



**Università degli Studi di Roma
"Tor Vergata"**



Facoltà di Ingegneria

Dottorato di ricerca in Ingegneria Ambientale - XVII ciclo

INNOVAZIONI TECNOLOGICHE NELLA DISCARICA DI RIFIUTI PRETRATTATI E RELATIVO IMPATTO AMBIENTALE

Ing. Silvia Sbaffoni

Tutor

Prof. Renato Gavasci

Co-Tutor

Prof.ssa Maria Rosaria Boni

À mamma e a papà

INDICE

INTRODUZIONE	1
Capitolo 1 - RIFERIMENTI NORMATIVI.....	4
1.1. Normativa dell'Unione Europea.....	7
1.1.1. Direttiva 91/689/CE	8
1.1.2. Direttiva 99/31/CE	9
1.1.3. CER.....	11
1.1.4. Direttiva 2003/33/CE	12
1.2. Normativa Nazionale	16
1.2.1. Decreto "Ronchi"	17
1.2.2. Decreto Legislativo 13 gennaio 2003, n°36.....	28
1.2.3. Decreto Ministeriale 13 marzo 2003	43
1.3. Normativa della Regione Lazio	45
Capitolo 2 - PRODUZIONE E GESTIONE DEI RIFIUTI URBANI ..	47
2.1. La produzione di rifiuti urbani.....	47
2.1.1. La realtà italiana.....	47
2.1.2. La situazione in Europa	50
2.1.3. Produzione dei rifiuti e crescita economica	55
2.2. La gestione dei rifiuti.....	62
2.2.1. Il recupero di materia	63
2.2.2. Lo smaltimento in discarica dei rifiuti solidi	65
2.2.3. L'incenerimento dei rifiuti solidi	69
2.3. L'emergenza rifiuti	73
2.3.1. Il ventennio buio dei rifiuti solidi in Italia	73
2.4. Pretrattamento dei rifiuti urbani e caratteristiche dei rifiuti pretrattati	75
2.4.1. Il pretrattamento meccanico-biologico dei rifiuti	76
2.4.2. Principali tecnologie di pretrattamento meccanico-biologico in Europa	100
2.4.3. Il pretrattamento termico dei rifiuti	103
Capitolo 3 - PROCESSI DI DEGRADAZIONE IN DISCARICA.....	116
3.1. Processo di digestione anaerobica	119
3.2. Influenza dei principali fattori abiotici sul processo di biodegradazione anaerobico	124
3.2.1. Ossigeno.....	125
3.2.2. Idrogeno	125
3.2.3. pH e alcalinità	126
3.2.4. Solfati.....	127
3.2.5. Nutrienti	127
3.2.6. Inibitori	128
3.2.7. Temperatura	130
3.2.8. Umidità	131
3.3. Influenza di alcune scelte gestionali sul processo di degradazione anaerobico.....	131

3.3.1. Composizione dei rifiuti	132
3.3.2. Aggiunta di fanghi di supero	134
3.3.3. Aggiunta di sostanze tampone	134
3.3.4. Riduzione delle dimensioni dei rifiuti	135
3.3.5. Operazioni di compattazione	135
3.3.6. Strati di copertura giornalieri	136
3.3.7. Ricircolo del percolato	136
3.4. Biomassa e biodegradazione	137
3.4.1. Stabilità biologica	139
3.4.2. Determinazione della stabilità biologica.....	139
3.4.3. Maturità.....	142
3.4.4. Grado di evoluzione della sostanza organica.....	142
3.5. Il percolato da discarica	145
3.5.1. Caratteristiche quantitative	146
3.5.2. Caratteristiche qualitative	149
3.6. Biogas da discarica e recupero energetico	157
3.6.1. Caratteristiche qualitative	157
3.6.2. Caratteristiche quantitative	160
3.6.3. Recupero energetico	162
3.7. I cedimenti	164
3.8. Discarica: processi a lungo termine	166
3.8.1. Processi chimici che a lungo termine influenzano il rilascio di metalli pesanti.....	170
3.8.2. Processi che interessano il rilascio dei metalli pesanti	173
3.8.3. L'evoluzione temporale del pH	177
 Capitolo 4 - LA DISCARICA PER RIFIUTI PRETRATTATI.....	 180
4.1. Effetti del pretrattamento dei rifiuti sul loro comportamento in discarica	182
4.1.1. Concetto di discarica per rifiuti pretrattati	184
4.1.2. Gestione della discarica in condizioni aerobiche e semiaerobiche...	186
4.1.3. Il co-smaltimento di FORSU e scorie da incenerimento dei rifiuti urbani	198
 Capitolo 5 - TEST DI LISCIVIAZIONE	 209
5.1. Classificazione dei test di lisciviazione	211
5.2. Meccanismi di controllo del rilascio.....	212
5.2.1. Fattori che influenzano il rilascio	213
5.3. Relazioni tra le previsioni di laboratorio ed effettivi dati in campo	217
5.4. TCLP.....	218
5.5. Test europei	219
5.6. Availability test – NEN 7341	220
5.7. Acid Neutralizing Capacity (ANC)	221
5.8. Il destino dei contaminanti.....	223
5.8.1. Speciazione chimica	223
5.8.2. Solubilità dei metalli.....	224
5.8.3. Adsorbimento dei metalli.....	225
5.8.4. Comportamento dei Cloruri	225
5.8.5. Comportamento dello Zinco	225
5.8.6. Comportamento dell'Arsenico.....	226

5.8.7. Comportamento dell'Antimonio.....	226
5.8.8. Comportamento del Cadmio.....	227
5.8.9. Comportamento del Rame.....	228
5.8.10. Comportamento del Nichel.....	228
Capitolo 6 - MATERIALI E METODI.....	229
6.1. Obiettivi della sperimentazione.....	229
6.2. Fase I della sperimentazione – materiali.....	231
6.3. Fase II della sperimentazione – materiali.....	233
6.4. Fase III della sperimentazione – materiali.....	237
6.4.1. Allestimento degli apparati sperimentali.....	238
6.5. Caratterizzazione dei rifiuti.....	246
6.5.1. pH.....	247
6.5.2. Umidità totale (U).....	247
6.5.3. Residuo secco (Dr).....	248
6.5.4. Umidità residua (Ur).....	248
6.5.5. Solidi Total Volatili (STV).....	249
6.5.6. Solidi Total Fissi (STF).....	249
6.5.7. Contenuto totale in plastica e vetro.....	250
6.5.8. Carbonio Organico Totale (TOC%).....	251
6.5.9. Carbonio estraibile (TEC) e carbonio umico (HA + FA).....	252
6.5.10. Azoto totale (TKN).....	255
6.5.11. Fosforo totale.....	257
6.5.12. Cloruri.....	258
6.5.13. Metalli pesanti.....	258
6.5.14. Caratterizzazione microbiologica.....	263
6.6. La stabilità biologica.....	267
6.6.1. Determinazione dell'Indice di Respirazione Dinamico.....	268
6.7. Caratterizzazione del percolato.....	274
6.7.1. pH.....	274
6.7.2. Potenziale redox.....	274
6.7.3. Conducibilità elettrica.....	275
6.7.4. Solidi sospesi totali (SST).....	275
6.7.5. Solidi sospesi volatili (SSV).....	275
6.7.6. Domanda chimica di ossigeno (COD).....	276
6.7.7. Domanda biochimica di ossigeno (BOD ₅).....	278
6.7.8. Cloruri.....	279
6.7.9. Azoto ammoniacale (N-NH ₄ ⁺).....	280
6.7.10. Azoto totale (TKN).....	282
6.7.11. Azoto nitrico.....	283
6.7.12. Azoto nitroso.....	284
6.7.13. Fosforo totale.....	285
6.7.14. Solfati.....	285
6.7.15. Metalli pesanti.....	287
6.8. La mineralizzazione dei campioni di percolato.....	288
6.8.1. Mineralizzazione a bassa pressione.....	288
6.8.2. Mineralizzazione con forno a microonde ad alta pressione.....	289
6.9. Metodiche di trattamento del percolato ai fini della determinazione del contenuto di metalli.....	291
6.9.1. Centrifugazione.....	291

6.9.2. Filtrazione	292
6.10. Test di lisciviazione	295
6.10.1. TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure).....	295
6.10.2. Test Europei	297
6.10.3. Capacità di neutralizzazione acida (ANC) (CEN/TC 292, 2001)...	298
6.10.4. Availability test (NEN 7341, 1994).....	300
6.11. Aspetti geotecnici del comportamento dei materiali	303
6.11.1. Caratterizzazione geotecnica dei materiali	304

Capitolo 7 - RISULTATI E DISCUSSIONE: I FASE DELLA SPERIMENTAZIONE.....309

7.1. Caratterizzazione delle matrici indagate.....	310
7.1.1. Caratterizzazione del percolato proveniente dalla discarica reale	310
7.1.2. Caratterizzazione del percolato proveniente dalla discarica pilota...	315
7.2. Confronto tra le diverse metodiche per la quantificazione analitica dei metalli pesanti.....	317
7.2.1. Processo di mineralizzazione.....	317
7.2.2. Processo di centrifugazione	325
7.2.3. Processo di filtrazione.....	336
7.2.4. Percentuali di recupero dei metalli pesanti nella centrifugazione e nella filtrazione.....	348
7.3. Considerazioni conclusive	362

Capitolo 8 - RISULTATI E DISCUSSIONE: II FASE DELLA SPERIMENTAZIONE.....363

8.1. Caratterizzazione dei materiali utilizzati	363
8.2. Applicazione dei test alle diverse matrici e loro miscele	365
8.3. Disponibilità alla lisciviazione.....	366
8.4. ANC/BNC	372
8.4.1. Curve di solubilità dei metalli in funzione del pH.....	374
8.4.2. Curve di solubilità per ciascun materiale testato	387
8.5. Test di lisciviazione	391
8.5.1. FORSU.....	392
8.5.2. Scorie	397
8.5.3. Fanghi di depurazione.....	403
8.5.4. Miscela FORSU+scorie	408
8.5.5. Miscela FORSU+fanghi	413
8.5.6. Confronto tra i test di lisciviazione.....	419
8.6. Rispetto dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica per rifiuti non pericolosi	422
8.6.1. Rispetto dei limiti della normativa italiana.....	422
8.6.2. Rispetto dei limiti della normativa europea.....	423

Capitolo 9-RISULTATI E DISCUSSIONE: III FASE DELLA SPERIMENTAZIONE.....427

9.1.Reattore anaerobico con FORSU e scorie da incenerimento miscelati...427	427
9.1.1. Caratterizzazione delle matrici solide impiegate	430
9.1.2. La stabilità biologica.....	432
9.1.3. Monitoraggio del percolato prodotto dal reattore Dm3	440
9.1.4. Caratterizzazione fisica e prove di laboratorio	455

9.1.5. Studio dei cedimenti della matrice solida nel tempo	459
9.2.Reattore semiaerobico con FORSU e scorie da incenerimento	
miscelati	462
9.2.1. Caratterizzazione delle matrici solide impiegate	466
9.2.2. Monitoraggio della temperatura interna del reattore Dma.....	468
9.2.3. Monitoraggio del percolato prodotto dal reattore Dma	469
9.2.4. Caratterizzazione fisica e prove di laboratorio	485
9.3.Reattore anaerobico con FORSU e scorie da incenerimento disposte	
secondo strati.....	490
9.3.1. Caratterizzazione delle matrici solide impiegate nel reattore Dms ..	493
9.3.2. Monitoraggio della temperatura interna del reattore Dms.....	495
9.3.3. Monitoraggio del percolato prodotto dalla discarica Dms.....	496
9.3.4. Caratterizzazione fisica e prove di laboratorio	510
9.4.Reattore anaerobico con FORSU biostabilizzata aerobicamente	
per 15 giorni	517
9.4.1. Caratterizzazione delle matrici solide utilizzate	519
9.4.2. La stabilità biologica.....	520
9.4.3. Monitoraggio del percolato prodotto dal reattore Df15.....	522
9.4.4. Caratterizzazione fisica e prove di laboratorio	532
9.4.5. Studio dei cedimenti della matrice solida nel tempo	536
9.5. Reattore anaerobico con FORSU biostabilizzata aerobicamente	
per 90 giorni	538
9.5.1. Caratterizzazione della matrice solida impiegata nei reattori	
Df90' e Df90	540
9.5.2. Monitoraggio della matrice solida del reattore Df90'	543
9.5.3. Monitoraggio del percolato prodotto dal reattore Df90.....	548
9.5.4. Caratterizzazione fisica e prove di laboratorio	563
9.5.5. Studio dei cedimenti della matrice solida nel tempo	568
9.6.Co-smaltimento FORSU e scorie da incenerimento: confronto tra	
gestione anaerobica gestione semiaerobica.....	571
9.6.1. Monitoraggio degli apporti idrici e produzione di percolato	572
9.6.2. Monitoraggio della temperatura interna dei reattori	574
9.6.3. Monitoraggio del percolato prodotto dai reattori Dms e Dma.....	575
9.6.4. Cedimenti	587
9.7.Co-smaltimento FORSU e scorie da incenerimento: valutazione	
della possibile influenza della diversa disposizione dei rifiuti	589
9.8.Effetti della durata del pretrattamento e dell'aggiunta delle scorie da	
incenerimento sulla qualità del percolato e sul comportamento	
meccanico	593
9.8.1. Caratterizzazione delle matrici solide impiegate nei reattori Dm3,	
Df15 e Df90	593
9.8.2. Monitoraggio del percolato prodotto dai reattori Dm3, Df15	
e Df90	594
9.8.3. Caratterizzazione geotecnica	604
9.8.4. Cedimenti	606
9.9.Considerazioni conclusive	609
CONCLUSIONI	611
BIBLIOGRAFIA.....	615

INTRODUZIONE

Il controllo delle emissioni a lungo termine della discarica controllata costituisce attualmente un tema di ampio dibattito tra gli esperti. L'esigenza di realizzare delle discariche più facilmente gestibili si traduce nella necessità di ridurre quanto più possibile la durata della fase successiva alla chiusura, in cui è indispensabile operare il monitoraggio ed il controllo delle emissioni. Tale fase potrà essere considerata conclusa soltanto allorché la stabilizzazione dei rifiuti avrà raggiunto livelli tali da rendere trascurabili le interazioni della discarica con l'ambiente circostante e permettere così la definitiva chiusura dell'impianto. In caso di discariche tradizionali per rifiuti solidi urbani è stato riscontrato che il raggiungimento di questo obiettivo potrebbe richiedere alcune centinaia di anni. Diverse strade sono state seguite negli ultimi anni per valutare le effettive possibilità di raggiungere in tempi brevi, dell'ordine di una generazione, quella che è stata definita "*final storage quality*" per i rifiuti. In alcuni paesi, come Germania e Danimarca, la ricerca è stata principalmente rivolta alla messa a punto di tecniche di pretrattamento dei rifiuti, per avviare allo smaltimento in discarica solo materiale già in parte stabilizzato e ridurre il potenziale trasferimento di inquinanti nel biogas e nel percolato. In altri paesi, come l'Inghilterra, gli studi sono stati principalmente orientati alla definizione della discarica come reattore biologico ed al perfezionamento delle tecniche da adottare per accelerare la stabilizzazione *in situ* dei rifiuti.

A seguito dei recenti sviluppi della normativa, i sistemi di gestione dei rifiuti saranno in futuro organizzati in modo che in discarica siano conferiti rifiuti pretrattati e caratterizzati da un basso grado di putrescibilità: le discariche per rifiuti pretrattati accoglieranno materiali di caratteristiche molto diverse da quelle dei rifiuti tal quali, che consentiranno una significativa riduzione della produzione di biogas e del carico

inquinante del percolato; nonostante tale importante riduzione, le emissioni di biogas e percolato da discariche di rifiuti pretrattati risultano comunque non compatibili con l'ambiente circostante e resta da comprendere il comportamento di lungo termine.

Sulla base di queste considerazioni, la presente tesi ha avuto come obiettivo la definizione delle modalità di deposito e gestione delle nuove discariche, al fine di favorire il rapido sviluppo dei processi di degradazione per raggiungere nel minor tempo possibile la stabilizzazione biologica e meccanica dei rifiuti smaltiti e contenere così la durata della fase di *aftercare*.

L'indagine sperimentale ha posto l'attenzione su differenti tipologie di rifiuti pretrattati meccanicamente, biologicamente e termicamente e loro miscele destinabili allo smaltimento in discarica; tali rifiuti (frazione organica di rifiuti urbani a diverso grado di biostabilizzazione aerobica e scorie da incenerimento di rifiuti urbani) sono stati posti in diversi reattori in scala semi-pilota, gestiti in maniera "tradizionale", cioè anaerobicamente, ed in condizioni semi-aerobiche, al fine di verificarne il possibile impatto ambientale, in termini di qualità del percolato, condizioni igienico-sanitarie e durata della fase di *post mortem* per un rapido recupero del sito.

Al fine di effettuare valutazioni sui potenziali vantaggi di un pretrattamento o del cosmaltimento di rifiuti diversi, ciascun rifiuto è stato caratterizzato inizialmente e da un punto di vista chimico, biologico e geotecnico; si è inoltre provveduto a caratterizzare il comportamento alla lisciviazione dei rifiuti utilizzati e delle loro miscele, in un'ottica di cosmaltimento, con l'obiettivo anche di verificare il rispetto dei vincoli normativi imposti per l'ammissibilità dei rifiuti in discarica. A tale scopo sono stati utilizzati diversi test di lisciviazione (prEN 12457-1, prEN 12457-2 e TCLP), sui cui eluati sono state analizzate le concentrazioni di metalli pesanti, cloruri, solfati, TDS e sono state valutate le discrepanze tra la normativa italiana ed europea in materia di ammissibilità in discarica. I risultati dei test sono stati inoltre confrontati tra loro per valutare il diverso rilascio dei materiali trattati, utilizzando diverse soluzioni liscivianti e diversi rapporti liquido/solido. Si è inoltre effettuato uno studio sulle caratteristiche di rilascio dei metalli pesanti dei diversi materiali tramite l'applicazione del test NEN 7341, che fornisce indicazioni sul massimo rilascio di contaminanti in condizioni ambientali estreme, e l'ANC/BNC che, al variare del pH della soluzione liscivante, consente di valutare la capacità di neutralizzazione acida e basica di un materiale e di costruire le curve di solubilità dei diversi metalli.

I reattori realizzati sono stati anche monitorati in termini di evoluzione delle caratteristiche fisico-chimiche e biochimiche dei rifiuti e del percolato prodotto ed in termini di comportamento meccanico, attraverso la misura dei cedimenti; i dati ottenuti sperimentalmente sono stati confrontati e correlati tra di loro, nel tentativo di individuare vantaggi e svantaggi di ciascuna scelta realizzativa e gestionale applicata ai differenti reattori, tenendo conto anche delle implicazioni economiche e gestionali di ogni strategia.

A causa dell'elevata complessità di una matrice bifasica come il percolato e nonostante la stesura di norme e protocolli operativi per la determinazione dei suoi principali parametri di caratterizzazione, esiste una difficoltà oggettiva nell'applicare le procedure in laboratorio, in particolare per quanto riguarda la determinazione e l'individuazione delle specie metalliche, soprattutto per la forte dipendenza dalle caratteristiche del percolato (pH, potenziale redox, agenti complessanti, ecc.) e nel caso in cui gli analiti siano presenti in minime quantità. Allo scopo di individuare le migliori metodiche di trattamento del percolato per la determinazione quantitativa dei metalli nella fase liquida e nel particolato sospeso, sono state studiate diverse metodologie: attacco acido e mineralizzazione, centrifugazione ed ultracentrifugazione, filtrazione con membrane a diversa luce netta dei pori; il percolato utilizzato in questa fase della sperimentazione proviene da due lotti a diversa età di una discarica reale e da uno dei reattori di rifiuti pretrattati realizzati in laboratorio.

La presente tesi è stata dunque sviluppata in tre fasi di seguito sintetizzate:

- **FASE I: MESSA A PUNTO DI TECNICHE PER L'IDENTIFICAZIONE E LA SEPARAZIONE DI METALLI PESANTI IN PERCOLATI DA DISCARICA;**
- **FASE II: VALUTAZIONE DEL COMPORTAMENTO A LISCIVIAZIONE DI DIVERSE TIPOLOGIE DI RIFIUTI E LORO MISCELE;**
- **FASE III: STUDIO DEL COMPORTAMENTO DI DIVERSE TIPOLOGIE DI RIFIUTI PRETRATTATI E LORO MISCELE IN DISCARICHE CON DIFFERENTI MODALITA' DI GESTIONE.**

Capitolo 1

RIFERIMENTI NORMATIVI

La riduzione della produzione di rifiuti e la promozione del recupero di materiale ed energia rappresentano il denominatore comune dell'insieme delle norme legislative sui rifiuti a livello europeo, nazionale e regionale.

Negli ultimi anni, il quadro normativo relativo allo smaltimento dei rifiuti, prima spesso frammentario e contraddittorio, si è notevolmente evoluto, divenendo nel complesso molto più completo e articolato. L'introduzione di nuovi principi e soluzioni ed il recepimento delle Direttive Comunitarie in materia, hanno promosso e favorito l'adozione di una politica ambientale sempre più innovativa per una maggiore tutela del patrimonio ambientale.

L'Unione Europea attualmente volge la sua attenzione non tanto alla gestione dei rifiuti già prodotti, ma principalmente alla definizione di norme destinate a prevenirne la formazione e a favorirne un ulteriore utilizzo come materie prime secondarie. L'azione comunitaria è stata linearmente definita nella Comunicazione della Commissione al Consiglio su "Una strategia comunitaria per la gestione dei rifiuti", datata 24 Febbraio 1997 (riesame di quella del 18 Settembre 1989), la quale prevede delle linee strategiche d'intervento:

- prevenzione della formazione dei rifiuti e riduzione delle loro caratteristiche di pericolosità;
- promozione del recupero dei rifiuti onde ridurre il quantitativo destinato allo smaltimento e risparmio delle risorse naturali, in particolare mediante reimpiego, riciclo, compostaggio e recupero dell'energia dai rifiuti. Per quanto riguarda le operazioni di recupero, la scelta delle opzioni, in qualsiasi caso specifico, deve tener

conto degli effetti ambientali ed economici; in attesa di progressi scientifici e tecnologici nonché di un ulteriore sviluppo delle analisi del ciclo di vita, il reimpiego e il recupero dei materiali dovrebbero essere considerati in generale preferibili quando rappresentano le opzioni migliori sotto il profilo ambientale;

- creazione di idonei mercati per i materiali ed i prodotti delle attività di riciclaggio;
- conduzione delle discariche in maniera sicura e controllata, lasciando agli Stati membri, nell'osservanza di tale requisito, la flessibilità di applicare la migliore opzione in materia di smaltimento dei rifiuti per tenere conto delle loro particolari condizioni;
- ottimizzazione del trattamento finale;
- bonifica dei siti inquinati;
- controllo del trasporto dei rifiuti e, oltre al divieto già in vigore delle spedizioni di rifiuti pericolosi per lo smaltimento finale, il divieto di spedizioni di rifiuti pericolosi destinati al recupero verso paesi in via di sviluppo.

A livello nazionale, gli interventi legislativi più significativi rimangono:

- il Regio Decreto del 1941 sui rifiuti solidi urbani;
- la legge Merli sulle acque del 1976;
- la legge 915 del 1982.

Bisogna sottolineare come quest'ultima sia stata per oltre un decennio punto di riferimento, non sempre lineare, per la problematica dei rifiuti nel nostro Paese. Nonostante l'enorme sforzo di indirizzo e organizzazione, a metà degli anni novanta in Italia oltre il 90% dei rifiuti solidi urbani finiva tal quale in discarica, una piccola percentuale veniva recuperata e circa il 6% destinato ad incenerimento senza alcun pretrattamento e in impianti che alla prima restrizione legislativa sulle emissioni sono risultati quasi tutti fuori norma. Per i rifiuti industriali i percorsi sono stati ancora più complessi: discariche di vario tipo a seconda della pericolosità delle sostanze, esportazioni via terra e via mare, stoccaggi a tempo indeterminato nei piazzali delle industrie di partenza, discariche selvagge e il tutto in un contesto non sempre limpido. A questi rifiuti industriali, composti spesso da miscele di numerosissime sostanze chimiche, si aggiungono una grande quantità di inerti da cava e da costruzione, mentre un'altra quota è costituita da macchinari industriali al termine della loro vita utile, autoveicoli, elettrodomestici, apparecchiature elettroniche ecc..

Un'altra quota consistente è costituita da Rifiuti Solidi Assimilabili agli Urbani, dai rifiuti Ospedalieri e dai rifiuti radioattivi, questi ultimi particolarmente pericolosi ma in genere facilmente individuabili.

Si è arrivati agli inizi degli anni novanta alla necessità, da parte della Comunità Europea, di affrontare in maniera più organica il problema, andando a censire ed unificare in un'unica tabella tutte le tipologie di rifiuto, fornendo anche precise indicazioni sulle modalità di trattamento e di collocazione finale. Si è giunti così alla duplice definizione di “*rifiuti urbani*” e “*rifiuti speciali*” entrambi suddivisi in “*rifiuti pericolosi*” e “*rifiuti non pericolosi*”. Nella Direttiva Europea, e quindi nelle successive leggi degli Stati membri, si erano indicati in modo strettamente gerarchico i principi da perseguire nello smaltimento dei rifiuti:

- riduzione quantitativa dei rifiuti prodotti;
- recupero e riciclaggio di materia;
- recupero di energia;
- smaltimento in discarica in condizioni di sicurezza.

Nel 1997 l'Italia ha recepito le Direttive Europee in materia di rifiuti mediante il cosiddetto “*Decreto Ronchi*” a cui sono seguite altre leggi a titolo di precisazione o di complementarità. Tale legge sancisce l'obbligo per le Regioni di predisporre, entro il 2001 di un “*Piano Regionale sui Rifiuti*”. Le Regioni a loro volta demandano alle Province, individuate come A.T.O. la predisposizione dei Piani Regionali sui Rifiuti mediante linee e direttive per il successivo Piano Industriale, vero e proprio strumento operativo di intervento in materia. Attualmente risultano predisposti un buon numero di Piani Regionali, ma pochissimi Piani Industriali. Il Decreto è andato inoltre ad istituire una serie di Organi al fine di rendere operativa la legislazione in materia, tra cui:

- Osservatorio Nazionale dei Rifiuti;
- Comitato Nazionale dell'Albo Gestori di Rifiuti;
- Consorzio Nazionale Imballaggi;
- Agenzia Nazionale per la Protezione dell' Ambiente;
- Nucleo Operativo Ecologico dell'Arma dei Carabinieri.

Negli ultimi anni, malgrado il quadro normativo relativo allo smaltimento dei rifiuti si sia enormemente evoluto divenendo più complesso e articolato, diverse delle scadenze fissate dal Decreto Ronchi sono state, dopo innumerevoli proroghe, ormai superate; il 22 agosto 2003 è scaduta anche l'ultima proroga sul divieto di smaltire in discarica

determinate tipologie di rifiuti, tra le quali le frazioni putrescibili. Il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio ha tuttavia autorizzato la prosecuzione delle attività di smaltimento in discarica invitando le Regioni ad appellarsi all'articolo 5 comma 6 del Decreto Ronchi, in attesa dell'emanazione della normativa di recepimento della direttiva comunitaria sulle discariche (99/31/CE) entrata in vigore il giorno 27 marzo 2003, che regola in modo definitivo in materia.

1.1. Normativa dell'Unione Europea

L'Unione Europea attualmente volge la sua attenzione non tanto alla gestione dei rifiuti già prodotti ma principalmente alla definizione di norme destinate a prevenire la formazione e a favorirne un ulteriore utilizzo come materie prime secondarie. L'azione comunitaria è stata linearmente definita nella Comunicazione della Commissione al Consiglio su "Una strategia comunitaria per la gestione dei rifiuti", datata 18 Settembre 1989, la quale prevede cinque linee strategiche d'intervento:

- prevenzione della formazione dei rifiuti;
- riciclaggio e riutilizzo;
- ottimizzazione del trattamento finale;
- bonifica dei siti inquinati;
- controllo del trasporto dei rifiuti.

La prima legge vincolante in materia di rifiuti emanata dalla Comunità è la Direttiva quadro 75/442/CEE che ha delineato i principi e le regole di base per la gestione dei rifiuti; tenendo conto che una disparità tra le disposizioni in applicazione o in preparazione nei vari Stati Membri per lo smaltimento dei rifiuti avrebbe potuto creare disuguaglianza nelle condizioni di concorrenza ed incidere quindi direttamente sul funzionamento del mercato comune, decise di intervenire, con lo scopo di riavvicinare ed armonizzare le legislazioni degli Stati Membri. A questo scopo si accompagnava la volontà di raggiungere, con una più ampia regolamentazione, uno degli obiettivi ritenuti fondamentali: la protezione dell'ambiente e il miglioramento della qualità della vita. Per la Comunità ogni regolamento in materia di smaltimento deve limitare gli effetti nocivi della raccolta, del trasporto, del trattamento, dell'ammasso e del deposito dei rifiuti, tenendo conto dell'importanza di promuovere il recupero dei rifiuti e l'utilizzazione dei

materiali di recupero per preservare le risorse naturali. L'articolo 1 della Direttiva definisce *rifiuto* “qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l'obbligo di disfarsi secondo le disposizioni nazionali vigenti” e *smaltimento* “la raccolta, la cernita, il trasporto, il trattamento dei rifiuti, nonché l'ammasso e il deposito dei medesimi sul suolo o nel suolo”. Nella norma si precisa, inoltre, che gli Stati membri possono in ogni caso adottare specifiche regolamentazioni per categorie particolari di rifiuti, come i rifiuti radioattivi e i rifiuti risultanti dall'estrazione, dal trattamento o dallo sfruttamento delle cave.

La Direttiva 75/442/CEE è stata modificata ed ampliata nel 1991 con l'emanazione della Direttiva 91/156/CEE, che, dopo aver ribadito i principi ispiratori della precedente norma, reputa necessario conseguire a livello comunitario l'autosufficienza nel trattamento finale dei rifiuti, promuovendo la creazione di un sistema integrato di installazioni destinate al trattamento finale, tenendo conto delle migliori tecnologie disponibili e di limiti ragionevoli di costo.

1.1.1. Direttiva 91/689/CE

La Direttiva 91/689/CEE, relativa ai rifiuti pericolosi, contiene norme supplementari riguardanti tali rifiuti. Essa ha sostituito dal 1995 una precedente Direttiva del 1978 (78/319/CEE) sui rifiuti tossici e nocivi.

Al riguardo, per quanto concerne la classificazione dei rifiuti a livello comunitario, si prevedono due categorie generali di rifiuti:

- rifiuti;
- rifiuti pericolosi.

La Direttiva dispone che gli Stati Membri prendano le misure necessarie per la catalogazione, identificazione e imballaggio dei rifiuti pericolosi smaltiti in discarica e rende obbligatorio, da parte delle autorità competenti, la pubblicazione di piani di gestione dei rifiuti pericolosi. Inoltre, essa vieta agli stabilimenti ed imprese che provvedono allo smaltimento, al recupero, alla raccolta o al trasporto di rifiuti pericolosi, di mescolare categorie diverse di rifiuti pericolosi.

La metodologia di classificazione si basa sull'appendice III nella quale si definiscono :

- categorie o tipi di rifiuti pericolosi per la loro natura o per il processo che li ha prodotti;

- i composti che rendono pericoloso un rifiuto in concomitanza con le caratteristiche di pericolo.

Nel 1996 la Commissione della Comunità Europea ha effettuato un'importante comunicazione, che ha corretto ed integrato quella del 1989, riguardante la nuova strategia comunitaria in materia di gestione di rifiuti, prevedendo come priorità la riduzione dei rifiuti, seguita dal recupero e, da ultimo, dallo smaltimento sicuro dei rifiuti. Per quanto riguarda il problema della riduzione dei rifiuti, la strategia tendeva a spostare la problematica dei rifiuti dalla fine del ciclo di vita del prodotto al suo inizio, integrandola nella fase di produzione, anche mediante una maggiore responsabilizzazione dei produttori di beni destinati a divenire rifiuto. Inoltre la Comunità privilegiava:

- il recupero di materia rispetto al recupero energetico, aspetto attualmente molto problematico perché richiede la separazione dei rifiuti alla fonte;
- la riprogettazione dei prodotti in modo da migliorare la riciclabilità dei materiali e dei prodotti stessi;
- la creazione di idonei mercati per i materiali ed i prodotti delle attività di riciclaggio.

Lo smaltimento finale poteva avvenire o in impianti di incenerimento con recupero energetico, o in discarica controllata, previa separazione meccanica o da pretrattamento al fine di minimizzare l'impatto ambientale sul sito.

1.1.2. Direttiva 99/31/CE

La Direttiva 99/31/CEE relativa alle discariche di rifiuti fissa, tramite requisiti operativi e tecnici per i rifiuti e le discariche, misure e procedimenti per prevenire o ridurre più possibile le ripercussioni sull'ambiente, in particolare l'inquinamento delle acque superficiali, delle acque freatiche, del suolo e dell'atmosfera, compreso l'effetto serra, nonché i rischi sulla salute umana (Articolo 1). La presente norma è stata redatta al fine di indicare chiaramente i requisiti cui le discariche dovessero conformarsi per quanto riguarda l'ubicazione, lo sviluppo, la gestione, il controllo e le misure di prevenzione e protezione da adottare contro qualsiasi danno all'ambiente in una prospettiva sia a breve che a lungo termine. In particolare, l'articolo 1 definisce gli obiettivi generali della Direttiva e indica la discarica come "un'area di smaltimento dei rifiuti adibita al

deposito degli stessi sulla o nella terra”. Inoltre, in tale Direttiva si definiscono anche le categorie di discariche ed i tipi di rifiuti che vanno accettati in ciascuna di esse. Secondo l’articolo 4 ogni discarica può essere classificata in una delle seguenti categorie:

- per rifiuti pericolosi;
- per rifiuti non pericolosi;
- per rifiuti inerti.

Nella Direttiva sono ribadite le definizioni di rifiuto, rifiuto urbano, rifiuto pericoloso e non pericoloso, rifiuto inerte e rifiuto biodegradabile. Viene anche introdotto il concetto di “colaticcio”, intendendosi con questo termine, qualsiasi liquido che cola attraverso i rifiuti depositati, emesso da una discarica o contenuto all’interno di essa. Inoltre, potendo smaltire in discarica, secondo l’attuale normativa comunitaria, solo rifiuti pretrattati, la Direttiva in questione specifica il concetto di “trattamento” come l’insieme dei processi termici, chimici o biologici che modificano le caratteristiche dei rifiuti allo scopo di ridurre il volume e la natura pericolosa, favorendone il recupero. Infine, vengono definite le misure inerenti al costo dello smaltimento dei rifiuti nelle discariche ed i tipi di rifiuti ammissibili o non ammissibili nelle stesse. Nell’Allegato II “Criteri e procedure di ammissione dei rifiuti” vengono descritti i principi generali per l’ammissione dei rifiuti nelle varie categorie di discariche e le linee direttrici per la definizione delle procedure preliminari di ammissione. Occorre conoscere con la massima precisione la composizione, la capacità di produrre colaticcio, il comportamento a lungo termine e le caratteristiche generali dei rifiuti da collocare in discarica. Tale ammissibilità può essere stabilita in base ad elenchi di rifiuti ammessi o esclusi in base alla loro natura e origine, o a metodi di analisi di rifiuti e valori limite per le diverse caratteristiche. La caratterizzazione e la verifica generale si basa sulla seguente gerarchia articolata su tre livelli:

- Livello 1: Caratterizzazione di base, che consiste nel determinare con analisi standardizzate e metodi di prova del comportamento, il comportamento a breve termine dei rifiuti e le caratteristiche del colaticcio.
- Livello 2: Verifiche di conformità, che consistono in prove eseguite ad intervalli regolari con l’ausilio di analisi normalizzate e metodi di prova del comportamento più semplici, per determinare se un tipo di rifiuto sia conforme a condizioni inerenti l’autorizzazione; le prove sono incentrate su variabili e comportamenti fondamentali individuati mediante la caratterizzazione di base.

- Livello 2: Verifica in loco, eseguita con metodi di controllo rigido per confermare che i rifiuti in questione siano gli stessi che sono stati sottoposti alle verifiche di conformità e che sono descritti nei documenti di accompagnamento.

In seguito alla Direttiva 99/31/CEE, nel marzo 2002, a Bruxelles, si è riunita la Commissione per l'adattamento al progresso tecnico e scientifico della legislazione della Comunità Europea sui rifiuti, per discutere i criteri e le procedure per l'ammissione dei rifiuti in discarica. Il documento stabilisce una classificazione dei rifiuti e una procedura di accettazione uniforme in accordo con l'allegato 2 della Direttiva 99/31/CEE, come si vedrà in dettaglio nel paragrafo 1.1.4.

1.1.3. CER

In accordo con la normativa 75/442 la Comunità Europea nella decisione 94/3/CE ha redatto una lista di 20 categorie di rifiuto in genere chiamato Catalogo Europeo dei Rifiuti (CER). L'importanza di questo catalogo è la standardizzazione dei termini che indicano i rifiuti nella Comunità.

La Decisione 2000/532/CEE sostituisce la Decisione 94/3/CEE; con questa norma, la Commissione ha pubblicato un nuovo Catalogo Europeo dei Rifiuti ribadendo che, non essendo esaustivo, dovrà essere oggetto di periodica revisione e, se necessario, di modifiche qualora le circostanze lo richiederanno. Tale decisione è entrata in vigore il 3 maggio 2000.

Con la decisione 2000/532/CEE e successive modifiche ed integrazioni (2001/118/CEE, 2001/119/CEE, 2001/573/CEE), la Comunità Europea ha abrogato e sostituito il CER e l'elenco dei rifiuti pericolosi; il nuovo elenco, pertanto, sostituisce integralmente non solo il CER originario, ma anche il parimenti originario elenco dei rifiuti pericolosi: le decisioni 94/3/CEE e 94/904/CEE sono state espressamente abrogate con decorrenza 1° gennaio 2002, ossia in perfetta coincidenza temporale con la data fissata dalla Commissione per l'applicazione del CER 2002.

La definizione del codice da applicarsi è il primo passo per la classificazione del relativo rifiuto. Ed anche sotto tale profilo il regolamento di attuazione della Decisione della Commissione 2000/532/CEE contiene disposizioni aggiuntive rispetto alla pura e semplice diretta applicazione della decisione comunitaria.

L'applicazione delle decisioni comunitarie, ossia l'applicazione del "nuovo CER", comporta variazioni non solo di codifica, ma anche di classificazione: molti rifiuti in precedenza non pericolosi diventano pericolosi, ma si possono verificare anche casi opposti. Il metodo adottato per la revisione e l'aggiornamento ha comportato l'abbandono di circa 280 codici e l'introduzione ex novo di circa 470 codici inediti. Di questi 470 nuovi codici, circa 260 sono relativi a nuovi rifiuti pericolosi. La concreta individuazione di questi ultimi, a differenza che in passato, avviene dopo una verifica delle caratteristiche di pericolo e del raggiungimento delle concentrazioni totali stabilite dalla Decisione della Comunità.

Il CER 2002 è articolato, come il CER originario, in 20 classi o capitoli (cosiddetto "codice a due cifre"), la cui denominazione, però, in alcuni casi risulta parzialmente variata. Le singole classi o capitoli sono a loro volta suddivisi in un numero variabile di sottoclassi o sottocapitoli ("codice a quattro cifre"). Per le sottoclassi le differenze tra vecchio e nuovo CER sono più accentuate: alcune sono state soppresse, altre sono di nuova introduzione, altre ancora sono state più o meno marginalmente ridefinite.

Il CER 2002 contiene:

- codici con asterisco,
- codici senza asterisco.

I primi descrivono i rifiuti in due modi:

- senza riferimenti a sostanze pericolose → il rifiuto è pericoloso,
- in ragione della presenza di sostanze pericolose con conseguenti analisi e:
 - ▶ se sono oltre i limiti dell'art.2 della decisione 200/532/CEE → il rifiuto è pericoloso;
 - ▶ se sono entro i limiti dell'art.2 della decisione 200/532/CEE → il rifiuto non è pericoloso e gli deve essere attribuito un altro codice.

I codici senza asterisco identificano il rifiuto non pericoloso.

1.1.4. Direttiva 2003/33/CE

Il 19 Dicembre 2002, a Bruxelles, si è riunita la Commissione per l'adattamento al progresso tecnico e scientifico della legislazione della Comunità Europea sui rifiuti per la discussione dei criteri e delle procedure per l'ammissione dei rifiuti in discarica che ha dato vita alla norma 2003/33/CE, che stabilisce una classificazione dei rifiuti e una

procedura di accettazione uniforme in accordo con l'Allegato 2 della Direttiva 99/31/CEE sulle discariche di rifiuti.

La Sezione 1 di questo documento imposta la procedura per l'accettabilità dei rifiuti in discarica, che si basa su:

- Caratterizzazione di base: è il primo passo per la procedura di accettazione e fornisce le informazioni necessarie per una deposizione senza pericoli a lungo termine del rifiuto. Parametri fondamentali per tale caratterizzazione sono: l'origine del rifiuto e informazioni sul processo che lo ha generato, dati sulla composizione del rifiuto rilevanti per il comportamento lisciviante, apparenza del rifiuto (odore, colore, forma fisica), codice del rifiuto in accordo con la lista europea (Decisione 2001/118/EC), classe di discarica nella quale è accettato. Le funzioni sono:
 - ▶ Dare informazioni sul rifiuto (tipo ed origine, composizione, consistenza, lisciviabilità...);
 - ▶ Dare informazioni sul comportamento del rifiuto in discarica e opportunità di trattamento;
 - ▶ Valutare i valori limite;
 - ▶ Valutare i parametri critici per la prova di conformità.
- Prova di conformità: dopo che un rifiuto è stato considerato accettabile in una classe di discarica, è soggetto ad una prova di conformità per verificare la compatibilità con i limiti stabiliti nella Sezione 2. La funzione della prova è verificare periodicamente la variazione qualitativa del flusso dei rifiuti.
- Verifica in sito: si verifica che il rifiuto sia effettivamente quello descritto dal documento di accompagnamento.

La Sezione 2 costituisce la parte centrale della decisione del Consiglio e stabilisce i criteri di accettazione per ogni singola classe di discarica. Gli stati membri possono comunque introdurre valori limite non inclusi in questa sezione. I rifiuti possono essere ammessi in discarica solo se soddisfano i criteri di accettazione della classe di discarica relativa. Particolare riguardo è stato utilizzato per i valori limite di Cu e Hg.

- Discarica di rifiuti inerti: esistono alcuni rifiuti che possono essere accettati in discarica senza bisogno di test (vetro, suoli e pietra, cemento) sempre con previa verifica che tali materiali non siano contaminati da metalli, asbesto, sostanze chimiche nel qual caso non possono essere smaltiti in questo tipo di discarica. I

valori limite, riferiti agli eluati di test di lisciviazione con rapporto liquido solido L/S pari a 2 e 10 l/kg e a test in colonna, sono riportati nelle tabelle 1.1 e 1.2:

Componenti	L/S = 2 l/kg (mg/kgSS)	L/S = 10 l/kg (mg/kgSS)	Co (mg/l)
As	0,1	0,5	0,06
Ba	7	20	4
Cd	0,03	0,04	0,02
Cr totale	0,2	0,5	0,1
Cu	0,9	2	0,6
Hg	0,003	0,01	0,002
Mo	0,3	0,5	0,2
Ni	0,2	0,4	0,12
Pb	0,2	0,5	0,15
Sb	0,02	0,06	0,1
Se	0,06	0,1	0,04
Zn	2	4	1,2
Cloruri	550	800	460
Fluoruri	4	10	2,5
Solfati	560	1000	1500
Phenol Index	0,5	1	0,3
DOC	240	500	160
TDS	2500	4000	-

Tabella 1. 1 - Valori limite di lisciviazione per l'accettazione dei rifiuti in discarica per inerti

Parametri	Valore (mg/kg)
TOC (carbonio organico totale)	30000
BTEX (benzene, toluene, etilbenzene e xilene)	6
PCBs (polychlorinated biphenyls, 7 congeners)	1
Oli minerali (da C10 a C40)	500
PAHs (idrocarburi policiclici aromatici)	Fissato dallo Stato Membro

Tabella 1. 2 - Valori limite per il contenuto totale di parametri organici per discariche di inerti

- Discariche di rifiuti non pericolosi. Sono accettati in tali discariche i rifiuti che sono classificati come non pericolosi nel capitolo 20 della lista europea dei rifiuti e questi non possono essere ammessi se non hanno subito un pretrattamento. I valori limite sono riportati nelle tabelle 1.3 e 1.4. In discariche per rifiuti non pericolosi possono

essere accettati anche rifiuti pericolosi che abbiano subito un pretrattamento e che non abbiano comportamenti avversi a lungo termine.

Componenti	L/S = 2 l/kg (mg/kgSS)	L/S = 10 l/kg (mg/kgSS)	Co (mg/l)
As	0,4	2	0,3
Ba	30	100	20
Cd	0,6	1	0,3
Cr totale	4	10	2,5
Cu	25	50	30
Hg	0,05	0,2	0,03
Mo	5	10	3,5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0,2	0,7	0,15
Se	0,3	0,5	0,2
Zn	25	50	15
Cloruri	10000	15000	8500
Fluoruri	60	150	40
Solfati	10000	20000	7000
DOC	380	800	250
TDS	40000	60000	-

Tabella 1. 3 - Valori limite di lisciviazione per l'accettazione dei rifiuti in discarica per rifiuti non pericolosi

Parametri	Valore
TOC (carbonio organico totale)	5%
pH	Minimo 6
ANC (capacità di neutralizzazione acida)	Deve essere valutata

Tabella 1. 4 - Altri criteri

- Discarica di rifiuti pericolosi. I criteri per lo smaltimento dei rifiuti in tale categoria di discarica sono riportati nelle tabelle 1.5 e 1.6.

La Sezione 3 elenca i metodi che devono essere usati per il campionamento e le prove sui rifiuti. L'Allegato A definisce la stima di sicurezza che deve essere eseguita per i depositi sotterranei.

Componenti	L/S = 2 l/kg (mg/kgSS)	L/S = 10 l/kg (mg/kgSS)	Co (mg/l)
As	6	25	3
Ba	100	300	60
Cd	3	5	1,7
Cr totale	25	70	15
Cu	50	100	60
Hg	0,5	2	0,3
Mo	20	30	10
Ni	20	40	12
Pb	25	50	15
Sb	2	5	1
Se	4	7	3
Zn	90	200	60
Cloruri	17000	25000	15000
Fluoruri	200	500	120
Solfati	25000	50000	17000
DOC	480	1000	320
TDS	70000	100000	-

Tabella 1. 5 - Valori limite di lisciviazione per l'accettazione dei rifiuti in discarica per rifiuti pericolosi

Parametri	Valore
TOC (carbonio organico totale)	6%
LOI	10%
ANC (capacità di neutralizzazione acida)	Deve essere valutata

Tabella 1. 6 - Altri criteri

1.2. Normativa Nazionale

E' del 1982 la prima legge organica emanata in Italia in materia di rifiuti. Trattasi del D.P.R. 10 settembre 1982, n. 915/82 reso operativo al fine di recepire tre direttive CEE (una di queste sui rifiuti in generale e l'altra sui rifiuti tossico/nocivi). Dopo quindici anni di aggiunte e modificazioni, spesso senza un programma organico di fondo, e una mancata applicazione dovuta anche a carenze amministrative centrali e locali, il 1997

segna il tramonto del DPR 915 e l'entrata in vigore di quello che passerà alla storia come il "*Decreto Ronchi*": il D.Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22.

1.2.1. Decreto “Ronchi”

La riforma che ha permesso al nostro Paese di effettuare quel salto di qualità che lo pone al passo con gli altri paesi dell'unione è il D.Lgs. n°22 del 05/02/97, un testo che ha riordinato la complessa materia dei rifiuti con l'attuazione di tre Direttive Comunitarie (le Direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi, 94/62/CEE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio) e l'abrogazione di Leggi (D.P.R. 915/82) ed altre disposizioni nazionali.

Il D.Lgs n.22/97, si articola in 5 titoli (figura 1.1):

- Titolo I: Gestione dei rifiuti
- Titolo II: Gestione degli imballaggi
- Titolo III: Gestione di particolari categorie di rifiuti
- Titolo IV: Tariffa per la gestione dei rifiuti urbani
- Titolo V: Sistema sanzionatorio e disposizioni transitorie e finali.

Il decreto è entrato in vigore il 2 marzo 1997 e da allora ha subito alcune modifiche: in data 8 novembre 1997 è stato modificato dal D.Lgs. n. 389 (denominato Ronchi bis) e dalla L. 426 del 9 Dicembre 1998 (denominata Ronchi ter).

Il principio ispiratore del D.Lgs. 22/97 non è più lo smaltimento dei rifiuti, bensì la loro gestione, che il provvedimento regola e disciplina. Lo smaltimento dei rifiuti, infatti, diventa una fase residuale della loro gestione e si compone delle seguenti distinte fasi (articolo 6, comma 1, lettera d):

- Raccolta (definita come prelievo, cernita e raggruppamento dei rifiuti per il loro trasporto);
- Trasporto;
- Recupero (le operazioni di cui all'allegato C);
- Smaltimento (le operazioni di cui all'allegato B).

A queste fasi si aggiunge il loro controllo e quello delle discariche e degli impianti di smaltimento nella fase successiva alla chiusura.

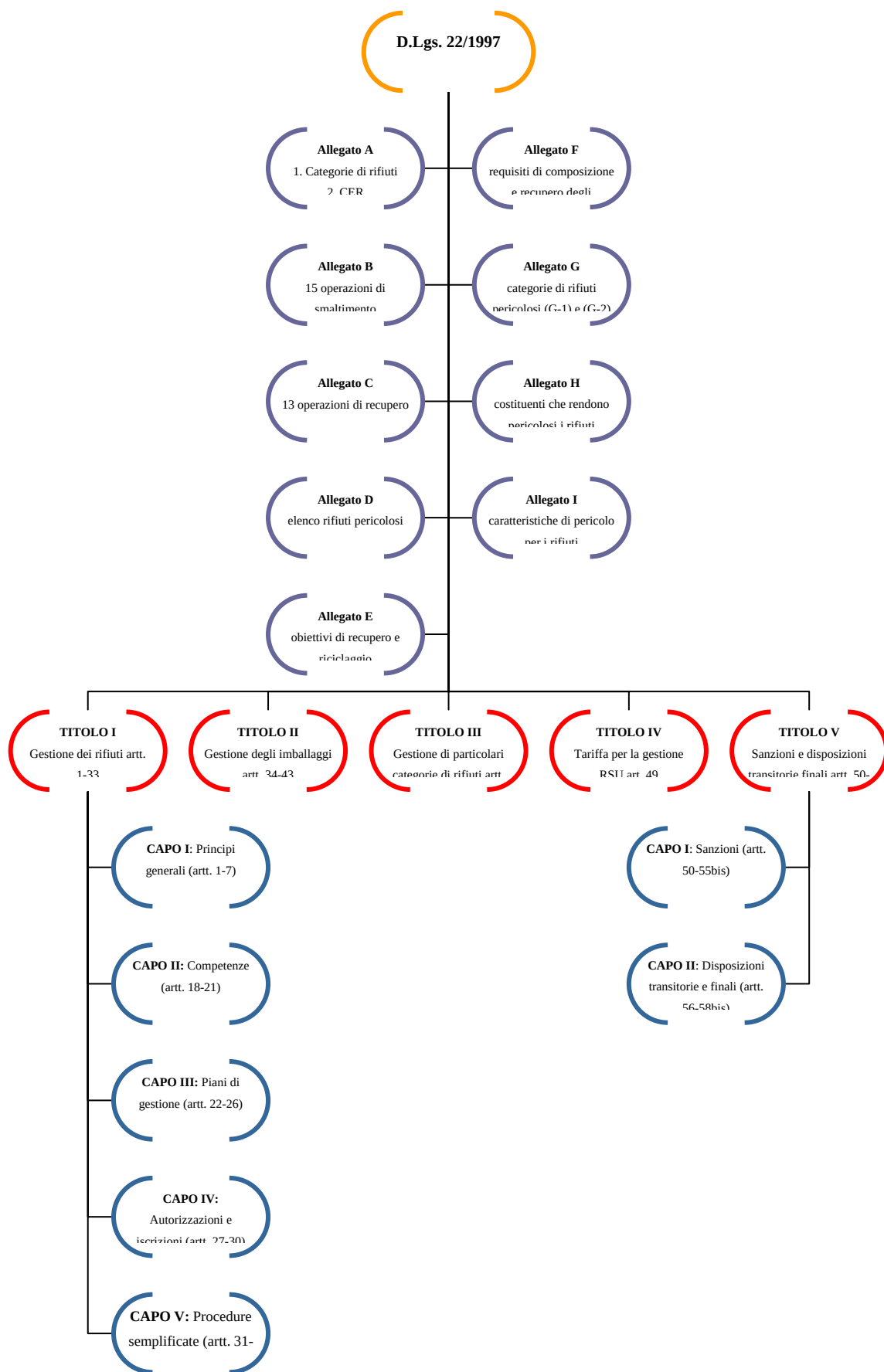


Figura 1. 1 - Schema del Decreto Ronchi

La nuova normativa sulla gestione dei rifiuti si basa sui seguenti principi:

- i costi e le responsabilità della gestione dei rifiuti e delle attività di bonifica delle aree contaminate sono a carico di chi produce i rifiuti stessi e non della società in modo indiscriminato;
- le attività di gestione sono ordinate secondo una scala di priorità che vede al primo posto il recupero di energia, al secondo il recupero di materiali, al terzo lo smaltimento selettivo e infine lo smaltimento indifferenziato (sia esso in discarica o tramite inceneritori);
- le attività di gestione non devono recare pregiudizio all'ambiente o pericolo per la salute dell'uomo.

