

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia dell'Ambiente e Urbanistica

Corso di Laurea in Ingegneria Civile e Ambientale

“Studio del comportamento di materiali polimerici a contatto con biossido di cloro in applicazioni e/o impianti del sistema idrico integrato.

Fenomeni di invecchiamento e predisposizione di test di prova sperimentale”

“Study of the behavior of polymeric materials in contact with chlorine dioxide in applications and/or integrated water system plants. Aging phenomena and preparation of experimental test protocols”

Relatore:

Prof.ssa Ing. Anna Laura Eusebi

Laureando:

Alessandro Spinelli

Correlatore

Dott. Marco Parlapiano

Sommario

Introduzione	4
1. Disinfezione nel sistema idrico	6
1.1. <i>Processi di potabilizzazione</i>	7
1.2. <i>Disinfezione chimica</i>	8
1.3. <i>Disinfezione con Biossido di Cloro</i>	10
1.3.1. <i>Proprietà e chimica del biossido di cloro</i>	10
1.3.2. <i>Sottoprodotti</i>	10
1.3.3. <i>Produzione di biossido di cloro</i>	11
1.3.4. <i>Regolamentazioni</i>	13
1.3.5. <i>Prestazioni di disinfezione</i>	15
1.4. <i>Disinfezione con biossido di cloro negli impianti di potabilizzazione</i>	20
1.4.1. <i>Impianto di potabilizzazione Anconella (FI):</i>	21
1.4.2. <i>Impianto di potabilizzazione: Cremona</i>	22
1.4.3. <i>Impianto di potabilizzazione: Sardegna</i>	22
2. Tubi in Polietilene: composizione e caratterizzazione chimico-fisica	24
2.1. <i>I Polimeri</i>	24
2.1.1. <i>Composizione chimica e struttura dei polimeri</i>	24
2.1.2. <i>Additivi presenti</i>	26
2.2. <i>Polimeri utilizzati nella rete di distribuzione dell'acqua potabile</i>	27
2.3. <i>Meccanismo di degradazione del polimero</i>	28
2.4. <i>Caratterizzazione</i>	31
2.4.1. <i>Fisica</i>	31
2.4.2. <i>Chimica</i>	35
3. Metodi non convenzionali per la determinazione predittiva dell'invecchiamento dei tubi in polietilene	39
3.1. <i>Metodo sperimentale</i>	39
3.2. <i>Piloti di disinfezione</i>	39
3.3. <i>Prove di invecchiamento fisico e chimico su impianti pilota</i>	42
4. Progettazione del nuovo banco prova sperimentale e prove preliminari	49
4.1. <i>Banco prova sperimentale per la caratterizzazione dei tubi in polietilene</i>	50
4.1.1. <i>Sistema di generazione del biossido</i>	52

4.1.2. Condizioni della prova di invecchiamento	52
4.1.3. Prove di caratterizzazione dei tubi in polietilene sottoposti all'invecchiamento accelerato.....	54
4.2 Risultati e discussione	55
Conclusioni	61
Bibliografia	62

Introduzione

Nonostante l'Europa sia dotata di risorse idriche adeguate, la crescente frequenza e diffusione della scarsità d'acqua e delle siccità all'interno dell'Unione Europea sono fenomeni preoccupanti. In alcune regioni, la gravità e la frequenza delle siccità possono portare a situazioni di scarsità idrica, mentre lo sfruttamento eccessivo delle risorse disponibili può amplificarne le conseguenze.

Oltre alla quantità d'acqua, la scarsità idrica può anche derivare da gravi problemi di qualità, con l'inquinamento che riduce la disponibilità di acqua pulita (Agenzia europea per l'ambiente, 2021).

A livello globale, per ridurre il problema dell'inquinamento, la disinfezione delle reti di distribuzione dell'acqua è comunemente effettuata mediante clorazione. Il biossido di cloro (ClO_2) si distingue come un potente agente ossidante efficace contro virus e agenti patogeni resistenti al cloro. Tuttavia, a causa delle sue proprietà ossidanti intense, il ClO_2 può danneggiare poliolefine come il polietilene (PE) in modo più aggressivo rispetto all'ipoclorito (ClO^-) (Yu et al., 2018). I tubi in PE all'interno degli acquedotti possono subire guasti prematuri a causa dell'esposizione al biossido di cloro, il quale, essendo un gas disciolto, si diffonde più velocemente nel polimero rispetto ad altri disinfettanti, accelerando le reazioni di degradazione (Vertova et al., 2019) e portando quindi a perdite idriche. Gli antiossidanti fenolici aggiunti al PE durante la produzione delle tubazioni per ostacolare la reazione del biossido di cloro con il materiale sembrano offrire solo un ritardo temporaneo nella degradazione del polimero (Yu et al., 2011).

Questa tesi si propone di esplorare approfonditamente le dinamiche complesse di questo processo, offrendo un contributo significativo alla comprensione delle sue implicazioni e prestazioni. Il primo capitolo stabilisce le fondamenta, mettendo in luce l'efficacia della disinfezione con biossido di cloro nel sistema idrico integrato. L'urgenza di una conoscenza approfondita di questo processo serve a garantire la sostenibilità e l'efficacia dei sistemi idrici. Il secondo capitolo si concentra ulteriormente sull'interazione tra il biossido di cloro e i materiali polimerici impiegati nei sistemi idrici. L'analisi dettagliata della degradazione a lungo termine di tali materiali offre un quadro esaustivo degli effetti connessi. Nel terzo capitolo, l'attenzione si focalizza sui metodi utilizzati per anticipare l'invecchiamento chimico e fisico dei polimeri a contatto con il biossido di cloro, sottolineando l'importanza cruciale dello sviluppo di metodologie predittive affidabili e rappresentative della complessità del contesto. Il quarto capitolo introduce il banco prova, frutto di una collaborazione con Central Tubi e Marche Multiservizi.

La tesi è un'analisi approfondita delle complesse dinamiche connesse alla disinfezione del sistema idrico attraverso l'impiego del biossido di cloro. Attraverso l'analisi delle sfide, come la degradazione prematura dei materiali polimerici a contatto con il biossido di cloro, si fornisce uno spunto per future indagini mirate a comprendere meglio i meccanismi di interazione tra il disinfettante e i componenti del sistema idrico. Queste ricerche potrebbero approfondire la conoscenza degli effetti a lungo termine e delle possibili soluzioni, consentendo un miglioramento continuo delle tecnologie di disinfezione.

Parallelamente, le opportunità individuate, come l'efficacia del biossido di cloro nel contrastare agenti patogeni resistenti al cloro, suggeriscono possibili percorsi di sviluppo per l'ottimizzazione delle pratiche di disinfezione. Ricerche future potrebbero studiare nuove modalità di utilizzo del biossido di cloro, sviluppando metodologie più efficienti e sostenibili.

Inoltre, l'applicazione pratica dei risultati ottenuti da questa tesi potrebbe avere un impatto positivo sulla progettazione e sulla gestione dei sistemi idrici, contribuendo alla loro sostenibilità e efficacia.

In questo contesto, questa tesi non rappresenta solamente un'analisi delle dinamiche attuali, ma costituisce anche una base per future ricerche e applicazioni pratiche volte a promuovere il progresso nel campo della disinfezione dei sistemi idrici

1. Disinfezione nel sistema idrico

La disinfezione è solitamente l'ultimo stadio del trattamento dell'acqua reflua, allo scopo di minimizzare la diffusione in ambiente di microrganismi patogeni, proteggendo la salute umana.

Il processo può avvenire tramite dosaggio di disinfettanti chimici, l'utilizzo di una radiazione ultravioletta o con processi a membrana.

Lo studio approfondito della disinfezione con il biossido di cloro e il suo impatto sulle tubature è fondamentale per la sicurezza dell'approvvigionamento idrico, la tutela della salute pubblica e la salvaguardia delle infrastrutture idriche. La necessità di garantire l'idoneità dell'acqua potabile attraverso la prevenzione della diffusione di agenti patogeni, quali batteri e virus, sottolinea l'importanza di comprendere a fondo come il biossido di cloro interagisca con i processi di disinfezione dell'acqua e quali impatti possa avere sulla salute umana e sull'ambiente circostante.

In particolare, il focus sull'effetto del biossido di cloro sulle tubature si concentra sulle implicazioni a lungo termine che il contatto prolungato con questo agente disinfettante può avere sull'invecchiamento, sulla resistenza strutturale e sulla durabilità dei materiali utilizzati. La valutazione di tale impatto non solo contribuisce alla conformità con le normative ambientali, ma fornisce anche preziose informazioni per ottimizzare i processi di disinfezione.

Un aspetto cruciale di questa indagine è la consapevolezza dell'effetto negativo del biossido di cloro sulle tubature, che può portare a danni strutturali e a perdite idriche. Il rischio di deterioramento delle tubature è una considerazione fondamentale, poiché tali perdite possono compromettere l'efficienza del sistema idrico e portare a sprechi di risorse preziose. Pertanto, comprendere appieno come il biossido di cloro interagisce con le tubature è essenziale non solo per garantire la sicurezza dell'acqua, ma anche per preservare la sostenibilità e l'integrità delle reti idriche nel lungo termine.

Secondo l'Autorità di Regolazione per l'Energia Reti e Ambiente (ARERA) a livello nazionale il valore delle perdite idriche si attesta in media al 41,8% pari a 17,9 m³ / km/gg, con valori più contenuti al Nord e valori medi più elevati al Centro e nel Sud e Isole. La regolazione della qualità tecnica stabilisce che l'attendibilità e l'affidabilità dei dati impiegati per la determinazione di tale macro-indicatore siano verificate, per ciascuna gestione, mediante l'adozione di uno specifico prerequisito che prevede che almeno il 70% dei volumi di processo totali sia oggetto di misurazione e che almeno il 90% dei volumi di utenza totali derivi dalla lettura di un misuratore installato presso l'utenza. Nel 2021, a livello nazionale si sono registrati elevati tassi di misurazione dei volumi, con riferimento sia alla misura di processo (91,9%) che alla misura di utenza (95,4%) (ARERA 2023).

Considerando quindi le significative perdite idriche presenti, riveste notevole importanza approfondire il tipo di fenomeno che avviene fra l'agente disinfettante ed i materiali utilizzati nella realizzazione delle reti idriche.

1.1. Processi di potabilizzazione

La disinfezione chimica è solitamente una delle fasi finali per la rimozione dei microorganismi patogeni dall'acqua potabile (Daliang Xu 2023). Abbiamo quindi delle combinazioni delle fasi di depurazione dell'acqua (che si distinguono in processi fisici e chimici) che la rendono sicura dopo la produzione.

Per i processi chimici abbiamo:

- *Correzione Ph*: Processo attraverso il quale, se necessario, il refluo viene alcalinizzato al fine di correggere il pH in ingresso e portarlo a valori tali da favorire le successive fasi di flocculazione e coagulazione. Normalmente l'alcalinizzazione viene controllata da una pompa dosatrice di soda caustica o latte di calce che entra in funzione in base al valore di pH rilevato da una sonda dedicata;
- *Coagulazione*: Processo che comprende tutte le reazioni ed i meccanismi che intervengono nella destabilizzazione chimica delle particelle e nella formazione di particelle di dimensioni maggiori a seguito di processi di flocculazione. Con i coagulanti vengono destabilizzate le particelle colloidali contenute nel refluo;
- *Flocculazione*: Processo attraverso il quale viene prodotto un incremento delle dimensioni delle particelle a seguito della collisione tra esse. Vengono dosati polimeri organici e sali metallici, quali ausiliari della flocculazione. Un elettro-agitatore tiene in movimento la massa d'acqua permettendo agli agenti chimici di reagire nelle migliori condizioni formando fiocchi che vengono poi fatti decantare;

Per i processi fisici abbiamo:

- *Grigliatura*: Operazione normalmente presente a monte dell'impianto di trattamento mediante la quale è possibile rimuovere materiali grossolani presenti nel fluido da trattare che altrimenti potrebbero danneggiare i dispositivi meccanici presenti nelle unità a valle, nonché la riduzione dell'efficienza complessiva dell'impianto;
- *Equalizzazione*: Operazione necessaria a limitare le oscillazioni delle portate influenti all'impianto di trattamento al fine di migliorare l'efficienza dei processi a valle. Mediante la realizzazione di una vasca di disconnessione idraulica si può dar luogo ad una portata effluente costante o regolata in base alla necessità;
- *Disoleazione*: Processo di allontanamento delle sostanze oleose dal refluo: gli oli ed i grassi in esso contenuti si raccolgono, per effetto della minore densità, nella parte superiore della vasca, da dove vengono allontanati tramite un apposito dispositivo sfioratore;
- *Sedimentazione*: Processo che porta alla separazione della fase solida (fanghi da ispessire) dalla fase liquida (refluo chiarificato) in una zona di calma;

- *Filtrazione su quarzite*: Processo mediante il quale è possibile eliminare eventuali solidi in sospensione presenti in quantità modeste in un'acqua già precedentemente chiarificata/decantata;
- *Adsorbimento su carbone attivo*: Processo mediante il quale avviene la rimozione di composti organici, residui di specie inorganiche, metalli pesanti, nonché composti che conferiscono odore e/o sapore alle acque. Tale operazione viene normalmente preceduta da una filtrazione su quarzite utile ad evitare una repentina saturazione del carbone attivo;
- *Ispessimento fanghi*: I fanghi che si formano sul fondo dei sedimentatori vengono estratti ed inviati alla disidratazione ottenuta ad esempio mediante l'ausilio di sacchi filtranti a perdere, centrifughe e/o filtropressa. L'acqua di supero dei fanghi viene convogliata nuovamente in testa all'impianto, mentre i fanghi ispessiti devono essere conferiti in discarica autorizzata per lo smaltimento, dopo classificazione;

Come misura supplementare molti paesi applicano una seconda fase di disinfezione a conclusione del processo di depurazione stesso, per proteggere l'acqua dalla contaminazione microbiologica all'interno del sistema di distribuzione. Di solito si usa un tipo di disinfettante diverso da quello usato prima nel processo di disinfezione. La disinfezione secondaria garantisce che i batteri non si moltiplichino nell'acqua durante la distribuzione. I batteri possono rimanere nell'acqua dopo la prima fase di disinfezione o possono finire nell'acqua durante il lavaggio dell'acqua contaminata.

1.2. Disinfezione chimica

La disinfezione dell'acqua comporta la rimozione, disattivazione o uccisione dei microorganismi patogeni: essi sono distrutti o disattivati, con conseguente fine dello sviluppo e della riproduzione (Pitea, et.al 2009). La disinfezione può essere realizzata tramite disinfettanti chimici o fisici: cloro, ipoclorito di sodio, biossido di cloro, ozono, acido peracetico come disinfettanti chimici e calore e luce (lampade e raggi UV) attraverso metodi fisici:

- *Cloro*: Il cloro ha una potente azione ossidante (ossida sia alcuni ioni inorganici che le sostanze organiche) con formazione di composti organo-alogenati (clorammine, derivati clorurati aromatici e alifatici), esercita una potente azione battericida e di distruzione dei virus, attraverso il blocco delle attività vitali dei microrganismi. Affinché il cloro possa attivare efficacemente la sua funzione, si richiede un adeguato tempo di contatto con l'acqua da disinfettare. Il tempo di contatto in genere è di 30 minuti;
- *Ipoclorito di sodio*: L'ipoclorito di sodio non richiede speciali cautele, è corrosivo, è di facile impiego, costa più del cloro, modifica leggermente la salinità e il pH dell'acqua, viene utilizzato per installazioni medio piccole (per problemi di stoccaggio e rifornimento). Nonostante il semplice utilizzo e gli ottimi risultati ottenibili, l'applicazione di questo tipo di disinfezione implica inevitabilmente la formazione di organo-alogenati nocivi e ciò, solitamente, non permette il rispetto degli stringenti limiti normativi;

- *Biossido di cloro*: Il biossido di cloro è, a pressione atmosferica, un gas piuttosto instabile; viene per tale motivo prodotto in impianto. La formazione di ClO_2 può comportare dei rischi di esplosione se le condizioni di reazione non sono adeguatamente controllate. È molto solubile in acqua, è più costoso sia del cloro che dell'ipoclorito di sodio, è un gas tossico, è corrosivo, la sua efficacia si estende a batteri, spore batteriche e alghe. L'efficacia disinfettante del biossido di cloro è buona ma dall'altra parte presenta elevati costi di implementazione e un'elevata complessità gestionale;
- *Ozono*: L'ozono ha costi di impiego elevati, è corrosivo, è un disinfettante ad ampio spettro (batteri, virus, spore batteriche), ossida gli ioni inorganici, le sostanze organiche con doppi e tripli legami, l'ammoniaca e l'acido solfidrico, non ha azione di copertura residua, l'impianto necessario per la sua produzione ha costi elevati ed è richiesto l'utilizzo del cloro o di suoi derivati per garantire la disinfezione fino al momento dell'utilizzo dell'acqua. Garantisce un'ottima azione ossidante e anche capacità di decolorazione ed eliminazione di odori molesti;
- *Acido peracetico*: L'acido peracetico (PAA) è un perossido organico, viene proposto come alternativa ai tradizionali prodotti disinfettanti cloderivati, poiché, nonostante le quantità usate siano elevate, si evita la formazione di sottoprodotti tossici. Altri principali vantaggi connessi all'uso dell'acido peracetico sono: ampio spettro di azione nei confronti dei microrganismi; bassa tossicità nei confronti degli organismi animali e vegetali; elevata efficienza ed efficacia di azione anche in presenza di sostanze organiche. Tuttavia, l'uso dell'acido peracetico ha sempre posto serie problematiche di gestione, manipolazione, stoccaggio e compatibilità con i materiali a causa della sua instabilità e acidità. L'acido peracetico nel tempo tende a decomporsi liberando notevoli quantità di ossigeno, causando rischi di sicurezza per gli operatori per le possibili emanazioni di vapori fortemente irritanti e il rischio di esplosione del serbatoio;
- *Raggi UV*: La luce ultravioletta (UV) è una radiazione elettromagnetica generata da lampade al mercurio con una lunghezza d'onda compresa tra 100 e 400 nm che agisce a livello cellulare sul DNA dei microrganismi impedendone la replicazione. I raggi hanno un'energica azione battericida, vengono rapidamente assorbiti dalle soluzioni (non si possono trattare soluzioni opache), non danno problemi di sovradosaggio, non alterano organoletticamente l'acqua, la distruzione interessa solo i batteri esposti e non quelli annidati in microscopiche particelle organiche (la disinfezione deve comunque essere sempre preceduta da un trattamento di filtrazione), hanno un costo relativamente alto. Rispetto agli altri metodi di disinfezione, l'UV presenta notevoli vantaggi: non implica la presenza di sostanze chimiche pericolose da maneggiare o monitorare. D'altra parte i raggi UV non presentano la caratteristica di persistenza necessaria ad impedire nuovamente la contaminazione a valle del trattamento (caratteristica che diventa importante nel caso di riutilizzo agricolo con irrigazione su colture). A tal proposito, non è escluso l'utilizzo di coadiuvanti come il PAA dosato a monte delle lampade.

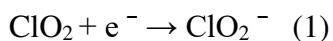
Gli agenti rimuovono anche gli inquinanti organici dall'acqua, i quali servono da sostanze nutrienti per i microorganismi. L'azione del disinfettante non si riduce solo all'eliminazione della carica batterica, presente al momento delle prime fasi di processo, ma possiede anche un effetto residuo, in grado di prolungare la sanificazione anche successivamente. Un disinfettante corrode la parete cellulare dei microorganismi o cambia la loro permeabilità: questi disturbi nell'attività delle cellule inducono i microorganismi a non essere più in grado di moltiplicarsi e ciò li indurrà a morire.

1.3. Disinfezione con Biossido di Cloro

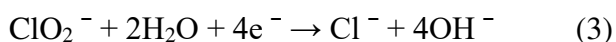
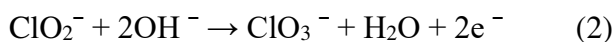
1.3.1. Proprietà e chimica del biossido di cloro

Il biossido di cloro è un gas di colore giallo-verde pallido con formula chimica ClO_2 . Cristallizza alla temperatura di -59°C , sotto forma di cristalli di color arancione (Berbenni 2002). Come molti altri ossidi di cloro, è un potente ossidante ed è utilizzato nel candeggiamento e nel trattamento delle acque per la disinfezione. Ha un punto di ebollizione di 11°C e una massa molare di $67,45 \text{ g mol}^{-1}$. La sua solubilità in acqua dipende dalla temperatura e dalla pressione: a 20°C e a pressione atmosferica la solubilità è di circa 70 g L^{-1} . Il biossido di cloro è instabile come gas ed è esplosivo in concentrazioni superiori al 10 %. Può essere acceso da quasi tutte le forme di energia, compresa la luce solare e il calore; è tossico e può bruciare o irritare gravemente la pelle e gli occhi in alte concentrazioni. In laboratorio, questo ossido è preparato dall'ossidazione del clorito di sodio. Data la sua reattività e poca solubilità il diossido di cloro tende a passare in fase vapore, di conseguenza viene prodotto in sito e in contenitori ben sigillati.

Il biossido di cloro agisce come agente ossidante (guadagna elettroni durante le reazioni chimiche) e interagisce con i componenti cellulari. Durante la reazione di ossidazione il biossido accetta un elettrone per formare il clorito (Eq.1). Prendendo elettroni dai microbi, i legami molecolari del microbo si indeboliscono e la cellula si rompe. Questo processo altera le proteine coinvolte nella loro struttura e diminuisce la funzione enzimatica, causando così la morte del microbo. Questo attacco impedisce simultaneamente ai microorganismi di mutare e sviluppare resistenza.



Nell'acqua potabile, la formazione di clorito è generalmente il prodotto finale di reazione dominante: tipicamente fino al 70% del biossido di cloro si riduce in clorito. Dal clorito può formarsi per ossidazione il clorato (Eq.2) e il cloruro per riduzione (Eq.3) i quali sono due agenti ossidanti:



1.3.2. Sottoprodotti

I processi di disinfezione possono comportare la formazione di sottoprodotti di disinfezione sia organici che inorganici (DBP). I più noti di questi sono i sottoprodotti organoclorurati come i

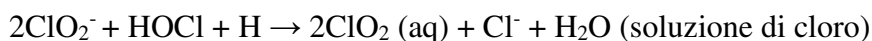
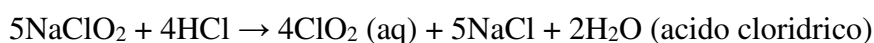
composti del trialometano (THM) e gli acidi aloacetici (HAA), correlati alla clorazione (A.Gilca, et.al 2020). Le concentrazioni di questi sottoprodotti organoclorurati sono in funzione della natura e della concentrazione del materiale organico ossidabile nell'acqua, dal pH dell'acqua, dalla temperatura, dalla concentrazione di cloro libero e dal tempo di contatto con il materiale organico ma non sono correlate al tipo di fonte di cloro utilizzata.

Il clorito è solitamente il principale sottoprodotto del biossido. Generalmente si forma dalla riduzione del biossido di cloro per reazione con sostanze organiche (ferro e manganese) nell'acqua. Può essere presente anche per quei sistemi che utilizzano soluzione di clorito dove la sostanza non ha reagito. Non è presente invece se si utilizza Cl₂ gassoso e clorito solido durante la generazione di ClO₂. Poiché fino al 70% del ClO₂ aggiunto può essere ridotto a clorito, la quantità di ClO₂ è ridotta e di conseguenza la qualità di disinfezione che si ottiene è bassa. Alte concentrazioni di carbonio organico totale (TOC) e metalli ridotti possono anche consumare ClO₂ e produrre clorito senza alcuna disinfezione.

Un altro sottoprodotto è il clorato. Il clorato si forma principalmente per alte concentrazioni di cloro libero a basso pH, basse concentrazioni di clorito a basso pH, decomposizione di biossido di cloro per esposizione alla luce solare/UV e uso dell'ozono dopo il biossido. Gli effetti del pH normalmente non dovrebbero costituire un problema nel trattamento dell'acqua. Il clorato non è presente nel prodotto se si utilizza Cl₂ gassoso e clorito solido durante la generazione di ClO₂.

1.3.3 Produzione di biossido di cloro

Il biossido di cloro non può essere immagazzinato per troppo tempo. Il modo migliore per immagazzinarlo è come liquido a 4 °C e deve essere protetto dall'effetto di calore e luce. In questa condizione è più stabile rispetto a temperature più elevate. Viene immagazzinato raramente come gas, in quanto è esplosivo sotto pressione e quando la concentrazione in aria è superiore al 10%, c'è il rischio di esplosione. Solitamente il biossido viene prodotto sul posto secondo una delle seguenti reazioni (possiamo ottenere biossido di cloro a partire da un acido, un gas, una soluzione di cloro) (A.Gilca, et.al 2020):



Facendo un confronto fra biossido di cloro prodotto con acido cloridrico o prodotto con cloro gassoso, possiamo vedere come la produzione con acido è generalmente inferiore oltre l'80% di quello che si otterrebbe dall'utilizzo di cloro gassoso: potrebbero esserci sviluppi recenti che utilizzano catalizzatori aumentando il rendimento. La velocità di reazione è lenta rispetto ai processi di cloro gassoso: il clorito è limitato, meno di 10 kg / giorno (US EPA, 2005).

