

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il
Territorio



**Alterazione della qualità dell'acqua nella rete di distribuzione:
crescita di biofilm e rilascio di BPA da relining**

Relatore:

Prof. Manuela Antonelli

Correlatore:

Ing. Beatrice Cantoni

Tesi di:

Farina Alessandro

Matricola 878692

Anno Accademico 2018 – 2019

ABSTRACT

L’acqua potabile durante il trasporto nei sistemi di distribuzione può subire alterazioni di qualità. Lo sviluppo di strumenti affidabili per la gestione e il monitoraggio delle reti di distribuzione è di fondamentale importanza per evitare il diffondersi di contaminazioni e diminuire i rischi associati alla salute dei consumatori. La modellazione offre importanti vantaggi nella gestione di un sistema idrico di distribuzione. Il lavoro di tesi è incentrato sulla valutazione di due alterazioni di qualità dell’acqua potabile: la crescita di biofilm sulla parete interna delle tubazioni e il rilascio di Bisfenolo-A (BPA) da rivestimenti in relining. La valutazione delle due alterazioni è stata condotta in riferimento a due casi di studio, considerando le condizioni idrodinamiche presenti nei due sistemi di distribuzione grazie alla disponibilità dei modelli idraulici in EPANET. La crescita dello spessore di biofilm è stata simulata mediante l’implementazione di un modello ricavato dalla letteratura in EPANET-MSX, un’estensione di EPANET in grado di eseguire analisi multi-specie. L’analisi di sensitività del modello ha individuato il rateo di crescita massimo dei batteri adesi alla parete, il coefficiente di mortalità batterica e la temperatura come i parametri maggiormente influenzanti l’output del modello. I valori di spessore predetti dal modello e i valori reali misurati in campo sono risultati essere comparabili. Il rilascio di BPA da rivestimenti in relining ha ottenuto maggior interesse negli ultimi anni, da quando il BPA è stato indicato come un interferente endocrino, cioè una sostanza in grado di alterare l’attività ormonale dell’organismo. Il BPA è un costituente delle resine epossidiche. La valutazione del suo rilascio è stata eseguita sviluppando un modello in funzione del tempo di installazione, ricavato dai dati presenti in letteratura, caratterizzato da un R^2_{adj} pari a 0,686. L’unione dei modelli di crescita del biofilm e di rilascio del BPA ai rispettivi modelli idraulici EPANET ha permesso la creazione di mappe della rete di distribuzione dalla quale è possibile individuare i nodi e i link soggetti a un più elevato livello di contaminazione e caratterizzati da un maggior rischio per la salute dei consumatori.

ABSTRACT

Water quality can deteriorate as it travels through a drinking water distribution system (DWDS). The development of reliable tool for the management and the monitoring of a DWDS is crucial to avoid contamination diffusion and to minimize the risk associated with public health. Modelling offers important advantages to the management of a DWDS. The present work is focused on the evaluation of two water quality alterations: the biofilm growth on the inner walls of the pipes and the release of Bisphenol-A (BPA) from relining. The assessment was performed on two case studies, considering the hydrodynamic conditions of the two distribution systems through the EPANET hydraulic model. The biofilm growth was simulated through the implementation in EPANET-MSX (the multi-species extension of EPANET) of a model from literature. The sensitivity analysis of the model has identified the maximum growth rate of attached bacteria, the bacterial mortality rate and the temperature as the parameters most influencing the model output. The simulated values and the measured values of biofilm thickness were found to be comparable. The BPA release from relining has gained more interest in recent years, since the BPA was indicated as an endocrine disruptor, a substance that can alter the body’s hormonal activity. BPA is a constituent of the epoxy resins used for the relining technique. The assessment of the BPA release was performed developing a new model, based on the installation time of the relining. Data were derived from release test reports available in literature. The R^2_{adj} of the model is 0,686. The combination of biofilm growth and BPA release models with the respective EPANET hydraulic models has allowed the creation of DWDS maps from which it is possible to identify nodes and links subject to a higher level of contamination and characterized by a greater risk to consumer health.

INDICE DELLA TESI

INDICE DELLA TESI	iv
INDICE DELLE FIGURE.....	vi
INDICE DELLE TABELLE	viii
1. STATO DELL’ARTE: GESTIONE DEL SISTEMA DI APPROVVIGIONAMENTO IDRICO E POTENZIALI RISCHI CONNESSI ALLA DISTRIBUZIONE DELL’ACQUA	1
1.1. Nuovo approccio alla gestione del sistema idrico	1
1.2. Qualità dell’acqua nella rete di distribuzione.....	3
1.2.1. Rischio microbiologico: crescita di biofilm	5
1.2.2. Rischio chimico: rilascio di BPA	9
1.3. Modellazione della qualità dell’acqua	13
1.3.1. Modelli di crescita del biofilm	14
1.3.2. Modelli di rilascio del BPA	20
1.3.3. Strumenti per la modellazione: EPANET/EPANET-MSX	21
2. OBIETTIVI DEL LAVORO DI TESI	24
3. MATERIALI E METODI	26
3.1. Rischio microbiologico: caso di studio Romagna Acque.....	26
3.2. Rischio chimico: caso di studio centro urbano	29
3.3. Analisi statistiche	31
3.3.1. Analisi di sensitività e di incertezza	31
3.3.2. Analisi ANOVA	34
3.3.3. Metodi per la validazione dei modelli	34
3.4. Software utilizzati	35

4.	RISULTATI.....	37
4.1.	Rischio microbiologico	37
4.1.1.	Simulazione del modello di crescita di biofilm.....	37
4.1.2.	Risultato dell’analisi di sensitività sulle variabili in input.....	42
4.1.3.	Risultato dell’analisi di incertezza sui parametri.....	46
4.1.4.	Validazione del modello	51
4.2.	Rischio chimico	53
4.2.1.	Formulazione del modello di rilascio di BPA	53
4.2.2.	Simulazione del rilascio di BPA.....	57
5.	CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	61
6.	BIBLIOGRAFIA.....	63

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1. Esempio di modello concettuale da simulare attraverso un'analisi multi-specie (Shang et al., 2008).	5
Figura 1.2. Curva ideale dello sviluppo di biofilm (Melo, 1997).....	6
Figura 1.3. Struttura chimica del Bisfenolo A (Luttrell, 2014).....	11
Figura 1.4. Rilascio di BPA di tre resine epossidiche diverse (E1, E2, E3) in funzione del tempo di installazione del relining (Bruchet et al., 2014).	13
Figura 1.5. Rappresentazione schematica dei processi di base considerati in un modello di ricrescita batterica (DiGiano and Zhang, 2001).....	15
Figura 3.1. Rappresentazione EPANET della rete per il caso di studio di Romagna Acque.....	26
Figura 3.2. Rappresentazione della parte d’area urbana in cui sono presenti le tubazioni A e B di cui valutare il potenziale rilascio di BPA.....	29
Figura 3.3. Valori di spessore di biofilm reali misurati in campo nei link 3 (a), 4 (b), 5 (c).....	35
Figura 4.1. Mappa della rete in funzione dei valori di flusso (a) e di velocità (b).	38
Figura 4.2. Accrescimento nel tempo dello spessore di biofilm, risultante dal modello, nei link della rete.....	39
Figura 4.3. Accrescimento dello spessore di biofilm nei link della rete di distribuzione in diversi istanti temporali.....	41
Figura 4.4. Variazioni dello spessore di biofilm in funzione della variazione locale dei fattori influenzanti il modello.	45
Figura 4.5. Incertezza dell'output del modello legata all'incertezza strumentale del sensore di temperatura nel link 3 (a), 6 (b), 4 (c), 5 (d).....	48
Figura 4.6. Incertezza dell'output del modello legata all'incertezza della temperatura nel link 3 (a), 6 (b), 4 (c), 5 (d).	49
Figura 4.7. Incertezza dell'output del modello legata all'incertezza della concentrazione di cloro residuo nel link 3 (a), 6 (b), 4 (c), 5 (d).....	50

Figura 4.8. Incertezza dell'output del modello legata all'incertezza della temperatura e della concentrazione di cloro residuo nel link 3 (a), 6 (b), 4 (c), 5 (d)..... 51

Figura 4.9. Validazione grafica del modello nei link 3 (a), 4 (b), 5 (c). 52

Figura 4.10. Valori di concentrazione rilasciata di BPA normalizzata in funzione delle condizioni di test..... 55

Figura 4.11. Modello del rilascio di BPA: concentrazione normalizzata in funzione del tempo di installazione del relining. 56

Figura 4.12. Diffusione del BPA nel centro urbano dopo 1 giorno (a), 25 giorni (b), 40 giorni (c), 70 giorni (d), 100 giorni (e), 150 giorni (f), 182 giorni (g)..... 60

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1.1. Comparazione dei modelli deterministici principali di crescita del biofilm.....	15
Tabella 3.1. Caratteristiche dimensionali delle tubazioni della rete di Romagna Acque.....	27
Tabella 3.2. Valori dei parametri del modello utilizzati (Zhang et al., 2004).	28
Tabella 3.3. Intervalli delle variabili in input misurate in situ e valori medi utilizzati nella valutazione del modello di biofilm.....	28
Tabella 3.4. Caratteristiche dimensionali dei tratti di tubazione rivestite da relining.....	30
Tabella 3.5. Intervalli locali dei fattori influenzanti l'output del modello utilizzati nell'analisi di sensitività.	32
Tabella 4.1. Valori di portata e velocità caratterizzanti la rete di Romagna Acque (si veda la Figura 4.1 per il significato dei link).....	37
Tabella 4.2. Valori dello spessore di biofilm a fine simulazione nei diversi link della rete.....	39
Tabella 4.3. Indici di sensitività dei parametri e delle variabili di input del modello di crescita di biofilm utilizzato.....	43
Tabella 4.4. Risultati dell'analisi di incertezza: parametri caratteristici della distribuzione dell'output del modello in funzione dell'incertezza valutata.....	47
Tabella 4.5. Valori NMSE per la validazione del modello.....	52
Tabella 4.6. Risultato dell’ANOVA a due fattori: temperatura e tipologia di acqua ($\alpha = 0.05$).....	53
Tabella 4.7. Risultato ANOVA ad un fattore: tipologia di resina ($\alpha = 0.05$).....	54
Tabella 4.8. Risultato ANOVA ad un fattore: tipologia di resina (valori normalizzati; $\alpha = 0.05$).....	54
Tabella 4.9. Valori di portata, velocità, tempo di contatto, superficie di contatto e volume dei tratti di tubazione interessati dall’installazione del relining.....	57

1. STATO DELL’ARTE: GESTIONE DEL SISTEMA DI APPROVVIGIONAMENTO IDRICO E POTENZIALI RISCHI CONNESSI ALLA DISTRIBUZIONE DELL’ACQUA

In questa sezione vengono descritti gli aspetti principali relativi all’approccio alla gestione di un sistema di approvvigionamento idrico e ai rischi potenziali che possono portare ad una alterazione della qualità dell’acqua nel sistema di distribuzione. Il paragrafo 1.1 riporta una descrizione di un nuovo approccio da utilizzare per la gestione di un sistema idrico. Il paragrafo 1.2 è incentrato sulla descrizione dei principali fenomeni di alterazione della qualità dell’acqua, in particolar modo di carattere microbiologico e chimico. Il paragrafo 1.3 descrive l’importanza della modellazione per la gestione di un sistema di distribuzione idrico e riporta alcuni modelli descrittivi dei fenomeni esplicitati nel paragrafo 1.2; inoltre viene riportata una disamina degli strumenti/software disponibili più importanti e più utilizzati per la modellazione.

1.1. Nuovo approccio alla gestione del sistema idrico

L’approvvigionamento e la distribuzione dell’acqua sono essenziali per la salute pubblica, per la qualità di vita, per la protezione ambientale, per le attività economiche e per lo sviluppo sostenibile (Roeger and Tavares, 2018). I sistemi idrici devono garantire la fornitura alle utenze di acqua sicura e di qualità idonea (Baum et al., 2015). Nella pratica, acqua sicura significa che essa non rappresenta un rischio per il consumo umano, nel senso che non provoca l’insorgenza di malattie gravi o morte (Hrudey et al., 2006). In questo contesto, è necessario considerare tutti i requisiti per la sicurezza dell’acqua ed utilizzare i più efficaci ed efficienti metodi per il conseguimento di un miglioramento continuo della qualità dell’acqua. L’approccio alla gestione del sistema idrico utilizzato fino ad oggi è di tipo retrospettivo. L’approccio retrospettivo si fonda sulla conformità dei risultati di monitoraggi sistematici, ispettivi e analitici, eseguiti sulle acque distribuite, rispetto a valori previsti per un numero limitato di parametri attinenti alla sicurezza microbiologica, fisica, chimica e radiologica delle acque; eventuali altre

sostanze e microrganismi vengono analizzate dalle autorità sanitarie locali qualora ci sia motivo di sospettarne la presenza in concentrazioni o quantità tali da rappresentare un potenziale pericolo per la salute umana. Il principale limite di tale approccio riguarda la ridotta rappresentatività dei parametri ricercati rispetto ai molteplici potenziali agenti chimici, fisici, microbiologici e radiologici che potrebbero alterare la qualità dell’acqua in seguito a contaminazione della risorsa o per interazione con materiali e prodotti utilizzati nei processi di trattamento e nei sistemi di distribuzione (ISS, 2014). Inoltre, un approccio “end of the line” basato sulla valutazione di conformità dell’acqua al rubinetto (Manuel et al., 2005), presenta una ridotta capacità del sistema di controllo nella prevenzione dei potenziali rischi sanitari associabili ad acque non adatte al consumo umano.

Lo sviluppo di più specifiche conoscenze tecniche e l’accrescimento dell’interesse a riguardo della protezione ambientale hanno contribuito a notevoli miglioramenti nel settore dell’acqua in molti Paesi (WHO, 2011). Dal 2004 l’Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO, World Health Organization) e l’International Water Association (IWA) hanno promosso un nuovo approccio internazionale di prevenzione basato sui Piani di Sicurezza dell’Acqua (WSP, Water Safety Plan) (Omar et al., 2017; Roeger and Tavares, 2018). Con l’introduzione dei WSP si vuole far fronte alle limitazioni dei criteri di tipo retrospettivo nello stabilire l’idoneità al consumo umano delle acque. Un WSP è un documento che identifica i rischi che potrebbero verificarsi in un sistema di approvvigionamento, dalla fonte di captazione al rubinetto delle utenze, e ne definisce la frequenza di accadimento e la gravità, al fine di identificare i punti deboli del sistema e le priorità di intervento (WHO, 2011). Il principale obiettivo dei WSPs è quindi quello di garantire la qualità dell’acqua per il consumo umano attraverso una valutazione complessiva del sistema di approvvigionamento, tramite operazioni di monitoraggio e lo sviluppo e l’adozione di piani di gestione affidabili (Summerill et al., 2010); questo include la minimizzazione della contaminazione delle risorse idriche d’origine, la riduzione/rimozione di potenziali pericoli durante il processo di trattamento, e la prevenzione dalla possibile post-contaminazione in fase di stoccaggio, distribuzione e consumo (Roeger and Tavares, 2018). Inoltre, il WSP stabilisce misure di controllo della

qualità dell’acqua prodotta e definisce processi di verifica dell’efficienza dei sistemi di controllo (Vieira et al., 2015). In forma schematica, possono essere identificate tre fasi in un WSP (ISS, 2014; Roeger and Tavares, 2018):

- *analisi del sistema idrico (dalla captazione al rubinetto)*: analisi dei processi e analisi di rischio della filiera in cui vengono identificati tutti i potenziali pericoli relativi ad ogni fase della filiera idrica (captazione, trattamenti, distribuzione), viene definito il livello di rischio associabile a ciascun pericolo individuato e vengono stabilite le misure di controllo funzionali secondo un ordine di priorità derivato dall’analisi di rischio stessa;
- *monitoraggio operativo*: identificazione e monitoraggio sistematico dei punti di controllo critici del sistema idrico al fine di garantire che ogni deviazione dai valori limite venga rapidamente identificata e risolta;
- *piani di gestione e controllo del sistema*: comprendono la documentazione esaustiva del processo di valutazione del sistema e del monitoraggio operativo; inoltre, riportano i piani operativi da attuare in condizioni normali e in condizioni di emergenza.

Il nuovo tipo di approccio definito con i WSPs si pone l’obiettivo di ridurre il numero di epidemie causate da patogeni trasportati per via idrica o da incidenti di scarsa rimozione degli inquinanti, sia in paesi in via di sviluppo che in paesi sviluppati (Hrudey et al., 2006; Summerill et al., 2010; WHO, 2004). Diversi studi hanno dimostrato come i sistemi idrici, la cui gestione avviene secondo il modello dei WSPs, siano caratterizzati da un incremento delle conformità normative, un miglioramento nella qualità microbiologica dell’acqua, una riduzione dei casi di infezioni e malattie ed una migliore gestione delle risorse (Gunnarsdottir et al., 2012; Howard et al., 2005; Rizak et al., 2003).

1.2. Qualità dell’acqua nella rete di distribuzione

La rete di distribuzione permette, attraverso un sistema di tubazioni in pressione, di trasportare l’acqua trattata in uscita da un impianto di potabilizzazione ai rubinetti dei

consumatori (Liu et al., 2017). I due maggiori aspetti di un sistema di distribuzione idrico sono la quantità e la qualità dell’acqua. Il controllo quantitativo riguarda le portate e le pressioni dei flussi all’interno delle tubazioni, mentre il mantenimento sotto limiti prestabiliti delle concentrazioni di determinati contaminanti è il maggiore obiettivo del controllo qualitativo (Drewa, 2007). Sebbene molti test qualitativi vengano effettuati sull’acqua all’uscita dell’impianto di trattamento, la sua qualità potrebbe deteriorarsi significativamente durante il trasporto, come conseguenza di processi che si verificano all’interno delle tubazioni (corrosione, crescita o decadimento di costituenti non conservativi) o per l’intrusione (accidentale o intenzionale) di inquinanti dall’esterno (Cristo et al., 2014; Cristo and Leopardi, 2008). A seconda delle reazioni che determinano il deterioramento della qualità dell’acqua, la contaminazione del sistema idrico di distribuzione può essere di carattere microbiologico (da patogeni, biofilm), chimico (da metalli pesanti, sottoprodotti di disinfezione, DBPs: Disinfection By Products), oppure radioattivo (Lytle et al., 2013). Il termine *biofilm* è un’espressione comunemente usata per descrivere la pellicola di microrganismi che si forma su superfici di varia natura immerse in un fluido.

Un sistema idrico di distribuzione è di norma schematizzato con due fasi fisiche principali: l’acqua ‘mobile’ (bulk) e la superficie interna ‘fissa’ delle condutture. Le specie chimiche/biologiche presenti nel bulk sono trasportate lungo il sistema con una velocità pari alla velocità media dell’acqua. Viceversa, le specie che sono adese o incorporate nella parete delle tubazioni sono immobili. Esempi di specie nel bulk includono costituenti disciolti (composti individuali o ioni, come HClO e ClO⁻, o componenti aggregate come il carbonio organico totale, TOC), sostanze sospese (come cellule batteriche e particolato inorganico) e reagenti adsorbiti sulle particelle. Esempi di specie di superficie includono batteri incorporati nel biofilm, forme ossidate in presenza di fenomeni di corrosione, materiale particolato sedimentato per gravità o aderito per mezzo di legami ionici o molecolari (come le forze di Van der Waals), e composti organici che possono diffondere all’interno di tubazioni plastiche o che possono essere adsorbiti/desorbiti da superfici in ferro ossidate (Shang et al., 2008). Molti problemi riguardanti la qualità dell’acqua nei sistemi idrici di distribuzione possono essere

analizzati solamente attraverso l’utilizzo di un approccio multi-specie, in grado di analizzare le interazioni e le dinamiche tra più specie coinvolte nel problema. Per esempio, il decadimento del cloro attivo (HOCl) è dovuto a due contestuali fenomeni: reazioni di ossido-riduzione con materiale organico (NOM: Natural Organic Matter) con formazione di sottoprodotti DBPs nel bulk, e ossidazione del ferro ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) sulla parete interna delle condutture (Figura 1.5). Un altro esempio riguarda la formazione delle diverse tipologie di cloro-ammine per reazione tra cloro libero e ammoniaca, o l’adsorbimento/desorbimento di arsenico in presenza di fenomeni di corrosione delle tubazioni (Burkhardt et al., 2017).

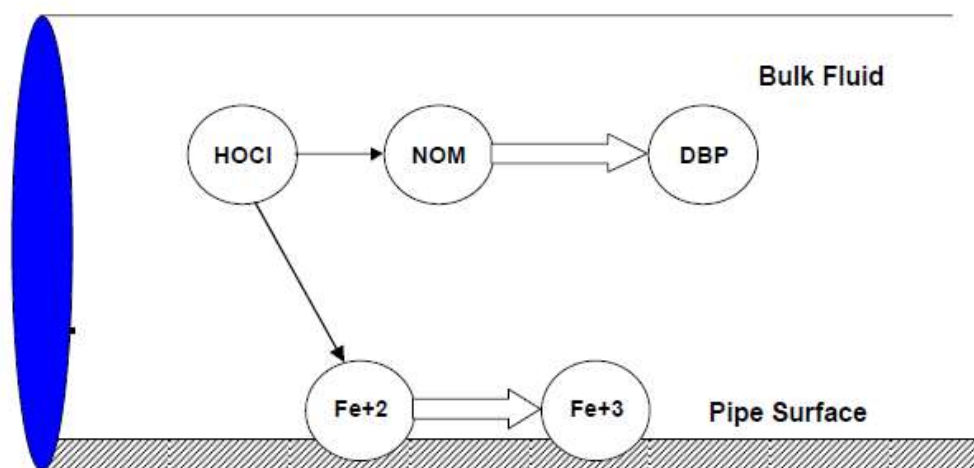


Figura 1.1. Esempio di modello concettuale da simulare attraverso un’analisi multi-specie (Shang et al., 2008).