1.2.1.1. Definizione e classificazione dei rifiuti

Ai fini dell'attuazione del presente decreto il rifiuto è definito *“come qualsiasi sostanza od oggetto che rientra nelle categorie riportate nell'allegato A e di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi”*.

L'articolo 14 del D.Lgs. 8/07/02 n. 138 ha operato una modifica della nozione di rifiuto. Tuttavia, non potendo modificare la definizione comunitaria, la nuova legge parte dal concetto comunitario che tali residui di produzione o di consumo nascono come rifiuti e individua due momenti alternativi fra loro, che consentono a questi di sottrarsi al regime dei rifiuti medesimi.

La situazione di “non rifiuto” per i residui di produzione e di consumo può verificarsi in due casi:

- *“possono e sono effettivamente ed oggettivamente riutilizzati nel medesimo o in analogo o diverso ciclo produttivo o di consumo senza subire alcun intervento preventivo di trattamento”* (non è fatto alcun cenno alle operazioni di recupero, come avveniva nell'allegato C del D.Lgs. 22/97, dunque si tratta del riutilizzo del residuo tal quale);
- *“possono e sono effettivamente ed oggettivamente riutilizzati nel medesimo o in analogo o diverso ciclo produttivo o di consumo dopo aver subito un trattamento preventivo senza che si renda necessaria alcuna operazione di recupero tra quelle individuate nell'allegato C del D.Lgs. 22/97”* (si tratta di riciclaggio vero e proprio,

in quanto per poter usare un residuo di lavorazione è necessario un intervento, sebbene minimo come il trattamento).

Quindi un residuo di lavorazione o di consumo può prendere una delle seguenti strade:

- 1) riutilizzo tal quale;
- 2) riutilizzo previo trattamento;
- 3) recupero.

In attuazione della nuova impostazione i rifiuti sono classificati secondo la loro *provenienza* in rifiuti urbani e rifiuti speciali, e secondo le caratteristiche di pericolosità in rifiuti pericolosi e rifiuti non pericolosi.

Sono definiti *rifiuti urbani*:

- a) i rifiuti domestici, anche ingombranti, provenienti da locali e luoghi adibiti ad uso di civile abitazione;
- b) i rifiuti non pericolosi provenienti da locali e luoghi adibiti ad usi diversi da quelli di cui alla lettera a), assimilati ai rifiuti urbani per qualità e quantità;
- c) i rifiuti provenienti dalla pulizia delle strade;
- d) i rifiuti di qualunque natura o provenienza, giacenti sulle strade ed aree pubbliche o sulle strade ed aree private comunque soggette ad uso pubblico o sulle spiagge marittime e lacuali e sulle rive dei corsi d'acqua;
- e) i rifiuti vegetali provenienti da aree verdi, quali giardini, parchi e aree cimiteriali;
- f) i rifiuti provenienti da esumazioni ed estumulazioni, nonché gli altri rifiuti provenienti da attività cimiteriale diversi da quelli di cui alle lettere b), c) ed e).

Le tipologie c),e) ed f) non erano previsti dal DPR 925/82.

Sono definiti *rifiuti speciali*:

- a) i rifiuti da attività agricole e agro-industriali;
- b) i rifiuti derivanti dalle attività di demolizione, costruzione, nonché i rifiuti pericolosi che derivano dalle attività di scavo;
- c) i rifiuti da lavorazioni industriali (con delle eccezioni presenti nell'articolo 8);
- d) i rifiuti da lavorazioni artigianali;
- e) i rifiuti da attività commerciali;
- f) i rifiuti da attività di servizio;
- g) i rifiuti derivanti dalla attività di recupero e smaltimento di rifiuti, i fanghi prodotti dalla potabilizzazione e da altri trattamenti delle acque e dalla depurazione delle acque reflue e da abbattimento di fumi;

- h) i rifiuti derivanti da attività sanitarie;
- i) i macchinari e le apparecchiature deteriorati ed obsoleti;
- j) i veicoli a motore, rimorchi e simili fuori uso e loro parti.

Sono definiti *rifiuti pericolosi* i rifiuti non domestici precisati nell'allegato D corrispondente all'elenco europeo dei rifiuti pericolosi della Delibera 94/904/CE.

1.2.1.2. CER

Con l'allegato A il "Decreto Ronchi" ha proceduto alla codificazione dei rifiuti tramite il Catalogo Europeo dei Rifiuti (CER) che si applica a tutti i rifiuti, siano essi destinati allo smaltimento o al recupero.

Con la Direttiva 9/04/2002 il Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, in seguito all'emanazione del regolamento comunitario n.2557/2001 che al suo interno contiene il nuovo CER (decisione 2000/532/CE), ha ritenuto che dal primo gennaio 2002, data di entrata in vigore del regolamento, gli allegati A e D non siano più vigenti ma sostituiti dal nuovo CER.

Questa catalogazione contiene sia i rifiuti non pericolosi che quelli pericolosi, contraddistinti da un asterisco (*).

Sono esclusi dal campo di attuazione del Decreto i rifiuti indicati nell'articolo 8, quali ad esempio: gli effluenti gassosi emessi nell'atmosfera, i rifiuti radioattivi, i rifiuti risultanti dalla prospezione, dall'estrazione, dal trattamento, dall'ammasso di risorse minerali o dallo sfruttamento delle cave, le acque di scarico, esclusi i rifiuti allo stato liquido, il coke da petrolio.

1.2.1.3. Attività di gestione

Il nuovo concetto di gestione non si limita solo al corretto smaltimento in discariche controllate, come contemplato dalla vecchia normativa, ma viene ampliato fino a contenere la prevenzione alla produzione dei rifiuti, la loro produzione, il deposito temporaneo presso il produttore, la raccolta (differenziata o indifferenziata), il trasporto, lo stoccaggio preliminare prima delle operazioni di trattamento, il recupero e infine lo smaltimento in discarica o tramite termodistruzione. Ognuna di queste attività è regolamentata da prescrizioni e adempimenti negli articoli relativi alle autorizzazioni e agli adempimenti e sanzioni.

La gestione dei rifiuti costituisce un'attività di pubblico interesse ed è disciplinata dal presente decreto per assicurare un'elevata protezione ambientale e controlli adeguati. I rifiuti devono essere recuperati e smaltiti senza pericolo per la salute dell'uomo e senza metodi che potrebbero arrecare danni all'ambiente. La gestione si conforma ai principi di responsabilità e cooperazione tra i soggetti coinvolti nella produzione, nella distribuzione, nell'utilizzo e nel consumo dei beni da cui originano i rifiuti.

Le autorità competenti adottano iniziative per favorire la prevenzione e la riduzione della produzione e della pericolosità dei rifiuti tramite l'utilizzo di tecnologie "pulite", la promozione di sistemi di ecoaudit, analisi del ciclo di vita dei prodotti, sensibilizzazione dei consumatori, sistemi di marchio ecologico (Articolo 3).

Le autorità competenti favoriscono la riduzione dello smaltimento finale attraverso il riciclaggio e il riutilizzo, che devono essere considerati prioritari rispetto alle altre forme di recupero (Articolo 4).

1.2.1.3.1. Smaltimento (allegato B)

Nell'articolo 5, comma 1, si afferma che lo smaltimento dei rifiuti deve costituire *“la fase residuale della gestione dei rifiuti”* e si sottolinea nuovamente la priorità che il decreto stabilisce fra i tre sistemi individuati per affrontare il problema dei rifiuti (prevenzione, recupero, smaltimento), affermando, al comma 2, che *“i rifiuti da avviare allo smaltimento finale devono essere il più possibile ridotti potenziando la prevenzione e le attività di riutilizzo, di riciclaggio e di recupero”*.

Lo smaltimento è concepito come strumento per raggiungere un obiettivo: la realizzazione di una rete integrata e adeguata di impianti, che tenga conto delle tecnologie più perfezionate ma a costi non eccessivi attraverso (articolo 6, comma 3):

- a) autosufficienza nello smaltimento dei rifiuti urbani non pericolosi in ambiti territoriali ottimali (ATO);
- b) smaltimento dei rifiuti in uno degli impianti appropriati più vicini, al fine di ridurre i movimenti dei rifiuti stessi, tenendo conto del contesto geografico o della necessità di impianti specializzati per determinati tipi di rifiuti;
- c) utilizzo di metodi e tecnologie avanzate per garantire un alto grado di protezione dell'ambiente e della salute pubblica.

Per il raggiungimento di tali scopi, si individuano le seguenti azioni specifiche da realizzare:

- dal 1 gennaio 1999 l'autorizzazione a realizzare e a gestire nuovi impianti di incenerimento è concessa solo se al processo di combustione è accompagnato il recupero energetico (comma 4);
- dal 1 gennaio 1999 è vietato smaltire i rifiuti urbani non pericolosi (RSU) in regioni diverse da quelle dove gli stessi sono prodotti, fatti salvi gli accordi regionali o internazionali esistenti al 2 marzo 1997 (data di entrata in vigore del D.Lgs.22/97); eventuali nuovi accordi regionali potranno essere promossi nelle forme previste dalla legge 8 giugno 1990, n. 142 (comma 5);
- dal 1 gennaio 2000 è consentito smaltire in discarica solo i rifiuti inerti, i rifiuti individuati da specifiche norme tecniche ed i rifiuti che residuano dalle operazioni di riciclaggio, di recupero e di smaltimento di cui ai punti D2, D8, D9, D10 e D11 di cui all'allegato B. Per casi di comprovata necessità e per periodi di tempo determinati il Presidente della Regione, d'intesa con il Ministro dell'ambiente, può autorizzare lo smaltimento in discarica nel rispetto di apposite prescrizioni tecniche e delle norme vigenti in materia. Tale data è stata posticipata, una prima volta, al 16 luglio 2001 dalla Legge n.33 del 25 febbraio 2000, e successivamente rimandata al 23 agosto 2002 dalla Legge n.335 del 20 agosto 2001 (comma 6).

Analogamente al recupero, nell'allegato B sono elencate le 15 operazioni di smaltimento dei rifiuti che l'esperienza pratica ha messo in evidenza come maggiormente affidabili. Esse sono divise in 3 grandi gruppi:

- a) trattamenti preliminari (raggruppamento, ricondizionamento, deposito);
- b) confinamento definitivo;
- c) distruzione.

Le uniche metodologie di smaltimento che trovano regolamentazione tecnica nella Deliberazione 27 luglio 1984, precedente al D.Lgs.n. 22/97, sono:

- 1) la discarica;
- 2) l'incenerimento (senza recupero energetico);
- 3) il compostaggio (impropriamente).

Dunque il trattamento non è più una fase operativa interna allo smaltimento, ma è una delle metodiche alla pari della discarica o all'incenerimento.

1.2.1.3.2. Recupero (allegato C)

Le operazioni di recupero, descritte nell'allegato C, possono essere suddivise in tre grandi gruppi:

- a) Utilizzazioni dirette dei rifiuti recuperati:
 - ▶ uso come combustibile o come altro mezzo per produrre energia (R1);
 - ▶ spandimento al suolo a beneficio dell'agricoltura o dell'ecologia (R10);
 - ▶ utilizzazione dei rifiuti ottenuti da una delle altre trasformazioni;
- b) Utilizzazioni preliminari dei rifiuti recuperati :
 - ▶ scambi di rifiuti per sottoporli ad una delle altre trasformazioni (R12);
 - ▶ messa in riserva dei rifiuti per sottoporli a una delle altre trasformazioni (R13).
- c) Trattamenti di trasformazione dei rifiuti recuperati:
 - ▶ rigenerazione/recupero di solventi (R12), degli acidi e delle basi (R6), degli oli (R9);
 - ▶ recupero/riciclo di sostanze organiche (R3), metalli e composti metallici (R4), sostanze inorganiche (R5).

1.2.1.4. *Competenze delle varie autorità*

Nell'ambito del D.Lgs. 22/97, sono indicate le competenze ed i compiti dello Stato e degli altri Enti territoriali, quali Regioni, Province e Comuni, e degli altri organismi, in parte creati e in parte da creare, a cui è demandata l'attuazione degli obiettivi previsti (Albo nazionale delle imprese esercenti lo smaltimento dei rifiuti, Consorzio nazionale imballaggi, Consorzio di raccolta e trattamento degli oli e dei grassi vegetali ed animali esausti, Consorzio per il riciclaggio di rifiuti di beni in polietilene).

Allo Stato sono attribuiti solo compiti di indirizzo e coordinamento, ma anche di fissazione dei criteri generali e delle norme tecniche per l'attuazione dei principi previsti (articolo 18).

I piani provinciali per la gestione dei rifiuti, redatti dalle Regioni, devono individuare il complesso di attività e dei fabbisogni necessari a garantire la gestione dei rifiuti urbani in ambiti territoriali ottimali. Devono anche favorire la riduzione della movimentazione dei rifiuti e stabilire criteri per l'individuazione, da parte delle province, delle aree non idonee alla localizzazione degli impianti di smaltimento e di recupero dei rifiuti urbani (articolo 19).

Alle Province, indicate nell'articolo 22 come ambiti territoriali ottimali nella gestione dei rifiuti, è demandata la competenza in materia di procedure semplificate e smaltimento (articolo 20), mentre i Comuni devono occuparsi della raccolta, il trasferimento e la corretta gestione dei rifiuti pericolosi e non (articolo 21).

1.2.1.5. Raccolta differenziata

Il D.Lgs. 22/1997, all'art. 6, comma 1, lettera f), definisce la raccolta differenziata *“quella idonea a raggruppare i rifiuti urbani in frazioni merceologiche omogenee, compresa la frazione organica umida, destinate al riutilizzo, al riciclaggio ed al recupero di materia prima”*.

La legge 23 marzo 2001 n.93, “Disposizioni in campo ambientale”, modifica tale definizione, escludendo la “frazione organica umida” e, soprattutto, l’indicazione “destinata al riutilizzo, al riciclaggio e al recupero di materia prima”. Con tale modifica viene abrogata la destinazione specifica della raccolta differenziata e di conseguenza i rifiuti raccolti separatamente possono essere destinati a recupero energetico, quale combustibile per gli inceneritori, così come potrebbero anche essere convogliati in discarica.

La raccolta differenziata è da intendersi come un sistema in grado di intervenire sulla globalità del rifiuto prodotto, con modalità articolate nei diversi ambiti in cui il rifiuto si genera e non come un sistema "separato" soggetto a sole verifiche, pur importanti, di costi-ricavi dal punto di vista squisitamente monetario.

La raccolta differenziata ed i conferimenti separati hanno, dunque, lo scopo di:

- a) diminuire il volume complessivo dei rifiuti destinati ad essere smaltiti nelle discariche, prolungandone il tempo di utilizzo;
- b) minimizzare l'impatto ambientale dei processi di trattamento e smaltimento successivi, rimuovendo le componenti che possono generare sostanze inquinanti;
- c) favorire l'ottenimento di un prodotto qualitativamente migliore dai processi di riutilizzo e diminuire i costi di gestione dei medesimi, riducendo la quantità dei sovvalli;
- d) favorire e migliorare le condizioni per un effettivo riutilizzo energetico;
- e) favorire il riutilizzo dei materiali più pregiati ai sensi della normativa vigente;
- f) promuovere un atteggiamento critico nel consumatore nei confronti dei prodotti "usa e getta" limitando la sua propensione all'acquisto dei medesimi.

Nel sistema integrato di gestione dei rifiuti la "raccolta differenziata ed i conferimenti separati" vanno, pertanto, intesi come iniziative atte ad anticipare e poi consolidare gli obiettivi di riduzione dei rifiuti e porre un certo controllo sulla loro composizione merceologica.

In generale le finalità della raccolta differenziata e dei conferimenti separati si possono raggruppare in tre ambiti:

- raccolta differenziata e conferimenti separati con finalità di riutilizzo: riguarda materiali presenti nei rifiuti che hanno un valore di mercato e/o energetico;
- raccolta differenziata e conferimenti separati con finalità ambientale: riguarda materiali che hanno un elevato carico inquinante e di pericolosità per l'ambiente;
- raccolta differenziata e conferimenti separati con finalità di migliorare l'efficienza degli impianti di smaltimento.

Nell'articolo 24, comma 1, si indicano gli obiettivi da raggiungere con la raccolta differenziata dei rifiuti urbani, negli ambiti territoriali ottimali:

- a) 15% entro due anni dalla data di entrata in vigore del decreto (2 marzo 1999);
- b) 25% entro quattro anni dalla data di entrata in vigore del decreto (2 marzo 2001);
- c) 35% a partire dal sesto anno successivo alla data di entrata in vigore del decreto (2 marzo 2003).

La definizione di una metodologia omogenea e standardizzata, utilizzabile a livello nazionale, costituisce un elemento di base ai fini della verifica del raggiungimento degli obiettivi fissati dal D.Lgs. 22/97 e della confrontabilità tra dati provenienti da soggetti e da fonti diverse.

1.2.1.6. Consorzi (art. 26)

Con il D.Lgs.22/97 viene istituito il Consorzio Nazionale Imballaggi (CONAI) *“per il raggiungimento degli obiettivi globali di recupero e di riciclaggio e per garantire il necessario raccordo con l'attività di raccolta differenziata effettuata dalle pubbliche amministrazioni”*.

Viene anche istituito il Consorzio per il riciclaggio di rifiuti di beni in polietilene, al fine di ridurre il flusso di rifiuti di polietilene destinati allo smaltimento, esclusi gli imballaggi di cui all'articolo 35, comma 1, lettere a), b), c) e d), i beni di cui all'articolo 44 e i rifiuti di cui agli articoli 45 e 46.

Presso il Ministero dell'Ambiente viene istituito l'Osservatorio Nazionale sui Rifiuti (ONR), allo scopo di *“garantire l'attuazione delle norme di cui al presente decreto legislativo, con particolare riferimento alla prevenzione della produzione della quantità e della pericolosità dei rifiuti ed all'efficacia, all'efficienza ed all'economicità della gestione dei rifiuti, degli imballaggi e dei rifiuti di imballaggio, nonché alla tutela della salute pubblica e dell'ambiente”* (articolo 26). Nel 2001, con l'articolo 10, comma 5 della Legge n.93, “Disposizioni in campo ambientale”, si prevede la realizzazione di un modello a rete dell'Osservatorio Nazionale sui Rifiuti tramite la realizzazione di Osservatori Provinciali sui rifiuti, che interagiscono verticalmente con l'ONR e orizzontalmente con le altre strutture esistenti sul territorio (Consorti, Comuni, Camere di commercio, ecc.).

Il sistema informatico della banca dati viene gestito congiuntamente con l'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (ANPA) che ha assunto il ruolo di organismo istituzionalmente preposto alla gestione dell'informazione ambientale.

Il D.Lgs. 22/97 attribuisce all'ANPA, presso la cui sede è istituita la Sezione Nazionale del Catasto dei Rifiuti (D.M. 4/08/98 n.372), la funzione di elaborare, tra le altre informazioni, quelle derivanti dalle comunicazioni annuali sui rifiuti, al fine di evidenziare le tipologie e le quantità di rifiuti prodotti, raccolti, trasportati, recuperati e smaltiti, nonché gli impianti di smaltimento e di recupero in esercizio.

Con il Decreto del Presidente della Repubblica n.207, 8 agosto 2002, l'ANPA, insieme al Servizio Geologico, il Servizio Idrografico e quello Mareografico di Stato, è confluita in una nuova struttura ambientale, l'APAT (Agenzia dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici), avente il compito di coordinare, promuovere e rendere omogenee, sul territorio nazionale, le metodologie tecniche-operative elaborate dalle Agenzie regionali.

1.2.1.7. Discariche

Il D.Lgs 22/97 ha lasciato in vigore (articolo 57 “Disposizioni transitorie”) la normativa tecnica contenuta nella Delibera Interministeriale del 27 luglio 1984, emanata in forza del D.P.R. 915/82.

In tale Delibera, le discariche vengono distinte in 3 categorie :

- Discariche di prima categoria;
- Discariche di seconda categoria:

- ▶ Tipo A;
- ▶ Tipo B;
- ▶ Tipo C.

● Discarica di terza categoria.

Sia le categorie di discariche indicate nella Delibera del C.I. del 27/07/84, che le tipologie di rifiuti ammessi, risultano non conformi a quanto disposto dalla Direttiva CEE n.31 sulle “Discariche di rifiuti”, emanata nel 1999.

I problemi principali sono legati alla diversa classificazione dei rifiuti, pericolosi e non, presente nel D.Lgs. 22/97 e nella Delibera del 1984: nel Decreto Legislativo, i rifiuti vengono classificati in base alla provenienza, mentre nella Delibera sono classificati in relazione alle concentrazioni di sostanze presenti nel rifiuto stesso.

Questo diverso approccio determina la possibilità di smaltire congiuntamente in discarica rifiuti pericolosi e non pericolosi.

Nel 1998, con il Decreto Ministeriale n.141 dell’11 marzo 1998, “Regolamento recante norme per lo smaltimento in discarica dei rifiuti e per la catalogazione dei rifiuti pericolosi smaltiti in discarica”, viene modificata la catalogazione dei rifiuti pericolosi.

1.2.2. Decreto Legislativo 13 gennaio 2003, n°36

Tale Decreto, recante “*Azione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti*” entra in vigore il giorno 27 marzo 2003 , dopo la pubblicazione in data 12 marzo 2003 è stato pubblicato tale decreto sul Supplemento Ordinario n.40 della Gazzetta ufficiale della Repubblica Italiana n.59, al fine di rinnovare la disciplina della gestione delle discariche, sia sotto il profilo tecnico che sotto quello giuridico legato alle responsabilità dei produttori e degli smaltitori di rifiuti. In applicazione del nuovo Decreto Legislativo è stato inoltre già pubblicato sulla G.U. 21 marzo 2003 “*Criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica*” che dunque entra in vigore il giorno 5 aprile.

Lo scopo del Decreto consiste nel fornire misure, procedure e linee guida per prevenire o ridurre, per quanto possibile, gli effetti negativi sull’ambiente dovuti alla presenza di discariche di rifiuti, con particolare riferimento all’inquinamento delle acque di superficie, delle acque di falda, del suolo, dell’aria e al rischio sulla salute pubblica. Questi ultimi aspetti sono analizzati nell’Allegato I, nel quale sono presenti i criteri generali per l’ubicazione del sito, protezione delle matrici ambientali, controllo delle

acque e gestione del percolato, protezione del terreno e delle acque, procedure di controllo e monitoraggio ecc .

Ai sensi dell'articolo 1 comma primo, trasponendo in maniera assolutamente fedele l'omologo articolo 1 comma primo, della Direttiva 99/31/CE per conseguire le finalità di cui all'articolo 2 del D.Lgs. 22/1997, vengono stabiliti i requisiti operativi e tecnici per i rifiuti e le discariche, misure, procedure e orientamenti tesi a prevenire o a ridurre il più possibile le ripercussioni negative sull'ambiente e in particolare l'inquinamento delle acque superficiali, delle acque sotterranee, del suolo, dell'atmosfera e sull'ambiente globale, compreso l'effetto serra, nonché i rischi per la salute umana risultanti dalle discariche di rifiuti durante il loro intero ciclo di vita. Il comma 2 del medesimo articolo afferma che *“si considerano soddisfatti i requisiti stabiliti dal D.Lgs. 372/99 qualora siano soddisfatti i requisiti del presente Decreto”* e va a recepire il disposto dell'omologo comma secondo della Direttiva. Il Decreto Legislativo 4 agosto 1999 n.372 recepisce la Direttiva 96/61/CE sulla prevenzione e riduzione integrale dell'inquinamento da attività tra le quali è compresa anche quella di discarica sia pure con alcune limitazioni (*“discariche che ricevono più di dieci tonnellate al giorno o con una capacità totale di oltre 25000 tonnellate, ad esclusione delle discariche per rifiuti inerti”*).

1.2.2.1. Definizioni

L'articolo 2 del nuovo decreto contiene l'elenco delle definizioni, tra le più importanti possiamo citare le seguenti:

- *“Rifiuti”*: le sostanze ed oggetti di cui all'articolo 6, comma 1, lett. a) del D.Lgs. 5 febbraio 1997, n.22 e successive modificazioni, riportati nel paragrafo precedentemente dedicato;
- *“Rifiuti Urbani”*: i rifiuti di cui all'articolo 7 del D.Lgs. 5 febbraio 1997, n.22 e successive modificazioni;
- *“Rifiuti Pericolosi”*: i rifiuti di cui all'articolo 7, comma 4 del D.Lgs. 5 febbraio 1997, n.22 e successive modificazioni;
- *“Rifiuti Non Pericolosi”*: i rifiuti che per provenienza o per le loro caratteristiche non rientrano tra i rifiuti contemplati alla lettera nel punto precedente;
- *“Rifiuti Inerti”*: i rifiuti solidi che non subiscono alcuna trasformazione fisica, chimica o biologica significativa; non si dissolvono, non bruciano né sono soggetti

ad altre reazioni fisiche o chimiche, non sono biodegradabili e, in caso di contatto con altre materie, non comportano effetti nocivi tali da provocare inquinamento ambientale o danno alla salute umana. La tendenza a dar luogo a percolati e la percentuale inquinante globale dei rifiuti nonché l'ecotossicità dei percolati devono essere trascurabili e, in particolare, non danneggiare la qualità delle acque superficiali e sotterranee;

- “*Discarica*”: area adibita a smaltimento dei rifiuti mediante operazioni di deposito sul suolo o nel suolo, compresa la zona interna al luogo di produzione dei rifiuti adibita allo smaltimento dei medesimi da parte del produttore degli stessi, nonché qualsiasi area dove i rifiuti sono sottoposti a deposito temporaneo per più di un anno. Sono esclusi da tale definizione gli impianti in cui i rifiuti sono scaricati al fine di essere preparati per il successivo trasporto in un impianto di recupero, trattamento o smaltimento, e lo stoccaggio di rifiuti in attesa di smaltimento per un periodo inferiore a un anno;
- “*Trattamento*”: i processi fisici, termici, chimici e biologici, incluse le operazioni di cernita, che modificano le caratteristiche dei rifiuti, allo scopo di ridurre il volume o la natura pericolosa, di facilitarne il trasporto, di agevolare il recupero o di favorirne lo smaltimento in condizioni di sicurezza;
- “*Rifiuti Biodegradabili*”: qualsiasi rifiuto che per natura subisce processi di decomposizione aerobica o anaerobica, quali ad esempio rifiuti di alimenti, rifiuti di giardini, rifiuti di carta e di cartone;
- “*Gas di Discarica*”: tutti i gas generati dai rifiuti in discarica;
- “*Percolato*”: liquido che si origina prevalentemente dall'infiltrazione di acqua nella massa dei rifiuti o dalla decomposizione degli stessi;
- “*Gestore*”: il soggetto responsabile di una qualsiasi delle fasi di gestione di una discarica, che vanno dalla realizzazione e gestione della discarica fino al termine della gestione post-operativa compresa; tale soggetto può variare dalla fase di preparazione a quella di gestione successiva alla chiusura della discarica;
- “*Detentore*”: il produttore dei rifiuti o il soggetto che ne è in possesso;
- “*Richiedente*”: il soggetto che presenta richiesta di autorizzazione per una discarica;
- “*Centro Abitato*”: insieme di edifici delimitato lungo le vie di accesso dagli appositi segnali di inizio e di fine. Per un insieme di edifici si intende un raggruppamento continuo, ancorché intervallato da strade, piazze, giardini o simili, costituito da non

meno di venticinque fabbricati e da aree di uso pubblico con accessi veicolari o pedonali sulla strada.

La maggior parte delle definizioni riportate rappresentano una fedelissima trasposizione della direttiva comunitaria, altre risultano essere invece modificate, anche se in maniera non sostanziale, con lo scopo di renderle meglio adattabili al nostro ordinamento giuridico o di specificarle ulteriormente. Si deve invece sottolineare che mentre nella Direttiva Comunitaria esiste la nozione di “*Insedimento Isolato*”, nel nuovo Decreto Legislativo compare invece la definizione “*Centro Abitato*” il che comporta una differenza assai significativa.

1.2.2.2. Campo d'applicazione

Ai sensi dell'articolo 3, il nuovo Decreto si applica a tutte le discariche come definite all'articolo 2, definizione che si preoccupa di includere anche le forme di “autosmaltimento” previste dal D.Lgs. 22/97 e successive modifiche dagli articoli 31 e 32 e su cui si attendeva da anni un decreto ministeriale che le disciplinasse in maniera semplificata, in relazione ai rifiuti non pericolosi. La nuova definizione di discarica comporta già alcune esclusioni e in particolare:

- a) gli impianti di messa in riserva o di deposito preliminare (ai sensi della lett. l dell'articolo 6 del D.Lgs. 22/97 e successive modifiche);
- b) la messa in riserva di rifiuti (ai sensi della lett. l) dell'articolo 6 del D.Lgs. 22/97 e successive modifiche) che abbia una durata inferiore ai tre anni;
- c) il deposito preliminare che abbia durata inferiore a un anno.

Ai sensi del comma secondo, il nuovo Decreto non si applica:

- a) alle operazioni di spandimento sul suolo dei fanghi, compresi i fanghi di depurazione delle acque reflue domestiche e i fanghi risultanti dalle operazioni di dragaggio e di materie analoghe ai fini fertilizzanti o ammendanti;
- b) all'impiego di rifiuti inerti idonei in lavori di accrescimento o ricostruzione e riempimento o ai fini di costruzione nelle discariche;
- c) al deposito di fanghi di dragaggio non pericolosi presso corsi d'acqua minori da cui sono stati dragati e al deposito di fanghi non pericolosi dalle acque superficiali, compresi il letto e il sottosuolo corrispondente;
- d) al deposito di terra non inquinata ai sensi del Decreto del Ministero dell'Ambiente 25 ottobre 1999 n. 471, o di rifiuti inerti non pericolosi derivanti dalle prospezioni

ed estrazioni, dal trattamento e dallo stoccaggio dei minerali, nonché dall' esercizio di cave.

Bisogna osservare che le esclusioni contemplate dal secondo comma sono tutte perfettamente conformi a quelle di cui alla direttiva discariche con l'eccezione di quella relativa al deposito di "terra non inquinata" di cui il relatore italiano per meglio comprenderne il significato rimanda al D.M. n.471 del 1999 che in realtà contiene, tra le altre, la definizione di "*Sito Inquinato*" e di "*Sito Potenzialmente Inquinato*". Bisogna però sottolineare come a tali definizioni, il decreto faccia riferimento al solo fine di individuare i casi in cui un determinato sito debba essere sottoposto ad un trattamento di bonifica e non al fine di determinarne il grado di inquinamento caratterizzante una certa quantità di terra che deve essere depositata in un certo sito.

Il Decreto, considerando che il metano insieme al biossido di carbonio risulta tra i più significativi responsabili dell'aumento della temperatura atmosferica e dell'effetto serra e che le principali sorgenti di emissione antropica del metano sono l'agricoltura, i rifiuti e la produzione di energia e infine che tra questi, i processi di trasformazione della parte organica dei rifiuti, partecipano con il 32% del totale del metano prodotto, prevede che il totale (in peso) dei rifiuti biodegradabili in discarica dovrà essere ridotto negli anni. Ogni Ambito Territoriale Ottimale dovrà raggiungere i seguenti obiettivi per i rifiuti urbani biodegradabili:

- 1) inferiori a 173 kg/anno per abitante entro il 2008;
- 2) inferiori a 115 kg/anno per abitante entro il 2011;
- 3) inferiori a 81 kg/anno per abitante entro il 2018.

Altro punto chiave del Decreto è rappresentato dall'obbligatorietà del trattamento dei rifiuti prima dello smaltimento in discarica (art 6) al fine di ridurre il volume e la pericolosità. Il pretrattamento è l'insieme dei processi fisici, termici, chimici e biologici, inclusa la cernita, che cambiano le caratteristiche del rifiuto allo scopo di ridurre il volume o la pericolosità e facilitare il suo maneggiamento e smaltimento. Tale disposizione non si applica a:

- rifiuti inerti il cui trattamento non sia tecnicamente fattibile;
- rifiuti il cui trattamento non contribuisce al raggiungimento delle finalità di cui all'Art.1, riducendo la quantità dei rifiuti o rischi per la salute umana e l'ambiente, e non risulta indispensabile ai fini del rispetto dei limiti fissati dalla normativa vigente.

1.2.2.3. Classificazione delle Discariche

Ai sensi dell'articolo 4 ciascuna discarica è classificata in una delle seguenti categorie:

- Discarica per Rifiuti Inerti;
- Discarica per Rifiuti Non Pericolosi;
- Discarica per Rifiuti Pericolosi.

In figura 1.2 è rappresentato un diagramma che mostra la corrispondenza tra la nuova e la vecchia classificazione delle discariche.

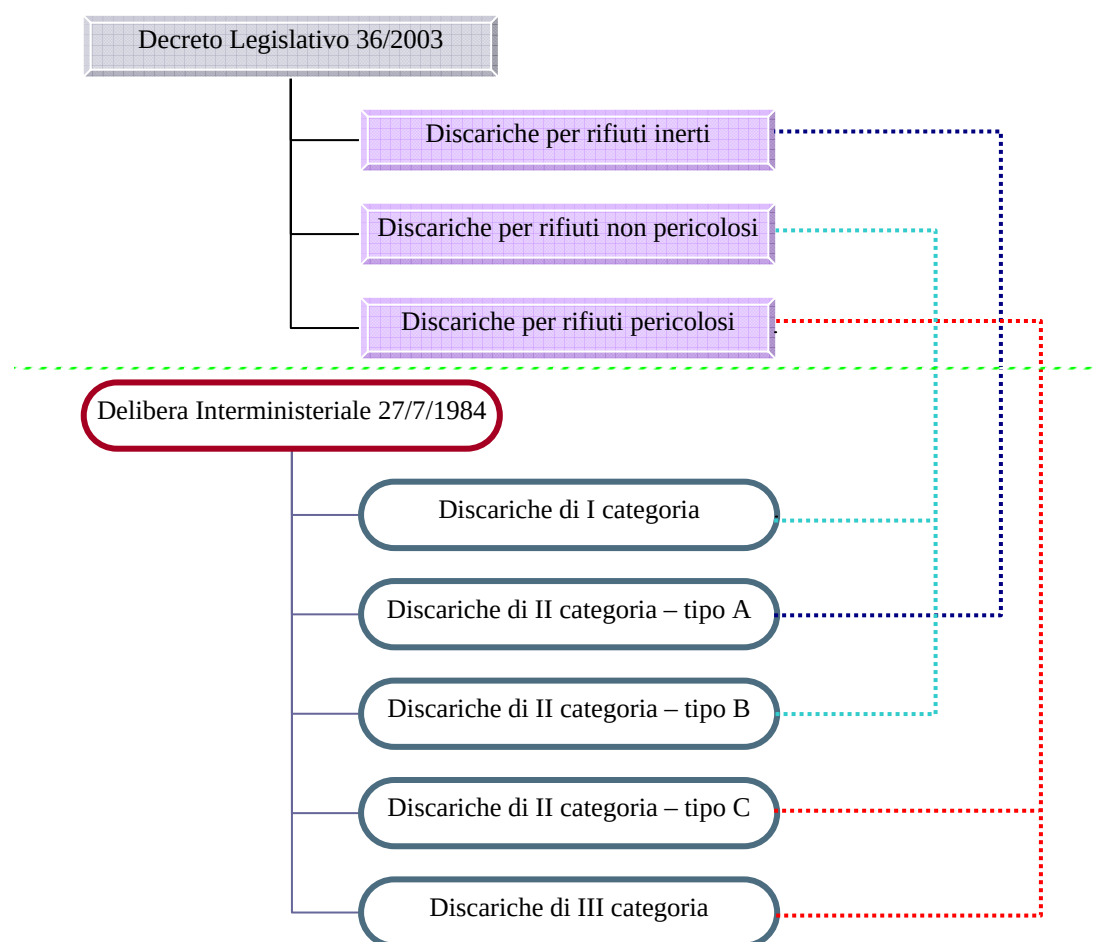


Figura 1.2 – Corrispondenza tra le nuove e le vecchie categorie di discariche

1.2.2.3.1. Articolo 2 “Impianti di Discarica per Rifiuti Inerti”

Fatto salvo quanto previsto dall'articolo 6 sono smaltiti in discarica per rifiuti inerti:

- a) i rifiuti elencati nella tabella 3 senza essere sottoposti ad accertamento analitico, in quanto sono già considerati conformi ai criteri specificati nella definizione di rifiuti

inerti di cui all' articolo 2, lettera e), della direttiva 1999/31/CE ed ai criteri di ammissibilità;

b) i rifiuti inerti che soddisfano seguenti requisiti:

- ▶ sottoposti a test di cessione di cui all'allegato 2, presentano un eluato conforme alle concentrazioni fissate in tabella 1 del presente decreto;
- ▶ non contengono contaminanti organici in concentrazioni superiori a quelle indicate in tabella 2

E' invece vietato il conferimento in discarica di rifiuti inerti che contengono:

- a) sostanze classificate cancerogene di classe 1 e 2 ai sensi dei disposti normativi in materia di classificazione, etichettatura ed imballaggio e preparati pericolosi. Sono ammissibili i rifiuti contenenti le sostanze previste dalla tabella 1, allegato 1 del Ministro dell'Ambiente 25 ottobre 1999 n.471, alle concentrazioni limite per i siti ad uso commerciale ed industriale;
- b) idrocarburi policiclici aromatici in concentrazione superiore a quella prevista dalla tabella 1, allegato 1 al Decreto Ministeriale 471/1999 per i siti ad uso commerciale e industriale;
- c) PCB come definiti dal D.Lgs. 22 maggio 1999, n.209 in concentrazione superiore a 1mg/kg; fino al 16 luglio 2005 sono ammissibili i rifiuti contenenti PCB alle concentrazioni previste dalla tabella 1, allegato 1 al Decreto Ministeriale n.471/1999 per i siti ad uso commerciale e industriale;
- d) diossine e furani calcolati secondo i fattori di equivalenza di cui alla tabella 4 del presente Decreto in concentrazioni superiori a 0,0001 mg/kg;
- e) cianuri liberi in concentrazioni superiori a quelle previste dalla tabella 1, allegato 1 al Decreto Ministeriale n.471/1999 per i siti ad uso commerciale e industriale;

Le analisi di controllo relative ai parametri di cui al comma 2 possono essere disposte dall'autorità competente qualora la provenienza del rifiuto possa determinare il fondato sospetto di un eventuale superamento dei limiti.

Quando si sospetti una contaminazione (in base ad un esame visivo o alla provenienza) anche i rifiuti riportati in tabella 3 devono essere sottoposti ad analisi o semplicemente respinti. Se i rifiuti elencati sono contaminati o contengono altri materiali o sostanze come metallo, amianto, plastica, sostanze chimiche eccetera in quantità tale da aumentare il rischio ambientale in misura tale da giustificare il loro smaltimento in una

discarica appartenente ad una categoria diversa, essi non possono essere ammessi in una discarica per rifiuti inerti.

1.2.2.3.2. Articolo 3 “Impianti di Discarica per Rifiuti Non Pericolosi”

Nelle discariche per rifiuti non pericolosi possono essere smaltiti, senza caratterizzazione analitica, i seguenti rifiuti:

- a) i rifiuti urbani di cui all’articolo 2, lettera b), del decreto legislativo 13 gennaio 2003, n.36, classificati come non pericolosi nel capitolo 20 dell’elenco europeo dei rifiuti e sottoposti a trattamento, le porzioni non pericolose dei rifiuti domestici raccolti separatamente e gli stessi rifiuti non pericolosi di altra origine ma di omologa composizione;
- b) i rifiuti non pericolosi individuati in una lista positiva definita con decreto del Ministro dell’ambiente e della tutela del territorio, di concerto con i Ministri delle attività produttive e della salute, sentito il parere della conferenza Stato-Regioni.

Fatto salvo quanto previsto dall’articolo 6, nelle discariche per rifiuti non pericolosi sono altresì smaltibili i rifiuti non pericolosi che hanno una concentrazione di sostanza secca non inferiore a 25% e che sottoposti a test di cessione di cui all’allegato 2, presentano un eluato conforme alle concentrazioni fissate in tabella 5.

Fatto salvo quanto previsto dall’articolo 6, nelle discariche per rifiuti non pericolosi sono altresì smaltibili i rifiuti pericolosi stabili reattivi che:

- a) sottoposti a test di cessione di cui all’allegato 2 presentano un’eluato conforme alle concentrazioni fissate in tabella 5;
- b) hanno una concentrazione di carbonio organico totale non superiore al 5% con riferimento alle sostanze organiche chimicamente attive, in grado di interferire con l’ambiente, con l’esclusione, quindi, di resine e polimeri od altri composti non biodegradabili;
- c) il pH non sia inferiore a 6 e la concentrazione di sostanza secca non inferiore al 25%;

Tali rifiuti non devono essere depositati in aree distinte dai rifiuti non pericolosi biodegradabili.

Fatto salvo quanto previsto dall’articolo 6, in discarica per rifiuti non pericolosi, è vietato il conferimento di rifiuti che contengono:

- a) PCB come definiti dal D.Lgs. 22 maggio 1999, n.209, in concentrazione superiore a 10 mg/kg;
- b) diossine o furani calcolati secondo i fattori di equivalenza di cui alla tabella 4 in concentrazioni superiori a 0,002 mg/kg;
- c) sostanze considerate cancerogene di classe 1 e 2 ai sensi dei disposti normativi in materia di classificazione, etichettatura d'imballaggio di sostanze e preparati pericolosi (ad esclusione dell'amianto) in concentrazione superiore a 1/10 delle rispettive concentrazioni limite riportate all'articolo 2 della decisione della commissione 532/2000/Ce e successive modifiche e integrazioni, con una sommatoria massima per tutti i diversi composti pari allo 0,1%.

Possono essere inoltre smaltiti in discarica per rifiuti non pericolosi i seguenti rifiuti:

- a) rifiuti contenenti fibre minerali artificiali, indipendentemente dalla loro classificazione come pericolosi o non pericolosi. Il deposito di rifiuti contenenti fibre minerali artificiali deve avvenire direttamente all'interno della discarica in celle appositamente ed esclusivamente dedicate e deve essere effettuata in modo tale da evitare la frantumazione dei materiali. Dette celle dovranno essere realizzate con gli stessi criteri adottati per le discariche per rifiuti inerti. Le celle devono essere coltivate ricorrendo a sistemi che prevedono la realizzazione di settori o trincee. Devono essere spaziate in modo da poter consentire il passaggio degli automezzi senza causare la frantumazione dei rifiuti contenenti fibre minerali artificiali. Entro la giornata di conferimento dovrà essere assicurata la ricopertura del rifiuto con materiale adeguato, avente consistenza plastica, in modo da adattarsi alla forma e al volume dei materiali da ricoprire e da costituire un'adeguata protezione contro la dispersione di fibre. Nella definizione dell'uso dell'area dopo la chiusura devono essere prese misure adatte ad impedire il contatto tra i rifiuti e le persone;
- b) i materiali non pericolosi a base di gesso. Tali rifiuti non devono essere depositati in aree destinate ai rifiuti non pericolosi biodegradabili. I valori limite per il carbonio organico totale (TOC) si applicano ai rifiuti collocati in discarica insieme ai rifiuti insieme a materiali a base di gesso;
- c) i materiali edili contenenti amianto legato alle matrici cementizie o resinoidi in conformità con l'articolo 6, lettera c), punto iii), della direttiva 1999/31/Ce senza essere sottoposti a prove. Le discariche che ricevono tale materiale devono

rispettare i requisiti indicati all'allegato 1. In questo caso le prescrizioni stabilite nell'allegato 1, punti 3.2 e 3.3 della direttiva 1999/31/Ce possono essere ridotte dall'autorità competente.

Le analisi di controllo relative ai parametri di cui al comma 4 e quelli indicati con l'asterisco nella tabella 5 possono essere disposte dall'autorità competente qualora la provenienza del rifiuto possa determinare il fondato sospetto di un eventuale superamento dei limiti.

1.2.2.3.3. *Articolo 4 "Impianti di Discarica per Rifiuti Pericolosi"*

Fatto salvo quanto previsto dall'articolo 6, nelle discariche per rifiuti pericolosi sono smaltiti i rifiuti pericolosi che soddisfano tutti i seguenti requisiti:

- a) sottoposti a test di cessione di cui all'allegato 2 presentano un'eluato conforme alle concentrazioni fissate in tabella 6;
- b) PCB, come definiti dal D.Lgs. 22 maggio 1999, n.209, in concentrazione non superiore a 50 mg/kg;
- c) diossine o furani calcolati secondo i fattori di equivalenza di cui alla tabella 4 in concentrazioni non superiori a 0,01 mg/kg;
- d) la percentuale di sostanza secca sul tal quale non deve essere inferiore al 25%;
- e) il TOC non deve essere superiore al 6% con riferimento alle sostanze organiche chimicamente attive, in grado di interferire con l'ambiente, con esclusione, quindi, di resine e polimeri od altri composti non biodegradabili.

Le analisi di controllo relative ai parametri di cui al comma 1, lettere b) e c) e quelli indicati con l'asterisco nella tabella 6 possono essere disposte dall'autorità competente qualora la provenienza del rifiuto possa determinare il fondato sospetto di un eventuale superamento dei limiti.

1.2.2.3.4. *Divieto di ammissione in discarica*

Ai sensi dell'articolo 6 non sono ammessi in discarica i seguenti rifiuti:

- a) rifiuti allo stato liquido;
- b) rifiuti classificati come Esplosivi (H1), Comburenti (H2), e Infiammabili (H3-A e H3-B), ai sensi dell'allegato 1 al D.Lgs. n.22 del 1997;
- c) rifiuti che contengono una o più sostanze corrosive classificate come R35 in concentrazione totale > 1%;

- d) rifiuti che contengono una o più sostanze corrosive classificate come R34 in concentrazione totale > 5%;
- e) rifiuti sanitari pericolosi a rischio infettivo – categoria di rischio H9 ai sensi dell'allegato al D.Lgs. n.22 del 1997 e ai sensi del decreto del Ministro dell'ambiente 26 giugno 2000 n.219;
- f) rifiuti che rientrano nella categoria 14 dell'allegato G1 del D.Lgs. n.22 del 1997;
- g) rifiuti della produzione di principi attivi per biocidi, come definiti ai sensi del D.Lgs. 25 febbraio 2000 n.174 e per prodotti fitosanitari come definiti dal D.Lgs. 17 marzo 1995, n.194;
- h) materiale specifico a rischi di cui al decreto del Ministro della sanità in data 29 settembre 2000 e successive modificazioni, pubblicato nella Gazzetta ufficiale n.263 del 10 novembre 2000 e i materiali ad alto rischio disciplinati dal D.Lgs. 14 dicembre 1992, n.508, comprese le proteine animali e i grassi fusi da esse derivati;
- i) rifiuti che contengono o sono contaminati da PCB come definiti dal D.Lgs. 22 maggio 1999, n.209, in quantità superiore a 50 ppm;
- j) rifiuti che contengono o sono contaminati da diossine o da furani in quantità superiore a 10 ppm;
- k) rifiuti che contengono fluidi refrigeranti costituiti da CFC E HCFC o rifiuti contaminati da CFC e HCFC in quantità superiore allo 0,5% in peso riferito al materiale di supporto;
- l) rifiuti che contengono sostanze chimiche non classificate o nuove provenienti da attività di ricerca, di sviluppo o di insegnamento, i cui i effetti sull'ambiente e sull'uomo non siano noti;
- m) pneumatici interi fuori uso a partire dal 16 luglio 2003, esclusi i pneumatici usati come materiale di ingegneria e i pneumatici fuori uso triturati a partire da tre anni da tale data, esclusi in entrambi i casi quelli per biciclette e quelli con un diametro esterno superiore a 1400 mm;
- n) rifiuti con PCI (Potere Calorifico Inferiore) > 13000 kJ/kg a partire dal primo gennaio 2007;
- o) Il comma secondo dell'articolo 6 afferma la regola generale secondo cui è vietato diluire o miscelare rifiuti al solo fine di renderli conformi ai criteri di ammissibilità di cui all'articolo 7.

1.2.2.3.5. Ammissione in Discarica

Ai sensi dell'articolo 7 i rifiuti possono essere collocati in discarica solo dopo trattamento.

Tale disposizione non si applica:

- a) rifiuti inerti il cui trattamento non sia tecnicamente fattibile;
- b) ai rifiuti il cui trattamento non contribuisce al raggiungimento delle finalità di cui all'articolo 1, riducendo la quantità di rifiuti o rischi per la salute umana e l'ambiente e non risulta indispensabile ai fini del rispetto dei limiti fissati dalla normativa vigente;

Nelle discariche per rifiuti inerti possono essere ammessi esclusivamente i rifiuti inerti che soddisfano i limiti fissati dalla normativa vigente.

Nelle discariche per rifiuti non pericolosi possono essere ammessi i seguenti rifiuti:

- a) rifiuti urbani;
- b) rifiuti non pericolosi di qualsiasi altra origine che soddisfano i criteri di ammissione previsti dalla normativa vigente;
- c) rifiuti pericolosi stabili e non reattivi che soddisfano i criteri di ammissione dal decreto di cui al comma 5.

Nelle discariche per rifiuti pericolosi possono essere ammessi solo rifiuti pericolosi che soddisfano i criteri fissati dalla normativa vigente.

Il comma 5 dell'articolo 7 rinvia la definizione dei criteri di ammissione in discarica all'emanazione di un decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio di concerto con i Ministri delle attività produttive e della salute, sentita la Conferenza permanente per i rapporti tra lo Stato, le Regioni e le Province autonome. Si tratta del già pubblicato Decreto 13 marzo 2003 "Criteri di ammissione dei rifiuti in discarica" (in Gazzetta ufficiale 21 marzo 2003, n.67).

Ai sensi dell'articolo 22, per la collocazione dei rifiuti il detentore deve fornire precise indicazioni sulla composizione, sulla capacità di produrre percolato, sul comportamento a lungo termine e sulle caratteristiche generali del rifiuto. In occasione del conferimento dei rifiuti il detentore deve presentare la documentazione attestante che il rifiuto è conforme ai criteri di ammissibilità riportati nell'Art. 7 e il gestore deve verificare la conformità delle caratteristiche del rifiuto.

1.2.2.3.6. *Obblighi e responsabilità del gestore della discarica*

I commi secondo e terzo dell'articolo 11 indicano espressamente alcuni obblighi del gestore, cioè il soggetto responsabile di una qualsiasi delle fasi di gestione di una discarica, dalla realizzazione e gestione fino al termine della gestione post-operativa compresa. Il decreto prevede che tale soggetto:

- 1) in occasione del conferimento dei rifiuti riceva dal detentore la documentazione attestante che il rifiuto è conforme ai criteri di ammissibilità previsti dal decreto di cui all'articolo 7, comma 5, per la specifica categoria di discarica;
- 2) conservi i certificati attestanti l'ammissibilità di cui al punto 1);
- 3) controlli la documentazione relativa ai rifiuti, compreso, se previsto, il formulario di identificazione di cui all'articolo 15 del D.Lgs. 22/97 e, se previsti i documenti di cui al regolamento (CEE) n.259/93 del Consiglio, del 1 febbraio 1993, relativo alla sorveglianza e al controllo delle discariche dei rifiuti all'interno della Comunità europea;
- 4) verifichi la conformità delle caratteristiche dei rifiuti indicate nel formulario di identificazione, di cui all'allegato B del Decreto 1 aprile 1998, n.145, ai criteri di ammissibilità previsti dal nuovo Decreto Legislativo;
- 5) effettui l'ispezione visiva di ogni carico di rifiuti conferiti in discarica prima e dopo lo scarico e verifichi la conformità del rifiuto alle caratteristiche indicate nel formulario di identificazione di cui al citato decreto del Ministro dell'Ambiente n.145 del 1998;
- 6) annoti nel registro di carico e scarico di rifiuti tutte le tipologie e informazioni relative alle caratteristiche e ai quantitativi di rifiuti depositati, con l'indicazione dell'origine e della data di consegna da parte del detentore, secondo le modalità previste dall'articolo 12, comma 1, lettera d) e comma 2 del D.Lgs. 22/97. Nel caso di rifiuti pericolosi il registro deve contenere apposita documentazione o mappatura atta ad individuare, con riferimento alla provenienza ed alla allocazione, il settore della discarica dove è smaltito il rifiuto pericoloso.