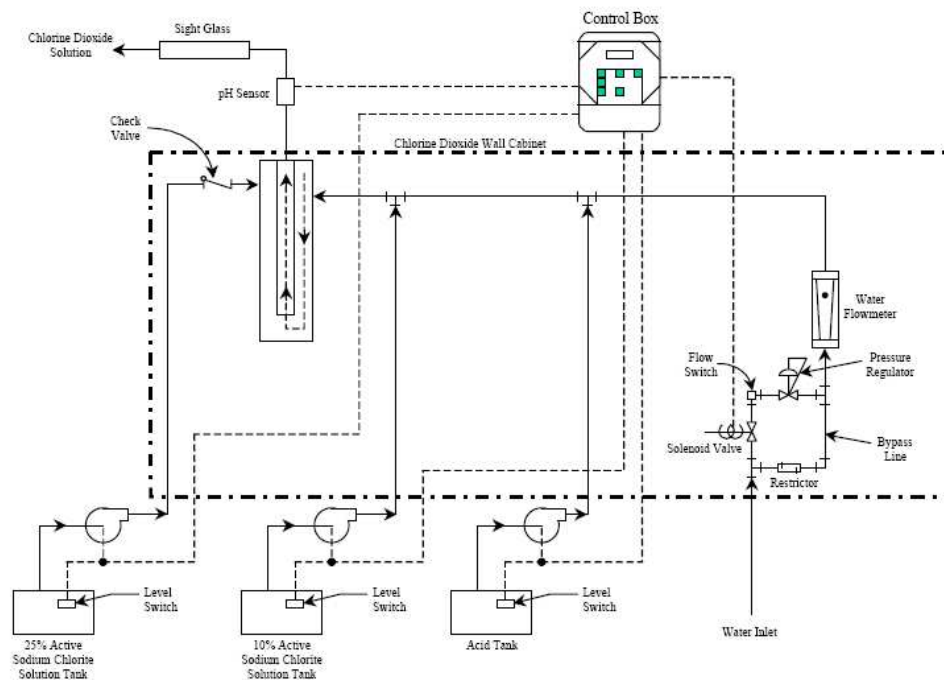


Figura 1: Schema di processo per la produzione di biossido di cloro da clorito di sodio e acido cloridrico

Il processo di produzione di biossido di cloro utilizzando il gas, come mostrato tipicamente nella figura 2 è molto più veloce e dà un prodotto che si avvicina al 95% di purezza. La soluzione di clorito viene “vaporizzata” e fatta reagire sottovuoto con Cl_2 . In laboratorio, questo tipo di processo ha permesso di ottenere una resa fino al 98%, ma i reattori commerciali di solito hanno un rendimento inferiore e la reazione è relativamente più lenta. (US EPA, 2005).

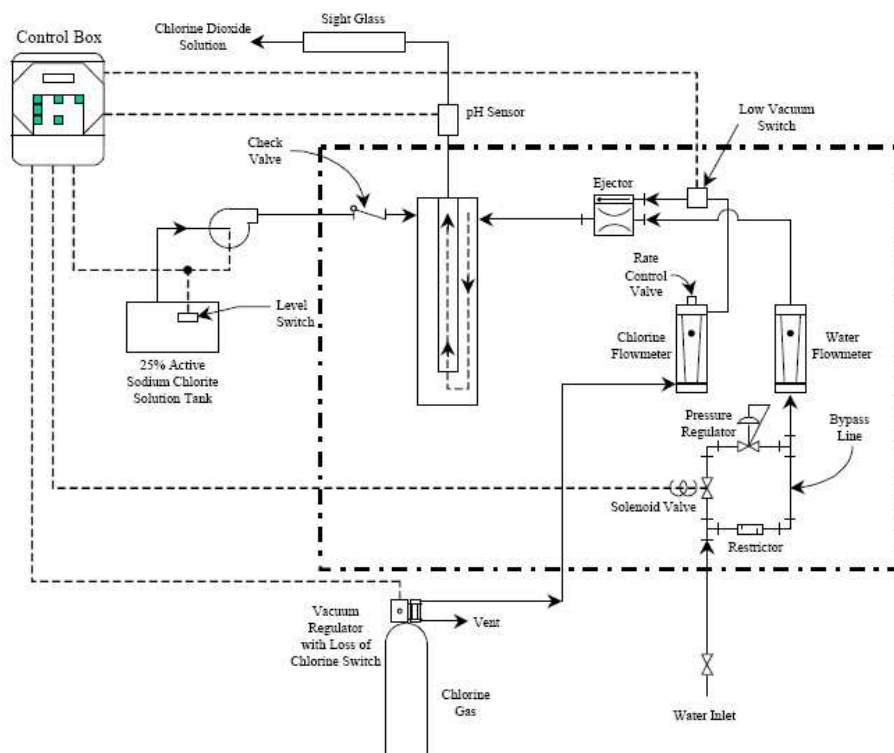


Figura 2: Schema di processo per la produzione di biossido di cloro da clorito di sodio e cloro gassoso

Un altro metodo per la produzione di biossido di cloro riguarda l'utilizzo di cloro diluito e umidificato facendolo reagire con clorito solido. Questo processo dipende solo dalla velocità di avanzamento di Cl₂ e il prodotto è privo di clorato e clorito poiché questi rimangono nella fase solida. Esistono altri metodi per produrre biossido: mediante trasformazione di clorato di sodio con perossido di idrogeno e acido solforico, oppure produzione elettrochimica da una soluzione di clorito di sodio (Gates, 1998) e sono utilizzati nell'industria della cellulosa e della carta per lo sbiancamento della pompa.

1.3.4. Regolamentazioni

La più grande minaccia microbica per le forniture di acqua potabile deriva dalla probabilità di contaminazione da feci di origine umana e animale contenenti microrganismi nocivi. La Tabella 1 mostra i tipi di agenti patogeni dispersi nell'acqua che possono originarsi nelle feci dell'uomo o di altri animali; questi includono batteri, virus e protozoi (vermi e parassiti) (EPA s.d.).

Tabella 1: (1) A dosi e tempi di contatto convenzionali e con un pH compreso tra 7 e 8, basso significa inattivazione del 99% a 20°C in 1 minuto, moderato 1-30 minuti e alto > 30 minuti. (2) In base all'evidenza epidemiologica, alto significa dosi infettive comprese tra 1 e 100 organismi, moderato 100- 10.000 e basso >10.000

Unità di misura (µm)	Patogeno	Resistenza al cloro (1)	Infettività (2)	Rilevanza rispetto alla tutela della salute umana
Batteri				
0,1 - 10	Salmonella spp	Bassa	Moderata	La maggior parte causa malattie gastrointestinali, ma alcune specie possono dare origine a malattie più gravi. Sono relativamente sensibili alla clorazione e non persistono nell'ambiente per lunghi periodi di tempo. Mentre la maggior parte dei batteri richiede un numero elevato per avviare l'infezione, alcuni batteri come E.coli, Shigella e Salmonella non richiedono di essere presenti in numero elevato.
	Shigella spp	Bassa	Alta	
	Yersinia enterocolitica	Bassa	Bassa	
	Campylobacter spp.	Bassa	Moderata	
	Escherichia coli	Bassa	Bassa	
	Verocytotoxigenic E.coli	Bassa	Alta	
	Pseudomonas aeruginosa	Moderata	Bassa	
	Mycobacterium spp.	Alta	Bassa	
Virus				
0,05 - 0,1	Rotavirus	Moderata	Alta	La maggior parte delle infezioni provoca malattie gastrointestinali, ma possono verificarsi altre complicazioni. I virus che portano all'infezione umana tendono ad essere specificamente di origine umana. Possono persistere per lunghi periodi nell'ambiente.
	Astrovirus	Moderata	Alta	
	Norovirus	Moderata	Alta	
	Parvovirus	Moderata	Alta	
	Adenovirus	Moderata	Alta	

Protozoi				
4,0 - 15	Entamoeba histolytica	Alta	Alta	I protozoi sono agenti causali di malattie gastrointestinali. Possono derivare da fonti sia umane che animali. Persistono per lunghi periodi nell'ambiente e sono resistenti alla clorazione. Sono necessari numeri bassi per avviare l'infezione.
	Cryptosporidium spp.	Alta	Alta	
	Giardia spp.	Alta	Alta	
Elminti (vermi parassiti)				
Visibili	Drancunculus medinesis	Moderata	Alta	L'incidenza di infezione è molto bassa e non rappresenta un pericolo in relazione alle forniture di acqua potabile trattata in Irlanda.
	Schistosoma	Moderata	Alta	

Il monitoraggio dei microrganismi come mezzo per valutare la qualità dell'acqua potabile è stato utilizzato per molto tempo. Sono stati scelti microrganismi che erano associati alle feci e che si presentavano in numero sufficientemente superiore ai patogeni e che erano relativamente facili da isolare in laboratorio. Il ruolo di questi batteri era quello di misurare l'entità dell'inquinamento e di indicare la probabilità che agenti patogeni associati alle feci potessero essere presenti anche nell'acqua grezza. Successivamente, gli stessi batteri sono stati utilizzati anche per misurare l'efficienza dei processi di trattamento delle acque. Sono stati proposti due termini per evitare confusione tra i due diversi ruoli che questi batteri stavano svolgendo. Il termine *indice* viene utilizzato per valutare l'entità della contaminazione fecale dell'acqua grezza. Il termine *indicatore* rappresenta il loro utilizzo come misura delle prestazioni del processo o dell'efficienza del trattamento. Storicamente, i coliformi e più specificamente E.coli hanno svolto entrambi i ruoli per indicare i due parametri. Le dosi di sostanze chimiche variano in funzione della concentrazione chimica combinata con un tempo di contatto per l'esposizione del microrganismo alla sostanza chimica. I microrganismi variano ampiamente nella loro suscettibilità alla disinfezione con cloro. In ordine crescente di resistenza abbiamo: virus, spore batteriche, batteri acido-resistenti e cisti protozoiche che sono le più resistenti. Di conseguenza, l'applicazione di una dose di cloro efficace contro i microrganismi più resistenti sarà efficace anche contro molti altri.

I virus enterici possono essere presenti in numero molto elevato nelle feci e la maggior parte sono molto più resistenti rispetto ai batteri. Di conseguenza, possono essere presenti quando i batteri indicatori, utilizzati per valutarne la presenza, sono assenti. La situazione è simile per i protozoi parassiti, Cryptosporidium e Giardia, che sono notevolmente più resistenti dei batteri alla disinfezione con cloro. Il Cryptosporidium è il protozoo patogeno di riferimento per quanto riguarda il trattamento e la disinfezione dell'acqua in quanto è il più persistente nell'ambiente acquatico ed è anche il più piccolo protozoo per dimensioni rendendone difficile la rimozione mediante filtrazione per gravità.

Sono state condotte molte ricerche per trovare microrganismi indice e indicatori migliori ma, al momento, non esiste un singolo microrganismo che soddisfi in modo soddisfacente tutti i criteri desiderati. L'unico indicatore affidabile delle prestazioni di clorazione per il controllo in tempo reale di batteri e virus è l'esistenza di una concentrazione residua di cloro target dopo un tempo di contatto specificato. Principi simili si applicano ad altri disinfettanti chimici (biossido di cloro,

ozono). Nel caso della disinfezione UV, il monitoraggio dell'intensità UV è una misura della concentrazione di irradiazione e della conseguente inattivazione dei protozoi.

I sottoprodotti del biossido di cloro di particolare interesse abbiamo detto essere il clorato e il clorito, derivanti dalla riduzione chimica del biossido di cloro e dal clorito utilizzato nel processo di produzione. Attualmente non esiste una direttiva dell'UE o un limite ai regolamenti sull'acqua potabile su queste due sostanze. Nel Regno Unito, l'uso del biossido di cloro è limitato dagli standard normativi per i prodotti utilizzati nel trattamento delle acque (regolamento 31), con una concentrazione massima di 0,5 mg/l per l'ingresso di biossido di cloro, inclusi i suoi sottoprodotti. Per il solo clorito e clorato non esiste uno standard preciso. Una conseguente dose massima sarebbe di circa 0,7 mg/l per non superare la concentrazione combinata di 0,5 mg/l per biossido di cloro, clorato e clorito; i restanti 0,2 mg/l potrebbero essere persi per evaporazione di ClO₂ o per riduzione di ClO₂ a cloruro.

L'EPA statunitense ha un livello massimo di contaminante (MCL) di 1 mg/l per il clorito negli impianti che utilizzano ClO₂ e un livello massimo di disinfezione residua (MRDL) di 0,8 mg/l per ClO₂ (EPA s.d.). Raccomandano una dose massima di 1,4 mg/l di biossido di cloro per mantenere il clorito al di sotto dell'MCL, sulla base del fatto che il 70% del biossido di cloro potrebbe essere convertito in clorito. I dosaggi tipici di biossido di cloro usati come disinfettante nel trattamento dell'acqua potabile variano da 0,07 a 2,0 mg/l (US EPA, 1999). In Canada la dose massima di ClO₂ è fissata a 1,2 mg/l (Health Canada, 2008).

Il controllo delle dosi chimiche e delle velocità di reazione dovrebbe ridurre al minimo la formazione di clorito e clorato durante la generazione di biossido di cloro per un particolare sistema. Il clorito può essere rimosso utilizzando carbone attivo in polvere (PAC) a dosi relativamente elevate (10-20 mg/l) e questo non è conveniente se non utilizzato per altri scopi, come il gusto e l'odore. Diversi PAC avranno anche capacità diverse per la rimozione del clorito. Il clorito può anche essere rimosso dal carbone attivo granulare (GAC) mediante una combinazione di adsorbimento e riduzione chimica. Il ferro ferroso (Fe²⁺) è efficiente nella rimozione del clorito, essendo il cloruro il probabile prodotto finale. L'uso di ClO₂ come pre-ossidante prima della coagulazione del ferro ferroso potrebbe quindi essere una potenziale opzione. In generale, l'opzione migliore per ridurre al minimo la formazione di clorito è ridurre la richiesta di ossidante prima dell'aggiunta di ClO₂. Mantenere il pH nell'intervallo 6-9 durante il tempo di contatto garantirà anche l'efficienza della disinfezione e minimizzerà la formazione di clorito.

1.3.5. Prestazioni di disinfezione

Le prestazioni di disinfezione sono generalmente definite come *Log inactivation*:

$$\text{Log inactivation} = \text{Log}_{10} (\text{vitalità o infettività originaria} / \text{vitalità o infettività trattata})$$

Quindi il 90% di rimozione/inattivazione è definito come 1 log, 99% come 2 log, 99,9% come 3 log ecc. Ciò fornisce un modo più semplice per confrontare livelli elevati di rimozione.

La cinetica della disinfezione è descritta dalla legge di Chick-Watson (AWWA, 1990):

$$dN/dt = - C^n N$$

Per la costante C , e assumendo in termini pratici che il valore costante della n valga spesso 1, la forma integrata della legge di Chick-Watson è:

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kCt$$

con N/N_0 , il rapporto tra il numero di organismi presenti al tempo t e quelli presenti al tempo t_0
 N_0 , numero iniziale di organismi

N , numero di organismi sopravvissuti al tempo t

t , durata del trattamento di disinfezione

C , la concentrazione di disinfettante

k , il tasso di morte

Se il logaritmo del numero di microrganismi sopravvissuti viene rappresentato in funzione del tempo di esposizione all'agente disinfettante, si può ottenere una linea retta la cui inclinazione definisce il tasso di morte; quest'ultimo parametro indica la frazione di popolazione iniziale sopravvissuta dopo il periodo di trattamento.

Le principali ipotesi che stanno alla base del modello sono: la concentrazione di disinfettante C è costante durante tutto il periodo di trattamento t ; i microrganismi devono appartenere ad un unico ceppo.

Il biossido di cloro può essere usato come ossidante o disinfettante. Come disinfettante e antiparassitario esso è principalmente usato in forma liquida. Come ossidante è molto selettivo grazie al meccanismo di scambio di un elettrone: attacca le molecole organiche ricche di elettroni; un elettrone viene trasferito ed il biossido di cloro si riduce in clorito (ClO_2^-) (US EPA, 2005).

Tabella 2: Ct in mg min/l, inattivazione dei vari agenti patogeni: in funzione della temperatura si ha la disattivazione di una determinata quantità di patogeni

Temperature	1°C	5°C	10°C	15°C	20°C
<i>Cryptosporidium</i>	1220	858	553	357	232
<i>Giardia</i>	+	17	15	13	+
Viruses	+	5.6	4.2	2.8	+

Attualmente sono in fase di sviluppo delle nuove procedure di disinfezione per l'utilizzo di acqua potabile. Per autorizzarne l'uso è necessaria una strategia di test efficace in grado di simulare le condizioni nella pratica. A tale scopo, è stato sviluppato un banco di prova (Federal Environment Agency 2018) che funziona in modalità a flusso continuo simile alle procedure di disinfezione negli acquedotti, ma in condizioni ben definite, inclusi tempi di contatto molto brevi (Tabella 3). Per quantificare l'influenza di DOC (carbonio organico disciolto), temperatura e pH sull'efficacia di due disinfettanti standard, cloro e biossido di cloro, sono state eseguite sistematicamente prove d'uso simulate. Questo banco di prova ha consentito il confronto quantitativo della riduzione di quattro organismi di prova, due virus e due batteri, in risposta alla disinfezione (*Escherichia coli*, enterococchi, batteriofago MS2 e batteriofago PRD1). Il banco di prova progettato opera in una

modalità flow-through con una portata dai 100 ai 1000 l/h tramite una tubazione in PVC con un diametro interno di 40 mm e piccoli rubinetti di campionamento in acciaio inossidabile (Figura 3). L'iniezione del disinfettante segna l'inizio della disinfezione: gli organismi sono stati aggiunti all'acqua di prova risultando in concentrazioni di batteri e batteriofagi da 1×10^5 a 5×10^6 pfu/100 ml e 1×10^6 e 1×10^8 pfu/100 ml, rispettivamente; per il dosaggio dei disinfettanti, le loro concentrazioni sono state determinate per titolazione secondo ISO 7393-3 per il cloro e EN 12671 per il biossido di cloro.

Tabella 3: I tempi di contatto sono stati calcolati teoricamente, in base a portate attuali, diametri e lunghezze dei tubi, determinando così le portate a ciascun rubinetto di campionamento.

Tempi di contatto									
	tap 1	tap 2	tap 3	tap 4	tap 5	tap 6	tap 7	tap 8	unità di misura
lunghezza pompa	2.6	4.2	8.9	17	25	49	105	137	m
volume pompa	1.8	3.4	7.4	17	25	50	108	141	l
massimo tempo di contatto (a 100 l/h)	1.2	2.5	7.1	16	26	63	180	277	minuti
minimo tempo di contatto (a 1000 l/h)	0.2	0.3	0.8	1.6	2.6	6.3	18	28	minuti

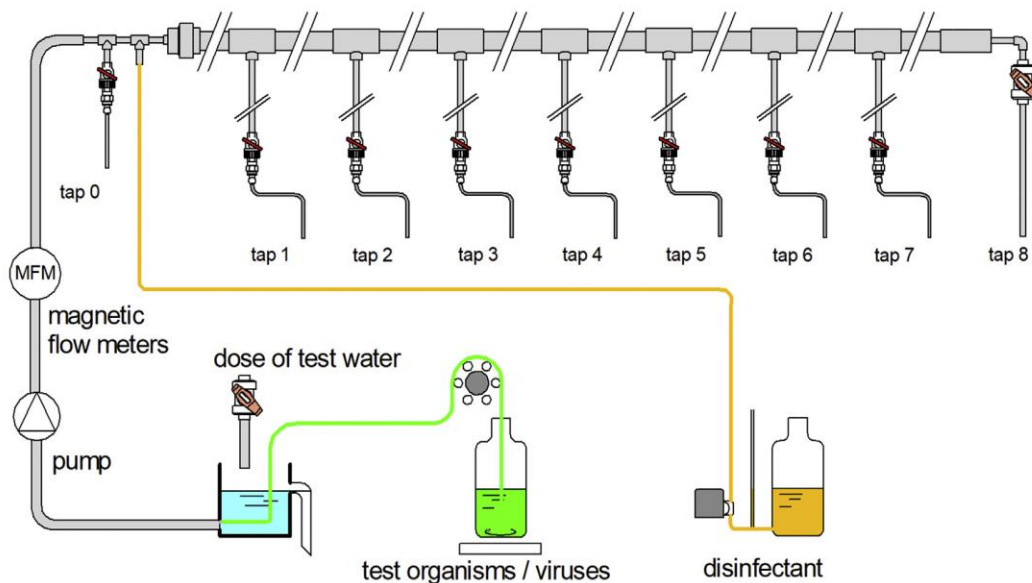


Figura 3: Schema di processo: vengono iniettati i virus all'interno dell'acqua e poi tramite l'inserimento del disinfettante si studia la sua efficacia

Dai risultati è stato riscontrato che il cloro è più efficace contro gli enterococchi rispetto al biossido di cloro, mentre quest'ultimo è più efficace contro il batteriofago MS2, specialmente a valori di pH >7,5 a cui l'efficacia del cloro già diminuisce. Contrariamente alle aspettative, i batteri non si sono generalmente ridotti più rapidamente dei virus.

È stato quindi condotto un altro studio (School of Chemistry & Physics 2018) per valutare la cinetica di inattivazione e il meccanismo battericida del biossido nei confronti di *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213), su scala di laboratorio, al fine di determinare le condizioni operative ottimali della sua applicazione come disinfettante alternativo

nel trattamento delle acque. L'inattivazione dei batteri è stata condotta in reattori batch a diverse concentrazioni di disinfettante, pH, temperatura e densità batterica iniziale nel disinfettante tamponato senza richiedere acqua. È stato osservato il meccanismo battericida in termini di effetto sulla permeabilità delle membrane cellulari esterne e citoplasmatiche e la morfologia delle cellule. Ciascuna delle reazioni cinetiche di inattivazione con biossido di cloro è stata effettuata in 500 ml di acqua deionizzata. Prima di ogni inattivazione, il recipiente del reattore viene immerso in una soluzione di biossido di cloro da 10 mg/L per 4 ore e accuratamente sciacquato con acqua deionizzata per rimuovere tutte le possibili specie consumabili di biossido di cloro che potrebbero interferire con la dose applicata durante la reazione. All'interno del reattore si immettono le sospensioni batteriche a una concentrazione di 10⁸ cfu/ml e lasciate a differenti temperature sotto agitazione continua con un agitatore magnetico per garantire una miscelazione uniforme durante tutto il periodo di reazione. Sono stati prelevati campioni di sospensioni batteriche dal reattore prima dell'aggiunta del biossido di cloro per determinare l'iniziale popolazioni di batteri. Successivamente, sono state calcolate e dosate le concentrazioni desiderate di biossido di cloro da aggiungere al reattore, con determinati tempi di contatto, per avviare la reazione (Figura 4 e Tabella 4). In Tabella 4 abbiamo: k, tasso di tasso di inattivazione (più è alto e più il disinfettante ha effetto); m, indica la sopravvivenza microbica; pertanto un valore corrispondente a m<1 indica l'eliminazione dei microrganismi; n: sensibilità della concentrazione a tasso di inattivazione.

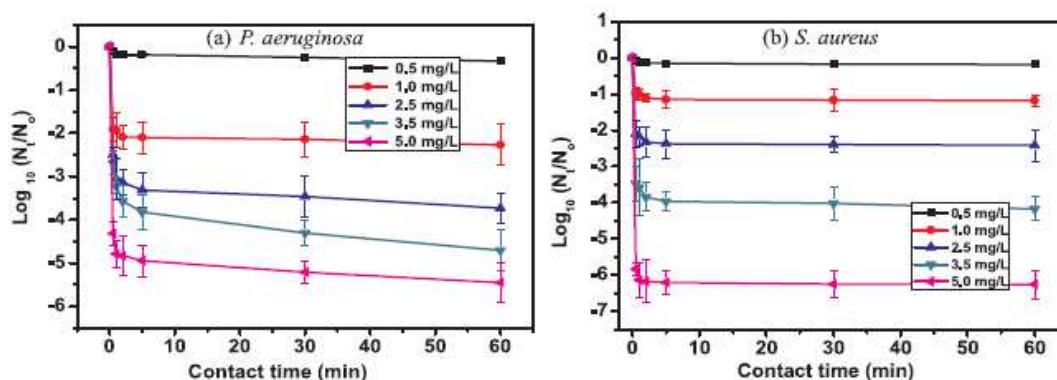


Figura 4: Efficacia dell'inattivazione dei microrganismi (log reduction) all'aumentare della concentrazione di disinfettante, in funzione del tempo di contatto

Tabella 4: Parametri di inattivazione dei batteri P.aeruginosa e S.aureus in funzione della concentrazione di biossido di cloro

Batteri	[ClO ₂]/mg/L	Parametri			
		k	m	n	R ²
P.aeruginosa	0,5	0,407	0,165	1,261	0,995
	1,0	2,021	0,001	1,260	0,995
	2,5	1,974	0,227	0,503	0,993
	3,5	1,791	0,199	0,470	0,991
	5,0	2,378	0,243	0,492	0,971
S.aureus	0,5	0,251	0,232	1,230	0,982
	1,0	1,724	0,076	1,229	0,993
	2,5	0,908	0,055	0,960	0,995
	3,5	0,964	0,060	1,056	0,974
	5,0	0,994	0,001	1,132	0,995

I risultati hanno dimostrato che il biossido di cloro a 5,0 mg / l è adatto per l'eliminazione di *P. aeruginosa* e *S. aureus* in acqua. Tuttavia, la dose massima raccomandata per l'acqua potabile è di 1,5 mg/l; di conseguenza, in un'acqua altamente contaminata potrebbe ancora sopravvivere una determinata quantità di microrganismi all'inattivazione del biossido di cloro. Il biossido di cloro è più efficace come disinfettante a pH più elevato, soprattutto ad alcalinità maggiori e il suo tasso di disinfezione è meno influenzato dalla densità iniziale dei batteri, di conseguenza, si dosa entro i limiti ma a pH più elevato.

La disinfezione dell'acqua con cloro, come è stato sottolineato precedentemente, porta alla formazione di sottoprodotti di disinfezione indesiderati (DBP), ovvero trihalometani (THM), acidi aloacetici (HAA) e/o organoalogeni. Per soddisfare le nuove normative, le società di servizi idrici sono obbligate ad applicare tecnologie di trattamento delle acque migliorate per ridurre la formazione di sottoprodotti potenzialmente nocivi.