1.2.1. Rischio microbiologico: crescita di biofilm

Un rilevante deterioramento della qualità dell’ H_2O si può verificare qualora la stabilità biologica non ne sia garantita (Van der Kooij and van der Wielen, 2013). La biostabilità è definita come l’inabilità dell’acqua o di un materiale nel supportare la crescita microbica (Bucheli-Witschel et al., 2012). Molti studi hanno mostrato che i microrganismi sono capaci di ricrescere lungo la rete (Boe-Hansen et al., 2002; Chevallier et al., 1996; Kooij, 2015; Lechevallier et al., 1996, 1988a, 1988b, 1987; Zhang and DiGiano, 2002). La ricrescita batterica in rete è stata associata a problemi organolettici (quali colore, sapore e odore), ad una maggiore corrosione delle tubazioni, alla maggior probabilità di

contrarre malattie per via idrica ed alla presenza di particolari ceppi batterici quali i coliformi (Lechevallier et al., 1987; Mackay et al., 1999; Payment et al., 1997). La presenza di fenomeni di ricrescita batterica non può essere spiegata solo considerando la moltiplicazione dei batteri liberi presenti nel bulk, ma bisogna soprattutto tenere conto del maggiore contributo derivante dal distacco di batteri dal biofilm che si forma sulle pareti interne delle tubazioni (Lechevallier et al., 1988a, 1987). La formazione del biofilm avviene secondo le seguenti fasi (Melo, 1997):

- I. trasferimento di massa delle macromolecole presenti nell’acqua sulla parete e formazione di un layer di adsorbimento (condizionamento);
- II. adesione dei batteri al layer di adsorbimento (dovuto al suo elevato contenuto nutritivo);
- III. adesione irreversibile dei batteri (o dei cluster) alla parete attraverso la creazione di legami permanenti tra microrganismi e layer superficiale;
- IV. sviluppo di colonie mature con la produzione di EPS (sostanze polimeriche extracellulari), favorito dal flusso continuo dell’acqua che è fonte di nuovi nutrienti.

La crescita dello spessore di biofilm è caratterizzata da un ritardo iniziale, dovuto alle fasi (I) e (II) (Figura 1.1).

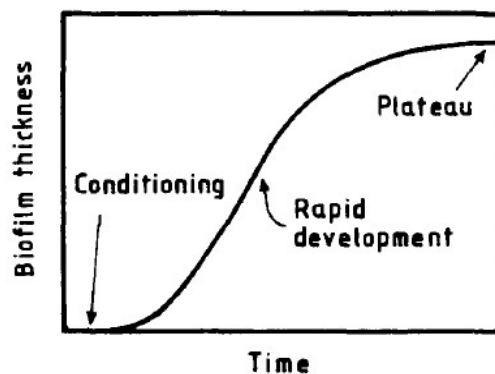


Figura 1.2. Curva ideale dello sviluppo di biofilm (Melo, 1997).

Lo sviluppo di biofilm si manifesta maggiormente in corrispondenza di tratti della rete dove la velocità di flusso dell’acqua è ridotta (diramazioni, curve, raccordi, valvole) o

dove si stabiliscono condizioni di potenziale ristagno (bracci morti, tubi delle utenze private, rubinetti, guarnizioni, raccordi). L’adesione dei microrganismi alla superficie e la loro crescita è condizionata dalle caratteristiche e dalla quantità del substrato, dall’idrodinamica del mezzo acquoso (avvezione, dispersione), dalle caratteristiche dell’acqua nei vari punti delle tubazioni (temperatura, pH, livello di nutrienti, forza ionica), dalla concentrazione di composti inibenti (disinfettanti) e da varie proprietà della superficie cellulare. L’effetto complessivo di tutti questi processi è molto difficile da spiegare (Zhang et al., 2004). E’ stato osservato che l’estensione della colonizzazione microbica aumenta proporzionalmente con la rugosità della superficie. Inoltre, i microrganismi tendono ad aderire più facilmente a superfici idrofobiche e non polari (come il teflon e altre materie plastiche), piuttosto che a materiali idrofili (come il vetro o i metalli) (Bendinger et al., 1993). Per una velocità di 1.2 m/s in una tubazione, è stato dimostrato che un incremento nella disponibilità dei nutrienti da 4 mg/L a 10 mg/L ha comportato un incremento dello spessore di biofilm del 400% (Melo, 1997). L’incremento di velocità, a parità di altre condizioni, da 0.54 m/s a 2 m/s ha portato invece a una riduzione dello spessore di circa 10 volte (Melo et al., 1988; Vieira et al., 1993), poiché determina l’incremento degli sforzi di taglio del flusso d’acqua, con un conseguente maggior distacco di biomassa dal biofilm. Un parametro del biofilm fortemente influenzato dagli sforzi di taglio è la densità volumetrica. Già nel 1981, Characklis riportò risultati sperimentali relativi alla dipendenza della densità del biofilm dal carico di substrato organico e dalle condizioni idrodinamiche in un reattore anulare; i valori di densità risultarono nell’intervallo 10-65 kg/m³, incrementando all’aumentare degli sforzi di taglio e del carico di substrato (Wasche et al., 2002). Tali valori sono stati confermati in studi successivi (Lemos et al., 2014; Peyton, 1996; Prachanurak et al., 2019).

L’acqua potabile nei sistemi di distribuzione è un ambiente oligotrofo, in cui sono presenti basse concentrazioni di nutrienti, necessari per la crescita microbica; inoltre la presenza di disinfettante residuo può ritardare la crescita anche in presenza di nutrienti. Il biofilm offre numerosi vantaggi per la sopravvivenza e la moltiplicazione dei batteri in queste condizioni: ricco di nutrienti e con effetto protettivo sui microrganismi nei

confronti dei disinfettanti, è anche un sito potenziale per il trasferimento di caratteri di virulenza e resistenza agli antibiotici (Momba et al., 2000). Il biofilm può ospitare un’ampia varietà di microrganismi (tra cui *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Sarcina*, *Micrococcus*, *Bacillus* e anche alcuni ceppi di coliformi). Grazie alla loro organizzazione all’interno del biofilm, i microrganismi possono mantenere una sinergica collaborazione tra specie differenti e, di conseguenza, riescono a degradare anche substrati complessi (Allison et al., 2000). All’interno della struttura si stabiliscono microambienti caratterizzati da gradienti fisici e chimici, in cui un ruolo fondamentale viene svolto dagli EPS (composti da polisaccaridi e proteine escrete dai batteri stessi, che formano matrici altamente idratate). La matrice può sequestrare nutrienti dall’ambiente ed è quindi parte di una strategia generale per la sopravvivenza in condizioni oligotrofiche (Decho and Lopez, 1993). Un biofilm maturo può essere spesso fino a 200 μm e può causare una riduzione dei livelli di ossigeno, creando condizioni anossiche negli strati profondi del biofilm; tali condizioni possono portare allo sviluppo di batteri solfato-riduttori, la cui attività potrebbe determinare fenomeni di corrosione delle tubazioni e sviluppo di cattivi odori (ISS, 2008).

La disinfezione dell’acqua, solitamente posta come ultima unità operativa in un impianto di potabilizzazione, ha come obiettivo l’inibizione della ricrescita batterica e il mantenimento delle caratteristiche igienico-sanitarie dell’acqua in uscita dall’impianto lungo la rete di distribuzione. Esistono diverse tipologie di disinfettanti e sistemi di disinfezione, ognuno dei quali presenta vantaggi e svantaggi, rendendo impossibile l’identificazione di un sistema ideale per tutte le circostanze. I cloro-derivati (cloro gas Cl_2 , ipoclorito di sodio NaClO , ipoclorito di calcio $\text{Ca}(\text{ClO})_2$) sono i disinfettanti più comunemente utilizzati; la loro attività altera la permeabilità cellulare dei microrganismi e produce un danno a livello degli acidi nucleici e degli enzimi cellulari (ISS, 2008). Sono persistenti, mantenendosi lungo la rete di distribuzione come cloro attivo libero (concentrazioni stabilite dalla normativa italiana vigente pari a 0,2 mg/L, D.Lgs.31/2001 e s.m.i.), contribuendo al mantenimento di condizioni sfavorevoli per la sopravvivenza dei microrganismi e assicurando protezione contro la ricrescita batterica. Tuttavia, la risposta alla disinfezione è diversa in funzione dei diversi gruppi microbici presenti in

acqua: batteri eterotrofi o autotrofi, batteri indicatori, patogeni, virus, protozoi, funghi, parassiti. Alcuni virus e cisti di protozoi, quali *Giardia* e *Cryptosporidium*, sopravvivono più a lungo rispetto ai batteri (come *Escherichia coli*, enterococchi e salmonelle) che hanno una ridotta capacità di sopravvivenza nelle acque disinfettate (ISS, 2008). Una volta distaccata dal biofilm, la biomassa è soggetta al disinfettante residuo presente nel bulk; se la concentrazione di disinfettante è bassa (basse cinetiche di inattivazione), i batteri distaccatisi possono sopravvivere per lunghe distanze all’interno del sistema di distribuzione (DiGiano and Zhang, 2001). Questo distacco comporta problemi di colorazione dell’acqua e la presenza di batteri patogeni nell’acqua conferita alle utenze. Tra i batteri patogeni più studiati vi è la *Legionella pneumophila*, malattia di diffusione globale che colpisce l’apparato respiratorio (Rodríguez-Martínez et al., 2015). Nelle reti di distribuzione, *Legionella p.* può vivere e moltiplicarsi all’interno dei protozoi presenti nel biofilm (Horn et al., 2005; Steinert et al., 2007). Inoltre, il distacco di biomassa può contribuire ai precursori dei DBPs (Abokifa et al., 2016). I comuni disinfettanti sono inefficaci nel controllare l’adesione e lo sviluppo di biofilm; per prevenire la ricrescita batterica e la formazione di biofilm sarebbero necessarie concentrazioni di disinfettante più elevate di quelle consentite, considerando che la tolleranza ai biocidi della flora microbica costituente i biofilm è di due/tre ordini di grandezza maggiore rispetto a quella dei microrganismi presenti nel bulk (Paquin et al., 1992). Un eccessivo dosaggio di cloro in rete comporterebbe lo sviluppo di eccessive concentrazioni di trihalometani (THMs: Trihalomethanes), formati dall’interazione del cloro con NOM e bromuro (Cristo et al., 2014), con conseguenti effetti cancerogeni (Weinberg, 2002).

1.2.2. Rischio chimico: rilascio di BPA

La causa principale dei problemi di salute associati all’acqua di un sistema di approvvigionamento è la contaminazione microbiologica (WHO, 2011). Tuttavia, un contributo significativo è dovuto anche alla contaminazione chimica (WHO, 2011). Essa può essere dovuta all’immissione accidentale o volontaria di composti chimici in rete, oppure derivare dalle reazioni chimiche tra i costituenti presenti nel bulk o alla parete.

I disinfettanti utilizzati per il controllo della qualità microbiologica possono dar luogo a reazioni che portano alla formazione di sottoprodotti pericolosi per l’uomo. L’esempio più comune è la produzione di DBPs. I THMs e gli acidi aloacetici (HAA) sono i sottoprodotti più studiati. In particolare, i THM sono composti cancerogeni e creano danni epatici, ai reni ed al sistema nervoso.

L’acqua potabile, lungo il sistema di distribuzione, è esposta a differenti tipologie di materiali (costituenti delle tubazioni, serbatoi, valvole, raccordi, guarnizioni); essa può rimanere nelle condutture per giorni, durante i quali fenomeni di corrosione e migrazione di composti ne possono alterare la qualità (Rajasärkkä et al., 2016). La corrosione è il risultato del deterioramento delle tubazioni causato da reazioni di ossidazione che si verificano sulla loro superficie interna (Benson et al., 2012). Il rilascio nell’acqua di composti tossici, come arsenico, piombo, cadmio, zinco, rame, ferro, in reti affette da problemi di corrosione è stato oggetto di studio di numerosi articoli presenti in letteratura (Benson et al., 2012; Burkhardt et al., 2017; Ng et al., 2018; Ohar et al., 2015).

La riabilitazione delle tubazioni vecchie presenti nelle reti di distribuzione è un argomento molto dibattuto negli ultimi anni. Le tubazioni eccessivamente datate sono quelle più soggette a problemi di corrosione, perdite, formazione di biofilm e a un maggiore rilascio di composti tossici (ferro, rame, zinco, piombo) nell’acqua (Rajasärkkä et al., 2016). Il relining è una tecnologia di ricopertura delle pareti interne di tubature danneggiate attraverso l’utilizzo di materiali compositi (Palmiotto et al., 2015). Polimeri organici come le resine epossidiche e il poliuretano sono i materiali di più comune uso adottati per il relining. Le resine epossidiche sono caratterizzate da un’ottima stabilità termica e da un attaccamento ermetico alle superfici metalliche e ceramiche. Le resine sono composte da polimeri formati direttamente in situ dalla reazione tra un agente indurente e un pre-polimero (Bruchet et al., 2014). La procedura di installazione delle resine prevede le seguenti fasi (Rajasärkkä et al., 2016):

- I. il tubo viene vuotato dal liquido e viene operata un’essiccazione dello sporco, della ruggine e del calcare presenti;

- II. viene eseguita la pulizia meccanica del tubo secondo un processo di sabbiatura: questo tipo di processo permette di rimuovere i depositi interni al tubo senza danneggiare o peggiorare le pareti del tubo da risanare;
- III. le resine epossidiche vengono iniettate mediante “calze” che sono gonfiate all’interno del tubo (attraverso insufflazione di aria o acqua) per farle aderire alle pareti interne, formando una pellicola protettiva tra acqua che scorre all’interno del tubo e parete; successivamente si procede alla polimerizzazione delle resine mediante radiazione UV, passaggio di vapore o riscaldamento dell’acqua.

L’indurimento della resina e la formazione di uno strato protettivo permanente impiega generalmente 12-24 ore, dopo il quale il sistema può essere rimesso in funzione.

Il bisfenolo A (BPA) è un monomero molto utilizzato nella produzione di resine epossidiche e policarbonati (Luttrell, 2014). La sua struttura chimica è composta da due anelli benzenici, a cui sono legati due gruppi idrossilici e due gruppi metile (Figura 1.3).

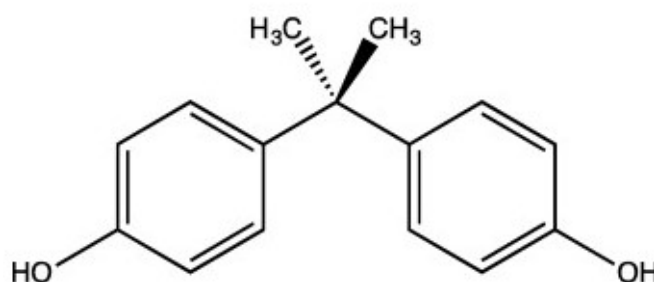


Figura 1.3. Struttura chimica del Bisfenolo A (Luttrell, 2014).

Recentemente, il fatto di aver riconosciuto il BPA come interferente endocrino ha fatto ripensare alla sicurezza della pratica del relining (Palmiotto et al., 2015). Un interferente endocrino (ED, Endocrine Disrupter) è una sostanza che interferisce con la produzione, il rilascio, il trasporto, il metabolismo, l’associazione, l’azione, o l’eliminazione degli ormoni naturali presenti nel corpo responsabili della fertilità e del mantenimento dell’omeostasi cellulare (Bae et al., 2002). Inoltre, il BPA è una delle cause dello sviluppo di tumori al seno e alla prostata, anomalie genitali nei bambini di sesso maschile, pubertà precoce nelle femmine, e disordini metabolici come il diabete e l’obesità (Metz, 2016). L’incompleta polimerizzazione delle resine epossidiche potrebbe causare il

rilascio di BPA, con conseguenti rischi per la salute (Amiridou and Voutsas, 2011). Un lungo periodo di esposizione a bassi livelli di concentrazione di BPA (0,5 mg/kg peso corporeo) potrebbe comportare conseguenze fisiologiche negative sull’uomo (Fan et al., 2014). Per questo, l’utilizzo di BPA nella produzione di prodotti per bambini è stato bannato dal 2008 in molti paesi europei (Fan et al., 2014). Inoltre, il relining con resine epossidiche non è consentito in Germania, e non è raccomandato in Svezia (Rajasärkkä et al., 2016). Tuttavia, limiti legislativi sulla concentrazione di BPA nell’acqua non sono ancora stati definiti per la mancanza di un’evidenza scientifica di effetti avversi alla salute umana per bassi livelli di esposizione (Lane et al., 2015). Nel dicembre 2017, l’EFSA (European Food Security Authority) ha discusso e convalidato un protocollo scientifico per la nuova valutazione dei rischi da esposizione a BPA. In attesa dei risultati della valutazione, nel 2018 la Commissione Europea ha preventivamente dettato come massimo valore di migrazione specifica di BPA nei o sui prodotti alimentari, da rivestimenti applicati a materiali e oggetti, un limite di 0,05 mg BPA per kg di prodotto alimentare (UE, 2018).

Gli studi di letteratura riportanti dati sul rilascio di BPA da tubazioni con relining sono pochi (Bae et al., 2002; Bruchet et al., 2014; Kosaka et al., 2012). Bae et al. (2002) ha indagato la dipendenza dalla temperatura e dalla tipologia di acqua del rilascio di BPA di tre tipologie di resine, effettuando test di leaching a 20, 50, 75, 100 °C su acqua deionizzata e di tubazione; la quantità di BPA rilasciata per unità di area di resina epossidica è nell’intervallo 1,68-273,12 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ per il campione A, 29,74-1734,05 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ per il campione B e 52,86-548,78 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ per il campione C, dipendenti dalla temperatura di test. In generale, la quantità di BPA rilasciata aumenta all’aumentare della temperatura; l’incremento è molto significativo per le temperature di 75 °C e 100 °C, di molto superiori rispetto alle temperature caratterizzanti le reti idriche di distribuzione (Bae et al., 2002). Gli studi di Kosaka et al. (2012) e di Bruchet et al. (2014) hanno evidenziato la variabilità che caratterizza il rilascio di BPA in funzione del tempo di installazione del relining ad una temperatura nell’intorno di 20 °C, attraverso prove di leaching effettuate rispettivamente in tubazioni domestiche e in batch. I risultati dei test eseguiti da Kosaka et al. (2012) sono su valori di rilascio massimi di circa 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$,

mentre quelli ottenuti da Bruchet et al. (2014) sono nell’intervallo 2,2-36 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. La differenza di valori di rilascio è dovuta alla diversa composizione chimica delle tipologie di resine analizzate nei test, parametro non riportato in nessun articolo di letteratura. In particolare, i risultati di concentrazione rilasciata in ng/L di un test di sei mesi eseguito per tre diverse resine da Bruchet et al. (2014) sono riportati in Figura 1.4. E’ possibile notare come anche le resine analizzate da uno stesso articolo, nelle stesse condizioni operative di test, abbiano comportamenti di rilascio significativamente diversi, sintomo che il contenuto di BPA nelle resine sia un importante parametro influenzante il fenomeno.

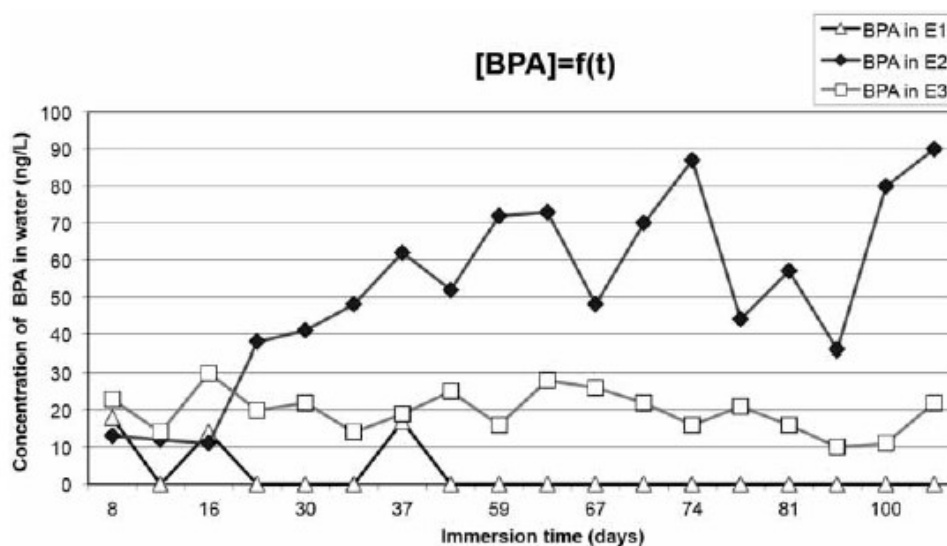


Figura 1.4. Rilascio di BPA di tre resine epossidiche diverse (E1, E2, E3) in funzione del tempo di installazione del relining (Bruchet et al., 2014).