Il secondo comma dell'articolo 11 è esplicito nell'indicare il detentore quale soggetto obbligato (in previsione o in occasione del conferimento dei rifiuti e al fine dell'ammissione degli stessi in discarica) a presentare al gestore la documentazione attestante che il rifiuto è conforme ai criteri di ammissibilità previsti dal Decreto di cui all'articolo 7, comma 5, per la specifica categoria di discarica. In particolare nel

secondo periodo di tale secondo comma si ricorre al termine “certificati” per indicare i documenti che il detentore deve fornire al gestore all’atto del conferimento, esito finale di determinazioni analitiche eseguite sui rifiuti. Più difficile risulta la ricerca dell’obbligo di determinazioni analitiche da parte del gestore sui rifiuti ammessi in discarica in quanto le lettere b) e c) del comma terzo fanno riferimento agli obblighi:

- 1) di verificare la conformità delle caratteristiche dei rifiuti indicate nel formulario di identificazione ai criteri di ammissibilità previsti dal Decreto;
- 2) di verificare la conformità del rifiuto alle caratteristiche indicate nel formulario di identificazione (dopo l’effettuazione dell’ispezione visiva di ogni carico di rifiuti conferiti in discarica prima o dopo lo scarico).

Dunque, in tali casi il nuovo Decreto non fa riferimento a determinazioni analitiche da parte del gestore, anche se in effetti tali determinazioni sono le uniche in grado di verificare con una certa accortezza la conformità richiesta dalle norme richiamate. Pur tuttavia, un altro disposto contenuto nel medesimo comma terzo induce a ritenere che nei casi sopra esposti non sussista l’obbligo per il gestore di eseguire delle determinazioni analitiche sui rifiuti conferiti, in quanto le stesse vengono esplicitamente menzionate nella lettera f) del terzo comma il quale obbliga il gestore ad effettuare le verifiche analitiche della conformità del rifiuto ai criteri di ammissibilità, come indicato all’articolo 10, comma 1, punto g) e cioè nel caso in cui il provvedimento di autorizzazione alla costruzione e gestione di una discarica indichi eventuali determinazioni analitiche sui rifiuti conferiti, con cadenza stabilita dall’autorità territoriale competente e comunque con frequenza non superiore ad un anno. Quindi anche la norma in esame, che è l’unica che la menziona esplicitamente, indica come assolutamente eventuale (in quanto deve essere compresa nell’atto di autorizzazione all’esercizio della discarica rilasciato dall’autorità competente) e non obbligatoria la determinazione analitica sui rifiuti conferiti. Il decreto contempla inoltre, alcuni casi di esenzione assoluta di eseguire determinazioni analitiche sul rifiuto da parte del gestore. Nell’articolo 2 si esplicita riguardo ai rifiuti inerti, come, per i rifiuti riportati nella tabella 3, la possibilità di conferimento in discarica senza essere sottoposti ad accertamento analitico, in quanto già considerati conformi ai criteri specificati nella definizione di rifiuti inerti da cui all’articolo 2, lettera e), della direttiva 1999/31/CE ed ai criteri di ammissibilità.

Nell'articolo 3, riguardo gli impianti di discarica per rifiuti non pericolosi, viene esplicitato come possano essere smaltiti in tali impianti, senza alcuna caratterizzazione analitica le seguenti tipologie di rifiuti:

- 1) i rifiuti urbani di cui all'articolo 2, lettera b), del Decreto Legislativo 13 gennaio 2003, n.36, classificati come non pericolosi nel capitolo 20 dell'elenco europeo dei rifiuti e sottoposti a trattamento, le porzioni non pericolose dei rifiuti domestici raccolti separatamente e gli stessi rifiuti non pericolosi di altra origine ma di omologa composizione;
- 2) i rifiuti non pericolosi individuati in una lista positiva definita con Decreto del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, di concerto con i Ministri delle Attività Produttive e della Salute, sentito il parere della conferenza Stato-Regioni.

Si ritiene dunque che vi siano dei margini di ambiguità nei disposti normativi che disciplinano l'obbligo, da parte del gestore, di eseguire delle determinazioni analitiche sui rifiuti in ingresso in un impianto di discarica. Tale ambiguità è tanto più grave se si considera che la violazione di tutti gli obblighi di cui all'articolo 11 e quindi anche l'obbligo alle determinazioni analitiche, quando previste, comporta la seguente sanzione penale:

- 1) arresto da sei mesi a due anni e l'ammenda da lire cinque milioni a lire cinquanta milioni;
- 2) arresto da uno a tre anni e ammenda da lire dieci milioni a cento milioni se la discarica è destinata, anche in parte allo smaltimento di rifiuti pericolosi.

1.2.2.3.7. Disposizioni transitorie e finali

L'articolo 17 fornisce le indicazioni necessarie alle condizioni di esercizio degli impianti già esistenti e autorizzati, introducendoli in un regime transitorio che prevede la possibilità di continuare a ricevere fino al 16 luglio 2005, i rifiuti per cui sono state autorizzate.

Negli impianti di discarica "nuovi", che iniziano l'esercizio in data successiva a quella dell'entrata in vigore del Decreto, sia possibile smaltire:

- a) nelle discariche per rifiuti inerti, i rifiuti precedentemente avviati nelle discariche di II categoria, tipo A;

- b) nelle discariche per rifiuti non pericolosi, i rifiuti precedentemente inviati nelle discariche di prima categoria, e di II categoria tipo B;
- c) nelle discariche per rifiuti pericolosi, i rifiuti precedentemente avviati nelle discariche di II categoria, tipo C e terza categoria.

Quanto sopra previsto, può avvenire solo nel caso siano rispettate le prescrizioni ed i limiti di accettabilità previsti dalla Deliberazione del Comitato Interministeriale del 27/07/84, di cui all'articolo 6 del decreto del Presidente della Repubblica 8 agosto 1994 e successive modificazioni.

1.2.3. Decreto Ministeriale 13 marzo 2003

1.2.3.1. Articolo 1. Criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica

Il presente Decreto stabilisce i criteri di ammissibilità dei rifiuti in ciascuna categoria di discarica così come definite dall'articolo 4 del D.Lgs. 13 gennaio 2003 n.36.

Il produttore di rifiuti è tenuto ad effettuare la caratterizzazione di base di ciascuna categoria di rifiuti regolarmente prodotti, che consiste nella determinazione delle caratteristiche dei rifiuti, realizzata con la raccolta di tutte le informazioni necessarie per uno smaltimento finale in condizioni di sicurezza.

La caratterizzazione di base è a carico del produttore e deve essere effettuata in corrispondenza del primo conferimento e ripetuta ad ogni variazione significativa del processo che origina i rifiuti.

Se le caratteristiche di base di una tipologia di rifiuti dimostrano che gli stessi soddisfano i criteri di ammissibilità per una categoria di discarica, tali rifiuti sono considerati ammissibili nella corrispondente categoria. La mancata conformità dei criteri comporta l'inammissibilità dei rifiuti a tale categoria.

Al produttore dei rifiuti, o in caso di non determinabilità del produttore, al loro gestore, spetta la responsabilità di garantire che le informazioni fornite per la caratterizzazione sono corrette.

Il gestore è tenuto a conservare i dati richiesti per un periodo di cinque anni.

La verifica di conformità deve essere effettuata dal gestore sulla base dei dati forniti dal produttore in fase di caratterizzazione ad ogni variazione del processo di produzione del rifiuto o almeno una volta l'anno.

Per le partite di rifiuti non generati regolarmente, o quando si sospetti una contaminazione, i rifiuti devono essere sottoposti a specifiche analisi.

Nella tabella 1.7 vengono riportati i valori limite di concentrazione nell'eluato di test di lisciviazione con rapporto liquido/solido pari a 10 l/kg per l'accettabilità dei rifiuti in discariche per rifiuti inerti, non pericolosi e pericolosi.

Componenti	inerti	Non pericolosi	pericolosi
	L/S = 10 l/kg (mg/l)		
As	0,05	0,2	2,5
Ba	2	10	30
Cd	0,004	0,1	0,5
Cr totale	0,05	1	7
Cu	0,2	5	10
Hg	0,001	0,02	0,2
Mo	0,05	1	3
Ni	0,04	1	4
Pb	0,05	1	5
Sb	0,006	0,07	0,5
Se	0,01	0,05	0,7
Zn	0,4	5	20
Cloruri	80	1500	2500
Fluoruri	1	15	50
Cianuri	-	0,5	5
Solventi organici aromatici	-	0,4	4
Solventi organici azotati	-	0,2	2
Solventi organici clorurati	-	2	20
Pesticidi totali non fosforati	-	0,05	0,5
Pesticidi totali fosforati	-	0,1	1
Solfati	100	2000	5000
Phenon Index	0,1	-	-
DOC	50	80	100
TDS	400	6000	10000

Tabella 1.7 - Limiti di concentrazione nell'eluato per l'accettabilità in discariche

Possono essere smaltiti in discarica per rifiuti non pericolosi senza caratterizzazione i rifiuti urbani contenuti nell'art 3 del decreto del 13 Gennaio 2003 classificati come non pericolosi nel catalogo europeo dei rifiuti e sottoposti a trattamento.

Nell'Allegato 1 si trattano i criteri di ammissibilità per i rifiuti contenenti amianto e le modalità e i criteri di deposito.

Nell'Allegato 2 "Campionamento e analisi dei rifiuti" si stabiliscono i metodi di campionamento ed analisi. Il campionamento dei rifiuti ai fini della loro caratterizzazione deve essere effettuata in modo tale da ottenere un campione rappresentativo secondo i criteri, le procedure, i metodi e gli standard di cui alla norma UNI 10802 "Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi – Campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati".

1.3. Normativa della Regione Lazio

Il quadro legislativo della regione Lazio si articola principalmente sui seguenti provvedimenti normativi:

- la Legge Regionale n°53 dell'11/12/1986, recepimento delle disposizioni contenute nella normativa nazionale. Vengono altresì precisate le competenze regionali e le relative funzioni delegate agli Enti Locali in materia di autorizzazione e controllo. Ai sensi della L.R. 53/86, la Regione Lazio mantiene la competenza per l'approvazione dei progetti, l'autorizzazione all'installazione e all'esercizio degli impianti di trattamento e delle attività legate allo smaltimento (stoccaggio provvisorio, raccolta e trasporto) dei rifiuti pericolosi, mentre delega (titolo IV) le stesse funzioni alle Amministrazioni Provinciali per quanto concerne impianti ed attività legati allo smaltimento dei rifiuti urbani e di quelli speciali non pericolosi, subordinando in ogni caso il rilascio delle autorizzazioni di cui sopra al parere favorevole espresso dalla Consulta Regionale (istituita con l'art. 30), nonché dal CRIA se si tratta di impianti di termodistruzione;
- la Delibera della G.R. n°7077 del 06/08/1991, che individua il fabbisogno programmato di smaltimento dei rifiuti industriali a livello regionale, articolandolo per tipologia impiantistica di trattamento e, in base ad esso, dimensiona un sistema integrato di impianti atto a garantire la relativa copertura;

- il Regolamento n°1 del 14/01/1998, emanato in attuazione dell'art.19 della Legge Regionale 53/86, sostitutivo della Delibera della G.R. 6089 dell' 08/10/1987; stabilisce le procedure per la presentazione delle domande di autorizzazione ad esercitare attività di smaltimento di rifiuti, precisando inoltre l'iter seguito per il rilascio delle autorizzazioni stesse degli enti titolari della potestà autorizzativa;
- la Legge Regionale n°27 del 09/07/1998, che disciplina la gestione dei rifiuti nella Regione in coerenza con il Decreto Legislativo n°22 del 05/02/1997 e successiva modifiche, e definisce le funzioni amministrative di competenza regionale, provinciale e comunale. Nell'art.3 vengono enunciati alcuni principi generali cui gli enti preposti al servizio di smaltimento sono tenuti a dare attuazione. Si notano, tra gli altri, alcuni punti in cui si invita a promuovere il recupero, anche energetico, dei rifiuti e a prevenire e ridurre la produzione e la pericolosità degli stessi; questo tipo di approccio alla gestione dei rifiuti tende a creare una strategia di gestione integrata. Viene inoltre riconfermato il criterio per lo smaltimento dei rifiuti, per cui i rifiuti prodotti nell'ambito del territorio regionale non possono essere smaltiti in altre Regioni, né i titolari degli impianti di smaltimento possono ricevere rifiuti provenienti da altre Regioni. Con l'approvazione della presente Legge vengono abrogate le Leggi Regionali n°38 del 22/05/1995, n°5 del 10/01/1996 e n°19 del 23/05/1996.

Capitolo 2

PRODUZIONE E GESTIONE DEI RIFIUTI URBANI

2.1. La produzione di rifiuti urbani*

2.1.1. La realtà italiana

In tabella 2.1 ed in figura 2.1 sono mostrate le produzioni nazionali di Rifiuti Solidi Urbani (RSU) degli ultimi anni. Per quanto riguarda il 2002, sono disponibili i dati relativi a 93 province che consentono di delineare un quadro esaustivo della produzione complessiva di rifiuti urbani (RU) anche per il suddetto anno. In base a stime condotte a partire da tali dati, la produzione di rifiuti urbani per l'anno 2002 si avvicina a 29.8 milioni di tonnellate con un incremento dell'1.3% rispetto al 2001, in cui la produzione di rifiuti urbani si attestava a 29.4 milioni di tonnellate con un incremento, rispetto al 2000, pari all'1.6%. Si conferma, pertanto, la tendenza alla riduzione del tasso di crescita della produzione già osservato nel periodo 1999-2000; dopo un significativo incremento pari al 5.7% circa, registrato nel biennio 1998-1999 (il più elevato del 1995-2001). Nel complesso la produzione è aumentata, dal 1995 al 2002, del 15% con un tasso di crescita medio annuo pari al 2.2% circa.

L'analisi dei dati relativi al 2001 per macroarea geografica evidenzia, rispetto al 2000, incrementi lievi di produzione al Nord (+0.9%) ed al Sud (+0.4%); il Centro ha invece evidenziato il dato di crescita maggiore (+4.6%), facendo anche registrare il maggior incremento dell'intero periodo 1996-2001 (+20.8% a fronte di un +16.0% per il Nord e

* APAT, 2003

un 5.3% per il Sud). Gli andamenti complessivi di produzione fatti registrare dalle regioni del Nord e del Sud nel 2001, sembrerebbero sostanzialmente confermati per il 2002, in base ai dati provvisori disponibili per tale anno. Le prime farebbero registrare una crescita pari all'1.6%, le seconde un incremento inferiore all'1%. Sensibilmente inferiore a quello del 2001 appare, invece, il tasso di crescita della produzione delle regioni del Centro, che si attesta all'1.1% circa. Con riferimento ai livelli di produzione pro capite, mostrati nella tabella 2.1 e nelle figure 2.5 e 2.6, i maggiori valori di produzione per il 2001 si riscontrano per il Centro, con 595.8 kg/ab per anno ed i più bassi per il Sud, con 463.6 kg/ab per anno, confermando quanto già messo in evidenza dai dati relativi agli anni precedenti. Su base nazionale invece, il valore si attesta a 516 kg/ab per anno, al di sotto della media Europea stimata in circa 527 kg/ab per anno. Nel 2002, sulla base dei dati provvisori disponibili, il pro capite del Nord dovrebbe raggiungere i 532.4 kg/ab per anno, quello del Centro i 602.3 kg/ab per anno e quello del Sud i 468.1 kg/ab per anno, portando il valore medio nazionale a 522.6 kg/ab per anno (figure 2.3÷2.6).

Anno	RSU prodotti (10 ⁶ t)	Produzione pro capite (kg ab ⁻¹ anno ⁻¹)	Fonte dati
1991	20,0	350	Ministero dell'Ambiente (1993)
1993-1994	22,7	398	Ministero dell'Ambiente (1997)
1995	25,8	450	Federambiente, 1996
1996	26,0	452	ANPA (1998)
1997	26,6	462	ANPA-ONR (1999)
1998	26,8	466	ANPA-ONR (2000)
1999	28,4	492	ANPA-ONR (2001)
2000	29,0	501	ANPA-ONR (2002)
2001	29,4	516	ANPA-ONR (2003)
2002	29,8	523	ANPA-ONR (2003)

Tabella 2. 1 - Produzione nazionale RSU e produzione pro capite media (1991-2002)

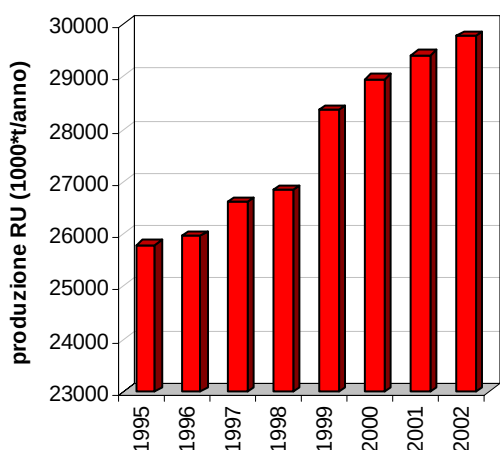


Figura 2.1 – Produzione di RU in Italia, anni 1995-2002

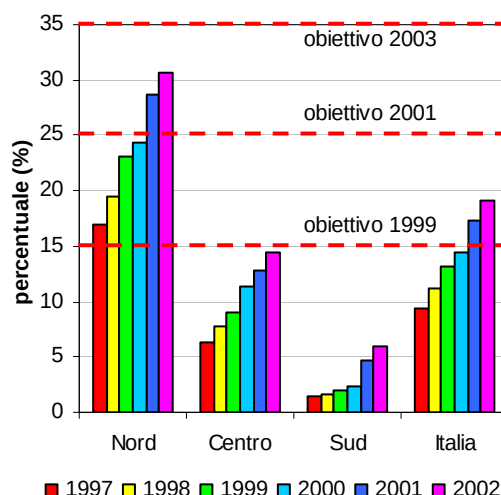


Figura 2.2 – Raccolta differenziata in Italia, anni 1997-2002



Figura 2.3 – Produzione dei rifiuti urbani per regione nell'anno 2001 (1000-t)



Figura 2.4 – Produzione dei rifiuti urbani per regione nell'anno 2002 (1000-t)

Analizzando i dati di produzione a livello regionale i maggiori incrementi tra il 2000 ed il 2001 si registrano per Campania, Umbria, Lazio e Calabria (tra il 5.6% ed il 6.3%) seguite da Sardegna, Toscana, Marche e Abruzzo (tra il 3% ed il 4%) mentre in calo appare la produzione di Molise (-12.8%), Sicilia (-6.9%), Trentino Alto Adige, Valle d'Aosta (tra il -2.2% ed il -2.7%) ed, in minor misura, quella di Puglia, Friuli Venezia

Giulia ed Emilia Romagna (tra -0.7% e -1.4%). Per le altre regioni si rilevano, invece, crescite percentuali contenute.



Figura 2.5 – Produzione procapite dei rifiuti urbani nell'anno 2001 (kg/abitante*anno)



Figura 2.6 – Produzione procapite dei rifiuti urbani nell'anno 2002 (kg/abitante*anno)

2.1.2. La situazione in Europa

La produzione dei rifiuti urbani nei Paesi dell'Unione Europea è pari, attualmente, ad oltre 198 milioni di tonnellate che, a fronte di una popolazione di 375 milioni di abitanti, equivale a una media pro capite di 527 kg/abitante per anno. L'analisi dei dati evidenzia che il Lussemburgo (anno di riferimento 1999), dove vengono prodotte circa 0.3 milioni di tonnellate di rifiuti, fa registrare il pro capite più elevato, con 648 kg/abitante per anno. Gli altri paesi con un rilevante il livello pro capite di rifiuti urbani sono, nell'ordine, la Danimarca (1999) con un pro capite di 627 kg/abitante per anno, la Spagna (1999) con 621 kg/abitante per anno e l'Olanda con 611 kg/abitante per anno. Per quanto riguarda la Germania, dove si registra un pro capite di 485 kg/abitante per anno (1998), va evidenziato che nel totale di rifiuti prodotti, non sono contemplati tutti i rifiuti di imballaggio raccolti da Duale System Deutschland, che rappresentano una grossa percentuale di rifiuti urbani (figura 2.7).

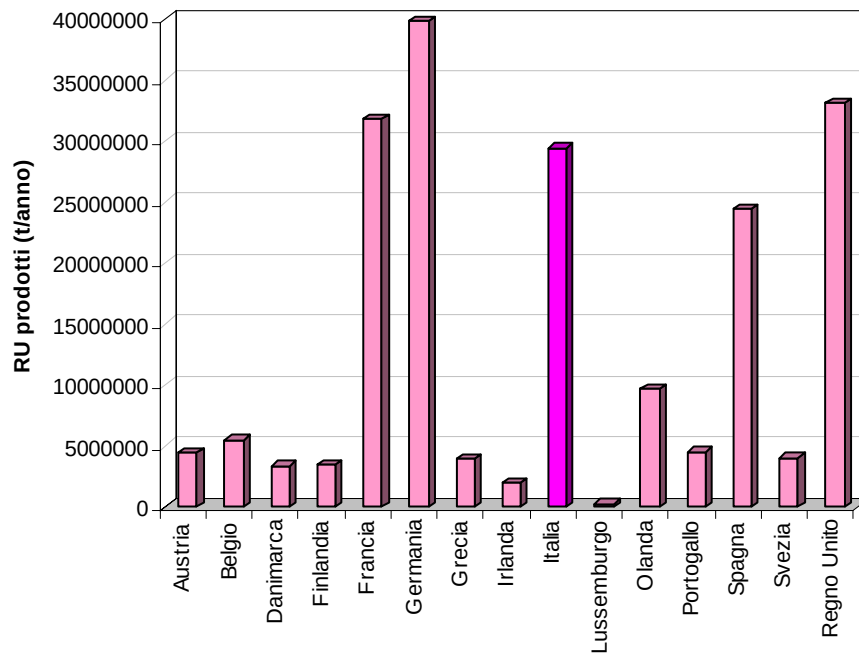


Figura 2.7 – Produzione di Rifiuti Urbani nei Paesi della UE

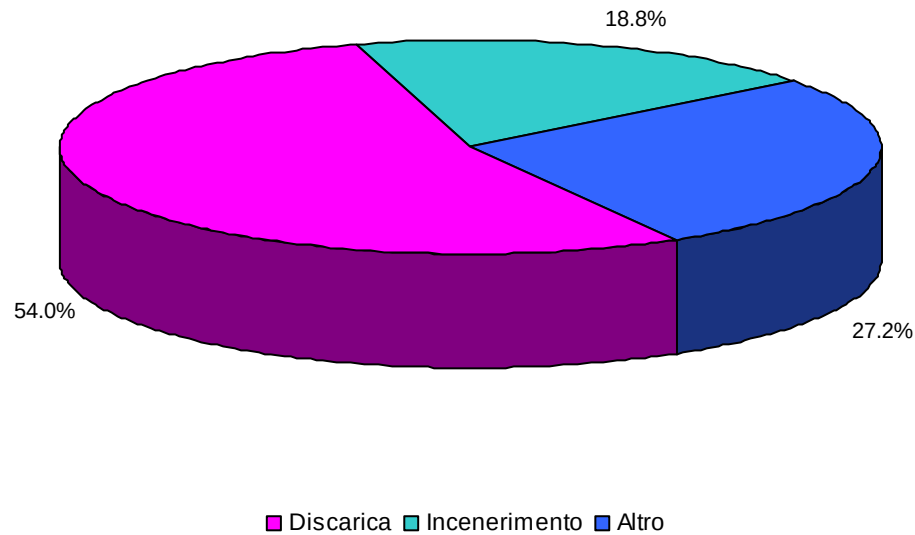


Figura 2.8 – Gestione dei Rifiuti Urbani nella UE

Per quanto riguarda la gestione dei rifiuti urbani in ambito europeo, occorre evidenziare come, nonostante i progressi registrati negli ultimi anni in termini di recupero e riciclaggio, la discarica, il cui impiego, a livello europeo, risulta di circa il 54%,

rappresenta, ancora, l'opzione maggiormente utilizzata. L'incenerimento con recupero di energia costituisce circa il 19% ed altre forme di recupero quali, ad esempio, il riciclaggio ed il compostaggio, rappresentano circa il 27% (figura 2.8).

Dall'analisi dei dati relativi alle diverse forme di gestione dei rifiuti nei singoli Stati (figura 2.9), si evidenzia come, laddove minore è il ricorso alla discarica, più alto è l'utilizzo dell'incenerimento con recupero di energia e di altre forme di recupero. E' il caso, ad esempio della Danimarca, dove a fronte di un ricorso alla discarica del 10.8%, si registra un utilizzo della termovalorizzazione di circa il 50% e di altre forme di recupero pari a circa il 39%. Decisamente diversa è, invece, la situazione in Paesi come la Grecia e l'Irlanda dove i rifiuti smaltiti in discarica rappresentano, oltre il 91%. In Italia, dove notevoli sono i progressi conseguiti in materia di termovalorizzazione e di altre forme di gestione dei rifiuti, risulta ancora elevato il ricorso alla discarica (65.3%).

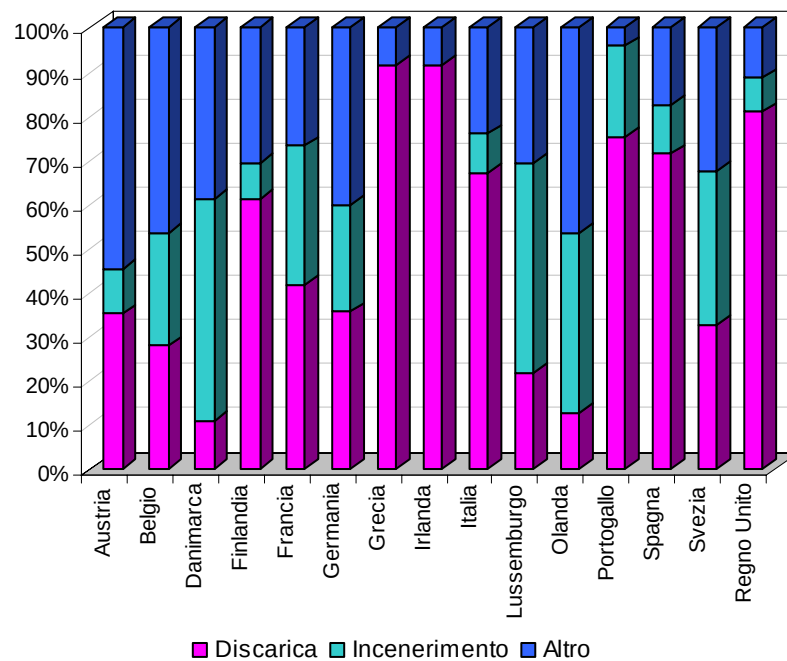


Figura 2.9 – Gestione dei Rifiuti Urbani nella UE

Per la produzione ed alla gestione dei rifiuti pericolosi, si può evidenziare un tenore in termini di recupero molto variabile e difficilmente confrontabile tra i diversi Paesi dell'Unione europea. L'analisi dei dati indica che il tasso di recupero si aggira, mediamente, intorno al 27% e che soltanto quattro Stati membri su 15 (Lussemburgo, Spagna, Irlanda e Danimarca) hanno raggiunto un livello pari a circa il 40%, con una

significativa diminuzione dei rifiuti conferiti in discarica. Inoltre, a differenza di quanto riscontrato per i rifiuti urbani, il livello medio di conferimento dei rifiuti in discarica è di circa il 22%. Per quanto riguarda l'Italia, a fronte di un totale di rifiuti pericolosi di circa 4.2 milioni di tonnellate (anno 2001), il tasso di recupero è di circa il 30.2%; i rifiuti smaltiti in discarica rappresentano circa il 19%.

Particolare attenzione va posta anche alla produzione ed alla gestione dei rifiuti biodegradabili, per i quali i dati disponibili evidenziano notevoli differenze nella stima delle loro quantità. Le disposizioni di cui all'art. 5 della direttiva 99/31/CE in materia di discariche fissano obiettivi di riduzione dell'allocazione in discarica dei rifiuti biodegradabili, prendendo come riferimento l'anno 1995.

Notevole è, inoltre, la difficoltà di reperire dati sulla composizione dei rifiuti che consentano di stimare in maniera più attendibile le quantità riferibili alla sola frazione organica biodegradabile. Risulta, altresì, evidente che quote rilevanti di detta frazione finiscono ancora, nella maggior parte dei Paesi dell'Unione, in discarica, generando non pochi problemi dal punto di vista ambientale. Questo fa presupporre la necessità di attivare specifici strumenti per poter raggiungere gli obiettivi fissati dalla direttiva.

Riguardo agli strumenti e alle strategie già utilizzate dai diversi Paesi per ridurre le quantità di rifiuti biodegradabili allocati in discarica, si segnalano:

- specifici obblighi di attivazione della raccolta differenziata dei rifiuti biodegradabili;
- obblighi di pretrattamento dei rifiuti smaltiti in discarica;
- incentivazione dell'incenerimento;
- divieti allo smaltimento in discarica di rifiuti urbani biodegradabili;
- tasse per l'incenerimento e lo smaltimento dei rifiuti in discarica;
- altri strumenti fiscali atti a scoraggiare lo smaltimento in discarica.

L'uso di tali strumenti è diverso nei vari Paesi; in particolare, quelli che hanno già raggiunto i target fissati dalla direttiva europea, applicano una combinazione degli strumenti.

L'analisi dei dati fin qui illustrati, mostra un quadro in continua evoluzione e la necessità di disporre di dati aggiornati che, allo stato attuale, risultano difficilmente reperibili. L'attuazione di importanti direttive quali, ad esempio, la direttiva 99/31/CE in materia di discariche e la direttiva 2000/76/CE sull'incenerimento dei rifiuti dovrebbe dare maggior sviluppo alle politiche di gestione integrata dei rifiuti adottate dai diversi

Paesi dell'Unione Europea che, finalizzate ad un uso razionale e sostenibile delle risorse, devono essere impostate seguendo un rigoroso ordine gerarchico di priorità:

- riduzione della produzione e della pericolosità dei rifiuti;
- riutilizzo e valorizzazione dei rifiuti sotto forma di materia e di energia;
- smaltimento in condizioni di sicurezza dei soli rifiuti che non hanno altra possibilità di recupero o trattamento.

Nelle normative vigenti a livello di diversi Paesi europei in materia di gestione dei rifiuti, ed in particolare in materia di smaltimento in discarica, è possibile individuare principi ed obiettivi comuni finalizzati all'attuazione del citato ordine gerarchico di priorità.

Specifiche disposizioni legislative mirano a:

- privilegiare quanto più possibile il recupero di materia ed energia dai rifiuti, ponendo limiti sempre più severi sullo smaltimento in discarica;
- limitare il contenuto organico dei rifiuti destinati alla discarica dal momento che il materiale biodegradabile, oltre a essere causa di cedimenti e instabilità nel corpo della discarica, rende difficile mantenere l'integrità del sistema di copertura, e rappresenta una delle principali fonti di emissione di metano, responsabile del riscaldamento dell'atmosfera;
- vietare lo smaltimento di rifiuti che non abbiano subito un trattamento volto a ridurre la pericolosità e a migliorare le caratteristiche meccaniche dei rifiuti.

Alcuni Paesi dell'Unione europea quali, Francia, Germania e Austria, avendo introdotto nella propria legislazione in materia di discariche limiti più bassi di quelli previsti dalla direttiva 99/31/CE, sul contenuto di sostanza organica nei rifiuti ammessi, hanno, di fatto, imposto il pretrattamento termico di quasi tutte le tipologie di rifiuti da allocare in discarica. Nelle legislazioni austriaca e tedesca è previsto, a partire, rispettivamente, dal 2004 e dal 2005, il divieto di smaltire in discarica rifiuti con potere calorifico inferiore a 6000 kJ/kg. In Francia la legge 14/7/92 individua nell'anno 2002 il limite oltre il quale verranno ammessi in discarica unicamente i cosiddetti rifiuti ultimi, quei rifiuti, cioè *“che risultano da un processo di trattamento dei rifiuti, e che non sono più suscettibili di essere trattati nelle condizioni tecniche ed economiche del momento, specialmente al fine dell'estrazione della parte valorizzabile o per la riduzione delle sue caratteristiche inquinanti o pericolose.”*

In Germania la pratica dello smaltimento dei rifiuti in discarica viene decisamente subordinata alla riutilizzazione ed al riciclo dei prodotti e quindi presa in considerazione solo in mancanza di alternative, e a valle di un trattamento preliminare atto a ridurre il grado di pericolosità del rifiuto. I criteri per l'ammissibilità dei rifiuti in discarica prevedono limiti sulla quantità di sostanza organica, espressa come perdita ponderale per incenerimento o percentuale di TOC, e sui parametri di consistenza del rifiuto quali la resistenza trasversale, la deformazione assiale e resistenza alla compressione non confinata.

In Belgio, ed in particolare nella Région Wallonne, il Decreto 27/6/96 fissa l'interdizione della messa in discarica dei rifiuti per i quali si sia accertato il rischio di tale tipo di smaltimento oppure la possibilità di recuperare materia o energia. La messa in discarica dei rifiuti organici biodegradabili non sarà più possibile a partire dal 1° gennaio 2010.

In Italia, il D.Lgs. 36/2003 introduce, come già evidenziato, a partire dal 1° gennaio 2007, il divieto di smaltire in discarica i rifiuti con potere calorifico inferiore a 13000 kJ/kg; tale disposizione imporrà la ricerca di forme alternative di smaltimento per quei rifiuti, quali, ad esempio, il fluff di macinazione degli autoveicoli, dotati di un buon potere calorifico. Inoltre, i rigidi criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica fissati dal D.M. 13 marzo 2003, soprattutto, per quanto attiene al contenuto di sostanza organica (DOC e TOC), non consentiranno lo smaltimento in discarica di molte tipologie di rifiuti, attualmente ammesse, ad elevato contenuto di sostanze organiche, avviandole verso forme di trattamento termico.

2.1.3. Produzione dei rifiuti e crescita economica

Il 27 maggio del 2003 la Commissione della Comunità Europea ha adottato un documento riguardante “... *una strategia sulla prevenzione e sul riciclaggio dei rifiuti*”, attraverso cui invita tutti gli interessati a fornire i loro commenti sulle opzioni prospettate inerenti la futura politica dell'Unione in merito principalmente a:

- come prevenire la produzione dei rifiuti;
- come ridurre l'impiego delle risorse naturali;
- quali rifiuti riciclare.

È l'implicito riconoscimento che quanto in precedenza conclamato, anche attraverso Direttive coercitive, si è dimostrato alla verifica dei fatti quanto meno ambizioso, spesso limitato a enunciazioni di principio che si sono dimostrate esercitazioni teoriche rimaste inapplicate. All'inizio degli anni '90, la strategia europea in materia di rifiuti sembrava finalmente decisa. In particolare la prevenzione della produzione dei rifiuti sembrava rappresentare l'obiettivo principale e prioritario di qualsiasi provvedimento adottato nel settore dei rifiuti. Tuttavia non si può negare che nel settore della produzione dei rifiuti esista una netta discrepanza tra gli impegni presi e i risultati ottenuti. Il concetto di prevenzione, infatti, ricorre in quasi tutti i documenti comunitari e nazionali di gestione dei rifiuti come obiettivo primario da raggiungere. Tuttavia al di là dell'introduzione di questo termine negli strumenti legislativi e nei piani di gestione, si è fatto ben poco per dargli concreta attuazione: è evidente che la riduzione nella produzione dei rifiuti debba passare attraverso un cambiamento del modo di produrre e di consumare (prodotti a vita più lunga, meno imballaggi, maggior riutilizzo dei prodotti). Tuttavia, con rare eccezioni, questo cambiamento non ha avuto luogo; anzi gli attuali modelli di produzione si stanno orientando piuttosto nella direzione opposta. Il Quinto Programma comunitario di azione ambientale ha previsto, come obiettivo per il 2000, la stabilizzazione della produzione dei rifiuti urbani a 300 kg pro capite all'anno (il livello del 1985). Dalle stime commentate nei paragrafi precedenti è evidente che la produzione pro capite supera i 500 kg, per cui ci si può legittimamente chiedere a cosa sia servito fissare tale obiettivo. In altri termini è possibile affermare che la produzione dei rifiuti rappresenta l'altra faccia del mercato interno: si produce di più, si trasporta di più, si consuma di più, ma si producono più rifiuti. Un risultato ben diverso da quello atteso, avendo la Commissione dell'Unione europea pianificato, invece, un arresto della crescita dei rifiuti. In effetti nell'applicazione della "gerarchia dei principi di gestione", l'Europa ha saltato la politica di prevenzione e ha giocato la seconda carta, il recupero. Il riciclaggio (che per altro interviene a valle della produzione dei rifiuti), non rappresenta un'azione preventiva, e per di più, non alleggerisce il problema quantitativo dello smaltimento. Quanto viene riciclato, prima o poi ridiventa rifiuto, e dopo un certo numero di passaggi, non essendo più adatto ad alcun riciclaggio e recupero, diviene rifiuto ultimo. Quando il circolo sarà giunto a regime (rifiuti → recupero → riciclaggio → rifiuti → recupero → riciclaggio → rifiuti.....→ rifiuti ultimi), il ritmo di produzione dei rifiuti (rifiuti nuovi + rifiuti ultimi), se non si interviene in termini di prevenzione,

sarà quantitativamente quello che si sarebbe avuto senza che fosse intervenuto il riciclo. Il riciclaggio dei materiali è comunque dettato dalla non illimitata disponibilità in natura di materie prime, e dalla necessità di contenere quanto più possibile lo sfruttamento delle risorse energetiche, altrettanto non illimitate. Ogni materiale recuperato racchiude, infatti, oltre al contenuto energetico rappresentato dal suo potere calorifico, anche l'energia impiegata nel proprio processo di produzione. Il risparmio energetico ottenuto dal riciclaggio di materiali presenti nei rifiuti urbani risulta perciò elevato anche considerando i costi di raccolta e selezione. È importante precisare che con il termine "riciclaggio" si intende la reintroduzione di materiali di recupero nello stesso ciclo produttivo di provenienza per ottenere un prodotto con caratteristiche simili al prodotto di partenza. Mentre, ad esempio, dal "recupero" degli scarti vegetali si ottiene "compost", dal recupero di materiali combustibili si ottiene energia, dal riciclaggio del vetro si otterrà ancora vetro, dalla carta altra carta e così via. Esistono quindi degli impianti di "valorizzazione" in cui i materiali per i quali è previsto il riciclaggio, vengono depurati da eventuali materiali estranei, lavati, separati prima di essere impiegati per la produzione di nuovi manufatti. Il riciclaggio avverrà poi direttamente negli impianti in cui detti materiali andranno a sostituire parte della materia prima: carta alle cartiere, vetro alle vetrerie, metalli alle fonderie/acciaierie, plastica ai diversi impianti utilizzatori. Prescindendo dai rifiuti pericolosi, per i quali il principale obiettivo è l'inertizzazione, il recupero di materiali dai rifiuti si traduce in "inquinamento evitato", nel momento in cui queste sostanze sono riutilizzate, ma è altresì causa di "inquinamento indotto" da parte delle stesse operazioni di raccolta differenziata e degli impianti nei quali viene operato il recupero. È intuitivo che l'inquinamento evitato cresca linearmente con i quantitativi di materiali recuperati; diversamente andranno le cose per l'inquinamento indotto, in quanto lo stesso crescerà esponenzialmente con l'aumento di percentuale di raccolta differenziata, dal momento che essa renderà disponibili flussi distinti sempre più poveri in termini di materie prime da recuperare e molto più problematici nella fase di valorizzazione. Il calcolo della percentuale ottimale della raccolta differenziata permetterebbe di porre degli obiettivi di recupero che consentano la massimizzazione dei vantaggi ambientali della raccolta differenziata: spingere la raccolta oltre tale percentuale diventa progressivamente meno vantaggioso dal punto di vista ambientale; non risulta che il limite del 35% previsto nel D.Lgs.

22/1997 sia stato determinato valutando e tenendo conto dei limiti del vantaggio conseguibile.

Il VI Programma d'azione comunitaria in materia d'ambiente, che ha come riferimento temporale il periodo 2001-2010, riconosce, nell'inesorabile produzione dei rifiuti, uno degli aspetti più problematici della politica ambientale della UE. La stessa propone, per risolvere tale problema, di sganciare la generazione dei rifiuti dalla crescita economica, ponendo maggiore enfasi sul riciclaggio e sulla prevenzione della generazione dei rifiuti. Il che se è vero in linea teorica, risulta assolutamente non vero in linea pratica essendo i termini reali e concreti del tutto difformi. Le statistiche disponibili mostrano, con gli attuali modelli di produzione e consumo, che esiste un legame positivo fra crescita economica e produzione dei rifiuti. Al 2010 si prevede infatti in Europa un incremento tra il 40 e il 60% dei rifiuti cartacei, di vetro, di plastica e del 35% per le automobili da rottamare, rispetto al livello del 1990.

Quindi da un lato la coscienza dei consumatori non è per nulla pronta a ridurre i consumi, così come la produzione non è per nulla pronta a ridurre i beni che produce fino a quando il consumo vorrà e potrà assorbirli. Il quadro diventa ancora più difficile a causa dell'allargamento della UE ad altri Paesi: si tratta infatti di Paesi che derivano in generale dall'ex blocco comunista e, come tali, sottosviluppati economicamente; con l'ingresso nella comunità europea, tali paesi ambiscono a recuperare il ritardo di quasi cinquanta anni nei loro processi produttivi ed economici, e per i quali il miglioramento delle forme di gestione dei rifiuti, cui non può corrispondere un aumento dei costi, comporterebbe un imponente investimento in iniziative e infrastrutture che tali Paesi, non sono assolutamente in grado di sopportare e di assorbire avendo ben altri problemi da avviare a soluzione.

Di fatto resta la constatazione che, sebbene la prevenzione della produzione dei rifiuti sia stata posta come obiettivo principale per molti anni, sia nei programmi nazionali che in quello comunitario di programmazione della gestione dei rifiuti solidi urbani, i progressi conseguiti hanno di fatto impedito che gli obiettivi di prevenzione nella produzione dei rifiuti abbiano potuto essere messi in atto. La mancanza di progressi può essere anche parzialmente spiegata con l'assenza di una strategia per la promozione della prevenzione nella produzione; in particolare, i target venivano a volte definiti senza darne alcuna giustificazione e senza indicare mezzi e modalità per conseguirli. Tali esperienze mostrano che una politica di contenimento della produzione dei rifiuti

che possa avere prospettive di successo, richiede che venga basata su di una precisa analisi scientifica, in particolare per quanto riguarda la correlazione tra peso e volume dei rifiuti prodotti, la loro pericolosità, i rischi correlati e il relativo impatto ambientale. In ogni caso, ogni target dovrà essere basato su di una robusta valutazione dei trend di generazione dei rifiuti nei diversi settori economici, così come il loro potenziale di prevenzione della produzione degli stessi; la definizione dei target deve comunque essere accompagnata da una valutazione del range potenziale di misure attraverso le quali sia possibile conseguirli. Molti dei precedenti criteri per definire i target, sono stati basati sul peso o sul volume dei rifiuti prodotti. Tuttavia è criticabile che peso e volume siano i più appropriati indicatori dell'impatto ambientale dei rifiuti. Il realtà il rapporto tra produzione e impatto è più complesso, poiché le modificazioni nei modelli di generazione dei rifiuti hanno effetto non solo sulla quantità dei rifiuti generati, ma anche sul tipo e la qualità degli stessi. Per esempio, il tendere verso materiali di imballaggio più leggeri non necessariamente riduce l'impatto ambientale degli imballaggi, sia durante la fase terminale del ciclo di vita che durante l'intero ciclo di vita stesso. In ogni caso data la complessità insita in ogni tentativo di individuare indicatori compositi, un'alternativa pratica agli attuali indicatori, peso e volume, non è ancora disponibile.

Per quanto riguarda l'Italia, la raccolta differenziata ha raggiunto nel 2001 i 5.1 milioni di tonnellate pari al 17.4% della produzione totale, con una crescita della quota percentuale, rispetto al 2000, del 3%. In termini assoluti l'incremento, il più elevato dell'intero quinquennio 1997-2001, risulta superiore alle 940.000 tonnellate (tabella 2.2, figura 2.2). Con due anni di ritardo vengono, pertanto, conseguiti, a livello nazionale gli obiettivi fissati dal D.Lgs 22/97 per il 1999. La situazione appare, però, decisamente diversificata passando da una macroarea geografica all'altra: infatti, mentre il Nord con un tasso di raccolta differenziata pari al 28.6% raggiunge e supera, nei tempi previsti, l'obiettivo fissato dalla normativa, il Sud, pur raddoppiando nel 2001 i quantitativi raccolti nel precedente anno, si colloca ancora a valori percentuali bassi (4.7%), lontani dai target individuati dal D.Lgs. 22/97. Il Centro, infine, attestandosi al 12.8% fa registrare un ulteriore incremento della raccolta differenziata rispetto al 2000, tuttavia non raggiunge, ancora, né gli obiettivi fissati per il 1999 né quelli inerenti il 2001.

Per l'anno 2002, stimando i valori attinenti alle 10 province per le quali non erano disponibili informazioni, la raccolta differenziata, si attesterebbe intorno ai 5.7 milioni

di tonnellate che, in termini percentuali, rappresentano il 19.1% della produzione totale di rifiuti urbani. La crescita della quota percentuale, pari a +1.7%, risulterebbe, pertanto, inferiore a quella fatta registrare nel precedente biennio e non consentirebbe ancora di conseguire, a livello nazionale, gli obiettivi fissati per il 2001. Con riferimento alle singole macroaree si può rilevare come al Nord, la raccolta differenziata si attesti, nel 2002, intorno ai 4.2 milioni di tonnellate, pari al 30.6% della produzione totale della macroarea stessa, al Centro superiori le 950.000 tonnellate (14.%) ed al Sud le 575.000 tonnellate (6.0%).

	1999		2000		2001		2002*	
	(t)	(%)	(t)	(%)	(t)	(%)	(t)	(%)
Nord	2.969.455	23,1	3.244.390	24,4	3.833.462	28,6	4.165.810	30,6
Centro	547.404	9,0	706.325	11,4	835.084	12,8	953.169	14,5
Sud	190.705	2,0	230.333	2,4	446.250	4,7	575.022	6,0
Italia	3.707.546	13,1	4.181.048	14,4	5.144.795	17,4	5.693.900	19,1

*dati provvisori

Tabella 2.2 – Dati sulla raccolta differenziata

L'analisi dei dati su scala regionale con riferimento all'anno 2001 (figura 2.10), evidenzia, elevati livelli di raccolta differenziata per la Lombardia, che con il 36.% supera con ben due anni di anticipo l'obiettivo fissato dal D.Lgs 22/97 per il 2003, per il Veneto (34.5%), ormai prossimo a tale obiettivo. Quest'ultima regione, in particolare, fa segnare un notevole incremento della raccolta rispetto al 2000, anno in cui la percentuale si era attestata al 26.6%. L'Emilia Romagna, dal canto suo, sfiora, con il 24.7% l'obiettivo fissato dalla normativa per il 2001, seguita da Toscana (24.4%), Trentino Alto Adige (23.5%), Piemonte (21.6%) e Friuli Venezia Giulia (21.5%). Una certa crescita della raccolta differenziata rispetto al 2000 può essere, altresì, osservata per diverse regioni del sud Italia ed in particolare modo per la Campania la cui percentuale passa dall'1.8% al 6.1% e l'Abruzzo (dal 6.1% all'8.9%). Nel 2002 si possono notare degli incrementi nella raccolta differenziata anche per le regioni Trentino Alto Adige, Veneto, Emilia Romagna, Toscana, Lazio, Basilicata e Calabria. (figura 2.11)



Figura 2.10 – Percentuali di raccolta differenziata nell'anno 2001



Figura 2.11 – Percentuali di raccolta differenziata nell'anno 2002

In tale contesto è importante riconoscere che, per massimizzare i risultati, deve essere stabilito un diretto collegamento tra prevenzione nella produzione dei rifiuti e prevenzione dell'inquinamento. Ciò richiede di modificare usi e costumi dei consumatori, dei produttori e di altri attori dell'economia, comportando approcci che vanno oltre una politica sui rifiuti nel senso stretto del termine e che invece entrano nella gestione delle risorse e negli aspetti economici e strategici della produzione industriale e del commercio. Per sperare in un risultato positivo perseguibile con un tale tipo di intervento, quando anche la Comunità Europea fosse in grado di poterla definire ed applicare, occorrerà anche il contributo del consumatore, del commerciante e del produttore che dovrebbero essere coinvolti (su basi volontarie?) nel cooperare con le loro scelte, nell'applicazione di criteri innovativi nella scelta, nell'uso e nel consumo di nuovi prodotti configurati nella prospettiva della riduzione della produzione di rifiuti.

Basti pensare che attualmente, se si considerano anche i rifiuti generati dal processo di produzione di un bene, il peso reale di uno spazzolino da denti, quando, al termine del suo ciclo di vita, viene gettato via e diventa rifiuto, ammonta a 1.5 kg; quello di un telefonino cellulare a 75 kg e quello di un personal computer a 1500 kg. In pratica circa il 75% dei materiali usati nei processi industriali non risulta nei prodotti finali. Se una

strategia deve esserci, sarebbe logico concentrare l'attenzione e gli interventi nel 75% piuttosto che sullo spazzolino da denti al termine del suo ciclo di vita.

2.2. La gestione dei rifiuti*

L'analisi dei dati relativi al 2001 conferma la diminuzione dello smaltimento in discarica già registrato per il 2000, anche se tale forma di gestione appare sempre la più diffusa, ed un aumento delle altre tipologie di trattamento e smaltimento quali il compostaggio e la termovalorizzazione (figura 2.12). Rispetto al 2000, nel 2001 si registra una flessione dello smaltimento in discarica di circa 5.3 punti percentuali, mentre aumentano le quantità di rifiuti avviate a recupero (+2.4 punti percentuali negli impianti di selezione biostabilizzato e CDR, +1.7% in impianti che trattano frazioni selezionate, +1% per le altre forme di recupero); sostanzialmente stabile sembra essere, invece, il quantitativo avviato ad impianti di incenerimento che passa dall'8.5% del 2000 all'8.7% del 2001. Il 2002, nonostante i dati ancora incompleti, fa registrare un ulteriore incremento dei trattamenti a valle delle raccolte differenziate dovuto, principalmente, al trattamento meccanico biologico (che passa da 1.6 a 1.7 milioni di tonnellate di rifiuti trattati), mentre si rileva una lieve flessione del quantitativo di rifiuti urbani trattati in impianti di compostaggio per matrici selezionate (-2%). La quota di rifiuti urbani incenerita nel 2002 rimane sostanzialmente allineata a quella del 2001 con 2.6 milioni di tonnellate.

Tali risultati, raggiunti anche grazie all'incentivazione dei sistemi di raccolta differenziata, sono dovuti in gran parte alla crescita del settore del compostaggio delle frazioni selezionate dei rifiuti, in termini sia di quantità di rifiuti trattati sia di numero di impianti.

Parallelamente allo sviluppo dei trattamenti a valle della raccolta differenziata, si è riscontrato anche un lieve incremento della quantità dei rifiuti avviati alla termovalorizzazione che dovrebbe ulteriormente crescere nei prossimi anni grazie alla costruzione di numerosi nuovi impianti. Inoltre, lo sviluppo tecnologico ha limitato drasticamente il numero degli insediamenti privi di tecnologie per il recupero energetico

* APAT, 2003

(del totale dei 44 impianti di incenerimento dei rifiuti urbani nel 2001 solo 8 sono senza recupero di energia).

Complessivamente, nel 2001, circa il 67.1% dei rifiuti urbani sono stati smaltiti in discarica per un totale di circa 20 milioni di tonnellate, l'8.7% sono stati avviati ad impianti di incenerimento con o senza recupero di energia, il 12.7% ad impianti di selezione con produzione di compost frazione secca e/o CDR, il 5.8% ad impianti di compostaggio di frazioni selezionate e il 5.7% ad altre forme di recupero (figura 2.13).