Sono stati quindi condotti degli studi presso gli impianti di trattamento delle acque potabili di Fortore (Ying Yu, et.al 2021) e Mosina (Ying Yu, et.al 2021) finalizzati al controllo dei DBP. Lo scopo dello studio presentato era di valutare l'efficienza della pre-disinfezione con biossido di cloro seguita dalla filtrazione GAC nella rimozione di DBP dall'acqua e di controllare la formazione di DBP. Entrambi gli impianti pilota funzionavano con e senza pre-disinfezione con biossido di cloro. Nello stabilimento di Fortore, a causa dell'aggiunta di cloro libero nella soluzione di pre-disinfezione di ClO_2 , è stata valutata la formazione di THM.

Per quanto riguarda l'impianto di trattamento in Polonia l'acqua grezza viene aerata e filtrata attraverso i filtri a sabbia per rimuovere l'eccesso di ferro e manganese. Dopo la filtrazione, l'acqua viene disinfettata con biossido di cloro. L'impianto pilota situato presso l'impianto di trattamento delle acque di Mosina è costituito da due carboni attivi granulari, con un flusso a valle di 8 m / h.

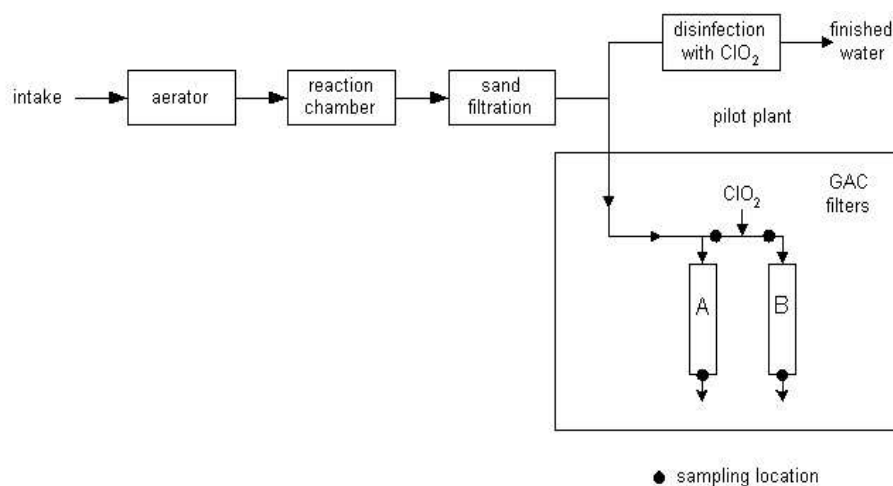


Figura 4: Schema di processo dell'impianto di trattamento di Mosina

Nell'impianto di trattamento di Fortore l'acqua grezza viene pre-disinfettata con biossido di cloro, chiarita da tre chiarificatori Degre-mont «accelator» e filtrata. La filtrazione viene eseguita su letti a filtro a sabbia in cui il flusso ha una velocità di filtrazione di 10 m/h e un controllo automatico del deflusso; il controlavaggio fornisce una filtrazione per rimuovere l'eccessiva torbidità. Dopo la filtrazione a sabbia, l'acqua viene post-disinfettata con una miscela di ClO_2 e Cl_2 . L'impianto pilota situato nel potabilizzatore di Fortore è costituito da due filtri granulari a carbone attivo (GAC) che

funzionano con un flusso a valle di 10 m/h. È stato creato un by-pass dopo la filtrazione della sabbia per rifornire l'impianto pilota solo a scopo di esperimenti. Sono stati utilizzati due diversi tipi di GAC: uno di origine vegetale e il secondo di origine minerale.

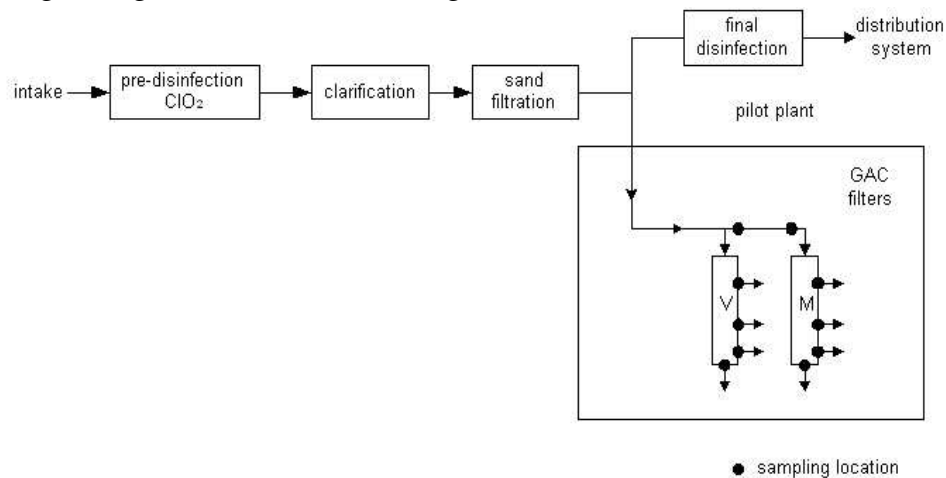


Figura 5: Schema di processo dell'impianto di trattamento di Fortore

I risultati hanno mostrato un'elevata efficacia di rimozione dei cloriti che varia dal 60% al 95% mediante colonne GAC minerali e vegetali. È stata inoltre eseguita una caratterizzazione preliminare della sostanza organica naturale (NOM) disciolta nell'acqua grezza del Fortore, per confermarne la reattività al biossido di cloro. La presenza di piccole molecole (< 500 Da) nell'acqua pre-disinfettata di Fortore, ha portato alla formazione di THM e acidi carbossilici a causa di una rapida reazione con $\text{Cl}_2\text{-ClO}_2$. Le colonne GAC hanno mostrato percentuali di rimozione che vanno dal 60 al 72% per i THM e dal 14,6 al 43% per il carbonio organico totale (TOC), quindi l'adsorbimento rappresenta un passaggio essenziale per la rimozione dei composti DBP.

1.4. Disinfezione con biossido di cloro negli impianti di potabilizzazione

Il biossido di cloro (ClO_2) si è affermato come agente disinfettante di notevole efficacia e flessibilità, spesso impiegato in impianti di potabilizzazione per garantire la sicurezza microbiologica dell'acqua destinata al consumo umano. A differenza di altri disinfettanti, il biossido di cloro offre diversi vantaggi, tra cui la capacità di reagire rapidamente con una vasta gamma di microrganismi, la formazione limitata di sottoprodotti indesiderati e la sua attività anche in presenza di acqua fredda o a pH variabili.

Nella pratica, durante il trattamento dell'acqua, il biossido di cloro viene solitamente introdotto in proporzioni calcolate, tenendo conto delle caratteristiche specifiche dell'acqua grezza e delle esigenze di disinfezione. L'obiettivo è garantire un dosaggio ottimale che mantenga elevati standard di sicurezza senza generare eccessi di disinfettante residuo.

La disinfezione con biossido di cloro negli impianti di potabilizzazione svolge un ruolo critico nella protezione della salute pubblica, fornendo un approccio efficace e affidabile per eliminare o inattivare microrganismi patogeni, assicurando che l'acqua fornita alla popolazione sia sicura e conforme agli standard di qualità.

1.4.1 Impianto di potabilizzazione Anconella (FI):

L'impianto di potabilizzazione dell'Anconella (PubliAcqua 2010), destinato al trattamento dell'acqua del fiume Arno, è progettato per una portata nominale di 4.000 l/sec. La portata media trattata è di circa 2.200 l/sec per una produzione media annua di circa 70 milioni di mc (196.000 m³/giorno). L'opera di presa, situata sull'argine del fiume, è protetta da una barriera mobile che evita l'ingresso di eventuali sostanze flottanti (es. oli), da una griglia fissa e da due griglie meccaniche a luce differenziata per il trattenimento di materiale grossolano. Le acque dell'Arno subiscono una serie di trattamenti su più linee finalizzati alla potabilizzazione di un'acqua superficiale piuttosto complessa, anche a causa delle repentine variazioni delle sue caratteristiche qualitative (Figura 7).

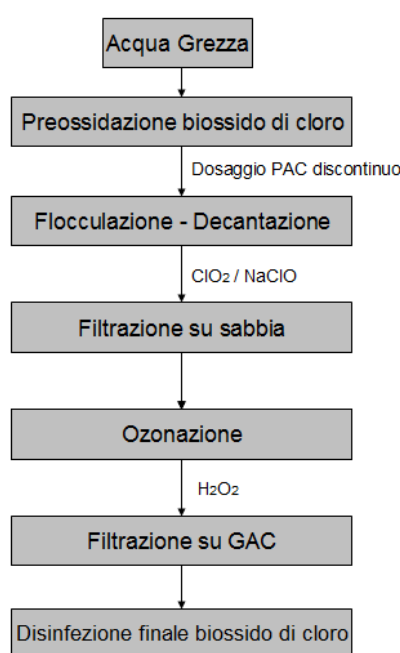


Figura 6: Schema di processo di potabilizzazione dell'acqua grezza nell'impianto di potabilizzazione Anconella

Il parametro che maggiormente influenza la filiera di trattamento è costituito dalla torbidità che in alcuni situazioni può raggiungere valori elevatissimi. Tutta la prima parte dei trattamenti è dunque indirizzata a questo scopo specifico. La chiariflocculazione abbinata alla filtrazione su sabbia ha lo scopo di rimuovere sia i solidi sospesi sedimentabili che quelli colloidali attraverso l'uso di coagulanti (policloruro di alluminio, dosaggio medio 80 mg/l) in grado di favorire la formazione di aggregati fioccosi che possono essere rimossi attraverso la sedimentazione e la successiva filtrazione su sabbia. A questo scopo sono presenti due linee principali realizzate l'una con chiariflocculatori di tipo Pulsator (4 decantatori) e l'altra di tipo Dorr (6 decantatori). La filtrazione su sabbia quarzifera rappresenta la fase di "finissaggio" con una superficie filtrante di quasi 3.000 metri quadrati. Alla rimozione dei composti disciolti nelle acque, in particolare microinquinanti, sono destinati i carboni attivi granulari presenti attraverso 14 filtri per superficie filtrante complessiva di circa 1.800 m². La tipologia di filtri presente è quella a biflusso in cui un filtro è costituito da due celle di filtrazione: una upflow (l'acqua filtra dal basso verso l'alto), dove prevale il fenomeno di adsorbimento, e l'altra downflow (l'acqua filtra dall'alto verso il basso), dove, oltre al fenomeno di adsorbimento, si ha il trattenimento della carica solida residua. Il materiale filtrante,

una volta esaurito nella sua capacità di rimozione, viene sostituito con prodotto rigenerato o vergine. nel caso dell'Anconella la presenza del trattamento con carboni attivi è indispensabile per la rimozione di una serie di composti che possono essere presenti nelle acque superficiali a causa del dilavamento delle superfici del bacino imbrifero dell'Arno o della presenza di scarichi fognari a monte dell'opera di presa. Si tratta di composti di varia provenienza alcuni di tipo naturale (come, per esempio, gli acidi umici e fulvici), altri di natura antropica (come per esempio i pesticidi). L'elevata capacità di adsorbimento dei carboni garantisce la rimozione di una vasta tipologia di composti, permettendo il raggiungimento di elevate qualità dell'acqua in uscita. A valle dell'impianto di filtrazione su carbone attivo è presente un primo bacino di compenso di 6100 m³ (4650 m³ medi), originariamente pensato per la fase di disinfezione finale. Successivamente si trovano gli altri due bacini di compenso a sezione circolare (volume max 6900 m³, 5000 m³ medi). Nella filiera sono inoltre presenti più fasi di disinfezione delle acque finalizzate al controllo della carica microbica, con particolare attenzione a quella patogena. Accanto alla disinfezione iniziale e finale con il biossido di cloro (ClO₂) è presente una fase intermedia con miscela biossido di cloro ed ipoclorito di sodio (NaClO). L'uso della miscela di ipoclorito di sodio e biossido di cloro ha inoltre lo scopo di ridurre la formazione dei sottoprodotti, garantendo il rispetto dei limiti di legge. Nella disinfezione finale il dosaggio medio di biossido di cloro è di 1 mg/l (cloro richiesta di 0,3-0,4 mg/l) per un tempo di contatto di 30 minuti. L'acqua così trattata viene immessa in rete di distribuzione dalla centrale di spinta costituita da sei pompe, con portate nominali da 1000 a 1400 l/s.

1.4.2 Impianto di potabilizzazione: Cremona

Sono stati effettuati numerosi test su scala di laboratorio utilizzando campioni di acqua raccolti dal DWTP di Cremona (PadaniaAcque 2011). Sono stati studiati i seguenti processi: ossidazione con permanganato di potassio, biossido di cloro e ipoclorito di sodio, coagulazione / flocculazione con cloruro ferrico e solfato di alluminio, filtrazione e adsorbimento su carbone attivo. I risultati hanno mostrato che la richiesta di biossido di cloro è elevata se si impiegano ipoclorito di sodio o permanganato di potassio nella pre-ossidazione. D'altra parte, il biossido di cloro porta alla più alta produzione di clorito e clorato. Il processo di coagulazione / flocculazione dopo la pre-ossidazione mostra che la richiesta di biossido di cloro diminuisce se il permanganato di potassio viene impiegato come ossidante, sia con cloruro ferrico che solfato di alluminio. Pertanto, la combinazione di questi processi porta ad una minore produzione di clorito e clorato. Il solfato di alluminio è preferibile in termini di riduzione della domanda di biossido di cloro e minimizzazione della formazione di clorito e clorato. Il carbone attivo è la soluzione più efficace in quanto ha ridotto il consumo di biossido di cloro di circa il 50% e la formazione di DBP di circa il 20–40%. La combinazione di questi processi porta ad una minore produzione di clorito e clorato

1.4.3 Impianto di potabilizzazione: Sardegna

Sono stati riscontrati elevati livelli di sottoprodotti di disinfezione (DBP) anche nell'acqua potabile distribuita in Sardegna (Idronim 2020). L'utilizzo di biossido di cloro come disinfettante ha causato la comparsa di altri DBP (ad es. Cloriti) nell'acqua distribuita alla popolazione. Pertanto, è stato valutato l'utilizzo della monocloramina come disinfettante secondario (associato al biossido di cloro

come disinfettante primario) in quattro impianti di trattamento dell'acqua potabile alimentati da bacini artificiali situati nella parte centro-settentrionale della Sardegna. Le acque grezze, disinfettate e distribuite sono state studiate per la genotossicità utilizzando una batteria di test in vitro su cellule differenti (batteri, piante e cellule di mammifero) per rilevare differenti end point genetici (es, mutazioni puntiformi e cromosomiche e danni al DNA). Inoltre, è stata eseguita una caratterizzazione chimica e microbiologica dei campioni di acqua. Tutti i campioni di acqua distribuiti alle persone hanno mostrato effetti mutageni o genotossici in diversi organismi. In particolare, sono state osservate aberrazioni cromosomiche nelle cellule vegetali e danni al DNA nelle cellule umane. In questo studio, l'utilizzo di clorammine associate ad altri disinfettanti non ha eliminato la mutagenicità presente nell'acqua grezza e quando l'acqua non era mutagena ha introdotto sostanze mutagene / genotossiche. È necessaria un'attenta gestione dell'acqua potabile per ridurre i rischi per la salute associati alla mutagenicità dell'acqua potabile.

Dal momento che abbiamo esaminato il processo di disinfezione delle acque attraverso l'impiego del biossido di cloro nel primo capitolo, è cruciale approfondire la comprensione degli impatti a lungo termine di questa pratica. Nel capitolo successivo, esploreremo il lato meno conosciuto ma altrettanto rilevante dell'impiego del biossido di cloro, concentrando la nostra attenzione sulla sua interazione con le tubature degli impianti. Analizzeremo in dettaglio il polimero utilizzato nelle tubature, esplorando le sue caratteristiche intrinseche e gli additivi presenti che possono influire sulle prestazioni e sulla durata delle infrastrutture. Questo approccio ci fornirà una visione più completa delle sfide pratiche che possono sorgere nell'utilizzo del biossido di cloro nei sistemi di approvvigionamento idrico.

2. Tubi in Polietilene: composizione e caratterizzazione chimico-fisica

Il presente capitolo costituisce un'indagine dettagliata sui materiali polimerici utilizzati nei sistemi idrici integrati, concentrandosi sulla loro composizione chimica, struttura molecolare e l'impiego di additivi. Questa sezione rivela una panoramica approfondita dei polimeri impiegati nella rete di distribuzione delle acque, esaminando criticamente il loro ruolo e l'influenza sulla stabilità e durabilità nel contesto del contatto con il biossido di cloro.

La comprensione della composizione chimica e della struttura molecolare dei polimeri è fondamentale per esaminarne il comportamento sotto l'esposizione al biossido di cloro. Attraverso un'analisi dettagliata di additivi specifici, sarà possibile delineare il ruolo chiave che tali componenti svolgono nella resistenza e nelle proprietà dei polimeri in ambienti idrici.

Inoltre, vengono esposti i meccanismi di degradazione a cui i polimeri sono sottoposti, in funzione della longevità e delle performance dei materiali nella rete di distribuzione idrica.

Infine, la sezione si chiude con un'analisi dettagliata delle metodologie per la caratterizzazione chimica e fisica dei polimeri. Questo aspetto sarà essenziale per stabilire le basi di eventuali test sperimentali che verranno eseguiti successivamente nel corso della tesi. La combinazione di queste informazioni ci guiderà nella definizione di protocolli di prova mirati a valutare in modo accurato il comportamento dei materiali polimerici nel contesto dell'applicazione idrica e del contatto con il biossido di cloro.

2.1. I Polimeri

I polimeri sono i materiali di base utilizzati nella costruzione delle tubature e dei componenti degli impianti del sistema idrico integrato. Essi svolgono un ruolo cruciale in quanto determinano le caratteristiche fisiche e chimiche delle condutture, influenzando direttamente la loro resistenza, durabilità e capacità di sopportare le condizioni operative specifiche dei sistemi idrici.

I polimeri sono macromolecole ad elevato peso molecolare costituite da molte molecole elementari, chiamate monomeri, unite insieme con legame covalente per formare lunghe catene che possono essere lineari, ramificate o reticolate. In base alla loro origine i polimeri possono essere classificati in naturali, artificiali e sintetici. I polimeri naturali, cioè sintetizzati spontaneamente dagli organismi viventi, sono, per esempio, le proteine (che formano i capelli, la lana e la seta), i polisaccaridi (come la cellulosa, l'amido, la chitina, l'acido ialuronico), gli acidi nucleici (il DNA e l'RNA). I polimeri artificiali, come il rayon e l'acetato di cellulosa, si ottengono modificando chimicamente i polimeri naturali. Infine, i polimeri sintetici sono quelli ottenuti per sintesi chimica, come il polietilene, il polipropilene, il PVC, il polistirene, il nylon. In questa dispensa ci occuperemo dei polimeri sintetici.

2.1.1 Composizione chimica e struttura dei polimeri

I polimeri, di solito, vengono chiamati usando il nome del monomero da cui sono formati preceduto dal prefisso poli come in polietilene (ottenuto dall'etilene) e polipropilene (ottenuto dal propilene). Se il nome del monomero è composto da più nomi, allora va messo tra parentesi come in poli (vinil

cloruro). Per rappresentare un polimero è necessario conoscere, oltre al monomero, anche l'unità monomerica (ciò che resta del monomero all'interno del polimero) e l'unità ripetente, cioè la struttura che si ripete n volte nel polimero. Il polimero viene rappresentato ponendo l'unità ripetente tra parentesi quadre con la lettera n al piede. In alcuni polimeri, come nel polipropilene, monomero, unità monomerica e unità ripetente hanno la stessa composizione (Figura 8).

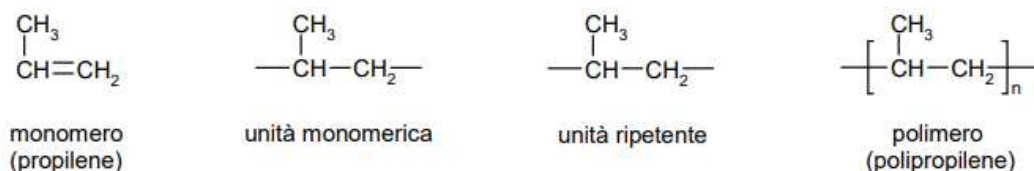


Figura 7: polimeri formati dagli stessi monomeri

Nei polimeri formati da due o più monomeri diversi, come il polietilenglicole tereftalato (PET), il monomero, l'unità monomerica e l'unità ripetente hanno una composizione diversa (Figura 9).

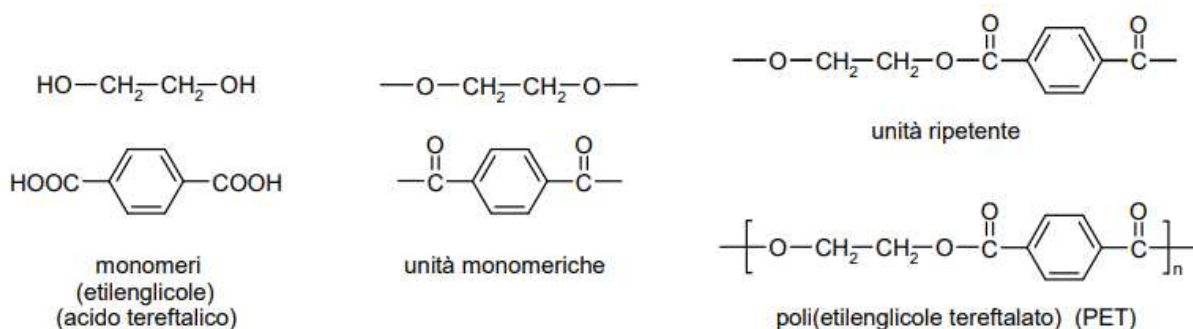


Figura 8: polimeri formati da due o più monomeri diversi

Se il polimero è formato dalla ripetizione dello stesso monomero, come il polipropilene, si chiama omopolimero, se invece è formato da due o più monomeri diversi, come il PET, si chiama copolimero. A volte, al posto del nome basato sul monomero, si usa il nome commerciale: il politetrafluoroetilene, per esempio, viene comunemente chiamato Teflon. Lo stesso accade per il Kevlar, una poliammide aromatica (Figura 10).

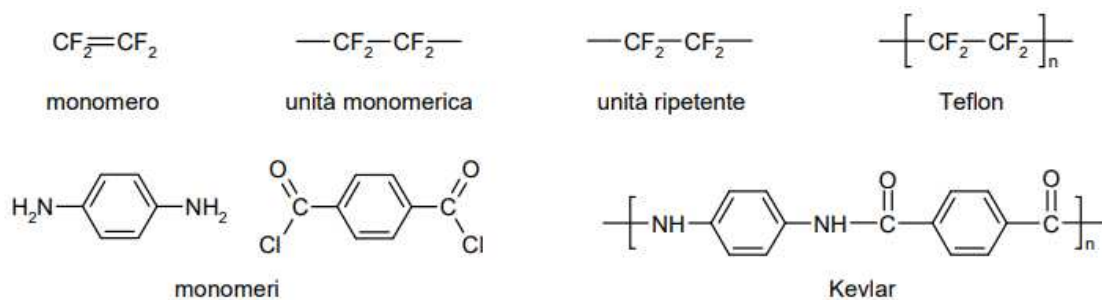


Figura 9: composizione del Teflon e Kevlar

Anche se due polimeri sono formati dallo stesso monomero, possono avere proprietà molto diverse a seconda delle modalità di polimerizzazione, infatti catene con struttura diversa conferiscono al polimero caratteristiche fisiche diverse. La struttura della catena di un polimero può essere lineare, ramificata o reticolata. I polimeri con catena lineare sono formati da una successione ordinata di unità monomeriche che però possono assumere diverse conformazioni e quindi la catena si può disporre in modo rettilineo oppure può ripiegarsi più volte su se stessa. Questo influenza il modo in cui le catene possono impaccarsi: le catene aggrovigliate producono una situazione del tutto disordinata e il polimero viene detto amorfo, le catene rettilinee producono un impaccamento ordinato con le catene disposte parallelamente ed il polimero viene detto cristallino. La maggior parte dei polimeri, naturalmente, si trova in situazioni intermedie tra i due estremi e presenta zone disordinate intervallate da altre più ordinate, cristalline, che vengono chiamate cristalliti. L'intensità delle forze intermolecolari tra le catene dipende dalla percentuale di cristallinità. Un polimero altamente cristallino ha le catene impaccate con maggiore efficienza, quindi, ha una densità maggiore e sarà più rigido e resistente al calore. I polimeri con catena ramificata hanno molte piccole catene che sporgono dalla catena principale. Queste ramificazioni fanno diminuire la cristallinità perchè ostacolano l'impaccamento ordinato delle catene e quindi rendono il polimero meno denso e ne peggiorano le proprietà meccaniche e di resistenza al calore. I polimeri con catena reticolata hanno le catene unite tra loro da ponti che creano una struttura a rete tridimensionale che conferisce al polimero una maggiore rigidità e una grande resistenza al calore che non consente di fonderlo. I ponti tra le catene possono essere realizzati dagli stessi componenti del polimero, come nella resina fenolo formaldeide, oppure da appositi agenti induritori come la dietilentriammina nelle resine epossidiche o infine possono essere costituiti da atomi diversi dal carbonio come lo zolfo che si usa nella vulcanizzazione della gomma. Infine, le caratteristiche meccaniche di un polimero sono influenzate anche dalla configurazione. Quando, durante la reazione di polimerizzazione, si formano carboni asimmetrici, questi in generale assumono configurazioni casuali e così si formano polimeri atattici, cioè privi di tassa o regolarità sterica, altrimenti si definiscono sindiotattici.