1.3. Modellazione della qualità dell’acqua

Lo sviluppo di analisi caso-specifiche dei potenziali rischi del sistema idrico e di strumenti in grado di modellare casi di alterazione della qualità dell’acqua lungo una rete di distribuzione è fondamentale, al fine di comprendere il movimento e il comportamento dei contaminanti e affinché si possano pianificare strategie e interventi per il rispetto dei requisiti di qualità (Ratnayake and Jayatilake, 1999). Sono perciò necessarie stazioni di monitoraggio in tempo reale all’interno della rete, che devono essere posizionate nei

punti ottimali per il controllo qualitativo dell’intera area servita dal sistema (Roopa et al., 2017). Inoltre, per un miglior controllo di una specifica rete di distribuzione, possono essere implementati modelli matematici per la previsione dei cambiamenti spazio-temporali della qualità dell’acqua (Clark et al., 2005). L’utilizzo di modelli descrittivi di un fenomeno consente l’adozione di un approccio integrale, cioè l’extrapolazione di risultati quando non si hanno dati misurati sul campo, la previsione dell’evoluzione del fenomeno e perciò la definizione di strategie operative. Va comunque sottolineato che la qualità di un modello dipende dalla qualità dei dati in input al modello e dalla comprensione dei processi fisici, chimici e biologici complessi da simulare (Albert et al., 2017). In letteratura, sono disponibili sia modelli statistici, basati su un’analisi di regressione, sia modelli deterministici, basati su un approccio teorico. I modelli statistici sono utilizzati per interpretare i risultati di dati ottenuti in campo e, specificatamente, permettono di determinare i fattori influenzanti il fenomeno; tuttavia, questi modelli sono molto spesso limitati dalla frequenza di campionamento e dal numero di siti di campionamento, limitati per ragioni economiche (DiGiano and Zhang, 2001). L’alternativa all’approccio statistico è lo sviluppo di modelli matematici deterministici che devono però includere sia le variazioni spaziali che quelle temporali dei parametri che influenzano il fenomeno. Molti modelli disponibili in letteratura sono molto complessi e spesso contengono troppi parametri interdipendenti, rendendone difficile la validazione e la calibrazione (Rubulis et al., 2007).

1.3.1. Modelli di crescita del biofilm

Il controllo della formazione di biofilm è uno dei maggiori obiettivi per ottenere un’acqua potabile salubre e con caratteristiche di qualità idonee; da qui la necessità di sviluppare modelli matematici che possano valutare in maniera approfondita il comportamento di questo fenomeno per dare un supporto alla pianificazione di interventi ed operazioni per la minimizzazione degli impatti relativi. I processi di base di un modello deterministico descrittivo della ricrescita batterica sono rappresentati in Figura 1.5 e comprendono (DiGiano and Zhang, 2001):

- crescita dei batteri liberi (bulk) e dei batteri alla parete (biofilm);

- mortalità batterica;
- interazione tra i batteri presenti nel bulk e quelli nel biofilm;
- consumo di substrato;
- effetto di inibizione del cloro libero sull’attività batterica e suo decadimento lungo la rete.

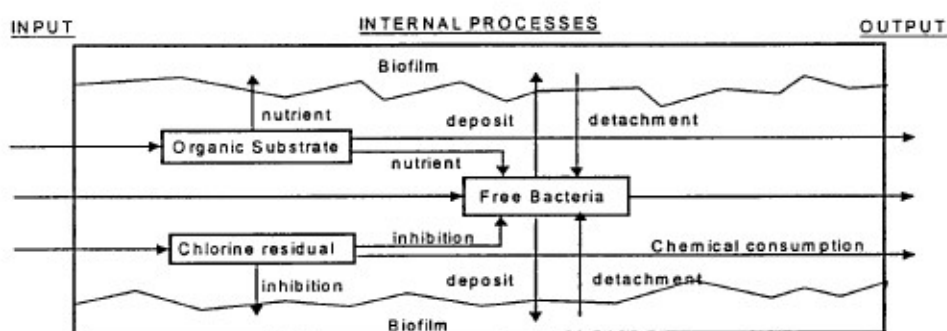


Figura 1.5. Rappresentazione schematica dei processi di base considerati in un modello di ricrescita batterica (DiGiano and Zhang, 2001).

In Tabella 1.1 sono riportati i modelli deterministici più importanti, sviluppati fino ad oggi, relativi alla crescita di biofilm.

Tabella 1.1. Comparazione dei modelli deterministici principali di crescita del biofilm. Legenda: T = temperatura, Cl = concentrazione di cloro, BDOC = concentrazione di carbonio organico biodegradabile, Xb = concentrazione di biomassa nel bulk, Xa = concentrazione di biomassa nel biofilm/alla parete ('attached').

Modello	Connesso a modello idraulico?	Parametri del modello	Input	Output	Nutriente limitante	Proprietario	Riferimento
SANCHO	No	19, ottenuti sperimentalmente	T, Cl, BDOC, Xb	Xb, Xa, Cl, BDOC	Carbonio	Si	(Servais and Billen, 1995)
PICCOBIO	Si, PICCOLO	Ottenuti dalla letteratura	T, Cl, Nutrienti	Xb, Xa	Carbonio	Si	(Piriou et al., 1998)
ZHANG	Si, EPANET	12, ottenuti dalla letteratura	T, Cl, BDOC, Xb, Xa	Xb, Xa, Cl, BDOC	Carbonio	No	(Zhang et al., 2004)

Il modello SANCHO (Servais and Billen, 1995) presenta tre significativi inconvenienti. Innanzitutto, il modello descrittivo non è connesso ad un modello idraulico; questo comporta l’impossibilità di prevedere la crescita batterica in condizioni dinamiche, in funzione delle variazioni della velocità di flusso dell’acqua e dei cambiamenti della qualità dell’acqua entrante nel sistema di distribuzione. In secondo luogo, devono essere specificati 19 parametri in input, di cui solo 5 sono risultati fortemente significativi dai risultati dell’analisi di sensitività eseguita sul modello (Cigana et al., 1997). Infine, SANCHO è un prodotto proprietario, per cui non sono disponibili tutte le informazioni scientifiche riguardanti il modello, con conseguente impossibilità di simulazione e ulteriori sviluppi del modello da terze parti. PICCOBIO è anch’esso un modello proprietario che, al contrario del modello SANCHO, è accoppiato a un modello idraulico così da permettere l’elaborazione di un modello dinamico (Dukan et al., 1996): le concentrazioni di ogni specie vengono ricavate in funzione del tempo e della posizione all’interno del sistema di distribuzione. PICCOBIO è però caratterizzato da un numero ancora più elevato di parametri in input, complicando ulteriormente la descrizione matematica dei processi di crescita batterica.

Il modello sviluppato da Zhang (Zhang et al., 2004) elabora previsioni in condizioni dinamiche, assumendo ipotesi semplificate rispetto ai processi di interesse e riducendo a 12 il numero di parametri in input. Le maggiori assunzioni che governano il modello sono le seguenti.

- I. Il trasporto advettivo-dispersivo si verifica solo in direzione assiale.
- II. Il coefficiente di dispersione idraulica è il medesimo in tutta la rete di distribuzione.
- III. Le variabili dipendenti sono i batteri liberi nel bulk, i batteri nel biofilm formato sulla superficie interna della tubazione, il carbonio organico disciolto biodegradabile (substrato) nel bulk e il cloro nel bulk.
- IV. Esistono interazioni tra batteri liberi e batteri alla parete (i batteri liberi possono depositarsi sul biofilm diventando parte integrante di esso, e viceversa).

- V. Il biofilm è uno strato uniforme di biomassa in cui la diffusione del substrato e del cloro non è caratterizzata da un rateo limitante.
- VI. Il rateo di crescita batterica dipende solo dal substrato, dalla temperatura e dalla concentrazione di cloro (fattore di inibizione).

L’equazione di avvezione-dispersione applicata in ogni tubazione, sia in condizioni di flusso stazionarie che in condizioni non stazionarie, è:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -v \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_d \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \sum_{j=1}^n r_{ij} \quad (1)$$

Dove:

C_i = concentrazione della specie i ($\mu\text{g/L}$),

t = tempo (h),

x = tratto di tubazione in direzione longitudinale (m),

v = velocità di flusso dell’acqua (m/h),

D_d = coefficiente di dispersione (m^2/h),

r_{ij} = rateo della specie i nella reazione j^{th} ($\mu\text{g/L/h}$).

La crescita netta dei batteri liberi nel bulk, X_b , è data dal modello classico:

$$r_{X_b} = (\mu_b - k_d)X_b \quad (2)$$

dove:

r_{X_b} = rateo di crescita di X_b ($\mu\text{g/L/h}$),

X_b = concentrazione dei batteri nel bulk ($\mu\text{g/L}$),

μ_b = rateo costante di crescita dei batteri liberi nel bulk (h^{-1}),

k_d = rateo costante di mortalità batterica (h^{-1}).

Il rateo μ_b dipende dal substrato S secondo la cinetica di Monod, dalla concentrazione di cloro Cl e dalla temperatura T :

$$\mu_b = \begin{cases} \mu_{max,b} \left(\frac{S}{S+K_s} \right) \exp \left(-\frac{Cl_2 - Cl_{2,t}}{Cl_{2,c}} \right) \exp \left(-\left(\frac{T_{opt} - T}{T_{opt} - T_i} \right)^2 \right) & se \ Cl_2 > Cl_{2,t} \\ \mu_{max,b} \left(\frac{S}{S+K_s} \right) \exp \left(-\left(\frac{T_{opt} - T}{T_{opt} - T_i} \right)^2 \right) & se \ Cl_2 \leq Cl_{2,t} \end{cases} \quad (3)$$

dove:

S = concentrazione di substrato (mg_C/L),

$\mu_{max,b}$ = rateo massimo di crescita della biomassa nel bulk (h^{-1}),

K_s = costante di semi-saturazione del substrato (mg_C/L),

T = temperatura ($^{\circ}C$),

T_{opt} = temperatura ottimale per l’attività batterica ($^{\circ}C$),

T_i = costante di controllo dell’incremento dell’attività batterica all’aumentare della temperatura ($^{\circ}C$),

Cl = concentrazione di cloro (mg/L),

$Cl_{2,t}$ = concentrazione limite di cloro sotto alla quale il cloro non ha influenza sull’attività batterica (mg/L),

$Cl_{2,c}$ = concentrazione caratteristica di cloro (mg/L).

Il substrato S è assunto come carbonio organico disciolto biodegradabile (BDOC). T_{opt} e T_i tengono in considerazione l’adattamento della comunità batterica se la temperatura rimane costante e possono essere espressi come (DiGiano and Zhang, 2001):

$$T_{opt}(T) = 40 - \frac{20 - T}{20} \quad (4)$$

$$T_i(T) = 18 - \frac{20 - T}{2} \quad (5)$$

Il processo di deposizione della biomassa sul biofilm alla parete segue una cinetica di primo ordine rispetto alla concentrazione X_b . Il rateo di distacco di biomassa dal biofilm segue anch’esso una cinetica di primo ordine, ma rispetto alla concentrazione di batteri

alla parete X_a e alla velocità di flusso v . Per cui, la perdita netta di batteri dal bulk può essere espressa secondo il rateo

$$(r_{X_b})_{perdita\ netta} = -k_{dep}X_b + \frac{k_{det}X_a v}{R_h} \quad (6)$$

dove:

X_a = concentrazione dei batteri adesi alla parete ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$),

k_{dep} = costante cinetica di primo ordine della deposizione dei batteri del bulk sulla parete (h^{-1}),

k_{det} = costante cinetica di primo ordine del distacco dei batteri dal biofilm (h^{-1})/(m/s),

R_h = raggio idraulico della tubazione (L/cm^2).

Si consideri come sistema di riferimento un tratto infinitesimo di tubazione. Il bilancio di massa dei batteri liberi è ricavato dalla sostituzione delle equazioni (2) e (6) nell’equazione (1):

$$\frac{\partial X_b}{\partial t} = -v \frac{\partial X_b}{\partial x} + D_d \frac{\partial^2 X_b}{\partial x^2} + (\mu_b - k_d)X_b - k_{dep}X_b + \frac{k_{det}X_a v}{R_h} \quad (7)$$

Il modello di Zhang modella la crescita di biofilm ricavando come output la concentrazione in massa della biomassa sviluppata alla parete X_a in [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]. Il bilancio di massa relativo alla biomassa adesa alla parete X_a (biofilm) non dipende dal trasporto dell’acqua nel bulk. La descrizione del rateo netto di crescita è simile a quello dei batteri liberi (Eq. (3)) con l’unica differenza nel valore di $Cl_{2,t}$, in questo caso maggiore poiché i batteri nel biofilm hanno una resistenza maggiore all’inattivazione ad opera del cloro:

$$\frac{\partial X_a}{\partial t} = (\mu_a - k_d)X_a + k_{dep}X_b R_h - k_{det}X_a v \quad (8)$$

Il bilancio di massa del substrato presente nel bulk comprende i consumi dovuti all’attività sia dei batteri liberi che di quelli facenti parte del biofilm:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -v \frac{\partial S}{\partial x} + D_d \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} - \left(\frac{1}{Y_g \beta} \right) \left(\frac{\mu_a X_a}{R_h} + \mu_b X_b \right) \quad (9)$$

con:

Y_g = coefficiente di resa cellulare, equivalente alla massa di batteri prodotti per unità di massa di substrato consumato (mg_C/mg_C),

β = numero di batteri prodotti per ogni milligrammo di carbonio organico di biomassa cellulare ($cellule/mg_C$).

Il cloro presente nell’acqua decade a causa delle reazioni di ossidazione che avvengono sia nel bulk che alla parete. Il modello assume una cinetica di primo ordine per quanto riguarda il decadimento nel bulk (k_b = costante cinetica di primo ordine, h^{-1}); per le ossidazioni che avvengono nel biofilm viene invece considerata una cinetica di ordine zero, indipendente quindi dalla concentrazione di disinfettante presente in acqua (k_w = costante cinetica di ordine zero, $mg/cm^2/h$). Il bilancio di massa relativo al cloro derivante da queste assunzioni è:

$$\frac{\partial Cl_2}{\partial t} = -v \frac{\partial Cl_2}{\partial x} + D_d \frac{\partial^2 Cl_2}{\partial x^2} - k_b Cl_2 - \frac{k_w}{R_h} \quad (10)$$

Le assunzioni e le equazioni proposte da Zhang et al. (2004) sono alla base di altri modelli riportati in letteratura negli ultimi anni (DiGiano and Zhang, 2001; Rubulis et al., 2007).

1.3.2. Modelli di rilascio del BPA

In letteratura non sono presenti articoli riportanti modelli di rilascio in acqua di BPA da resine epossidiche. Fan et al. (2014) ha studiato il rilascio di BPA da 16 brands diversi di bottigliette d’acqua in PET (polietilene teraftalato) a 4, 25 e 70 °C, utilizzando come modello di rilascio l’equazione cinetica di primo grado riportata di seguito (Fan et al., 2014):

$$C = C_{max} * (1 - \exp(-b \cdot t)) \quad (11)$$

dove:

C = concentrazione rilasciata di BPA al tempo t (ng/L),

C_{max} = concentrazione massima rilasciata di BPA (ng/L),

t = durata del rilascio (settimane),

b = costante cinetica di primo ordine (settimane⁻¹).

Il rateo di rilascio decresce nel tempo, indicando che la migrazione di BPA da bottiglie in PET raggiunge a lungo termine un equilibrio. La diminuzione del rateo di rilascio è testimoniata da altri studi che hanno analizzato il rilascio di composti organici da polimeri plastici: in particolare sono stati descritti i rilasci di VC (cloruro di vinile) da PVC (polivinilcloruro) e di TOC da generici materiali plastici (Bucheli-Witschel et al., 2012; Walter et al., 2011).

L’utilizzo di modelli cinetici di primo ordine per la descrizione della migrazione di un composto da un materiale plastico è stato utilizzato anche in altri articoli. Rungchang et al. (2013) ha descritto il rilascio di antimonio in acqua da bottigliette di plastica in PET di 80 diversi brands commerciali a 25, 40, 55 e 70 °C (Rungchang et al., 2013). Endo et al. (2013) ha modellato il rilascio di composti organici, i PCB (policlorobifenili), da pellets di plastica marina in PE (polietilene) (Endo et al., 2013). Infine, il modello cinetico di primo ordine è stato utilizzato anche per la descrizione del rilascio di VOC (Composti Organici Volatili) da caffè torrefatto e macinato (Mateus et al., 2007).

1.3.3. Strumenti per la modellazione: EPANET/EPANET-MSX

I modelli di qualità necessitano di essere accoppiati ad un modello idraulico al fine di avere uno strumento pratico per la valutazione della variazione spazio-temporale degli inquinanti di interesse. Sono disponibili più software in grado di simulare le condizioni idrodinamiche dell’acqua e dei suoi costituenti all’interno di un sistema di distribuzione: esempi sono EPANET, PICCOLO, HR-InfoWater (Fattoruso et al., 2015; Piriou et al., 1998; Rossman, 2000). Lo standard del settore è rappresentato da EPANET. Questo poiché EPANET è un software ‘open source’ (di pubblico dominio) rilasciato da USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) ed è disponibile gratuitamente online (Ramana et al., 2015). Esso esegue simulazioni di lungo periodo per la modellazione delle dinamiche idrauliche e qualitative di sistemi di distribuzione di acque potabili (Rossman, 1994) ed è in grado di analizzare reti di distribuzione composte da un numero illimitato di

tubazioni e serbatoi (Ramana et al., 2015). EPANET considera una rappresentazione geometrica della rete di tubazioni, lungo la quale vengono settate delle condizioni iniziali (come per esempio i livelli dell’acqua nei serbatoi, oppure le concentrazioni di una specie chimica immessa in un determinato nodo o serbatoio, etc) e le regole sotto cui il sistema opera, e usa queste informazioni per calcolare i flussi, le pressioni e la qualità dell’acqua (di una singola specie) in tutta la rete, per un definito periodo di tempo (durata della simulazione) (Rossman, 2000). EPANET è stato sviluppato come strumento di ricerca per il miglioramento della comprensione del movimento e del trasporto dei costituenti delle acque potabili in sistemi idrici di distribuzione (Rossman, 1994). Il suo motore di calcolo viene usato da molte aziende commerciali ed il suo formato di file “.inp”, che rappresenta la topologia della rete, la richiesta idrica e le regole di controllo, è supportato da molti pacchetti di modellazione gratuiti e commerciali. La più comune applicazione di EPANET per la valutazione della qualità dell’acqua è il decadimento della concentrazione di cloro lungo il sistema di distribuzione (Clark et al., 2005; Ratnayake and Jayatilake, 1999). Di seguito sono riportate alcuni dei vantaggi principali nell’utilizzo di EPANET come strumento per l’analisi dei sistemi di distribuzione (Venkata Ramana et al., 2015):

- le perdite di carico dovute all’attrito sono calcolate utilizzando le formule di Darcy-Weisbach o di Mannings;
- ha la capacità di considerare le perdite minori dovute a raccordi, giunti a T e gomiti;
- può risolvere simulazioni in cui le domande idriche delle utenze per ogni nodo variano nel tempo.

EPANET è però in grado di analizzare il trasporto e la diffusione di una singola specie (costituente dell’acqua) per volta. L’approccio di singola specie nella modellazione della qualità dell’acqua è inefficiente e non realistico, poiché in un sistema di distribuzione idrico possono coesistere differenti specie chimiche e biologiche contemporaneamente (Seyoum and Tanyimboh, 2017).

EPANET-MSX (Multi-Species-Extension) è un’estensione di EPANET che risolve questo problema; questo modello analizza la qualità dell’acqua nei sistemi di distribuzione basandosi sul modello idraulico simulato da EPANET, consentendo di simulare le reazioni e le dinamiche di trasporto di più specie fisiche/chimiche/biologiche presenti nell’acqua simultaneamente (Shang et al., 2008). EPANET-MSX viene utilizzato tramite un toolkit: si tratta di una libreria di funzioni che possono essere sfruttate mediante linguaggi di programmazione come Microsoft C/C++, Delphi Pascal, Visual Basic e MatLab. Prima di utilizzare qualsiasi funzione MSX, è però necessario fornire in input un file EPANET in formato “.inp” relativo ad una rete idrica sulla quale operare l’analisi multi-specie (Shang et al., 2008).

2. OBIETTIVI DEL LAVORO DI TESI

Il lavoro di tesi è stato incentrato sulla valutazione di due casi di alterazione della qualità dell’acqua:

- I. Lo sviluppo di biofilm sulle pareti interne delle tubazioni di una rete di distribuzione idrica.
- II. Il rilascio di BPA da tubazioni rivestite internamente da relining.