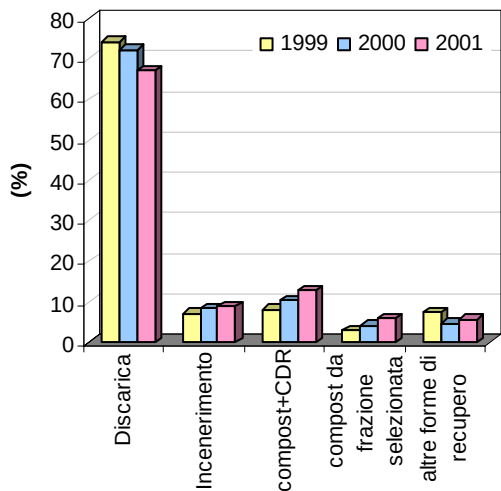


Figura 2.12 – Variazione della tipologia di gestione dei rifiuti urbani in Italia (anni 1999-2001)

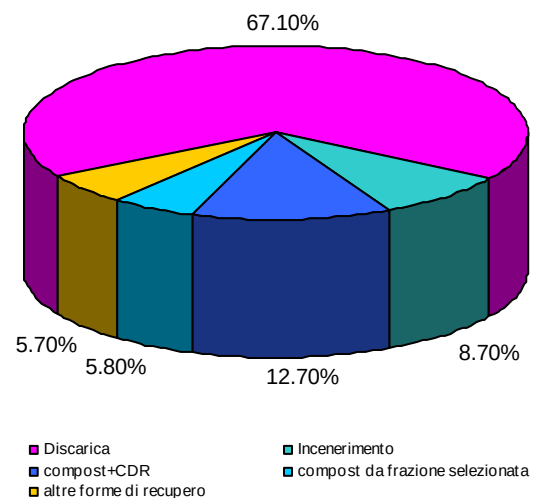


Figura 2.13 – Gestione dei rifiuti urbani in Italia (2001)

2.2.1. Il recupero di materia

Il censimento degli impianti di compostaggio relativo agli anni 2001 e 2002 è stato condotto utilizzando i dati pervenuti all'APAT e all'Osservatorio Nazionale sui Rifiuti a seguito dell'invio di specifici questionari alle Regioni e agli Osservatori provinciali. I dati sono stati, inoltre, integrati con quelli pervenuti dalle sezioni regionali del catasto, confrontati con quelli relativi alle dichiarazioni MUD e, quando necessario, sono state effettuate delle verifiche puntuali nei singoli impianti. Nelle figure 2.14 e 2.15 si riporta il quadro impiantistico relativo, rispettivamente, agli impianti di compostaggio di rifiuti selezionati ed agli impianti di trattamento meccanico/biologico (selezione, compostaggio, frazione secca, bioessiccazione e produzione di CDR) nell'anno 2002.



Figura 2.14 – Numero e localizzazione degli impianti di compostaggio nell'anno 2002

Gli impianti di compostaggio per matrici selezionate censiti nel 2001 sono 212. Se si escludono i piccoli impianti che trattano un quantitativo di rifiuti minore di 1000 t/a, il numero di impianti scende a 135. L'anno 2002 fa registrare una crescita del settore con 237 impianti (140 con quantità > 1000 t/a) presenti sul territorio nazionale ed un totale di rifiuti trattati pari a 2.823.935 tonnellate.

In questi ultimi anni il compostaggio di rifiuti selezionati ha avuto un notevole sviluppo; nell'anno 2001 si è, infatti, riscontrato un incremento nelle quantità di rifiuti trattati di circa il 34% rispetto al 2000; nel 2002 si registra un ulteriore incremento dell'11%.



Figura 2.15 – Numero e localizzazione degli impianti di trattamento meccanico-biologico nell'anno 2002

2.2.2. Lo smaltimento in discarica dei rifiuti solidi

Il numero totale degli impianti operativi nel 2001 è pari a 619, dislocati sul territorio nazionale in maniera non uniforme, come mostrato nelle figure 2.16, 2.17 e 2.18: 126 impianti al Nord, 68 al centro e 425 al Sud. Rispetto agli anni precedenti il numero delle discariche si mantiene pressoché costante al Centro e al Nord del Paese (78 nel 1999, 68 nel 2000, 126 nel 2001), mentre scende vistosamente nel Sud Italia con ben 146 impianti in meno rispetto al 1999 (571 nel 1999, 456 nel 2000, 425 nel 2001). Tale dato è dovuto per lo più all'attuazione delle politiche commissariali in Campania e in Sicilia, dove le scelte di pianificazione hanno privilegiato altri tipi di gestione e in particolare modo sono state dirette a limitare il fenomeno, sviluppatosi negli anni in queste due regioni, dell'utilizzo di piccole discariche a servizio dei singoli Comuni.



Figura 2.16 – Distribuzione degli impianti di discarica nell'anno 2002

Nel 2001 sono stati smaltiti in discarica, circa 19.7 milioni di tonnellate di rifiuti urbani, circa 1.9 milioni di tonnellate di fanghi urbani, circa 117 mila tonnellate di fanghi industriali e circa 3 milioni di tonnellate di altre tipologie di rifiuti speciali. Al Nord del paese si ricorre a un numero di discariche notevolmente inferiore rispetto al Sud, anche se i quantitativi di rifiuti smaltiti sono assolutamente confrontabili tra di loro. Tale impostazione testimonia la diversità dei sistemi di gestione adottati: di gran lunga più “industrializzato” quello del Nord, con impianti di discarica più grandi, capaci di ricevere volumi maggiori di rifiuti, strettamente correlato con percentuali maggiori di raccolta differenziata e di conseguenza con la presenza di numerosi impianti di recupero delle frazioni provenienti da essa; invece dotato di piccole discariche distribuite su tutto il territorio a servizio, non di ambiti territoriali, ma di realtà molto più piccole, quello del Sud.

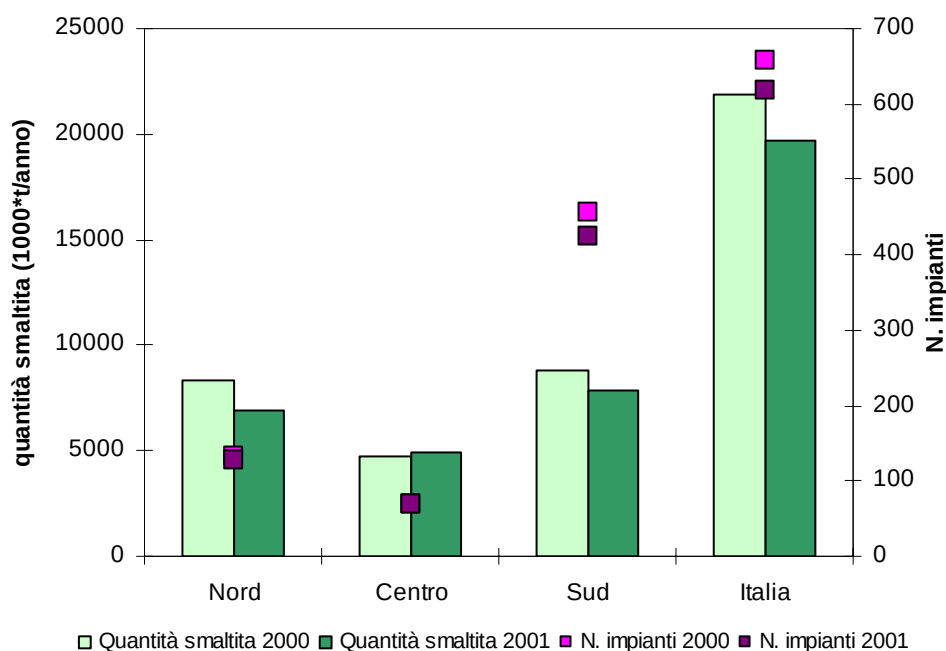


Figura 2.17 – Discariche per rifiuti urbani per macroarea, anni 2000-2001

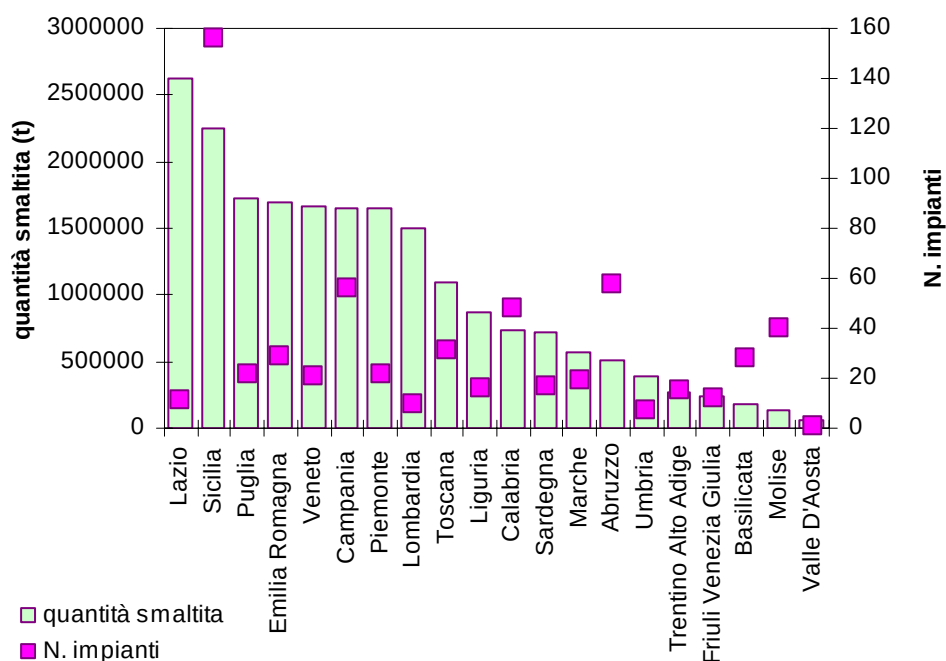


Figura 2.18 – Discariche per rifiuti urbani per Regione (anno 2001)

Il Lazio, con circa 2.8 milioni di tonnellate, rappresenta la regione che smaltisce la più elevata quantità di rifiuti in discarica. In realtà il dato della regione Lazio è ormai stabile su questi valori da qualche anno, essendo dovuto più che altro alla discarica che serve il Comune e parte della provincia di Roma, che da sola smaltisce circa 1.6 milioni di

tonnellate di rifiuti. In figura 2.19 è mostrata la situazione della Regione Lazio per quanto riguarda le discariche.



Figura 2.19 – Situazione delle discariche nella Regione Lazio (1999), classificazione D.Lgs. 22/97

Il valore che sicuramente stupisce è quello della forte flessione registrata in Campania dove si è passati da 2.6 milioni di tonnellate smaltiti nel 2000, agli 1.6 milioni di tonnellate del 2001, con una diminuzione di circa 1 milione di tonnellate di rifiuti smaltiti in discarica e la chiusura di ben 6 discariche. Tale risultato è frutto di specifiche scelte operate dalla gestione commissariale che ha puntato molto sul trattamento del rifiuto indifferenziato per risolvere il problema dei rifiuti in Campania, investendo nella costruzione di numerosi nuovi impianti; tutto ciò ha comportato la deviazione del flusso di rifiuti dallo smaltimento in discarica a questo tipo di gestione. Va tuttavia rilevato che, allo stato attuale, questi quantitativi di rifiuti selezionati e trattati, non trovando ancora un circuito di valorizzazione, sono stoccati in enormi quantità sul territorio campano in attesa della prevista realizzazione di impianti di termovalorizzazione

(Acerra e Santa Maria la Fossa). Per quanto riguarda la Sicilia invece, il dato del 2001 conferma la tendenza a un decremento dello smaltimento in discarica, accompagnato dalla chiusura di 8 discariche che, unite a quelle chiuse, fanno un totale di 58 discariche in meno rispetto al 1999. Messina rimane la provincia italiana con il maggior numero di impianti (ben 64 discariche), nonostante il quantitativo di rifiuti smaltito, pari a circa 157 mila tonnellate, non giustifichi la presenza di un così elevato numero di impianti. Riguardo alle altre Regioni, lo smaltimento in discarica appare abbastanza coerente con i dati relativi ai rifiuti prodotti, relazionati alle diverse percentuali di raccolta differenziata.

2.2.3. L'incenerimento dei rifiuti solidi

L'incenerimento dei rifiuti urbani nel 2002, secondo i dati riportati nel recente Rapporto Rifiuti 2003, ammonta a circa 2,7 milioni di tonnellate, con una crescita costante che dal 1996 ha portato ad un raddoppio delle quantità incenerite (figura 2.20). I rifiuti classificati come pericolosi e trattati in impianti per rifiuti urbani consistono, sempre nello stesso anno, di oltre 45000 tonnellate di rifiuti quasi esclusivamente di tipo sanitario. Le quantità complessive inviate a termotrattamento rimangono comunque estremamente basse; il confronto con i dati europei pone l'Italia nel gruppo dei Paesi che fanno meno ricorso a questa forma di trattamento. La media europea dei rifiuti urbani avviati alla valorizzazione energetica è pari, infatti, a circa il 19%; il panorama tuttavia appare molto diversificato, con un Nord Europa caratterizzato da percentuali elevate (intorno al 30%) e l'area mediterranea da valori molto più bassi. Un sistema di gestione integrato dovrebbe basarsi su raccolte differenziate spinte, seguite da livelli elevati di recupero energetico (minimo 20%) e da quote sempre più basse di smaltimento in discarica.

Per realizzare il modello proposto sarebbe necessario potenziare la raccolta differenziata soprattutto nelle regioni del Centro-Sud, realizzare impianti di incenerimento con recupero energetico, dove necessario ammodernare il sistema impiantistico esistente sia attraverso il potenziamento delle linee di trattamento, che il miglioramento delle performance ambientali degli impianti, soprattutto per quanto riguarda le emissioni e la gestione delle scorie e delle polveri prodotte dal processo di combustione.

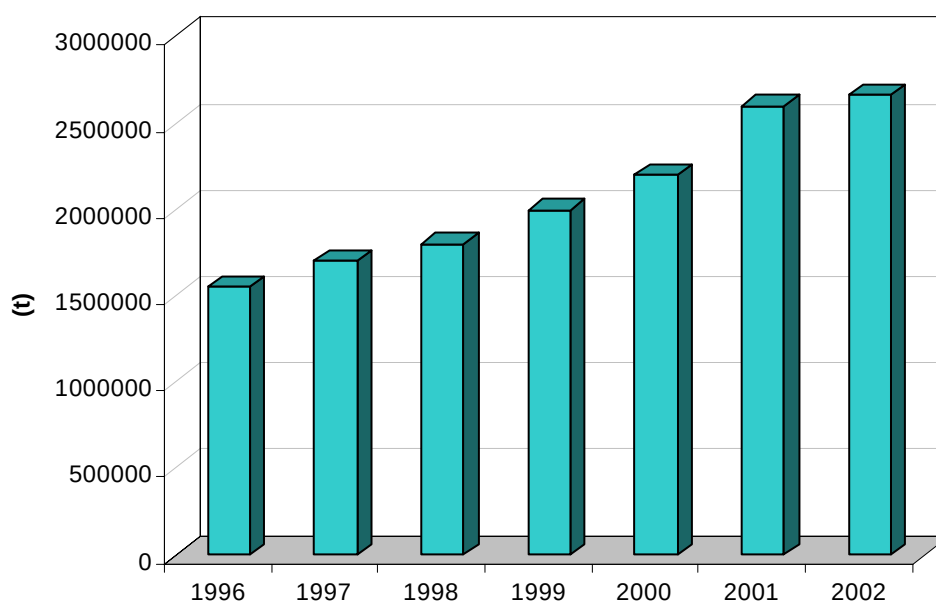


Figura 2.20 – Rifiuti urbani avviati al trattamento termico (anni 1996-2002)



Figura 2.21 – Numero e localizzazione degli impianti di incenerimento per RU nell'anno 2001

La distribuzione degli impianti sul territorio nazionale (figura 2.21), sia nel 2001 che nel 2002 rimane molto disomogenea; dei 44 impianti operativi nel 2001, ben 32 sono localizzati al Nord: 14 in Lombardia (di cui 6 nella sola provincia di Milano) e 10 in Emilia Romagna. Nelle regioni del Centro, solo la Toscana, con i suoi otto impianti, presenta una sufficiente potenzialità impiantistica; gli altri due impianti censiti sono situati nelle Marche e in Umbria. Nelle regioni del Sud, sempre nel 2002, risultano operativi solo 4 impianti: due in Sardegna, uno in Puglia e uno in Sicilia. La differenza nel numero di impianti operativi si traduce poi, a livello gestionale, in termini di quantitativi trattati; in questo caso è possibile rilevare che nel 2002, oltre l'87 % dei rifiuti totali inceneriti è stato trattato presso impianti localizzati al Nord; la rimanente quota è stata trattata quasi equamente al Centro e al Sud.

Effettuando un'analisi a livello regionale (figura 2.22) è possibile fare alcune considerazioni: in particolare nelle aree del Nord Italia e in alcune regioni del Centro (Toscana in particolare e in misura inferiore Marche e Umbria), la situazione, in relazione alla gestione integrata dei rifiuti urbani, appare abbastanza confortante anche se in presenza di alcune differenze nei dati di riferimento delle regioni considerate. Complessivamente le regioni del Nord hanno raggiunto nel 2002, un buon livello di raccolta differenziata (intorno al 31%) e di incenerimento (17%); se si esaminano, altresì, alcune realtà specifiche come la Lombardia (36% di raccolta differenziata e 29% di rifiuti urbani inviati all'incenerimento), l'Emilia-Romagna (26% di raccolta differenziata e 22% di rifiuti urbani avviati ad incenerimento), ed il Friuli Venezia Giulia (24% di raccolta differenziata e 20% di rifiuti urbani avviati ad incenerimento), la situazione appare in linea con un modello efficiente di gestione dei rifiuti. Il Veneto, che ha raggiunto nel 2002 le percentuali più elevate di raccolta differenziata (39%), presenta una quota di rifiuti avviati ad incenerimento ancora molto bassa (7%), ma in prospettiva futura, con il potenziamento delle strutture impiantistiche esistenti e l'entrata in funzione dell'inceneritore di Verona, dovrebbe modificare in maniera significativa l'attuale sistema. La situazione è ben diversa nelle regioni del Centro e del Sud, che gestiscono i rifiuti affidandosi quasi totalmente allo smaltimento in discarica; le uniche eccezioni, come già evidenziato, Toscana, Umbria e Marche. La marcata disparità dovrebbe, almeno per quanto riguarda la potenzialità di incenerimento, migliorare nei prossimi cinque o sei anni se i progetti di pianificazione già avviati nel Lazio e in corso in Campania, Puglia, Basilicata, Calabria e soprattutto in Sicilia,

troveranno una concreta realizzazione. In particolare nel Lazio, già nel 2003 sono operativi gli impianti di Colferro e S.Vittore che trattano CDR e frazione secca da avviare a termovalorizzazione. In Campania dovrebbero essere realizzati due impianti con una capacità di circa 400.000 tonnellate all'anno ciascuno ad Acerra (NA) e a S.Maria La Fossa (CE); tali strutture si integreranno con il potenziamento e la realizzazione di impianti di compostaggio e produzione di CDR. In Basilicata l'impianto di Melfi, che ha una linea speciale per rifiuti già operativa, dovrebbe essere completamente in funzione entro quest'anno, mentre il nuovo impianto di Potenza potrebbe terminare la fase di collaudo entro la fine del 2005. In Calabria è in corso di realizzazione l'impianto di Gioia Tauro con una capacità di oltre 130000 tonnellate all'anno ed una potenzialità di recupero energetico di 120000 MWh/anno. La Regione Sicilia prevede la realizzazione di stazioni di trasferimento ed impianti per la selezione della frazione organica, biostabilizzazione e produzione di frazione secca da avviare ad impianti di incenerimento con recupero energetico. In questo progetto è prevista la realizzazione di quattro impianti rispettivamente a Bellolampo (PA), Augusta (SR), Casteltermini (AG) e Paternò (CT); quest'ultimo in particolare sostituirà l'impianto attualmente operativo di Messina, che non prevede il recupero energetico. Per quanto riguarda il Nord invece, bisogna ricordare che è terminata la fase di istruttoria tecnica per l'impianto di Ischia Podetti che servirà entro il 2006 la provincia di Trento. In Lombardia sarà operativo, a breve l'impianto di termovalorizzazione di Corteolona (PV). Sempre entro la fine di quest'anno, dovrebbe entrare in attività sia il nuovo impianto di Bologna che quello di Bergamo; entrambi andranno a sostituire i vecchi impianti, quello di Bologna attualmente operativo e quello di Bergamo che ha cessato l'attività nel 2003. La realizzazione di nuovi impianti dovrebbe portare a un notevole aumento della potenzialità di incenerimento e termovalorizzazione dei rifiuti urbani soprattutto nelle regioni del Centro e del Sud. È possibile stimare che, considerando un aumento costante annuo nella produzione di rifiuti pari a circa l'1.5%, l'incenerimento e la connessa termovalorizzazione possa arrivare ad una quota di oltre il 20% dei rifiuti prodotti a livello nazionale; in termini di potenzialità, si dovrebbe passare entro il 2007, dalle attuali 4 milioni di tonnellate a oltre 7 milioni di tonnellate l'anno.

Per concludere, occorre ricordare che nel 2002, dall'incenerimento dei rifiuti urbani, sono stati prodotti oltre 1.4 milioni di MW di energia elettrica in parte ceduta alla rete di distribuzione, e oltre 1.1 milioni di MW di energia termica. Gli utilizzi maggiori vedono

l'autoconsumo degli impianti e in minor parte il teleriscaldamento (come nel caso di Milano e Brescia).

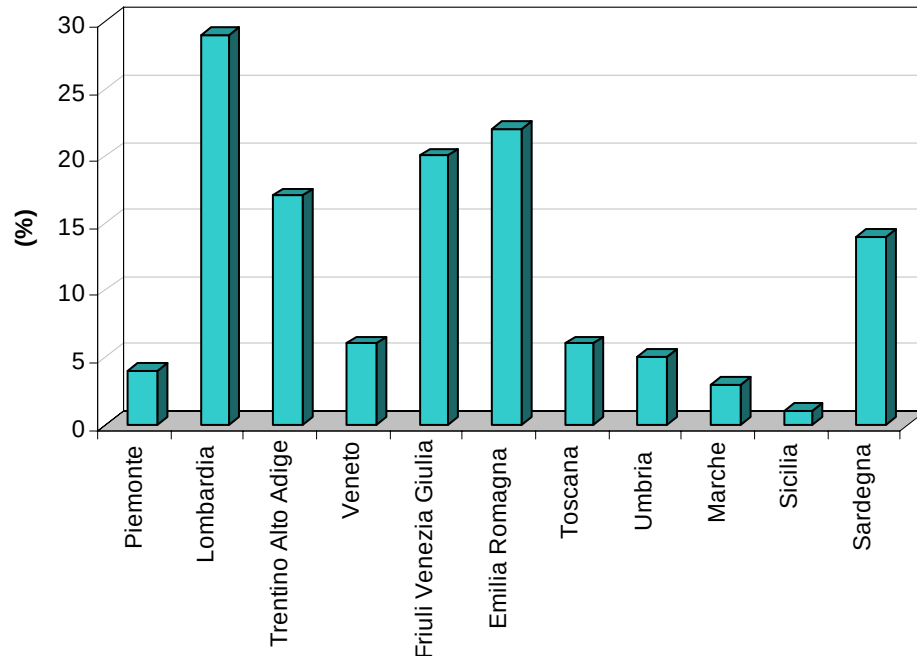


Figura 2.22 – Percentuale di rifiuti urbani destinati a trattamento termico in relazione alla produzione regionale (anno 2001)

2.3. L'emergenza rifiuti

2.3.1. Il ventennio buio dei rifiuti solidi in Italia

E' possibile individuare una precisa data di inizio di questo ventennio, il luglio del 1976, data dell'incidente all'ICMESA di Seveso nei pressi di Milano; tale evento portò alla conoscenza di tutti le diossine, note chimicamente fino ad allora solo a pochissimi esperti del settore. Prodottesi accidentalmente durante un incidente verificatosi in un reattore dell' ICMESA, provocarono un inquinamento su una vasta area circostante la fabbrica, che costrinse a dichiarare inagibili al 100% tutte le aree colpite. L'episodio sarebbe restato nell'ambito di un evento, certamente grave, ma comunque connesso ad una attività industriale se, dopo un anno, non fosse giunta la notizia che alcuni ricercatori olandesi, incaricati dal governo olandese di individuare possibili altre fonti di produzione delle diossine, ne avevano rilevato la presenza anche nei fumi e nei gas emessi dai forni di incenerimento dei rifiuti solidi urbani.

La reazione dell'opinione pubblica italiana, già scossa dai fatti di Seveso, fu immediata e categorica: l'incenerimento doveva essere considerato pratica non più accettabile. Tutti i piani e i progetti per la realizzazione di nuovi impianti furono bloccati mentre i forni esistenti (tranne alcuni) vennero chiusi e per quasi venti anni non fu più costruito un solo impianto del genere. Il riciclaggio era ancora inesistente, gli impianti di trasformazione dei rifiuti in ammendanti agricoli (quei pochi esistenti), chiudevano uno dopo l'altro non trovando i loro prodotti collocazione nel mercato agricolo che li guardava con diffidenza. Ma allora i rifiuti prodotti in quantità sempre più elevata, venivano scaricati sul terreno in maniera per lo più incontrollata, abusiva e indiscriminata. Così per quasi venti anni circa il 95% dei 60 milioni di kg di rifiuti giornalmente prodotti nel nostro Paese finivano sul terreno, producendovi quei fenomeni di inquinamento che hanno costituito, e costituiscono tuttora, uno fra i maggiori disastri ambientali di cui abbiamo sofferto.

La reazione degli altri paesi europei non fu così drastica e tranciante come quella italiana: riconosciuto che i forni di incenerimento di allora non garantivano emissioni entro i limiti di sicurezza, si studiarono e si svilupparono nuove tecnologie che, sia pure progressivamente, portarono a quei miglioramenti che hanno consentito di poter fare affidamento su impianti con tutte le più rigorose garanzie per la salute dell'individuo e il rispetto dell'ambiente. È questa la causa principale che rende il cittadino tedesco più ricco, grazie ai rifiuti italiani, e quello italiano più povero con gli impianti di termocombustione tedeschi.

Il caso più eclatante è stato ed è quello della Campania: 100000 tonnellate di rifiuti accumulati nelle province di Napoli e Salerno, vennero imballati con involucri in materiale plastico, caricati sui vagoni nei convogli ferroviari e spediti a 2000 km di distanza per essere scaricati negli impianti tedeschi di termocombustione che, a pagamento, producono e vendono energia elettrica. Strana contrapposizione quella tra il cittadino campano e quello tedesco: il primo, oberato dai rifiuti deve, a carissimo prezzo e con notevole sforzo, impacchettarli, caricarli su vagoni speciali, trasportarli via treno a circa 2000 km di distanza per cederli, sempre a carissimo prezzo, alle centrali tedesche che li utilizzano per la produzione di energia elettrica successivamente venduta agli utilizzatori. Il cittadino tedesco in questo modo riceve denaro per accettare i nostri rifiuti e ricava denaro dalla vendita dell'energia elettrica grazie ad essi prodotta. Ci troviamo così a rincorrere, un po' ovunque, l'emergenza rifiuti pretendendo di sanare in

pochi mesi un ritardo di quasi venti anni, spesi a parlare e legiferare su priorità e soluzioni integrate, quali:

- il controllo della produzione dei rifiuti, spesso conclamata ma per forza di cose mai operata;
- il recupero di materia e prodotti, i cui effetti sono stati già precedentemente analizzati;
- la termocombustione con recupero di energia, totalmente demonizzata con incontenibile determinazione dal cittadino che, inebriato dagli slogan demagogici di cui è facile preda, si oppone alla sua attuazione e alla realizzazione degli impianti;
- la discarica, quarta ed ultima delle priorità, che mancando di fatto gli effetti della prima, della seconda e della terza, rimarrebbe l'unica soluzione disponibile.

2.4. Pretrattamento dei rifiuti urbani e caratteristiche dei rifiuti pretrattati

Il pretrattamento dei rifiuti solidi, prima dello smaltimento finale in impianto di discarica, è ormai diventato pratica comune in Europa e Italia alla luce degli ultimi sviluppi normativi comunitari e nazionali. Il principio guida di tali processi è quello di ridurre le emissioni liquide e gassose in quanto causa di problemi igienici, contaminazione di falde e problemi di impatto di varia natura sull'ambiente.

Questo porta al pretrattamento delle frazioni non ulteriormente valorizzabili prima del loro smaltimento finale in discarica e al recupero di quelle che diversamente possono essere reintrodotti in un ciclo produttivo con o senza ulteriori trattamenti atti a conferirgli determinati standard qualitativi. Il pretrattamento dei rifiuti può basarsi su processi di natura meccanica, biologica e termica, oppure, come spesso accade, su una combinazione di questi. I trattamenti di principale interesse in materia di rifiuti possono essere così riassunti:

- meccanici di selezione (vagliatura, classificazione, separazione, ecc.);
- fisici (incenerimento, pirolisi, gassificazione, ecc.);
- biologici (compostaggio aerobico, digestione anaerobica).

2.4.1. Il pretrattamento meccanico-biologico dei rifiuti

Lo scopo principale dei trattamenti di tipo meccanico-biologico dei rifiuti, è quello di accelerare la stabilizzazione della frazione organica del rifiuto e produrre così un materiale con caratteristiche diverse, tali che, una volta conferito in discarica, consenta di agevolare le operazioni di gestione e post-gestione riducendo l'entità delle emissioni liquide e gassose.

Negli ultimi decenni, a causa delle crescenti problematiche relative alla produzione e allo smaltimento finale dei rifiuti, la ricerca in tale campo ha consentito lo sviluppo di diverse tecnologie di trattamento, che in genere si adattano più o meno bene in relazione alla natura del rifiuto quindi alla realtà sociale-geografica del luogo di produzione dello stesso.

I trattamenti di tipo biologico sfruttano i processi naturali di degradazione della frazione organica, provvedendo all'esaltazione degli stessi mediante il controllo dei principali parametri di processo, consentendo di ridurre gli effetti negativi che il rifiuto ha sull'ambiente a causa del rilascio di sostanze contaminanti. Durante i processi di natura biologica è inoltre possibile accoppiare alla stabilizzazione della frazione organica del rifiuto il recupero di energia e di nutrienti.

E' importante osservare che, malgrado si cerchi di isolare l'ammasso dei rifiuti in discarica riducendo il livello delle acque meteoriche di infiltrazione, realizzando delle barriere impermeabili che contengano le emissioni liquide, dimensionando opportuni sistemi di raccolta del percolato e sistemi di captazione ed estrazione del biogas, immettere materiale organico nel suolo e quindi nell'ambiente provoca in breve tempo un processo di accumulo di carbonio organico che secondo alcuni autori (Bramryd 1995; Christensen 1991; Bogner e Spokas 1993), può essere quasi comparato ai processi che nelle ere geologiche hanno consentito l'accumulo naturale di carbonio organico nelle torbiere e in diversi ambienti marini.

Allo stesso modo la non presenza o la scarsa efficienza di sistemi di captazione ed estrazione del biogas, dovuta a un non corretto dimensionamento o a una cattiva gestione, può causare l'immissione in atmosfera di quantità molto elevate di gas serra e migrazioni sotterranee di miscele gassose esplosive.

2.4.1.1. Pretrattamenti meccanici

I trattamenti meccanici consentono da un lato di recuperare e riciclare materiali valorizzabili dal rifiuto, dall'altro di agire su alcuni parametri di natura fisica e chimica (ad es. umidità oppure rapporto C/N, ecc.) al fine di determinare condizioni ottime di processo per i successivi trattamenti biologici di stabilizzazione, siano essi di tipo aerobico o anaerobico.

2.4.1.1.1. La riduzione dimensionale

La comminuzione del rifiuto o riduzione dimensionale rappresenta generalmente la prima delle principali sezioni dell'impianto nel caso di stabilizzazione biologica. In questa sezione i sacchetti di plastica contenenti il rifiuto vengono aperti ed il loro contenuto sottoposto a sollecitazioni meccaniche di taglio e macinazione mediante delle macchine comunemente dette *rompisacchi*, che possono essere costituite da mulini a martelli, da trinciatrici a cesoie o da viti senza fine. I mulini a martelli possono essere di tipo verticale o orizzontale a seconda dell'orientamento dell'albero o della girante. Il rifiuto introdotto nella tramoggia superiore, nel suo percorso discendente è sottoposto all'azione frantumatrice dei martelli per raggiungere il fondo della camera e fuoriuscire per procedere nelle successive fasi di lavorazione. Le trinciatrici a cesoie e le coclee presentano una serie di dischi o una lama elicoidale che, montati su alberi ruotanti con versi opposti, provvedono alla riduzione e omogeneizzazione del rifiuto. In genere, rispetto alle trinciatrici e alle coclee, il mulino a martelli fornisce un prodotto meno uniforme. Ne consegue che, in presenza di una fase di vagliatura a valle, viene agevolata la separazione delle diverse frazioni dimensionali, anche se in realtà può accadere che comunque alcuni elementi fini possano rimanere intrappolati all'interno di materiali cartacei, tessili ed organici putrescibili, inficiandone la qualità. Per tale motivo, una delle operazioni da compiere al termine di un ciclo operativo sarà quella di ripulire i vani e gli spazi di rotazione di tali macchinari.

Il principio della riduzione dimensionale è quello di incrementare la superficie esposta all'azione batterica e omogeneizzarlo in maniera da rendere più efficace l'azione della stessa durante la stabilizzazione biologica e conseguentemente più veloce la degradazione della frazione organica.

Durante questa fase, è inoltre possibile agire sul contenuto di umidità per portarlo a valori ottimali o correggere ad esempio il rapporto tra carbonio e principali nutrienti.

2.4.1.1.2. La separazione dimensionale

Questa sezione dell'impianto consente di rimuovere quei materiali non destinati alla stabilizzazione biologica, ma che possono essere recuperati, inviati al trattamento termico o direttamente allo smaltimento finale. Tra questi possiamo citare sostanze poco o non biodegradabili, come inerti o materiali sintetici (plastica, gomma, tessuti sintetici), che costituiscono tuttavia materiale strutturale che verrà a mancare nel prodotto finale del processo.

Le apparecchiature di più comune impiego sono i vagli a tamburo rotante, i vibrovagli e i vagli a disco; i primi sono i più utilizzati per la loro versatilità, in particolare durante la fase iniziale di separazione della frazione putrescibile da quella secca.

2.4.1.2. Pretrattamenti biologici: processi di biostabilizzazione

Il principio della biostabilizzazione biologica è quello di poter inviare allo smaltimento finale un materiale già in parte stabilizzato in maniera da ridurre le emissioni gassose, i cedimenti a lungo termine e il carico inquinante delle emissioni liquide. Queste tecnologie possono essere applicate a diverse tipologie di matrici organiche. I principali fini sono quelli di:

- ridurre il volume occupato da rifiuti;
- stabilizzare il materiale;
- ridurre la produzione di biogas da discarica.

Nel caso in cui il rifiuto di partenza provenga da raccolta differenziata o da utenze selezionate, è possibile ottenere un prodotto di qualità con caratteristiche ammendanti e/o concimanti per suoli agricoli e vegetali.

Il processo avviene per decomposizione biochimica, ovvero demolizione, ad opera di microorganismi, delle macromolecole organiche in molecole più semplici, fino alla completa mineralizzazione della sostanza. Questo processo bioossidativo avviene generalmente in condizioni aerobiche.

Alla base del processo ci sono reazioni prevalentemente bioossidative esotermiche, promosse da microrganismi aerobi (batteri, attinomiceti, eumiceti), indicati come biomassa attiva, naturalmente associati ai substrati sottoposti al trattamento. In conseguenza di tali reazioni, la matrice organica di partenza subisce, in tempi ragionevolmente brevi (alcune settimane), profonde trasformazioni fisico-chimiche

(maturazione), con perdita della putrescibilità (stabilizzazione), parallelamente ad una parziale mineralizzazione ed umificazione (Vallini, 1998).

2.4.1.2.1. Processi aerobici

La durata del processo è fortemente influenzata dal controllo dei principali parametri fisici, chimici e biologici che lo governano, tra cui il rapporto C/N, l'umidità, la temperatura, la disponibilità di ossigeno. Valori ottimali del rapporto C/N durante il processo di compostaggio oscillano tra 25 e 35. Per il raggiungimento di tali valori si può pensare di miscelare alla frazione organica del rifiuto, dei rifiuti ricchi di cellulosa, come materiali cartacei o scarti legnosi o vegetali, generalmente di dimensioni grossolane in maniera da agevolare anche la circolazione dell'aria nel cumulo. Per quanto riguarda l'umidità, il valore ideale è prossimo al 50%.

Il compostaggio, realizzato con tecnologie diverse, è il pretrattamento più diffuso attualmente, per mezzo del quale la frazione organica biodegradabile dei Rifiuti Solidi Urbani viene trasformata in un ammendante agricolo organico umificato, detto compost, sfruttando la flora microbica autoctona. Tale trasformazione si basa sostanzialmente su un processo biologico di decomposizione e stabilizzazione aerobica delle sostanze organiche presenti nei materiali di scarto, per ottenere un prodotto finale reimpiegabile. Oltre alla fase biologica, il metodo prevede una serie di trattamenti meccanici atti a separare dal flusso principale i materiali inadatti o dannosi al processo o al prodotto finale. Il compost in uscita dall'impianto rappresenta in media il 30÷35 % in peso del materiale grezzo in alimentazione all'impianto e il 45÷55 % in peso del flusso di materiale della frazione inviata al compostaggio.

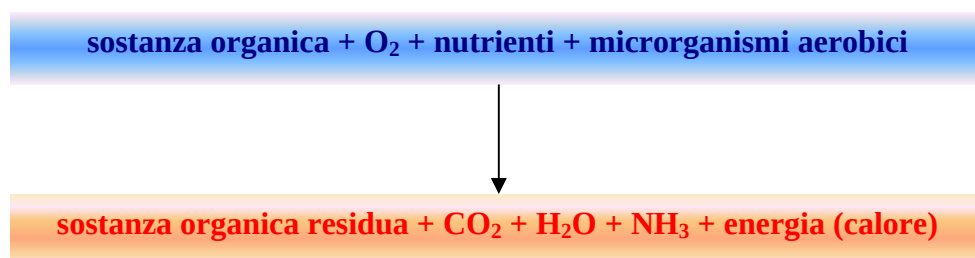
La trasformazione della frazione organica avviene attraverso un processo controllato di decomposizione biologica aerobica che si sviluppa secondo tre stadi successivi: mesofilo, termofilo e di maturazione. Ai fini dell'utilizzo del compost in agricoltura o in applicazioni floro-vivaistiche, particolare importanza rivestono i valori assunti dalle caratteristiche agronomiche del prodotto e dai seguenti parametri:

- contenuto in vetro;
- contenuto in materie plastiche;
- contenuto in materiali ferrosi;
- contenuto in sostanza organica;
- rapporto C/N.

La possibilità di raggiungere dei valori ottimali è strettamente correlata alle caratteristiche del rifiuto in alimentazione all'impianto e all'efficienza delle fasi di trattamento.

Al progredire del processo di degradazione si può osservare che, nella fase iniziale, la crescita della massa microbica, in cui dominano batteri sia facoltativi che aerobi, libera anidride carbonica, vapore acqueo e calore con conseguente aumento della temperatura. Tale incremento favorisce lo sviluppo di batteri mesofili, degli attinomiceti e dei funghi; la produzione di acidi organici determina altresì un abbassamento del pH a valori compresi fra 4 e 5. Raggiunta la temperatura di $40\div 50^{\circ}\text{C}$, la maggior parte dei microrganismi sensibili al calore, che hanno dato avvio al processo biologico, non sopravvive e viene sostituita da un più limitato gruppo di batteri termofili, la cui azione porta ad un ulteriore incremento della temperatura fino a circa 70°C . L'elevata temperatura e valori tipici di pH prossimi a 8 causati dal rilascio di ammoniaca da parte dei batteri ammonizzanti, la competizione per il substrato delle diverse specie microbiche, sono tutte condizioni sfavorevoli per lo sviluppo degli organismi patogeni che, ad eccezione di alcune spore, muoiono in poche ore, determinandosi così una sorta di processo di autodisinfezione. Nel momento in cui il substrato disponibile va a diminuire e quindi ad esaurirsi, i batteri termofili rallentano la loro attività, per cui si riduce la produzione di calore e il compost va progressivamente raffreddandosi fino al raggiungimento della temperatura ambiente. Di pari passo il valore del pH tende ad abbassarsi in relazione alla minor produzione di ammoniaca. In quest'ultimo stadio è predominante la presenza di funghi e attinomiceti, che trovano nutrimento nel substrato residuo e danno inizio alla degradazione dei materiali cellulosici con formazione di sostanze che vanno a costituire gli acidi umici.

Questo processo può essere schematizzato nella seguente relazione:



ovvero in termini stechiometrici:



dove:

- $C_a H_b O_c N_d$ composizione della sostanza organica presente inizialmente nel rifiuto;
 $C_w H_x O_y N_z$ composizione della sostanza organica residua;
 n quantitativo di sostanza organica residua
 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ coefficienti stechiometrici.

Per quanto riguarda i principali parametri di controllo del processo, precedentemente menzionati, quelli da tenere sotto controllo da un punto di vista gestionale sono:

- umidità; l'umidità dei rifiuti in alimentazione all'impianto di compostaggio è variabile in relazione alla loro tipologia, alla granulometria e dell'apporto esterno di acqua. Valori di umidità tipici iniziali, possono variare tra 45÷55% espressi come kg di acqua su kg di rifiuto tal quale. Tale parametro ha un ruolo fondamentale nell'attività metabolica dei microrganismi e per valori inferiori al 45% si ha una diminuzione della cinetica biologica, mentre valori superiori al 65% tendono ad ostacolare la diffusione dell'ossigeno all'interno della massa in decomposizione perché parte di esso va a disciogliersi nell'acqua in eccesso. Durante il processo di compostaggio l'acqua viene rimossa dal solido tramite aria effluente calda e umida affinché il compost abbia, in uscita, un valore di umidità prossimo al 30%. L'aria necessaria per substrati secchi è circa 5÷10 volte maggiore di quella utilizzata nella loro biossidazione. Per il rapporto tra quantità di acqua prodotta e quantità di solido volatile consumato si hanno valori prossimi a 8÷10, mentre il rapporto tra il calore rilasciato e grammi di acqua evaporata è pari a 600÷800. L'umidità diminuisce durante il compostaggio perché tende a diminuire la quantità di solido volatile presente;
- nutrienti; i principali elementi nutritivi necessari allo sviluppo dei microrganismi sono il carbonio, l'azoto e il fosforo. La quantità di tali elementi, necessari per il processo di compostaggio, dipende sia dalla composizione chimica dei microrganismi coinvolti nella degradazione della sostanza organica, sia da altri elementi coinvolti nel metabolismo. Generalmente si distingue tra macro-e microelementi nutritivi. Fanno parte dei macroelementi il carbonio, l'azoto, il fosforo e il potassio. Il contenuto dell'azoto nei rifiuti è molto variabile. I rifiuti contengono, oltre all'azoto, in quantità sufficienti elementi nutritivi quali zolfo,

fosforo, potassio, magnesio, calcio e altri micronutrienti. I microrganismi necessitano di fosforo soltanto in misura del 5-20% del fabbisogno dell'azoto. I microrganismi metabolizzano sia azoto organico sia quello inorganico, privilegiando l'azoto ammoniacale. Composti azotati insolubili devono essere portati prima in forma disciolta per essere assimilabili da parte dei microrganismi. Per controllare se il substrato di partenza contiene azoto in misura sufficiente si considera il rapporto carbonio/azoto (C/N). I microrganismi contengono carbonio e azoto in un rapporto variabile da 5:1 a 7:1. Per la sintesi cellulare è necessario il 20% del carbonio, mentre l'80% del carbonio serve come fonte di energia per l'azione metabolica di degradazione. Ne segue che il rapporto C/N deve inizialmente essere compreso fra 25:1 e 35:1. Gioca inoltre un ruolo importante la disponibilità del carbonio e dall'azoto. E' ben nota la scarsa degradabilità del carbonio contenuto nelle sostanze ligniniche. A seguito di strippaggio e perdite nei percolati il contenuto d'azoto decresce nel corso del processo di degradazione biologica.

Rapporti C/N elevati rallentano la degradazione, dato che per diminuire tale rapporto sono necessari alcuni cicli vitali di organismi; in pratica tutto l'azoto solubile viene incorporato nella biomassa; mentre l'azoto viene riciclato dopo la morte dei microrganismi, due terzi del carbonio vengono liberati sotto forma di CO₂ e solo un terzo viene incorporato. Così il rapporto C/N si riduce.

Rapporti C/N bassi indicano la mancanza di carbonio per incorporare le forme azotate nella sintesi cellulare: ne segue la liberazione dell'azoto sotto forma di NH₃; ciò significa che la mineralizzazione dell'azoto è maggiore rispetto alla sua immobilizzazione nella massa cellulare. Le perdite di azoto, che causano emissioni odorigene, sono concentrate nelle fasi iniziali del processo, e favorite da temperature elevate e dall'operazione di rivoltamento. La nitrificazione inizia solo nella fase termofila. A fine processo il rapporto C/N si riporta a valori compresi fra 15 e 20;

- aerazione; essendo il processo di compostaggio di tipo aerobico, richiede un considerevole apporto di ossigeno. Il tasso di consumo di tale attività può essere stimato dalla seguente relazione:

$$W_{O_2} = aY^{bT}$$

dove:

W_{O_2}	tasso di consumo dell'ossigeno (g / kgSV*h)
a	0,07÷0,1
Y	10÷16
b	0,028÷0,031
T	temperatura (°C)

La temperatura caratterizza le diverse fasi del processo e le condizioni ottimali si determinano per $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Si può osservare come tale tasso vari in relazione alla tipologia dei rifiuti, cioè al contenuto in solidi volatili (SV o SVB solidi volatili biodegradabili). Anche la formula bruta dei solidi volatili influisce sulla quantità di ossigeno richiesta, visto che maggiore sarà la presenza di ossigeno nella sostanza minore sarà l'apporto di ossigeno richiesto dall'esterno. In pratica, si ha bisogno di 1÷4 gO₂ per ogni grammo di SVB, rispettivamente per i carboidrati e gli idrocarburi; mentre è in genere trascurabile la richiesta di ossigeno per la nitrificazione dell'ammoniaca prodotta che è interessata maggiormente dall'evaporazione. L'aria, quindi l'ossigeno, può essere resa disponibile alla biomassa tramite aerazione naturale, forzata o con periodici rivoltamenti dei cumuli.

Il consumo specifico massimo è di $1450 \text{ m}^3_{\text{aria}} \cdot \text{t}_{\text{VB}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ in funzione dell'umidità, temperatura e granulometria del materiale e si può osservare che la quantità di aria necessaria per stabilizzare il compost è circa 60 volte maggiore del peso iniziale del rifiuto. Un parametro che consente di valutare la corretta ossigenazione è il coefficiente di respirazione:

$$RC = \frac{\text{CO}_2 \text{ prodotta}}{\text{O}_2 \text{ consumato}}$$

che deve essere inferiore a uno per avere sufficiente ossigeno in eccesso;

- temperatura; il campo operativo di temperature è generalmente compreso fra 45 e 70°C. Il limite inferiore è legato alla distruzione degli agenti patogeni umani, quali enterobatteri, virus, mentre temperature superiori a 70°C rendono i microrganismi inattivi, arrestando il processo. Nelle 12-48 ore successive alla sistemazione del substrato, si osserva un aumento della temperatura fino a 60-65 °C. Inizialmente si ha la fase mesofila, nella quale i batteri procedono alla decomposizione delle

sostanze più facilmente biodegradabili (zuccheri e proteine). Non appena si superano i 40°C, la loro attività cessa e inizia l'azione dei microorganismi termofili (attinomiceti e funghi) che operano in condizioni di temperatura di 60-65°C (fase termofila). Questa fase, caratterizzata da una crescita rapida della temperatura, può protrarsi da alcune settimane a qualche mese (Vallini, 1998). A seguito di questo stadio di intensa biotrasformazione aerobica, che rappresenta la fase attiva del processo di compostaggio, si ha una diminuzione della temperatura fino a valori prossimi a quelli ambiente. In questo periodo, detto fase di maturazione, che può variare tra 3 e 12 mesi a seconda del substrato, la matrice si arricchisce di composti umici, perde fitotossicità e la biomassa microbica si avvia verso una condizione di equilibrio dinamico, diventando compost maturo. Poiché il rilascio di calore è direttamente correlato all'attività microbica ossidativa, la temperatura è un ottimo indicatore di processo. Le proprietà auto-coibenti dei materiali avviati al compostaggio favoriscono l'accumulo di calore, il quale, a sua volta, provoca l'innalzamento della temperatura.

Per tenere la temperatura sotto controllo, occorre adottare sistemi di areazione, come la ventilazione forzata o il rivoltamento dei cumuli, che consentono alla biomassa in trasformazione di perdere continuamente calore grazie all'evaporazione dell'acqua ed ai movimenti d'aria che rimuovono il vapor acqueo ed i gas caldi dal substrato;

- pH; varia, come la temperatura, nel corso del processo: da valori iniziali compresi tra 5÷7, scende nei primi giorni del compostaggio a circa 4÷5 per risalire successivamente a valori compresi tra 8÷8.5. Un sensibile decremento del pH rispetto ai valori citati è indice di scarsa disponibilità di ossigeno e di processo anaerobico in atto che richiede tempestivi interventi correttivi quali un incremento dell'aerazione. Intervalli ottimali di attività sono 6÷7.5 per i batteri, 5.5÷8 per i funghi, anche se è un parametro difficilmente controllabile in pratica. A pH e temperature elevate si registrano perdite di ammoniaca;
- porosità, struttura e pezzatura del materiale; sono caratteristiche correlate alle proprietà fisiche dei materiali, come la resistenza meccanica. Esse condizionano il processo di compostaggio in quanto influenzano l'aerazione, permettendo o meno la diffusione dell'ossigeno e quindi l'avvenimento delle reazioni (Vallini, 1998). Attraverso operazioni di sminuzzamento e di triturazione della matrice organica, tali proprietà possono essere corrette.

La porosità è una misura degli spazi vuoti della biomassa in compostaggio e determina la resistenza alla circolazione dell'aria. Essa dipende dalla dimensione delle particelle, dalla distribuzione granulometrica dei materiali e dalla continuità degli interstizi tra le particelle. Ovviamente, particelle più grandi e più uniformi incrementano la porosità.

La struttura indica la rigidità delle particelle, vale a dire la resistenza delle stesse a compattarsi.

La tessitura è la caratteristica che descrive l'area superficiale del substrato disponibile per l'attività microbica aerobica.

Durante il compostaggio le reazioni avvengono prevalentemente sulla superficie delle particelle dove sono concentrati i microorganismi, in quanto l'ossigeno diffonde più facilmente attraverso gli spazi vuoti delimitati da esse, e più lentamente attraverso la fase liquida o i materiali solidi. L'estensione dell'area superficiale aumenta quanto più piccole sono le dimensioni delle particelle, ma dimensioni troppo piccole possono compromettere la porosità. Buoni risultati si ottengono con particelle di dimensioni comprese fra 0,5 e 5 cm (Vallini, 1998).

Per frazioni selezionate meccanicamente, i valori di densità tipici sono pari a $0,6 \div 0,65 \text{ t m}^{-3}$ (Adani, 2000a).

Le fasi della biostabilizzazione aerobica possono anche essere distinte in:

- prima fase, più intensa, di mineralizzazione (o bioossidazione in senso stretto);
- seconda fase, più lenta, di umificazione.

Nella prima si opera in condizioni bioossidative sui substrati organici iniziali; la mineralizzazione comporta la degradazione della sostanza organica più fermentescibile (sostanze a struttura semplice quali zuccheri, acidi, amino-acidi, ecc.), associata ad una intensa attività microbica con conseguente produzione di calore, anidride carbonica e acqua, nonché di un residuo organico parzialmente trasformato e stabilizzato. Esaurita la frazione organica assimilabile, la decomposizione continua con processi più lenti a spese di molecole più complesse e delle spoglie microbiche.

Nella seconda fase si completa il processo di trasformazione della sostanza organica in condizioni meno ossidative (anche se sempre aerobiche o microaerobiche) in modo da permettere la formazione delle sostanze umiche ed eliminare eventuali composti fitotossici formati nella prima fase. Questa fase di umificazione è condotta da microorganismi specifici che sintetizzano polimeri tridimensionali complessi che a loro

volta costituiscono il substrato energetico per future attività microbiche ed aggluminanti per il terreno e sono responsabili della fertilità del suolo (Canditelli, 1994).

E' da sottolineare la differenziazione fra la fase biossidativa e le fasi di maturazione riguardo al contenuto minimo di ossigeno nella massa di materiale in trasformazione. Nella prima fase infatti è necessario garantire una sufficiente aerazione per permettere un avvio corretto delle trasformazioni microbiche ed avere un innalzamento della temperatura tale da igienizzare il materiale; secondo molti autori, l'ossigeno durante la fase biossidativa deve essere compreso tra il 5 e il 15%.

