripalda)_id250	14,6
Camera di Connessione CPS-DN2000 (Roccabascerana)_id195	27,6
Attraversamento ferroviario n°72 (San Martino Valle Caudina)_id267	32,8
Attraversamento ferroviario n°98 (San Felice a Cancelli)_id102	54,7

Zone di campionamento lungo l'adduttore DN 2000

Parametri	Unità di Misura	Prelievo del 04/2014	Prelievo del 07/2014	Prelievo del 11/2014	Prelievo del 11/2015
Temperatura	°C	10,8	11,0	11,2	10,9
pH	-	7,51	7,52	7,5	7,55
Conducibilità	µS/cm	366	368	370	366
Cloro Tot.	mg/l	0,21	0,20	0,22	0,20
Cloro residuo libero	mg/l	0,16	0,15	0,15	0,16

Punti di prelievo 1: Manufatto di scarico n°22

Parametri	Unità di Misura	Prelievo del 04/2014	Prelievo del 07/2014	Prelievo del 11/2014	Prelievo del 11/2015
Temperatura	°C	10,8	11,0	11,2	10,9
pH	-	7,58	7,60	7,54	7,58
Conducibilità	µS/cm	363	365	370	360
Cloro Tot.	mg/l	0,16	0,15	0,18	0,16
Cloro residuo libero	mg/l	0,12	0,12	0,13	0,13

Punto di prelievo 2: Camera di connessione CPS-DN2000

Parametri	Unità di Misura	Prelievo del 04/2014	Prelievo del 07/2014	Prelievo del 11/2014	Prelievo del 11/2015
Temperatura	°C	10,8	11,0	11,2	10,9
pH	-	7,61	7,58	7,54	7,60
Conducibilità	µS/cm	363	365	370	360
Cloro Tot.	mg/l	0,16	0,16	0,15	0,16
Cloro residuo libero	mg/l	0,13	0,12	0,13	0,13

Punto di prelievo 3: Attraversamento ferroviario n°72 - San Martino Valle Gaudina

Parametri	Unità di Misura	Prelievo del 04/2014	Prelievo del 07/2014	Prelievo del 11/2014	Prelievo del 11/2015
Temperatura	°C	11,4	11,0	11,5	11,4
pH	-	7,61	7,58	7,54	7,60
Conducibilità	µS/cm	362	362	370	360
Cloro Tot.	mg/l	0,18	0,15	0,18	0,15
Cloro residuo libero	mg/l	0,10	0,12	0,10	0,13

Punto di prelievo 4: Attraversamento ferroviario n°98 - San Felice a Cancelli

Parametri	Unità di misura	Prelievo del 04/2014	Prelievo del 07/2014	Prelievo del 11/2014	Prelievo del 01/2015	Valori mediati
Trihalometani						
Diclorobromometano (CHBrCl ₂)	µg/l	1,4	1,3	1,4	1,2	1,325
Diclorobromometano (CHBrCl ₂)	µg/l	0,6	0,5	0,4	0,6	0,525
Dibromoclorometano (CHBr ₂ Cl)	µg/l	1,4	1,2	1,2	1,5	1,325
Bromoformio (CHBr ₃)	µg/l	2,2	2,0	1,7	2,3	2,05
Carbonio organico (TOC)	mg/l	0,7	0,6	0,7	0,6	-
Trihalometani totali	µg/l	5,6	5	4,7	5,6	5,225

Punto di Prelievo 1: Manufatto di scarico n°22

Parametri	Unità di misura	Prelievo del 04/2014	Prelievo del 07/2014	Prelievo del 11/2014	Prelievo del 01/2015	Valori mediati
Trihalometani						
Diclorobromometano (CHBrCl ₂)	µg/l	1,5	1,3	1,2	1,5	1,325
Diclorobromometano (CHBrCl ₂)	µg/l	0,8	0,5	0,8	0,6	0,675
Dibromoclorometano (CHBr ₂ Cl)	µg/l	1,8	1,8	1,6	1,8	1,75
Bromoformio (CHBr ₃)	µg/l	3,2	3,0	2,2	2,7	2,775
Carbonio organico (TOC)	mg/l	1,0	0,9	1,2	0,7	-
Trihalometani totali	µg/l	7,3	6,6	5,8	6,6	6,575