La parte del lavoro di tesi incentrata sulla modellazione della crescita di biofilm è associata al caso riguardante una parte di rete idrica di distribuzione di Romagna Acque nei pressi di Ravenna. Dalla letteratura analizzata, è stata riscontrata la necessità dello sviluppo di uno strumento di valutazione della crescita di spessore di biofilm sulla parete interna delle tubazioni di una rete di distribuzione. L’obiettivo del lavoro di tesi è stata l’implementazione e la validazione di un modello di analisi multi-specie descrittivo del fenomeno (ricavato dalla letteratura) in EPANET-MSX, che dia come output lo spessore di biofilm formatosi. Attraverso la simulazione delle condizioni reali presenti nel sistema, si è voluta creare una mappa che possa dare indicazioni sui punti più critici all’interno della rete. Successivamente, si è sottoposto il modello a un’analisi di sensitività, al fine di comprendere quali siano i parametri e le variabili più influenzanti l’output finale di spessore di biofilm. Infine, attraverso un’analisi di incertezza, si è voluta definire l’incertezza dei risultati del modello per comprendere la variabilità che potrebbe avere lo spessore nella rete reale rispetto ai dati predetti dalle simulazioni.

Il modello sullo spessore di biofilm implementato ha contribuito a parte del progetto Dirty Sensing, sviluppato dal Politecnico di Milano con la collaborazione di Romagna Acque, e selezionato come finalista per il Premio Horizon “Zero Power Water Monitoring”, recentemente lanciato dalla Commissione Europea nell’ambito del Programma europeo per la Ricerca e l’Innovazione Horizon 2020.

Il lavoro di tesi relativo al rilascio di BPA è stato associato al caso di studio di un’area di centro urbano in cui sono presenti due tratti di tubazione rivestiti internamente da relining. La valutazione del rilascio di BPA da resine epossidiche in tubazione soffre della

manca di dati sperimentali e di modelli capaci di fornire previsioni dell’entità del rilascio. L’obiettivo del lavoro di tesi è stato la creazione di un modello descrittivo del fenomeno utilizzando i pochi dati di rilascio di BPA dei test presenti in letteratura. Successivamente, si è voluto simulare il modello ottenuto in relazione al modello idraulico del centro urbano, al fine di creare uno strumento capace di definire quali siano i punti più a rischio all’interno della rete di distribuzione. La validazione del modello è stata un ulteriore obiettivo del lavoro di tesi, che non è stato conseguito per ragioni di tempo (campagna di monitoraggio ancora in corso).

3. MATERIALI E METODI

Il paragrafo 3.1 descrive la rete del caso di studio Romagna Acque riportandone il modello idraulico di EPANET e le caratteristiche dimensionali; successivamente, viene indicato il modello di crescita di biofilm simulato nel lavoro di tesi, con i parametri e le variabili in input utilizzate. La descrizione del modello idraulico del caso di studio centro urbano e la procedura per l’extrapolazione del modello di rilascio di BPA dai dati di letteratura sono gli argomenti trattati nel paragrafo 3.2. Il paragrafo 3.3 si sofferma sulle analisi statistiche eseguite nel lavoro di tesi, mentre i software utilizzati sono riportati nel paragrafo 3.4.

3.1. Rischio microbiologico: caso di studio Romagna Acque

Il caso di studio è costituito da un tratto di rete a Y, in cui l’acqua proveniente da due rami si miscela confluendo nel terzo ramo. Il modello idraulico della rete implementato in EPANET è riportato in Figura 3.1.

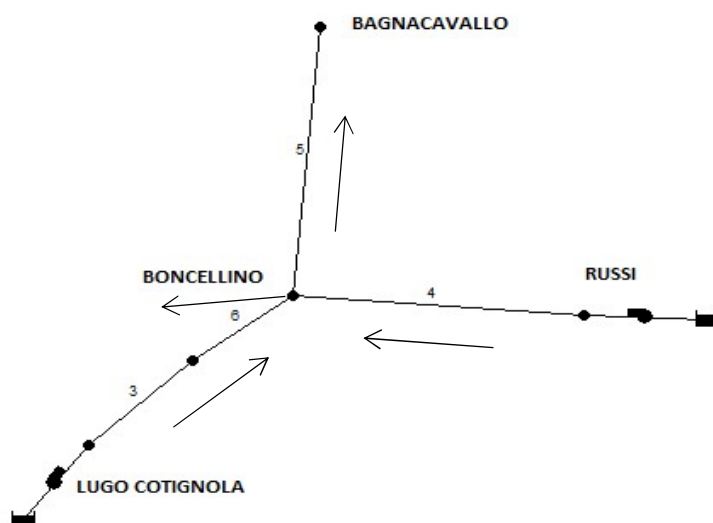


Figura 3.1. Rappresentazione EPANET della rete per il caso di studio di Romagna Acque.

La rete è costituita da quattro condotte (link) e cinque nodi. I due serbatoi e le due pompe riproducono le condizioni idrodinamiche dell’acqua proveniente dalle zone della rete che non sono oggetto di studio. L’acqua che deriva dalla frazione “Russi” si incontra con l’acqua proveniente da “Lugo Cotignola” nel nodo centrale della rete (“Boncellino”) e prosegue il suo percorso verso il nodo “Bagnacavallo”, estremo superiore della rete di

interesse. Nel nodo “Boncellino” parte dell’acqua è destinata ad un’utenza, con una richiesta di 68 L/s. Le caratteristiche dimensionali e i valori di scabrezza delle tubazioni sono stati ottenuti dal file EPANET e sono riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1. Caratteristiche dimensionali delle tubazioni della rete di Romagna Acque.

Link	Lunghezza [m]	Diametro [mm]	Scabrezza [μm]
3	280	600	100
6	327	450	100
4	7029	400	100
5	5298	450	100

Il modello sviluppato nel lavoro di tesi è basato sul modello di Zhang et al. (2004). Le equazioni descrittive del modello sono riportate nel paragrafo 1.3.1. I valori di spessore di biofilm S_p in μm sono stati ricavati dalla relazione tra la concentrazione X_a di biomassa sulla parete e la densità volumetrica del biofilm k_{sp} :

$$S_p = \frac{X_a}{k_{sp}} \quad (12)$$

La densità volumetrica k_{sp} è stata assunta pari a 40 kg/m^3 , valore riportato da Peyton (1996).

I valori dei parametri del modello utilizzati per la simulazione sono riportati in Tabella 3.2, e coincidono con i valori riportati da Zhang et al., (2004). I valori di temperatura (T) e cloro residuo (Cl) sono stati ottenuti da misurazioni dirette eseguite in situ, lungo tutto il periodo di simulazione: sono stati rilevati i valori di T nei nodi di Lugo Cotignola, Russi e Bagnacavallo e i valori di Cl solo nei nodi Lugo Cotignola e Russi. Il sensore utilizzato per le rilevazioni della temperatura è *Sensorex S272CD*, caratterizzato da un’incertezza strumentale di $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. In Tabella 3.3 sono riportati gli intervalli e i valori medi delle variabili in input misurate. I valori di concentrazione iniziale di biomassa nel bulk X_b e di concentrazione di substrato iniziale S utilizzati sono stati invece presi dalla letteratura (Rubulis et al., 2007), pari rispettivamente a $100 \mu\text{g/L}$ e a 10 mg/L .

Tabella 3.2. Valori dei parametri del modello utilizzati (Zhang et al., 2004).

Parametro	Valore	Unità di misura
$\mu_{\max,b}$	0,20	h^{-1}
$\mu_{\max,a}$	0,20	h^{-1}
$Cl_{2,t,b}$	0,03	mg/L
$Cl_{2,t,a}$	0,10	mg/L
$Cl_{2,c}$	0,20	mg/L
K_s	0,40	mg_c/L
k_{det}	0,03	$(h^{-1})/(m/s)$
k_{dep}	0,25	h^{-1}
k_d	0,06	h^{-1}
Y_g	0,15	mg_c/mg_c
k_b	0,03	h^{-1}
k_w	0,0026	$mg/(cm^2 \cdot h)$
β	10^9	cell/ mg_c

Tabella 3.3. Intervalli delle variabili in input misurate in situ e valori medi utilizzati nella valutazione del modello di biofilm.

Variabile	Unità di misura	Link/Nodo	Intervallo	Valore medio	Dev. Std
T	°C	Link 3-6	9,5 – 12,8	10,8	± 0,58
		Link 4	27,0 – 28,8	28,0	± 0,40
		Link 5	15,7 – 28,0	21,9	± 2,09
Cl	mg/L	Lugo Cotignola	0 – 0,086	0,041	± 0,0427
		Russi	0 – 0,125	0,039	± 0,0496

Il modello ha simulato la crescita dello spessore di biofilm nei link della rete dalle ore 16:00 del 9/07/2018 alle ore 0:00 del 26/08/2018, per un totale di 1160 ore di simulazione. La simulazione del modello è stata eseguita in condizioni medie settando in input i valori medi di temperatura e cloro residuo per ogni link. La temperatura nei diversi link è stata ipotizzata pari ai valori misurati nei nodi adiacenti. Per cui i link 3 e 6 sono caratterizzati dalle temperature misurate a Lugo Cotignola, il link 4 da quelle misurate a Russi e il link 5 da quelle di Bagnacavallo. I valori di concentrazione di biomassa X_b e di substrato S sono stati settati nei nodi in cui l’acqua entra nella rete di interesse (Lugo Cotignola e Russi).

3.2. Rischio chimico: caso di studio centro urbano

In Figura 3.2 viene riportata la parte di centro urbano in cui sono presenti i due tratti di tubazione rivestiti da relining, denominati A e B. Le caratteristiche dimensionali dei due tratti di tubazione e i valori di scabrezza sono stati rilevati dal modello EPANET e sono riportate in Tabella 3.4.

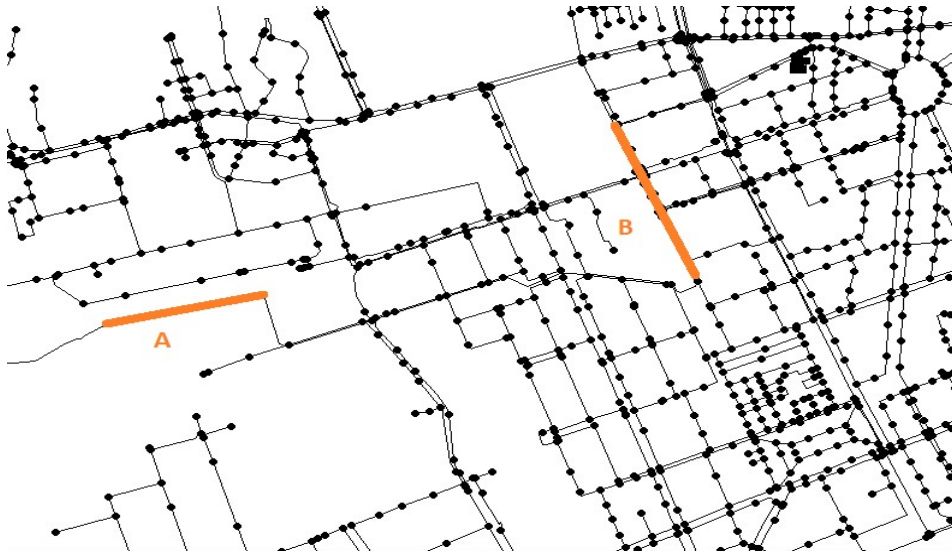


Figura 3.2. Rappresentazione della parte d’area urbana in cui sono presenti le tubazioni A e B di cui valutare il potenziale rilascio di BPA.

Tabella 3.4. Caratteristiche dimensionali dei tratti di tubazione rivestite da relining.

Tratto	Lunghezza [m]	Diametro [mm]	Scabrezza [μm]
A	510	1.200	1
B	605	1.200	1

Dai valori di lunghezza (L) e diametro (D) è stato possibile ricavare la superficie di contatto acqua-parete (A_{cont}) in m^2 e il volume del tratto di tubazione con relining (V) in m^3 :

$$A_{cont} = \pi DL \quad (13)$$

$$V = \pi \frac{D^2}{4} L \quad (14)$$

Il tempo di contatto acqua-parete (t_{cont}) in h è stato calcolato come segue:

$$t_{cont} = \frac{V}{Q} \quad (15)$$

dove Q è la portata di acqua espressa in m^3/h nelle tubazioni ricavata dalla simulazione del modello idraulico della rete.

Dai dati riportati negli studi di Kosaka et al. (2012) e di Bruchet et al. (2014), è stato possibile ricavare una curva della concentrazione di BPA rilasciata, normalizzata sul valore di rilascio dopo 21 giorni, in funzione del tempo d’installazione (t_{inst}). Dalla curva è stato possibile ottenere l’equazione descrittiva del modello.

L’equazione descrittiva del rilascio di BPA è stata implementata in MatLab per la valutazione del rilascio delle concentrazioni di BPA nel tempo dalle condotte rivestite internamente dalle resine epossidiche. Il vettore di valori ottenuto è stato settato nel modello idraulico in EPANET come input nei due nodi della rete situati a valle rispetto alle due tubazioni contenenti i tratti rivestiti A e B. La diffusività del BPA in acqua è stata presa dallo studio di Niesner and Heintz (2000), pari a $5,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Niesner and

Heintz, 2000). In EPANET si è dovuto inserire il valore di diffusività relativa, parametro definito come:

$$D_{rel} = \frac{D_{BPA}}{D_{Cl,20^{\circ}C}} \quad (16)$$

con $D_{Cl,20^{\circ}C}$ valore di diffusività del cloro a 20 °C, pari a $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ ft}^2/\text{d}$.

La simulazione idraulica è stata eseguita su un periodo di 182 giorni; è stata così valutata la diffusione spazio-temporale del BPA nella rete di distribuzione del centro urbano oggetto di studio attraverso la creazione di una serie di mappe.

3.3. Analisi statistiche

3.3.1. Analisi di sensitività e di incertezza

Le analisi di sensitività e incertezza sono state eseguite sul modello di crescita di biofilm. E’ stata svolta un’analisi di sensitività di tipo locale basata sulle derivate. Essa valuta come lo spessore di biofilm (output del modello) è influenzato da una piccola variazione di un singolo fattore del modello (un parametro o una variabile in input), mantenendo tutti gli altri fattori costanti. L’indice di sensitività è in genere rappresentato dalla pendenza della funzione che descrive il valore dell’output al variare del fattore in input, calcolato come segue (Neumann, 2012):

$$s_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \quad (17)$$

dove:

x_i = fattore i-esimo influenzante l’output del modello,

y = output del modello.

La misura di sensitività dipende tanto dall’ordine di grandezza della variabile di output quanto da quello del fattore influenzante l’output. Ciò rende impossibile il confronto tra le misure di sensitività della variabile di output calcolata rispetto a diversi fattori. Per

ovviare a questo inconveniente la funzione di sensitività viene normalizzata. Tale normalizzazione è stata eseguita rispetto al valore della variabile di output corrispondente al valore nominale del fattore y_i^{nom} e rispetto al valore nominale del fattore stesso x_i^{nom} :

$$s_i = \frac{x_i^{nom}}{y_i^{nom}} \frac{\partial y}{\partial x_i} \quad (18)$$

La derivata $\frac{\partial y}{\partial x_i}$ è calcolata nel punto medio dell’intervallo (Neumann, 2012). Sono stati calcolati e tabellati gli indici s_i^2 , pari al quadrato dei coefficienti di sensitività calcolati. Gli intervalli locali entro cui sono stati fatti variare i fattori per il calcolo degli indici di sensitività sono riportati nella Tabella 3.5.

Tabella 3.5. Intervalli locali dei fattori influenzanti l'output del modello utilizzati nell'analisi di sensitività.

Fattore	Unità di misura	Intervallo
$\text{Mu}_{\max,b}$	h^{-1}	0,10 ÷ 0,30
$\text{Mu}_{\max,a}$	h^{-1}	0,10 ÷ 0,30
k_s	mg_C/L	0,30 ÷ 0,50
k_{det}	$(\text{h}^{-1})/(\text{m}/\text{s})$	0,02 ÷ 0,04
k_{dep}	h^{-1}	0,15 ÷ 0,35
k_d	h^{-1}	0,05 ÷ 0,07
k_b	h^{-1}	0,02 ÷ 0,04
k_w	$\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$	0,0016 ÷ 0,0036
k_{sp}	mg/cm^3	30 ÷ 50
β	$\text{cell}/\mu\text{g}_C$	$0,5 \cdot 10^6$ ÷ $1,5 \cdot 10^6$
S_0	mg/L	5 ÷ 15
$X_{b,0}$	$\mu\text{g}/\text{L}$	90 ÷ 110
Cl	mg/L	0,00 ÷ 0,08
v	m/s	0,3 ÷ 0,5
T	$^{\circ}\text{C}$	10 ÷ 20

L’analisi di incertezza è stata eseguita secondo il metodo Monte Carlo (MC), valutando l’incertezza dello spessore in output del modello di biofilm rispetto all’incertezza delle variabili in input al modello (T e Cl). I passaggi da implementare sono i seguenti:

- I. si effettua un numero elevato di simulazioni deterministiche variando uno o più parametri in modo casuale secondo una statistica predefinita;
- II. si analizzano i risultati delle simulazioni su base statistica;
- III. si analizza il legame fra la statistica del parametro e quella dell’output del modello.

La forma della distribuzione di probabilità del parametro in input al modello può essere di vario tipo a seconda del caso in esame (uniforme, normale, esponenziale, ...). Il metodo adottato in questo lavoro di tesi per il campionamento casuale dei dati della distribuzione da sottoporre ad analisi è stato il *Simple Random Sample* (SRS, campionamento casuale semplice): si tratta di un metodo di tipo equiprobabilistico in cui si considera una popolazione di N unità dalla quale si estrae un campione di n unità distinte caratterizzate dalla stessa probabilità di entrare a far parte del campione.

E’ stata valutata l’incertezza del modello di crescita batterica derivante dall’incertezza strumentale del sensore utilizzato per le misurazioni dei valori di temperatura, pari a 0,1 °C. E’ stata considerata una distribuzione di probabilità uniforme. Il numero di simulazioni è stato di 50.

Successivamente, è stata analizzata l’incertezza proveniente dalla variabilità delle misurazioni reali di temperatura e cloro residuo, prima singolarmente e poi simultaneamente, facendo variare le due variabili nei rispettivi intervalli di valori misurati dai sensori in sito. La distribuzione dei dati reali di temperatura è risultata essere normale, mentre la distribuzione relativa ai dati di concentrazione di cloro uniforme. Per la temperatura sono state effettuate 600 simulazioni, mentre per il cloro 100. Per l’analisi simultanea dei due parametri sono state eseguite 200 simulazioni.

3.3.2. Analisi ANOVA

Sono state effettuate due tipologie di analisi della varianza ANOVA: una a due fattori (ANOVA a due vie) e due analisi a singolo fattore (ANOVA ad una via). L’analisi a due vie è stata eseguita sui dati ricavati dallo studio di Bae et al. (2002) per la valutazione dell’esistenza di un possibile effetto significativo della temperatura, della tipologia di acqua e della loro interazione sui valori di concentrazione di BPA rilasciati dalle tre differenti resine (di composizione diversa). Si è successivamente analizzato, attraverso due ANOVA ad una via, l’effetto della tipologia di resina sul rilascio di BPA: per questa seconda tipologia di analisi sono stati usati in input i dati di rilascio di tutte le resine oggetto degli studi di Kosaka et al. (2012) e di Bruchet et al. (2014). Per tutte le analisi è stato considerato un livello di significatività α pari a 0,05.

3.3.3. Metodi per la validazione dei modelli

La validazione è un’operazione nella quale viene accertata la capacità di un modello di riprodurre il funzionamento reale del sistema. In questa fase si procede al confronto tra osservazioni sperimentali e valori modellati. Si è proceduto solo alla validazione del modello di crescita di biofilm, poiché i dati misurati di rilascio di BPA non sono stati resi disponibili per tempo (campagna di monitoraggio ancora in corso). L’indice utilizzato per verificare la validità del modello è l’NMSE (Normalized Mean Square Error): si tratta di una stima delle differenze tra i valori osservati e quelli simulati. L’NMSE è adimensionale e ha come valore ottimale zero. L’indice è stato calcolato direttamente dalle funzioni presenti in Matlab. I dati di spessore di biofilm misurati nella rete di Romagna Acque su cui validare il modello sono rappresentati in Figura 3.3.