Nella seconda fase vengono invece favoriti i processi di formazione dell'humus in condizioni aerobiche e microaerobiche, ma non fortemente ossidative, in modo da evitare una eccessiva mineralizzazione della sostanza organica. In questa fase di maturazione, la richiesta di ossigeno è minore, i processi biologici diventano più lenti e la temperatura subisce una parziale riduzione; è in questa fase che avviene la formazione di humus con un processo piuttosto lento e in cui si registra un contenuto di ossigeno compreso tra 1 e 5% (Canditelli, 1994).

Considerando i diversi stadi di formazione dell'humus, si può identificare la fase bioossidativa del compostaggio con quella degradativa delle sostanze organiche, mentre la fase di sintesi delle sostanze umiche, pur iniziando nella prima fase del compostaggio, si sviluppa e viene ultimata nella fase di maturazione del compost.

Proprio le sostanze umiche derivano da processi degradativi chimici e biologici di residui animali e vegetali, nonché dalle attività di sintesi dei microrganismi. La fase più significativa è dovuta alla polimerizzazione ossidativa degli acidi fenolici e dei fenoli, ottenuti questi ultimi da catabolismo della lignina, dei tannini e dei polifenoli. I prodotti così formati tendono ad associarsi in complesse strutture chimiche che risultano più stabili dei materiali di partenza. L'humus ottenuto si può definire come un prodotto di condensazione di molecole aromatiche, eterocicliche, in parte alifatiche, unite tra loro con modalità diverse: legami eterei, ponti alifatici, ponti di tipo fenossiazinico con legami eterei facilmente idrolizzabili in ambiente basico, unione diretta tra due atomi di carbonio appartenenti ad anelli aromatici e chinonici. Tali strutture hanno la capacità di formare complessi più o meno stabili con ioni ed idrossidi metallici nonché di interagire con le argille e con composti organici di varia natura, quali alcani, acidi grassi, dialchilftalati, pesticidi, ecc. I vantaggi derivanti dall'apporto di sostanza umiche al terreno sono i seguenti: garantire una sufficiente aerazione e capacità di ritenzione

idrica, aumentare la capacità di scambio cationico (CSC), favorire il passaggio dal terreno alle piante dei principali elementi nutritivi, impedire un eccessivo dilavamento del terreno per effetto degli agenti atmosferici, e così via.

Benché sulle sostanze umiche siano stati scritti centinaia di lavori, e sin dall'inizio, sia stato evidenziato il ruolo ampiamente positivo che queste esercitano sulla struttura del suolo e sulla nutrizione delle piante, non è stato finora possibile chiarirne in modo definitivo l'origine, la sintesi, la struttura chimica e le reazioni. Si può affermare che il suolo, i sedimenti acquatici e i residui organici contengono un gran numero di sostanze organiche che possono essere raggruppate in umiche e non umiche. Queste ultime includono quelle sostanze le cui caratteristiche chimiche e fisiche sono ben conosciute, quali carboidrati, proteine, peptidi, amminoacidi, grassi, cere ed acidi organici a basso peso molecolare; la maggior parte di questi composti viene attaccata con relativa facilità dai microrganismi.

Per contro, le sostanze umiche non hanno delle caratteristiche chimiche e fisiche ben definite (punto di ebollizione, indice di rifrazione, composizione elementare, spettri IR e NMR definiti); esse sono di colore scuro, a carattere acido, a struttura prevalentemente aromatica, idrofile, simili a materiali polielettrolitici, con struttura chimica complessa e pesi molecolari elevati (una proposta di formula chimica bruta è la seguente: $C_{451}H_{410}O_{228}N_{32}SP$). La quantità e la qualità dell'humus presente è uno dei parametri maggiormente caratterizzanti la qualità di un compost.

In relazione al grado di maturazione si possono individuare quattro tipi di compost:

- Compost fresco: 3 mesi di maturazione; materiale igienizzato ma ancora in corso di trasformazione biologica, estremamente ricco di elementi nutritivi (in particolare azoto) utili per la fertilità del suolo e la nutrizione delle piante; possiede una temperatura spontanea maggiore di quella ambiente ed un rapporto C/N=30/40; è utilizzato in floro-vivaistica per la preparazione di letti caldi.
- Compost pronto o stabilizzato: 4 - 8 mesi circa di maturazione; materiale igienizzato e completamente stabilizzato, ma con umificazione incompleta, con dotazione di azoto inferiore al precedente, quindi effetto concimante meno marcato; possiede una temperatura spontanea inferiore a quella del compost fresco ed un rapporto C/N = 20; si presta ad utilizzazioni in pieno campo prima della semina o del trapianto.
- Compost maturo o stagionato: 12 - 24 mesi di maturazione; materiale che ha subito una fase di maturazione prolungata, con produzione di notevoli quantitativi di

sostanze umiche, ma basso tenore di elementi nutritivi; possiede una temperatura spontanea uguale a quella ambiente ed un rapporto $C/N = 15$; per le sue caratteristiche fisiche e la perfetta stabilizzazione può essere utilizzato non solo come ammendante e fertilizzante, ma anche come substrato di coltivazione in floricoltura e vivaismo.

- Compost speciale: miscele di compost fresco o pronto, sottoposto ad ulteriori trattamenti (ad es. essiccamento, igienizzazione a vapore ecc.), mescolato con substrati supplementari (quali calcio, argilla, farina di sangue ed ossa) al fine di migliorarne la qualità; è utilizzato solo nel settore hobbistica-giardinaggio

2.4.1.2.2. Umificazione e contenuto di frazioni umificate nel compost

Durante il processo di compostaggio si ha un aumento delle sostanze umiche (Chen e Inbar, 1992); tuttavia non risulta ben chiaro se tale aumento sia da imputarsi alla sintesi *ex novo* di sostanze umiche o ad un effetto di concentrazione di frazioni già preesistenti (humus ereditato). Se infatti è vero che la letteratura nazionale e internazionale è concorde nell'affermare che compostaggio equivale a umificazione pochi lavori scientifici lo dimostrano in modo inequivocabile.

Quanto affermato emerge da due osservazioni circa le modalità adottate durante le sperimentazioni, ovvero:

- utilizzo di non idonee procedure analitiche per l'isolamento delle frazioni umiche (per gli acidi umici in particolare);
- errata interpretazione dei dati sperimentali.

Il contenuto di sostanze umiche nei compost ha una duplice provenienza. Vi è infatti la presenza di sostanze umiche “ereditate” ovvero di un nucleo umico già presente nella biomassa di partenza che si “conserva durante il processo di compostaggio” (Adani *et al.*, 1997, Chefetz *et al.*, 1998) al quale si somma la frazione umica di nuova formazione (*ex novo*). È evidente che la degradazione della sostanza organica determina un incremento relativo delle frazioni resistenti alla degradazione (tra le quali le frazioni umificate). Questo dato viene spesso erroneamente interpretato come indicante la formazione di sostanze umiche. Spesso invece, se si considera il contenuto di frazioni umificate in termini assoluti, ci si accorge che il contenuto rimane costante o addirittura,

se vengono adottate le vecchie metodologie analitiche per la loro determinazione, diminuisce.

Inbar *et al.* (1990) hanno riscontrato un raddoppio nel contenuto di sostanze umiche durante i 147 giorni di processo (da 377 a 710 gr kg⁻¹ sostanza organica); effettivamente, rispetto al contenuto di sostanza organica, il contenuto di frazioni umificate aumenta. In termini assoluti, però, il contenuto di sostanza umica, non solo non aumenta ma potrebbe anche diminuire.

Tanto più quindi la sostanza organica si degrada, tanto più le frazioni resistenti alla degradazione (tra cui le sostanze umiche) si concentrano, ma al contempo, in termini assoluti, minore risulterà la presenza di sostanze umiche.

In sintesi:

- gli *acidi umici* aumentano in termini relativi, ma diminuiscono in termini assoluti;
- gli *acidi umici veri* (acidi umici depurati delle sostanze interferenti) aumentano in termini relativi, ma in tono minore in termini assoluti;
- i processi di formazione di sostanze umiche *ex novo* si verificano dopo che la sostanza organica ha raggiunto un elevato grado di evoluzione;
- la frazione di acidi umici veri (THA) formatasi *ex novo* si somma a una frazione “ereditata” che in termini percentuali rappresenta circa il 50% del contenuto totale.

In merito ai processi di umificazione (con particolare riferimento agli acidi umici, gli acidi fulvici infatti rappresentano una frazione insignificante del contenuto totale di sostanze umificate) durante i processi di compostaggio si può concludere quanto segue:

- ogni matrice organica compostabile contiene già una frazione di acidi umici che andrà a costituire la frazione umificata di tipo ereditato;
- la formazione di acidi umici *ex novo* comincia dopo che i processi di degradazione sono ultimati e col raggiungimento della stabilità biologica;
- i processi di umificazione in matrici caratterizzate da un elevato contenuto in sostanza organica devono essere osservati applicando idonee procedure analitiche di estrazione delle frazioni umificate. È stato infatti più volte dimostrato che le classiche procedure determinano la co-estrazione di sostanze interferenti che solo in seguito ai processi di degradazione microbica durante il processo di compostaggio, o con l’ausilio di idonee tecniche di purificazione (Adani *et al.*, 1995), vengono eliminate. È quindi più corretto parlare di evoluzione delle frazioni umificate “vere”;

- l'espressione dei risultati del contenuto in frazioni umificate in termini relativi, come generalmente avviene, non permette di trarre corrette conclusioni sui processi di umificazione e genera interpretazioni a volte errate e fuorvianti.

2.4.1.2.3. *Evoluzione della carica microbica durante il processo di biostabilizzazione*

In sintesi, i maggiori raggruppamenti che partecipano al processo di compostaggio sono:

- batteri: si sviluppano specialmente nei primi stadi del compostaggio, a carico dei materiali più prontamente degradabili;
- attinomiceti: con struttura cellulare procariote;
- muffe e lieviti (eumiceti): a struttura cellulare eucariote.

Queste ultime due categorie sono più importanti negli stadi finali del processo, quando sono disponibili componenti organiche più resistenti all'attacco microbico, come cellulosa e lignina. Fanno parte dei tre raggruppamenti specie microbiche sia mesofile (crescita ottimale 25÷37°C; ; limite superiore 45-50°C) che termofile (crescita ottimale 55°C; limite superiore > 60°C).

Nelle fasi iniziali di trasformazione tutti i gruppi microbici (batteri, eumiceti e attinomiceti) si accrescono e aumentano progressivamente le loro attività metaboliche; si assiste anche a un forte accrescimento della microflora patogena, e in particolare di enterobatteri (*E. coli*, ma anche patogeni come *Salmonella*), dovuto alla disponibilità di ingenti quantità di composti organici prontamente assimilabili (Bonadonna *et al.*, 2002). Lo sviluppo di calore, soprattutto in fase termofila, assicura generalmente l'eliminazione di microrganismi patogeni: nella fase termofila si instaura una competizione tra la microflora saprofita autoctona e le popolazioni microbiche alloctone, costituite prevalentemente da patogeni e opportunisti patogeni. All'aumentare della temperatura l'ambiente diventa sfavorevole per la maggior parte dei microrganismi presenti, la cui crescita viene inibita: si osserva una loro riduzione numerica, fino all'abbattimento, mentre gli sporigeni prendono il sopravvento. In questa fase sono assenti gli eumiceti e gli attinomiceti, sia mesofili che termofili, che riprendono la loro attività quando la temperatura scende al di sotto di 55°C. Parallelamente alla riduzione della temperatura scende anche il pH, come conseguenza di una minore produzione di ammoniaca (Bonadonna *et al.*, 2002) ed inizia la fase di

umificazione della sostanza organica: con l'intervento massiccio degli eumiceti, prima quelli termofili, poi quelli mesofili, procede rapidamente la trasformazione dei grandi polimeri come la cellulosa e la lignina.

La frazione organica dei rifiuti solidi urbani è costituita da circa 20-40% di cellulosa; sebbene molti microrganismi saprofiti presenti nei rifiuti possano essere classificati come cellulosolitici, solo una minima parte di essi è in grado di decomporre la cellulosa nativa. Per demolire questo grosso polimero sono infatti necessari microrganismi in grado di produrre enzimi ectocellulari, responsabili della conversione della cellulosa nativa in catene più corte. Questi polimeri vengono poi demoliti a cellobiosio e glucosio. I microrganismi che producono ectoenzimi, in grado quindi di rompere i legami idrogeno che uniscono le catene di zuccheri della struttura cristallina delle cellulose, sono prevalentemente gli eumiceti termofili, che sono i primi ad intervenire. I generi più rappresentativi che vengono generalmente isolati in questa fase sono: *Mucor*, *Chaetomium*, *Humicola*, *Sporothricum* e *Thermoascus*. Ceppi di eumiceti mesofili cellulosolitici possono essere isolati nelle fasi più avanzate della bioossidazione. Da un punto di vista tassonomico essi sono prevalentemente costituiti da basidiomiceti e deuteromiceti. I generi più comuni sono rappresentati da *Armillaria*, *Coprinus*, *Pleurotus*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Cephalophora*, *Gliomastrix*, *Scopulariopsis*, *Stemphiliium*, *Tricoderma* e *Verticillium*.

Oltre la cellulosa, la frazione organica dei rifiuti può contenere anche le emicellulose, che spesso costituiscono una massa amorfa attorno agli strati cellulosici. Nella demolizione di queste sostanze intervengono eumiceti, attinomiceti e batteri. La degradazione è più veloce di quella delle cellulose e in condizioni aerobiche è prevalentemente operata dai funghi.

La lignina è generalmente il terzo maggior costituente della frazione organica (5-10%). È questo un composto formato da polimeri di nuclei aromatici (acido cinnamico) molto resistenti alla decomposizione microbica e la sua degradazione è strettamente dipendente da quella della cellulosa in quanto i due composti si trovano mescolati a costituire le pareti cellulari dei vegetali. I basidiomiceti sono i principali decompositori della lignina e tra i generi più ricorrenti si trovano *Coprinus*, *Polystictis*, *Fomes*, *Polyporus*, *Lentinus* e *Pleurotus*. Questi funghi trovano nel materiale organico degli RSU le sostanze necessarie non solo per lo sviluppo del micelio, ma anche per quello dei corpi fruttiferi.

Nel caso in cui al rifiuto da biostabilizzare vengano uniti fanghi di depurazione, può verificarsi la presenza di microrganismi, anche patogeni, nel prodotto finale: nei fanghi infatti possono ritrovarsi batteri patogeni, agenti eziologici di malattie a circuito fecaleorale (*Salmonella*, *Shigella*, *Vibrio*) unitamente ad altri batteri responsabili di patologie per l'uomo (micobatteri, brucelle, leptospire, ecc); contemporaneamente sono presenti i batteri indicatori di contaminazione fecale (coliformi e streptococchi); benché tutti i patogeni più comuni possano essere ritrovati nei fanghi, solo alcuni vi si trovano con una frequenza significativa. In particolare, microrganismi appartenenti alla famiglia delle *Enterobacteriaceae* (coliformi, *E. coli*, *Salmonella*) possono raggiungere nei fanghi elevate concentrazioni. Ad esempio, la concentrazione di *Salmonella*, nei reflui e conseguentemente nei fanghi derivati, può risultare maggiore rispetto a quella di altri patogeni in quanto legata anche alla possibilità di diffusione da parte di portatori sani. Il compost, se prodotto in base a specifici criteri qualitativi, non dovrebbe contenere microrganismi patogeni. Tuttavia, secondo Burge *et al.* (1981) il solo rilevamento degli indicatori di contaminazione fecale (coliformi) non sarebbe significativo della presenza o meno dei patogeni in questo tipo di campioni. Al contrario, Goldstein *et al.* (1988) hanno valutato, in base ad analisi di regressione, che coliformi fecali e streptococchi possono essere idonei indicatori per il controllo e il monitoraggio di prodotti di compostaggio.

Per l'eliminazione dei patogeni risulta oltremodo importante, come già segnalato, il raggiungimento di elevate temperature durante il processo di compostaggio.

Nella tabella 2.3 sono riportati i valori di temperatura e i tempi necessari per l'eliminazione di alcuni batteri, virus e parassiti. Tuttavia si deve tenere conto che l'aggregazione, l'adesione a particelle solide, e quindi la formazione di cluster microbici, sono in grado di garantire la sopravvivenza dei microrganismi presenti che, in queste condizioni, possono ritrovarsi ancora nel prodotto finito.

Come già rimarcato, l'andamento del processo di compostaggio è fondamentale per ottenere un compost di qualità. Se, per limiti impiantistici e di gestione, nel processo non è possibile giungere alla completa degradazione della sostanza organica, alcuni patogeni, in special modo *Salmonella*, possono essere messi in grado di svilupparsi in una fase successiva alla fine del processo. Infatti, il prodotto finito può costituire ancora un substrato di crescita per il mantenimento dei microrganismi, che, in presenza di sostanza organica non del tutto degradata, e con livelli idonei di umidità e temperatura,

troverebbero le condizioni ottimali per il loro sviluppo. Questo fenomeno viene indicato con il termine di ricrescita (regrowth), e dipende da una serie di fattori, in particolare dal contenuto di umidità del compost.

Microrganismo	Tempo (min)	Temperatura di abbattimento (°C)
<i>Salmonella typhimurium</i>	30	60 (stasi sopra i 46°C)
<i>Salmonella typhi</i>	30	55-60 (20' a 60°C)
<i>Salmonella</i> spp.	20	60 (60' a 56°C)
<i>Shigella</i> spp.	60	55
<i>E. coli</i>	20	60 (60' a 55°C)
<i>Bacillus anthracis</i> (spp.)	180	140
<i>Brucella abortis</i>	3	62.5 (60' a 55°C)
<i>Brucella</i> sp.	3	61
<i>Micrococcus pyogenes</i>	10	50
<i>Micrococcus</i> sp.	10	50
<i>Streptococcus</i> sp.	10	54
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	15-20	66 (<3' a 67°C)
<i>Mycobacterium</i> sp.	20	66
<i>Corynebacterium diphtheriae</i>	45	55
<i>Entamoeba histolytica</i> (cisti)	5-10	45 (pochi secondi a 55°C)
<i>Giardia</i> sp.	5	55
<i>Cryptosporidium</i> sp.	30	65
<i>Taenia</i> sp.	5	71
<i>Ascaris lumbricoides</i> (uova)	60	50
<i>Trichinella spiralis</i> (larve)	<3	55 (pochi secondi a 60°C)
Virus	25	70

Tabella 2.3 - Temperatura e tempi di eliminazione di alcuni batteri, parassiti e virus sottoposti a trattamento termico

Di estrema importanza è anche la diversità microbica presente nel compost. Infatti l'effetto antagonista di differenti microrganismi può costituire un fattore limitante al mantenimento della vitalità dei patogeni. È infatti la competizione con la microflora che svolge il processo – soprattutto funghi e attinomiceti – che può permettere di ridurre o eliminare gli eventuali patogeni presenti. In questo caso, le più alte concentrazioni di microrganismi interferenti inibiscono lo sviluppo dei patogeni che, generalmente in concentrazioni inferiori, soccombono anche per la ridotta disponibilità di nutrienti. Da

Hussong *et al.*(1985) è stato determinato che la microflora attiva in compost di derivazione da fanghi di depurazione concorre a eliminare Salmonella (105/g) dopo sei settimane. La diversità può comunque esercitare un'azione sfavorevole nei confronti dei fenomeni di ricrescita anche in compost poco stabili in termini di disponibilità di carbonio.

La maggior parte degli studi svolti relativamente agli aspetti igienico-sanitari legati alla presenza di microrganismi in prodotti di compostaggio, studi comunque molto limitati in numero, ha messo in evidenza la possibilità di isolare nel compost prevalentemente Salmonella. È il microrganismo patogeno più frequentemente rilevato, anche se la sua valenza sanitaria nei prodotti di compostaggio risulta di difficile valutazione e interpretazione; è stata anche evidenziata la presenza di sierotipi specifici di Salmonella, che tuttavia non sono risultati comunemente associati a infezioni cliniche.

Indagini svolte da Burge *et al.* (1981) per valutare la capacità di sopravvivenza di diversi organismi nel corso di un processo di compostaggio, durante il quale era raggiunta la temperatura di 60-70 °C, hanno evidenziato che Salmonella e poliovirus 2 erano eliminati entro una settimana e cisti e uova di parassiti venivano disidratate dopo sette giorni. Tra i parassiti, gli elminti potrebbero rappresentare un problema nella corretta gestione dei fanghi dal punto di vista igienico sanitario. Tra questi, i nematodi sono in grado di produrre un numero elevato di uova (una femmina di Ascaris ne produce 200.000/giorno). Le uova sono molto resistenti agli stress ambientali e in grado di sopravvivere anche al trattamento di digestione anaerobica. Secondo alcuni autori, esse sono in grado di rimanere vitali sul suolo per un periodo anche di 5-6 anni; il tempo di sopravvivenza medio è tuttavia valutato tra i 17 e i 270 giorni, con una media di 77 giorni. La presenza di parassiti, sotto forma di uova e cisti, quali stati di resistenza, non sembra però costituire un problema sanitario per i prodotti di compostaggio. Le elevate temperature raggiunte durante il processo di degradazione della sostanza organica sono generalmente sufficienti ad eliminare anche queste forme che, più resistenti rispetto alle forme vegetative batteriche, non creano, proprio per il loro essere forme di resistenza, problemi di fenomeni di ricrescita.

2.4.1.2.4. Substrati destinabili a processi di biostabilizzazione

I substrati compostabili sono:

- la frazione organica dei rifiuti urbani indifferenziati; la qualità del compost è condizionata esclusivamente dai materiali di partenza, per cui l'esigenza di ottenere un prodotto finale di alta qualità, può essere soddisfatta solo utilizzando determinate materie prime.

Se il compostaggio è considerato esclusivamente come un metodo di smaltimento dei rifiuti provenienti da raccolta indifferenziata; il processo si riduce ad un semplice trattamento preventivo per la collocazione in discarica dei residui organici che, essendo ormai stabilizzati, riducono problemi di ordine ambientale e gestionale. La biostabilizzazione dei rifiuti da raccolta indifferenziata presenta infatti i seguenti vantaggi (Canditelli, 1994):

- ▶ stabilizza la componente organica, che può essere utilizzata per recuperi ambientali (di discariche, zone calanchive e per risanamenti), come fonte di fertilità e per la realizzazione di letti caldi (nel vivaismo) come fonte di energia termica (che si sviluppa nella fase termofila);
- ▶ riduce la biomassa originaria del 60% in peso circa per evaporazione dell'acqua, perdita di anidride carbonica e azoto in forma ammoniacale (15-20% sul totale);
- ▶ produce compost di qualità scadente ma buono dal punto di vista ambientale.

La qualità del compost prodotto dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani, selezionata a valle della raccolta, è messa in dubbio dall'eventuale presenza di materiali inquinanti, quali pile e batterie esaurite, rifiuti "chimici urbani" e rifiuti speciali smaltiti abusivamente, ecc. Altri problemi riguardano la salinità, il contenuto in vetro ed in plastica ecc.

Questo comporta il mancato raggiungimento dell'obiettivo principale del compostaggio, cioè l'ottenimento di un prodotto di ottima qualità e di facile collocazione sul mercato agricolo.

Per poter programmare in modo corretto il recupero della sostanza organica putrescibile, bisogna tener presente una serie di fattori che, in relazione al territorio dove si opera, garantiscono il raggiungimento dei seguenti obiettivi:

- ▶ garanzie igienico sanitarie, salvaguardia dell'ambiente, gestione corretta delle risorse;
- ▶ commercializzazione dei prodotti ottenuti;
- ▶ migliore economia nello smaltimento dei rifiuti.

Da quanto detto emergono le difficoltà oggettive nel produrre compost di qualità da RSU, in quanto deve essere privo di composti potenzialmente inquinanti, ma deve possedere tutti i requisiti fisico-chimici che ne attestano la validità. Infatti un compost di qualità da RSU dovrebbe (Canditelli, 1994):

- ▶ essere privo di odori sgradevoli;
- ▶ essere privo di agenti patogeni, in modo tale da garantire le massime condizioni di sicurezza dal punto di vista ambientale;
- ▶ possedere inerti in quantità ridotte, come plastiche e vetro;
- ▶ essere ben stabilizzato, requisito fondamentale sia per il conferimento in discarica, sia per la commercializzazione;
- ▶ possedere un'elevata percentuale di sostanza organica ed un determinato contenuto di elementi fertilizzanti (K, P, N) per essere agronomicamente valido;
- ▶ essere privo, o quasi, di metalli pesanti (Zn, Cu, Cd, Ni, Pb, Cr).

Operando una selezione della frazione organica dei rifiuti a valle della raccolta non si ottiene un compost di qualità, in quanto ancora elevato è il contenuto di vetro, plastica e di alcuni metalli pesanti

- le biomasse per il compostaggio di qualità;
- fanghi di depurazione;
- rifiuti compostabili di origine vegetale; un rifiuto è detto “verde” quando è presente sostanza vegetale per almeno il 50% in peso, in cui sono assenti gli inerti e le cui altre componenti sono legno e carta.

I rifiuti vegetali provengono principalmente da mercati ortofrutticoli e da attività di cura del verde (potature, residui da attività di vendita di fiori e piante, ecc.). Hanno il vantaggio di non contenere cariche patogene che possano ostacolare il processo di stabilizzazione, di non presentare, specialmente se rifiuti alimentari, contaminazioni di prodotti chimici, e, anche se possono essere presenti residui di pesticidi, nei rifiuti da piante, questi vengono completamente smaltiti nel corso del compostaggio.

L'unico limite qualitativo è rappresentato dal contenuto di piombo, soprattutto se si tratta di rifiuti provenienti da zone ad alta densità di traffico. Sono ritenuti minimi, invece, i rischi connessi con la presenza di residui di pesticidi e di fitopatogeni, che si ritiene vengano pressoché distrutti durante il processo di compostaggio. La composizione chimica dei rifiuti verdi, costituiti essenzialmente da cellulosa con percentuali considerevoli di lignina, determina un rapporto C/N particolarmente

elevato, rendendo consigliabile il co-compostaggio di questi materiali con altri rifiuti ricchi in azoto, quali fanghi di depurazione o scarti zootecnici.

Questi rifiuti, prima di essere sottoposti al compostaggio, devono essere triturati o sfibrati in modo da conseguire una pezzatura dell'ordine di pochi centimetri. Durante il trattamento fisico-meccanico, gli scarti vegetali tendono anche a rilasciare una quantità apprezzabile di percolato ricco di elementi azotati; questo comporta perdita di elementi di fertilità e problemi di smaltimento; inoltre i succhi escreti dai tessuti vegetali, influenzando la porosità della biomassa, contribuiscono a creare condizioni di anossia cui si accompagnano fenomeni fermentativi e putrefattivi.

Per evitare tali problemi, risulta necessario aerare opportunamente la massa (per attivare la microflora aerobica responsabile diretta del processo) e aggiungere agli scarti verdi triturati un supporto ligno-cellulosico (trucioli di legno).

- scarti della lavorazione agroindustriale di origine vegetale;
- potature e sfalci del settore agricolo e dalla manutenzione del verde ornamentale;
- scarti della lavorazione del legno e materiali legnosi deteriorati;
- carta e cartone,
- rifiuti compostabili di origine animale;
- scarti di macellazione;
- feci animali;
- scarti dell'industria lattiero-casearia;
- fibre animali;
- frazione organica dei RU da raccolta differenziata; il rifiuto proveniente dalla raccolta dell'organico condotta presso utenze domestiche è costituito principalmente da sostanza organica, con piccole quantità di vetro e plastica, e non differisce in modo sostanziale da quello proveniente da utenze selezionate, se non per il numero estremamente più alto di utenze necessarie per produrre le stesse quantità di rifiuto organico. Ne consegue una maggior difficoltà di controllo ed un maggiore rischio di avere del rifiuto occasionalmente inquinato, che comunque non preclude la possibilità di compostare questa tipologia di rifiuto.
- rifiuti organici da raccolta differenziata (utenze domestiche, e “grandi utenze”); alcune utenze, diverse da quelle abitative, quali mercati, esercizi commerciali di generi alimentari, ristoranti, mense, caserme ed altre grandi utenze (tra cui

l'industria agroalimentare, in special modo quella conserviera) producono quantità considerevoli di rifiuti ad elevata matrice organica. Questi rifiuti sono ricchi di sostanze organiche fermentiscibili, presentano contenuti limitati di metalli pesanti, anche se generalmente contengono quantità variabili di vetro e di plastica, che possono comunque essere separati in maniera soddisfacente durante i processi di raffinazione oppure adottando ulteriori differenziazioni in fase di raccolta o conferimento.

● rifiuti di mercati.

La composizione chimica delle matrici compostabili evidenzia la presenza di diverse sostanze organiche naturali e di una rimanente frazione non organica. I composti principali delle sostanze organiche naturali sono:

- lignina, emicellulosa e cellulosa;
- glucosio e amido;
- lipidi e cere;
- proteine.

Sostanze organiche naturali	Grado di biodegradabilità (%SV)
Cellulosa pretrattata chimicamente	90
Cellulosa pretrattata meccanicamente	50
Emicellulosa	70
Glucosio	70
Lignina	0
Lipidi	40-50
Cere	70
Proteine	50
Rifiuto (frazione organica)	43-54
Sfalci d'erba	66
Potatura	35-45
Pollina	68
Letame bovino	28

Tabella 2. 4 - Degradabilità di diverse sostanze naturali e di alcuni substrati durante il compostaggio (Haug, 1993)

La biodegradabilità delle sostanze naturali è massima per il glucosio, decresce via via per l'amido, la cellulosa, l'emicellulosa, i lipidi, le proteine, la lignina. La cellulosa

rappresenta la componente fondamentale della sostanza vegetale e corrisponde al 40-70% dei residui vegetali. La lignina è un'altra componente importante del mondo vegetale; la sua struttura chimica è tridimensionale e molto complessa, questo fa sì che essa non venga praticamente degradata durante il processo di compostaggio.

La tabella 2.4 riporta delle stime di degradabilità di diverse sostanze naturali e di alcuni substrati durante il compostaggio.

Nelle tabelle 2.5 e 2.6 sono mostrati il contenuto di metalli e la composizione merceologica di compost ottenuto da differenti matrici iniziali.

Metalli	Compost		
	da RSU	da separazione alla fonte	verde
Zinco	1,125	307	199
Piombo	492	100	83
Cadmio	4	1	0,7
Cromo	40	44	40
Rame	388	59	40
Nichel	85	26	21
Mercurio	1,9	0,5	0,3

Tabella 2.5 - Contenuto tipico di metalli pesanti in compost proveniente dall'utilizzo di differenti substrati (in mg/kg di peso secco), Grunükles (1997)

Ad oggi non esiste un metodo largamente utilizzato nel campo del compostaggio per misurare la degradabilità di un substrato; esistono tuttavia diversi approcci che si basano o sulla composizione del substrato, o su bilanci di massa (perdita totale di massa oppure conservazione delle ceneri) oppure sulla respirometria (test del BOD, COD, respirometri a volume costante o a pressione costante). L'indice respirometrico, come ormai ampiamente documentato in letteratura (Scaglia *et al.*, 2000; Adani *et al.*, 2001a) e come più ampiamente descritto nel capitolo 3, permette un'accurata e corretta misura del grado di stabilità biologica del rifiuto, fornendo utili indicazioni circa il possibile impatto dello stesso. Risultati sperimentali evidenziano che già dopo 15 giorni di processo si raggiungono elevati valori di stabilità biologica. La stabilità ovviamente aumenta prolungando il tempo di trattamento. Si esaminano nei successivi paragrafi in modo approfondito le caratteristiche di alcune delle matrici compostabili sopra citate.

Frazione dei rifiuti	RSU	Raccolta secco-umido	Raccolta differenziata frazione secca
Organico	28	21	35
Carta	26	20	16
Plastica	12	17	14
Metalli	4	6	5
Legno/Tessile	6	8	7
Vetro	9	6	5
Altro	15	22	18
Tot.	100	100	100
Rapidamente putrescibile	33	28	41

Tabella 2.6 - Composizione merceologica (% p/p) del rifiuto tal quale, da raccolta secco/umido e del solo secco (Ambiente-Italia, 1998)

2.4.2. Principali tecnologie di pretrattamento meccanico-biologico in Europa

Le tipologie di trattamento utilizzate in Europa sono essenzialmente due (Adani, 2000b):

- trattamento a differenziazione di flussi: trattamento biologico sulla sola frazione sottovaglio (circa 100 impianti);
- trattamento a flusso unico: trattamento biologico su tutto il rifiuto (alcune decine di impianti).

Il sistema a differenziazione di flussi (figura 2.23) consiste in:

- una fase di pre-trattamento meccanico (rottura dei sacchi e vagliatura);
- una fase di trattamento biologico;
- una fase di post-trattamento meccanico (opzionale).

Dal trattamento meccanico, le frazioni originate sono due:

- frazione secca, il sovrvallo ($\phi > 50 \div 80$ mm), che rappresenta il 50÷70 % del flusso totale del rifiuto in ingresso. Tale frazione ha umidità pari a circa il 25÷30 % sul tal quale (stq), un contenuto di frazione organica pari al 20÷30 % stq ed è destinata al conferimento in discarica o subisce un trattamento di raffinazione per la produzione di CDR;

- frazione umida, il sottovaglio ($\phi < 50 \div 80$ mm), composta essenzialmente dalla frazione organica del rifiuto (circa l'80% stq) e con un'umidità elevata (circa il 50÷65% stq). Questa frazione è destinata al trattamento biologico di stabilizzazione.

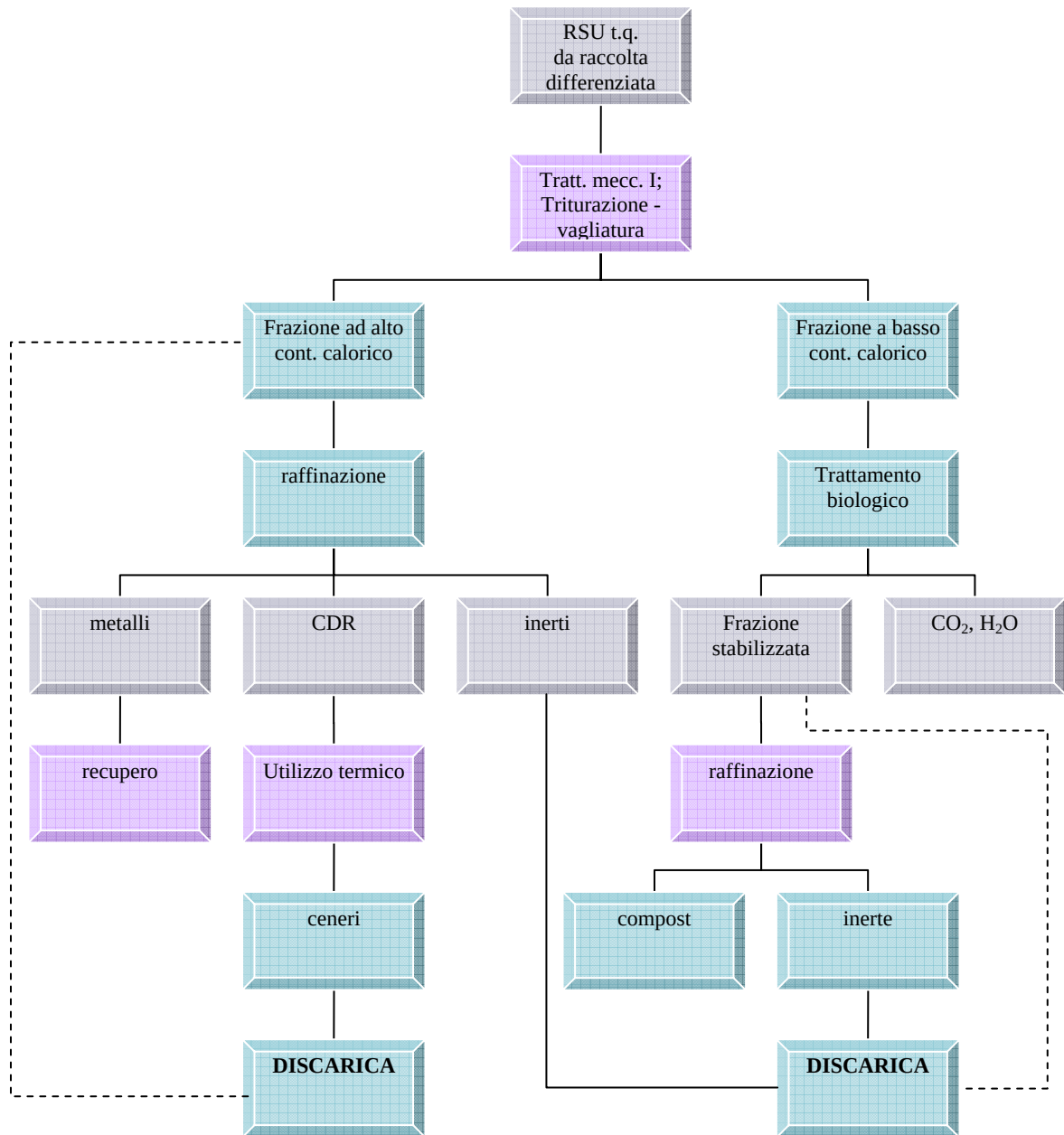


Figura 2. 23 - Schema impiantistico dei processi a due flussi

Nello schema a flusso unico invece (figura 2.24), il rifiuto non subisce una separazione di flussi, ma è sottoposto tutto a trattamento biologico:

- fase di pre-trattamento meccanico (blanda frantumazione del rifiuto in ingresso);
- fase di trattamento biologico;

- fase di post-trattamento meccanico (opzionale).

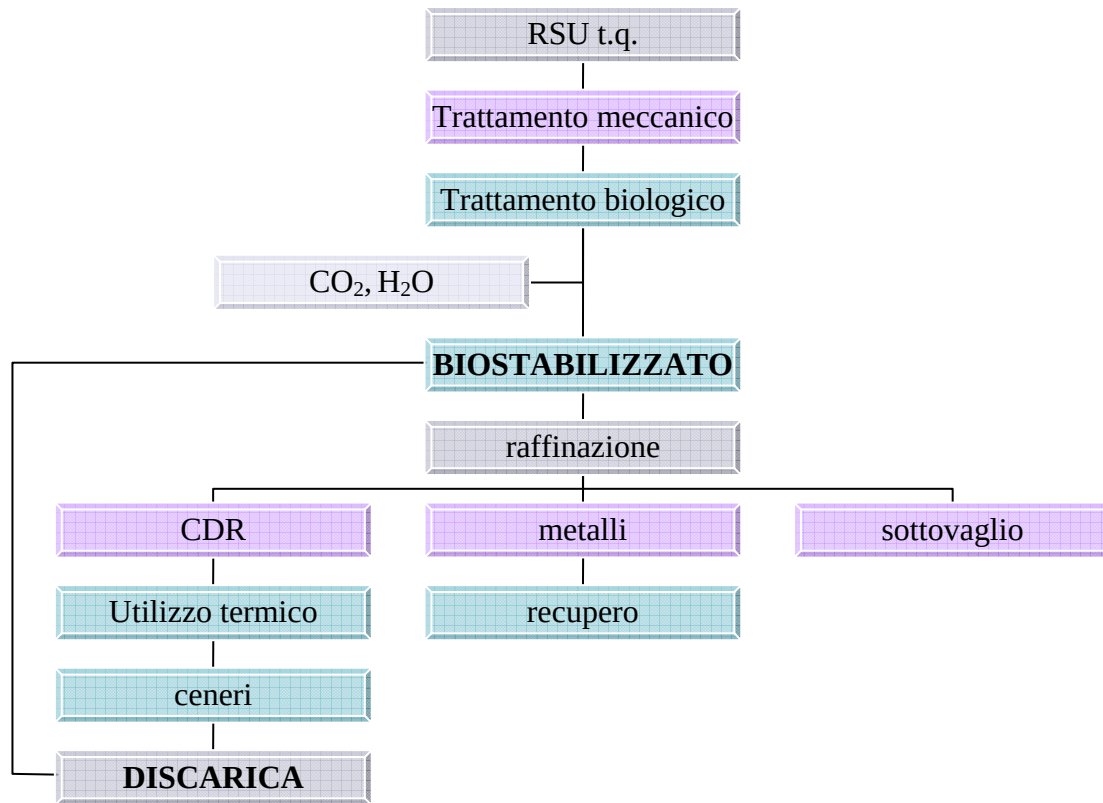


Figura 2. 24 - Schema impiantistico dei sistemi a un flusso

Con il progredire della raccolta differenziata, quindi della separazione del secco dall'umido, la frazione ottenuta come sottovaglio dal pre-trattamento meccanico avrà un contenuto di materia organica minore. Dunque la divisione in due flussi del rifiuto in ingresso appare inutile ai fini della stabilizzazione biologica sia per quanto detto prima, sia perché anche la frazione residua in un prossimo futuro dovrà essere trattata biologicamente.

L'effetto dell'incremento della raccolta differenziata, anche negli impianti a flusso unico, produrrà un rifiuto diverso da sottoporre a trattamento biologico, con un minore contenuto di frazione organica e, dunque, diversa umidità e degradabilità. Tuttavia, fra le due tipologie di trattamento, questa si mostra come la più versatile e proponibile per il futuro (Adani, 2000b).

2.4.3. Il pretrattamento termico dei rifiuti

Nell'ambito di un sistema integrato di gestione dei rifiuti urbani, in linea con le direttive europee vigenti in materia, si devono inserire anche i processi di trattamento termico dei rifiuti con recupero energetico; la rilevanza acquisita dagli aspetti energetici ha portato a definire questi impianti come “termovalorizzatori” con riferimento alla possibilità di recuperare quantità consistenti di energia. È così possibile conseguire la filosofia del sopracitato modello di gestione integrata, che si pone come obiettivo il recupero e la valorizzazione, ricavandone materiale ed energia, delle componenti merceologiche presenti nei rifiuti urbani; il ricorso alla discarica diviene così lo stadio finale di smaltimento, a cui ricorrere esclusivamente per i rifiuti che restano come residui dal trattamento e non sono suscettibili di ulteriori valorizzazioni. La possibilità di generare energia in forma utile (calore o elettricità) dai rifiuti urbani, deriva dalla presenza negli stessi di materiale combustibile. Analogamente a quanto avviene per i combustibili, si quantifica la potenzialità energetica dei rifiuti mediante il potere calorifico, ovvero, con l'energia termica liberata da un processo di combustione completa. In tabella 2.7 è stato riportato il potere calorifico inferiore dei rifiuti urbani, confrontato con quello di alcuni combustibili tradizionali. Il contenuto energetico dei rifiuti è inferiore a quello dei principali combustibili fossili ma simile, ad esempio, a quello della legna verde.

È inoltre possibile osservare come, negli ultimi anni, si assista ad un continuo incremento del potere calorifico del rifiuto, riconducibile all'aumento delle frazioni merceologiche che più contribuiscono al potere calorifico (principalmente plastica e carta). Si è infatti registrata una produzione pressoché costante di frazione organica, a fronte di un incremento della produzione di rifiuti plastici e cartacei.

Da un punto di vista ambientale, ma anche economico, è poi importante valutare se un processo di conversione termica dei rifiuti urbani sia in grado di autosostenersi energeticamente e la convenienza, che una tipologia di impianto, offre rispetto a un'altra. Per quanto riguarda l'energia elettrica prodotta, può essere venduta alla rete nazionale oppure in alternativa al calore in alimentazione a un impianto di termoriscaldamento. L'utilizzo di questo tipo di energia comporta da un lato la riduzione delle emissioni associate all'utilizzo dei combustibili fossili, dall'altro la possibilità di immettere energia elettrica nella rete nazionale. L'energia primaria è ottenuta prevalentemente mediante fonti non rinnovabili, quindi porta, da un lato ad un impoverimento delle risorse energetiche naturali, dall'altro all'immissione in atmosfera

di gas serra. Un bilancio sull'emissione di CO₂ mediante termovalorizzazione con forni a griglia porta ai seguenti risultati (ASM di Brescia):

- contributo netto di CO₂ per conferimento di RSU in discarica: 690 kg/t_{RSU};
- contributo netto di CO₂ per conferimento a termovalorizzazione: -550 kg/t_{RSU}.

Combustibile	PCI (kJ/kg)
Carbone da coke	31.000
Carbone da vapore	20.000
Legna verde	10.500
Petrolio greggio	41.860
Olio combustibile denso	40.200
Gasolio	42.700
Gas naturale	34.500
Rifiuti urbani	8.000 – 12.500
CDR	15.000

Tabella 2.7 - Potere calorifico inferiore dei rifiuti urbani, confrontato con quello di altri combustibili (Baggio et al., 2003)

Pertanto, per ogni tonnellata di RSU destinata al termovalorizzatore si ottiene una differenza di 1240 kg di CO₂ scaricata in atmosfera. Gli accordi di Kyoto impongono agli stati europei una notevole riduzione nella produzione di anidride carbonica; per l'Italia in particolare, si dovrebbe avere una riduzione del 6.5% rispetto al 1990. Una stima condotta dalla stessa ASM di Brescia, dimostra come, con 40 impianti di potenzialità equivalente al termovalorizzatore di Brescia (240000 t/anno di CDR) si potrebbe avere una riduzione di 20000 t di CO₂ entro il 2012, rispettando pienamente gli impegni di Kyoto.

2.4.3.1. Principali tecnologie di trattamento termico dei rifiuti

Negli ultimi due decenni si sono affermate alcune tecnologie per la termovalorizzazione dei rifiuti e in particolare si ricorda:

- la combustione a griglia;
- la combustione a letto fluido;
- la pirolisi a bassa temperatura;

● la pirolisi ad alta temperatura mediante reattori al plasma.

Gli impianti di termovalorizzazione con forni a griglia sono probabilmente quelli più conosciuti e in Italia se ne hanno alcune realizzazioni, anche recenti, come a Brescia e Ferrara.

In particolare gli impianti a griglia mobile rappresentano la tecnologia di trattamento termico più consolidata e come tale di più largo impiego. A livello di impianto, le reazioni chimiche condotte in condizioni stechiometriche non avvengono mai completamente; ciò è da ricondurre alle cinetiche chimiche, al non ottimale mescolamento tra combustibile e comburente, e alle condizioni ambientali che possono influenzare negativamente il processo delle reazioni. Si ricorre così ad una combustione condotta in eccesso d'aria, per garantire anche la completa distruzione di tutti i composti organici pericolosi per l'ambiente e la salute umana, riuscendo nello stesso tempo a raggiungere un maggior grado di efficienza energetica grazie alla minimizzazione degli incombusti. L'eccesso di aria minimo, che deve essere garantito durante il processo di combustione dei rifiuti urbani, è vincolato per legge: il D.M. 503/97 impone che il tenore di ossigeno libero nei fumi umidi di un impianto di incenerimento non deve essere inferiore al 6% in volume; lo stesso decreto impone inoltre che in camera di combustione deve essere garantita, anche nelle condizioni più sfavorevoli previste, una temperatura di almeno 850°C, raggiunta pure in prossimità della parete interna della camera stessa; non si devono raggiungere nemmeno temperature troppo elevate, altrimenti la fusione delle ceneri potrebbe creare problemi di intasamento della griglia.

Gli impianti a letto fluido possono essere considerati un'evoluzione dei precedenti in quanto utilizzano per la combustione il metodo delle caldaie circolanti a pressione atmosferica (ACFB) con sensibile riduzione della temperatura di combustione e maggior controllo delle emissioni in atmosfera; entrambe le tipologie sopra indicate utilizzano come combustibile il CDR (Combustibile Da Rifiuto) ottenuto dal pretrattamento dei rifiuti.

Gli impianti a pirolisi a bassa temperatura, sia endotermica che esotermica, si basano su conoscenze ormai secolari della scissione pirolitica dei legami molecolari delle sostanze organiche. Nei forni rotanti pirolitici si raggiungono temperature dell'ordine di 500-600 °C in atmosfera ridotta di ossigeno; in queste condizioni avviene la scissione pirolitica dei rifiuti formando, in genere, *gas pirolitico* e un residuo detto *coke di pirolisi*. Il gas

così prodotto ha un potere calorifico di 4000-5000 kcal/kg e può essere utilizzato, previo trattamento di depolverizzazione, lavaggio e desolfurazione (in alcuni casi anche in relazione al tipo di rifiuto in alimentazione), per far marciare una turbina a vapore ovvero anche, per gli impianti di piccola taglia, oppure per motori endotermici con produzione diretta di energia elettrica. Il residuo invece, *coke di pirolisi*, può essere utilizzato per alimentare forni come carbonella, oppure per alimentare un impianto di *cracking* per la produzione di altro gas di sintesi. In questo ultimo caso si ottiene un residuo vetroso non lisciviabile e conferibile in discarica.

Gli impianti che sfruttano la pirolisi ad alta temperatura sono i più recenti e rappresentano un salto tecnologico nella termovalorizzazione dei RSU. Questi impianti sono in grado di trattare praticamente tutte le tipologie di rifiuti (solidi e liquidi) portando alla produzione di *syngas* e residui solidi basaltici. La pirolisi è attivata ad alta temperatura, 3000-4000 °C, in atmosfera povera di ossigeno, mediante plasma prodotto da elementi ad arco con scarica in aria. Questa tecnologia, di derivazione aerospaziale (dove viene utilizzata per produrre materiali ad altissima temperatura), è stata proficuamente utilizzata principalmente per lo smaltimento di rifiuti industriali tossici o per terreni con residui radiattivi. Oggi si prevede anche l'utilizzo come sistema principale di gassificazione, in impianti di produzione sia di energia elettrica che di trasformazione del *syngas* (metanolo, ecc.). oltre a potere trattare qualunque tipologia di rifiuti, gli impianti presentano interessanti caratteristiche quali il ridotto volume dei prodotti di scarico (circa il 12%), che può essere riciclato come pietrame da costruzione (pietrisco o anche ballast) o come sottofondo nelle pavimentazioni stradali. La qualità dei prodotti del processo è elevata poiché, per effetto delle elevate temperature nel reattore, le reazioni stabili sono quelle che portano alla produzione di H₂, CO e CO₂ che, mediante *cracking* attivato con getti di vapor d'acqua, viene ridotta a CO andando così ad incrementare il PCI del *syngas*, e a ridurre al minimo la produzione di diossine e furani. L'attivazione della pirolisi ad alta temperatura avviene mediante arco elettrico, necessita quindi di un notevole apporto di energia esterna. Il sistema può funzionare quindi, sia con prodotti organici che inorganici; quest'ultimi non comportano la formazione di gas, ma solo di *slag* fuso alla base del reattore. Questo sistema, infatti, è stato prevalentemente utilizzato per fondere materiali metallici (ferro, alluminio, ecc.) da oltre venticinque anni con funzionamento continuo. Proprio per questa caratteristica,

gli impianti al plasma sono anche utilizzati a valle degli impianti tradizionali per vetrificare le ceneri provenienti da forni a griglia.

2.4.3.2. Le emissioni gassose

Il trattamento termico dei rifiuti urbani porta ad una sensibile riduzione in peso (circa 70%) e in volume (circa 90%), tuttavia questi impianti non trovano generalmente il gradimento delle popolazioni locali. La combustione dei rifiuti porta, come indicato dalla letteratura specifica, allo scarico in atmosfera di grosse quantità di sostanze nocive sia alla salute dell'uomo che dell'ambiente. In particolare durante l'incenerimento o la termovalorizzazione dei RSU, si producono macro e microinquinanti.

I primi, presenti in concentrazioni elevate (g/m^3 o mg/m^3), derivano da alcuni dei componenti presenti nel rifiuto in alimentazione, come, ceneri, cloro, zolfo e azoto, oppure da reazioni secondarie indesiderate e dall'ossidazione incompleta del carbonio organico.

I microinquinanti invece, malgrado siano presenti in quantità più modeste (mg/m^3 o ng/m^3), sono essenzialmente costituiti dalla parte inorganica, da alcuni metalli pesanti e in parte da elementi organici, giocano un ruolo determinante le complesse reazioni di sintesi che si verificano durante la combustione e il successivo raffreddamento dei fumi. Le caratteristiche qualitative e quantitative delle emissioni risultano, dunque, fortemente correlate a diversi fattori:

- tipologia del rifiuto in alimentazione;
- tipo di forno utilizzato;
- modalità operative del processo di combustione e del recupero termico ad esso abbinato.

A titolo puramente esemplificativo, nella tabella 2.8 vengono riportati i limiti di emissione relativi all'incenerimento dei RSU previsti sia dalla direttiva CEE che dalla normativa vigente in Italia.

È importante osservare che negli ultimi anni la tecnologia di depurazione dei fumi ha fatto notevoli progressi portando alla sensibile riduzione delle concentrazioni degli inquinanti prodotti nelle combustioni, come mostrato nella tabella 2.9.