2.1.2 Additivi presenti

Gli additivi per materie plastiche sono rappresentati da diverse famiglie di prodotti chimici a base di diversi composti organici o inorganici che conferiscono determinate caratteristiche chimico-fisiche durante il processo di trasformazione della resina (polimero) in semilavorato (granulo) e/o in manufatto.

Tra i più importanti additivi ricordiamo:

- le cariche inerti: servono come riempitivo con lo scopo di ridurre i costi di produzione. In qualche caso possono migliorare alcune caratteristiche del materiale;
- le sostanze rinforzanti: migliorano la resistenza meccanica di molti manufatti plastici. Si tratta di riempitivi di varia natura usati sotto forma di fibra come il vetro;
- i plastificanti: addizionati ad una resina rigida la trasformano in un materiale elastico dotato di flessibilità e relativa morbidezza;
- i lubrificanti: hanno la funzione di migliorare la lavorabilità dei polimeri soprattutto per quanto concerne le operazioni di formatura a caldo (estrusione, stampaggio, ecc.);
- i pigmenti e i coloranti: esplicano una funzione estetica;

- gli agenti rigonfianti o porofori: usati per la produzione di materiale espanso;
- gli stabilizzanti: migliorano la resistenza delle resine alle radiazioni luminose, al calore, alla ossidazione, ecc., fattori che esplicano o azioni di degradazione della molecola del polimero o alterazione chimica vera e propria;
- gli induttori: aumentano la velocità delle reazioni che portano al consolidamento ed indurimento del prodotto;
- gli inibitori: rallentano la reazione di polimerizzazione.

2.2. Polimeri utilizzati nella rete di distribuzione dell'acqua potabile

La progressiva diffusione delle tubazioni in plastica è stata favorita da proprietà estremamente rilevanti quali: costi competitivi, soprattutto rispetto alle tubazioni metalliche, maggiore leggerezza con un peso minore da 2,5 a 10 volte rispetto all'acciaio, maggiore lunghezza dei tubi, meno giunzioni, trasporto e posa in opera più agevole, resistenza agli agenti chimici ed isolamento elettrico, scabrezza ridotta, costanza nel tempo, bassa sensibilità ai transitori elastici ed assoluta impermeabilità.

I materiali utilizzati nelle pipeline sono sostanzialmente di due tipi: tubazioni in resina termoplastica e tubazioni in resina termoindurente.

Le tubazioni in resina termoplastica si dividono a loro volta in:

- Tubazioni in polivinilcloruro (PVC): è il polimero del cloruro di vinile; puro, è un materiale rigido; deve la sua versatilità applicativa alla possibilità di essere miscelato anche in proporzioni elevate a composti inorganici e a prodotti plastificanti, come per esempio gli esteri dell'acido ftalico, che lo rendono flessibile e modellabile. Viene considerato stabile e sicuro nelle applicazioni tecnologiche a temperatura ambiente, ma estremamente pericoloso se bruciato o scaldato a elevate temperature e in impianti inidonei al suo trattamento, per via della presenza di cloro nella molecola, che può liberarsi come acido cloridrico;
- Tubature in polietilene (PE): è il più semplice dei polimeri sintetici ed è la più comune fra le materie plastiche. Il polietilene è una resina termoplastica, si presenta come un solido trasparente (forma amorfa) o bianco (forma cristallina) con ottime proprietà isolanti e di stabilità chimica, è un materiale molto versatile e una delle materie plastiche più economiche. Si può produrre un polietilene ad alta densità (HDPE) o (PEAD) caratterizzato da una struttura poco ramificata, con forze intermolecolari elevate e elevata rigidità; e polietilene a bassa densità (LDPE), molto più ramificato dell'HDPE, e quindi un materiale più duttile e meno rigido;
- Tubature in polipropilene: il polipropilene è un polimero semicristallino caratterizzato da un elevato carico di rottura, una bassa densità, una buona resistenza termica e all'abrasione.

Le tubazioni in resina termoindurente sono prodotte da un materiale composito, costituito da fibre di vetro e una matrice polimerica (resina termoindurente epossidica). La resina conferisce resistenza chimica agli ambienti aggressivi del prodotto finale, funge da legante per le fibre presenti nel laminato strutturale e definisce la forma del componente in PRFV. Le fibre di vetro svolgono invece una funzione di rinforzo e possono essere disposte in modo casuale o orientate nel modo ritenuto più opportuno. Il tipo più comune di fibra di vetro utilizzato per il PRFV è l'e-glass, ossia

l'alluminio borosilicato; tuttavia, in applicazioni che richiedono una protezione particolarmente elevata contro la corrosione da acidi, si usa molto spesso anche l'e-cr-glass (resistenza elettrochimica). Come nel caso di molti altri materiali compositi, i due elementi fondamentali del PRFV si integrano a vicenda per formare un composto più resistente. Le resine plastiche sono resistenti al carico di compressione, mentre le fibre di vetro presentano una forte resistenza alla trazione. Di conseguenza il PRFV è in grado di resistere molto bene sia alle forze di trazione che alle forze di compressione. Il PRFV presenta molte caratteristiche positive. È leggero ma al tempo stesso capace di offrire un'elevata resistenza meccanica, proprietà di resistenza alle sostanze chimiche e alla corrosione (grazie alle sue proprietà non conduttive anche alla corrosione elettrolitica), stabilità alle radiazioni UV e alla temperatura e compatibilità ambientale. È impermeabile, il che lo rende ideale per tutte le applicazioni in esterni. Può essere personalizzato in versione ignifuga mediante resine non infiammabili. È inoltre un materiale altamente durevole, con una vita di servizio prevista molto lunga, particolarmente adatto a un'ampia gamma di applicazioni in vari settori industriali.

2.3. Meccanismo di degradazione del polimero

Le tubature nel sistema idrico invecchiano a causa di diversi fattori come l'esposizione ai disinfettanti, l'azione dei materiali trasportati, la pressione dell'acqua e le condizioni ambientali. Questo può causare cambiamenti fisici, chimici e meccanici che influiscono sulle prestazioni. Meccanismi comuni di invecchiamento includono corrosione, abrasione, degradazione chimica e formazione di incrostazioni. Si utilizzano metodi sperimentali e predittivi per studiare l'invecchiamento delle tubature, testando la resistenza meccanica, la corrosione e altre proprietà dei materiali. L'obiettivo è comprendere i meccanismi di invecchiamento e sviluppare metodi predittivi per valutare la durata e le prestazioni delle tubature nel tempo, per una gestione più efficiente del sistema idrico e la scelta dei materiali appropriati.

L'invecchiamento accelerato è un metodo utilizzato per valutare il comportamento di materiali esposti a condizioni simulate di invecchiamento in un periodo di tempo relativamente breve. Questo approccio consente di ottenere informazioni sulle prestazioni a lungo termine dei materiali in un modo più rapido ed efficiente rispetto all'invecchiamento naturale, che richiederebbe anni o decenni. Esistono diverse tipologie di invecchiamento accelerato utilizzate per studiare i materiali polimerici. Ecco alcune delle più comuni:

1. Invecchiamento termico: questo tipo di invecchiamento implica l'esposizione dei materiali a temperature elevate per un periodo di tempo specificato. L'aumento della temperatura accelera i processi chimici e fisici che si verificano all'interno del materiale, simulando l'invecchiamento dovuto al calore nel corso degli anni.

2. Invecchiamento UV: questa tecnica coinvolge l'esposizione dei materiali a radiazione ultravioletta (UV) per simulare l'esposizione alla luce solare. La radiazione UV può causare la degradazione dei polimeri attraverso reazioni chimiche, portando a cambiamenti nelle proprietà del materiale.

3. Invecchiamento chimico: questa modalità prevede l'esposizione dei materiali a sostanze chimiche aggressive, come acidi, basi o solventi, per simulare l'esposizione a agenti chimici nel corso del tempo. Questo tipo di invecchiamento può aiutare a valutare la resistenza chimica dei materiali e la loro suscettibilità alla degradazione.

4. Invecchiamento meccanico: in questo caso, i materiali vengono sottoposti a sollecitazioni meccaniche ripetute, come flessione, trazione o compressione, al fine di simulare le condizioni di carico a cui potrebbero essere sottoposti nel corso degli anni. Questo tipo di invecchiamento può evidenziare la resistenza meccanica e la durabilità dei materiali.

5. Invecchiamento combinato: spesso, l'invecchiamento dei materiali utilizzati in campo sono sottoposti a più meccanismi di degradazione simultaneamente. Pertanto, è possibile combinare diverse modalità di invecchiamento accelerato per simulare condizioni più realistiche e valutare gli effetti sinergici dei diversi fattori.

L'invecchiamento accelerato può fornire una stima approssimativa del comportamento dei materiali nel tempo, ma non può sostituire completamente l'effetto reale dovuto ad un invecchiamento naturale. Tuttavia, può fornire indicazioni per la progettazione e la valutazione dei materiali in un contesto più rapido e controllato. Il degrado del polietilene tramite il biossido di cloro può avvenire attraverso diverse fasi e meccanismi di reazione. Di seguito sono riportati i principali:

1. Assorbimento: il biossido di cloro viene assorbito nella struttura del polietilene. A causa della sua natura reattiva, il biossido di cloro può reagire con il polimero stesso o con i gruppi funzionali presenti nel polietilene.

2. Scissione della catena: il biossido di cloro può reagire con i legami chimici all'interno della catena polimerica del polietilene. Questa reazione porta alla scissione dei legami, generando frammenti più piccoli nel materiale.

3. Ossidazione: il biossido di cloro è un forte ossidante e può reagire con il polietilene per introdurre gruppi ossidrilici nella struttura del polimero. Questi gruppi ossidrilici possono influire sulle proprietà chimiche e meccaniche del polietilene, portando a una diminuzione della sua resistenza e durabilità.

4. Formazione di radicali: la reazione tra il biossido di cloro e il polietilene può generare radicali liberi, che a loro volta possono innescare ulteriori reazioni di degradazione del polimero. Questo processo può amplificare il degrado del polietilene nel tempo.

5. Variazione di proprietà: a seguito del degrado del polietilene, possono verificarsi cambiamenti significativi nelle sue proprietà, come la diminuzione della resistenza meccanica, la fragilità, la diminuzione della resistenza agli agenti chimici e la formazione di crepe o fessure.

Il degrado del polietilene, tuttavia, quando è esposto al biossido di cloro dipende da diversi fattori. La concentrazione del biossido di cloro nell'ambiente in cui è presente il polietilene influisce sull'intensità del degrado. Una concentrazione più elevata può accelerare il processo di

degradazione. La temperatura è un altro fattore significativo, in quanto influisce sul tasso di reazione. Temperature più elevate aumentano l'energia cinetica delle molecole e favoriscono le reazioni chimiche, accelerando così il processo di degradazione. Il tempo di esposizione tra il biossido di cloro e il polietilene è altrettanto critico. Maggiore è il tempo di contatto, maggiore sarà la probabilità per il biossido di cloro di reagire con il polietilene, causando l'ossidazione del polimero. La struttura del polietilene, inclusa la sua densità e la presenza di additivi, può influenzare la degradazione. Ad esempio, il polietilene ad alta densità (HDPE) tende ad essere più resistente al biossido di cloro rispetto al polietilene a bassa densità (LDPE) a causa della sua struttura molecolare più compatta e della maggiore cristallinità. Il polietilene ad alta densità ha una maggiore densità di legame e una minore presenza di catene laterali rispetto al polietilene a bassa densità. Questo porta a una maggiore resistenza chimica e meccanica del materiale, rendendolo più resistente agli agenti ossidanti. Inoltre, l'HDPE è meno permeabile ai gas rispetto all'LDPE, il che può contribuire alla sua maggiore resistenza agli agenti esterni come il biossido di cloro. Altri fattori ambientali come l'umidità, l'ossigeno atmosferico e la presenza di luce ultravioletta (UV) possono influire sul processo di degradazione. È importante considerare questi fattori durante la progettazione e l'utilizzo del polietilene in ambienti in cui è presente il biossido di cloro.

Il dominio delle prestazioni, che determina la durata utile delle tubazioni in polietilene, è delineato da tre fasi di rottura (Jana Laboratories et.al 2010) definite in base al tipo di invecchiamento (Jana Laboratories et.al 2010 Figura 11):

- Fase I: Regime meccanico-duttile
- Fase II: Regime meccanico-fragile
- Fase III: Regime meccanico-chimico

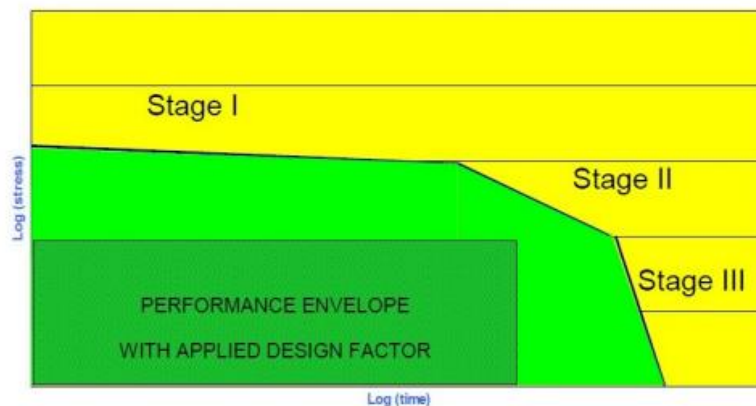


Figura 10: "Performance envelope" di materiali plastici

Le fasi I e II sono caratterizzate principalmente da meccanismi meccanici, influenzati dalla temperatura e dallo stress applicato alla tubazione specifica. La metodologia per valutare le prestazioni a lungo termine delle tubazioni in PE per queste due fasi è consolidata e standardizzata. D'altra parte, i meccanismi a lungo termine associati alla fase III sono ancora oggetto di studio e ricerca. Il regime meccanico-chimico coinvolge l'ossidazione chimica del polimero, con la conseguente formazione e propagazione di fessure sotto stress. L'insorgere di questa fase dipende principalmente dalla temperatura, dallo stress applicato, dal tipo di PE e dalla composizione

ossidativa dell'acqua in distribuzione, influenzata dal disinfettante utilizzato (ad esempio, il biossido di cloro). Dalle prove di invecchiamento accelerato e da esperienze sul campo, il meccanismo di rottura più comune nelle tubazioni in PE per l'acquedotto è l'iniziazione e la propagazione chimico-meccanica delle fessure, che coinvolge l'ossidazione dell'antiossidante sulla superficie interna della tubazione, seguita dall'ossidazione del polimero, l'iniziazione di microfessure e la loro propagazione fino alla rottura. Di conseguenza, il tempo di rottura (tf) può essere definito come la somma dei tempi necessari per il consumo dell'antiossidante (tsd), l'ossidazione del materiale e l'iniziazione della microfessura (ti) e la propagazione della fessura (tp).

Il meccanismo di invecchiamento chimico-meccanico delle tubazioni in PE per l'acquedotto dovuto al ClO₂ può essere schematizzato come segue:

- Consumo dell'antiossidante (generalmente fenolico) da parte del ClO₂;
- Una volta consumato l'antiossidante presente all'interfaccia tra il polimero e la soluzione, si avvia un processo di ossidazione radicalica delle catene polimeriche da parte del ClO₂, che si forma a partire dal biossido di cloro e dai suoi sottoprodotti (clorito e clorato);
- Iniziazione delle microfessure;
- Propagazione delle microfessure facilitata dall'ossidazione delle pareti interne stesse, fenomeno noto come "crescita assistita della crepa".

2.4. Caratterizzazione

La caratterizzazione chimica e fisica assegna le proprietà intrinseche dei materiali polimerici prima e dopo una possibile interazione con il biossido di cloro. In questa sezione, si analizzano in modo approfondito le caratteristiche chimiche e fisiche dei campioni, concentrando l'attenzione su come tali analisi possano offrire una comprensione completa dei fenomeni di invecchiamento e del comportamento dei materiali nel tempo.

2.4.1 Fisica

La caratterizzazione fisica dei materiali polimerici, come la determinazione delle proprietà meccaniche, termiche e morfologiche, offre un'ulteriore profondità alla nostra analisi. Test di trazione, analisi termogravimetrica (TGA) e microscopia elettronica a scansione (SEM) sono solo alcune delle tecniche impiegate per valutare la resistenza meccanica, la stabilità termica e la morfologia superficiale dei campioni. Queste informazioni sono cruciali per valutare il grado di resistenza dei materiali polimerici alle sollecitazioni e per comprendere gli effetti del biossido di cloro sulle loro proprietà fisiche.

- Test di trazione: Le normative ISO 527-1/-2 e ASTM D638 definiscono i metodi di prova per i test di trazione. Pur essendo tecnicamente equivalenti, le prove eseguite seguendo queste norme non forniscono risultati pienamente comparabili, in quanto la forma dei provini, la velocità di prova e la determinazione dei risultati sono diversi fra loro per svariati aspetti. Nelle prove di trazione standard, i risultati di prova vengono visualizzati sulla base di una velocità di trazione imposta al provino. In caso di test su componenti di forme non

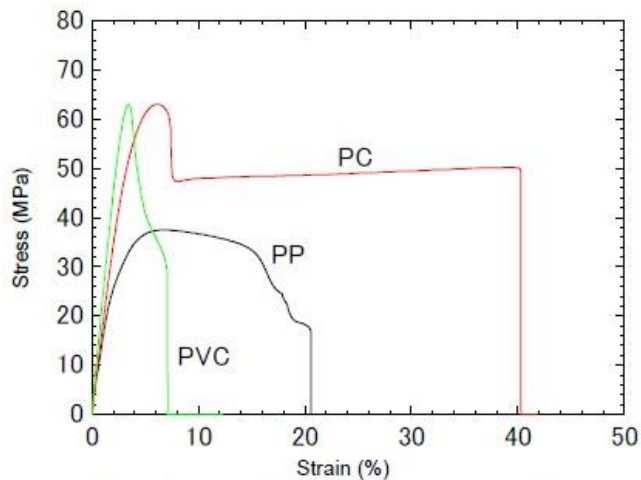


Figura 12: L'elongazione viene misurata usando l'estensimetro ed impostando una velocità di prova di 1mm/min nella regione elastica. Dopo la rimozione dell'estensimetro, il test continua alla velocità di 50 mm/min fino alla rottura del provino

- Microscopia elettronica a scansione: La microscopia elettronica a scansione (SEM) è una tecnica avanzata che consente di ottenere immagini dettagliate delle superfici dei materiali a livello microscopico. Al contrario della microscopia ottica tradizionale, che utilizza la luce visibile, il SEM sfrutta un fascio di elettroni focalizzati per generare immagini ad alta risoluzione. Questo approccio offre un'incredibile profondità di campo e risoluzione, permettendo di esaminare la morfologia superficiale dei campioni con notevole dettaglio. Il SEM può essere utilizzato per esplorare le caratteristiche morfologiche dei tubi in polietilene a livello microscopico. Ad esempio, potrebbe rivelare eventuali cambiamenti nella struttura superficiale del polimero a seguito dell'esposizione al biossido di cloro. Possibilità di interesse includono la presenza di microfratture, la formazione di strati superficiali alterati o la distribuzione di additivi nella matrice polimerica.

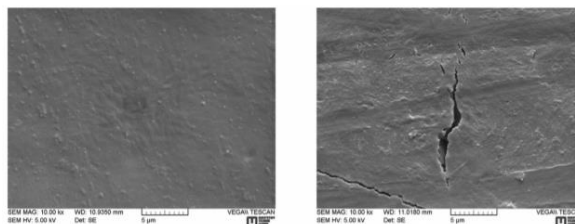


Figura 13: Immagini SEM di un tubo di polietilene dopo una settimana di esposizione al biossido di cloro

- Analisi termogravimetrica (TGA): La termogravimetria (TGA) è una tecnica analitica utilizzata per studiare le variazioni di massa di un materiale in funzione della temperatura. Questo metodo è particolarmente utile per caratterizzare i polimeri e comprendere il loro comportamento termico, inclusi fenomeni come la decomposizione, l'ossidazione e l'evaporazione. In questo caso in particolare, la TGA può offrire informazioni preziose sulla stabilità termica dei tubi in polietilene. La tecnica consiste nella misurazione continua nel tempo della variazione di massa di un campione di materiale in funzione del tempo stesso (isoterma) o della temperatura (rampa di riscaldamento/raffreddamento), in condizioni di atmosfera controllata, inerte, riducente od ossidante. Il risultato di tale analisi, generalmente indicato come Termogramma o Curva di Decomposizione Termica, è un grafico nel quale

viene riportata la variazione di peso (asse Y), in valore assoluto o percentuale, in funzione del tempo o della temperatura (asse X).

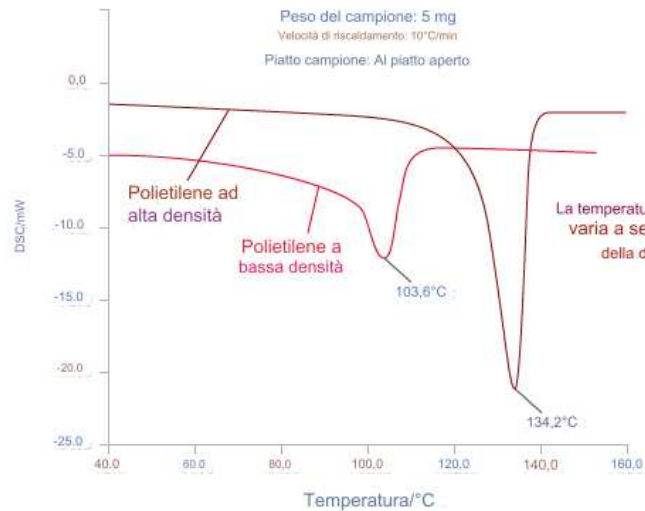


Figura 14: Termogramma di due tipi di polietilene

Il termogramma DSC della Figura 17 (ALFATEST 2020) mostra come questa tecnica possa distinguere tra diversi tipi di polimeri (in questo caso polietilene a bassa e ad alta densità) sulla base delle loro temperature di fusione. Questa misura può essere utilizzata per confermare l'identificazione delle materie prime in entrata, rilevare tracce di impurità (ad esempio, polipropilene nel polietilene) e determinare le specifiche di un prodotto finito.

- Nol Ring Test (D. Castagnetti 2020): il lavoro di standardizzazione condotto da LNE ha portato allo sviluppo di una metodica di test (Nol Ring Test) finalizzata con la emissione dello standard XP T 54-986, nel maggio 2012. La prova Nol Ring si ispira alla norma ASTM D 2290-04, adattata per caratterizzare l'evoluzione della degradazione dei tubi in polietilene. Occorre tagliare anelli di tubo di 20 mm nel senso perpendicolare all'asse del tubo con tagli paralleli. Praticando dei fori da 6,5 mm di diametro vengono ridotte due aree. Il primo foro viene effettuato dove si misura il minimo spessore, il secondo nel lato opposto di 180°. Il provino è montato su un cilindro sezionato lungo l'asse con le superfici ridotte poste di fronte al taglio del cilindro. Il diametro del cilindro è di poco inferiore rispetto al diametro interno del tubo. Poi il provino è inserito all'interno di un dispositivo di prova come mostrato in Figura 18. I supporti per mantenere in tensione il dispositivo di prova sono auto allineanti ed attaccati al componente fisso ed a quello semovente di una macchina universale per prove di trazione. Il meccanismo di guida dell'apparecchiatura impartisce una velocità di allontanamento uniforme e controllata ed applica una forza di trazione sui due semi cilindri, perpendicolarmente all'asse del tubo. Il provino è sottoposto ad uno stress circonferenziale, specialmente nella zona libera tra i semi cilindri. La prova termina con la rottura del campione. Lo sforzo a rottura è simile alla pressione circonferenziale alla rottura

per tubi soggetti a prova di pressione. Deve essere registrata la curva carico-deformazione (Figura 19).

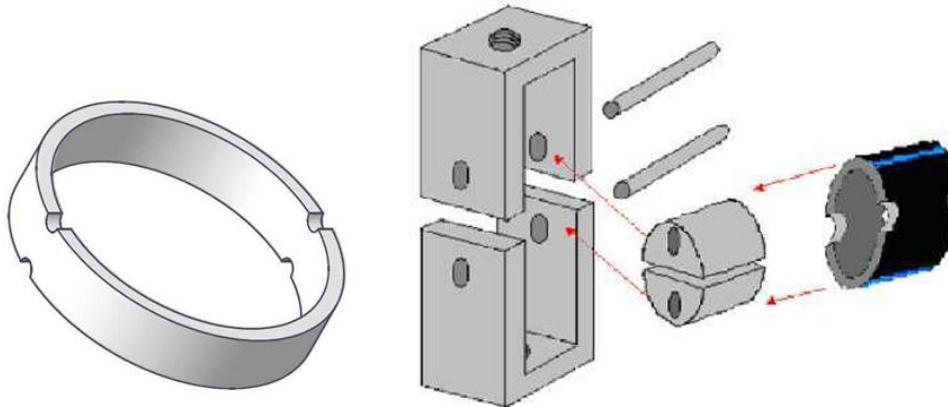


Figura 15: Configurazione di prova

Si analizza il valore di allungamento a rottura prima e dopo l'immersione nel disinfettante.