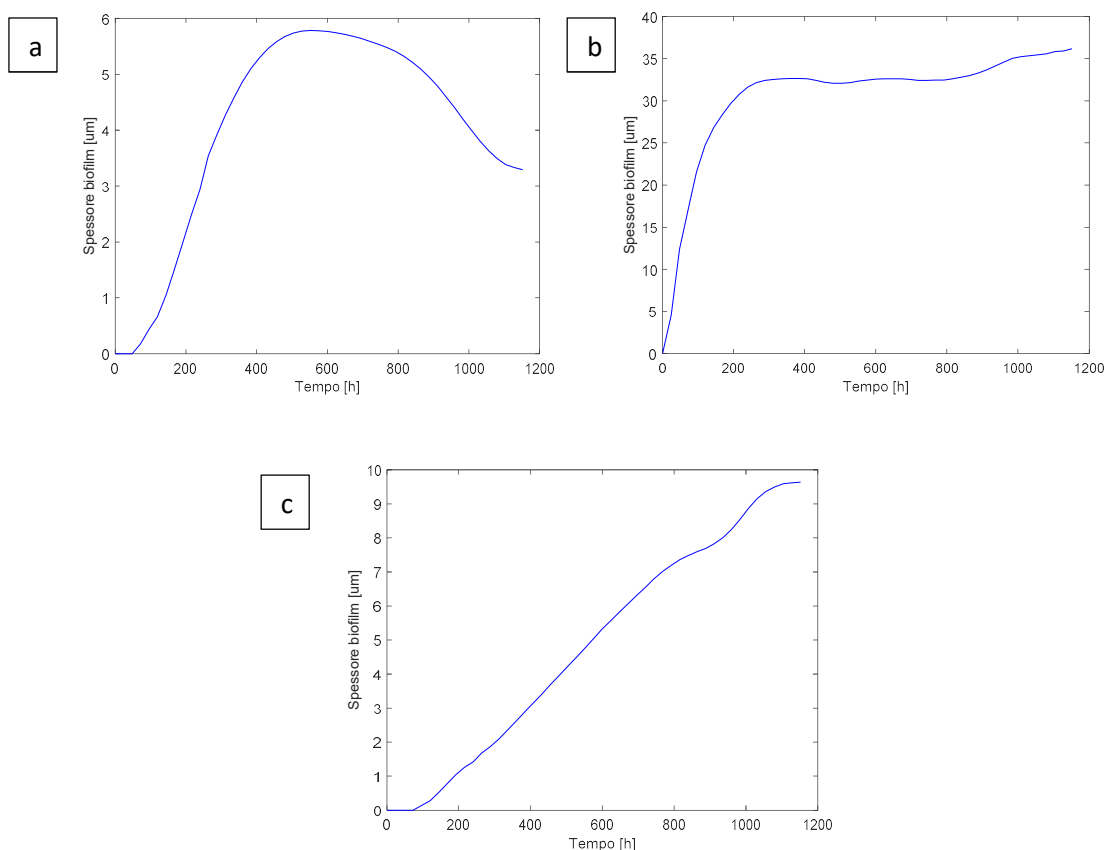


Figura 3.3. Valori di spessore di biofilm reali misurati in campo nei link 3 (a), 4 (b), 5 (c).

3.4. Software utilizzati

Le condizioni idrodinamiche (flussi, velocità) all’interno delle reti idrauliche di interesse sono state ottenute operando la simulazione in EPANET del modello idraulico con il comando ‘Run’.

Le equazioni descrittive del modello di crescita del biofilm sono state implementate in un file EPANET MSX. Il linguaggio di programmazione utilizzato come interfaccia per la risoluzione dell’analisi multi-specie è MatLab R2018b. Le analisi di sensitività e di incertezza e il metodo per la validazione del modello di biofilm sono state eseguite sfruttando il linguaggio di programmazione di MatLab R2018b e le funzioni del toolkit di EPANET MSX.

Per quanto riguarda il lavoro svolto per ricavare l’equazione del modello di rilascio del BPA, i dati estrapolati dalla letteratura sono stati tabellati e analizzati con Excel 2016.

Per ottenere il fitting della curva 2D e per ricavare l’equazione del modello è stata utilizzata l’app ‘Curve Fitting’ di MatLab R2018b. La valutazione del rilascio di BPA nel tempo (output del modello) è stata eseguita con l’editor di MatLab R2018b. La diffusione del BPA in rete è stata simulata mediante EPANET. L’analisi ANOVA riguardante il BPA è stata svolta utilizzando l’estensione, relativa agli strumenti statistici, di Excel 2016.

4. RISULTATI

In questo capitolo sono riportati i risultati del lavoro di tesi svolto. Il capitolo è suddiviso in due paragrafi, riportanti rispettivamente i risultati riguardanti il modello di crescita di biofilm (paragrafo 4.1) e il modello di rilascio di BPA (paragrafo 4.2) nei due casi di studio reali associati.

4.1. Rischio microbiologico

4.1.1. Simulazione del modello di crescita di biofilm

La Figura 4.3 riportata alla fine di questo paragrafo è la rappresentazione dell’implementazione del modello di qualità multi-specie adottato e risolto in EPANET-MSX unito all’idraulica della rete di distribuzione oggetto di studio. Lo strumento creato dal lavoro di tesi permette di unire la valutazione dell’accrescimento dello spessore di biofilm all’idraulica di una rete presa in esame considerando tutte le specie presenti e interferenti col modello.

Le condizioni idrodinamiche della rete di Romagna Acque elaborate con EPANET, la cui rappresentazione è in Figura 3.1, sono riportate in Tabella 4.1, mentre le rappresentazioni grafiche dei valori di flusso e di velocità dell’acqua nei diversi link sono mostrate in Figura 4.1.

Tabella 4.1. Valori di portata e velocità caratterizzanti la rete di Romagna Acque (si veda la Figura 4.1 per il significato dei link).

Link	Portata	Velocità
	L/s	m/s
3	75	0,26
6	75	0,47
4	57	0,46
5	64	0,40

La simulazione idraulica conferma le direzioni di flusso dell’acqua in rete. Infatti l’acqua scorre dal nodo “Russi” e dal nodo “Lugo Cotignola” verso il nodo “Boncellino”: in questo

nodo i due flussi si uniscono e proseguono in direzione del nodo “Bagnacavallo”. La rete idrica nel nodo “Boncellino” deve soddisfare una richiesta delle utenze pari a 68 L/s, per cui la portata risultante nel link 5 (pari a 64 L/s) è data dalla differenza tra la somma delle portate in ingresso al nodo e la portata richiesta dalle utenze del nodo. L’incremento di velocità dal link 3 al link 6, a parità di portata, è dovuto a un restringimento del diametro della tubazione. Il link 4 è caratterizzato da una velocità simile a quella nel link 6, poiché vi è un flusso di minore entità in una tubazione di diametro inferiore. La velocità nel link 5 è inferiore rispetto a quella nel link 6 poiché si ha un valore di portata inferiore.

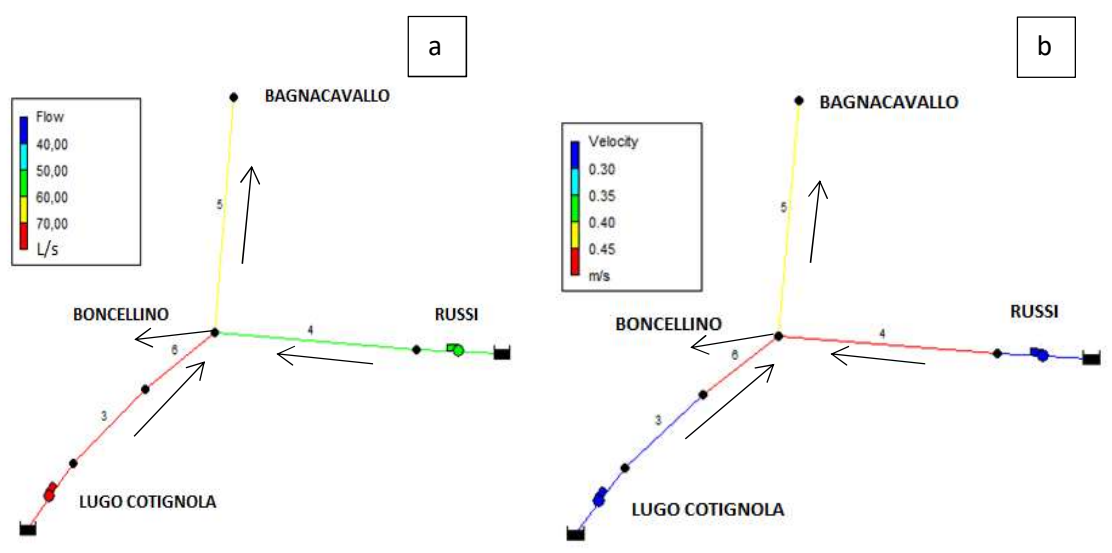


Figura 4.1. Mappa della rete in funzione dei valori di flusso (a) e di velocità (b).

I risultati del modello idraulico della rete sono stati uniti al modello qualitativo descrittivo della crescita di biofilm in EPANET-MSX. Lo sviluppo dello spessore di biofilm è stato valutato settando come input i valori di temperatura e concentrazione di cloro residuo medi misurati nel periodo di simulazione. I dati delle variabili di input della simulazione sono riassunti in Tabella 3.3; si sottolinea che la concentrazione di cloro residuo è confrontabile nei due rami da cui proviene l’acqua, mentre la temperatura è significativamente diversa (valori più alti nel link 4, valori minori nei link 3 e 6 e valori intermedi nel link 5). Lo spessore di biofilm ottenuto nei quattro link della rete è

rappresentato in Figura 4.2. Lo spessore di biofilm nei diversi link raggiunge una condizione di equilibrio per valori di spessore differenti e in tempi differenti, come riassunto in Tabella 4.2.

Tabella 4.2. Valori dello spessore di biofilm a fine simulazione nei diversi link della rete.

Link	Cloro residuo	Temperatura	Spessore finale di biofilm
	mg/L	°C	µm
3	0,041	10,8	4,7
6	0,041	10,8	2,4
4	0,039	28,0	30,6
5	-	21,9	10,5

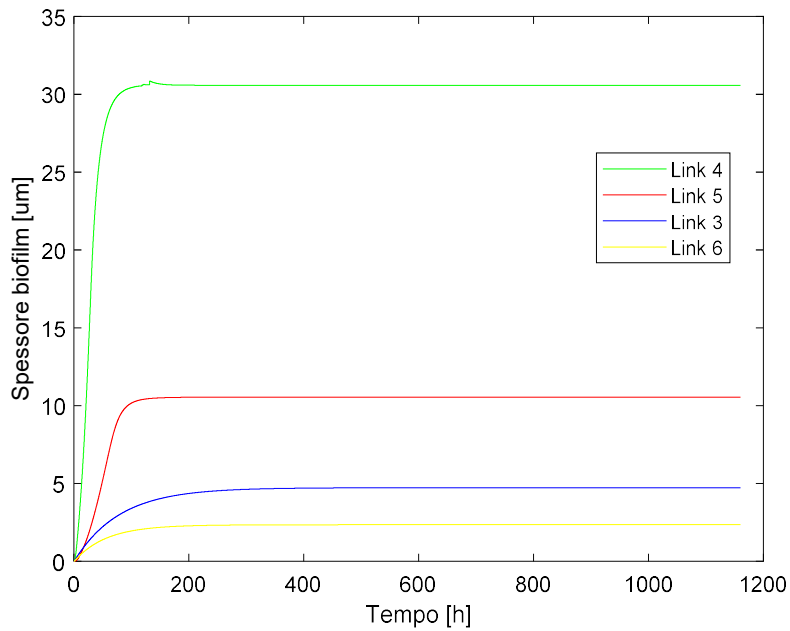
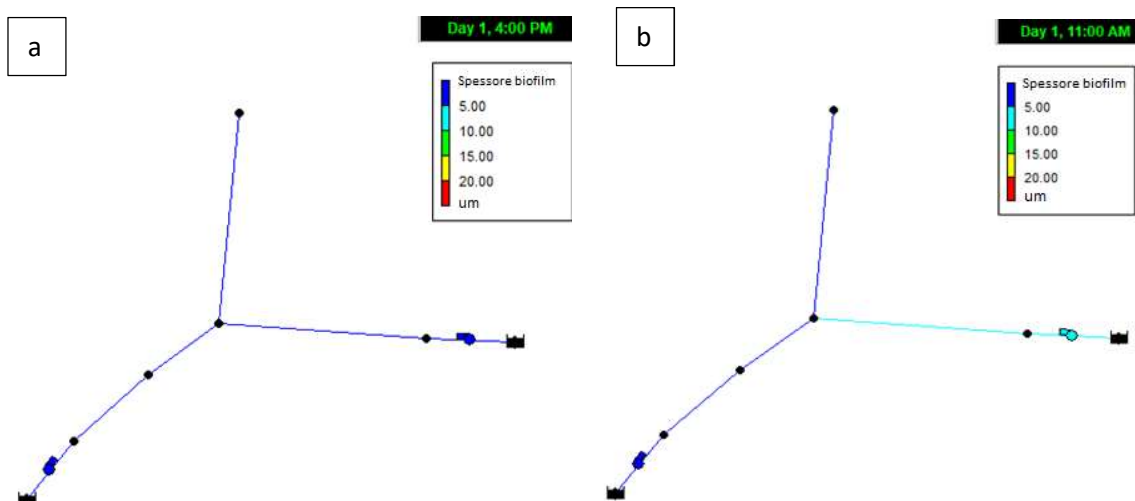


Figura 4.2. Accrescimento nel tempo dello spessore di biofilm, risultante dal modello, nei link della rete.

Nel link 4 lo spessore di biofilm raggiunge lo spessore massimo di 30,6 μm ; questo risultato è associato alla più alta temperatura presente nel link 4 (28 °C) rispetto agli altri link, che favorisce l’attività batterica. Gli spessori finali nei link 3 e 6 sono minori rispetto a quelli nei link 4 e 5 a causa della minore temperatura dell’acqua. La differenza di spessore nei link 3 e 6 è riconducibile al più elevato valore di velocità del flusso nel link 6 rispetto a quella nel link 3 (Tabella 4.1), che determina sforzi di taglio maggiori sul biofilm alla parete con un conseguente maggior distacco di biomassa e un decremento dello spessore; questo fenomeno conferma i risultati degli studi di Melo et al. (1988) e di Vieira et al. (1993). Una maggior inclinazione iniziale della curva di accrescimento indica una maggior velocità di crescita dello spessore di biofilm ed un raggiungimento del valore di equilibrio in tempi più brevi. Il link più critico sotto questo punto di vista è il link 4, in cui si ha il raggiungimento dello spessore d’equilibrio di biofilm entro 50 ore. I link 3 e 6 sono quelli caratterizzati da una velocità di incremento dello spessore più bassa, con il raggiungimento del plateau d’equilibrio dopo 200 ore di simulazione.

L’evoluzione dell’accrescimento di spessore di biofilm, in diversi istanti temporali, è rappresentata dalla sequenza di mappe riportate in Figura 4.3. L’istante temporale di partenza sono le ore 16:00 del primo giorno di simulazione, coincidente con l’inizio delle misurazioni dello spessore di biofilm effettuate.



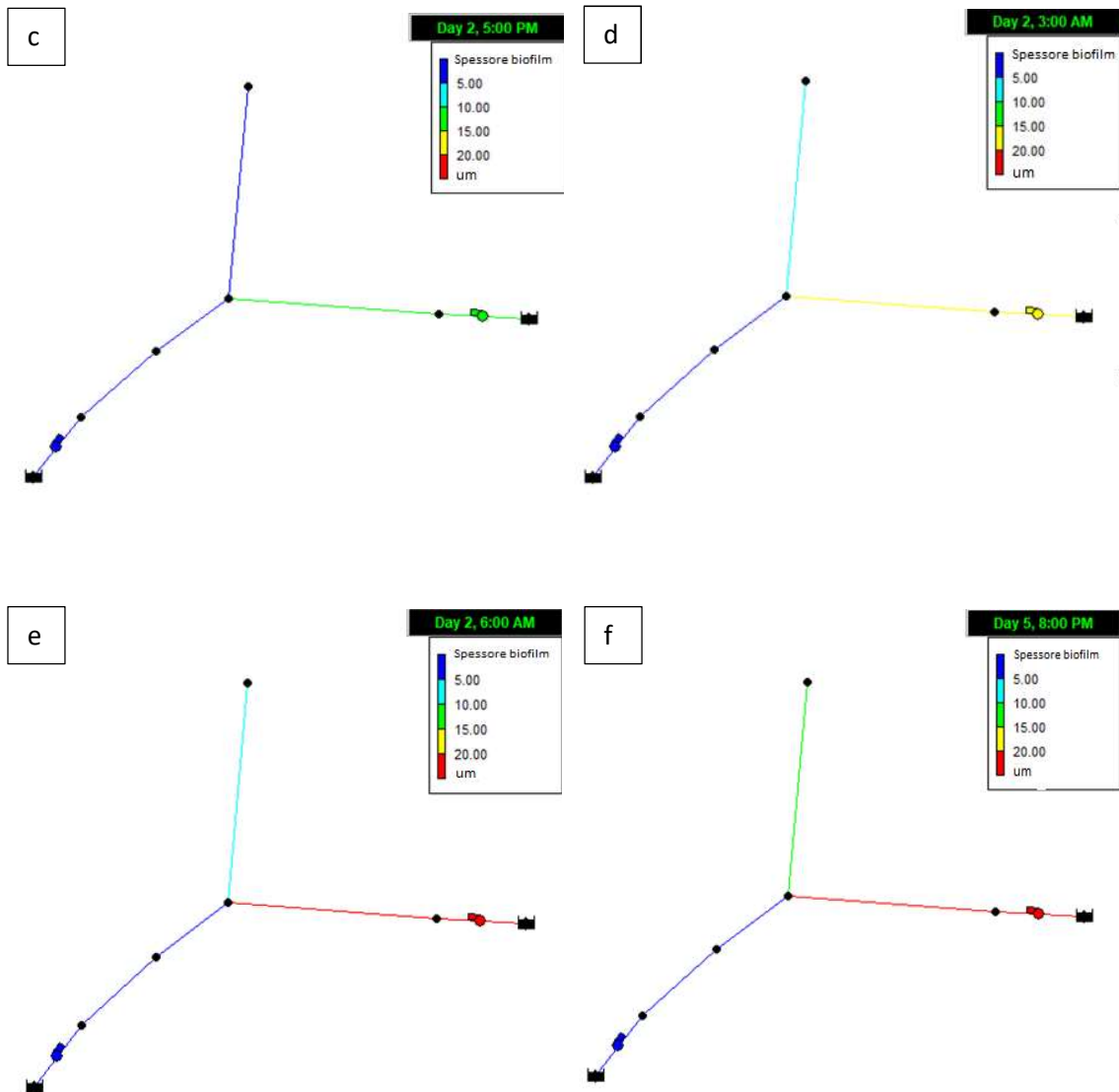


Figura 4.3. Accrescimento dello spessore di biofilm nei link della rete di distribuzione in diversi istanti temporali.

Lo strumento creato è utile nell’individuare i tratti della rete di distribuzione più soggetti a crescita di biofilm e di conseguenza le zone della rete più a rischio. Grazie allo sviluppo di queste mappe i gestori delle reti di acqua potabile possono individuare le tubazioni più critiche relativamente alla contaminazione microbiologica, potendo perciò pianificare interventi e strategie atte a diminuire e controllare lo sviluppo dell’inquinamento. Possono inoltre individuare e ottimizzare il numero e il posizionamento di sensori on-line per il monitoraggio dell’accrescimento, evitando perciò installazioni superflue.

4.1.2. Risultato dell’analisi di sensitività sulle variabili in input

L’analisi di sensitività ha permesso di comprendere quali siano i parametri e le variabili di input al modello più influenzanti l’output. Gli indici di sensitività calcolati sono riportati in Tabella 4.3, in cui sono evidenziati i fattori più significativi. I fattori che influenzano maggiormente l’output del modello sono i seguenti:

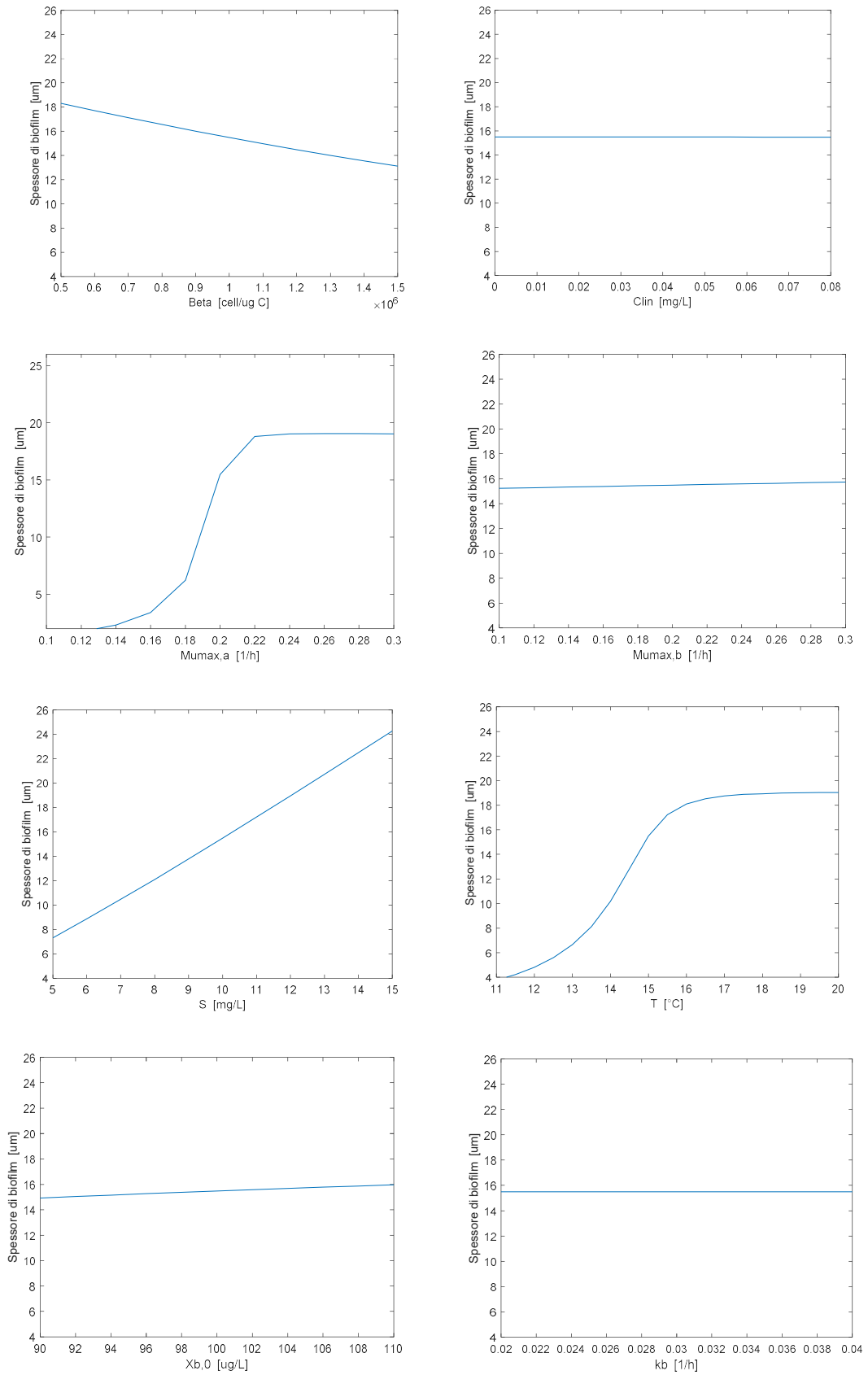
- rateo massimo di crescita dei batteri nel biofilm $\mu_{max,a}$, il cui incremento comporta un notevole aumento di spessore di biofilm;
- rateo di mortalità batterica k_d , il cui incremento diminuisce significativamente lo spessore;
- temperatura T , il cui aumento determina un aumento dell’attività batterica e un conseguente aumento dell’output del modello.