Punto di Prelievo 2: Camera di Connessione CPS-DN2000

Parametri	Unità di misura	Prelievo del 04/2014	Prelievo del 07/2014	Prelievo del 11/2014	Prelievo del 01/2015	Valori mediati
Trihalometani						
Diclorobromometano (CHBrCl ₂)	µg/l	1,5	1,5	1,3	1,2	1,375
Diclorobromometano (CHBrCl ₂)	µg/l	0,6	0,6	0,6	0,7	0,625
Dibromoclorometano (CHBr ₂ Cl)	µg/l	1,6	1,5	2,0	1,7	1,7
Bromoformio (CHBr ₃)	µg/l	3,9	3,0	3,5	3,2	3,4
Carbonio organico (TOC)	mg/l	1,0	1,2	0,9	1,0	-
Trihalometani totali	µg/l	7,6	6,6	7,4	6,8	7,1

Punto di Prelievo 3: Attraversamento Ferroviario n°72 – San Martino, Valle Gaudina

Parametri	Unità di misura	Prelievo del 04/2014	Prelievo del 07/2014	Prelievo del 11/2014	Prelievo del 01/2015	Valori mediati
Trihalometani						
Diclorobromometano (CHBrCl ₂)	µg/l	1,5	1,3	1,2	1,5	1,375
Diclorobromometano (CHBrCl ₂)	µg/l	0,7	0,6	0,7	0,6	0,65
Dibromoclorometano (CHBr ₂ Cl)	µg/l	1,6	1,6	2,0	1,7	1,7
Bromoformio (CHBr ₃)	µg/l	2,1	2,5	3,0	2,5	3,4
Carbonio organico (TOC)	mg/l	0,8	1,0	1,2	0,9	-
Trihalometani totali	µg/l	5,9	6	6,9	6,3	6,275

Punto di Prelievo 4: Attraversamento Ferroviario n°98 – San Felice a Canello

ELABORAZIONE DEI DATI

➤ L'elaborazione dei dati suindicati ha previsto le seguenti fasi:

❖ ANALISI DEL SISTEMA

❖ APPLICAZIONE DEL MODELLO DI ELSHORBAGY

Le variabili del modello di Elshorbagy, dopo varie simulazioni per calibrarne i parametri, sono state definite come:

1. Parametro di formazione dei singoli trialometani $\beta = 37 \text{ mg/l}$;
2. Coefficiente di reazione alla parete $K_w = 0,55 \text{ m/g}$.

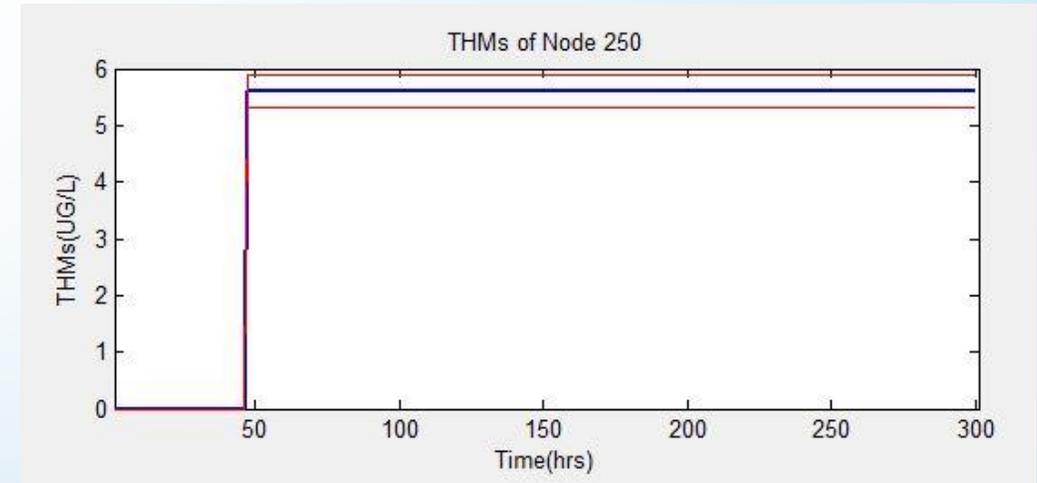
I valori dei parametri «sorgente», fissati in base all'analisi dei dati sperimentali e utilizzati per la modellazione tramite il tool DBPRisk, sono:

1. Temperatura $T = 10^\circ\text{C}$;
2. Carbonio organico totale $\text{TOC} = 1 \text{ mg/l}$;
3. Quantità di cloro totale $\text{Cl} = 0.2 \text{ mg/l}$.