Inquinante	Direttiva 89/369/CEE	Direttiva 94/67/CEE	D.M. 12/7/90	D.M. 12/7/90	Proposta Dir. UE Rifiuti
	(mg/Nm ³)				
Polveri totali	30-200	10-30	30-50	10-30	10-30
Sostanze organiche	-	10-20	20	10-20	10-20
Acido cloridrico	50-250	10-60	50-100	20-40	10-60
Acido fluoridrico	-	1-4	2	1-4	1-4
Ossidi di zolfo SO₂	-	50	300	100-200	50-200
CO	50-100	-	100	50-100	50
NO e NO₂		-	500	200-400	200-400
Cd, Tl, Hg	0,2	0,05 ^{***}	0,2	0,05 ^{***}	0,05 ^{***}
Altri metalli ^{**}	5	0,5	5	0,5	0,5
IPA	-	-	0,1	0,01	-
PCDD+PCDF (ng/Nm³)	-	0,1 [*]	4000	0,1 [*]	0,1 [*]

(*) espresse come TEQ;

(**) limite inferiore a 10 metalli nella proposta UE, 9 metalli con assenza dello stagno;

(***) il limite si riferisce alla somma di Cd e Tl oppure al solo Hg

Tabella 2. 8 - Limiti per le emissioni inquinanti per la combustione di RSU

INQUINANTE	TECNOLOGIE DI DEPURAZIONE DEI FUMI		
	Anni '70 Cicloni Lavaggi	Anni '80 Postcombustore/Elettrofiltro Lavaggi	Anni '90
			Postcombustore Secco (reagenti) Maniche/Elettrof./Torre due stadi
CO (mg/Nm³)	1000	300	5
HCl (mg/Nm³)	500-1000	200-500	5
HF (mg/Nm³)	5	5	< 0,2
Hg (mg/Nm³)	0,5-1	0,5-1	0,05
NO_x (mg/Nm³)	300-500	300	200
PCDD/PCDF (ngTEQ/Nm³)	100 [*]	0,5-1	< 0,1
Polveri (mg/Nm³)	500	100	5
SO₂ (mg/Nm³)	150-500	30-150	20

(*) Dato presunto

Tabella 2.9 - Evoluzione dei sistemi di depurazione dei fumi con le relative emissioni (Nicoletti et al., 2003)

2.4.3.3. I residui solidi del processo termico

Gli stadi che caratterizzano un qualsiasi impianto di termovalorizzazione con recupero di energia, possono essere schematizzati a titolo esemplificativo, come illustrato in figura 2.25.

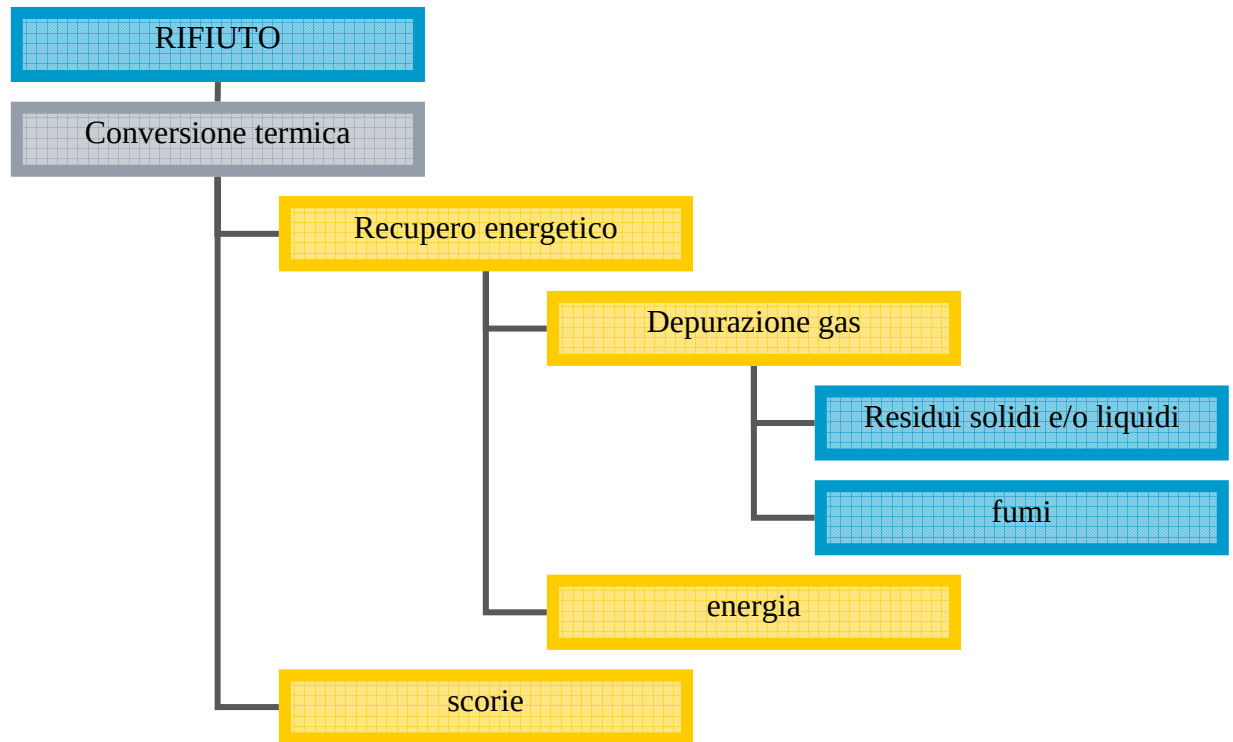


Figura 2.25 – Schema degli stadi presenti in un impianto di termovalorizzazione con recupero energetico

Negli ultimi anni, il ruolo che l’incenerimento dei rifiuti solidi ha assunto quale pretrattamento, è andato notevolmente aumentando in relazione alla possibilità di ridurre la volumetria, il peso dei rifiuti e l’attività biologica degli stessi. Il processo di combustione porta comunque alla produzione di residui, in quantità pari a circa il 30-35% in peso del rifiuto in alimentazione all’inceneritore, che necessitano di opportune operazioni di gestione, riutilizzo o smaltimento che non comportino rischi per l’ambiente. La combustione della frazione leggera dei rifiuti, conduce alla produzione di ceneri caratterizzate da elevate concentrazione di sostanze contaminanti e in particolare di metalli pesanti facilmente lisciviabili come As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn. Ciò è dovuto al fatto che circa il 25-30% dei metalli presenti nei rifiuti urbani deriva proprio dai prodotti cartacei e plastici, cioè dalla frazione leggera destinata alla produzione di

combustibile da rifiuto (CRD o RDF). La fine dispersione che caratterizza i metalli presenti nelle ceneri rende inoltre più facilmente lisciviabili gli stessi dai residui della combustione (Greenberg *et al.*, 1978; Bramryd, 1988).

Si può quindi osservare che la combustione della frazione leggera dei rifiuti, proveniente da un processo di selezione meccanica, porta alla produzione di un residuo potenzialmente più pericoloso, se confrontato con la lisciviabilità di sostanze pericolose dal prodotto della combustione di rifiuto tal quale. In genere elevate concentrazioni di metalli pesanti caratterizzano le emissioni liquide nei primi anni successivi al conferimento in discarica, per poi diminuire, a causa della scarsa disponibilità di metalli facilmente lisciviabili dalle acque di percolazione. Risulta molto importante anche il tempo di contatto delle particelle delle ceneri con l'acqua stessa.

Inoltre l'acqua interstiziale o uno strato di acqua ristagnante nella parte inferiore del cumulo di ceneri, può causare un più rapido rilascio di sostanze contaminanti rispetto a quanto può essere previsto con i normali test di lisciviazione a cui le ceneri vengono sottoposte in laboratorio (Bramryd, 1988). E' inoltre possibile che il rilascio di metalli pesanti dalle ceneri conferite in discarica sia destinato ad aumentare nel tempo a causa del crescente tempo di contatto con acque di infiltrazione a carattere acido. Il comportamento delle ceneri, nel lungo periodo, porta dunque ad un incremento delle concentrazioni di metalli pesanti nelle acque di percolazione e ciò indica che l'incenerimento non può essere visto come una tecnica di pretrattamento atta a garantire l'immobilizzazione dei metalli nella matrice solida.

Durante il processo di incenerimento dei rifiuti vengono prodotte diverse tipologie di residui solidi, così denominate:

- scorie (note anche come ceneri di fondo, ceneri di griglia, clinker);
- scorie setacciate dalla griglia;
- residui provenienti dal sistema di recupero del calore o ceneri da caldaia;
- ceneri leggere (o fly-ash);
- residuo da trattamento fumi.

Come evidenziato in figura 2.26, la frazione più consistente, 89%, dei residui prodotti è rappresentata dalle scorie, il 6% dalle ceneri leggere, e l'1% da ceneri da caldaia.

Un aspetto qualitativo di grande importanza per quanto riguarda le caratteristiche del flusso di scarto del processo di incenerimento dei rifiuti solidi, è la presenza e di conseguenza il potenziale rilascio di metalli pesanti.

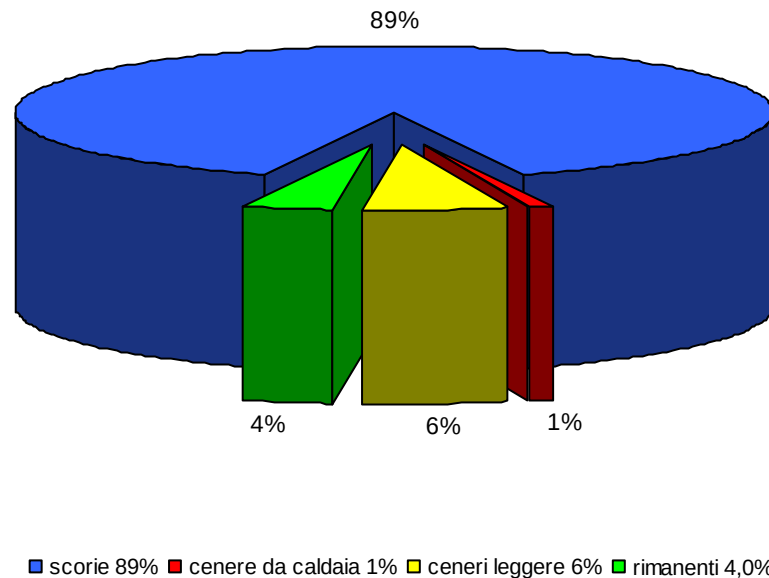


Figura 2.26 - Flussi di scarto solidi in uscita da un impianto di incenerimento (IAWG, 1998)

I metalli pesanti sono presenti in diverse componenti dei rifiuti solidi urbani, generalmente come conseguenza dei processi di produzione di determinati prodotti che, alla fine del loro “ciclo operativo” confluiscono nel flusso dei rifiuti da avviare a smaltimento.

Il comportamento dei metalli durante l’incenerimento può essere interpretato sulla base dell’equazione fondamentale di Gibbs:

$$G=H-T*S$$

che fornisce l’entalpia libera di un elemento tenendo conto di tutti i composti che teoricamente può formare; il confronto di entalpia dei diversi composti fornisce un’indicazione su quale di essi sia il più stabile e dunque quello che governerà il processo.

Molte reazioni sono impossibilitate a raggiungere l’equilibrio: per esempio i metalli presenti in forma di particelle grossolane subiscono ossidazione in superficie, formando uno strato di ossido che impedisce un ulteriore contatto del metallo con l’ossigeno. L’ossidazione si arresta, e molti dei metalli e delle leghe lasciano la camera di

combustione inalterati. Ciò accade per esempio per l'alluminio, il rame, il ferro ed il nichel.

Anche i metalli più volatili possono sottrarsi ai processi di volatilizzazione perché fondendo scivolano attraverso le griglie per solidificare al di sotto, per esempio l'alluminio e il piombo. In generale però, i metalli a basse temperature di volatilizzazione abbandonano il letto di combustione per trasferirsi in fase gassosa. Appartengono a questa categoria l'alluminio, il cadmio, il mercurio, lo zinco e il piombo.

Una frazione condenserà sul materiale particolato contenuto nei fumi, o reagirà con altri composti, ritrovandosi in forma solida nelle ceneri leggere.

2.4.3.3.1. *Le scorie*

Con questa denominazione ci si riferisce solitamente al materiale raccolto in corrispondenza della sezione terminale della griglia, o al materiale costituente il letto nel caso specifico delle tecnologie a letto fluido.

Le scorie vengono rimosse dalla camera di combustione e inviate ad una vasca di raffreddamento, cercando di minimizzare l'ingresso di aria nel forno, così da mantenere sotto controllo il processo di combustione.

Le vasche di raffreddamento intervengono a ridurre la temperatura del materiale, dalla quale verrà prelevato e trasportato nelle apposite discariche dopo eventuali trattamenti.

Sotto la denominazione di scorie va anche il materiale che passa attraverso le aperture della griglia per effetto della ridotta dimensione o per fenomeni di fusione, come per i metalli di alluminio, silicio, zinco, rame e piombo. La dimensione delle particelle setacciate può di conseguenza variare in funzione della spaziatura tra le griglie. Tale materiale viene raccolto al disotto della griglia, in apposite tramogge per poi essere convogliato, nella generalità dei casi, alla vasca di raffreddamento.

La frazione in peso più consistente, fra quelle riconoscibili nella massa complessiva del residuo, è rappresentata da vetro, materiali ceramici e ferro; quest'ultimo può essere recuperato attraverso dei separatori magnetici.

Nelle scorie si può inoltre trovare del materiale quantitativamente rimasto inalterato durante il processo di combustione, poiché alcune sostanze sono caratterizzate da temperature di volatilizzazione superiori ai 1500°C. Da un punto di vista qualitativo invece, possono verificarsi dei fenomeni di speciazione chimica, che modificano le

proprietà dei singoli composti. Alcuni elementi formano addirittura composti più stabili attraverso processi di sinterizzazione o inglobamento in matrice solide; presentano questo comportamento il silicio e l'alluminio, che formano silicati ed alluminosilicati, i quali, data la loro stabilità nei confronti della temperatura, sono i maggiori componenti nelle ceneri pesanti. L'Al e il Si sono presenti anche nelle ceneri leggere per via del trascinamento del particolato solido nei gas di scarico. L'inglobamento in matrici solide, sotto forma di silicati, alluminosilicati o ossidi si può verificare anche per alcuni composti volatili come cromo, manganese, ferro e nichel, a causa di limitazioni energetiche o cinetiche.

Sono infine elementi litofili i metalli alcalini, responsabili, data la loro consistente presenza, dell'alcalinità dei residui; l'elemento più diffuso è il calcio.

Vediamo nel dettaglio i metalli pesanti principalmente presenti nelle scorie e la loro derivazione merceologica:

- ferro: il ferro è presente in misura consistente nei materiali costituenti la litosfera. Nei rifiuti si stimano quantitativi dell'ordine dei 25-50 kg/t (IAWG,1998). In futuro, la selezione dei rifiuti a monte del trattamento termico dovrebbe ridurre le quantità di ferro in ingresso all'impianto e di conseguenza, le quantità presenti dei residui in uscita. I composti più stabili sono gli ossidi Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Il Ferro si ritrova quasi totalmente nelle scorie, anche se in alcune zone dell'impianto (ad esempio nella caldaia) si formano, per via del loro basso punto di evaporazione (319°C), alcuni composti gassosi come il cloruro di ferro. La frazione maggiore di questo elemento, comunque, si mantiene in forma solida, in quanto la superficie specifica relativamente bassa che lo caratterizza, consente l'esposizione all'ossidazione termica, solo di frazioni molto piccole. Le concentrazioni riscontrabili nei diversi stream sono evidenziate nella figura 2.27 (IAWG,1998) in cui si può notare come la quasi totalità, circa il 98%, del ferro presente nel rifiuto in alimentazione all'impianto, si trasferisce nelle scorie. Solo quantità trascurabili si concentrano nelle ceneri leggere (1-2%) e nei fumi in uscita (0,01%).
- cromo: è un elemento presente in maniera abbondante nella litosfera. La presenza nei rifiuti è da associare all'esistenza di batterie, vetro, residui di materiale da costruzione e tessuti (in particolare nella pelle, per via dei trattamenti di conciatura). Il cromo viene impiegato industrialmente come additivo nella produzione dell'acciaio inossidabile e come anticorrosivo negli strati protettivi di alcuni prodotti

in ferro. Tale elemento ha rilevanza ambientale in quanto i suoi composti esavalenti hanno elevati potenziali ossidanti ed elevata solubilità in acqua. I composti del cromo, al pari del ferro, non sono considerati termicamente mobili e perciò si trovano pressoché inalterati nelle scorie. La concentrazione totale nel rifiuto, stimata nell'ordine dei 40-400 mg/tonnellata, si distribuisce nei diversi flussi con percentuali analoghe a quelle viste per il ferro.

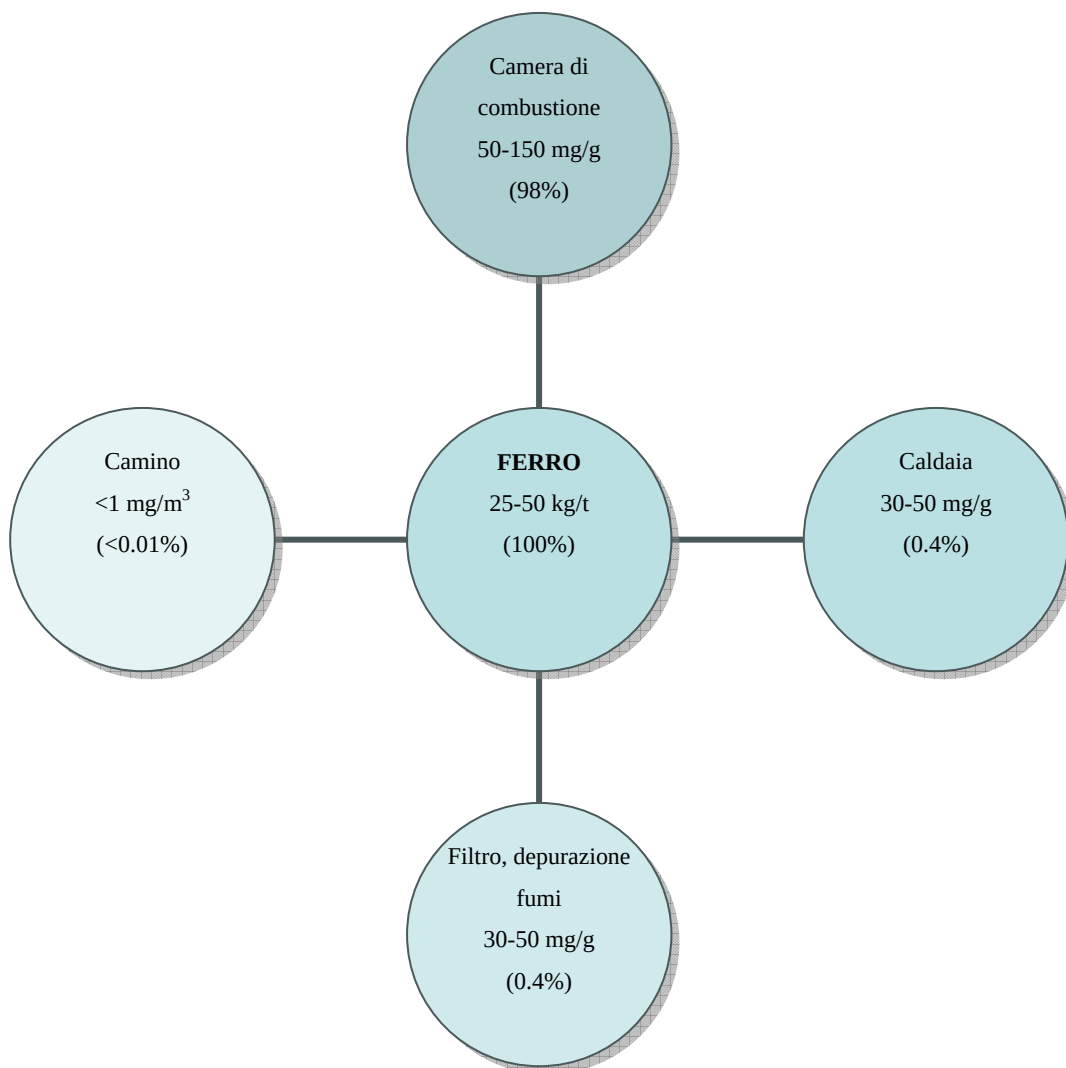


Figura 2.27 - Contenuto di Ferro nel rifiuto e partizione percentuale nei diversi residui prodotti durante l'incenerimento

- nichel: è un elemento molto comune in natura. A livello industriale viene utilizzato nella produzione di leghe o come catalizzatore nell'industria chimica. Elevate quantità sono presenti nelle batterie ricaricabili al Ni-Cd. Il principale pericolo è da

associare alla produzione di polveri o aerosols contenenti tale elemento, ritenute responsabili di cancerogeneità. La concentrazione totale nel rifiuto è dell'ordine di 100 g/tonnellata. La concentrazione nei diversi stream è dell'ordine dei 50-300 µg/g e la distribuzione percentuale è paragonabile a quella di ferro e cadmio.

- **rame:** è considerato un metallo seminobile altamente resistente all'ossidazione; per questo motivo è usato per produrre utensili da cucina e apparecchiature di diverso tipo. Data la sua conducibilità elettrica, è inoltre un materiale importante nell'industria elettronica ed elettrica; ulteriori applicazioni riguardano la produzione di pigmenti e catalizzatori. Essendo il rame ed i suoi composti, tossici per alcune piante e microrganismi, vengono usati negli erbicidi o come additivi per la protezione del legno. La concentrazione totale del rifiuto è stimata pari a 200-1000 mg/tonnellata. Il comportamento del rame durante la combustione è litofilo, al pari degli altri elementi sopra menzionati. Le concentrazioni medie nei residui sono intorno ai 1000 µg/g.

Capitolo 3

PROCESSI DI DEGRADAZIONE IN DISCARICA

Storicamente le discariche hanno avuto grande sviluppo, anche per la necessità di proteggere l'ambiente e la società dagli impatti negativi di altri metodi di smaltimento dei rifiuti, come per esempio l'incenerimento all'aperto, scarico a cielo aperto e scarico a mare (Senior *et al.*, 1990); sebbene le discariche abbiano eliminato alcuni degli impatti provocati da tali pratiche, se ne sono generati di nuovi, dovuti principalmente alla produzione di biogas e percolato; inoltre si generano potenziali rischi per la salute, come incendi ed esplosioni, danni alle vegetazione, odori sgradevoli, cedimenti, inquinamento delle acque di falda, inquinamento dell'aria e riscaldamento globale.

La composizione dei rifiuti da smaltire in discarica varia notevolmente al variare delle condizioni socio-economiche, della stagione, dei metodi di raccolta e smaltimento, delle procedure di campionamento e selezione e di molti altri fattori (Bonomo e Higginson, 1988; Senior, *et al.*, 1990; Tchobanoglous *et al.*, 1993; Tchobanoglous, 1993); nonostante tale variabilità nella composizione, il contenuto totale di carbonio organico (in particolare di materiale cellulosico), costituisce la più alta percentuale del rifiuto; gran parte dei composti organici sono biodegradabili e possono essere trasformati in composti più semplici da microrganismi aerobici e anaerobici.

Il processo di degradazione microbica è strettamente correlato alle caratteristiche dei rifiuti e in particolare all'umidità, alla temperatura, al pH, alla disponibilità di nutrienti e alla presenza o meno di inibitori (El-Fadel *et al.*, 1996). All'interno dei moderni impianti di discarica si cerca di garantire la stabilizzazione biologica, ottimizzando tali parametri di processo. I vantaggi che i trattamenti di tipo anaerobico offrono su quelli aerobici sono essenzialmente associati alla possibilità di recuperare energia. La

fermentazione avviene in celle realizzate nel corpo discarica e porta alla formazione di un residuo che non deve essere scavato ma va a depositarsi nella discarica stessa, mentre la captazione ed estrazione del biogas, in relazione all'elevato contenuto di metano, consente il recupero energetico; per quanto riguarda i nutrienti invece possono essere estratti nel percolato. Questo è in genere possibile in relazione alle elevate concentrazioni di nutrienti nel percolato e alle basse concentrazioni di metalli pesanti che in condizioni anaerobiche sono presenti in forma stabile come solfuri metallici. I metalli pesanti legati invece ai prodotti della fermentazione si depositano con essi nel corpo discarica. La discarica assume le caratteristiche di un filtro anaerobico in grado di separare i nutrienti dalla miscela di rifiuti. Nel caso in cui si vanno invece a trattare i residui da trattamenti termici, il percolato è caratterizzato da elevate concentrazioni di metalli pesanti che non lo rendono idoneo ad essere utilizzato come apporto di nutrienti. Ciascuna delle celle è generalmente caratterizzata da un proprio sistema di drenaggio del percolato ed estrazione del biogas; sul fondo della cella si può realizzare uno strato a bassa permeabilità utilizzando argilla e bentonite oppure in alternativa materiali plastici riciclati come il polietilene. La gestione di ciascuna cella prevede un monitoraggio continuo, che consente di intervenire sul processo mediante la regolazione della temperatura, l'aggiunta di nutrienti o di sostanze in grado di tamponare le variazioni di pH (es. acqua contenente calce). Il volume delle celle può variare in relazione al volume di rifiuti che viene giornalmente conferito in discarica, prevedendo generalmente il completamento della cella in uno spazio temporale di circa due anni. Durante le fasi di coltivazione della cella si deve evitare il rilascio di metano nell'ambiente limitando la superficie di contatto con l'atmosfera e attivando il sistema di estrazione del biogas durante la coltivazione della cella stessa. In questo modo si riesce in parte a regolare la composizione del gas, in quanto, la scarsa presenza di metano nelle emissioni gassose degli strati di rifiuto fresco sono compensate dalla produzione di biogas ad alto contenuto di metano da parte degli strati più vecchi all'interno della cella. L'estrazione può avvenire mediante vie di fuga realizzate con materiali a elevata permeabilità come ghiaia e sabbia o in alternativa con materiali legnosi di scarto provenienti dalle operazioni di selezione dimensionale del rifiuto. Ultimata la coltivazione della cella si deve realizzare uno strato di copertura a bassa permeabilità, in argilla o materiali analoghi, che eviti l'ingresso di aria nell'ammasso, a causa dei gradienti di pressione in gioco durante le operazioni di estrazione del biogas, e

riduca l'entità delle acque meteoriche di infiltrazione, principali responsabili della formazione di percolato. Sopra lo strato a bassa permeabilità si prevede uno strato di terreno biologicamente attivo che agisca su eventuali emissioni gassose e migliori l'impatto visivo della discarica.

Al fine di ridurre il livello di emissione e l'impatto della discarica sull'ambiente, diversi paesi, in particolare in Europa, stanno introducendo nelle disposizioni legislative, l'obbligo del pretrattamento dei rifiuti prima del loro smaltimento finale. I pretrattamenti meccanici consentono la separazione del rifiuto in flussi con diverse caratteristiche fisiche e in particolare la separazione della frazione organica dello stesso, al fine di accelerarne il processo di degradazione. Tali processi, adottati principalmente da Austria e Germania si sono andati diffondendo anche negli altri paesi della comunità europea. Pretrattamenti di natura biologica possono invece essere attuati con diverse tecnologie, la più diffusa è la stabilizzazione aerobica, adottata principalmente da Germania, Austria, Belgio e Italia; questa da un lato consente un processo relativamente veloce, dall'altro non offre la possibilità di recupero e sfruttamento di biogas. A riguardo, la comunità europea punta a raggiungere dei precisi standard qualitativi del rifiuto pretrattato per il finale conferimento in discarica; in relazione all'attività respirometrica, si auspica un raggiungimento di valori inferiori ai 10 mgO₂/g di materiale umido. In altri paesi della comunità europea, quali Svezia e Inghilterra, si stanno sempre più affermando le tecnologie di stabilizzazione anaerobica che prevedono la stabilizzazione del rifiuto in reattori e il successivo conferimento in discarica oppure lo sviluppo del processo in condizioni controllate all'interno del corpo discarica stesso. I principali sviluppi in campo ingegneristico riguardano l'ottimizzazione e il monitoraggio del processo di degradazione, la captazione e l'estrazione delle emissioni liquide e gassose. Discariche di tipo anaerobico sono ancora utilizzate in molti paesi della comunità europea ma anche in Australia e in Sud Africa. La produzione di energia associata allo sfruttamento del biogas è molto praticata in diversi paesi, così come l'utilizzo dei nutrienti presenti nelle emissioni liquide in quei paesi caratterizzati da suoli poco fertili. Alcuni paesi invece, in relazione alla scarsa disponibilità di aree da destinare allo smaltimento finale dei rifiuti, stanno spostando l'interesse della ricerca verso l'ottimizzazione del processo degradativo attraverso l'inoculo di comunità batteriche attive che accelerino il processo biologico di stabilizzazione, in particolare in Giappone.

Svizzera, Danimarca, Belgio, Olanda, Svezia e Germania stanno sempre più spostando l'interesse verso l'incenerimento dei rifiuti solidi nella prospettiva di raggiungere degli standard qualitativi per i rifiuti destinati allo smaltimento finale con un contenuto di sostanza organica nei residui inferiore al 5%. Comunque a causa dei rischi associati alle emissioni gassose in atmosfera da parte degli impianti e ai fenomeni di lisciviazione di metalli pesanti e altre sostanze tossiche da parte delle ceneri e scorie, spesso ci si interroga sulla efficacia di tale pretrattamento ai fini dello smaltimento dei residui in discarica. Questo ha portato il ministero dell'ambiente svedese ad auspicare una soluzione che porti alla riduzione dei rifiuti da conferire in discarica senza incrementare ulteriormente l'attività dei processi termici.

3.1. Processo di digestione anaerobica

Attualmente, il maggior numero di discariche esistenti opera in condizioni anaerobiche, nelle quali il carbonio organico presente nel rifiuto, attraverso reazioni biochimiche, viene convertito a metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2). Tale trasformazione è complessa e può essere influenzata da una serie di fattori ambientali, nonché dalle differenti tecnologie di smaltimento. La formazione del metano consente sia un recupero energetico apprezzabile, sia di ottenere un percolato con migliori caratteristiche qualitative. La composizione del biogas è fortemente relazionata alla composizione del rifiuto e in particolare all'entità del rapporto C/N, del rapporto C/P e ai rapporti N-Mg e K-Ca, così come al contenuto di umidità, alla struttura e alla composizione della matrice solida, in particolare in relazione alla presenza di frazioni ad elevato contenuto di cellulosa e materiali plastici; questi ultimi possono offrire il vantaggio di ostacolare e limitare la diffusione di aria nell'ammasso favorendo l'attuazione delle condizioni anaerobiche. Valori ottimi, al processo di fermentazione, del rapporto C/N sono circa 50-70, mentre i rifiuti alimentari sono caratterizzati generalmente da un rapporto C/N circa 20: i prodotti a elevato contenuto di cellulosa (carta e scarti vegetali) giocano dunque un ruolo importante nella disponibilità di substrato carbonioso per la produzione di biogas. A tal proposito si può comprendere come la frazione umida proveniente da un processo di selezione meccanica del rifiuto, quindi un rifiuto privato delle frazioni leggere o secche (carta e materiali plastici), porta

a una diminuzione della produzione di biogas. Al diminuire del rapporto C/N si possono raggiungere valori tali da favorire l'accumulo di acidi grassi volatili come prodotto intermedio della fermentazione, che causa l'abbassamento del pH.

La produzione media di biogas, stimata dal monitoraggio di celle esistenti, si attesta intorno ai 200-250 m³ per tonnellata di rifiuti conferiti ovvero 15-25 m³ per tonnellata di rifiuto ogni anno. La percentuale di metano nel biogas prodotto dopo alcuni mesi dal conferimento è circa il 40%, percentuale che sale fino a stabilizzarsi a valori di circa 60-65% dopo uno, due anni di gestione.

In figura 3.1 vengono riportati schematicamente i principali processi che riguardano le differenti tipologie di substrati, i *consortia* batterici coinvolti e i prodotti intermedi di reazione, mentre in figura 3.2 vengono mostrati i percorsi biochimici semplificati, i composti di partenza ed i prodotti finali.

Si può pensare al processo di degradazione anaerobica come costituito da tre fasi. Nella prima fase, le macromolecole complesse, in forma solida o disciolta vengono idrolizzate e successivamente, per l'azione dei batteri fermentativi, convertite ad acidi grassi, alcoli, idrogeno e anidride carbonica. I prodotti intermedi della prima fase vengono successivamente utilizzati dai batteri acetogenici che li convertono ad acido acetico, anidride carbonica e idrogeno. Nella terza fase, quella finale, l'azione dei batteri metanigeni porta alla produzione di metano.

L'idrolisi, alla base del processo di degradazione dei rifiuti in discarica, consente di solubilizzare la frazione organica del rifiuto, rendendola disponibile ai batteri che contribuiranno alla sua conversione. Proprio per questo, rappresenta il principale processo limitante nella degradazione in discarica (Leuschner, 1983; McInerney and Bryant, 1983; Barlaz *et al.*, 1989; El-Fadel *et al.*, 1989). L'idrolisi avviene ad opera di enzimi extracellulari, prodotti dai batteri fermentativi (Jones *et al.*, 1983). Questi ultimi, sono un gruppo eterogeneo di batteri anaerobici e anaerobici facoltativi. Le principali reazioni relative al processo fermentativo, sono:



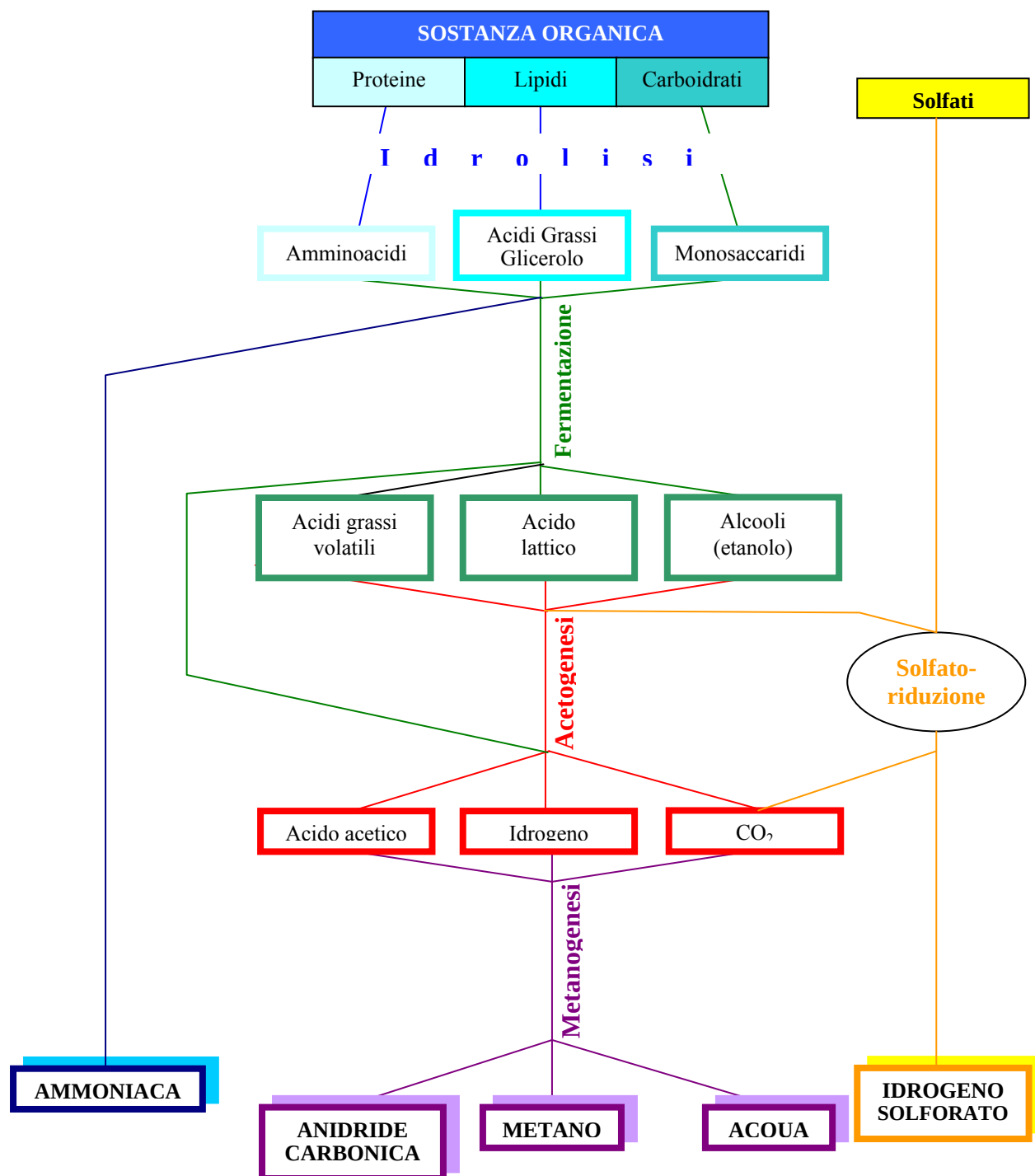


Figura 3. 1 – Schema della sequenza biochimica del processo di digestione anaerobica (Christensen and Kjeldsen, 1989)

I batteri acetogenici sono i responsabili della produzione di acido acetico, idrogeno e anche di anidride carbonica, nel caso in cui gli acidi grassi volatili utilizzati contengano un numero dispari di atomi di carbonio (McInerney and Bryant, 1983). Tali batteri sono inoltre in grado di convertire alcuni composti aromatici contenenti ossigeno, come l'acido benzoico e i fenoli, mentre altri idrocarburi aromatici, come benzene e toluene,

non vengono apparentemente interessati dal processo di degradazione. In questa fase, la formazione di acidi organici determina un rapido decremento del valore del pH (Farquar and Rovers, 1973; Barlaz *et al.*, 1992). Le principali reazioni a riguardo sono:

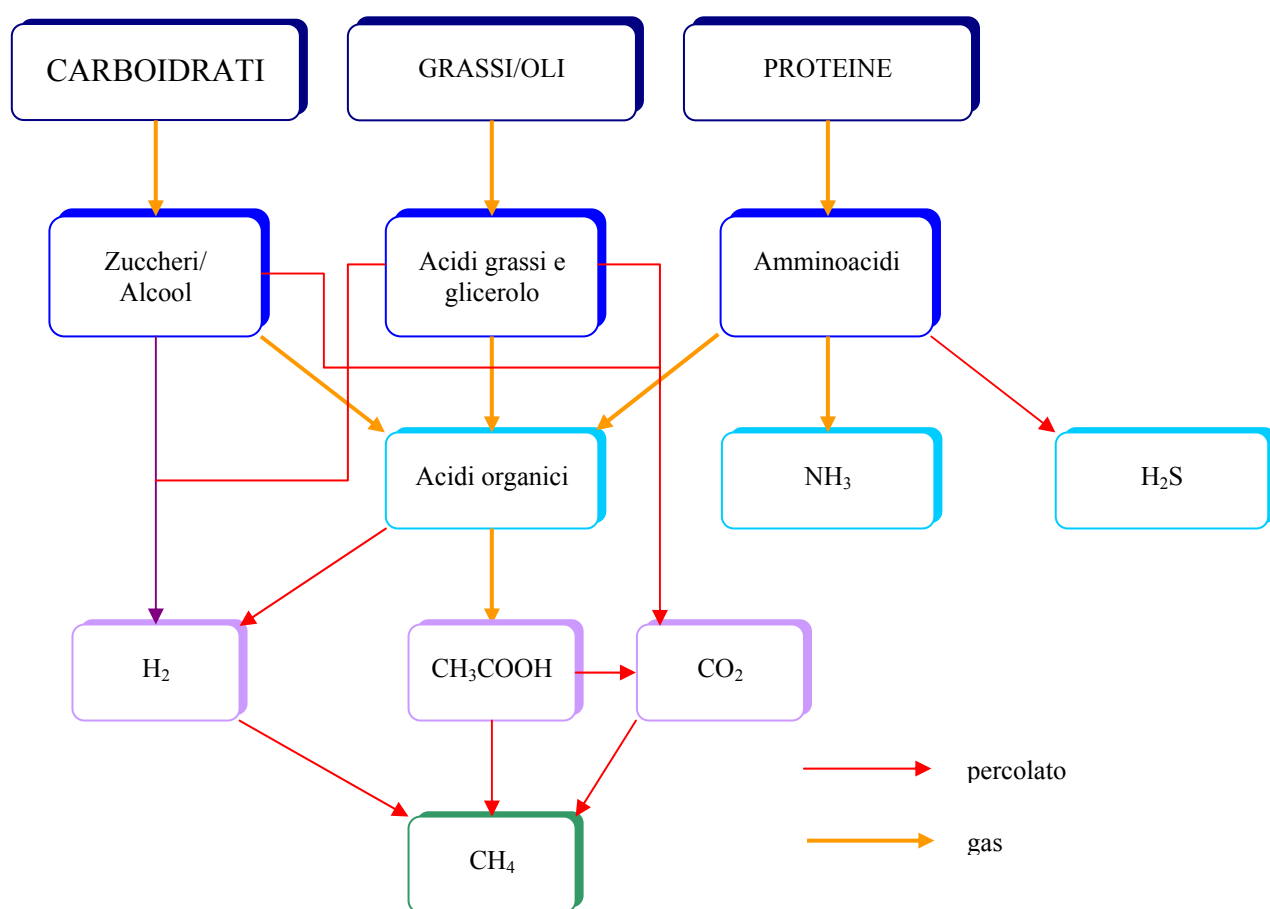
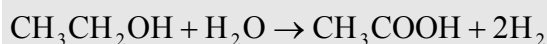
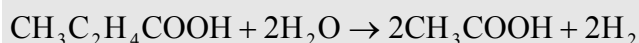
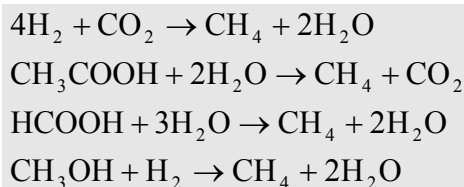


Figura 3.2 – Percorsi biochimici semplificati

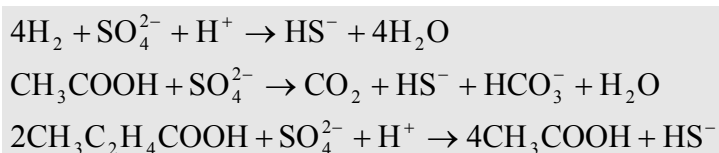
I batteri metanigeni sono invece di tipo anaerobico obbligato e necessitano di valori molto bassi di potenziale redox. Un gruppo, gli idrogenofili, sono i responsabili della conversione di idrogeno e anidride carbonica in metano; un secondo gruppo, gli acetofili, sono in grado di convertire principalmente l'acido acetico a metano e anidride carbonica. I metanigeni sono inoltre in grado di convertire l'acido formico e il metanolo. In questo caso, la degradazione degli acidi grassi determina un incremento

del valore del pH, che generalmente si porta in campo neutro tamponato dal sistema bicarbonato. Le principali reazioni a riguardo sono:



È opinione comune ritenere la conversione dell'acido acetico quale maggiore responsabile della formazione di metano; per valori della pressione parziale di idrogeno superiori a 10^{-5} bar risulta importante la produzione diretta di metano da anidride carbonica e idrogeno, operata dai batteri metanigeni.

I batteri solfato-riduttori, e in particolare i gruppi maggiormente presenti *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum* (Postgate, 1979), giocano un ruolo importante, dato che i solfati rappresentano i composti maggiormente presenti in diverse tipologie di rifiuti (residui di demolizioni, scorie di fondo e ceneri volanti). Per alcune caratteristiche proprie, tali batteri sono associabili ai metanigeni: sono anaerobi obbligati e in grado di convertire l'idrogeno, l'acido acetico e gli acidi grassi volatili (VFA), secondo le seguenti reazioni:



E' possibile osservare dunque, che il carbonio organico può essere ossidato ad anidride carbonica ed essere sottratto alla reazione di conversione a metano ad opera dei metanigeni; in particolare un'elevata attività dei solfato-riduttori può andare a ridurre in maniera apprezzabile la disponibilità di carbonio organico convertibile a metano.

La composizione del biogas, è dunque strettamente correlata ad alcune fasi distinte del processo di degradazione dei rifiuti. Più in dettaglio è possibile suddividere il processo nelle seguenti fasi:

- Fase 1. La presenza iniziale di ossigeno nel rifiuto, dà luogo a una rapida fase aerobica nella quale la frazione organica prontamente degradabile viene convertita ad anidride carbonica;

- Fase 2. Batteri fermentativi e acetogenici producono, in condizioni anaerobiche, acidi grassi volatili, anidride carbonica e idrogeno. La presenza di questi gas riduce il contenuto di azoto (N_2);
- Fase 3. Una seconda fase anaerobica, in cui i batteri metanigeni, cominciano a produrre metano consumando anidride carbonica e idrogeno;
- Fase 4. Rappresenta la fase metanigena stabile, caratterizzata dalla presenza di CH_4 in percentuale 50-60% e concentrazioni molto basse di idrogeno. Quest'ultimo viene infatti ossidato dalla CO_2 a CH_4 ;
- Fase 5. Si verificano delle intrusioni di aria nella parte più superficiale del cumulo che riducono la formazione di metano portando a un incremento della CO_2 dilavata;
- Fase 6. La presenza di ossigeno comporta l'ossidazione del metano prodotto nelle parti più interne del cumulo, con produzione di anidride carbonica che migra verso le parti più esterne. In questa fase è possibile apprezzare un incremento della concentrazione di azoto (N_2) nel gas;
- Fase 7. La formazione di metano si fa trascurabile e fenomeni di intrusione d'aria portano all'ossidazione del carbonio organico presente ed alcune specie inorganiche ridotte, con ulteriore produzione di CO_2 ;
- Fase 8. L'attività del processo va riducendo fino a somigliare a quella riscontrabile in un suolo attivo, così come la composizione del gas presente.

È importante osservare come le suddette fasi siano caratterizzate da un'estensione temporale molto diversa: la fase aerobica iniziale dura in genere, da qualche giorno ad alcune settimane; le successive fasi hanno invece la durata di anni e decenni.

3.2. Influenza dei principali fattori abiotici sul processo di biodegradazione anaerobico

La discarica risulta un sistema piuttosto inefficiente per il processo di conversione del carbonio organico in biogas, principalmente a causa delle diverse tipologie di rifiuti conferiti, della profonda eterogeneità degli stessi e quindi dei diversi livelli di biodegradabilità delle differenti frazioni. Inoltre il processo è fortemente influenzato dalle condizioni ambientali locali che vengono a determinarsi nel cumulo e in particolare dalla presenza di ossigeno, idrogeno, dal pH e dall'alcalinità, dai nutrienti e

da elementi inibitori, da temperatura e umidità. Viene di seguito brevemente descritta l'influenza di tali fattori abiotici sul processo.

3.2.1. Ossigeno

La crescita e l'attività dei batteri anaerobici responsabili della conversione del carbonio organico a metano e anidride carbonica richiede essenzialmente l'assenza di ossigeno libero e valori molto bassi di potenziale redox (al disotto dei -330 mV); generalmente, l'intrusione di ossigeno atmosferico per diffusione riguarda solo gli strati più superficiali del cumulo, ma si possono osservare dei fenomeni più estesi, che vanno cioè a interessare anche le parti interne, a causa di un'eccessiva attività di estrazione del biogas, che determina fenomeni di trasporto dell'ossigeno per avvezione, inibendo così la produzione di biogas delle aree interessate. Alcuni studi, condotti da Zehnder nel 1978, hanno comunque messo in evidenza la resistenza alla presenza dell'ossigeno di alcune spore, che potrebbero riavviare la produzione del metano una volta consumato l'ossigeno presente.

3.2.2. Idrogeno

Batteri fermentativi e acetogenici contribuiscono entrambi alla formazione di idrogeno. In particolare, il valore assunto dalla pressione parziale di tale elemento tende ad influenzare l'attività dei batteri fermentativi, determinando produzione di idrogeno, anidride carbonica e acido acetico nel caso di valori bassi e di idrogeno, anidride carbonica, etanolo, acido butirrico e acido propionico, nel caso di valori elevati (McInerney e Bryant, 1983). Di questi prodotti, gli ultimi tre possono essere successivamente convertiti ad opera dei batteri acetogenici, purché sia sufficientemente basso il valore della pressione parziale dell'idrogeno; ad esempio, la conversione dell'acido propionico necessita di un valore inferiore a $9 \cdot 10^{-5}$ atmosfere. Questo indica la possibilità di avere, nel caso di elevato valore della pressione parziale, la formazione di acidi propionico e butirrico, ma non la successiva conversione; questo determina un accumulo di acidi grassi volatili responsabile di un eventuale abbassamento del pH, che si riflette negativamente sulla formazione di metano.

3.2.3. pH e alcalinità

I batteri metanigeni sono in grado di operare in maniera efficiente solo all'interno di uno stretto range di variazione del pH, compreso tra 6 e 8 (Zehnder *et al.*, 1982), con valori ottimali intorno a 7-7.2 (Pfeffer, 1980). In figura 3.3 è riportato l'andamento della produzione di metano in funzione del pH per colture miste di batteri metanigeni. L'azione tossica verso la flora dei metanigeni sarebbe da attribuire alla forma ionizzata degli acidi volatili, la cui concentrazione aumenta al diminuire del pH (Andrews, 1975, Cossu, 1984a).

Batteri fermentativi e acetogenici, possono invece operare su intervalli di variazione maggiori, essendo meno sensibili al valore del pH. Qualora vengano a determinarsi delle condizioni di stress per i metanigeni, la loro attività di conversione di acido acetico e idrogeno decresce, causando un accumulo di acidi grassi volatili che determinano un decremento del valore del pH; tale abbassamento va a inibire ulteriormente l'attività dei batteri metanigeni determinando un'ulteriore riduzione del pH. La produzione di acidi prosegue fino al raggiungimento di valori di pH di 4.5-5, condizioni in cui la produzione di metano si blocca.

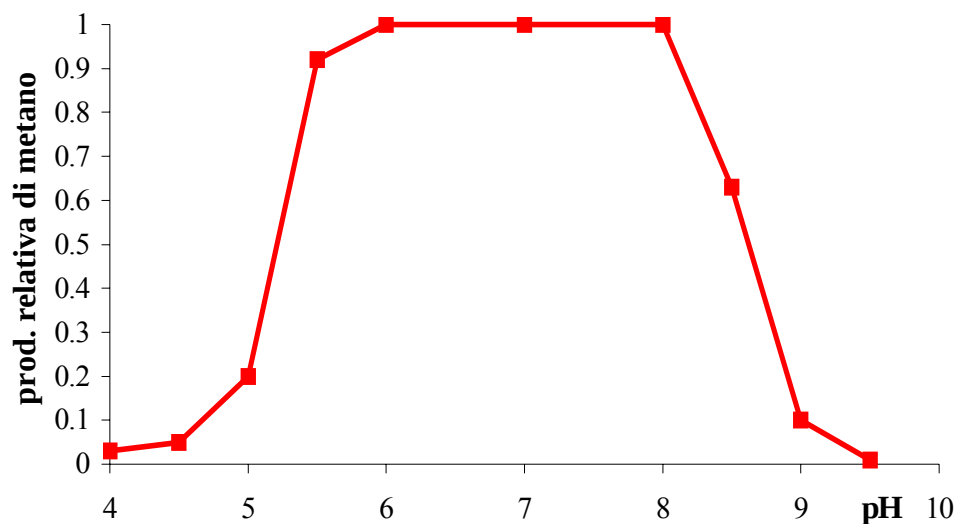


Figura 3.3 – Andamento della produzione relativa di metano in funzione del pH

I solfato-riduttori sono invece caratterizzati dalla possibilità di operare su intervalli di pH abbastanza estesi, variabili tra 5 e 9 (Postgate, 1979).

La presenza di materiali con buone proprietà tampone (ceneri di carbone, fanghi alcalini, rifiuti di demolizione) consente di contrastare l'abbassamento eccessivo del

pH, il che rappresenta uno dei vantaggi dello smaltimento combinato in discarica dei rifiuti urbani ed industriali (Cossu *et al.*, 1989)

3.2.4. Solfati

I batteri solfato-riduttori, così come i metanigeni, utilizzano l'acido acetico e l'idrogeno prodotti dai batteri fermentativi. Diverse esperienze di laboratorio, hanno messo in evidenza come elevate concentrazioni di tali batteri, possano ridurre in maniera drammatica la produzione di metano (Stegmann and Spendlin, 1985). Questo fenomeno non è associato ad alcun effetto tossico esercitato sui metanigeni, bensì alla competizione per il substrato tra i due ceppi batterici. La crescita dei solfato-riduttori è favorita, oltre che dalla scarsa sensibilità alle variazioni di pH, dall'elevata disponibilità di energia prodotta dalla riduzione dei solfati (Zehnder *et al.*, 1982).