I fattori meno influenzanti sono correlati alla presenza di cloro residuo in acqua.

In Figura 4.4 è riportata la variazione dell’output del modello per ogni intervallo locale entro cui sono stati fatti variare i fattori influenzanti il modello. E’ interessante osservare l’andamento atteso dello spessore di biofilm al variare della velocità: tale spessore non risente dell’effetto della velocità fino a valori di circa 0,35 m/s, oltre i quali si osserva una progressiva diminuzione di spessore, probabilmente da associare al più intenso distacco per effetto degli sforzi di taglio.

Tabella 4.3. Indici di sensitività dei parametri e delle variabili di input del modello di crescita di biofilm utilizzato.

Parametro/ variabile	S_{rr}	S_{rr}^2
Beta	-0,34	0,117
Cl_{in}	-8,7 E-05	7,5 E-09
$Mu_{max,b}$	0,03	0,001
$Mu_{max,a}$	5,98	35,734
S_0	1,10	1,211
T	5,15	26,531
$X_{b,0}$	0,34	0,117
k_b	5,4 E-08	0,000
k_d	-5,05	25,461
k_{dep}	0,60	0,363
k_{det}	-0,88	0,768
k_s	-0,44	0,200
k_{sp}	-1,05	1,108
k_w	2,6 E-05	0,000
v	-1,09	1,180



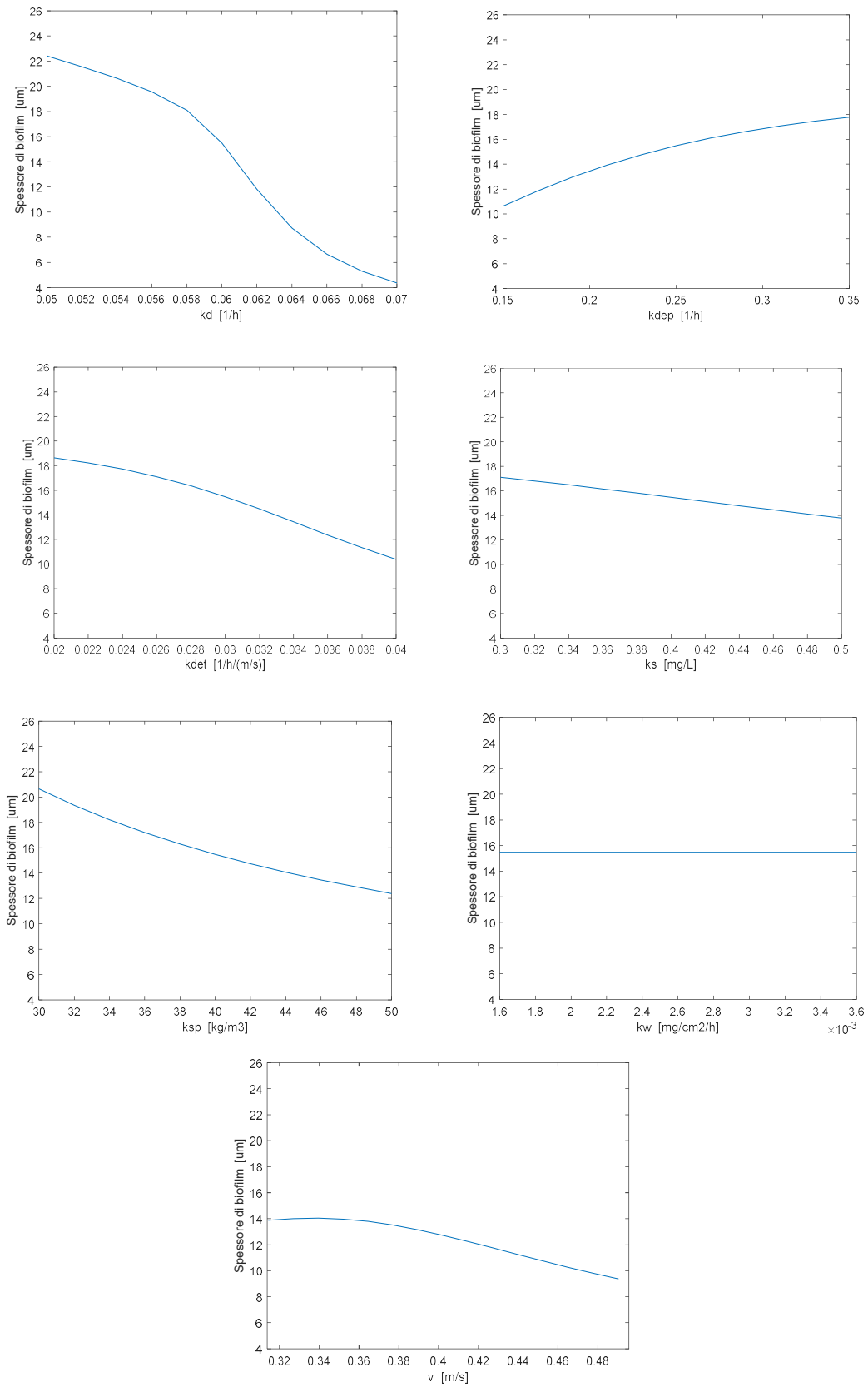


Figura 4.4. Variazioni dello spessore di biofilm in funzione della variazione locale dei fattori influenzanti il modello.

4.1.3. Risultato dell’analisi di incertezza sui parametri

L’analisi di incertezza è stata effettuata sulle variabili in input misurate on-line nella rete di distribuzione (temperatura e concentrazione di cloro residuo) al fine di comprendere quanto la loro incertezza influisce sull’output del modello. La Tabella 4.4 riassume i risultati delle analisi di incertezza effettuate (cioè i valori di medie e deviazioni standard delle distribuzioni di probabilità degli output ottenuti), mentre nelle Figure da 4.5 a 4.8 sono mostrati gli spessori del biofilm in funzione delle variabili oggetto dell’analisi nei quattro link della rete. L’incertezza dell’output del modello derivante dall’incertezza strumentale del sensore di temperatura è minima. L’incertezza della variazione di temperatura negli intervalli di valori misurati on-line è significativa in particolar modo per i link 3 e 6, i cui valori di deviazione standard dalla media sono quelli di maggior entità. L’incertezza derivante dalle misurazioni di concentrazione di cloro residuo non è invece particolarmente rilevante, se non per il link 4. L’incertezza proveniente dalla simultanea considerazione della variabilità delle misurazioni di temperatura e di concentrazione di cloro residuo determina una più significativa variabilità dell’output del modello, specialmente per il link 4.

Tabella 4.4. Risultati dell'analisi di incertezza: parametri caratteristici della distribuzione dell'output del modello in funzione dell'incertezza valutata.

Incertezza valutata	Link	Distribuzione output	
		Media μm	Dev std
Incertezza strumentale del sensore di T	3	4,72	$\pm 0,064$
	6	2,35	$\pm 0,023$
	4	30,58	$\pm 0,000$
	5	10,54	$\pm 0,004$
T	3	4,79	$\pm 0,616$
	6	2,38	$\pm 0,224$
	4	30,58	$\pm 0,001$
	5	10,52	$\pm 0,076$
CI residuo	3	4,73	$\pm 0,002$
	6	2,35	$\pm 0,001$
	4	30,75	$\pm 0,680$
	5	10,54	$\pm 0,008$
T + CI residuo	3	4,76	$\pm 0,640$
	6	2,35	$\pm 0,217$
	4	30,96	$\pm 3,341$
	5	10,52	$\pm 0,080$

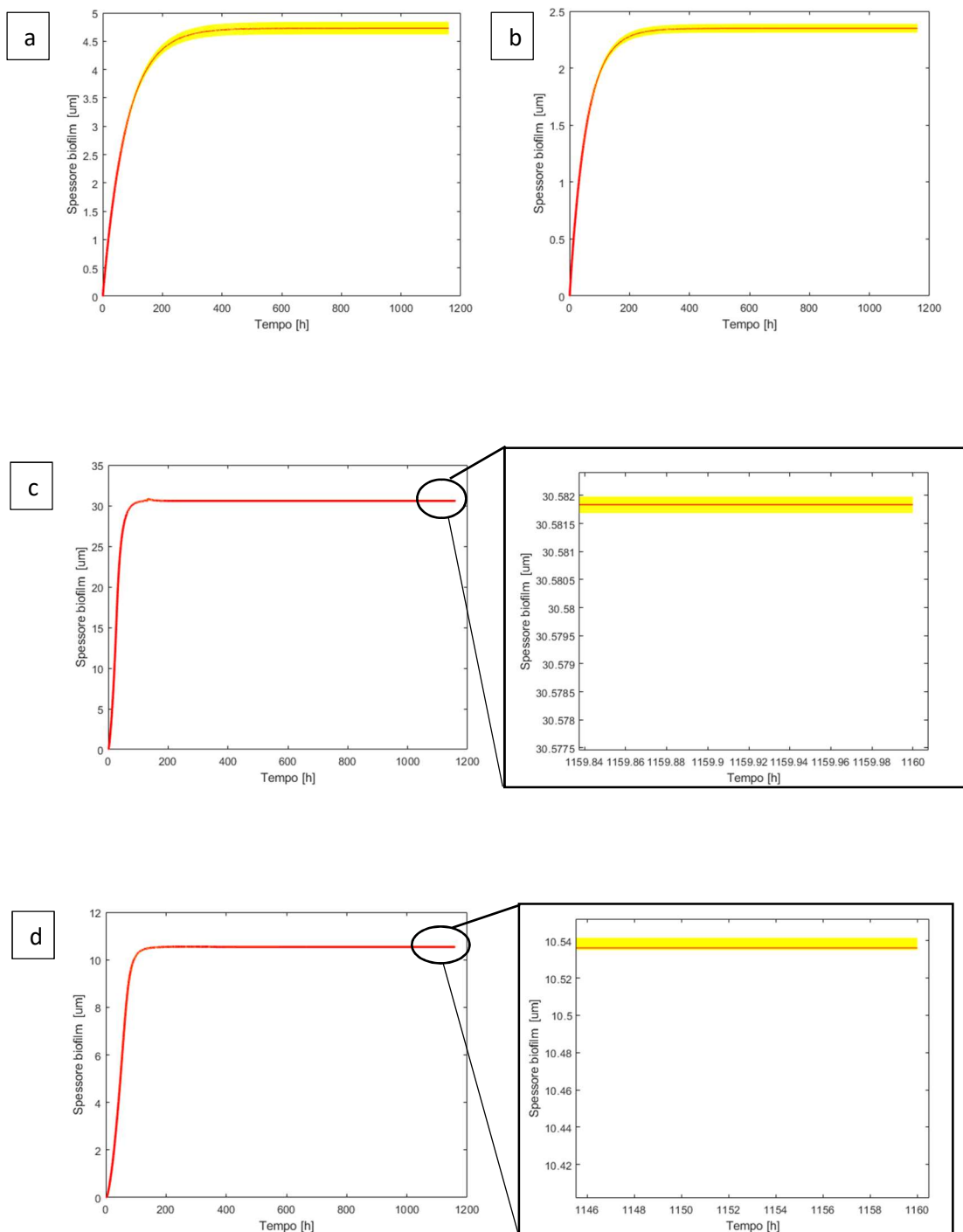


Figura 4.5. Incertezza dell'output del modello legata all'incertezza strumentale del sensore di temperatura nel link 3 (a), 6 (b), 4 (c), 5 (d); la linea rossa rappresenta il valore medio ricavato nel paragrafo 4.1.1.

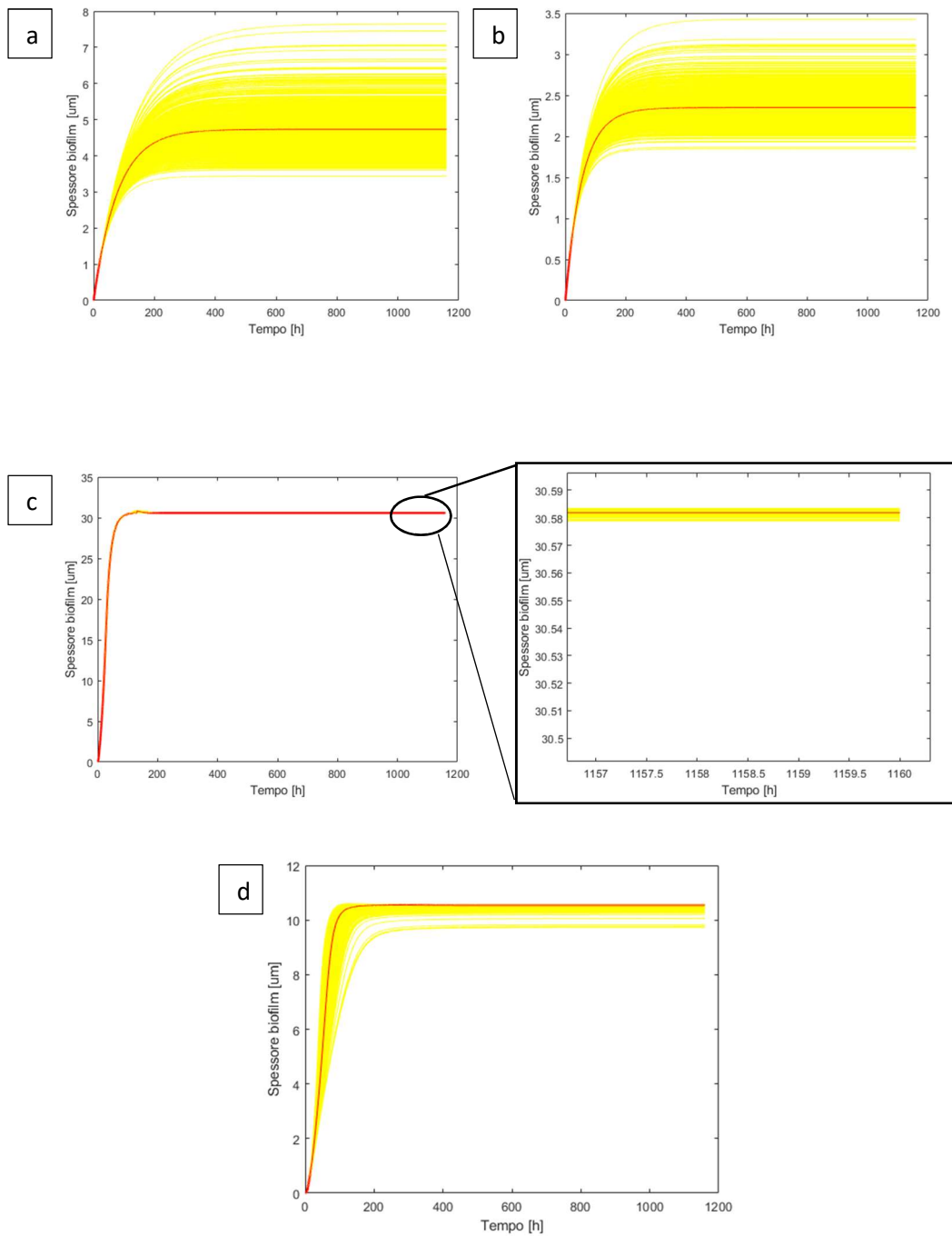


Figura 4.6. Incertezza dell'output del modello legata all'incertezza della temperatura nel link 3 (a), 6 (b), 4 (c), 5 (d); la linea rossa rappresenta il valore medio ricavato nel paragrafo 4.1.1.

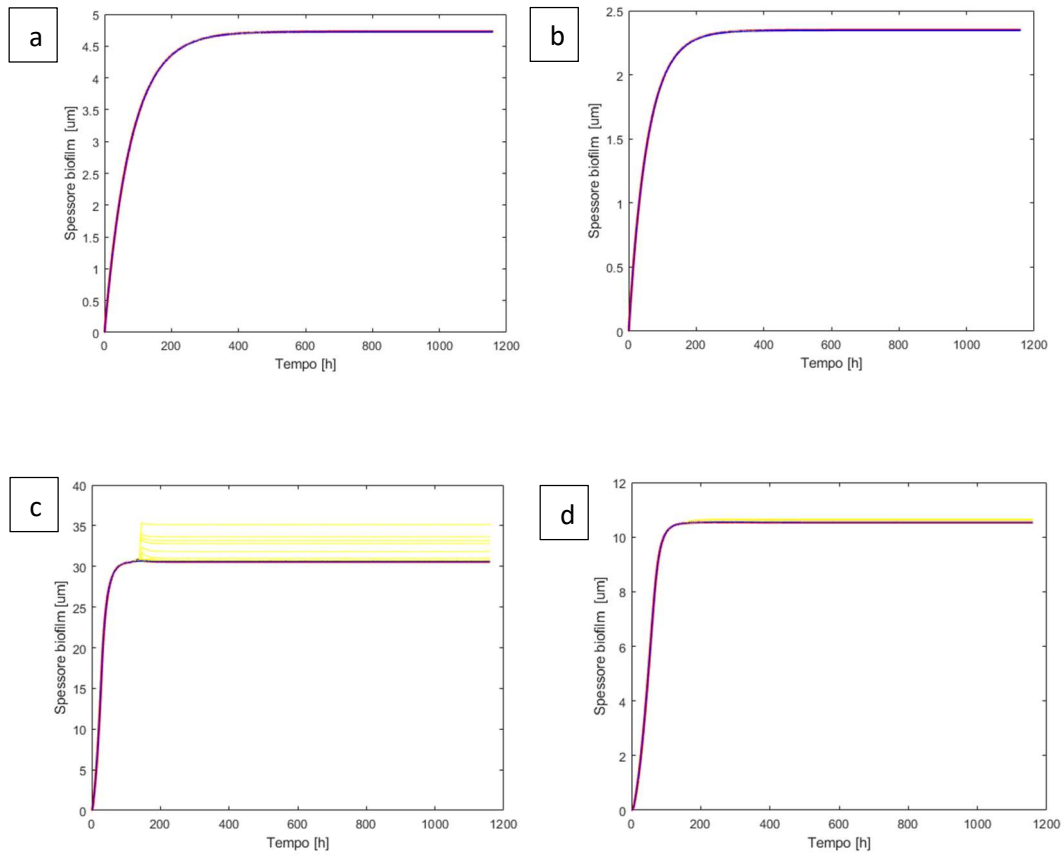
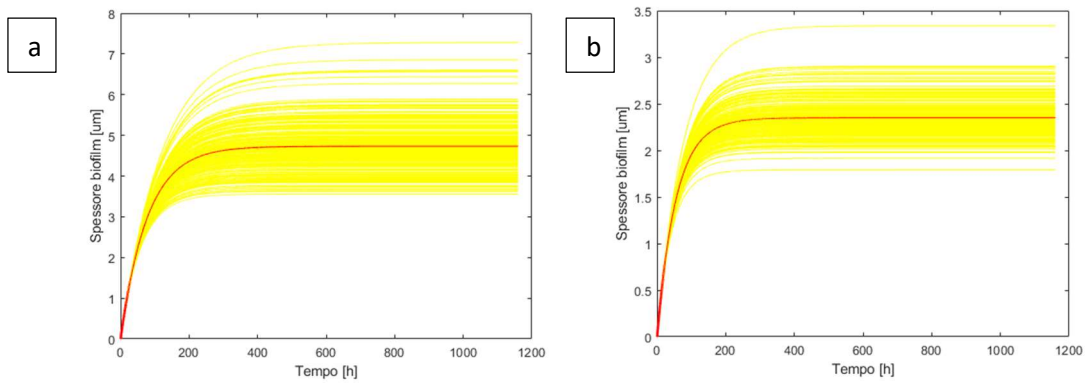


Figura 4.7. Incertezza dell’output del modello legata all’incertezza della concentrazione di cloro residuo nel link 3 (a), 6 (b), 4 (c), 5 (d); la linea rossa rappresenta il valore medio ricavato nel paragrafo 4.1.1, mentre le due linee blu corrispondono ai casi di totale assenza di cloro e di presenza massima di cloro.