➤ I valori totali dei THMs desunti dalle simulazioni, per ciascuno dei quali si allega rispettivo grafico, sono

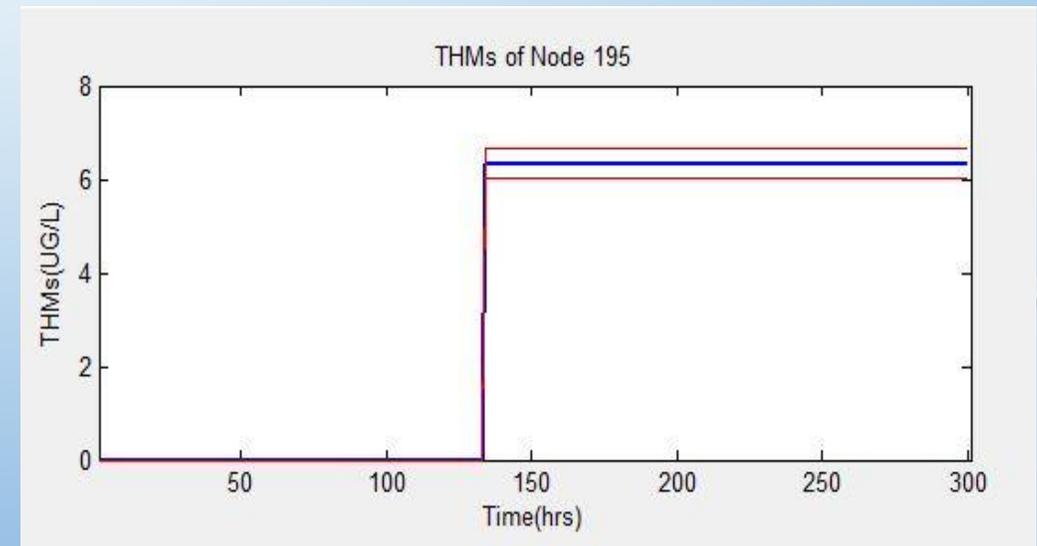
- **id_250** corrispondente al manufatto di scarico n°22 (Atripalda) pari a:

- 5,59 $\mu\text{g/l}$



- **Id_195** corrispondente alla camera di Connessione CPS-DN2000 (Roccabascerana) pari a:

- 6,33 $\mu\text{g/l}$

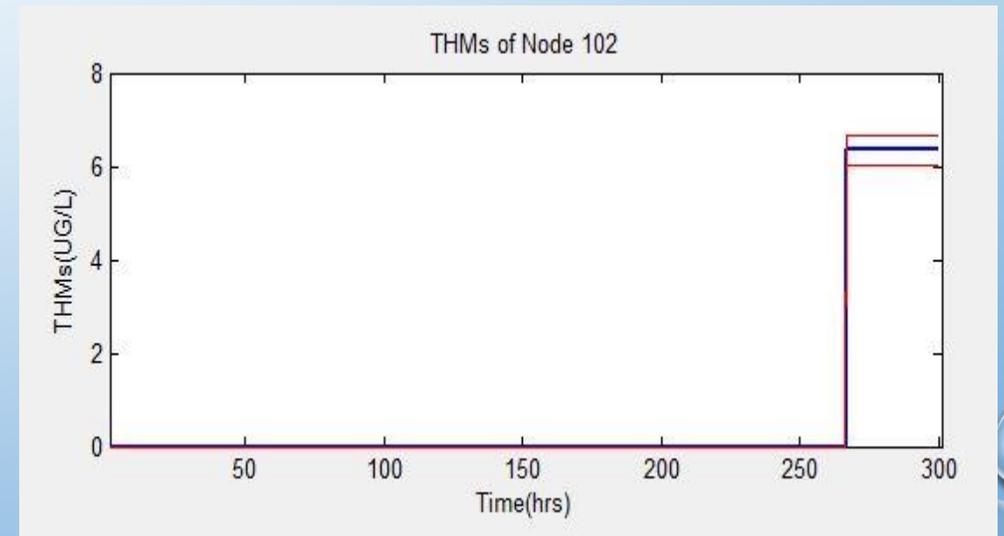
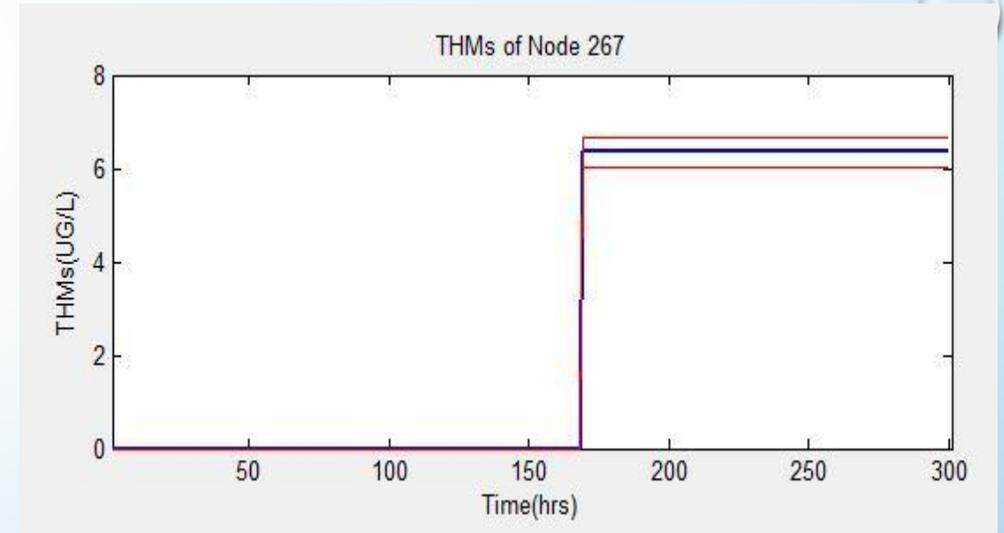


- **Id_267** corrispondente all'attraversamento ferroviario n°72 (San Martino Valle Gaudina) pari a:

6,34 $\mu\text{g/l}$

- **Id_102** corrispondente all'attraversamento ferroviario n°98 (San Felice al Canello) pari a:

6,34 $\mu\text{g/l}$



❖ VERIFICA DELL'EFFICIENZA DEL MODELLO

- Preliminarmente, per ciascun punto di campionamento, è stata valutata la concentrazione media dei trialometani totali.
- Successivamente si è proceduto alla simulazione per ciascun campionamento, procedendo alla valutazione del valore medio temporale della concentrazione dei THMs. Da tali valori è stata poi calcolata la media.
- Valutazione dell'indice di efficienza del modello attraverso la formula di Nash- Sutcliffe:

$$E = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (C_0^t - C_m^t)^2}{\sum_{i=1}^n (C_0^t - \bar{C}_0)^2}$$

Dove

C_0 è il valore sperimentale osservato della concentrazione di trialometani totali nelle acque dell'adduttore DN2000;

C_m^t è il valore simulato tramite il modello di Elshorbagy;

\bar{C}_0 è il valore medio delle osservazioni sperimentali della concentrazione di trialometani.

n è il numero di campionamento

Il risultato ottenuto, pari a **E= 0.59**, appare più che soddisfacente, e quindi, almeno con riferimento al caso di studio dell'Acquedotto del Serino, evidenzia l'efficacia del modello di Elshorbagy per la previsione delle concentrazioni dei trialometani totali.

CONCLUSIONE

- E' auspicabile approfondire lo studio della formazione dei trialometani, con l'obiettivo di monitorare i parametri di qualità dell'acqua attraverso modelli sempre più pratici e efficienti
- Il modello di Elshorbagy appare sicuramente meritevole di interesse e ulteriore approfondimento.