L' H_2S prodotto nel metabolismo dei batteri solfato-riduttori reagisce con i metalli pesanti eventualmente presenti in soluzione, che precipitano come solfuri metallici caratterizzati da prodotti di solubilità molto bassi. Questi solfuri metallici che precipitano su ogni superficie in ambiente anossico forniscono ulteriore protezione contro l'ossigeno e tamponano il potenziale redox. I solfuri metallici possono fungere altresì da scambiatori ionici, che contribuiscono a mantenere nel mezzo un equilibrio bilanciato di elementi disciolti in tracce, metalli tossici e solfuro di idrogeno gassoso.

In assenza di solfuri e solfati, in presenza di metalli pesanti si verificherebbe una inibizione della metanogenesi; d'altra parte l' H_2S in soluzione, al di sopra di certi valori di concentrazione, appare inibitorio per i metanogeni.

3.2.5. Nutrienti

L'ecosistema anaerobico deve poter disporre, oltre che del substrato organico, di tutti i nutrienti necessari e in particolare di azoto e fosforo. Sono necessari inoltre, una serie di micronutrienti: zolfo, calcio, magnesio, potassio, ferro, zinco, rame, cobalto, molibdeno e selenio, in genere sempre disponibili in discarica. I batteri anaerobici assimilano solo una piccola porzione di substrato per la produzione di nuove cellule, di conseguenza molto meno azoto e fosforo di un sistema aerobico.

Rapporti ottimali tra substrato carbonioso (espresso in termini di COD), azoto e fosforo sono, 100:0.44:0.08 (McCarty, 1964). Il contenuto di nutrienti nei rifiuti conferiti in

discarica, è mediamente sufficiente a soddisfare tali rapporti; si possono però verificare delle condizioni di locale assenza di nutrienti, dovute alla disomogeneità dei rifiuti stessi.

Il fosforo in particolare, se assente, è il nutriente che più spesso va a limitare il processo di degradazione anaerobica

3.2.6. Inibitori

Il ceppo batterico maggiormente vulnerabile alla presenza di alcuni inibitori è quello dei metanigeni. L'effetto che la presenza di alcune sostanze, come ossigeno e idrogeno, esercita sul processo di degradazione è stato già discusso precedentemente. È stato possibile osservare ulteriori effetti associati alla presenza di alcune sostanze in discarica; in particolare McCarty e McKinney (1961), così come Kugelman e Chin (1971), hanno studiato gli effetti inibitori associati alla presenza degli acidi grassi volatili, mettendone in evidenza l'assenza fino a concentrazioni inferiori a 6000 mg/l. Questo fa ritenere rari i fenomeni inibitori in discarica, associati alla presenza di tali sostanze.

L'anidride carbonica, prodotta dalla maggior parte dei processi che hanno luogo in discarica, può invece esibire effetti inibitori in particolare sul processo di conversione dell'acido acetico a metano. Hansson e Molin (1981) hanno osservato tale effetto, nel caso in cui la pressione parziale dell'anidride carbonica raggiunga valori inferiori a 0.2; durante la fase acida del processo di degradazione, la pressione parziale dell'anidride carbonica è in genere prossima a 0.9, valore che si riduce durante la fase metanigena fino a valori prossimi a 0.5.

La presenza di alcuni macroioni, come sodio, potassio, calcio, magnesio e ammonio, possono esercitare alcuni effetti inibitori sul processo di formazione del metano, se presenti in concentrazioni superiori a circa 2000 mg/l (McCarty e McKinney, 1961); il percolato da discarica è mediamente caratterizzato da concentrazioni inferiori, per cui tali effetti sono in genere trascurabili. In tabella 3.1 sono riportate le concentrazioni di alcuni cationi in corrispondenza delle quali si può osservare inibizione della metanogenesi.

Parametro	Effetto stimolante	Inibizione moderata	Inibizione significativa
Sodio (mg/l)	100-200	3500-5500	8000
Potassio (mg/l)	200-4010	2500-4500	12000
Calcio (mg/l)	100-200	2500-4500	8000
Magnesio (mg/l)	75-150	1000-1500	3000
Ammonio (tot) (mg/l)	50-200	1500-3000	3000

Tabella 3.1 – Valori di concentrazione di diversi cationi che hanno influenza sulla produzione di metano (McCarthy and McKinney, 1961)

Composto	Concentrazione (mg/l)
Acetaldeide	440
Acroleina	11/20-50
Acido acrilico	864
Acrilonitrile	212/100
Anilina	2418
Catecolo	2640
Crotonaldeide	455
Dietilamina	300-1000
Etilacetato	968
Etilacrilato	300-600
Etilbenzene	339
Etildicloruro	2.5-7.5/150-500
2-etil-1-esanolo	500-1000
Formaldeide	50-100/200
Cloroformio	20
3-Cloro-1.2-propandiolo	663
1-Cloropropanolo	149
1-Cloropropene	7.6
2-Acido Cloropropionico	868
Acido laurico	593
Metilcloruro	1.8-2.2/100
3-Metil-5-etilpiridina	100
5-Metil-isobutilchetone	100-300
Nitrobenzene	12.3
Fenolo	300-1000/2444
Propanolo	5200
Resorcinolo	3190
Tetracloruro di carbonio	2.2
Vinilaceto	592/200-400
Vinileloruro	5-10

Tabella 3.2 – Livelli di inibizione di specifici composti organici che determinano una riduzione del 50% della velocità di produzione del metano (Johnson, 1981)

Johnson (1981) ha inoltre osservato che la presenza di alcuni composti organici può inibire in maniera sostanziale il processo di conversione; la maggior parte dei composti studiati ha manifestato tali effetti se presente in concentrazioni superiori a 10 mg/l, mentre per altri composti specifici il limite si sposta a circa 100 mg/l (tabella 3.2). Concentrazioni così elevate sono in genere riscontrabili solo in discariche destinate al conferimento di rifiuti industriali.

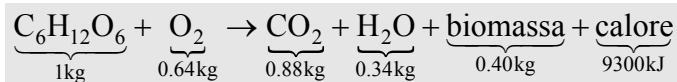
Riassumendo, è possibile affermare che le concentrazioni che normalmente caratterizzano alcuni inibitori in discarica sono tali da non poter causare l'arresto del processo di produzione del metano; si possono però verificare dei fenomeni di concentrazione locali, che vanno comunque a ridurre quantitativamente tale processo.

3.2.7. Temperatura

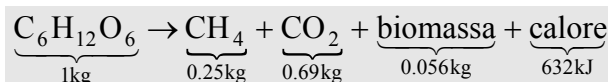
La degradazione anaerobica dei rifiuti, così come altri processi biologici, è fortemente influenzata dalla temperatura. I batteri metanigeni comprendono sia ceppi mesofili, che raggiungono il massimo di attività intorno a 40°C, sia ceppi termofili, che presentano un massimo di attività intorno a 70°C. Solo i primi sono di interesse per le discariche controllate. In particolare un notevole incremento sulla produzione di metano, è stato osservato nel caso in cui la temperatura passi da 20 a circa 30-40 °C (Buivid, 1980; Scharf, 1982; Ehrig, 1984, Christensen and Kjeldsen, 1989).

Confrontando i processi di degradazione aerobica ed anaerobica e prendendo ad esempio la conversione del glucosio, si ha il seguente bilancio (Christensen and Kjeldsen, 1989):

● degradazione aerobica



● degradazione anaerobica



Le reazioni anaerobiche quindi sono molto debolmente esotermiche e la produzione di calore rappresenta circa il 7% di quella ottenibile con processo aerobico.

Tuttavia se le discariche sono ben isolate e se non si hanno eccessive infiltrazioni di acqua, è possibile osservare decisi innalzamenti di temperatura in seno alla massa di

rifiuti depositati. In alcuni casi si sono raggiunte temperature di 30-45°C; più normalmente si trovano temperature che oscillano tra 25 e 30°C. Temperature di 15°C rappresentano in ogni modo il limite minimo per lo sviluppo dei batteri metanigeni (Ehrig, 1983).

3.2.8. Umidità

Diverse osservazioni sperimentali hanno indicato come il contenuto di acqua dei rifiuti favorisca la produzione di metano, con un andamento esponenziale della velocità di produzione del metano per intervalli di umidità compresi tra il 25% e il 50% (Buivid, 1980; Rees, 1980).

Tra gli effetti positivi dell'umidità rientrano quello di limitare il trasporto dell'ossigeno dall'atmosfera alla discarica, di facilitare lo scambio di substrato, nutrienti e sostanze tampone, di consentire una buona distribuzione degli stessi microrganismi e di diluire le eventuali sostanze inibenti. Inoltre, come visto in precedenza, l'acqua è fondamentale per le fasi di idrolisi e fermentazione acida.

Tuttavia, un'eccessiva umidità nelle prime fasi della degradazione può portare ad un'elevata formazione di acidi, ad un conseguente eccessivo abbassamento del pH e quindi ad un'inibizione della metanogenesi. Per questo motivo in discariche nelle quali si è avviato il deposito in tempo asciutto (per un periodo di 5-6 mesi) si è potuto osservare un più veloce raggiungimento della fase metanigena, con consistenti produzioni di metano rilevate dopo 12 mesi di esercizio.

3.3. Influenza di alcune scelte gestionali sul processo di degradazione anaerobico

Tutti i fattori citati nel paragrafo precedente dovrebbero essere regolati in modo da favorire l'instaurarsi di una fase metanigena stabile, evitando l'accumulo di acidi volatili nel sistema e l'abbassamento del pH che si rivela inibente. Ciò consentirebbe di conseguire i seguenti vantaggi:

- massima gassificazione del carbonio biodegradabile e quindi produzione di percolato con minore carico organico (figura 3.4);

- più veloci e quindi concentrate nel tempo produzioni di biogas che ne possono consentire un migliore utilizzo;
- assestamenti accelerati con più veloce stabilizzazione geotecnica della discarica; ciò consente di poter anticipare la chiusura finale della discarica, di controllare meglio, quindi, i volumi di percolato prodotti e di poter più celermente avviare il recupero ambientale delle aree colmate;
- un percolato con minore carico organico produce un rischio di inquinamento minore e riduce di molto l'intasamento biologico responsabile della inesorabile perdita di efficienza dei sistemi di drenaggio (Brune *et al.*, 1991; Cazzuffi e Cossu, 1992).

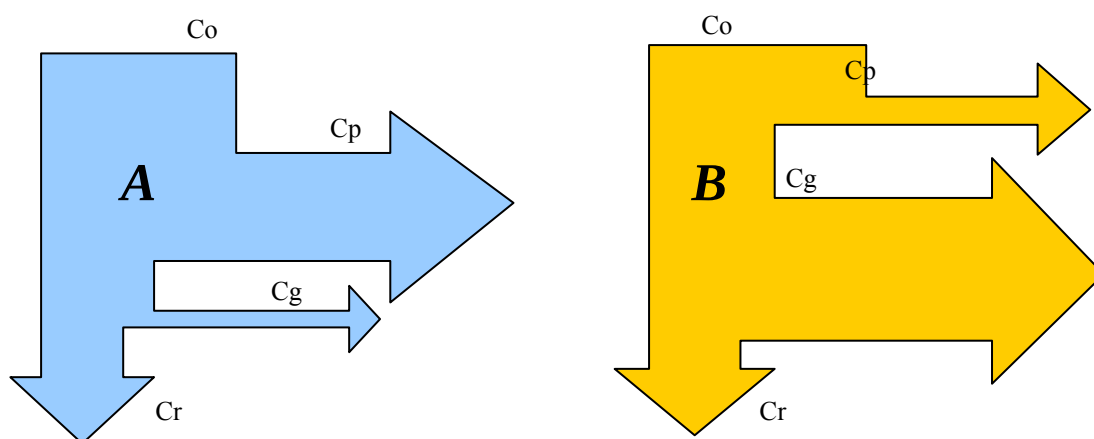


Figura 3.4 – Diagrammi di bilancio del carbonio contenuto inizialmente nei rifiuti depositati in discarica relativi alla degradazione acida (A) e ad una degradazione che arriva allo stadio metanigeno stabile (B). Co : carbonio inizialmente presente nei rifiuti; Cg : carbonio nel gas; Cp : carbonio nel percolato; Cr : carbonio residuo nei rifiuti.

Il controllo del processo di degradazione rappresenta pertanto un'importante scelta da compiere già in sede progettuale per minimizzare gli impatti ambientali e migliorare l'efficienza dell'impianto.

Vengono di seguito riportati alcuni aspetti influenti sul processo di degradazione.

3.3.1. Composizione dei rifiuti

La composizione del substrato è il fattore che maggiormente influenza la resa e la stabilità del processo (Cecchi *et al.*, 1993; Mata *et al.*, 1990). Le caratteristiche merceologiche del rifiuto raccolto sono correlate a una serie di fattori legati strettamente alla realtà del paese, alle abitudini alimentari degli abitanti, allo standard di vita ecc.; questi fattori possono variare anche all'interno di uno stesso paese, da regione a regione.

Così, la variazione della ripartizione percentuale dei componenti del rifiuto (putrescibile, carta/cartone, sottovaglio) va ad influire sulla potenziale resa di conversione a metano. In Cecchi *et al.* (2003), sono state stimate le rese di conversione dei rifiuti prodotti da vari Paesi considerando le rese di conversione a tempo infinito (completamente, parzialmente, poco biodegradabile, corrispondenti a rese specifiche pari a 0.7; 0.5; 0.3 m³ di biogas/kg STV rispettivamente) e le caratteristiche merceologiche dei rifiuti stessi, riscontrando notevoli variazioni della potenzialità. Il secondo fattore, strettamente connesso alla resa finale del processo, è la logica utilizzata nella selezione del rifiuto (raccolta separata, selezione alla fonte, selezione meccanica), come mostrato in tabella 3.3.

	Substrato		
	selezione meccanica	da raccolta separata	selezione alla fonte
m³CH₄/kgSV	0.158-0.366	0.445-0.486	0.371-0.401
m³biogas/kgSV^(*)	0.290-0.670	0.810-0.880	0.670-0.730

^(*) La resa di conversione in biogas è calcolabile ipotizzando che la percentuale di metano presente sia pari al 55%.

Tabella 3.3 - Resa di conversione a tempo infinito per FORSU ottenuta in maniera diversa (Mata-Alvarez *et al.*, 1990)

Le differenze risultanti, sostanzialmente riconducibili alla diversa percentuale di inerti presenti nella FORSU da selezione meccanica rispetto alle altre frazioni, si riflette in maniera sensibile sulle rese di conversione a tempo infinito. È importante però osservare come, anche nell'ambito di ciascun singolo gruppo, diversi fattori contribuiscono a far variare considerevolmente la potenzialità: ad esempio la qualità della FORSU da raccolta separata è in stretta relazione con il sito di raccolta; per la FORSU selezionata alla fonte, la qualità può essere messa in relazione al grado di informazione in possesso della popolazione, mentre la qualità della FORSU separata per via meccanica dipende in generale dal tipo di impianto di selezione utilizzato. Come atteso, risulta chiaro che la scelta che consente di ottenere le rese maggiori è quella di trattare separatamente le frazioni che contengono la maggior parte del materiale rapidamente biodegradabile rispetto a quelle moderatamente e lentamente biodegradabili. Stegmann e Spendlin (1986), così come Wolffson (1985) hanno osservato, grazie ad esperienze in scala di laboratorio, l'effetto che diverse percentuali di carta nel rifiuto hanno sulla produzione di biogas. È stato inoltre messo in evidenza

che un contenuto crescente di frazione organica umida (residui alimentari, materiali vegetali ecc.) tende a ritardare la produzione di biogas; si suppone che tale fenomeno sia associato alla presenza di una fase acida più spinta. A lungo termine invece, il crescente contenuto in sostanza putrescibile, porta comunque a un incremento della quantità prodotta. Il gas ottenuto risulta costituito essenzialmente da metano e anidride carbonica e deve comunque essere inviato a una stazione di purificazione ed utilizzazione.

3.3.2. Aggiunta di fanghi di supero

L'effetto che l'aggiunta di fanghi provenienti da impianti di depurazione ha, sul processo di degradazione dei rifiuti, è stato studiato da diversi autori. Gli effetti potenzialmente positivi che questa procedura determina sulla produzione di metano, sono associati a un incremento dell'umidità, all'apporto di nutrienti prontamente disponibili per l'attività biologica dei batteri e all'apporto di biomassa anaerobica attiva. Tali effetti sembrano comunque essere condizionati da due fattori:

- qualora il processo di degradazione sia già in fase metanigena, l'aggiunta dei fanghi sembra avere un effetto molto limitato;
- tali sostanze sono generalmente caratterizzate da valori di pH particolarmente acidi con conseguenti effetti negativi sulla produzione di metano (Leckie *et al.*, 1979; Leuschner and Melden, 1983). L'utilizzo invece di fanghi caratterizzati da valori di pH prossimi alla neutralità, consente un miglioramento del processo di conversione del substrato carbonioso a metano; nel caso in cui il fango abbia carattere acido, sarà dunque necessario provvedere ad un opportuno condizionamento in ingresso (Buivid, 1980; Leuschner and Melden, 1983; Kinman *et al.*, 1987).

3.3.3. Aggiunta di sostanze tampone

I problemi determinati dall'abbassamento del pH, portano generalmente a correggere il suo valore ricorrendo a sostanze in grado di tamponarne le variazioni; si tratta generalmente di sostanze allo stato solido (ad esempio il carbonato di calcio), oppure di basi e soluzioni tampone (es. NaOH, NaHCO₃) che vengono normalmente addizionate al percolato durante le operazioni di ricircolo dello stesso.

Diversi studi hanno messo in evidenza gli effetti positivi che l'aggiunta di sostanze tamponanti ha sulla produzione di metano (Pohland and Kang, 1974; Buivid, 1980;

Tittlebaum, 1982; Leuschner and Melden, 1983; Barlaz *et al.*, 1987; Kinman *et al.*, 1987); è importante però osservare che la stessa attività dei batteri metanigeni porta alla produzione di sostanze tampone che determinano il caratteristico incremento del pH rispetto ai valori tipici della fase acida. L'aggiunta di sostanze tampone dall'esterno ha quindi senso solo nel caso in cui le sostanze prodotte dallo stesso processo di degradazione non sono sufficienti a neutralizzare l'acidità del sistema. I costi elevati di questa pratica, la rendono generalmente poco utilizzata.

3.3.4. Riduzione delle dimensioni dei rifiuti

La comminazione dei rifiuti precedente al conferimento in discarica, offre alcuni vantaggi sul processo di stabilizzazione in termini di incremento dell'omogeneità, per effetto della riduzione dimensionale e miscelazione, incremento della superficie specifica esposta all'azione batterica, rimozione di elementi plastici laminari che possono ostacolare il flusso delle acque di percolazione. Il principale svantaggio è invece associato a un'intensificazione della fase acida che va quindi a ostacolare o a posticipare l'inizio della fase metanigena (EMCON Associates, 1975; Eifert, 1976; Chian *et al.*, 1977; Buivid, 1980). Tale problema, associato alla fase iniziale del processo di degradazione, può essere contrastato ricorrendo a misure di controllo della fase acida. In questo modo è possibile fruire dei vantaggi che la riduzione dimensionale offre sul lungo periodo in termini di produzione di metano.

3.3.5. Operazioni di compattazione

La compattazione è l'operazione che consente di ottimizzare il volume occupato dai rifiuti e conferire determinate caratteristiche geotecniche al cumulo. Tale operazione tende inoltre a influenzare i processi di formazione del metano. I pochi dati di letteratura disponibili (Buivid, 1980; Buivid *et al.*, 1981; Rees and Grainger, 1982), sembrano concordare solo su alcuni aspetti circa l'effetto che la compattazione ha sul processo di degradazione. Una scarsa compattazione dei rifiuti può dar luogo ad una fase acida meno accentuata e ad un conseguente anticipo della fase metanigena. D'altro canto, nei rifiuti caratterizzati da bassi livelli di umidità, la compattazione può portare ad un incremento della stessa e alla riduzione di fenomeni di intrusione dell'ossigeno, favorendo in questo modo le condizioni anaerobiche e la produzione di metano.

3.3.6. Strati di copertura giornalieri

Gli effetti che la presenza di tali strati determina sul processo di degradazione, sono scarsamente documentati in letteratura (Ham and Bookter, 1982; Lee *et al.*, 1986).

Altri materiali di scarto del processo di prestabilizzazione o del compostaggio della frazione umida dei rifiuti possono essere impiegati nella realizzazione degli strati di copertura giornalieri che parteciperanno attivamente ai processi biologici che interessano l'ammasso di rifiuti. In questo modo si incrementa la produzione di biogas e si fa in modo che i metalli restino adesi ai residui della fermentazione anaerobica.

3.3.7. Ricircolo del percolato

I principali dati di letteratura a riguardo (ENCOM Associates, 1975; Augenstein *et al.*, 1976; Leckie *et al.*, 1979; Pohland, 1980; Buivid, 1980; Klink and Ham, 1982; Leuschner and Melden, 1983; Stegmann, 1983; Doedens and Cord-Landwehr, 1984; Christiansen *et al.*, 1985; Stegmann and Spendlin, 1986; Barlaz *et al.*, 1987; Beker, 1987; Kinman *et al.*, 1987), concordano sugli effetti positivi che tale operazione ha sulla produzione e composizione del biogas. Gli studi condotti da alcuni degli autori invece, mettono anche in evidenza in alcuni casi l'assenza di effetti rilevanti (Barlaz *et al.*, 1987) oppure l'esistenza di alcuni effetti negativi (Leuschner and Melden, 1983; Beker, 1987; Kinman *et al.*, 1987). Tra i principali effetti è possibile osservare:

- incremento della produzione di biogas determinato da un aumento dell'umidità e della circolazione di acqua nell'ammasso;
- maggior disponibilità dei nutrienti e biomassa, che il percolato ricircolato reintroduce e distribuisce in maniera omogenea nel cumulo;
- possibilità di diluizione di alcuni inibitori localmente presenti in concentrazioni elevate.

Esperienze condotte in luoghi caratterizzati da un clima relativamente umido, mettono in evidenza la possibilità di ottenere dei benefici limitati ai primi anni di gestione della discarica, associati ad un incremento dell'umidità dei rifiuti e ad un miglioramento della distribuzione dell'acqua nell'ammasso; vista l'interdipendenza tra carico organico del percolato e produzione del biogas, il ricircolo permette, riducendo il primo e ottimizzando la produzione del secondo, di velocizzare il processo di degradazione dei

rifiuti. Il ricircolo deve comunque essere avviato dopo almeno sei mesi dal conferimento, per evitare fenomeni di acidificazione eccessivi, associati al basso valore di pH che caratterizza il percolato nella fase iniziale di gestione.

Nel caso in cui il cumulo sia caratterizzato da un appropriato livello di umidità e il percolato abbia un valore di BOD₅ piuttosto basso, il suo ricircolo non sembra determinare effetti apprezzabili sulla produzione di biogas; nelle aree caratterizzate invece da clima arido, il ricircolo del percolato, se opportunamente gestito, è in grado di ridurre la secchezza dei rifiuti e determinare vantaggi apprezzabili durante l'intera fase di gestione.

3.4. Biomassa e biodegradazione

Murphy *et al.* (1995) hanno studiato le relazioni tra la massa microbica e l'attività biodegradativa dei rifiuti solidi. Biomassa batterica e numero di specie sono quantificabili dal computo dell'adenosintrifostato o con il metodo acridine orange all'epifluorescenza (AODC), che forniscono informazioni sulla vitalità, carico energetico e attività cellulare. Il numero di batteri e lo stato energetico sono molto più bassi nei sistemi anaerobici, rispetto a quelli aerobici, grazie ad una più rapida degradazione, ridurrebbero il ciclo di vita di una discarica. Oltre alla presenza di microrganismi è fondamentale conoscere anche il tasso di umidità presente, in quanto l'umidità stimola l'attività enzimatica nella degradazione anaerobica.

Per misurare la biodegradazione del rifiuto solido (efficienza e cinetica) non bastano semplici parametri, quali BOD₅ e COD o Solidi Sospesi; a causa dell'eterogeneità del substrato si necessita di un numero maggiore di parametri.

Massa microbiologica e stato energetico possono essere stimati con accuratezza; i nucleotidi includono ATP ed ADP, AMP e svolgono le seguenti funzioni:

- immagazzinamento e trasporto di energia metabolica cellulare;
- sintesi degli acidi nucleici;
- attivazione e trasferimento di precursori di biosintesi cellulare;
- controllo e regolazione del metabolismo cellulare.

Per stimare lo stato energetico complessivo della popolazione microbica (EC) è possibile utilizzare la seguente relazione Atkinson (1968):

$$EC = \frac{[ATP] + 0.5[ADP]}{[ATP] + [ADP] + [AMP]}$$

Per $EC=0$, il carico energetico è rappresentato interamente da AMP; per $EC=1$ il carico energetico è rappresentato da ATP. EC si stabilizza solitamente intorno allo 0.8 e brusche variazioni del suo valore riflettono un cambiamento delle condizioni ambientali.

L'evoluzione temporale della popolazione microbica, responsabile delle fasi idrolitica, acidogenica e metanigena della decomposizione dei rifiuti può fornire importanti informazioni sul processo di degradazione, che dipende dalla disponibilità di carbonio ed energia nel rifiuto, dalle condizioni climatiche del sito discarica e dalla distribuzione dei rifiuti al suo interno (Miller e Clesceri, 2003).

La tabella 3.4 mostra i risultati di uno studio inerente il contenuto di microrganismi nel rifiuto in condizioni anaerobiche, aerobiche e in vecchie discariche.

Microrganismi	Campione di rifiuto		
	degradati	compattato	vecchio
Batteri aerobici proteolitici	$1.8 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^8$	$4.2 \cdot 10^6$
Batteri anaerobici proteolitici	$2.0 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^{10}$	$4.4 \cdot 10^6$
Attinomiceti	$7.3 \cdot 10^6$	$2.6 \cdot 10^{10}$	$1.9 \cdot 10^6$
Funghi	$5.8 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^{10}$	$1.2 \cdot 10^5$

Tabella 3.4 – Microrganismi presenti in diverse tipologie di rifiuto (UFC/gSS) (Filip and Smed-Hildmann, 1988)

Palmisano *et al.* (1993) riportano un numero totale di batteri associati a campioni di RSU smaltiti in tre diverse discariche negli USA pari a 10^{10} batteri per grammo di rifiuto secco, con i batteri aerobici ($10^4 \div 10^7$) rappresentati al pari dei batteri anaerobici ($10^5 \div 10^8$); i batteri idrolitici rappresentavano una percentuale massima del 15% della conta batterica totale.

Un periodo di incubazione dei rifiuti in discarica può portare alla presenza di $10^5 \div 10^6$ funghi, 10^6 attinomiceti e $10^6 \div 10^8$ batteri proteolitici aerobici per grammo di rifiuto secco (Donnelly e Scarpino, 1984; Pahren, 1987).

Il processo di degradazione in discarica è caratterizzato da una fase di intensa degradazione delle molecole organiche (fase attiva) sino al raggiungimento della stabilità biologica (con un rallentamento dei processi demolitivi della sostanza organica) e da una successiva fase di umificazione; i due eventi, insieme, rappresentano l'evoluzione della sostanza organica. Nelle discariche moderne vengono smaltiti soltanto rifiuti pretrattati, che hanno cioè subito un processo meccanico e/o biologico; è stato provato che un elevato grado di stabilità equivale a basse emissioni qualitative e quantitative di inquinanti; il grado di stabilità posseduto dal rifiuto consente quindi di poter prevedere qualità di percolato e biogas prodotti. A tal fine sono state effettuate numerose ricerche sulle metodiche per la valutazione della stabilità biologica, della maturità e del grado di evoluzione della sostanza organica.

3.4.1. Stabilità biologica

La stabilità biologica è definita come quello stato in cui, garantite le condizioni ottimali per l'esplicarsi delle attività microbiologiche in condizioni aerobiche, attraverso l'ottimizzazione dei parametri chimico-fisici ambientali, i processi di biodegradazione si presentano alquanto rallentati. Graficamente il raggiungimento della stabilità può essere individuato riportando le perdite dei solidi volatili in funzione del tempo, come mostrato in figura 3.5.

Da un punto di vista matematico, da studi effettuati (Genevini *et al.*, 1997; Adani *et al.*, 1997), una cinetica di degradazione dei solidi volatili di primo ordine individua uno stato di non stabilità biologica; cinetiche di degradazione di ordine superiore individuano il raggiungimento della stabilità biologica.

3.4.2. Determinazione della stabilità biologica

La stabilità è funzione dell'attività biologica e perciò la sua misura dovrà essere strettamente legata alla determinazione di quest'ultima (Adani, 2000b). Vi è ormai accordo a livello internazionale nel ritenere che la misura dell'attività biologica tramite la stima del consumo di ossigeno sia la determinazione più corretta della stabilità biologica (Iannotti *et al.*, 1993; Lasaridi e Stantiford, 1996). Molti altri metodi sono stati proposti senza però trovare un riscontro scientifico o una validità applicativa

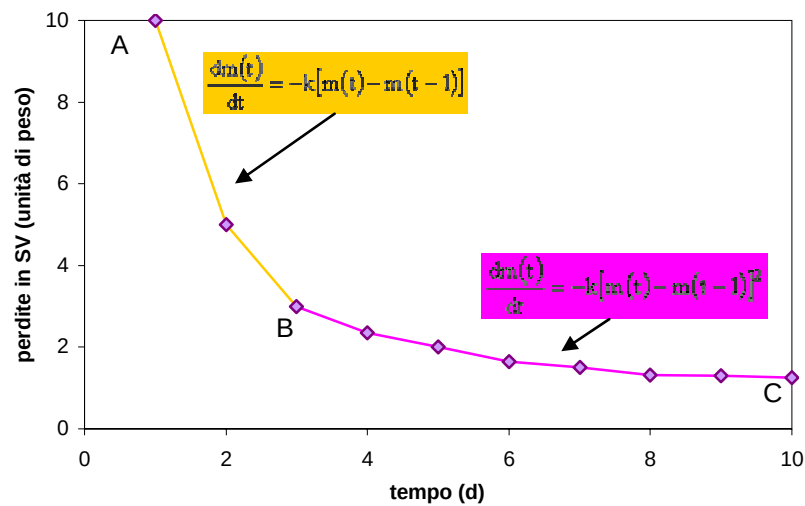


Figura 3.5 – Rappresentazione del raggiungimento della stabilità biologica in un processo aerobico (tratto A-B: cinetica di ordine uno; tratto B-C: cinetica di ordine due; stabilità biologica raggiunta nel punto B)

Il consumo di ossigeno riferito all'unità di peso (solidi totali - ST-, solidi volatili -SV-, solidi potenzialmente fermentescibili -SPf) (Adani *et al.*, 2001a) ed all'unità di tempo prende il nome di Indice di Respirazione. L'unità di misura dell'Indice di Respirazione, stante la sua definizione, sarà $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgST}^{-1} \text{h}^{-1}$ (oppure $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \text{h}^{-1}$, $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSPf}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Le procedure analitiche proposte per la misura dell'Indice di Respirazione di rifanno tutte al medesimo concetto, anche se talune differenze, caratterizzanti i diversi metodi, possono risultare fondamentali. Esistono due tipologie di metodi:

- metodi statici;
- metodi dinamici.

I primi si differenziano dai secondi essenzialmente per il fatto che la misura del consumo orario di ossigeno non viene effettuato in condizioni di aerazione forzata attraverso la biomassa in continuo. A loro volta i metodi statici si possono suddividere in:

- metodi a caduta di ossigeno;
- metodi a concentrazione di ossigeno costante.

Mentre i primi misurano il consumo orario di ossigeno in assenza di aerazione durante un determinato intervallo di tempo (DIVAPRA e IPLA, 1992), consumo che avviene secondo l'equazione di una retta, i secondi prevedono accorgimenti tecnologici che

permettono il continuo apporto delle quantità di ossigeno consumato mantenendo così la concentrazione iniziale.

Oggi si ricorre spesso all'uso dell'Indice Respirimetrico Dinamico (IRD) in quanto è quello che dà i risultati più attendibili.

I valori limite suggeriti dalla letteratura, al di sotto dei quali individuare la stabilità biologica, sono differenti per i metodi statici e dinamici, come indicato nella tabella 3.5.

Metodo	Valore	Riferimento
Statico	500 $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \text{h}^{-1}$	Iannotti <i>et al.</i> , 1993 U.S. Composting Council, 1997
	5000 $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgST}^{-1} 96\text{h}^{-1}$	Sapromat German and Austrian Indication
	10000 $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgST}^{-1} 96\text{h}^{-1}$	2nd Draft on Biowaste Treatment, EU
Dinamico	1000 $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \text{h}^{-1}$	Regione Lombardia, 2003 2nd Draft on Biowaste Treatment, EU
	35000-50000 $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} 96\text{h}^{-1}$	ASTM, 1996

Tabella 3. 5 – Valori di stabilità biologica

Applicazioni del test respirometrico sono (Adani *et al.*, 2002):

- determinazione indiretta di potenziali emissioni odorigene sgradevoli emesse dai rifiuti in discarica prima che vengano depositati in essa; un materiale non pretrattato, in presenza di quantità limitate di ossigeno, può essere infatti fonte di odori sgradevoli dovuti a fenomeni di fermentazione (Adani *et al.*, 2002): rifiuti aventi IRD minore di $1000 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \text{h}^{-1}$ assicurano una drastica riduzione dell'impatto odorigeno dei rifiuti;
- valutazione della degradabilità dei rifiuti e quindi emissione potenziale di inquinanti;
- previsione della qualità del percolato;
- previsione della quantità di biogas.

La stabilità biologica è correlata all'attività microbiologica; essa dipende, infatti, dalla quantità di sostanza organica biodegradabile presente nel rifiuto.

3.4.3. Maturità

Un substrato è maturo quando non presenta fenomeni di fitotossicità o organismi patogeni (Bernal *et al.*, 1998); è erroneo perciò associare al concetto di maturità quello di umificazione. La confusione deriva, probabilmente, dal fatto che la fase del compostaggio che segue la fase di intensa degradazione (fase attiva) viene comunemente chiamata fase di maturazione. Non a caso la terminologia inglese prevede una diversa denominazione ovvero *curing phase* (fase di cura).

La maturità dunque è associata ad una crescita potenziale delle piante o alla fitotossicità mentre la stabilità è associata all'attività microbiologica. Ad ogni modo stabilità e maturità procedono di pari passo in quanto i composti fitotossici sono prodotti dai microrganismi in compost instabili (Bernal *et al.*, 1998).

3.4.4. Grado di evoluzione della sostanza organica

Il raggiungimento della maturità suggerisce l'assenza di fitotossicità, mentre quello della stabilità biologica implica che i processi demolitivi della sostanza organica siano alquanto rallentati. Una volta che il compost è maturo ed ha raggiunto la stabilità biologica, ai processi di degradazione (si ricorda che la demolizione delle molecole, seppur molto rallentata, continua anche durante la fase di curing) si sostituiscono man mano quelli di trasformazione delle molecole organiche che trovano la loro massima espressione nella formazione delle sostanze umiche.

3.4.4.1. Grado di umificazione e indice di umificazione

Col procedere della stabilizzazione, gli acidi umici tendono a prevalere sugli acidi fulvici, quindi il loro rapporto può essere assunto come un buon indicatore del grado di maturità del materiale. Sfruttando la diversa solubilità in ambiente acido, si può calcolare anche la frazione rappresentata dagli acidi umici (HA) e da quelli fulvici (FA), il cui contenuto è in genere espresso come percentuale riferita al carbonio umico totale (TEC) o in termini di rapporto HA/FA. Per la determinazione delle frazioni umificate si possono impiegare le metodiche riportate nei metodi di analisi ufficiale (GU n. 29 del 4 febbraio 1991) che definiscono tre parametri: indice di umificazione (HI), grado di umificazione (DH) e tasso di umificazione (HR). L'indice di umificazione, essendo in genere il precipitato di acidi umici meno inquinato dalla presenza di sostanze estranee,

rappresenta una misura più affidabile del tasso e del grado di umificazione. I valori limite di questi parametri che caratterizzano un compost maturo sono i seguenti:

- HI < 0.5
- DH > 70%

E' stato dimostrato inoltre che la presenza di elevate quantità di lipidi, proteine e carboidrati interferisce con la determinazione delle sostanze umificate, dal momento che i solventi utilizzati nelle estrazioni non sono completamente selettivi. E' per questo motivo che l'approccio allo studio dell'evoluzione delle frazioni umificate durante i processi di degradazione richiede l'adozione di metodiche corrette.

3.4.4.2. **Indice OMEI**

Adani *et al.* (1997) hanno proposto di adottare l'indice OMEI (Organic Matter Evolution Index), ormai affermatosi anche a livello internazionale (Adani *et al.*, 1997; Chefetz *et al.*, 1998) per la misura del grado di evoluzione della sostanza organica; tale indice è definito come:

$$\text{OMEI} = \frac{\text{CHA}_t}{\text{CHA}}$$

Il termine CHA_t rappresenta il carbonio degli acidi umici (true humic acid) ottenuti dopo un processo di purificazione al fine di eliminare tutte le molecole organiche non umiche (frazioni pseudoumiche) che inevitabilmente vengono co-estratte utilizzando le comuni metodiche di determinazione degli acidi umici (Adani *et al.*, 1995); CHA rappresenta gli acidi umici ottenuti secondo le metodiche analitiche tradizionali (Ciavatta *et al.*, 1990).

E' palese che ciò che differenzia i CHA_t dai CHA è la presenza di sostanze pseudoumiche, chiamate anche sostanze interferenti; numerosi lavori condotti in condizioni sperimentali alquanto differenti (Adani *et al.*, 1997; Chefetz *et al.*, 1997) hanno portato alla conclusione che i termini CHA_t e CHA finiscono per identificarsi man mano che la sostanza organica evolve. L'OMEI assumerà perciò valori compresi tra 0 ed 1; ancora più evidente è la validità dell'indice proposto se l'equazione scritta precedentemente viene elaborata e riformulata nel modo seguente (Adani *et al.*, 1997):

$$\text{OMEI} = \frac{1}{1 + \frac{\text{CIM}}{\text{CHA}_t}}$$

Dove il termine CIM (Carbon Interference Material) rappresenta la frazione interferente ($\text{CIM} = \text{CHA} - \text{CHA}_t$) ed indica il contenuto in frazioni facilmente degradabili; è dimostrato infatti che la frazione CIM viene degradata dai microrganismi secondo cinetiche identiche a quelle osservate per la sostanza organica (Adani *et al.*, 2001).

Durante la fase attiva della degradazione, l'OMEI varia in virtù della degradazione di CIM (che è una misura dei processi degradativi e perciò dell'attività biologica) mentre, raggiunta la stabilità biologica, altri meccanismi entrano in gioco e l'OMEI varia in conseguenza sia dei processi degradativi che di quelli di umificazione.

Adani *et al.* (1995) suggeriscono un valore di OMEI di 0.6 per indicare il raggiungimento della stabilità biologica e uno di 0.8 per indicare un elevato grado di evoluzione della sostanza organica.

3.4.4.3. Rapporto C/N nella fase solida e rapporto C_{org}/N_{org} nell'estratto acquoso

Il valore del rapporto C/N compreso tra 20 e 40 è indice di un rallentamento dell'attività microbica associato ad eccessi di carbonio e una significativa perdita per volatilizzazione legata all'eventuale eccesso di azoto. Gli studi effettuati (Golueke, 1975) hanno evidenziato che valori di C/N inferiori a 20 sono indicativi dell'avvenuto raggiungimento di una maturità accettabile, pur essendo preferibili valori inferiori a 15 nel prodotto finito. Occorre tenere in considerazione della composizione della matrice di partenza in quanto può dare luogo a valori di C/N che si prestano ad errate interpretazioni: il raggiungimento di valori C/N inferiori a 20 rappresenta una condizione necessaria, ma non sufficiente a garantire il grado di maturità del materiale.

Il rapporto C_{org}/N_{org} nell'estratto acquoso riflette i cambiamenti biochimici che avvengono nel materiale e tende a crescere in modo graduale nel corso del processo, fino ad assumere valori fra 5 e 6, indipendentemente dal materiale di partenza e dai valori iniziale e finale del rapporto C/N della fase solida (Chanyasak e Kubota, 1981). Tale valore è indicatore della maturità del compost.

3.4.4.4. Composti solubili dell'azoto (NH_4^+ e NO_3^-)

La scomposizione dei composti organici dell'azoto avviene inizialmente attraverso la produzione di ammoniaca e successivamente attraverso l'ossidazione dell'ammoniaca a nitriti e a nitrati ad opera di batteri autotrofi nitrificanti. Tali organismi preferiscono temperature mesofile, evitando così un'intensa competizione con i batteri eterotrofi. Il materiale può considerarsi sufficientemente maturo quando, nel processo di biostabilizzazione compaiono apprezzabili quantitativi di nitrati. Le trasformazioni biologiche della frazione organica dei rifiuti comportano variazioni non soltanto del rapporto C/N, ma anche dei rapporti fra le diverse forme di azoto (organico, ammoniacale, nitroso, nitrico); l'attività dei microrganismi provoca un progressivo inglobamento dell'azoto nelle strutture aromatiche delle sostanze umiche mentre, nello stesso tempo, l'azoto ammoniacale, dopo un iniziale aumento, diminuisce a seguito delle perdite per volatilizzazione e trasformazione a nitrati. Da studi effettuati (Bernal *et al.*, 1998) un compost è giudicato maturo quando il contenuto di azoto ammoniacale di mantiene al di sotto di 10 mg/l.

3.4.4.5. Analisi della frazione biodegradabile

Gli aspetti di studio riguardanti la frazione biodegradabile sono molteplici e riguardano principalmente la determinazione di polisaccaridi idrolizzabili, la relazione esistente tra TOC e glucidi solubili ed il rapporto tra il carbonio utilizzato nella riduzione degli zuccheri e il carbonio totale.

Perché la concentrazione di polisaccardi diminuisce con l'evolversi del processo, rappresentando all'inizio circa il 20% dell'organico totale e riducendosi fino al 4-10% dopo 8 mesi, il contenuto di questi composti può diventare un indice molto accurato del grado di stabilità del materiale.

3.5. Il percolato da discarica

Per percolato si intende il complesso dei prodotti liquidi della decomposizione della sostanza organica ad opera dei batteri e dell'estrazione, per azione solvente dell'acqua (meteorica o già contenuta nei rifiuti), dei contaminanti organici.

Il percolato che si raccoglie sul fondo della vasca impermeabilizzata e che viene raccolto dal sistema di drenaggio si presenta come liquido di colore scuro, dall'odore nauseabondo e nocivo per l'elevata concentrazione degli elementi tossici in esso contenuti.

3.5.1. Caratteristiche quantitative

Il quantitativo di percolato prodotto è influenzato da diversi fattori (Bertanza, 1995):

- apporti esterni (infiltrazione delle acque meteoriche, superficiali, di falda);
- apporti/consumi interni (umidità iniziale del rifiuto, produzione/consumo durante le reazioni biochimiche che avvengono nella discarica);
- perdite di acqua con il biogas.

Gli ultimi due contributi hanno sicuramente un peso trascurabile (con unica eccezione costituita da zone a clima molto secco); gli apporti esterni sono funzione di una serie di fattori che possono essere suddivisi in tre categorie a seconda che siano correlati a:

- meteorologia ed idrologia della zona;
- caratteristiche realizzative e gestionali della discarica;
- caratteristiche del rifiuto.

3.5.1.1. Fattori correlati alla meteorologia ed idrologia della zona

Le caratteristiche meteorologiche ed idrologiche della zona di realizzazione della discarica rivestono un'influenza fondamentale sulla produzione del percolato. Esse determinano infatti l'entità degli apporti di acqua dall'esterno che, come detto, costituiscono la principale causa di formazione del percolato. Tali contributi sono dovuti essenzialmente a:

- precipitazioni meteoriche: possono interessare la discarica direttamente o indirettamente, cioè attraverso il ruscellamento delle acque piovane dalle superfici circostanti; la loro influenza dipende dall'intensità e frequenza del fenomeno;
- insolazione, temperatura, ventosità: determinano l'entità dei fenomeni di evaporazione ed evapotraspirazione e quindi riducono il quantitativo netto di acqua che può infiltrarsi nella discarica;
- infiltrazioni provenienti dai corpi idrici superficiali e dalle acque sotterranee: la possibilità che si verifichino infiltrazioni è correlata al numero ed entità dei corpi

idrici (superficiali e profondi), alla loro distanza dalla discarica (in senso orizzontale e verticale) e alla permeabilità dei terreni.

Osservazioni su discariche esistenti dimostrano come la percentuale maggiore di percolato prodotto sia legata al valore delle precipitazioni nella misura media del 17%: percentuali inferiori al 10% rispetto al totale delle precipitazioni annue si riferiscono a discariche relativamente “giovani”, mentre valori relativamente superiori al 25% si riferiscono a discariche in attività da diversi anni.

3.5.1.2. Fattori correlati alle caratteristiche realizzative e gestionali della discarica

Gli apporti di acqua dall'esterno non sono direttamente controllabili, mentre è possibile limitarne o addirittura eliminarne l'influenza attraverso opportuni interventi a livello sia costruttivo che gestionale. Di seguito vengono descritti alcuni accorgimenti, peraltro comunemente adottati, per perseguire tali obiettivi:

- previsione, in fase di progettazione, di una adeguata rete di drenaggio intorno alla discarica al fine di evacuare le acque piovane cadute nelle aree circostanti il giacimento;
- sistemi di impermeabilizzazione di pareti e fondo della discarica con manti naturali ed artificiali, il mantenimento di una distanza di sicurezza dalla falda, l'adozione di trincee per lo spurgo di falde temporanee più superficiali e dalle acque sotterranee;
- modalità di realizzazione della copertura finale della discarica: hanno un'influenza fondamentale in relazione all'allontanamento delle acque meteoriche. Tra le principali caratteristiche del “pacchetto” di copertura vanno ricordate: la permeabilità (che può essere incrementata utilizzando materiali naturali e/o artificiali), la pendenza, l'entità e il tipo di copertura vegetale. Bassa permeabilità e sensibili pendenze incrementano l'entità del ruscellamento, ostacolato invece dalla presenza di colture vegetali; la vegetazione può consentire, in funzione anche del tipo di suolo e delle condizioni meteorologiche (distribuzione degli eventi piovosi nell'arco dell'anno, temperatura, ventosità, ecc.) l'asportazione di notevoli quantità di acqua (anche dell'ordine del 50-70%) attraverso il fenomeno dell'evapotraspirazione (che esalta i fenomeni dell'evaporazione che comunque avverrebbe in assenza di colture vegetali). L'effetto dell'evapotraspirazione può manifestarsi fino a notevole profondità nei climi particolarmente aridi, come

mostrato da alcune esperienze svolte in Sud Africa (Rörs *et al.*, 1995), al punto da impedire addirittura la formazione del percolato. Si valuta che, nei nostri climi, in condizioni di saturazione del materiale di copertura e dei rifiuti, l'acqua piovana che si infila nel deposito, quindi non eliminata attraverso l'evapotraspirazione e il ruscellamento, può oscillare tra il 15 e 40% (Cossu, 1984). Da ultimo, va citata la possibilità di utilizzare sistemi che impediscano del tutto all'acqua meteorica di raggiungere il rifiuto ("dry landfill", Stegmann, 1993);

- deposizione dei materiali per la *copertura giornaliera* del rifiuto durante l'esercizio della discarica: può limitare l'infiltrazione di acqua meteorica, specie nel caso si utilizzino teli artificiali;
- ricircolo del percolato in fase gestionale, che consente una riduzione della sua produzione per effetto del progressivo accumulo nel rifiuto (assorbimento) e per evapotraspirazione, quest'ultima marcata nel caso di ricircolo superficiale (pratica che peraltro incontra vincoli normativi e trova una serie di controindicazioni di carattere igienico-ambientale): Doedens e Cord-Landwehr (1989) hanno verificato, mediante studi condotti in Germania, la possibilità di ridurre la produzione di percolato al di sotto del 50% con ricircolo subsuperficiale.

3.5.1.3. *Fattori correlati alle caratteristiche del rifiuto*

Le caratteristiche del rifiuto che influenzano la produzione di percolato possono essere schematizzate nel seguente modo: capacità di accumulo e ritenzione, permeabilità dell'ammasso e, in misura minore, contenuto d'acqua iniziale e produzione/consumo di acqua durante i processi degradativi (Bertanza, 1995).

La *capacità di accumulo* e l'*impermeabilità* dell'ammasso, che possono rallentare la produzione del percolato, specie nella fase di esercizio della discarica, dipendono dal tipo di materiale conferito e da eventuali pretrattamenti subiti (triturazione, compattazione, ecc.). Un basso grado di compattazione favorisce la formazione di vie preferenziali di deflusso del percolato (specie nel caso di eventi piovosi di elevata intensità), la minore permeabilità dovrebbe portare, a meno di creazione di vie di fuga "forzate", ad una minore produzione di percolato, con accumulo dell'ammasso di rifiuti. La minore pezzatura incrementa la capacità di assorbimento (incremento dei vuoti di dimensione capillare), ma tale effetto viene contrastato dalla diminuzione di permeabilità. La "capacità di campo" (o di ritenzione), che l'unità di massa dei rifiuti

può assorbire nei pori e trattenere per capillarità prima che la produzione del percolato diventi evidente, può assumere valori pari a 80% per i rifiuti freschi e 60% per rifiuti con 4 anni di stoccaggio.

Munnich e Collins (2001) hanno effettuato una valutazione del bilancio idrologico in una discarica contenete RSU in Germania, evidenziando l'importanza del parametro *conducibilità idraulica*: per i materiali che non hanno subito un pretrattamento meccanico aventi diametro maggiore di 150 mm è stata determinata una bassa permeabilità. La stessa determinazione è stata operata su rifiuti trattati biologicamente e meccanicamente aventi dimensione minore di 60 mm, mostrando che come non si possa far riferimento alle assunzioni della geotecnica, per la quale la conducibilità idraulica può essere determinata a partire dalla distribuzione della dimensione dei grani.

Una maggiore *umidità iniziale* è evidentemente causa quantomeno di una più veloce comparsa del percolato; un maggiore contenuto iniziale di acqua si ha nel caso di smaltimento di fanghi di depurazione civili e rifiuto urbano non sottoposto a separazione (a monte, con raccolta differenziata, o a valle, tramite impianti di selezione) della frazione umida (organico putrescibile).

La produzione/consumo di acqua dovuto ai *processi degradativi* è in genere trascurabile e comunque l'entità dipende dal mantenimento di un determinato tasso di umidità del rifiuto, dalla presenza di materiale biodegradabile (frazione organica) e nutrienti.

3.5.2. Caratteristiche qualitative

3.5.2.1. Fattori di influenza

I meccanismi che determinano il passaggio dei composti inquinanti dal rifiuto al liquido lisciviante possono essere suddivisi in tre categorie (Andreottola e Cannas, 1992):

- idrolisi dei rifiuti e degradazione biologica;
- solubilizzazione dei sali contenuti nei rifiuti;
- trascinalamento di particolato.

Le modalità e l'entità con cui si verificano, nel tempo, questi fenomeni, dipendono dalle caratteristiche chimico-fisiche del rifiuto e dal mantenimento, all'interno della discarica, di un determinato grado di umidità.

Le caratteristiche dei rifiuti possono variare considerevolmente; i parametri che hanno un ruolo significativo nella variazione dei parametri del percolato sono:

- la natura della componente organica e la disponibilità dei nutrienti;
- l'eventuale presenza di sostanze tossiche;
- l'umidità iniziale del rifiuto;
- il contenuto di metalli.

3.5.2.2. Intervalli di variabilità

Oltre ai fattori d'influenza richiamati precedentemente, la qualità del percolato subisce, nel tempo, variazioni che seguono l'evolversi dei processi biologici che avvengono all'interno del rifiuto. Il processo di formazione del percolato può essere sintetizzato nel seguente modo:

- *Fase aerobica.* Tale fase è caratterizzata dal raggiungimento di temperature elevate (60-70°C). L'aumento della pressione parziale dell'anidride carbonica, che si dissolve in acqua formando un acido debole, oltre a provocare la diminuzione del pH, può portare in soluzione altre sostanze minerali. Ne consegue che il percolato formatosi in questa prima fase è leggermente acido e mantiene un elevato contenuto di COD, anche per la presenza di sostanze organiche parzialmente degradate. In questa prima fase i quantitativi di percolato prodotto sono minimi: il rifiuto non ha ancora raggiunto la stabilizzazione biologica
- *Fase anaerobica:*
 - ▶ *Stadio anaerobico non metanigeno (fase acida):* il percolato è caratterizzato da pH acido, compreso generalmente tra 5.5 e 6.5, concentrazioni di BOD₅ maggiori di 1000 mg/l per la forte presenza di acidi organici, elevati valori del rapporto BOD₅/COD (>0.7), elevate concentrazioni di ammoniaca, elevate concentrazioni di metalli pesanti (come Fe, Mn, Mg, Zn, Ca) la cui solubilizzazione è favorita da condizioni di pH acido, elevate concentrazioni di ioni inorganici (come Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺). Le elevate concentrazioni di solfati possono lentamente diminuire con l'abbassamento del potenziale redox ed i solfuri che vengono di conseguenza prodotti possono contribuire alla precipitazione di ferro, manganese ed altri metalli che erano stati solubilizzati.
 - ▶ *Stadio metanigeno instabile:* il percolato è caratterizzato da diminuzione della concentrazione dei solfati per riduzione biologica, diminuzione progressiva del COD, aumento del pH, diminuzione della solubilità di calcio,

ferro, manganese e metalli pesanti (che possono essere precipitati come solfuri), rilasci di ammoniaca (che non viene convertita dal processo anaerobico);

- *Stadio metanigeno stabile*: la composizione del percolato è caratterizzata da pH vicino alla neutralità, concentrazioni di BOD₅ relativamente basse, bassissimi valori del rapporto BOD₅/COD (0.05-0.07), significative concentrazioni di ammoniaca, basse concentrazioni di solidi totali disciolti.