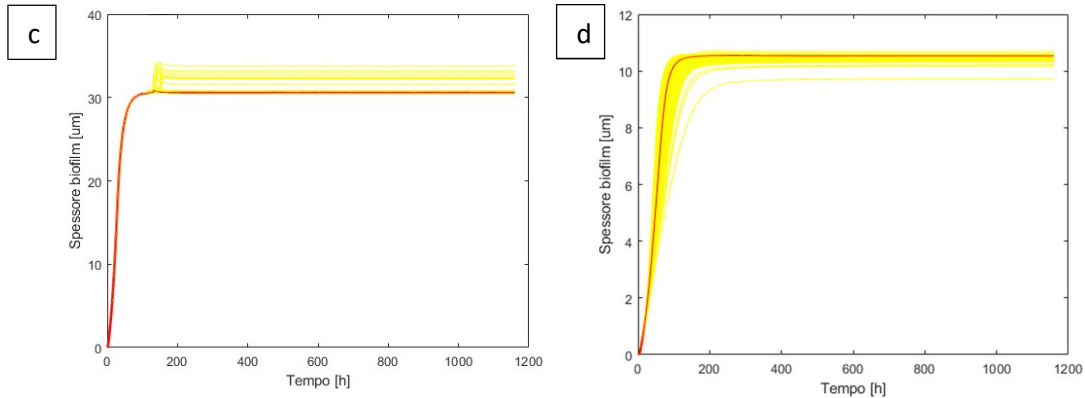


Figura 4.8. Incertezza dell'output del modello legata all'incertezza della temperatura e della concentrazione di cloro residuo nel link 3 (a), 6 (b), 4 (c), 5 (d); la linea rossa rappresenta il valore medio ricavato nel paragrafo 4.1.1.

4.1.4. Validazione del modello

La validazione grafica del modello di crescita di biofilm è riportata in Figura 4.9. La Tabella 4.5 riporta i valori di NMSE calcolati. Ad un modello che simula in maniera ottimale i valori misurati corrisponde un NMSE pari a zero. La simulazione della crescita di biofilm nel link 4 è molto buona, risultato confermato dal valore di NMSE pari a circa 0,26. Peggior è la simulazione dello spessore simulato nel link 3, caratterizzato da un NMSE di -0,92: il modello con la relativa incertezza “contiene” la curva dei dati misurati di spessore. Il link più critico per la previsione della crescita di spessore è stato il link 5, ramo in cui confluiscono i due flussi di acqua entranti nella rete oggetto di studio. Il valore finale di spessore predetto dalla simulazione è comparabile col valore misurato, ma la velocità di crescita dello spessore è notevolmente differente; difatti, la simulazione prevede una crescita rapida dello spessore per poi assestarsi all’equilibrio, mentre i valori misurati in campo sono caratterizzati da una crescita più lenta e lineare nel tempo. Uno dei principali fattori da cui può essere dipeso questo risultato potrebbe quindi essere il rateo di massima crescita dei batteri adesi alla parete, che come visto dall’analisi di sensitività ha molta influenza sul modello.

Tabella 4.5. Valori NMSE per la validazione del modello.

Link	NMSE
3	-0.9228
4	0,2582
5	-7,2683

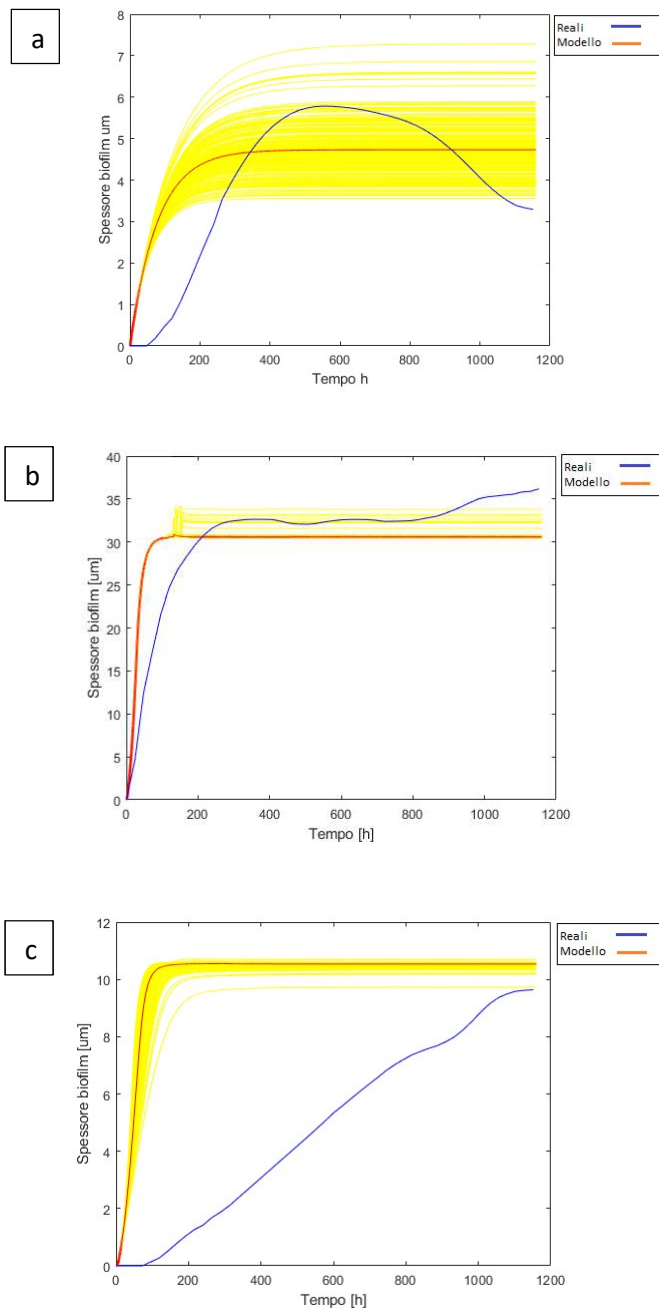


Figura 4.9. Validazione grafica del modello nei link 3 (a), 4 (b), 5 (c).

4.2. Rischio chimico

4.2.1. Formulazione del modello di rilascio di BPA

L’obiettivo è stata la creazione di un modello di rilascio di BPA a partire dai dati di rilascio riportati da Bae et al. (2002), Kosaka et al. (2012), Bruchet et al. (2014). Per valutare se i fattori di temperatura, tipologia di acqua e la loro interazione abbiano un effetto sui dati di rilascio di BPA è stata effettuata un’ANOVA a due vie sui dati di Bae et al. (2002), i cui risultati sono riassunti in Tabella 4.6. I dati di rilascio di BPA sono stati normalizzati sul valore di rilascio a 75 °C, per evitare di includere nell’analisi una possibile dipendenza intrinseca dalla quantità di BPA contenuta nella resina; nessuno studio in letteratura riporta la composizione delle resine studiate, per cui non sono disponibili i valori in massa di BPA contenuto.

Tabella 4.6. Risultato dell’ANOVA a due fattori: temperatura e tipologia di acqua ($\alpha = 0.05$).

	<i>SQ</i>	<i>gdl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>p-value</i>
Temperatura	1.92054	2	0.96027	3.632947	0.058392
Tipologia acqua	0.108043	1	0.108043	0.408754	0.534617
Interazione	0.089291	2	0.044645	0.168905	0.846563
Errore	3.171872	12	0.264323		
Totale	5.289746	17	0.311162		

Né la temperatura e né la tipologia di acqua hanno un effetto significativo sul rilascio di BPA dalle resine, essendo i valori del *p-value* > 0,05. Inoltre, anche l’interazione tra temperatura e tipologia di acqua non ha un effetto significativo sul rilascio di BPA. Di conseguenza nella formulazione del modello di rilascio si è deciso di non tenere conto di questi fattori.

L’ANOVA a una via è stata invece effettuata su tutti i dati di rilascio delle diverse resine oggetto di studio di Kosaka et al. (2012) e di Bruchet et al. (2014) per valutare l’effetto della tipologia di resina sui valori di concentrazione di BPA rilasciato. Gli studi di Kosaka et al. (2012) e di Bruchet et al. (2014) hanno riportato valori di rilascio di BPA, in funzione del tempo di installazione del relining, da test di leaching di durata rispettivamente di

24 mesi e di 6 mesi. I dati sono relativi ad una temperatura media di 20°C. La composizione delle resine non è riportata. I risultati dell’ANOVA sono riportati in Tabella 4.7.

Tabella 4.7. Risultato ANOVA ad un fattore: tipologia di resina ($\alpha = 0.05$).

Origine della variazione	SQ	gdl	MQ	F	p-value	F crit
Tra gruppi	1241.556	3	413.8518	19.46409	1.6975E-08	2.790008
In gruppi	1063.116	50	21.26232			
Totale	2304.672	53				

Essendo il valore del *p-value* molto minore del valore di *alpha* ($1,697 \cdot 10^{-8} < 0,05$), il fattore “tipologia di resina” ha un effetto molto significativo sul rilascio di BPA. La composizione della resina (tra cui il contenuto di BPA) condiziona fortemente il rilascio. Non essendo forniti i valori di composizione delle resine in nessuno studio di letteratura, non è stato possibile ricavare una dipendenza del rilascio da questo fattore, per cui non si è potuta inserire nel modello la dipendenza esplicita dalla composizione chimica della resina ma si è dovuti ricorrere a una normalizzazione dei dati di rilascio su un valore comune di rilascio presente negli articoli: il rilascio di BPA dopo 21 giorni dall’installazione del relining. E’ stata effettuata perciò un’analisi ad una via rispetto alla tipologia di resina sui dati di concentrazione normalizzati i cui risultati sono riportati in Tabella 4.8.

Tabella 4.8. Risultato ANOVA ad un fattore: tipologia di resina (valori normalizzati; $\alpha = 0.05$).

Origine della variazione	SQ	gdl	MQ	F	p-value	F crit
Tra gruppi	15.05109	3	5.017029	2.196824	0.099988918	2.790008
In gruppi	114.1882	50	2.283764			
Totale	129.2393	53				

Essendo il *p-value* del test con i dati normalizzati maggiore del valore di *alpha* ($0,099 > 0,05$), l’analisi con i dati normalizzati evidenzia come la tipologia di resina non abbia più un effetto significativo sui valori di rilascio di BPA. La normalizzazione effettuata sulle

concentrazioni di rilascio, rispetto a quelle ottenute dopo 21 giorni dall’installazione, ha permesso di rendere non significativo l’effetto che la composizione differente delle diverse resine può avere sul modello. Il risultato ha permesso quindi di costruire un modello di rilascio di BPA su dati normalizzati senza prendere in considerazione la quantità di BPA contenuta nelle diverse resine.

Il modello di rilascio è stato costruito in funzione del parametro “tempo di installazione”. Per l’extrapolazione del modello di rilascio sono stati presi in considerazione i valori normalizzati, sul valore di rilascio dopo 21 giorni dall’installazione, dei test di Kosaka et al. (2012) e di Bruchet et al. (2014). Sono stati presi in considerazione solo i dati rappresentativi dei primi 182 giorni di rilascio, poiché quelli successivi erano disponibili in un numero troppo limitato (appena 6 valori, peraltro non in pieno accordo tra gli autori, su un intervallo temporale di più di 500 giorni). La Figura 4.10 riporta i valori di rilascio di BPA normalizzato ricavati dai due studi, evidenziando la tipologia di test eseguita per la valutazione (tubazione o batch).

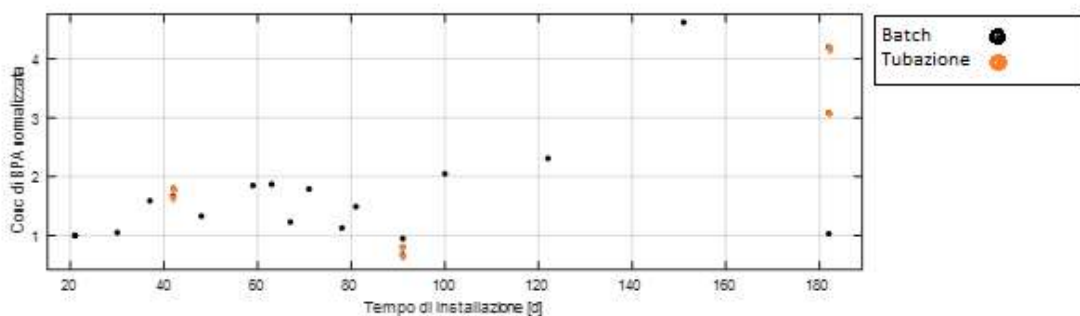


Figura 4.10. Valori di concentrazione rilasciata di BPA normalizzata in funzione delle condizioni di test.

Il risultato del fitting eseguito sui dati è riportato in Figura 4.11, mentre l’equazione della curva interpolante è:

$$BPA_{norm}(t_{inst}) = BPA_{norm,MAX} \cdot (1 - e^{(-b \cdot t_{inst})}) \quad (18)$$

$$BPA_{norm}(t_{inst}) = 3.84 \cdot (1 - e^{(-7.7 \cdot 10^{-3} \cdot t_{inst})})$$

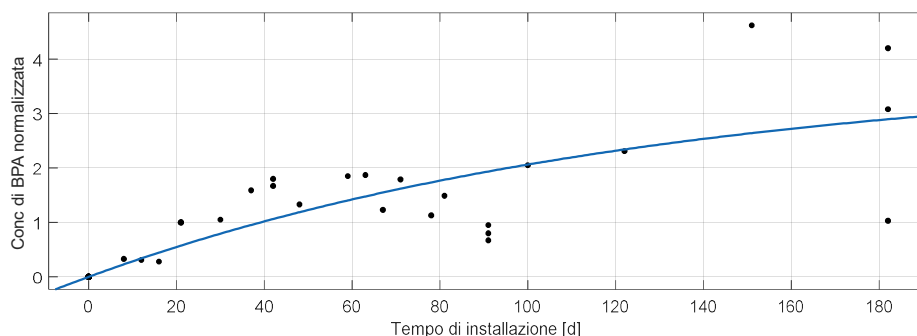


Figura 4.11. Modello del rilascio di BPA: concentrazione normalizzata in funzione del tempo di installazione del relining.

Il modello di rilascio di BPA ricavato segue una cinetica di primo ordine dove la concentrazione di BPA rilasciato normalizzata massima $BPA_{norm,MAX}$ è stimata pari a 3,84 e la costante cinetica di primo ordine b è stimata pari a $7,7 \cdot 10^{-3}$ giorni⁻¹. Questo risultato conferma le cinetiche di rilascio di primo ordine degli studi di letteratura di Fan et al. (2014), Rungchang et al. (2013), Endo et al. (2013) e Mateus et al. (2007), incentrati sul rilascio di composti organici da materiale polimerico. Il rateo di rilascio di BPA decresce all’aumentare del tempo di installazione del relining, tendendo al raggiungimento di un equilibrio tra il flusso di acqua e la resina epossidica. Questa diminuzione conferma i risultati degli studi sul rilascio di composti organici da materiali polimerici di Bucheli-Witschel et al. (2012) e di Walter et al. (2011).

La bontà di adattamento della curva non raggiunge livelli ottimali: il valore di R^2 è pari a 0,6937, mentre quello di R^2_{adj} è 0,686. Il valore di R^2_{adj} indica una discreta approssimazione dei dati al modello ricavato, considerando che la cinetica di primo ordine è stata utilizzata anche da altri studi per modellare la migrazione di composti organici come il BPA da materiali polimerici. Il modello è comunque un primo tentativo di descrizione matematica del rilascio di BPA da resine epossidiche in acqua potabile, vista la totale assenza in letteratura di modelli descrittivi di questa tipologia di fenomeno.

4.2.2. Simulazione del rilascio di BPA

Le condizioni idrodinamiche nei due tratti della rete in cui è installato il relining sono riportate in Tabella 4.9. I dati di portata (Q) e di velocità (v) sono stati ottenuti dalla simulazione del modello idraulico EPANET. I valori della superficie di contatto, del volume e del tempo di contatto acqua-tubazione dei tratti di tubazione rivestiti dalle resine epossidiche sono stati ricavati dalle Equazioni (13), (14) e (15).

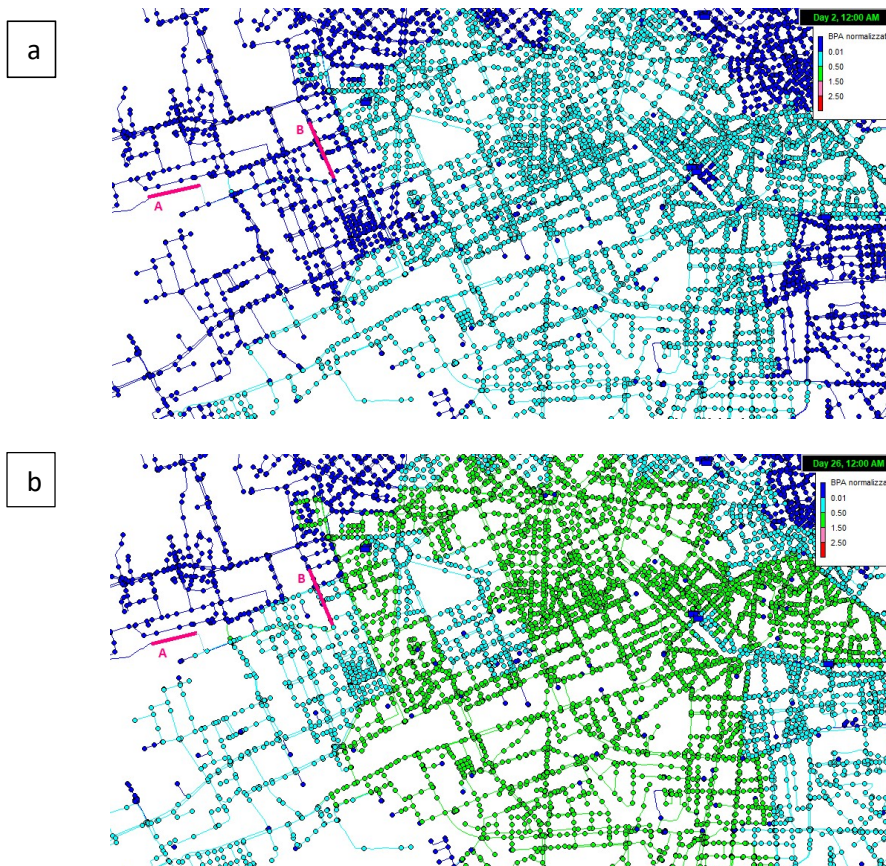
Tabella 4.9. Valori di portata, velocità, tempo di contatto, superficie di contatto e volume dei tratti di tubazione interessati dall’installazione del relining.

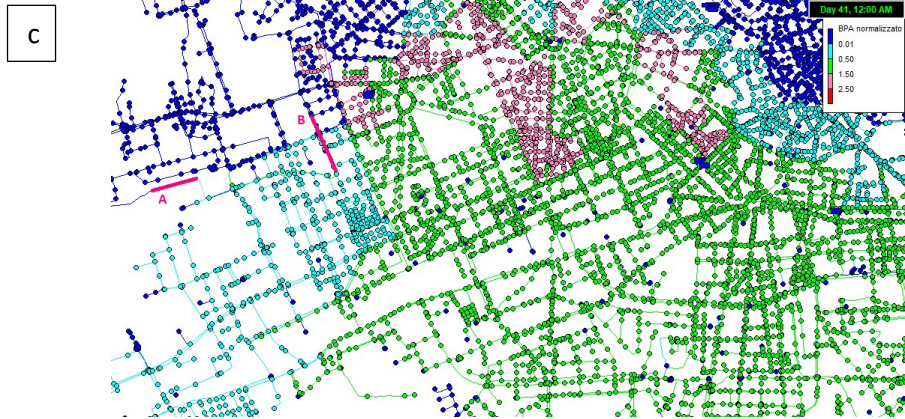
Tubazione	Q	v	A _{cont}	V	t _{cont}
	L/s	m/s	m ²	m ³	h
A	600	0,53	1922,7	576,8	0,27
B	541	0,48	2280,8	684,2	0,35

L’equazione (18) descrittiva del modello ha permesso di calcolare i valori di rilascio di BPA normalizzato caratterizzanti il periodo di simulazione. Il vettore di valori è stato settato in input al modello idraulico in EPANET nei nodi a valle rispetto ai due tratti di tubazione rivestiti con relining. La diffusività relativa con cui è stata valutata la diffusione nel centro urbano è stata ricavata dall’equazione (16) ed è risultata pari a 0,422. La diffusione in seguito al rilascio di BPA nel centro urbano è rappresentata in diversi istanti temporali nella Figura 4.12. Il BPA nelle prime 24 ore (Figura 4.12a) diffonde rapidamente a livelli minimi nella parte di rete servita dalle due tubazioni rivestite con relining (meno di 0,5 volte il rilascio dopo 21 giorni). Dopo 25 giorni dall’installazione delle resine, l’entità della contaminazione inizia ad essere più consistente (Figura 4.12b), arrivando dopo 40 giorni a superare 1,5 volte il rilascio di BPA dopo 21 giorni, come si può notare dalle aree colorate di rosa in Figura 4.12c. Dopo 70 giorni l’estensione dell’area soggetta a BPA diminuisce, situazione determinata dai flussi idraulici caratteristici della rete (Figura 4.12d). Dopo questo intervallo temporale, l’estensione dell’area interessata dalla contaminazione rimane pressoché la medesima fino a fine

simulazione; l’area è però soggetta ad una concentrazione di BPA sempre maggiore, come si evince dalla situazione dopo 100 giorni (Figura 4.12e), dopo 150 giorni (Figura 4.12f) e dopo 182 giorni (Figura 4.12g) in cui le aree colorate di rosa e di rosso incrementano notevolmente come estensione all’interno della rete (indici di una contaminazione che supera rispettivamente 1,5 volte e 2,5 volte il rilascio di BPA dopo 21 giorni).