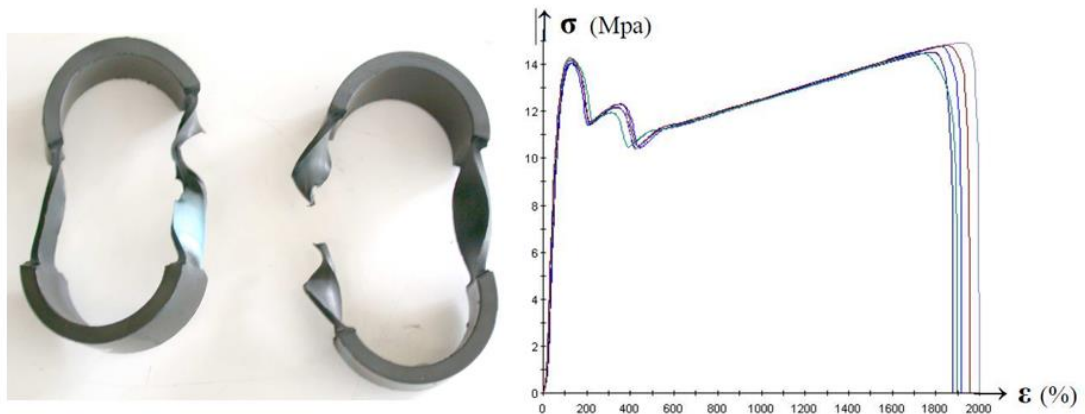


Figura 16: Esempio di anello sottoposto alla prova e diagramma tensione-deformazione

Confrontando i risultati delle prove con l'aspetto superficiale del campione, si nota una correlazione con l'allungamento alla rottura: la fragilità evidenziata da un basso valore di allungamento alla rottura corrisponde a incisioni e corrugazioni osservate lungo la parete interna del tubo, specialmente nelle zone in cui la superficie è più ristretta.

2.4.2 Chimica

La caratterizzazione chimica dei materiali polimerici è un processo cruciale per comprendere la loro composizione molecolare e identificare eventuali modifiche che possono verificarsi a causa di esposizioni ad agenti specifici, come il biossido di cloro. Diverse tecniche analitiche avanzate sono comunemente impiegate per questa caratterizzazione.

- Spettroscopia Infrarossa (FTIR): La spettroscopia FTIR è una tecnica che misura l'assorbimento della luce infrarossa da parte delle molecole presenti nel campione. Questa tecnica è utile per identificare gruppi funzionali specifici nei polimeri, consentendo di

rilevare cambiamenti nella loro struttura chimica a seguito dell'esposizione al biossido di cloro.

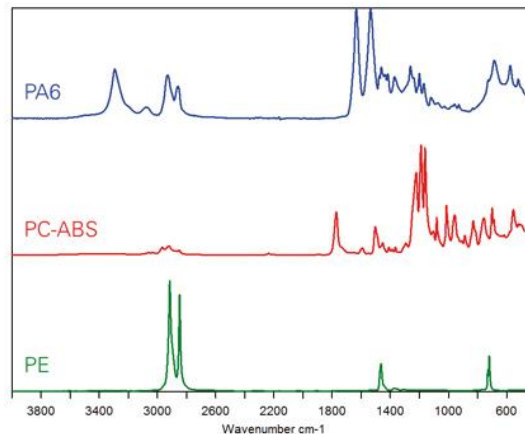


Figura 17: Esempi di spettri di tre differenti materiali plastici

Lo spettro IR di qualsiasi campione riflette la sua composizione molecolare – proprio come un'impronta digitale chimica (Figura 20). Sia le componenti chimiche organiche che inorganiche contribuiscono allo spettro. Il metodo IR, quindi, è particolarmente adatto all'identificazione sia di composti puri che di materiali complessi. Inoltre, è anche possibile la quantificazione di componenti singoli all'interno del materiale analizzato (LABworld 2021).

- Test OIT (Oxidation Induction Time): è una procedura di laboratorio utilizzata per misurare la resistenza di un materiale polimerico all'ossidazione termica (in generale polimeri termoplastici e resine plastiche). Questa ossidazione termica può essere un indicatore critico delle prestazioni a lungo termine dei polimeri, specialmente quando sono esposti ad elevate temperature durante il loro utilizzo o la loro lavorazione. La procedura fornisce informazioni sulla stabilità termica del materiale, ovvero quanto il polimero è resistente all'ossidazione quando sottoposto a elevate temperature. La stabilità termica è cruciale perché l'ossidazione termica può portare a cambiamenti nelle proprietà del materiale, come la diminuzione della resistenza meccanica e delle prestazioni a lungo termine.

Questo test coinvolge il riscaldamento di un campione di polimero in condizioni controllate di temperatura e flusso d'aria. Durante il processo di riscaldamento, il polimero subisce un processo di ossidazione, durante il quale si formano ossidi e altri composti ossidati.

Il punto in cui inizia questo processo di ossidazione è chiamato "tempo di induzione all'ossidazione" (OIT), ed è un parametro critico registrato durante il test. In termini pratici, il tempo di induzione rappresenta la durata durante la quale il polimero mostra stabilità termica prima che inizi il processo di ossidazione in modo significativo.

ale il polimero mostra stabilità termica prima che inizi il processo di ossidazione in modo significativo.

Un tempo di induzione più lungo indica una maggiore stabilità termica del polimero. In altre parole, il polimero è in grado di resistere a temperature elevate per un periodo più prolungato senza subire danni significativi dovuti all'ossidazione termica.

In sintesi, il test OIT è uno strumento significativo nella caratterizzazione dei polimeri poiché fornisce indicazioni cruciali sulla loro resistenza all'ossidazione termica.

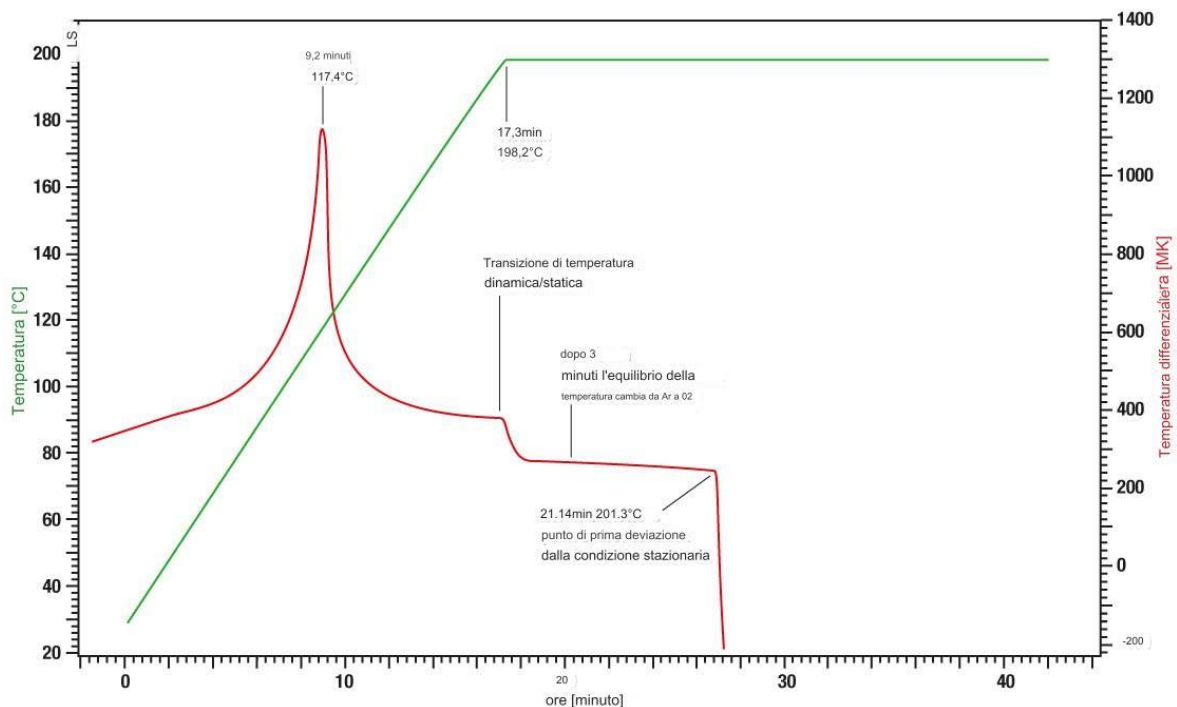


Figura 18: Esempio di polietilene sottoposto a test OIT

In questo esempio (Figura 21), un piccolo pezzo di polietilene a bassa densità (LDPE) è stato riscaldato a 10 °C/min con un flusso costante di argon di 10 l/h (LINSEIS 2023). A 200°C, È stato applicato un segmento isoterico, seguito dal cambiamento del flusso di gas da argon a ossigeno a 10 l/h. Nel punto in cui la rampa di riscaldamento entra nel segmento isoterico, si osserva una risposta a forma di "gradino" nel segnale di flusso di calore.

Dopo che il segnale è tornato stabile, l'atmosfera è stata cambiata in ossigeno. Sette minuti dopo, il flusso di calore mostra un cambiamento significativo, che simboleggia l'inizio dell'ossidazione. Il ritardo temporale tra il passaggio all'ossigeno e l'inizio del segnale di risposta è considerato come il tempo di induzione dell'ossidazione del materiale dato a 200°C.

- **ORP (Oxidation-Reduction Potential):** è un parametro fondamentale nel contesto del trattamento dell'acqua con biossido di cloro. Questo indicatore, misurato in millivolt (mV), riflette la capacità di una soluzione di subire reazioni redox, ovvero processi di ossidazione e riduzione. Nel caso specifico del biossido di cloro, l'ORP svolge un ruolo cruciale nella valutazione dell'efficacia dell'ossidazione.

Quando il biossido di cloro è introdotto nel sistema idrico, si attua un processo di ossidazione che coinvolge il rilascio di elettroni. L'ORP riflette tale attività ossidante, fornendo un'indicazione in tempo reale dell'ambiente redox dell'acqua. Un aumento dell'ORP denota un ambiente più ossidante, evidenziando l'azione del biossido di cloro nel combattere microrganismi e rimuovere contaminanti.

Il monitoraggio costante dell'ORP è essenziale nel processo di trattamento, in quanto fornisce informazioni dinamiche sull'efficacia della disinfezione. Inoltre, l'ORP è impiegato

per regolare la quantità di biossido di cloro aggiunto, garantendo una dose ottimale che assicuri una disinfezione efficace senza produrre eccessi di disinfettante nel sistema idrico. Questo approccio consente una gestione flessibile, adattando la dose di biossido di cloro alle variazioni nella qualità dell'acqua e mantenendo la sicurezza e la conformità ai requisiti normativi.

L'utilizzo combinato di queste tecniche fornisce una panoramica completa della composizione chimica dei materiali polimerici e delle eventuali modifiche indotte dal contatto con il biossido di cloro. Alla luce di tali considerazioni, esamineremo lo stato dell'arte attraverso l'analisi di progetti pilota di disinfezione, mirando a un approccio integrato che consideri sia l'efficacia della disinfezione che la durata delle infrastrutture in un contesto più ampio di gestione sostenibile delle risorse idriche.

Gli impianti pilota di disinfezione rivestono un ruolo importante nell'esplorare l'efficacia del biossido di cloro nella disinfezione di sistemi idrici, con un'enfasi particolare sulla reazione con i materiali polimerici utilizzati nelle tubature.

Pertanto, la ricerca si estende all'indagine di metodi non convenzionali per la determinazione predittiva dell'invecchiamento dei polimeri. Questa analisi approfondita contribuirà a sviluppare strategie preventive e di gestione sostenibile per mantenere l'integrità delle infrastrutture idriche, considerando sia gli aspetti legati alla disinfezione che alle proprietà dei materiali polimerici nel tempo.

3. Metodi non convenzionali per la determinazione predittiva dell'invecchiamento dei tubi in polietilene

3.1 Metodo sperimentale

Molte aziende utilizzano impianti pilota per investigare nuove tecnologie e soluzioni prima di investire risorse nella creazione di una struttura completamente operativa. Uno dei principali vantaggi della creazione di un impianto pilota è la capacità di valutare attentamente ogni fase del processo di produzione. Poiché l'impianto funziona su scala molto ridotta, l'investimento di risorse nel progetto è considerevolmente inferiore alla realizzazione di un impianto su scala reale. Generalmente, l'impianto è configurato per essere abbastanza grande da imitare le possibili problematiche che potrebbero verificarsi in un impianto più grande, ma abbastanza piccolo da prevenire lo spreco di materie prime, manodopera e altre spese operative comuni. In generale, il modello di impianto pilota viene utilizzato per esaminare l'intero processo di produzione, a partire dall'ordine delle materie prime fino alla spedizione dei prodotti finiti.

Nel corso dell'analisi dello stato dell'arte in merito agli impianti pilota di disinfezione, emergono significative considerazioni sull'efficacia delle pratiche di disinfezione, ma è altrettanto cruciale analizzare l'impatto a lungo termine di tali processi sull'integrità strutturale degli impianti.

Questa sezione del lavoro di tesi descrive i parametri presi in considerazione durante l'attività di ricerca, evidenziando la scelta tra soluzioni statiche e dinamiche.

Per ottenere una comprensione completa delle prestazioni dei materiali, è necessario considerare entrambe le condizioni. In alcune applicazioni, il materiale risponde ai carichi costanti o a deformazioni mantenute nel tempo, mentre in altre situazioni, la risposta dinamica del materiale alle sollecitazioni cambiano rapidamente.

Una parte fondamentale dell'approccio sperimentale coinvolge la preparazione dei provini, con un'attenzione particolare all'utilizzo di tubi in polietilene come campioni di studio principali. Questa scelta è motivata dalla pervasiva presenza di tubi in polietilene delle reti di distribuzione, rendendoli rappresentativi dei materiali utilizzati in contesti reali.

I tubi in polietilene sono stati scelti per la loro affidabilità e durabilità ampiamente riconosciuta nei sistemi idrici. Questi tubi sono noti per la loro capacità di adattarsi a varie condizioni e pressioni senza compromettere la loro integrità strutturale. Questo capitolo illustra come il polietilene, grazie alla sua resistenza alla corrosione, si dimostri una scelta eccellente per applicazioni che coinvolgono l'interazione con sostanze chimiche aggressive come il biossido di cloro.

3.2 Piloti di disinfezione

Gli impianti pilota di disinfezione sono sistemi di piccola scala che vengono utilizzati per testare l'efficacia dei processi di disinfezione e valutare l'impatto dei disinfettanti sulle acque di processo. Questi piloti di disinfezione sono strumenti importanti per lo sviluppo e l'ottimizzazione dei processi di trattamento delle acque, nonché per la valutazione della sicurezza e dell'efficacia dei disinfettanti utilizzati.

Lo stato dell'arte dei piloti di disinfezione è caratterizzato da diversi aspetti chiave:

1. Dimensioni e scala: I piloti di disinfezione possono variare notevolmente in termini di dimensioni e scala. Possono essere impianti pilota di laboratorio di piccole dimensioni o impianti pilota su scala reale che replicano le condizioni di trattamento delle acque a livello industriale. La scelta della scala dipende dagli obiettivi della ricerca e dalla disponibilità delle risorse.
2. Tecnologie di disinfezione: I piloti di disinfezione sono progettati per testare diverse tecnologie di disinfezione, come clorazione, ozonizzazione, raggi ultravioletti (UV), trattamento con perossido di idrogeno, elettroclorazione, ecc. Ogni tecnologia ha vantaggi e limitazioni specifiche, e i piloti di disinfezione consentono di valutare il loro rendimento in termini di efficacia nella rimozione di agenti patogeni e di formazione di sottoprodotti.
3. Monitoraggio dei parametri: I piloti di disinfezione sono dotati di sistemi di monitoraggio avanzati per valutare l'efficacia del processo di disinfezione e monitorare i parametri chiave, come la concentrazione del disinfettante, la presenza di agenti patogeni, la formazione di sottoprodotti chimici, il pH, la temperatura, la torbidità, ecc. Il monitoraggio continuo dei parametri consente di valutare le prestazioni del processo e apportare eventuali correzioni o regolazioni.
4. Valutazione dell'efficacia: Gli impianti pilota consentono di valutare l'efficacia del processo di disinfezione nel ridurre la carica microbica e la presenza di patogeni nelle acque di processo. Vengono eseguiti test microbiologici e analisi chimiche per determinare l'efficacia del disinfettante nel raggiungere gli obiettivi di disinfezione stabiliti dalle normative o dagli standard di settore.
5. Studio dei sottoprodotti: I piloti di disinfezione consentono anche di studiare la formazione di sottoprodotti chimici indesiderati durante il processo di disinfezione. I disinfettanti possono reagire con la materia organica presente nell'acqua e formare composti chimici, come trialometani (THM) o acido perclorico. L'analisi dei sottoprodotti chimici aiuta a valutare la sicurezza e l'impatto ambientale del processo di disinfezione.

Complessivamente, lo stato dell'arte dei piloti di disinfezione comprende una vasta gamma di tecnologie, metodi di monitoraggio avanzati e approcci di valutazione per garantire la sicurezza e l'efficacia dei processi di disinfezione nell'approvvigionamento idrico e nel trattamento delle acque. Nei piloti di disinfezione, vengono impiegate diverse tecnologie e metodi di monitoraggio per valutare l'efficacia dei processi di disinfezione e controllare i parametri chiave. Queste includono la spettrofotometria UV-Vis, le analisi microbiologiche, il monitoraggio della formazione di sottoprodotti chimici, il monitoraggio del pH e della temperatura, il monitoraggio della torbidità, il monitoraggio dei potenziali di ossidoriduzione (ORP) e l'utilizzo di sensori elettrochimici.

La spettrofotometria UV-Vis permette di misurare la concentrazione dei disinfettanti nell'acqua analizzando l'assorbimento di radiazione UV o visibile da parte del disinfettante. Questa tecnica fornisce una valutazione quantitativa della concentrazione. Le analisi microbiologiche includono la conta dei batteri totali, la conta dei batteri coliformi e l'identificazione di patogeni specifici. Queste analisi consentono di valutare l'efficacia del processo di disinfezione nel ridurre la carica microbica e la presenza di patogeni nell'acqua. Il monitoraggio della formazione di sottoprodotti chimici avviene attraverso tecniche analitiche come la cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC) e la

spettrometria di massa (MS). Queste tecniche permettono di identificare e quantificare i sottoprodotti chimici indesiderati. Il monitoraggio del pH e della temperatura è fondamentale durante il processo di disinfezione. Sensori di pH e termometri consentono la misurazione in tempo reale di questi parametri, fornendo informazioni per regolare il processo di disinfezione. La torbidità dell'acqua, che indica la presenza di particelle in sospensione, viene monitorata tramite turbidimetri. Questo monitoraggio è essenziale per garantire una rimozione adeguata dei patogeni durante il processo di disinfezione. Il monitoraggio dei potenziali di ossidoriduzione (ORP) fornisce informazioni sull'attività del disinfettante nell'acqua. Misurando il potenziale di ossidoriduzione, è possibile valutare la capacità del disinfettante di ossidare e inattivare i patogeni. Infine, l'utilizzo di sensori elettrochimici consente il monitoraggio in tempo reale della concentrazione di disinfettanti specifici, come il cloro, il biossido di cloro o l'ozono, nell'acqua. Questi sensori permettono di regolare le dosi di disinfettante in modo appropriato.

L'impiego di queste tecnologie e metodi di monitoraggio consente di valutare l'efficacia dei processi di disinfezione, garantendo la sicurezza e l'efficacia dell'approvvigionamento idrico e del trattamento delle acque. Di seguito, una panoramica sulle unità che possono essere presenti in un impianto pilota di disinfezione:

- Unità di produzione del disinfettante: include i sistemi per la generazione del biossido di cloro o di altri disinfettanti, mantenendo il controllo accurato sulla concentrazione e sulla quantità prodotta;
- Unità di dosaggio e introduzione: comprende sistemi di dosaggio precisi per introdurre il biossido di cloro nella fase specifica del processo di trattamento dell'acqua o delle acque reflue in esame;
- Unità di contatto: rappresenta la zona in cui l'acqua entra in contatto con il biossido di cloro, simulando le condizioni reali di disinfezione. Questa unità può includere reattori o camere di contatto, a seconda delle caratteristiche del processo;
- Sistema di monitoraggio e analisi: incorpora sensori e strumentazione per monitorare in tempo reale la concentrazione di biossido di cloro, la qualità dell'acqua e altri parametri rilevanti. L'analisi dei dati è fondamentale per valutare l'efficacia della disinfezione;
- Unità di trattamento complementare: potrebbe essere incluso un sistema di trattamento per neutralizzare eventuali residui di biossido di cloro prima dello scarico o per affrontare altri effetti collaterali potenziali del processo di disinfezione;
- Sistema di alimentazione e controllo: comprende i meccanismi per regolare il flusso dell'acqua e del disinfettante, mantenendo le condizioni operative desiderate durante la sperimentazione;
- Unità di raccolta dati e analisi: raccoglie e registra i dati sperimentali per l'analisi successiva, contribuendo a valutare l'efficacia del biossido di cloro e altri parametri di interesse.

Queste componenti possono essere integrate in modo flessibile in base alle specifiche esigenze e agli obiettivi della sperimentazione nell'ambito della disinfezione con biossido di cloro o di altri agenti disinfettanti.

Un esempio è quello che viene analizzato nel dipartimento di chimica dell'università degli studi di Milano (Vertova et.al, 2019). Sono stati inseriti quattro diversi tipi di tubi, due a base di plastica, ovvero polipropilene random (PPR) e polietilene a temperatura elevata (PERT), e due realizzati in

metalli, ovvero rame e acciaio zincato. I campioni di tubo sono stati posizionati in una camera termostatica alla stessa temperatura del fluido di prova (70 °C). I tubi in rame sono stati uniti utilizzando raccordi a compressione in ottone, i tubi in acciaio zincato sono stati uniti con filettatura, i tubi in PPR sono stati saldati e i tubi in PE-RT sono stati uniti con raccordi ad espansione. L'apparato è stato sviluppato per eseguire il test di invecchiamento accelerato dell'intero sistema (tubi e giunti) e per simulare uno scenario reale in cui, dall'impianto di potabilizzazione al rubinetto, l'acqua potabile interagisce con diversi tipi di materiali. Regolando la portata del flusso di spurgo, ad esempio, è possibile ridurre al minimo o massimizzare l'accumulo di sottoprodotti di disinfezione e corrosione. La concentrazione di ClO₂ di 1 mg/L è stata scelta come un compromesso tra diversi fattori, inclusa l'efficacia del processo, la rappresentatività rispetto all'applicazione reale e la coerenza con le pratiche sperimentali esistenti.

Inizio modulo

Uno schema dell'apparato sperimentale utilizzato è presentato nella sottostante (Figura 22):

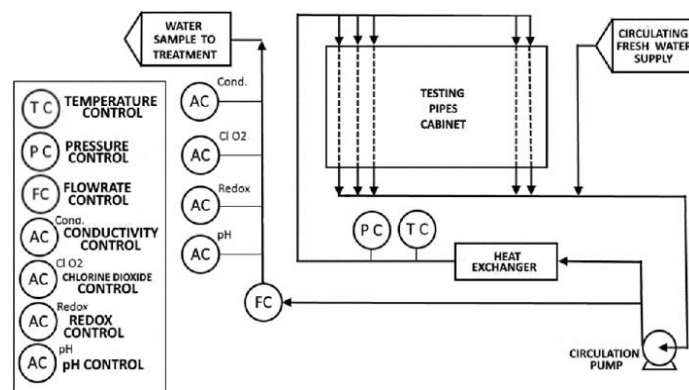


Figura 19: Schema di processo dell'impianto pilota studiato

3.3 Prove di invecchiamento fisico e chimico su impianti pilota

In letteratura sono riportati diversi esempi di impianti pilota sperimentali per lo studio della degradazione dei tubi in PE. Un esempio è quello del dipartimento di chimica dell'università degli studi di Milano (Vertova et.al, 2019). In questo impianto, al fine di valutare l'effetto del biossido di cloro sui materiali polimerici, sono stati condotti test su due tipi di tubi a base plastica, uno realizzato in polipropilene casuale (PPR) e l'altro composto da multistrati di polietilene ad alta temperatura (PE-RT). Parallelamente, sono state incluse nelle analisi due tipologie di tubi metallici, uno in rame e l'altro in acciaio zincato.

Per esaminare la resistenza e la durabilità di questi tubi, sono stati uniti e inseriti in un sistema "semi-aperto" dell'impianto pilota. All'interno di questo sistema, è stato fatto circolare un flusso di acqua potabile contenente biossido di cloro (ClO₂). Questo processo è stato condotto per un periodo di 8 settimane, durante il quale i tubi sono stati sottoposti a un test di invecchiamento accelerato.

Il test è stato eseguito utilizzando acqua a una temperatura di 70°C, pompata con una pressione di 5 bar e una velocità del fluido di 0,5 m/s. La soluzione contenente biossido di cloro aveva una concentrazione di 1 mg/L di ClO₂ e il pH era mantenuto a 7. L'acqua grezza utilizzata nel test è stata prodotta attraverso un sistema di filtrazione ad osmosi inversa fornito da Adenco Srl.

Durante il test, è stato effettuato uno spurgo continuo del fluido di prova per evitare l'accumulo di sottoprodotti di disinfezione. Il fluido spurgato è stato quindi convogliato attraverso un filtro

contenente carbone attivo e successivamente inviato al sistema di osmosi inversa. Una frazione di questa acqua è stata riutilizzata come fonte di acqua grezza per il processo. La concentrazione target di biossido di cloro è stata ottenuta dosando una soluzione stabilizzata commerciale a basso pH (concentrazione nominale di 1 g / L ClO₂) fornita da Sanipur Srl. Per raggiungere il pH target, è stata dosata una soluzione di idrossido di sodio (NaOH). ClO₂ e NaOH sono stati dosati continuamente con pompe a membrana elettromagnetica controllate da un controllore logico programmabile (PLC).

Al termine delle 8 settimane, i tubi sono stati analizzati per valutare gli effetti del ClO₂ sulla qualità complessiva dei materiali utilizzati. I risultati di questa fase di test forniscono informazioni cruciali sulla resistenza e sulla reattività dei tubi in diversi ambienti, contribuendo a orientare le scelte nella selezione dei materiali per specifiche applicazioni nel trattamento dell'acqua.