La contaminazione non si espande a macchia d’olio, ma a chiazze; questo tipo di diffusione si verifica a causa dell’idraulica della rete caratteristica della zona urbana in cui sono presenti i due tratti di tubazione rivestiti dal relining. Infatti, assumono un ruolo fondamentale le direzioni di flusso dell’acqua che determinano il trasporto di BPA. L’associazione del modello descrittivo della qualità al modello idraulico è quindi fondamentale per avere una predizione corretta delle zone più a rischio dell’area urbana, permettendo la valutazione della diffusione ed espansione della contaminazione di BPA. Le mappe sviluppate offrono uno strumento di supporto alla valutazione dei rischi associati al rinnovamento di una o più tubazioni con il relining.





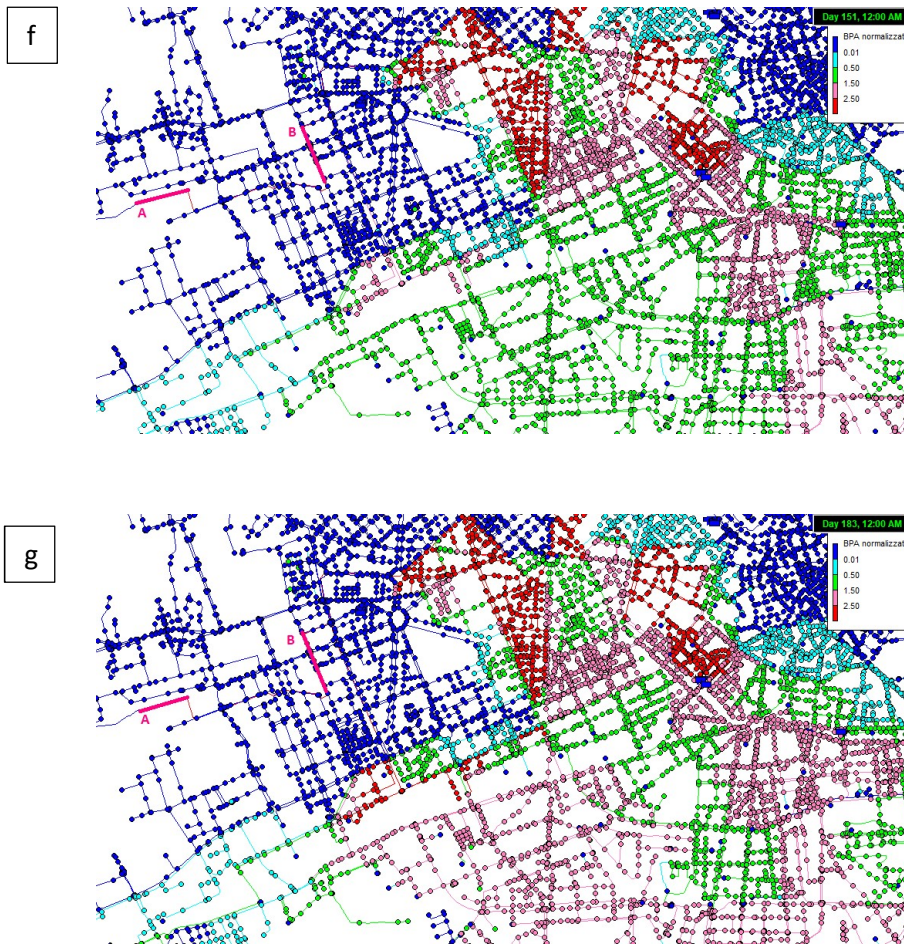


Figura 4.12. Diffusione del BPA nel centro urbano dopo 1 giorno (a), 25 giorni (b), 40 giorni (c), 70 giorni (d), 100 giorni (e), 150 giorni (f), 182 giorni (g).

5. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Il lavoro di tesi ha sviluppato uno strumento per la valutazione dell’alterazione della qualità dell’acqua in rete di distribuzione idrica. Il lavoro si è incentrato sulla contaminazione microbiologica da crescita di biofilm e su quella chimica da rilascio di BPA, ma potrebbe essere applicato per la valutazione di altri potenziali fenomeni di inquinamento dell’acqua potabile durante il suo trasporto alle utenze.

Il modello di crescita di biofilm adottato e integrato nel lavoro ha fornito una previsione di spessore di entità comparabile con i dati reali misurati in campo. Ulteriori sviluppi di questo modello potrebbero riguardare uno studio più approfondito dei parametri del modello più influenzanti l’output, risultati essere il rateo massimo di crescita dei batteri adesi alla parete $\mu_{max,a}$ e la costante di scomparsa batterica k_d ; attraverso delle prove di laboratorio sarebbe necessario comprendere la variabilità di questi due parametri in funzione delle condizioni ambientali presenti. Un altro parametro su cui effettuare un approfondimento è la densità volumetrica di biofilm k_{sp} , assunta costante in questo lavoro, ma che secondo alcuni studi di letteratura potrebbe variare in funzione dello spessore di biofilm formatosi. Una maggior comprensione dei parametri elencati consentirebbe una valutazione caso-specifica più precisa della crescita di biofilm a seconda delle diverse condizioni ambientali e idrodinamiche presenti in un sistema di distribuzione.

Il lavoro relativo al rilascio di BPA necessita di un ulteriore approfondimento per ottenere un modello che abbia come output un valore di concentrazione di BPA non normalizzato, così da avere una stima quantitativa diretta della concentrazione presente nei vari punti della rete di distribuzione. E’ perciò necessario correlare il contenuto di BPA della resina al rilascio di BPA nel tempo. In tal caso sarebbe possibile valutare se la concentrazione rilasciata sia superiore ai limiti proposti dalla revisione della direttiva europea, in quali aree e a che tempo di installazione questi limiti verrebbero superati. Questo approccio consentirebbe quindi di poter simulare prima dell’installazione la possibile contaminazione nel caso specifico della tubazione da rinnovare. Inoltre, si potrebbe stimare il contenuto massimo di BPA ammissibile nella resina di relining per

ridurre il rischio per i consumatori. Un fenomeno da prendere in considerazione negli sviluppi futuri dello studio del rilascio di BPA da relining è la possibile formazione di un layer di calcare sulla parete interna della tubazione, che potrebbe bloccare la migrazione di BPA non permettendone la diffusione nella rete di distribuzione.

6. BIBLIOGRAFIA

- Abokifa, A.A., Yang, Y.J., Lo, C.S., Biswas, P., 2016. Investigating the Role of Biofilms in Trihalomethane Formation in Water Distribution Systems with a Multicomponent Model. *Water Res.* 104, 208–219. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.006>
- Albert, M., Hijnen, W., Vossen, J. Van, Blokker, M., 2017. Modelling Bacterial Biomass in a Non-Chlorinated Drinking Water Distribution System. *Procedia Eng.* 186, 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.218>
- Allison, D.G., Gilbert, P., Wilson, M., 2000. Structure and Co-Operation in Biofilms.
- Amiridou, D., Voutsas, D., 2011. Alkylphenols and Phthalates in Bottled Waters. *J. Hazard. Mater.* 185, 281–286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.031>
- Bae, B., Jeong, J.H., Lee, S.J., 2002. The Quantification and Characterization of Endocrine Disruptor Bisphenol-A Leaching from Epoxy Resin. *Water Sci. Technol.* 46, 381–387.
- Baum, R., Amjad, U., Luh, J., Bartram, J., 2015. International Journal of Hygiene and An Examination of the Potential Added Value of Water Safety Plans to the United States National Drinking Water Legislation. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 218, 677–685. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2014.12.004>
- Benson, A.S., Dietrich, A.M., Gallagher, D.L., 2012. Evaluation of Iron Release Models for Water Distribution Systems Distribution Systems 3389. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.498753>
- Bernd Bendinger, It Huub H. M. Rijnaarts, 2 Karlheinz Altendorf, ', Zehnder, A.A.J.B., 1993. Physicochemical Cell Surface and Adhesive Properties of Coryneform Bacteria Related to the Presence and Chain Length of Mycolic Acids 59, 3973–3977.
- Boe-hansen, R., Albrechtsen, H., Arvin, E., Claus, J., 2002. Bulk Water Phase and Biofilm Growth in Drinking Water at Low Nutrient Conditions 36, 4477–4486.
- Bruchet, A., Elyasmino, N., Decottignies, V., Noyon, N., 2014. Leaching of bisphenol A and F from New and Old Epoxy Coatings: Laboratory and Field Studies. *Water Sci. Technol. Water Supply* 14, 383–389. <https://doi.org/10.2166/ws.2013.209>
- Burkhardt, J.B., Szabo, J., Klosterman, S., Hall, J., Murray, R., 2017. Environmental Modelling &

- Software Modeling Fate and Transport of Arsenic in a Chlorinated Distribution System. *Environ. Model. Softw.* 93, 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.03.016>
- Chevallier, M.W.L.E., Welch, N.J., Smith, D.B., 1996. Full-Scale Studies of Factors Related to Coliform Regrowth in Drinking Water 62, 2201–2211.
- Clark, R.M., Asce, M., Hought, R.C., 2005. Characterizing Pipe Wall Demand: Implications for Water Quality Modeling 131, 208–217.
- Cristo, C. Di, Leopardi, A., 2008. Pollution Source Identification of Accidental Contamination in Water Distribution Networks 134, 197–202.
- Cristo, C. Di, Leopardi, A., Marinis, G. De, 2014. Effect of Data Uncertainty on Trihalomethanes Prediction in Water Supply Systems Using Kinetic Models 70, 507–514. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.02.056>
- Decho, A.W., Lopez, G.R., 1993. Exopolymer Microenvironments of Microbial Flora: Multiple and Interactive Effects on Trophic Relationships 38, 1633–1645.
- Drewa, M., 2007. Water Distribution Systems 3.
- Francis A. DiGiano, Weidong Zhang, D.E.F. and M.W., 2001. Data Collection To Support A Simplified Bacterial Regrowth.
- Gunnarsdottir, M.J., Gardarsson, S.M., Elliott, M., Sigmundsdottir, G., Bartram, J., 2012. Benefits of Water Safety Plans: Microbiology, Compliance, and Public Health. <https://doi.org/10.1021/es300372h>
- Health, W., Metz, C.M., 2016. Bisphenol A. <https://doi.org/10.1177/2165079915623790>
- Horn, M., Wagner, M., Santic, M., 2005. Minireview Amoebae as Training Grounds for Intracellular Bacterial Pathogens 71, 20–28. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.1.20>
- Hrudey, S.E., Hrudey, E.J., Pollard, S.J.T., 2006. Risk Management for Assuring Safe Drinking Water 32, 948–957. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.06.004>
- I, Y.L., Dukan, S.A.M., Mccanique, G., Ura, C.N.R.S., Compitgne, U.T. De, 1996. Dynamic Modelling Of Bacterial Growth Drinking Water Networks IN 30, 1991–2002.
- ISS, 2014. Rapporto ISTISAN 14/21, Linee Guida per la Valutazione e Gestione del Rischio nella Filiera delle Acque Destinate al Consumo Umano secondo il Modello dei Water Safety Plan.

- Politecnico di Milano – Tesi magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio – A.A. 2018/2019 - Farina Alessandro – Alterazione della qualità dell’acqua nella rete di distribuzione: crescita di biofilm e rilascio di BPA da relining
- ISS, 2008. Istituto Superiore di Sanità Formazione di biofilm su Materiali a Contatto con Acqua: Aspetti Anitari e Tecnologici, Rapporti ISTISAN.
- Janis Rubulis, Talis Juhna, Lars Henning, A.K., 2007. Methodology Of Bacterial Growth In Drinking Water.
- Kooij, D. Van Der, 2015. Assimilable Organic Carbon an Indicator of Bacterial Regrowth. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1992.tb07305.x>
- Kosaka, K., Hayashida, T., Terasaki, M., Asami, M., Yamada, T., Itoh, M., Akiba, M., 2012. Elution of Bisphenol A and its Chlorination by-Products from Lined Pipes in Water Supply Process. Water Sci. Technol. Water Supply 12, 791–798. <https://doi.org/10.2166/ws.2012.055>
- Lane, R.F., Adams, C.D., Randtke, S.J., Carter, R.E., 2015. Bisphenol Diglycidyl Ethers and Bisphenol A and Their Hydrolysis in Drinking Water. Water Res. 72, 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.043>
- Lechevallier, M.W., Babcock, T.M., Lee, R.G., 1987. Examination and Characterization of Distribution System Biofilms 2714–2724.
- Lechevallier, M.W., Cawthon, C.D., Lee, R.G., 1988a. Factors Promoting Survival of Bacteria in Chlorinated Water Supplies 54, 649–654.
- Lechevallier, M.W., Cawthon, C.D., Lee, R.G., 1988b. Inactivation of Biofilm Bacteria 54, 2492–2499.
- Lemos, M., Mergulhão, F., Melo, L., Simões, M., 2014. Food and Bioproducts Processing The Effect of Shear Stress on the Formation and Removal of Bacillus Cereus Biofilms 3, 242–248.
- Lezzi, C., Davoli, E., Lualdi, M., Brunelli, L., Manenti, A., Bianchi, G., Palmiotto, M., 2015. Safety Evaluation of New Polymer Materials Proposed for Relining Drinking Water Pipes in the City of Milano. Int. J. Anal. Mass Spectrom. Chromatogr. 03, 63–79. <https://doi.org/10.4236/ijamsc.2015.34008>
- Liu, G., Tao, Y., Zhang, Y., Lut, M., Knibbe, W., 2017. Hotspots for Selected Metal Elements and Microbes Accumulation and the Corresponding Water Quality Deterioration Potential in an Unchlorinated Drinking Water Distribution System. Water Res. 124, 435–445. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.002>

- Politecnico di Milano – Tesi magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio – A.A. 2018/2019 - Farina Alessandro – Alterazione della qualità dell’acqua nella rete di distribuzione: crescita di biofilm e rilascio di BPA da relining
- Luttrell, 2014. Bisphenol A 22–24. <https://doi.org/10.1016/j.jchas.2014.07.011>
- Lytle, D.A., Sorg, T., Wang, L., Chen, A., Agency, U.S.E.P., King, W.M.L., 2013. ScienceDirect The Accumulation of Radioactive Contaminants in Drinking Water Distribution Systems 0. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.050>
- Mackay, W.G., Gribbon, L.T., Barer, M.R., Reid, D.C., 1999. Biofilms in Drinking Water Systems: A Possible Reservoir for Helicobacter Pylori.
- Manuel, J., Vieira, P., Morais, C., n.d. Planos de Segurança da água para Consumo Humano em Sistemas Públicos de Abastecimento.
- Melo, L.F., 1997. Biofouling in Water Systems. Exp. Therm. Fluid Sci. 14, 375–381. [https://doi.org/10.1016/S0894-1777\(96\)00139-2](https://doi.org/10.1016/S0894-1777(96)00139-2)
- Melo, L.F., Bott, T.R., Pinheiro, D., 1988. Surface Phenomena and Hydrodynamic Effects on the Deposition of 66.
- Momba, M.N.B., Kfir, R., Venter, S.N., Cloete, T.E., 2000. An Overview of Biofilm Formation in Distribution Systems and its Impact on the Deterioration of Water Quality 26, 59–66.
- Neumann, M.B., 2012. Science of the Total Environment Comparison of Sensitivity Analysis Methods for Pollutant Degradation Modelling: A Case Study from Drinking Water Treatment. Sci. Total Environ. 433, 530–537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.026>
- Ng, D., Chen, C., Lin, Y., 2018. Science of the Total Environment A New Scenario of Lead Contamination in Potable Water Distribution Systems: Galvanic Corrosion between Lead and Stainless Steel. Sci. Total Environ. 637–638, 1423–1431. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.114>
- Ohar, Z., Ostfeld, A., Lahav, O., Birnhack, L., 2015. Modelling Heavy Metal Contamination Events in Water Distribution Systems. Procedia Eng. 119, 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.892>
- Omar, Y.Y., Parker, A., Smith, J.A., Pollard, S.J.T., 2017. Science of the Total Environment Risk Management for Drinking Water Safety in Low and Middle Income Countries - Cultural Influences on Water Safety Plan (WSP) Implementation in Urban Water Utilities 576, 895–906. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.131>

- Politecnico di Milano – Tesi magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio – A.A. 2018/2019 - Farina Alessandro – Alterazione della qualità dell’acqua nella rete di distribuzione: crescita di biofilm e rilascio di BPA da relining
- Peyton, B.M., 1996. Pergamon Effects of Shear Stress and Substrate Loading Rate on Pseudomonas Aeruginosa Biofilm Thickness and Density. 30, 29–36.
- Prachanurak, P., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Yamamoto, K., 2019. Modelling of Biofilm Growth for Photosynthetic Biomass Production in a Pipe-Over Flow Recirculation Bioreactor 142, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.11.009>
- Rajasärkkä, J., Pernica, M., Kuta, J., Lašňák, J., Šimek, Z., Bláha, L., 2016. Drinking Water Contaminants from Epoxy Resin-Coated Pipes: A Field Study. Water Res. 103, 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.027>
- Ratnayake, N., Jayatilake, I.N., 1999. Study of Transport of Contaminants in a Pipe Network Using the Model EPANET 40, 115–120. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00473-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00473-4)
- Rodri, S., Brettar, I., Manfred, H., 2015. ScienceDirect Spatial Distribution of Legionella Pneumophila MLVA-genotypes in a Drinking Water System 7. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.03.010>
- Roeger, A., Tavares, A.F., 2018. Water Safety Plans by Utilities: A Review of Research on Implementation 53, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.jup.2018.06.001>
- Roopa, V., Vijayan, N., Engineering, C., College, C., 2017. Analysis on Pollutant Intrusion in a Water Distribution System Using Artificial Neural Networks 2623–2626.
- Rossman, 2000. Epanet 2 Users Manual.
- Servais, P., Billen, G., 1995. Development of a Model of BDOC and Bacterial Biomass Fluctuations in Distribution Systems.
- Shang, F., Uber, J.G., Rossman, L., 2008. EPANET Multi-Species Extension User’s Manual. Risk Reduction Engineering Laboratory, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
- Summerill, C., Pollard, S.J.T., Smith, J.A., 2010. Science of the Total Environment The role of Organizational Culture and Leadership in Water Safety Plan Implementation for Improved Risk Management. Sci. Total Environ. 408, 4319–4327. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.043>
- Vieira, J.M.P., Asia, S., Asia, S., 2015. A Strategic Approach for Water Safety Plans Implementation in Portugal 107–116. <https://doi.org/10.2166/wh.2010.150>

Politecnico di Milano – Tesi magistrale in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio – A.A. 2018/2019 - Farina Alessandro – Alterazione della qualità dell’acqua nella rete di distribuzione: crescita di biofilm e rilascio di BPA da relining

Wasche, S., 2002. Influence of Growth Conditions on Biofilm Development and Mass Transfer at the Bulk / Biofilm Interface 36, 4775–4784.

Weinberg, H.S., 2002. The Occurrence of Disinfection By-Products (DBPs) of Health Concern in Drinking Water: Results of a Nationwide DBP Occurrence Study.

WHO, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality.

WHO, 2004. World Health Organization Water, Sanitation and Hygiene Links to Health Facts and Figures – *updated November 2004.

Zhang, W., DiGiano, F.A., 2002. Comparison of Bacterial Regrowth in Distribution Systems Using Free Chlorine and Chloramine: A Statistical Study of Causative Factors 36, 1469–1482.

Zhang, W., Miller, C.T., DiGiano, F.A., 2004. Bacterial Regrowth Model for Water Distribution Systems Incorporating Alternating Split-Operator Solution Technique. J. Environ. Eng. 130, 932–941. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2004\)130:9\(932\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:9(932))