Le analisi, mostrano che in tutti i casi il biossido di cloro produce un marcato cambiamento nella composizione del materiale costituente dopo il suo invecchiamento. La Tabella 5 mostra gli elementi principali trovati prima e dopo 8 settimane di invecchiamento insieme alle relative quantità rilevate. In particolare, il colore nero delle tubazioni in rame indica la formazione di ossido rameico, che, secondo la figura, è molto poroso. L'acciaio zincato mostra una superficie dall'aspetto tipico dell'acciaio zincato degradato (Figura 23). Presenta marcati segni di degrado e ossidazione. I tubi a base plastica hanno profili di degrado diversi, con la formazione di crepe che, nel caso di PPR, sono casuali. Nel caso di PE-RT, le crepe seguono la direzione di estrusione del tubo con crepe perpendicolari tra loro, in un modello simile a un muro di mattoni. In entrambi i casi, i materiali sono fortemente ossidati sulla superficie.

Materiali	Elementi - tubi nuovi	Elementi - tubi dopo 8 settimane
Zinco	Cu (100%)	Cu, O
Acciaio galvanizzato	Zn (97,7%) Fe (2,3%)	Zn (60,3%), O (21,9%), Fe (13,6%), Cu (2,4%), Cl (0,8%), Al (0,7%), K (0,3%)
PPR	C, O (tracce)	O (71,3%), C (26,2%), Ti (0,9%), Fe (0,4%), Si (0,3%), Cu (0,3%), Cl (0,1%)
PE-RT	C, O (tracce)	O (72,1%), C (27,0%), Cu (0,5%), Cl (0,1%), Si (0,1%)

Tabella 5: elementi principali trovati prima e dopo 8 settimane di invecchiamento insieme alle relative quantità rilevate

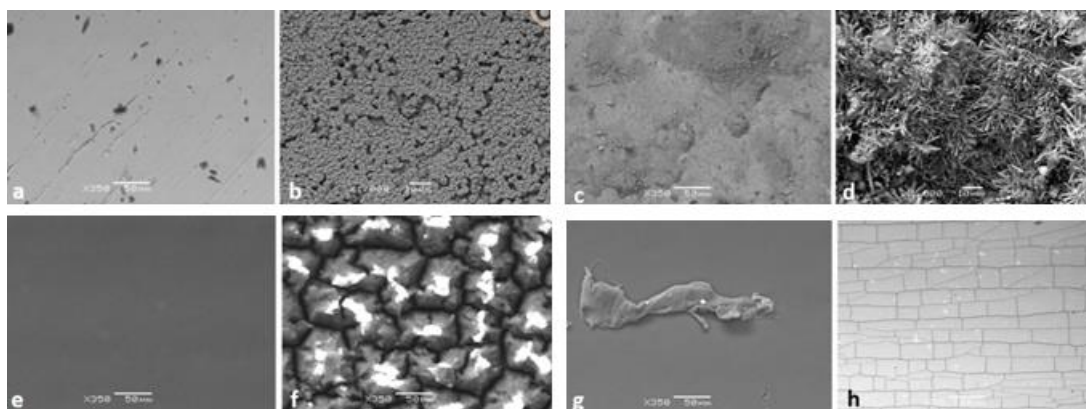


Figura 20: Degradazione dei materiali testati (a.b. rame, c.d. zinco, e.f. polipropilene casuale, g.h. PE-RT)

Entrambi i risultati dei tubi metallici e di plastica mostrano che i tubi trattati con ClO_2 , anche dopo un periodo di invecchiamento relativamente breve in un sistema semi-chiuso, mostrano un forte degrado superficiale. Il degrado fisico è accompagnato da cambiamenti nella struttura chimica delle materie plastiche (PERT e PPR) e nella composizione chimica della superficie dei tubi metallici (rame e acciaio zincato). I metalli sono anche visibili sulla superficie dei tubi di plastica, a causa del trasporto nel flusso d'acqua. Le analisi sui tubi di plastica mostrano inoltre un aumento della cristallinità, che porta ad una maggiore fragilità, con un aumento della rugosità della superficie interna. Nel caso di tubi metallici invecchiati, la velocità di trasferimento degli elettroni per il processo di ossidazione viene accelerata, a causa dell'infragilimento e del danneggiamento delle superfici metalliche trattate con l'agente disinfettante ClO_2 .

È stato poi condotto un lavoro di ricerca presso il Polymer Competence Center Leoben GmbH (M. Bredacs 2018) per valutare l'invecchiamento di 2 tubi di polietilene in soluzione acquosa di biossido di cloro a un pH mantenuto costante a 6,8 ma a diverse temperature; si valuta a 60, 50 e 40 °C per studiare l'effetto del diverso invecchiamento a differenti temperature. Il campione è stato poi sottoposto a microscopia elettronica a scansione (SEM), prova di trazione, test di ossidazione dinamica e spettroscopia FTIR che hanno indicato un consumo accelerato di antiossidanti e degradazione del polimero.

La struttura di base è schematicamente illustrata nella Figura 24. Si tratta di un loop formato da:

1. soluzione madre;
2. camera in cui è presente il campione da analizzare;
3. stazione di dosaggio e pannello di controllo;
4. unità di produzione e dosaggio ClO_2 ;

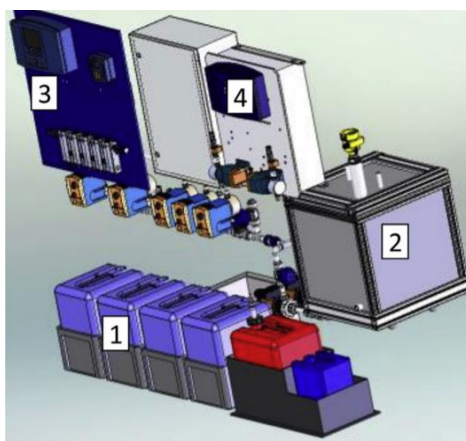


Figura 21: Struttura di base utilizzata per la prova

La soluzione stock di ClO_2 è stata preparata da un dispositivo del tipo Legio Zon CDL (ProMinent Dosiertechnik GmbH, Austria) e iniettato in un sistema a circuito chiuso tramite una pompa di dosaggio integrata, che include una camera del campione da analizzare.

	M_w [g/mol]	OIT [min]	X [%]	E [MPa]	ϵ_b [%]
PE1	115561	66	52	1001 ± 193	509 ± 63
PE2	131344	67	45	924 ± 125	577 ± 24

Tabella 6: Proprietà dei materiali dei campioni di riferimento (M_w: peso molecolare, OIT: ossidazione tempo di induzione a 210 C, X: grado di cristallinità, E: modulo di Young, ϵ_b : allungamento a rottura).

Experiment	c_{ClO_2} [ppm]	T [°C]	ORP [mV]	t [h]	d [mm]
1.	10	60	620–650	703	0.3, 1
2.	5	60	610–630	165	0.3
3.	1	60	540–590	652	0.3, 1
4.	1	50	570–620	452	1
5.	1	40	520–570	1909	1
6.	0	60	150–300	1909	1

Tabella 7: Esperimenti di invecchiamento e tempi dei test (c_{ClO_2} : concentrazione disinfettante controllata, T : temperatura di condizionamento controllata, ORP: potenziale di riduzione dell'ossidazione misurato, t : tempo massimo di condizionamento, d : spessore del provino).

Rispetto al campione non invecchiato è stato osservato già dopo una settimana di Immersione una diminuzione dell'allungamento a rottura (ϵ_b). Nella figura 25 si può vedere come le curve di trazione di PE1 mostrano che ad una temperatura di invecchiamento di 60 °C hanno determinato una significativa riduzione di ϵ_b confermando una degradazione chimica estremamente elevata del polimero. Mentre i campioni di trazione dopo l'esposizione a 10 e 5 ppm si sono rotti prima del punto di snervamento del riferimento, i provini condizionati con 1 ppm di soluzione ClO_2 mostrano una certa duttilità residua appena supera il limite di snervamento fino ad un allungamento di circa il 20%. Le immagini della superficie SEM dopo una settimana di condizionamento a 10 e 5 ppm sono mostrati in figura 26. Le crepe superficiali sono chiaramente visibili evidenziando un infragilimento del materiale avanzato. Tuttavia, le crepe superficiali non sono state rilevate dopo una settimana di condizionamento in 1 ppm. Si intuisce quindi che le crepe superficiali compaiono solo dopo un infragilimento del materiale. La riduzione della temperatura di esposizione a 40 °C induce una diminuzione dell'allungamento a rottura dopo tre settimane di invecchiamento.

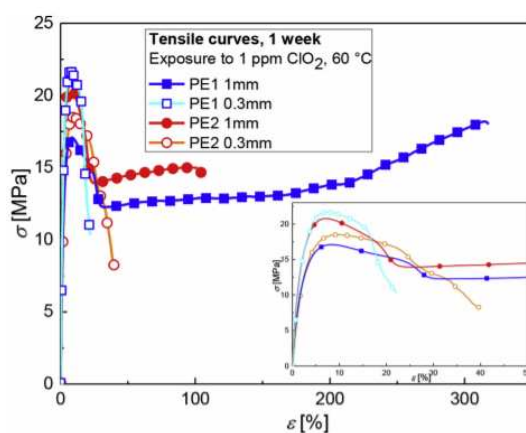


Figura 22: Diagramma tensione-deformazione dei tubi testati dopo 1 settimana di esposizione al biossido di cloro

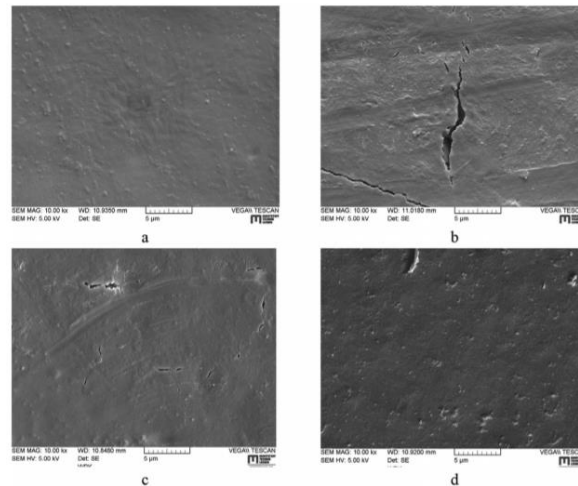


Figura 23: Immagini SEM dei campioni testati

In un altro studio dell'Università di Leoben in Austria (Anita Redhead 2012) per analizzare due differenti gradi di resistenza dei tubi in polietilene: uno progettato per sopportare temperature elevate (PE-RT) e un altro di grado PE100 focalizzato sulla resistenza al biossido di cloro.

Le prove sui tubi in polietilene sono state effettuate a una temperatura di 23 °C in due configurazioni distinte: prove in aria su provini non esposti e prove immerse in biossido di cloro, entrambe controllate tramite spettroscopia a luce ultravioletta/visibile (UV/VIS).

Per la preparazione dei campioni, sono state create piastre stampate a compressione (50 mm x 6 mm x 0,2 mm) e campioni con barra tonda incrinata (CRB) di lunghezza 100 mm e diametro 13,8 mm.

Al fine di valutare l'impatto del biossido di cloro su questi materiali in diversi contesti temporali e termici, è stato implementato un programma di esposizione completo. Le piastre e i campioni CRB sono stati esposti a quattro diversi tempi (fino a 672 h) e a tre temperature di esposizione (23 °C, 30 °C e 40 °C). I test di esposizione sono stati eseguiti all'interno di flaconi di vetro per preservare la stabilità del ClO₂, con concentrazioni iniziali elevate (48 mg/l) per compensare la sua sensibilità a luce e temperatura.

Per l'analisi della concentrazione di ClO₂, è stata utilizzata la spettroscopia UV/VIS con uno spettrometro Cary 50. Prima dei test, le pellicole sono state condizionate in un essiccatore per 24 ore dopo l'immersione. Per lo studio dell'invecchiamento fisico e chimico, sono stati applicati tre metodi di prova, tra cui prove di trazione, rilevamento del tempo di induzione dell'ossidazione (OIT) tramite calorimetria a scansione differenziale (DSC) e spettroscopia infrarossa (IR) per identificare gruppi carbonilici come prodotti di invecchiamento. I test CRB ciclici sono stati eseguiti a 23 °C su una macchina servo-idraulica a circuito chiuso con un carico sinusoidale a 10 Hz. Le concentrazioni delle soluzioni di ClO₂ a diverse temperature di esposizione sono illustrate nella figura sottostante:

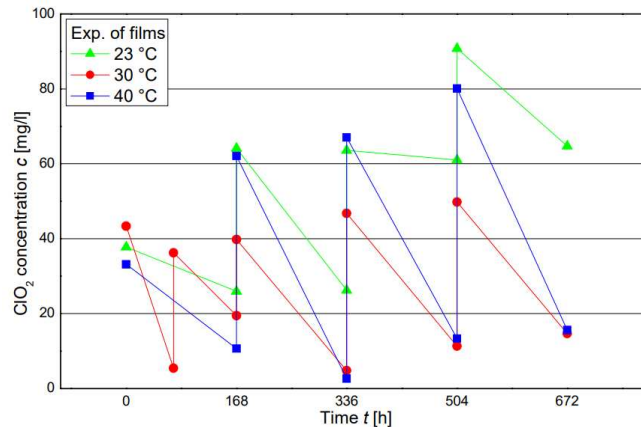


Figura 24: Concentrazione del biossido a diverse temperature di esposizione

Durante l'esposizione, sono state rilevate variazioni nelle concentrazioni iniziali e medie, accentuate dalla sensibilità del ClO₂ alla luce e alla temperatura. La degradazione della soluzione è risultata più significativa a temperature più elevate di esposizione, compromettendo la costanza della concentrazione.

I test di trazione hanno evidenziato una fragilità distintiva delle pellicole, sia da un punto di vista fisico (con l'estinzione del punto di snervamento) che chimico (con la diminuzione della deformazione al cedimento), soprattutto a temperature elevate e tempi brevi di esposizione. Le misurazioni OIT (Figura 28) hanno indicato una significativa diminuzione entro 168 h di esposizione al biossido, mentre il calcolo dell'Indice di Carbonile (CI) ha confermato la formazione di gruppi carbonilici, suggerendo l'invecchiamento chimico.

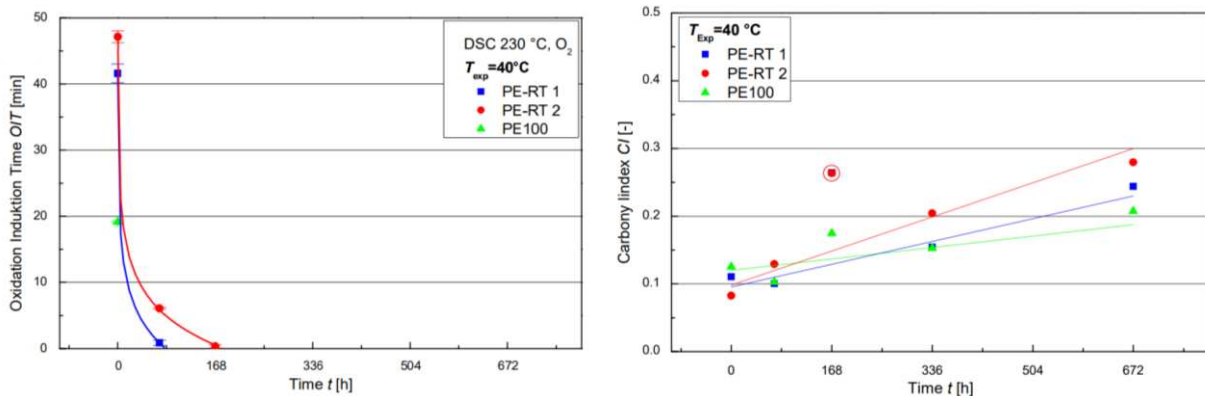


Figura 25: Andamento dei valori di OIT (sinistra) e indice carbonilico (destra) dell'esposizione al biossido di cloro dei diversi campioni alla temperatura di 40°C

È emerso un incremento dell'impatto del ClO₂ con il prolungarsi del tempo di esposizione, evidenziando un deterioramento più pronunciato a temperature elevate. I test ciclici CRB non hanno indicato alcun effetto del biossido di cloro sul tempo di inizio della cricca, sul tempo di crescita lenta della cricca e sul tempo di rottura totale.

I risultati dei test in aria, con campioni esposti e non esposti, sono rimasti coerenti in tutte le temperature di esposizione, sottolineando la complessità della preparazione delle soluzioni ClO₂. Sulla base dei risultati ottenuti quindi è emerso un mutamento nelle proprietà meccaniche, sottolineando l'impatto del biossido di cloro sull'invecchiamento fisico e chimico dei materiali.

Un'ulteriore prova sperimentale è stata effettuata dal dipartimento di ingegneria e scienza dei Polimeri dell'Università di Leoben in Austria (Márton Bredács 2015); Sono stati preparati dei fogli di polimero (PE1 e PE2) spessi 1 mm, fissati su un portacampioni di politetrafluoroetilene (PTFE) resistente al cloro. Questi fogli sono stati poi inseriti in un nuovo dispositivo per esporre il materiale al biossido di cloro, accelerando notevolmente l'esposizione per valutare il comportamento a lungo termine dei tubi in PE (Figura 29). I campioni sono stati poi immersi in soluzioni di ClO_2 con concentrazioni da 1 ppm a $60\text{ }^\circ\text{C}$, mantenendo un pH costante di 6,8 e un valore di potenziale di ossido-riduzione (ORP) di 550 mV. La concentrazione di ClO_2 , insieme a pH, temperatura e ORP, è stata monitorata e regolata automaticamente durante tutta la prova.

L'esposizione al materiale è proseguita fino a quando la degradazione ha causato un significativo infragilimento con conseguente riduzione delle proprietà meccaniche. La morfologia superficiale è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e la prova di ossidazione è stata condotta utilizzando un calorimetro a scansione differenziale (DSC) per misurare la temperatura di inizio dell'ossidazione (OIT). I campioni sono stati riscaldati da $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ in atmosfera di aria sintetica fino all'inizio dell'ossidazione, con calcolo dei valori di OIT. La spettroscopia FTIR in modalità di trasmissione è stata utilizzata per caratterizzare eventuali cambiamenti nella struttura chimica durante il tempo di esposizione.



Figura 26: Dispositivo per l'esposizione al biossido di cloro

Nella Figura 30 sono evidenziati i cambiamenti delle curve sforzo-deformazione in relazione al tempo di esposizione. Dopo 500 ore di immersione in una soluzione di ClO_2 a 1 ppm a $60\text{ }^\circ\text{C}$, il PE1 ha mostrato una significativa diminuzione della deformazione a rottura (ϵ_b), circa del 20% rispetto al valore iniziale (a). Nel caso del PE2 (b), una variazione simile di ϵ_b è stata osservata dopo circa 340 ore di esposizione, indicando una resistenza leggermente inferiore rispetto al PE1.

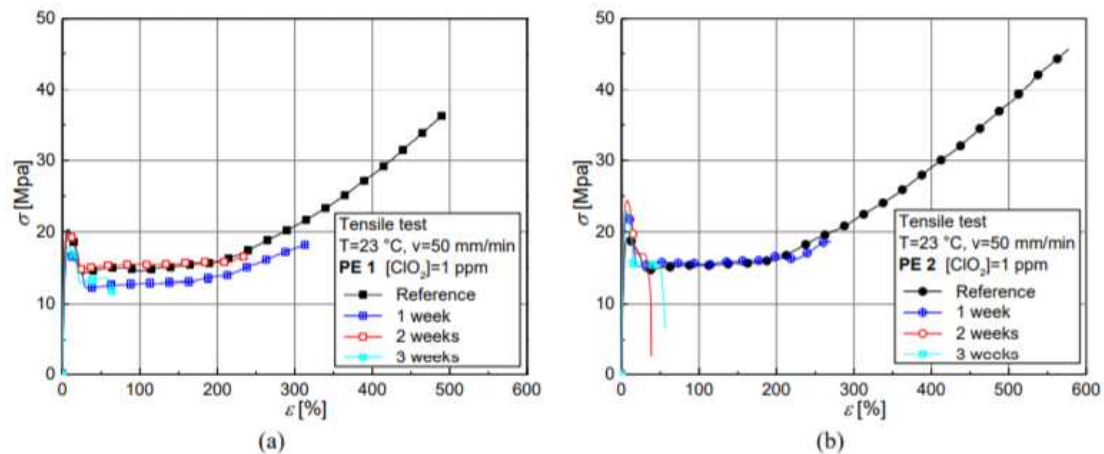


Figura 27: Diagramma sforzo-deformazione di PE1 (sinistra) e PE2 (destra) dopo 500 ore di esposizione al biossido di cloro

Le analisi SEM hanno rivelato maggiore rugosità superficiale per il PE1 dopo una settimana di esposizione, con notevoli microfrazioni dopo 3 settimane. Anche il PE2 ha mostrato una superficie più ruvida, con fessurazioni più grandi dopo 2 settimane e fratture più ampie dopo 3 settimane di invecchiamento (Figura 31).

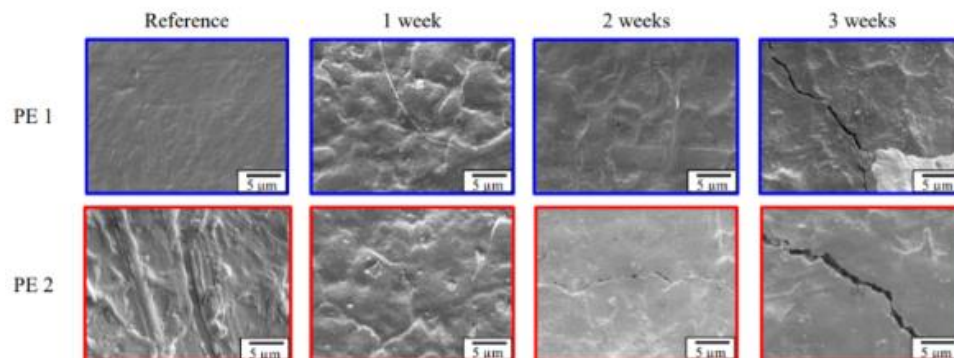


Figura 28: Immagini SEM dei campioni testati

I test meccanici e l'analisi superficiale hanno indicato una resistenza leggermente superiore del PE1 al ClO_2 , nonostante una marcata diminuzione dell'eb di oltre l'80% dopo tre settimane per entrambi i materiali. Le misurazioni OIT hanno evidenziato una riduzione significativa dell'efficacia degli antiossidanti. L'analisi termica e chimica della struttura ha confermato una degradazione termo-ossidativa su larga scala per entrambi i materiali.

4. Progettazione del nuovo banco prova sperimentale e prove preliminari

Con le conoscenze acquisite dallo studio di letteratura riportato precedentemente è stato possibile progettare e realizzare un impianto pilota da banco per la caratterizzazione dei tubi esposti al

biossido di cloro. In particolare, verrà esaminata attentamente la definizione del banco prova, esplorando le ipotesi formulate in collaborazione con Central Tubi e Marche Multiservizi. Questa transizione permetterà di tradurre le conoscenze teoriche acquisite nel capitolo precedente in un contesto sperimentale concreto, fornendo una panoramica chiara delle condizioni in cui verranno effettuate le prove e delle variabili che saranno controllate. Il capitolo successivo rappresenta quindi una fase fondamentale della ricerca, concentrandosi sull'impianto pilota progettato dall'UNIVPM in collaborazione con System Group. Questo impianto pilota ha permesso di condurre un test su scala da banco con ClO₂, in condizioni dinamiche controllate.

Dopo l'esposizione al biossido di cloro, i campioni di polietilene (PE) sono stati sottoposti a un'approfondita analisi in laboratorio mediante l'utilizzo delle tecniche di caratterizzazione viste nel capitolo precedente quali: la spettroscopia FTIR, la spettrofotometria XRD, l'analisi termica DSC e la microscopia SEM ad alta risoluzione.

L'obiettivo principale del banco di prova è stato quello di individuare un parametro di caratterizzazione capace di stimare il grado di degradazione dei polimeri impiegati.

4.1 Banco prova sperimentale per la caratterizzazione dei tubi in polietilene

La Figura 32 mostra il P&ID del pilota sperimentale utilizzato per eseguire prove di invecchiamento accelerato su tubi in PE in presenza di biossido di cloro. L'impianto pilota, progettato dall'Università Politecnica delle Marche in collaborazione con System Group e l'Università degli Studi di Urbino, è un prototipo per lo studio dell'invecchiamento delle tubazioni del "circuito pressurizzato", in condizioni dinamiche, installato presso 12 stazioni della metropolitana. Il pilota permette così di replicare l'invecchiamento dei tubi in PE con parametri operativi differenti, fino alla rottura degli stessi. I parametri che possono essere impostati sono la pressione del circuito, il flusso del circuito, il funzionamento continuo o batch, le concentrazioni di ClO₂ e la temperatura del liquido.

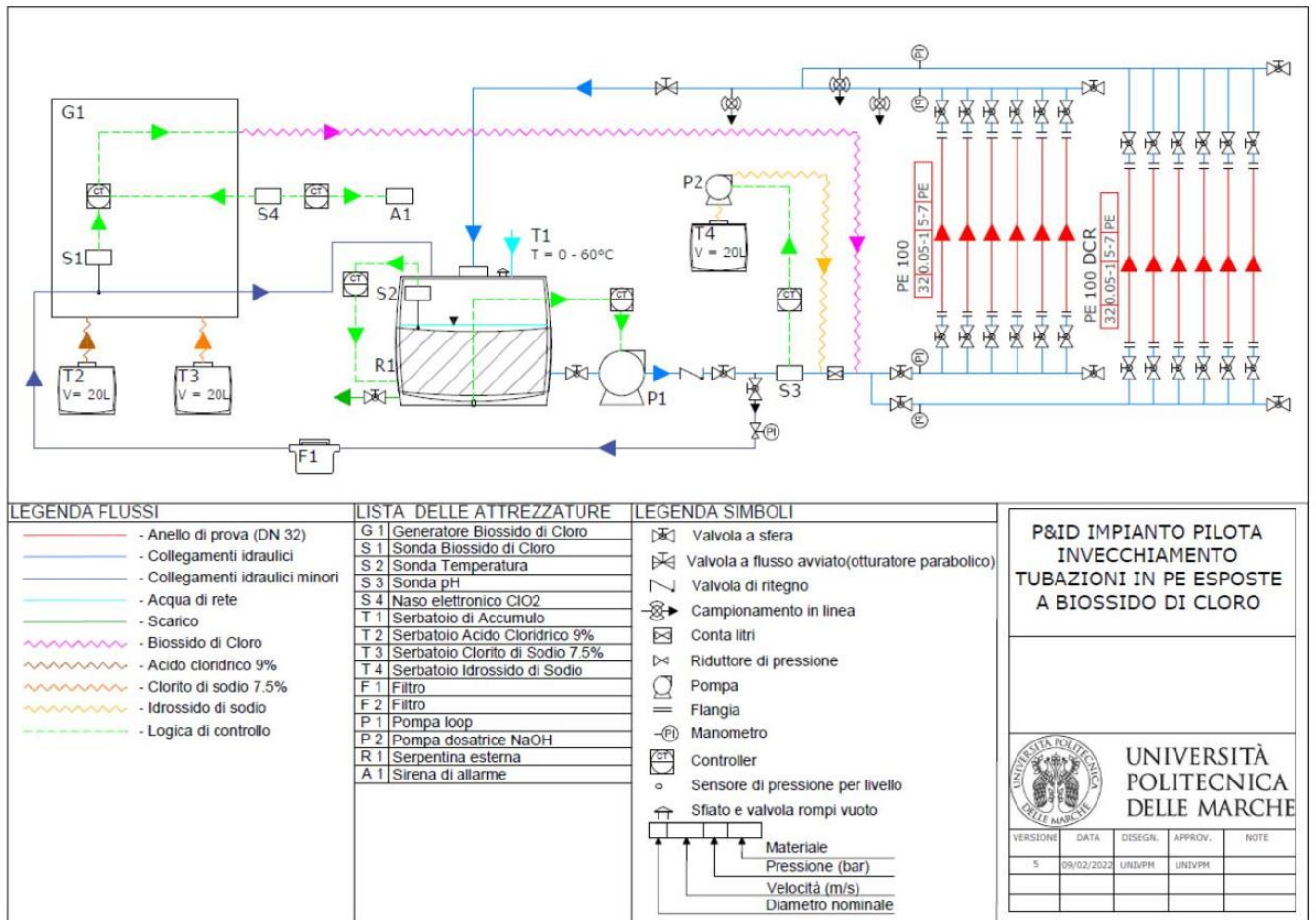


Figura 29: P&ID impianto pilota invecchiamento di tubazioni in PE esposte a biossido di cloro, in basso troviamo la legenda dei flussi, le attrezzature e i simboli



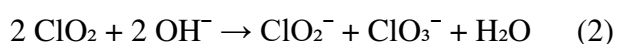
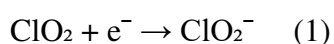
Figura 30: Distribuzione e installazione dell'impianto pilota progettato da System Group in collaborazione con l'Università Politecnica delle Marche e l'Università di Urbino

4.1.1. Sistema di generazione del biossido

La generazione del biossido di cloro avviene attraverso la reazione tra clorito di sodio e acido cloridrico, che, al reagire, producono biossido di cloro disciolto in soluzione a una specifica concentrazione e a pH acido. Questa soluzione è comunemente impiegata per l'additivazione dell'acqua di rete. Dato il pH iniziale, è probabile che, dopo l'aggiunta di biossido di cloro, la soluzione di prova assuma un pH acido. Per questo motivo, è stata valutata la possibilità di aggiungere soda a diverse percentuali per correggere il pH entro i valori prestabiliti per la prova, generalmente compresi tra pH 6,8 e 7,0. Si sottolinea la necessità di evitare la creazione di zone ad elevata concentrazione di soda durante l'aggiunta, al fine di prevenire la degradazione del biossido di cloro. Il biossido di cloro, in acqua distillata, ha una solubilità di circa 70 g/L (1 mole/litro) a pressione atmosferica e temperatura ambiente. Secondo la letteratura, il biossido di cloro in acqua distillata è più stabile a pH acido, ma comincia a decomporsi significativamente al crescere del pH, trasformandosi in clorito e clorato. Inoltre, il biossido di cloro diventa meno stabile alla luce diretta e in presenza di soluti con potenziale riducente.

La speciazione del biossido di cloro è influenzata dalla sua reattività con altri componenti della soluzione, come i metalli (in particolare, il rame agisce come catalizzatore) e/o la materia organica. In presenza di queste sostanze e a determinate concentrazioni, il biossido di cloro può inizialmente reagire nella forma radicalica, la più reattiva e potenzialmente pericolosa, per poi trasformarsi in clorito, anch'esso ossidante e capace di contribuire all'ossidazione del materiale a contatto.

Il biossido di cloro può degradarsi attraverso due vie chimiche principali: la reazione con sostanze riducenti che lo convertono in clorito (Eq. 1), e la reazione di dismutazione che lo converte in clorito e clorato (Eq.2). Pertanto, i principali prodotti di degradazione sono gli ioni clorito e clorato. La cinetica e la resa di questa trasformazione dipendono da numerosi fattori.



4.1.2. Condizioni della prova di invecchiamento

L'impianto pilota è configurato come un loop chiuso, nel quale il biossido di cloro viene fatto circolare in modo continuo. Tale disposizione agevola l'accelerazione del processo di invecchiamento dei tubi in polietilene, fornendo agli operatori l'opportunità di studiare gli effetti del biossido di cloro sulla durabilità del materiale nel tempo.

Attraverso tale circuito sono state testate due tipi di mescole tubi in PE 100 standard e tubi in PE 100 DCR con una mescola modificata per una maggiore resistenza agli agenti ossidanti.

Per un periodo di 42 giorni, acqua e biossido di cloro sono stati fatti circolare ininterrottamente all'interno del loop dei tubi, simulando e accelerando i meccanismi ossidativi che si verificano negli acquedotti civili nel corso di decenni. Il sistema loop non è stato interrotto al fine di esaminare l'evoluzione esclusiva dei meccanismi di ossidazione chimica, separandoli inizialmente da quelli di

natura meccanica. I parametri operativi adottati per questa fase iniziale di invecchiamento accelerato sono riportati nella Tabella 8:

Tabella 8: Condizioni operative dell'impianto pilota studiato

PARAMETRI OPERATIVI	PROVA 1
Diametro nominale (DN)	32 (s = 3mm)
N° Tubi PE100	6
N° Tubi PE100 DCR	6
Dosaggio ClO₂ (ppm)	5
Pressione (bar)	6
Temperatura dell'acqua (°C)	40
Velocità lineare (m/s)	0,15
Campionamento Tubi	1 ogni 7 giorni
Test del tempo totale	1008 h (42 g)
N° campioni per tipologia di tubi	6

Dopo un approfondito studio della letteratura tecnico-scientifica di riferimento, sono state selezionate condizioni di prova intermedie ($T = 40\text{ °C}$, $P = 6\text{ bar}$, $\text{ClO}_2 = 5\text{ mg/L}$) per replicare al meglio l'invecchiamento chimico-meccanico che si verifica nelle condizioni operative reali. I test di invecchiamento accelerato nel loop sono stati progettati per riprodurre il normale invecchiamento dei tubi in PE e preservare i meccanismi fisici di degrado riscontrati nelle reti di distribuzione idrica.

Le principali fonti di errore rilevate nei test di invecchiamento accelerato nel loop derivano dall'eccesso o dalla mancanza di parametri operativi, che contribuiscono all'invecchiamento dei tubi in PE in condizioni reali, quali la concentrazione di ClO_2 , la pressione dell'acqua e la temperatura. Durante l'intero periodo di prova, il biossido di cloro nel loop è stato costantemente monitorato per mantenere la concentrazione costante. Inoltre, i sottoprodotti del biossido di cloro, ovvero clorito e clorato, sono stati analizzati periodicamente in laboratorio.

La Figura 34 presenta il bilancio e la speciazione del cloro nel loop, rappresentando ClO_2 , ClO_2^- e ClO_3^- in termini di cloro equivalente. La somma di biossido di cloro, clorito e clorato in soluzione varia tra il 60% e l'80% rispetto alla quantità totale dosata. Le percentuali di ClO_2 , ClO_2^- e ClO_3^- in soluzione sono rispettivamente 5-10%, 70-80% e 20-30% del cloro totale in soluzione. La maggior parte del biossido di cloro dosato nel loop si trasforma rapidamente in clorito e clorato, sottoprodotti della disinfezione con un potenziale ossidativo nei confronti dei tubi in PE, seppur inferiore a quello del ClO_2 .

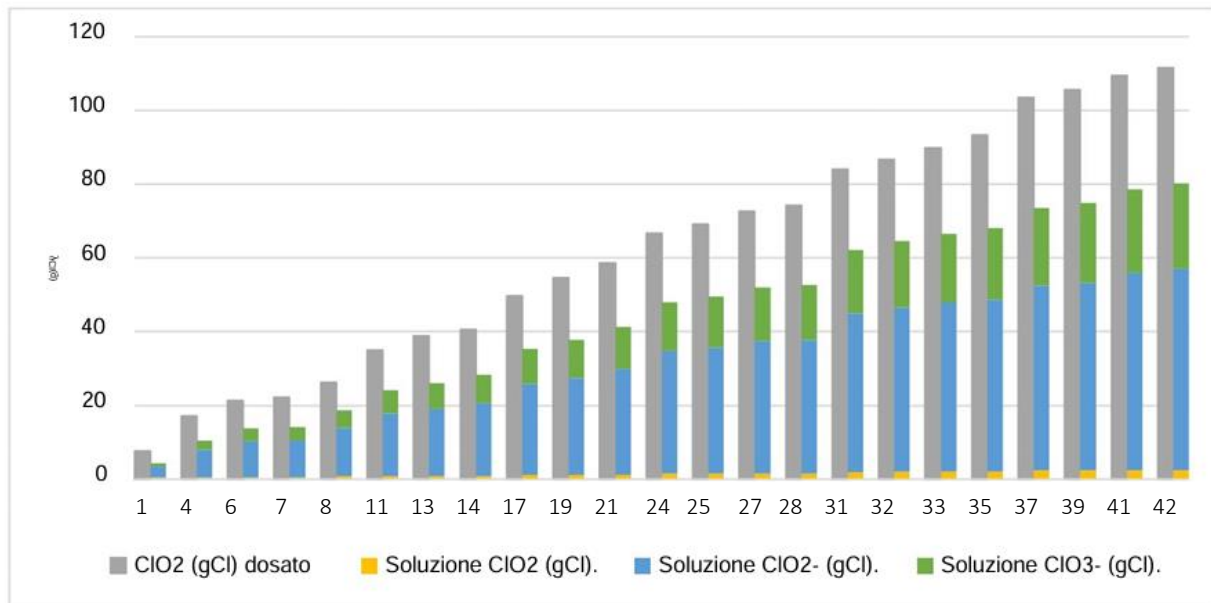


Figura 31: Bilancio di massa e speciazione del biossido di cloro

4.1.3. Prove di caratterizzazione dei tubi in polietilene sottoposti all'invecchiamento accelerato

A seguito dell'invecchiamento accelerato dei tubi, i tubi in PE sono stati sottoposti a diversi test di caratterizzazione chimico-meccanica.

La spettroscopia vibrazionale infrarossa FTIR emerge come una metodologia efficace nel monitorare il processo di ossidazione chimica del polimero attraverso la valutazione dell'indice carbonilico (CI-index). Quest'ultimo è calcolato come il rapporto tra le aree complessive dei segnali tra 1850 e 1650 cm^{-1} (relativi allo stiramento di carbonili e carbossili) e tra 1500 e 1330 cm^{-1} (correlati alla flessione dei gruppi della catena metilenica) nei dati spettrali FTIR acquisiti mediante riflessione attenuata totale (ATR) e convertiti in assorbanza. Gli spettri sono stati registrati con uno strumento SHIMADZU IRAffinity-1S.

La frazione cristallina, rappresentante il rapporto tra la massa dei domini cristallini e la massa totale di un campione polimerico, è solitamente espressa in percentuale. La stima di questa frazione avviene calcolando il rapporto tra l'entalpia specifica di fusione del campione (Δh), misurata tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC), e l'entalpia specifica di fusione di un campione standard di polietilene cristallino (Δh_0), disponibile in letteratura ($\Delta h_0=293 \text{ J/g}$) (Woo et al., 1995). Le misurazioni calorimetriche sono state condotte con uno strumento PERKIN-ELMER DSC-6000. L'indice di ossidazione termica a 200°C (OIT200) rappresenta il tempo in cui inizia l'ossidazione del polietilene a 200°C. Tale misurazione è ottenuta attraverso misure calorimetriche (DSC), monitorando l'entalpia di ossidazione del campione nel tempo. Il calcolo dell'OIT segue la norma ISO 11357, utilizzando il metodo della tangente. Il Tempo di Ossidazione Induttiva è proporzionale alla presenza di antiossidanti fenolici nel campione, e la riduzione dell'OIT indica il consumo di tali antiossidanti nelle tubazioni in PE. Nel caso in cui l'OIT si avvicini a zero minuti, si indica che gli antiossidanti fenolici sono completamente esauriti nella matrice polimerica.

Per caratterizzare la sezione campione a livello microscopico, sono state condotte analisi FTIR e DSC in diversi punti, dall'interno all'esterno della tubazione, per investigare la possibile migrazione

ossidativa del materiale. L'osservazione delle sezioni di tubo tramite Microscopio Elettronico a Scansione SEM con Microanalisi EDX (ESEM) permette di evidenziare, quantificare e caratterizzare le microfessurazioni derivanti dal deterioramento chimico-fisico del materiale. L'analisi EDX consente inoltre di determinare la presenza di atomi estranei al C, H e O, naturalmente presenti nei campioni ossidati, con particolare attenzione alla presenza di cloro dovuta alla diffusione del ClO₂ o di altri composti del cloro sulla superficie della matrice polimerica. Tuttavia, è importante notare che questa analisi ha un valore principalmente qualitativo.

La valutazione delle proprietà meccaniche, in particolare l'allungamento a rottura dei tubi in PE, fornisce informazioni sulla variazione delle proprietà elastiche e plastiche del materiale durante il progresso del degrado chimico-meccanico. L'allungamento a rottura, determinato secondo la norma ISO 62593 (2015), è stato ottenuto attraverso test di trazione su tre campioni di prova di ciascun tubo in PE. Infine, è stata condotta un'analisi approfondita per determinare quale parametro, tra quelli considerati, risulti essere il più significativo per rappresentare e quantificare l'ossidazione del PE a contatto con il biossido di cloro.

4.2 Risultati e discussione

La Figura 35 presenta gli spettri FTIR dei campioni iniziali PE100 e PE100 DCR, seguiti da quelli dopo 6 settimane di invecchiamento a 40 °C con biossido di cloro. I picchi di ossidazione (1800-1500 cm⁻¹) sono evidenti dopo l'esposizione con il biossido.

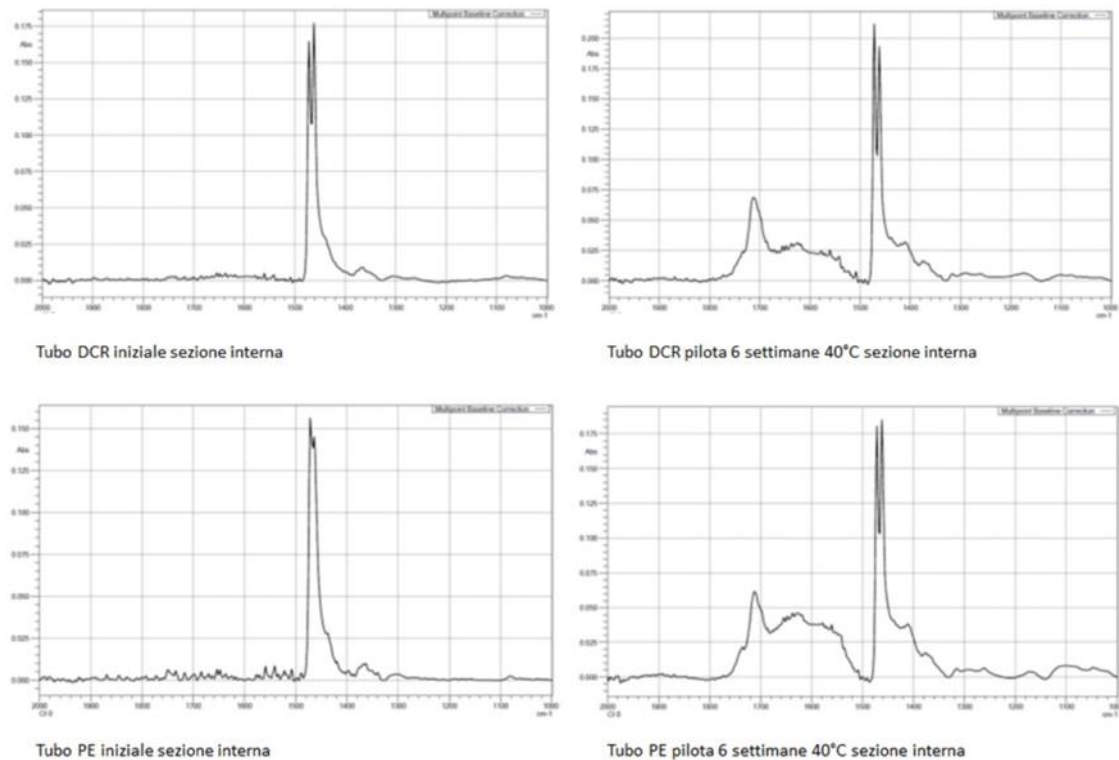


Figura 32: Spettri FTIR: Le prime due immagini (in alto) rappresentano gli spettri del tubo PE100 DCR prima (sinistra) e dopo (destra) dell'invecchiamento. Le immagini in basso invece rappresentano gli spettri del tubo PE100 prima (sinistra) e dopo (destra) dell'invecchiamento

Le Figure 36 e 37 mostrano l'indice carbonilico (CI) dei tubi DCR PE100 e PE100 rispettivamente in relazione al tempo di esposizione, con dettaglio per ogni sezione analizzata. Dopo una settimana, l'IC della parete interna è superiore a 0,01 per entrambi i tubi, con un aumento maggiore nelle prime tre settimane. Dopo 42 giorni, l'IC del PE100 supera del 13% quello del PE100 DCR nella parete interna. Entrambi i tubi mostrano aumento dell'IC nello strato interno dopo cinque settimane, ma il PE100 DCR ha valori inferiori. Negli strati esterni (s1 e s2), CI rimane zero anche dopo 6 settimane di invecchiamento.

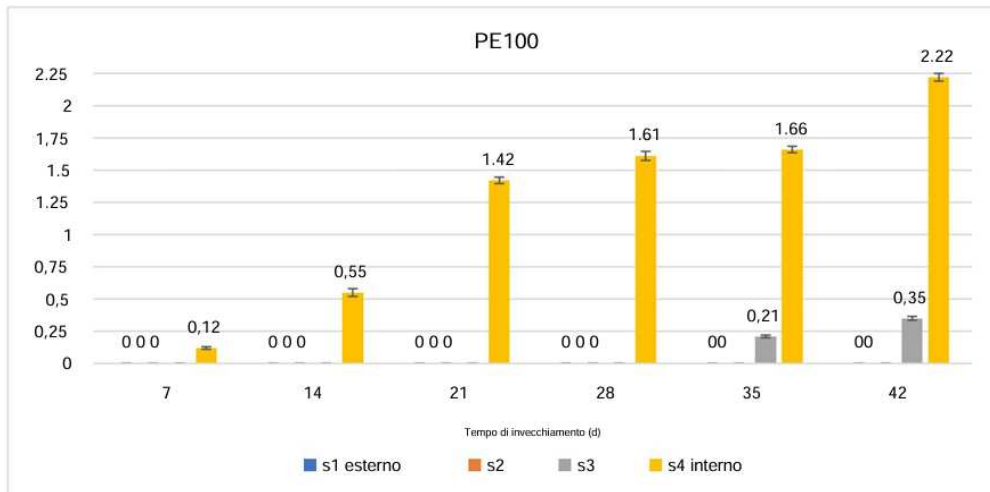


Figura 33: Indice Carbonilico del PE100 diviso per sezioni

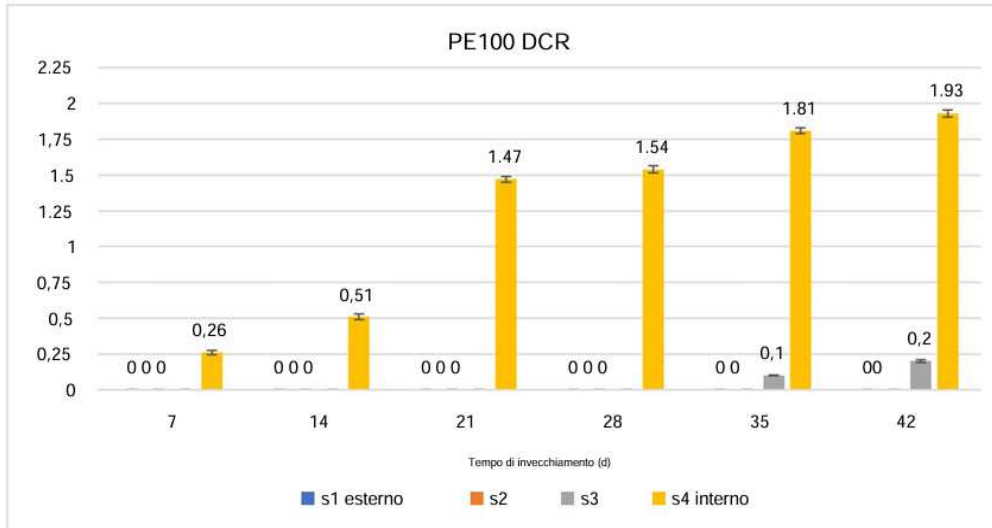


Figura 34: Indice carbonilico del PE100 DCR diviso per sezioni

Per quanto riguarda le percentuali di cristallinità queste indicano una diminuzione progressiva dall'interno verso l'esterno, con PE100 DCR sempre inferiore al PE100. Il PE100 mostra un notevole aumento (+4%) già dopo una settimana, mentre per PE100 DCR è osservabile dopo la terza settimana (Figura 38 e 39). I test OIT evidenziano il consumo parziale di antiossidante nella parete interna del PE100 dopo 14 giorni, mentre il PE100 DCR mostra un consumo simile dopo 21 giorni (Figura 41 e 42).

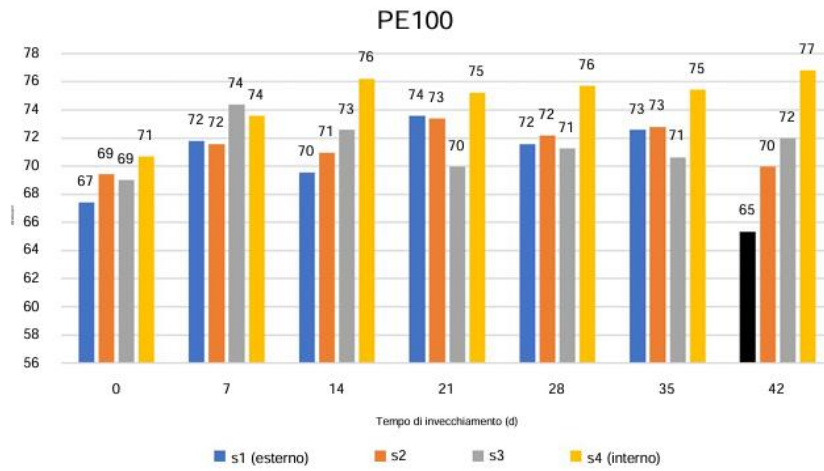


Figura 35: Percentuale di cristallinità durante il tempo di invecchiamento (PE100)

ù

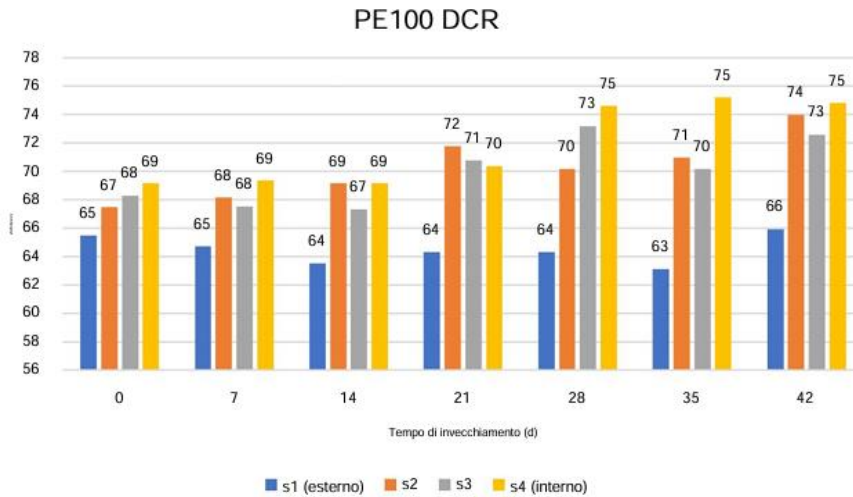


Figura 36: Percentuale di cristallinità durante il tempo di invecchiamento (PE100 DCR)

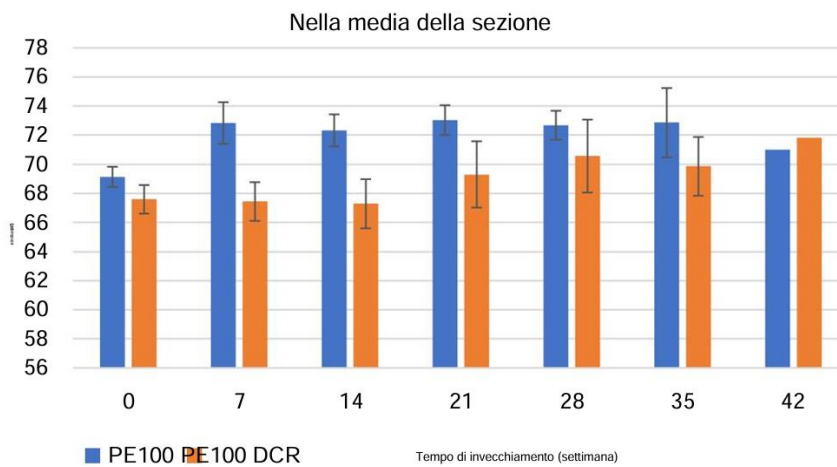


Figura 37: Confronto tra PE100 (blu) e PE100 DCR (arancione) sulla percentuale di cristallinità durante il tempo di invecchiamento

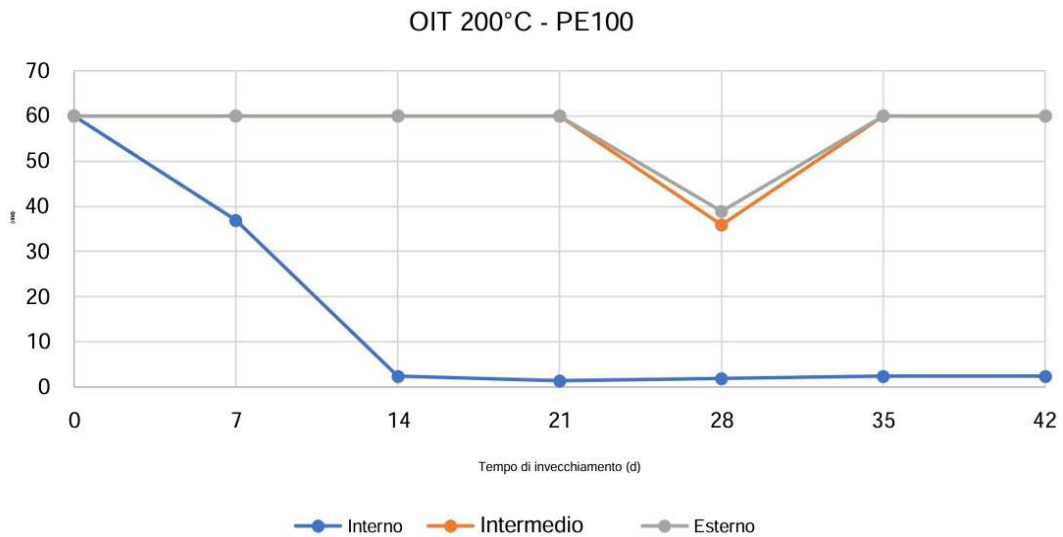


Figura 38: Valori OIT per il PE100 divisi per la superficie interna (blu), intermedia (arancione) ed esterna (grigia) dei tubi

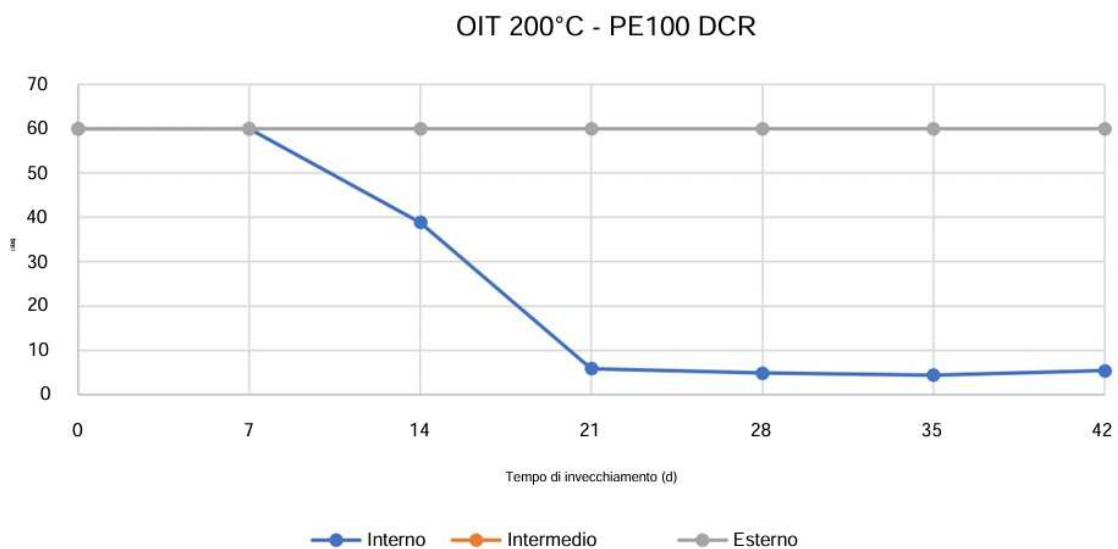


Figura 39: Valori OIT per il PE100 DCR divisi per la superficie interna (blu), intermedia (arancione) ed esterna (grigia) dei tubi

Le immagini SEM rivelano microfratture sulla superficie interna del PE100 dopo tre settimane su PE100 DCR dopo 14 giorni. Entrambi i tubi non presentano microfratture sulla superficie esterna (Figura 43 e 44).

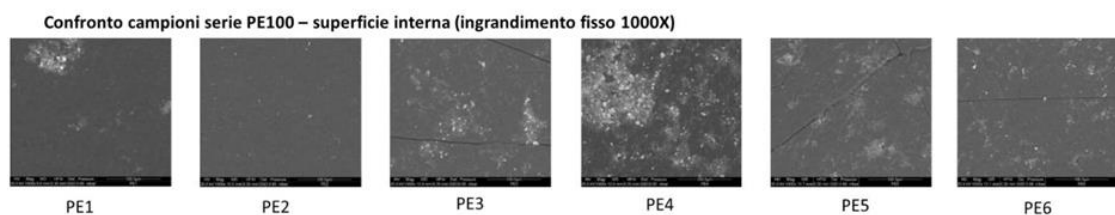


Figura 40: Immagini SEM della superficie interna del PE100, da 1 a 6 settimane di invecchiamento

Confronto campioni serie PE – superficie esterna (ingrandimento fisso 200x)

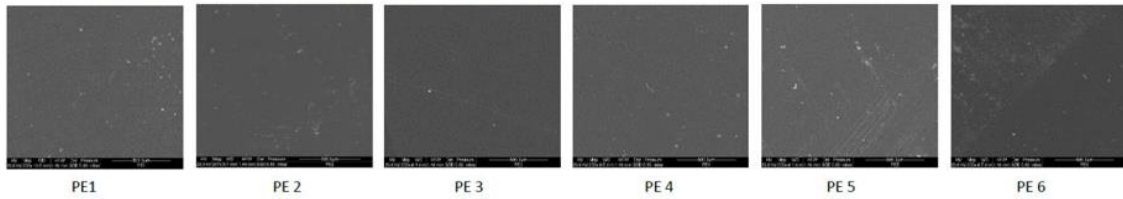


Figura 41: Immagini SEM della superficie esterna del PE100, da 1 a 6 settimane di invecchiamento

Dall'analisi EDX si nota la presenza di depositi, principalmente composti da Cl, Na, Mg, Al, e minori quantità di Si, Fe, Ni, Co e Zn, su tutte le superfici interne dei campioni in contatto diretto con il biossido di cloro.

Le prove di trazione (Figura 45 e 46) per PE100 e PE100 DCR non indicano variazioni significative nell'allungamento al carico di snervamento durante l'invecchiamento, mantenendosi entro l'ordine della deviazione standard delle tre repliche per ciascun campione. L'allungamento allo snervamento varia tra il 46% e il 71%, mentre il carico di snervamento oscilla tra 19 N/mm² e 24 N/mm². In fase plastica, l'allungamento a rottura non mostra variazioni significative con l'aumentare del tempo di invecchiamento, mantenendo valori tra il 990% e il 1235%, e il carico di snervamento tra 18 N/mm² e 29 N/mm².

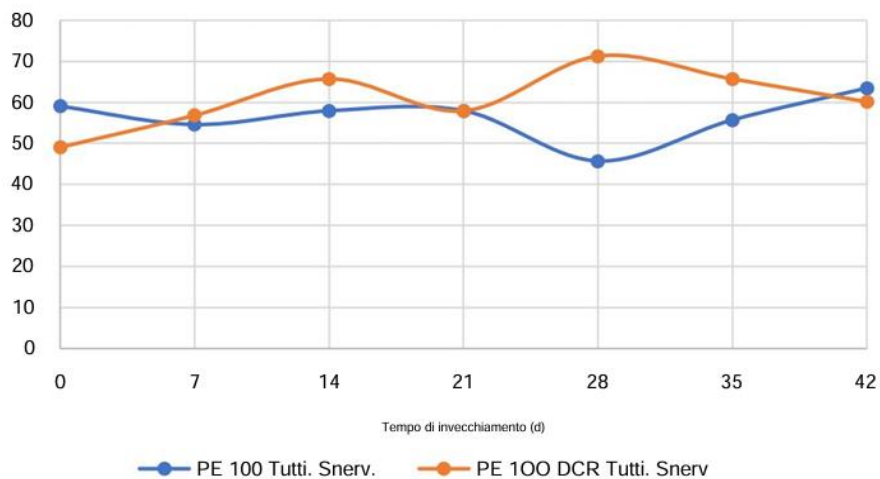


Figura 42: Prova di trazione - Allungamento al carico di snervamento di PE 100 (blu) e PE100 DCR (arancione)

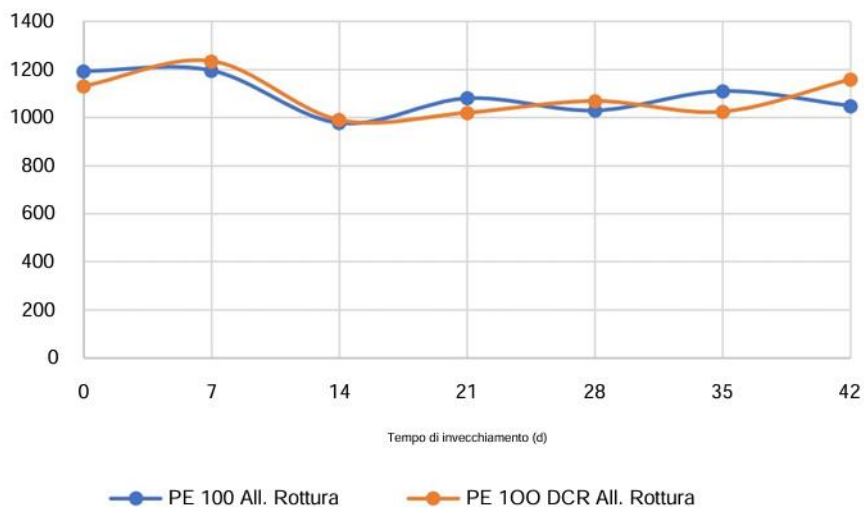


Figura 43: Prova di trazione - Allungamento a rottura di PE 100 (blu) e PE100 DCR (arancione)

Dai risultati si evidenzia una notevole discrepanza tra le caratterizzazioni macroscopiche e microscopiche, con le analisi microscopiche che rivelano ossidazione sulla superficie interna del polimero nel tempo, probabilmente causata dal consumo totale di antiossidanti in quella regione. Il valore di OIT, indicatore di antiossidanti fenolici nella matrice polimerica, raggiunge il minimo per la parete interna del PE100 dopo 14 giorni di invecchiamento, mentre per il PE100 DCR il minimo si manifesta dopo 21 giorni. Sul versante ossidativo, la parete interna del PE100 mostra un significativo aumento di CI dopo 21 giorni, mentre per il PE100 DCR il valore è 1,93. La percentuale di cristallinità nella parete interna aumenta rapidamente nel PE100 dopo 14 giorni (76%), mentre nel PE100 DCR mostra una tendenza lineare nel tempo, raggiungendo il 75% dopo 42 giorni. I test di invecchiamento indicano che il PE100 DCR presenta un consumo più lento di antiossidanti e una minore degradazione rispetto al PE100. Il tubo PE100 mostra una maggiore diffusione del biossido di cloro, con valori di CI superiori nelle sezioni interne (1,25-2,5 mm) rispetto al PE100 DCR. La matrice di correlazione dei parametri quantitativi suggerisce che l'indice carbonilico, la percentuale di cristallinità e il tempo di induzione dell'ossidazione siano i più significativi nell'analisi dell'ossidazione del PE a contatto con ClO₂ nel tempo, in relazione alla quantità di biossido di cloro a cui sono esposti i tubi.

In conclusione, il test di invecchiamento preliminare a 5 ppm, 6 bar e 40 °C ha consentito un rapido confronto delle prestazioni tra i tubi PE100 e PE100 DCR a contatto con il biossido di cloro nel tempo. Applicando condizioni di invecchiamento intermedie per replicare l'invecchiamento chimico-meccanico in esercizio, si è compresa l'evoluzione dei meccanismi di ossidazione chimica senza raggiungere la rottura meccanica delle tubazioni. Dai risultati dei test, emerge che il PE100 DCR presenta un consumo più lento di antiossidanti e una minore degradazione del polimero nel tempo rispetto al PE100. Si osserva una maggiore diffusione del biossido di cloro nel tubo PE100, con valori di CI nelle sezioni interne generalmente superiori rispetto ai tubi PE100 DCR.

È emerso, inoltre, che l'indice carbonilico ha il coefficiente di correlazione più alto con il tempo di invecchiamento, indicando una correlazione diretta e precisa tra l'indice carbonilico e la quantità di biossido di cloro con cui viene a contatto la parete interna del tubo. La percentuale di cristallinità mostra anch'essa un elevato coefficiente di correlazione con il tempo di esposizione al ClO₂. Pertanto, in ordine di rappresentatività, i parametri più significativi per quantificare e valutare criticamente l'ossidazione dei tubi in PE a contatto con il biossido di cloro sono: Indice carbonilico, Percentuale di cristallinità, Tempo di induzione dell'ossidazione (OIT). Mentre l'allungamento a rottura è comunemente utilizzato come indicatore della resistenza meccanica delle tubazioni nella letteratura scientifica, risulta essere poco sensibile all'ossidazione chimica che si sviluppa nel tempo. Nel confronto con la letteratura tecnico-scientifica, sebbene difficile a causa delle diverse condizioni di prova, si osserva che il tempo necessario per ripristinare l'OIT della parete interna è coerente con i risultati riportati (11-60 giorni), e la cristallinità mostra un aumento nel tempo. L'indice carbonilico emerge come un parametro innovativo e rapido per la quantificazione numerica dell'ossidazione.

Nella prospettiva futura, è necessario estendere l'attività pilota su larga scala nel lungo periodo e correlare i dati con lo studio di reti di distribuzione dell'acqua. L'implementazione di marcatori temporali sui tubi consentirebbe una caratterizzazione più accurata dei tubi nella rete di distribuzione, inclusi quelli con rottura, al fine di elaborare un modello predittivo per stabilire il grado di invecchiamento e prevedere la durata fino alla rottura.

Conclusioni

Il nucleo centrale di questo lavoro di ricerca è stato dedicato all'esame attento dell'applicazione del biossido di cloro come agente disinfettante nel contesto del sistema idrico integrato. Al centro di questa indagine non è stata soltanto la sicurezza dell'approvvigionamento idrico, bensì l'analisi approfondita di come l'utilizzo del biossido di cloro influenzi la degradazione a lungo termine dei polimeri impiegati in tale contesto.

L'uso del biossido di cloro per contrastare agenti patogeni è cruciale per garantire la sicurezza dell'acqua distribuita. Tuttavia, il focus principale è stato comprendere le dinamiche complesse che si verificano quando il biossido di cloro interagisce con materiali polimerici nel lungo termine. Questo ha richiesto uno sforzo mirato per esplorare metodi, sia convenzionali che non convenzionali, per prevedere l'invecchiamento chimico e fisico dei polimeri in risposta a questo disinfettante.

Il banco prova, frutto di una collaborazione preziosa con Central Tubi e Marche Multiservizi, è stato un tassello importante nella validazione delle ipotesi formulate durante la ricerca. I risultati ottenuti hanno fornito conferma tangibile alla degradazione dei materiali in condizioni simili a quelle del sistema idrico reale, evidenziando la complessità e l'importanza di questo fenomeno nel contesto della disinfezione con biossido di cloro.

In breve, questa ricerca ha seguito un approccio sistematico, partendo dalla disinfezione del sistema idrico tramite biossido di cloro, la sua efficacia e le sue caratteristiche, per poi approfondire l'analisi della degradazione dei polimeri, materiale utilizzato nel sistema idrico.

L'obiettivo principale è stato esaminare l'impatto dell'utilizzo del biossido di cloro sulla stabilità a lungo termine dei materiali polimerici nei sistemi idrici integrati. I risultati sottolineano l'importanza di valutare attentamente la stabilità dei materiali in ambienti disinfettati con biossido di cloro, offrendo una base solida per ottimizzare l'affidabilità e la durata dei sistemi idrici integrati.

Questo studio apre la strada a possibili sviluppi nella ricerca sui materiali per sistemi idrici, potenzialmente influenzando direttamente le pratiche normative. L'individuazione di nuove metodologie di test e l'approfondimento delle dinamiche di degradazione potrebbero contribuire a migliorare la durabilità e l'efficacia dei materiali utilizzati nei sistemi idrici. Si auspica che questo lavoro possa stimolare ulteriori ricerche, portando a innovazioni che contribuiscano a garantire la sicurezza e la sostenibilità delle risorse idriche.

Bibliografia

Aicha Mikdama,b,c, Xavier Colina,*, Gaelle Minarda, Noelle Billonb, Romain Maurinc; A kinetic model for predicting the oxidative degradation of additive free polyethylene in bleach disinfected water; a Arts et Métiers ParisTech, PIMM (UMR CNRS 8006), 151 Boulevard de L'Hôpital, 75013 Paris, France b Mines ParisTech, PSL– Research University, CEMEF (UMR CNRS 7635), CS 10207, Rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France c EDF R&D, Site des Renardières, Avenue des Renardières– Ecuelles, 77818 Moret-sur-Loing Cedex, France

<http://sam.ensam.eu>

Andreea Florina Gilca a, Carmen Teodosiu a,*, Silvia Fiore b,**, Corina Petronela Musteret; Emerging disinfection byproducts: A review on their occurrence and control in drinking water treatment processes; Department of Environmental Engineering and Management, “Cristofor Simionescu” Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, “Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, 73 Prof. Dr. D. Mangeron Street, 700050, Iasi, Romania b Department of Engineering for Environment, Land and Infrastructures (DIATI), Politecnico di Torino, Corso Duca Degli Abruzzi 24, 10129, Torino, Italy, Available online 1 July **2020**

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127476>

AWWA (1990). Water Quality and Treatment, 4th Ed. McGraw-Hill, New York, USA

Benoit Barbeaua, , Raymond Desjardinsa, Chandra Mysoreb, Michele Prevosta, Impacts of water quality on chlorine and chlorine dioxide efficacy in natural waters, Veolia—North American Technology Center, Norcross, GA-30092, USA, accepted 8 March **2005**

doi:10.1016/j.watres.2005.03.025

Black S, Thurston Ja, Gerba Cp. (2009) Determination of Ct values for Chlorine of resistant enteroviruses. Journal Of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 2009 Mar;44(4):336-9.

Dávid Stefána,b, Norbert Erdélyib, Bálint Izsákb, Gyula Záraya,c, Márta Varghab, Formation of chlorination by-products in drinking water treatment plants using breakpoint chlorination; Hevesi György PhD School of Chemistry, Eötvös Loránd University, Pázmány Péter Street 2., Budapest H-1117, Hungary Received 6 February **2019**

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104008>

D. Castagnetti, G. Scirè Mammano, E. Dragoni. Effect of chlorinated water on the oxidative resistance and the mechanical strength of polyethylene pipes; Dept. of Engineering Sciences and Methods, Univ. of Modena and Reggio Emilia, Via Amendola, 2– Pad. Morselli, 42122- Reggio Emilia, Italy.

10.1016/j.polymertesting.2010.12.001

EPA- Water Treatment Manual: Disinfection

https://www.epa.ie/publications/compliance--enforcement/drinking-water/advice--guidance/Disinfection2_web.pdf

EPA (2009) EPA Drinking Water Advice Note no 5: Turbidity in Drinking Water Version 1: Issued: 2nd November **2009**

<http://www.epa.ie/downloads/advice/water/drinkingwater/Advice%20Note%20No5.pdf>

Fatima Al-Otoum a, Mohammad A. Al-Ghouti b, Talaat A. Ahmed b, Mohammed Abu-Dieyeh b, Mohammed Ali. Disinfection by-products of chlorine dioxide (chlorite, chlorate, and trihalomethanes): Occurrence in drinking water in Qatar; a Supreme Council of Health, Public Health Department, P.O. Box: 42, Doha, Qatar b Department of Biological and Environmental

Herbert Terwyen, Manuel Sanchez, Roberto de Palo, Investigations on the behavior of PE100 grades in contact with chlorine dioxide, Proceedings of the 18th Plastic Pipes Conference PPXVIII September 12-14, **2016**, Berlin, Germany

Isaac Oforia, Suresh Maddilaa, Johnson Linb, Sreekantha B. Jonnalagaddaa, Chlorine dioxide inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* in water: The kinetics and mechanism; a School of Chemistry & Physics, University of KwaZulu-Natal, Westville Campus, Chiltern Hills, Durban, 4000, South Africa Received 18 April **2018**

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.09.001>

Hom, L.W. (1972) Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem. Journal of the Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineering, 98, (SA1): 183-193.

Jana Laboratories Inc. (**2010a**). Technical Report: Impact of Potable Water Disinfectants on PE Pipe. www.janalab.com:%0Awww.janalab.com:%5Cnwww.janalab.com

Joerg Fischer*, Patrick R. Bradler, Reinhold W. Lang, Test equipment for fatigue crack growth testing of polymeric materials in chlorinated water at different temperatures; Institute of Polymeric Materials and Testing, Johannes Kepler University, 4040 Linz, Austria, Received 22 December **2017**

<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.04.036>

M. Bredacs ,A.Franka, A. Bastero b, A. Stolarz c, G. Pinter d.

Accelerated aging of polyethylene pipe grades in aqueous chlorine dioxide at constant concentration; a Polymer Competence Center Leoben GmbH, Rosegger Street 12, 8700, Leoben, Austria b Dow Chemical Iberica S.L., Spain, Autovia Tarragona-Salou s/n, 43006, Spain c Dow Europe GmbH, Bachtobelstarasse 3, CH-8810, Horgen, Switzerland d Department of Polymer Engineering and Science, Montanuniversitaet Leoben, Franz Josef-Street 18, 8700, Leoben, Austria; Available online 24 September **2018**

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.09.019>

Paolo Berbenni e collaboratori; “Il biossido di cloro” Caffaro S.p.A. Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento - Sezione Ambientale del Politecnico di Milano **2002** .

Prof. Demetrio Pitea Dott.ssa Serenella Sala Dott.ssa Tiziana Casa, Tecnologie innovative nell’ambito del trattamento delle acque potabili, **2009**

https://www.essebi-legionella.com/mediapool/106/1067992/data/Relazione_WB2B.pdf

Qianhui Maoa,b,c,QiLia, Huimin Lia, Shoujun Yuanb, Jibiao Zhanga, Department of Municipal Engineering, School of Civil and Hydraulic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China, Received 26 May **2019**

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116327>

Sciences, College of Arts and Sciences, Qatar University, State of Qatar, Doha, P.O. Box: 2713, Qatar; Available online 14 September **2016**

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.008>

Susan M. Mitrokaa,1, Timothy D. Smileyb, J.M. Tankoa, Andrea M. Dietrichb.

Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water; Department of Chemistry, Virginia Tech, 3109 Hahn Hall, Blacksburg, VA 24061-0001, USA Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Tech, 418 Durham Hall, Blacksburg, VA 24061-0246, USA Available online 8 April **2013**

<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.020>

USEPA (1999). Disinfection Profiling and Benchmarking Guidance Manual EPA 815-R-99-01. United States Environmental Protection Agency, Office of Water (4607).

<http://www.epa.gov/safewater/mdbp/pdf/profile/benchpt1.pdf>

USEPA (1999). Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual EPA 815-R-99-014

Vertova, A.; Miani, A.; Lesma, G.; Rondinini, S.; Minguzzi, A.; Falciola, L.; Ortenzi, M.A. Chlorine Dioxide Degradation Issues on Metal and Plastic Water Pipes Tested in Parallel in a Semi-Closed System. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2019**, *16*, 4582.

<https://doi.org/10.3390/ijerph16224582>

W Craig Meyer (2001) Coping with Resistance to Copper/Silver Disinfection *Water Engineering & Management* November 2001 Volume: 148 Number: 11

Xing-Hua Jia, Li Feng, Yong-Ze Liu, Li-Qiu Zhang, Oxidation of antipyrine by chlorine dioxide: Reaction kinetics and degradation pathway; Beijing Key Lab for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, PR China; Available online 15 October **2016**

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.062>

Yu, W., Reitberger, T., Hjertberg, T., Oderkerk, J., Costa, F. R., Englund, V., & Gedde, U. W. (2015). Chlorine dioxide resistance of different phenolic antioxidants in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 111, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.025>