Alcuni dati di confronto si ricavano dalla tabella 3.6 (Stegmann e Ehrig, 1989) in cui sono rappresentati i range di valori di diversi parametri nella fase acida e nella fase metanigena. Per altri parametri quali Cd, Cu, Ni, Cr è difficile operare una distinzione tra i campi di oscillazione nella fase acida e da quelli in fase metanigena.

PARAMETRI	FASE ACIDA	FASE METANIGENA
pH	4.5 – 7.5	7.5 - 9
BOD ₅ (mg/l)	4000 - 40000	20 – 550
COD (mg/l)	6000 - 60000	500 - 4500
BOD ₅ /COD	0.58	0.06
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	70 - 1750	10 - 420
Ca (mg/l)	10 - 2500	20 - 600
Mg (mg/l)	50 - 1150	40 - 350
Fe (mg/l)	20 - 2100	3 - 280
Mn (mg/l)	0.3 - 65	0.03 - 45
Zn (mg/l)	0.1 - 120	0.03 – 0.4

Tabella 3. 6 - Differenziazione dei campi di oscillazione dei parametri qualitativi del percolato tra fase di fermentazione acida e fase metanigena (Stegmann e Ehrig, 1989).

Il range dei valori con cui si presentano i vari elementi chimici per le differenti discariche è abbastanza ampia. Le ragioni di una tale differenziazione, pur trattandosi di valori riferiti tutti a discariche per rifiuti solidi urbani, sono le seguenti:

- differenze nell'età dei rifiuti presenti in discarica, con conseguente differenziazione dello stadio di avanzamento in cui si trova il processo di biostabilizzazione;
- differenze nella merceologia del rifiuto stoccato;
- differenti condizioni meteorologiche in cui sono collocati i siti di stoccaggio;
- differenti modalità di gestione della discarica.

In breve, sulla base di valori riportati in letteratura, si può affermare che:

- l'azoto ammoniacale presenta un incremento di concentrazione passando dalla fase acida a quella metanigena; molti rilevamenti sulla concentrazione dell' N-NH_4^+ ci mostrano come il range di variabilità sia rilevante 500-2000 mg/l; l'ammoniaca è rilasciata dai rifiuti principalmente per decomposizione proteica.
- i cloruri, il sodio e il potassio presentano un leggero decremento di concentrazione passando dalla fase acida a quella metanigena; essi sono insensibili alla variazione del pH e del potenziale redox e vengono influenzati in minima parte da adsorbimento, precipitazione e complessazione: essi decrescono per semplice dilavamento;
- il valore di conducibilità elettrica può variare in un range che va da 500 a 40.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con un leggero decremento passando dalla fase acida a quella metanigena; anch'esso è insensibile alle variazioni del pH e del potenziale redox;
- nella fase acida più del 95% del DOC (Dissolved Organic Carbon) è costituito da acidi volatili grassi e poco più dell'1% di macro-molecole; sono presenti anche ammine volatili e alcoli. Nella fase metanigena il 32% di DOC è composto di macro-molecole ed il 60% è dato da materiale umico;
- le concentrazioni di alcuni macrocomponenti inorganici nel percolato dipende dal grado di stabilizzazione della discarica. I cationi come Ca, Mg, Fe, Mn, nella fase metanigena sono più bassi per l'alto pH, accrescendo i fenomeni di adsorbimento e precipitazione. La concentrazione di solfati è bassa nella metanogenesi per la riduzione microbiologica da $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$.

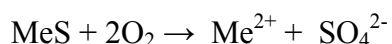
3.5.2.3. *Fattori che influenzano la solubilizzazione dei metalli pesanti nel percolato*

I metalli pesanti sono presenti nella maggioranza dei componenti caratteristici dei rifiuti che vengono depositati in discarica, tuttavia sono presenti in concentrazioni relativamente basse nel percolato, rimanendo principalmente “intrappolati” in discarica (Revans *et al.*, 1999 ; Flyammar et Hakansson, 1999). I fattori che provocano un loro rilascio sono:

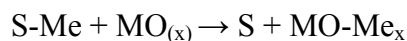
- decremento del pH:

$$\text{G-Me} + \text{XH}^+ \rightarrow \text{S-H}_x + \text{Me}^{x+}$$
 (G: superficie solido; Me metallo)

- ossidazione in condizioni aerobiche e solubilizzazione dei metalli pesanti “intrappolati” da specie ossidabili (solfuri e materia organica):



- complessazione dei metalli da parte di materiale organico solubile (MO_x) presente nel percolato:



In particolare al materia organica svolge un ruolo fondamentale nella complessazione dei metalli pesanti presenti in discarica. Infatti il percolato presenta elevate concentrazioni di DOC che ha un'elevata capacità di complessazione. In particolare svolgono tale funzione gli acidi umici e fulvici, sostanze ad elevato peso molecolare, presenti nel percolato soprattutto durante le fase metanigena.

Lagier *et al.* (2001) hanno condotto esperimenti per valutare la variazione di concentrazione nel tempo del rame e del nichel, studiando diversi meccanismi di mobilizzazione dei metalli: ossidazione dei solfuri, complessazione dei metalli da parte di materiale organico solubile e variazione del pH. A tal fine hanno misurato e modificato nel tempo: pH, potenziale redox e temperatura. Dai risultati ottenuti sono giunti alle seguenti conclusioni:

- in *condizioni anaerobiche* i metalli formano composti insolubili con solfuri e sostanza organica, quindi non possono fuoriuscire dalla discarica. L'acidificazione comporta l'aumento di concentrazione del nichel nel percolato; in particolare si ha una solubilizzazione completa a pH 2. La concentrazione del rame, invece, rimane all'incirca costante. La complessazione con materiale organico (DOC) incrementa la solubilità di entrambi i metalli in modo significativo (la concentrazione del nichel in presenza di DOC pari a 200 mg/l è tre volte superiore a quella che si ha con DOC pressoché nullo). Le concentrazioni finali dei metalli sono comunque basse;
- in *condizioni aerobiche* (ossidazione del rifiuto stabilizzato, per esempio durante le operazioni di recupero del sito) si ha un elevato rilascio dei metalli nel percolato. Nel passaggio da ambiente ridotto ad ambiente ossidato il pH decresce provocando un aumento della solubilizzazione dei metalli pesanti. Ad esempio a pH 7 la solubilità del rame passa dal 20% al 70%.

Jensen *et al.* (1997) hanno osservato la distribuzione dei metalli nelle varie frazioni colloidali presenti nel percolato di quattro differenti discariche situate in Danimarca, in

particolare analizzando le frazioni colloidali presenti dopo filtrazione a 1.2, 0.4, 0.001 μm . Dai risultati ottenuti sono giunti alle seguenti considerazioni:

- Zn e Ni hanno grande affinità con le frazioni colloidali presenti (0.4-0.001 μm). E' stata trovata in tale frazione una concentrazione dello zinco pari a circa l'80% dello zinco totale presente nel percolato mentre quella del nichel è di circa il 50-60%;
- Cu e Cd sono presenti in basse concentrazione nel percolato; il rame è presente soprattutto nella frazione colloidale mentre il cadmio è presente nella frazione disciolta.

3.5.2.4. *Caratteristiche delle sostanze umiche presenti nel percolato*

I complessi o composti di coordinazione possono essere specie ioniche o molecolari: sono costituiti da un atomo o ione di un metallo di transizione (atomo o ione centrale) attorno al quale, secondo geometrie ben definite, sono legate, con legami dativi, specie molecolari o ioniche dette ligandi. E' questo il principio che regola la capacità, da parte degli acidi umici, di "intrappolare" i metalli. La loro capacità complessante è dovuta principalmente alla presenza, nella loro struttura, dei gruppi funzionali contenenti ossigeno (gruppo fenolico-OH, gruppo carbossilico-COOH) e dei gruppi coordinanti contenenti azoto presenti negli amminoacidi. In determinate condizioni (in presenza di pH elevati) cedono un atomo d'idrogeno e formano un legame dativo molto forte con il metallo, che viene rilasciato nel percolato soltanto in condizioni di pH acido.

Ki-Hoon Kang *et al.* (2002) hanno analizzato le differenti caratteristiche (composizione e quantità) degli acidi umici presenti in percolato emesso da tre discariche per RSU situate in Corea ed aventi età differenti (5 anni, 5-10 anni e più di 10 anni), osservando che le dimensioni delle molecole e le componenti aromatiche costituenti gli acidi crescono con l'età della discarica; ciò implica che il grado di umificazione cresce parallelamente all'aumento dell'età della discarica.

Lager *et al.* (2001) hanno analizzato la composizione delle sostanze umiche presenti nel percolato in discarica anaerobica di rifiuti solidi urbani in scala pilota; le sostanze umiche rappresentano circa il 50% del carbonio totale presente nel percolato. Gli acidi umici estratti presentano le seguenti caratteristiche:

- contengono minori gruppi carbossilici, alcolici e fenolici rispetto a quelli presenti negli acidi fulvici (O/C minore) (sono quindi più idrofobici);

- hanno un più basso rapporto H/C rispetto a quello presente negli acidi fulvici, ciò evidenzia minore aromaticità degli umici;
- contengono minori quantità di zolfo e azoto rispetto ai fulvici;
- il peso molecolare degli acidi umici è maggiore di quello degli acidi fulvici;

Gli acidi umici e fulvici hanno un rapporto O/C nel percolato minore rispetto a quelli presenti nelle sostanze naturali, dovuto alle condizioni anaerobiche presenti in discarica; inoltre gli acidi umici e fulvici nel percolato presentano un maggior contenuto di carbonio alifatico e quindi più basse caratteristiche aromatiche rispetto a quelle estratte da sostanze naturali.

3.5.2.5. Previsione della qualità del percolato attraverso l'IRD

La valutazione dell'indice di respirazione dinamico permette di effettuare una stima della qualità del percolato prodotto da RSU prima che vengano depositati in discarica (Adani F. *et al.*, 2002).

La tabella 3.7 riassume alcuni risultati ottenuti in esperienze in scala pilota.

Riportando tali valori su un grafico è possibile ricavare una correlazione tra l'IRD e il rapporto BOD₅/COD (figura 3.6).

Fissando un IRD pari a 1000 mg O₂ kg VS⁻¹h⁻¹, indice di una buona stabilità biologica, si ottiene BOD₅/COD di circa 0,5.

3.5.2.6. Caratteristiche biologiche del percolato

L'attività di degradazione dei rifiuti è, come già visto, svolta da diversi gruppi funzionali di batteri mesofili e termofili aerobi o anaerobi e ognuno ha un suo compito preciso. Tali batteri, dilavati dal rifiuto, costituiscono un pericolo igienico-sanitario per l'intero sistema. Alcuni autori hanno enumerato i batteri presenti nei rifiuti domestici e sono arrivati alla conclusione che la conta dei batteri patogeni in rifiuti eterogenei è altamente variabile.

Attraverso l'acqua, una parte di questi batteri si viene a trovare inesorabilmente nel percolato. Contee batteriche fatte su percolati rivelano l'esistenza di alcuni indicatori d'inquinamento fecale. Una serie di studi hanno dimostrato che il numero di coliformi fecali diminuisce con l'età della discarica, mentre il numero di streptococchi rimane costante. Un deposito giornaliero o comunque regolare dei rifiuti in una discarica attiva, contribuisce a mantenere un numero di batteri nel percolato comunque elevato.

Fonte	Trattamento	IRD (mgO ₂ ·kgSV ⁻¹ ·h ⁻¹)	BOD ₅ (mg/l)	COD (mg/l)	BOD ₅ /COD
Adani e Tambone, 1998	A1 i	-	1650	2182	0.76
	A1 f (37d)	-	270	655	0.41
	A2 i	-	2400	3075	0.78
	A2 f (37d)	-	280	635	0.44
Cossu et al., 2001	B1 i	4126	3875	4998	0.78
	B1 m	2529	500	1297	0.39
	B1 f (15d)	780	650	1710	0.38
	B2 i	5148	3900	4864	0.80
	B2 m (15d)	1300	1450	3094	0.47
	B2 f	985	1100	2296	0.48
	B3 i	3255	2000	4470	0.57
	B3 m	2394	2150	3269	0.58
	B3 f (15d)	918	1750	3798	0.46
	A3 i	1808	2600	3873	0.69
	A3 f (12d)	692	1675	2935	0.57
	A4 i	1746	3400	4305	0.79
	A4 f (12d)	595	750	1904	0.39
	A5 i	1971	950	1730	0.55
	A5 f (12d)	582	640	1557	0.41
Adani et al., 2002	A6 i	1838	1638	2255	0.72
	A6 f (7d)	955	958	2350	0.41
	A7 i	2646	1034	1424	0.73
	A7 f (17d)	157	817	1733	0.47
	A8 i	n.d.	3913	4082	0.96
	A8 f (7d)	414	989	2774	0.36
	A9 i	2972	1641	2190	0.75
	A9 f (14d)	296	1053	1816	0.58

Tabella 3.7 - IRD, COD, BOD₅, BOD₅/COD ottenuti da rifiuti pretrattati. (A: trattamento di bioessiccamento e di biostabilizzazione. B: Trattamento meccanico e biologico; Fasi del processo di stabilizzazione: i =fase iniziale; m = fase intermedia; f = fase finale).

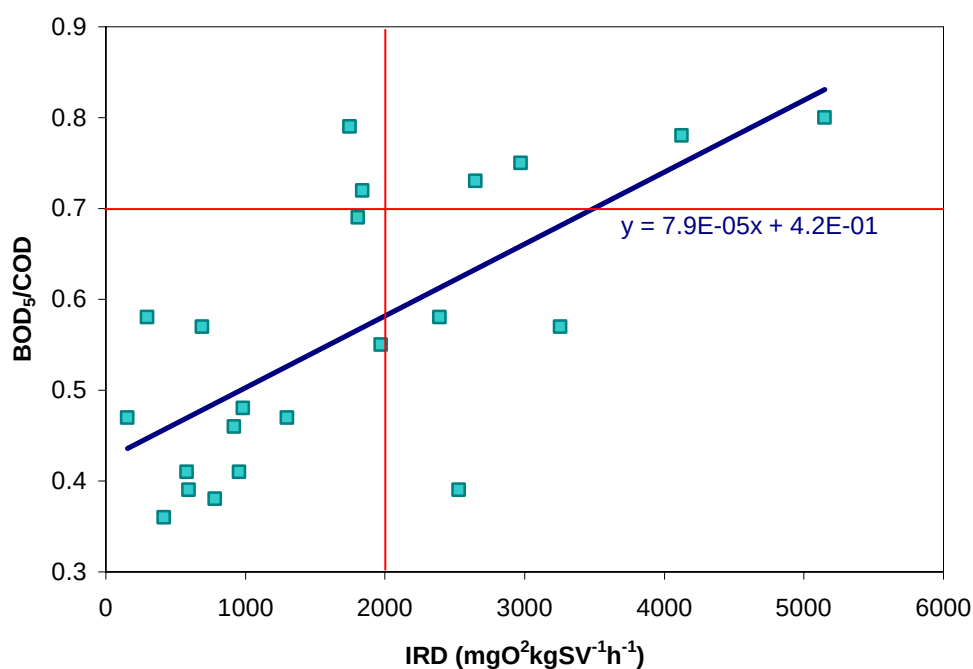


Figura 3.6 - Correlazione BOD₅/COD - IRD

3.6. Biogas da discarica e recupero energetico

Il biogas, insieme al percolato, è il prodotto della fermentazione (degradazione) operata dai microrganismi sulla materia organica presente nei rifiuti. Tale fermentazione ha luogo a ogni scala indipendentemente dal substrato al quale si sviluppa: gli unici composti che sono risultati “non fermentabili” sono gli idrocarburi, gli eteri e la lignina.

3.6.1. Caratteristiche qualitative

3.6.1.1. Fattori di influenza

Come il percolato, anche la formazione di biogas è determinata da diversi fattori quali:

- *caratteristiche merceologiche* della materia organica soggetta a decomposizione.
- Nella tabella 3.8 sono indicati i valori relativi a tre esempi di produzione di biogas (espressi in l/kg di materia decomposta) e le relative percentuali di CH₄ e CO₂ stimate a seguito della decomposizione di tre diverse tipologie di sostanze.

- *condizioni ambientali*: la produzione di biogas è legata all'azione di specifici batteri che agiscono in ogni singola sotto-fase caratterizzandone i processi in corso. La temperatura e il pH ottimali, in particolar modo, assumono valori diversi per ogni specie di batteri;
- *disponibilità di acqua*: in condizioni di scarsità di pioggia il processo di formazione del metano è rallentato, non solo perché l'attività di molti organismi è sensibilmente ridotta e quindi l'equilibrio necessario alla formazione del metano può risultare alterato, ma anche perché le condizioni di secchezza del rifiuto permettono all'aria esterna all'impianto di penetrare più facilmente nell'ammasso dei rifiuti, alterando le condizioni ottimali di processo;
- *tempo trascorso dall'inizio delle attività di smaltimento*: bassi valori di concentrazione di metano indicano che i processi che avvengono all'interno della discarica sono ancora in una fase iniziale della decomposizione e che quindi non si è ancora sviluppata completamente una popolazione di batteri metanogenici, oppure si è già in una fase tardiva del processo stesso.

Secondo studi effettuati in Gran Bretagna, il 33% delle discariche raggiunge la fase metanogena, valutata in base alle caratteristiche del percolato, entro 2,5 anni dalla deposizione dei rifiuti, il 73% dopo 4 anni e il 93% dopo 10 anni. In presenza di condizioni ottimali, la maggior parte di produzione di biogas originata dai rifiuti avviene entro i primi venti anni dallo smaltimento (Haartsad, 1997).

Sostanza	Totale CH ₄ +CO ₂ prodotti (l/kg) di materia decomposta	% CH ₄	% CO ₂
Cellulosa	0.0829	50	50
Proteine	0.0988	51.5	48.5
Grasso	0.1430	71.4	28.6

Tabella 3.8 - Produzione teorica di CH₄ e CO₂ (Ham e Barlaz, 1992, modificata)

Il biogas è composto essenzialmente da metano, biossido di carbonio e, in minime percentuali, da una vasta gamma di composti, quali idrocarburi, alogenati, idrogeno solforato, alcoli, esteri e vapori metallici (mercurio).

Lo sviluppo del biogas, come del percolato che si produce durante il processo di trasformazione, si articola in una successione di fasi distinte; ogni fase è caratterizzata da specifiche condizioni ambientali di decomposizione, come mostrato in figura 3.7:

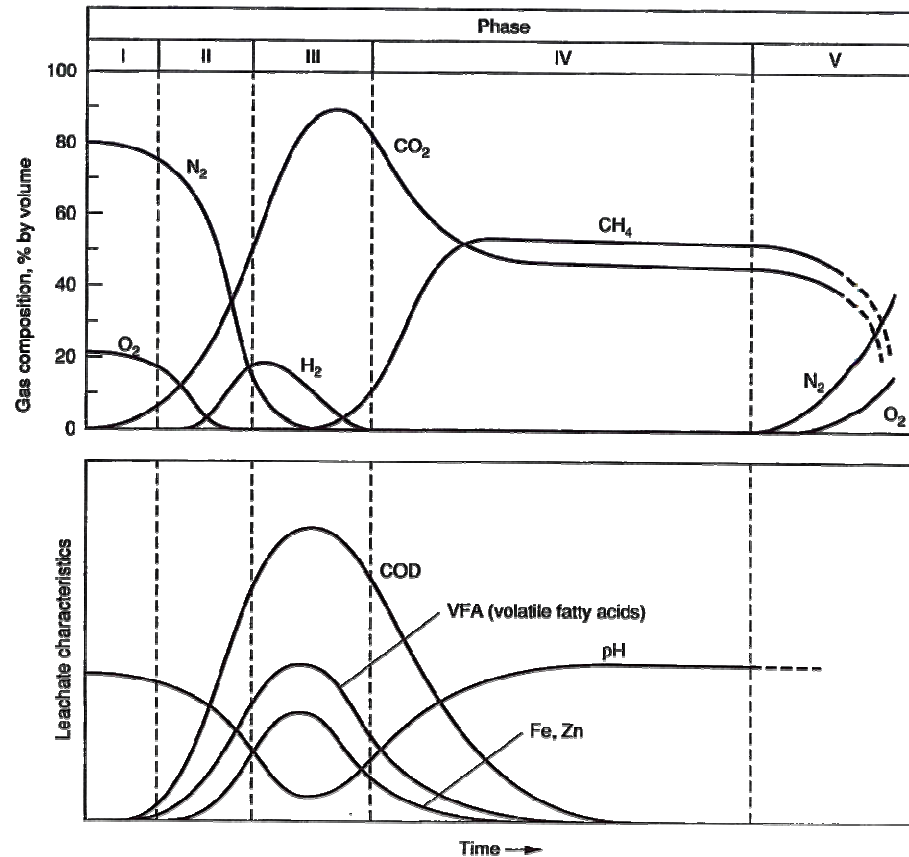


Figura 3.7 – Fasi di generazione del biogas (I = fase iniziale di adattamento; II = fase di transizione; III = fase acida; IV = fase metanigena; V = fase di maturazione)

- **Fase aerobica:** Nello strato più superficiale dei rifiuti, si verificano processi di degradazione in condizioni aerobiche con consumo dell'ossigeno presente (O₂) e produzione, quasi esclusivamente, del biossido di carbonio (CO₂);
- **Fase anaerobica:** Si sviluppa quando i rifiuti si trovano in condizioni di interrimento più profondo e dopo che è stato consumato tutto l'ossigeno inizialmente a disposizione.
 - ▶ **Stadio non metanigeno.** Si distinguono due sottofasi:
 - ✿ **sottofase liquida:** i batteri convertono parte della materia organica insolubile in solubile; la materia organica che non viene liquefatta si accumula, sul fondo della discarica, assieme all'acqua e alla materia organica;

✿ *sottofase acida*: i composti solubili della materia vengono trasformati dai batteri in acidi grassi volatili ; anche in questo caso il prodotto principale della decomposizione rimane il biossido di carbonio.

► *Stadio metanigeno*. I batteri convertono gli acidi grassi volatili in biogas. Si ha un aumento della concentrazione di metano rispetto a quella del biossido di carbonio. Tale aumento è dovuto non solo al processo in atto ma anche alla maggiore solubilità del biossido di carbonio rispetto al metano. La percentuale di metano è piuttosto variabile, tuttavia compresa in un range del 45-65%.

Terminata la fase anaerobica, la discarica entra in una fase tardiva nella quale le concentrazioni di metano diminuiscono sensibilmente tendendo a zero.

3.6.2. Caratteristiche quantitative

Considerando il solo aspetto teorico, risulta difficile prevedere la quantità di biogas che si può ottenere in una discarica a seguito dei processi di trasformazione. Tale difficoltà è dovuta principalmente alla competizione tra le reazioni chimico-fisiche in corso all'interno dell'impianto ed alla difficoltà di stimare correttamente la quantità di materia inorganica non biodegradabile all'interno dei rifiuti.

Analizzando, comunque, i dati riportati in letteratura, si osservano valori di produzione di biogas per kg secco di rifiuti pari a:

- 400 litri per la cellulosa;
- 520 litri per i tipici rifiuti solidi urbani (Ham e Barlaz, 1992).

Questi valori si raggiungono soltanto in corrispondenza del 100% di degradazione della materia organica. Nella realtà, in discarica, la degradazione dei rifiuti difficilmente supera il 70%, sia perché non avviene in condizioni controllate come quelle di laboratorio e sia perché in sito vi è compresenza e competizione delle azioni chimico-fisiche tipiche di ogni sottofase della degradazione nei diversi lotti dell'ammasso dei rifiuti. Per questi motivi, rispetto ai valori misurati in laboratorio, si osservano valori di produzione del biogas inferiori e che oscillano in un intervallo tra i 100 e i 300 l/kg in peso secco del rifiuto.

3.6.2.1. **Determinazione della quantità di biogas prodotta dai RSU**

Nella letteratura tecnica sono stati proposti diversi modelli per stimare la produzione di biogas sulla base della qualità dei rifiuti e della cinetica di degradazione.

Questi modelli possono essere classificati secondo 4 tipologie in:

- modelli empirici: considerano lo scarico controllato come un “*black box*”, caratterizzato da precisi dati di ingresso (frazione organica dei rifiuti biogassificabile) e dati di uscita (biogas), correlati da serie di dati storici e dati sperimentali. Spesso però i dati sono scarsi ed i risultati ottenibili con il modello necessitano di accurate verifiche;
- modelli stechiometrici: si basano sulla formula chimica che descrive la degradazione della frazione organica, i cui prodotti finali sono anidride carbonica e metano. Tra loro si differenziano per aver tenuto in considerazione o meno alcune componenti dei rifiuti, della sintesi cellulare, della attività microbiologica, e così via. I dati che si ottengono sono sovrastimati in quanto non tengono conto dei diversi fattori che intercorrono nella degradazione della sostanza organica ed in particolare della biodegradabilità del substrato ad opera dei microrganismi che governano i processi anaerobici;
- modelli biochimici: si avvalgono di equazioni di rimozione del substrato biodegradabile, rappresentanti le cinetiche di ordine variabile a seconda della semplicità del modello e che inglobano più o meno i parametri che governano la degradazione (es. temperatura, umidità, grado di compattazione);
- modelli ecologici: descrivono la coesistenza dinamica delle popolazioni che concorrono alla degradazione dei rifiuti, come appartenenti ad un unico ecosistema. Solo questi modelli sono in grado di evidenziare gli squilibri di nutrienti e le caratteristiche del substrato, tuttavia la loro applicazione pare essere molto onerosa e non sono giustificati per gli scopi di progettazione del sistema di smaltimento del biogas.

Nella pratica si fa ricorso a modelli misti, che uniscono più informazioni di carattere teorico ed empirico

3.6.2.2. **Previsione della quantità di biogas attraverso l'IRD**

In letteratura sono presenti suggerimenti riguardo l'uso del test respirometrico per determinare la produzione potenziale di biogas di rifiuti pretrattati e non (Muller *et al.*,

1998). Tuttavia si è riscontrato che si ottiene una buona correlazione tra biogas prodotto e IRD soltanto per i rifiuti protrattati: il test respirometrico permette dunque di valutare il quantitativo di biogas prodotto da tali rifiuti, prima che vengano depositati in discarica (Adani *et al.*, 2002).

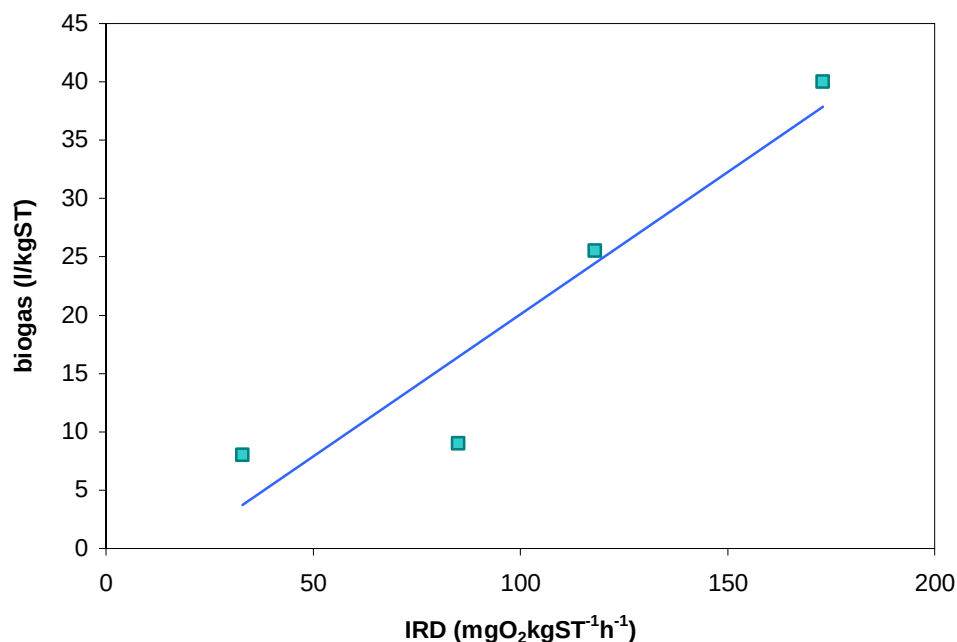


Figura 3.8 - Correlazione tra produzione di biogas e IRD (Adani *et al.*, 2002)

3.6.3. Recupero energetico

Se rilasciato in maniera incontrollata in atmosfera, il biogas risulta dannoso per l'ambiente e per gli esseri umani oltre a rappresentare un pericolo per il clima, a causa della presenza di metano (composto climalterante).

La presenza di metano, generato in notevoli concentrazioni dalle reazioni biologiche in regime anaerobico, permette di poter valutare con notevole interesse l'applicazione dei cicli energetici convenzionali per la conversione in energia elettrica o in energia termica. Agli indubbi benefici che derivano da considerazioni di carattere ambientale, si aggiungono i rimarchevoli vantaggi economici che possono derivare da forme contrattuali di cessione di energia elettrica prodotta (da fonti rinnovabili), secondo certificati verdi, o ancora secondo le precedenti forme di incentivo individuate con il regime tariffario dal CIP 6/92. Allo stato attuale, le tecnologie applicabili allo sfruttamento energetico del biogas, sono in continuo sviluppo, permettendo di ottenere

rese di conversione sempre maggiori e quindi sempre maggiori margini operativi derivanti dalla cessione di energia elettrica. La cogenerazione di energia termica ed elettrica, pur essendo di notevole interesse in termini energetici, ha scarsa applicazione a causa della distanza che solitamente intercorre tra le discariche e i siti interessati ai fini della cessione dell'energia termica (centri urbani o commerciali, aree industriali) che ha reso non economica tale applicazione.

Al fine di rendere evidenti le sue potenzialità, nella tabella 3.9 sono riportate le concentrazioni medie con cui sono presenti i diversi componenti del gas prodotto in discarica. Sulla base delle concentrazioni di metano, il biogas estratto da una discarica durante le fasi di attività biochimica, può avere, allo stato di tal quale, un potere calorifico variabile tra 12000 e 22000 kJ/m³. Unitamente al metano, il biogas “grezzo” contiene composti inerti e soprattutto composti inquinanti e corrosivi quali idrogeno solforato (H₂S), acido cloridrico (HCl), acido fluoridrico (HF), composti di silicio, alcuni composti superiori (come acido acetico, butirrico, aldeidi, ecc.), oltre ad essere saturo di umidità, che conferisce anche a gas relativamente inerti come l'anidride carbonica (CO₂), caratteristiche corrosive.

Gas costituenti	Concentrazioni nel biogas	
	Range	Media
Metano (CH₄)	35-60 (%)	50 (%)
Anidride carbonica (CO₂)	35-55 (%)	45 (%)
Azoto (N₂)	0-20 (%)	5 (%)
Ossigeno (O₂)	0-2.5 (%)	<1 (%)
Idrogeno Solforato (H₂S)	1-1700 ppmv	21 ppmv
Alogenuri	n.d.	132 ppmv
Vapore Acqueo (H₂O)	1-10 (%)	n.d
NMOCs	273-14294 ppmv	2700 ppmv

Tabella 3.9 - Composizione del biogas da discarica

L'utilizzo diretto di “biogas grezzo”, specialmente in motori a combustione interna o generazione elettrica determina:

- rendimento ridotto per la massiccia presenza di gas inerti (30-50%);
- difficoltà di regolazione per il comportamento variabile dei composti non combustibili;

- ridotta vita media dei mezzi a causa della presenza di agenti corrosivi;
- costi di manutenzione elevati per la necessità di frequenti sostituzione di pezzi e specialmente di olio lubrificante facilmente degradabile e contaminabile dagli inquinanti del gas;
- costi di operazione maggiorati per le maggiori difficoltà di mantenere in regolazione i motori.

A questi problemi di carattere economico diretto, si aggiungono i problemi di impatto ambientale:

- la presenza massiccia di CO_2 , presente nel biogas grezzo in concentrazioni prossime al 45%, comporta nella camera di combustione dei motori, un incremento degli NO_x e del tossico CO;
- l' H_2S , anche se presente in piccole proporzioni, si trasforma nella combustione in SO_2 (anidride solforosa) ed SO_3 (anidride solforica), che, in presenza di umidità, passano ad acido solforoso e acido solforico, principali responsabili delle piogge acide; inoltre l' H_2S è un gas altamente velenoso;
- l' HCl e l' HF , anche nelle piccolissime proporzioni presenti nel biogas, in funzione della loro alta reattività sono, nelle emissioni di scarico dei motori, dei determinanti delle piogge acide.

Per il recupero di energia dal biogas si impone dunque, la presenza di un impianto di depurazione che consenta di abbattere gli inquinanti evitando dispersioni in atmosfera, ottenendo un biogas depurato che consenta un funzionamento ottimale dei motori endotermici e un livello di emissioni in atmosfera ampiamente entro i limiti. La captazione del biogas è gestita da sistemi di tubazioni verticali ed orizzontali, disposti all'interno della massa di rifiuti, mantenuti in depressione mediante sistemi di aspirazione adeguatamente controllati; l'efficienza di captazione, intesa come portata di biogas captato rispetto al quantitativo prodotto entro il corpo discarica, dipende dai parametri progettuali e di conduzione del processo di estrazione e di posa delle reti di aspirazione, oltre che dal sistema di copertura della discarica.

3.7. I cedimenti

La chiusura definitiva dei siti di discarica è spesso impedita da cedimenti significativi, causati principalmente dalla decomposizione dei rifiuti, che incrementa i vuoti e indebolisce la struttura dei rifiuti all'interno della discarica, conducendo ad una sostanziale perdita di volume ed ai cedimenti. Altre cause dei cedimenti sono la solubilizzazione dei rifiuti nel percolato, la compattazione non completa dei rifiuti, lo spostamento delle particelle più piccole all'interno dei vuoti (raveling) generatisi a seguito di reazioni biologiche e fisico-chimiche, la consolidazione o la compressione meccanica dovuta al peso proprio dei rifiuti ed infine il carico di materiali da costruzione e strutture erette al di sopra della discarica (Sowers, 1968; Yen e Scanlon, 1975; Murphy e Gilbert, 1985; Edgers *et al.*, 1992). Edil *et al.* (1990) considerano le seguenti tipologie di meccanismi come responsabili dei cedimenti:

- meccanici: distorsione, flessione, schiacciamento e riorientamento (simili al consolidamento dei suoli organici);
- raveling: migrazione delle particelle fini all'interno dei vuoti di maggiori dimensioni;
- cambiamenti chimico-fisici: corrosione, ossidazione e combustione;
- decomposizione biochimica: fermentazione e decadimento.

I cedimenti immediati sono dovuti principalmente a fenomeni di tipo meccanico, che spesso si esauriscono nel giro di un mese; gli altri tre meccanismi sono importanti nel lungo periodo: i cedimenti a lungo termine sono in genere associati a compressione secondaria causata dalla degradazione del materiale all'interno della discarica come risultato di reazione fisico-chimiche e biochimiche che continuano finché il rifiuto non è inerte (Sowers, 1973).

La velocità e l'entità dei cedimenti dipendono in massima parte dalla composizione dei rifiuti, dalle pratiche operative e da fattori che influenzano la biodegradazione dei rifiuti, in particolare l'umidità (Edil *et al.*, 1990; Wall e Zeiss, 1995); stime dei cedimenti totali in una discarica variano tra il 25 ed il 50% dello spessore iniziale (Stearns, 1987); i cedimenti legati alle condizioni operative ed al carico costituiscono tipicamente il 5÷30% del totale e si verificano durante la coltivazione o poco dopo la chiusura (Sower, 1973; Edil *et al.*, 1990). I cedimenti a lungo termine dovuti alla degradazione del rifiuto possono teoricamente raggiungere il 40% dello spessore originario (Cheney, 1983;

Emberton e Prker, 1987) e si verificano gradualmente durando per anni anche dopo la chiusura della discarica ad una velocità progressivamente decrescente, che dipende dai processi di stabilizzazione che si verificano all'interno della discarica (Dodt *et al.*, 1987; Coduto e Huitric, 1990); mediamente ci si aspetta un cedimento dovuto alla decomposizione dei rifiuti pari a circa il 15% rispetto allo spessore totale (Rao *et al.*, 1977; Tang *et al.*, 1994). A causa della forte eterogeneità dei rifiuti in discarica spesso si verificano cedimenti differenziali che possono avere effetti devastanti sull'integrità delle strutture realizzate al di sopra della discarica ed al suo interno (sistema di drenaggio, sistema di raccolta del percolato, sistema di captazione del biogas) (Sowers, 1968; Stearns, 1987; Held, 1990); cedimenti differenziali possono essere anche dovuti a cambiamenti nella disposizione e nella compattazione dei rifiuti, al raveling e a carichi verticali. La selezione, il pretrattamento, l'uniforme compattazione sono alcune delle pratiche operative che possono ridurre l'entità dei cedimenti differenziali.

3.8. Discarica: processi a lungo termine

Il comportamento a lungo termine dei rifiuti in discarica non è ben accertato. È noto invece, che la discarica rappresenta un elevato rischio di contaminazione dell'ambiente, in relazione agli elevati quantitativi di metalli pesanti e di altre sostanze pericolose in essa accumulati. I metalli presenti nella fase solida possono essere interessati da fenomeni di lisciviazione ad opera delle acque di infiltrazione, che determinano la mobilitazione dei metalli. I metalli così disciolti vengono trasportati dal flusso d'acqua verso la parte inferiore del cumulo, dove possono verificarsi anche dei fenomeni di precipitazione che vanno a influenzare la composizione chimica del percolato. I principali processi che determinano la mobilità degli ioni metallici sono: fenomeni di complessazione, reazioni di ossido-riduzione, reazioni di precipitazione e dissoluzione, fenomeni di adsorbimento, scambio ionico ecc. La solubilità resta comunque strettamente influenzata dalle variazioni di pH, di potenziale redox, dalla presenza di agenti complessanti come i cloruri, i solfati, i carbonati, gli acidi organici, e in particolare dalle caratteristiche fisico-chimiche della fase solida. È possibile comunque osservare che la solubilità e il rilascio di metalli tossici in fase liquida siano modesti nel breve periodo.

Per “lungo periodo” si intende un arco temporale che va dai cento ai circa mille anni. Il processo di degradazione, che interessa i rifiuti in discarica, si protrae per tempi molto lunghi; i principali studi condotti finora si basano sull’osservazione delle fasi iniziali del processo di degradazione ovvero quella aerobica iniziale e la successiva fase anaerobica (Farquhar and Rovers, 1973; Chian and DeWalle, 1976; Ehrig, 1989; Barlaz *et al.*, 1992; Bozkurt and Neretnieks, 1997). La fase anaerobica è essenzialmente scomponibile in due sottofasi: la fase anaerobica acida e la successiva fase metanigena che porta alla produzione di biogas. La successiva fase, chiamata “fase umica”, della quale non si è in grado di stimare con sufficiente approssimazione la durata, segue la fase metanigena protrandosi probabilmente per migliaia di anni (Bozkurt *et al.*, 1999, Bozkurt *et al.*, 2000). Alcuni dati di letteratura mettono in evidenza come solo una piccola frazione dei metalli presenti nella matrice solida, può essere lisciviata dalle acque di percolazione, durante i primi decenni successivi al conferimento dei rifiuti in discarica (Ehrig 1983, Christensen and Tjell, 1984). La conseguenza è che il contenuto residuo è potenzialmente disponibile per essere ceduto alla fase liquida negli anni successivi. In uno studio del 1989, condotto da Belevi e Baccini, si è osservato che al termine della fase metanigena, il 99.9% dei metalli pesanti era presente nella matrice solida residua al processo di degradazione. Gli stessi autori hanno messo in evidenza che il trasferimento di sostanze contaminanti dalla fase solida a quella liquida sia decrescente nel tempo, evidenziando il potenziale di pericolosità residua della discarica. L’estrema variabilità della composizione delle acque di percolazione nel tempo detta comunque la necessità di utilizzare molta cautela nelle considerazioni che vengono fatte; infatti le variazioni delle condizioni ambientali a lungo termine si riflettono sulla composizione e sulle caratteristiche del percolato così come sulla mobilità dei metalli pesanti; basti pensare alle variazioni di pH che in fase umica si possono verificare e che possono portare ad un rilascio di metalli da parte della matrice solida. Può accadere anche che penetrando dell’ossigeno nel cumulo, si vengano a determinare delle zone aerobiche all’interno delle quali si modificano i legami con cui gli ioni metallici sono legati ai composti organici. Infatti, l’ossidazione dei composti organici residui porta alla produzione di anidride carbonica, che può determinare una riduzione del valore di pH al di sotto della neutralità. Tale decremento potrebbe quindi portare alla rimobilizzazione dei metalli pesanti accumulati e di questo è importante tenerne conto.

Sufficienti conoscenze si hanno riguardo il potenziale effetto che le sostanze organiche hanno sulla mobilitazione di metalli tossici; in particolare l'emissione a lungo termine di tali sostanze va relazionata allo svolgersi di diversi processi di natura fisica, chimica e biologica che interessano il corpo discarica.

Diversi sono stati i modelli elaborati negli ultimi anni al fine di valutare l'evoluzione chimica dei rifiuti industriali e dei rifiuti solidi urbani ad elevato contenuto organico e il rilascio di metalli pesanti. Particolare attenzione è stata dedicata ai legami che i metalli pesanti instaurano con le sostanze umiche, ai solfuri e ai fenomeni di trasporto in fase liquida, alle reazioni causate dalla presenza di ossigeno, alla presenza di FeOOH e a fenomeni di tamponamento del pH. Inoltre si è studiata la capacità che le sostanze umiche hanno di legare Cd, Cr, Pb, Zn e Hg e si è osservata la possibilità da parte delle stesse di legare in parte Ca, Fe e Al; tale aspetto è molto importante poiché, a lungo termine, la sostanza organica residua al processo di degradazione, è presente principalmente come sostanza umica. Studi condotti su discariche reali hanno messo in evidenza come la calcite, stimata 1 mol/kg rifiuto secco, sia il principale agente in grado di tamponare le variazioni di pH. Da un semplice calcolo è possibile evidenziare che l'alcalinità dei rifiuti è sufficientemente elevata da tamponare l'acidità prodotta dall'ossidazione dei solfuri e dal processo di degradazione della sostanza organica, per cui è possibile ipotizzare che una sensibile rimobilizzazione dei metalli, a causa di bassi valori di pH, sia possibile solo a lungo termine.

La mobilità dei metalli pesanti è fortemente influenzata dal pH, dal potenziale redox e dalla presenza di sostanze in grado di assorbire ioni metallici. A loro volta questi parametri sono influenzati da una serie di processi che possono interessare i rifiuti presenti in discarica e in particolare la frazione organica degli stessi; la comprensione di tali processi può dunque consentire una possibile previsione del comportamento dei rifiuti a lungo termine. A dispetto dell'importanza che il valore del pH riveste in discarica, le informazioni sui processi che portano ad un incremento o un abbassamento del suo valore sono relativamente scarse. La maggior parte degli studi focalizzano l'attenzione sulla fermentazione metanigena dei rifiuti solidi urbani, vedendo nel metano una valida risorsa biologica del processo di degradazione in discarica. Non esistono invece delle informazioni sistematiche che consentano una valida possibilità di prevedere l'evoluzione del pH nel tempo: generalmente il comportamento del pH a lungo termine può essere influenzato dalla presenza di acque meteoriche di infiltrazione

ricche di ossigeno, dalla presenza di ossigeno e anidride carbonica nel cumulo e dalla capacità tampone residua dei rifiuti. La produzione di anidride carbonica è associata principalmente alla degradazione delle sostanze organiche in condizioni anaerobiche. La presenza di ossigeno può determinare in alcune aree della discarica condizioni aerobiche che portano alla riduzione del valore del pH, inoltre la scarsa disponibilità a lungo termine di sostanza organica rallenta le reazioni di ossidazione, quindi riduce la quantità di ossigeno consumata dalle stesse e ne facilita la diffusione in discarica. Questo porta a una riduzione delle condizioni riducenti e se la capacità di tamponare le variazioni di pH è scarsa, i metalli possono facilmente dissolversi nelle acque interstiziali ossigenate a carattere acido; i metalli così disciolti vengono trasportati dal flusso di acqua all'interno del deposito e potrebbero essere ulteriormente interessati da fenomeni diffusivi. Quindi l'ingresso di ossigeno in discarica può determinare delle condizioni per le quali le sostanze organiche e i solfuri vengono ossidati rilasciando gli ioni metallici che legavano. Il problema può essere studiato separatamente per rifiuti ad elevato contenuto organico, come rifiuti solidi urbani e alcuni rifiuti industriali, e rifiuti a basso contenuto organico con particolare riferimento ai residui di un trattamento termico. Essendo interessati al comportamento a lungo termine, si considererà come punto iniziale il termine della fase metanigena. Le previsioni possono essere condotte sulla base di dati provenienti da esperienze sul campo, esperienze di laboratorio e modelli teorici. Le esperienze di laboratorio consentono di studiare processi specifici come quello di degradazione della frazione organica dei rifiuti; i risultati possono essere impiegati nella determinazione dei principali parametri cinetici e nella formulazione di previsioni a breve-medio termine. Le difficoltà che spesso si incontrano sono associate alla difficile riproducibilità delle condizioni reali, a causa del fatto che molti processi in discarica reale hanno un'estensione temporale impossibile da riprodurre in laboratorio. Le esperienze su campo offrono ovviamente dati più rappresentativi ma legati a processi molto lenti e prolungati nel tempo, che consentono di avere una visione chiara nel periodo medio-breve, ma che comunque non consentono delle previsioni a lungo termine. I modelli possono essere usati per effettuare delle previsioni sia sul breve che sul lungo periodo e su come variano i processi al variare delle diverse condizioni ambientali. Tali modelli richiedono il supporto dei dati provenienti dalle esperienze di laboratorio e della verifica dei risultati sulla base di dati reali disponibili.

3.8.1. Processi chimici che a lungo termine influenzano il rilascio di metalli pesanti

La frazione organica è la principale responsabile del diverso comportamento a lungo termine. Possiamo pensare allora, di destinare le nostre considerazioni al caso di rifiuti con elevato contenuto di sostanza organica e rifiuti costituiti essenzialmente da inorganici come i residui dell'incenerimento di rifiuti solidi urbani. In entrambi i casi i volumi e gli spessori realizzati in discarica sono molto elevati.

3.8.1.1. Rifiuti ad elevato contenuto organico

I rifiuti presenti in una discarica sono costituiti da una complessa miscela di composti organici e inorganici caratterizzati da proprietà fisiche e chimiche estremamente variabili e in continua evoluzione nel tempo. La composizione e la struttura dei composti inorganici cambia a causa di diversi meccanismi e in particolare per il dilavamento esercitato dalle acque di percolazione. La frazione organica invece, oltre ad essere in parte dilavata, è soggetta al processo di degradazione biologica, che può avvenire sia in condizioni aerobiche che anaerobiche; in entrambi i casi le macromolecole complesse che costituiscono i composti organici vengono idrolizzate in sostanza organica disciolta ad elevato peso molecolare e successivamente in composti più semplici a basso peso molecolare. Quest'ultime, sono le principali interessate del processo di degradazione biologica che le converte in anidride carbonica e acqua oppure in metano.

La degradazione durante la fase metanigena porta alla formazione di un substrato residuo poco degradabile che riduce l'attività batterica, si può pensare a questo momento come l'inizio della fase umica. I composti organici residui sono ora presenti in uno stato di stabilità maggiore rispetto ai composti da cui derivano e sono essenzialmente rappresentati da composti umici. Se si venisse in tali condizioni a determinare una disponibilità di ossigeno, le reazioni di ossidazione di tali composti sarebbero talmente lente da non consentire il completo utilizzo dell'ossigeno presente, disponibile per fenomeni di diffusione o di infiltrazione di acque meteoriche ossigenate. Si potrebbero creare aree in condizioni aerobiche, con conseguente produzione di anidride carbonica ed abbassamento del valore del pH, a causa della scarsa capacità tampone residua del cumulo.

La solubilità in acqua dei composti umici ad elevato peso molecolare è estremamente variabile, ma in generale è possibile affermare che un incremento del peso molecolare induca una riduzione della solubilità. La presenza di tali acidi può comportare dei fenomeni di acidificazione dell'acqua, che aumenta la mobilità dei metalli che vengono portati in soluzione come complessi solubili (Ciavatta *et al.*, 1993). Per contro, possono determinarsi delle condizioni ambientali tali da rendere stabile la matrice solida organica per periodi molto lunghi e, in relazione all'elevata affinità che questa ha con i metalli disciolti, consentirne l'assorbimento e ritardare in questo modo la lisciviazione degli stessi dal cumulo.

I composti dello zolfo presenti nei rifiuti, possono, in condizioni anaerobiche, portare alla formazione di solfuri che legano i metalli come solfuri metallici. Tali solfuri rivestono un ruolo importante, in quanto in forte competizione con gli acidi organici e gli altri agenti complessanti. Le principali cause che determinano il rilascio di metalli pesanti in fase metanigena sono il rilascio di metalli complessati dalla materia organica e il trasporto degli stessi da parte delle acque di percolazione sotto forma di particolato solido, come piccole particelle o colloidali. In questo modo i metalli possono essere facilmente trasportati ed eventualmente restare all'interno della discarica. Al termine della fase metanigena, la frazione organica facilmente degradabile è stata consumata e l'intrusione di ossigeno può determinare lo sviluppo di condizioni ossidanti; questo può portare alla presenza di acque ossigenate a carattere acido in grado di innescare una serie di reazioni determinanti la solubilizzazione e la lisciviazione dei metalli. In questo caso, i metalli possono essere interessati da fenomeni di trasporto al di fuori del corpo discarica, trasporto che può essere causato anche da diffusione, che nel lungo periodo assume un ruolo dominante nel veicolare i metalli pesanti. È stato poi osservato che alcuni dei metalli più comuni, come ferro e alluminio, possono, in forma ossidata, manifestare elevate proprietà adsorbenti. In particolare l'idrossido ferrico, presente nel materiale conferito in discarica o formatosi per corrosione dei materiali ferrosi depositati, è caratterizzato da un elevato potere adsorbente nei confronti dei principali metalli di interesse, che sembra essere associata all'elevata superficie specifica (Dzombak and Morel, 1990). Quindi il ferro, comunemente presente nei depositi di rifiuti, può, in determinate circostanze, ridurre la mobilità dei metalli tossici. Comunque, in condizioni ossidanti, le forme ridotte dello zolfo che legano i metalli, possono essere ossidate e dar luogo a fenomeni di rilascio. Allo stesso modo, i metalli

legati ai carbonati possono essere risolubilizzati a causa di un decremento del pH o un incremento della pressione parziale dell'anidride carbonica. Si può concludere che in una prospettiva di lungo periodo il rilascio dei metalli possa essere essenzialmente associato alle caratteristiche della sostanza organica e in particolare alla sua biodegradabilità. La situazione reale è resa ancora più complessa a causa dell'eterogeneità che caratterizza i cumuli di rifiuti conferiti in discarica e che può determinare l'instaurarsi di condizioni e processi diversi nelle diverse parti del deposito; in questo modo le diverse fasi del processo di degradazione possono essere raggiunte in tempi diversi in punti diversi della discarica.

3.8.1.2. Rifiuti inorganici o a scarso contenuto organico

La descrizione dei processi che interessano i residui di un processo di incenerimento è simile a quella dei rifiuti organici precedentemente trattati, fermo restando una serie di differenze che verranno di seguito illustrate.

Le scorie, provenienti da un trattamento termico, sono costituite essenzialmente da silicati di alluminio e composti del calcio e del ferro in forma cristallina o amorfa (Yan, 1998). I metalli presenti si trovano principalmente come solfuri, ossidi, idrossidi e carbonati ed è possibile osservare che, per la maggior parte dei metalli, il contenuto per unità di massa di rifiuto è maggiore rispetto a quella dei rifiuti ad elevato contenuto organico. Yan (1998), ha osservato che la quantità di metalli presenti nelle scorie può essere da dieci fino a cento volte superiore a quella presente negli elementi naturali.

Il conferimento in discarica di questi materiali determina la possibilità che i metalli in essi contenuti possano essere lisciviati dalle acque interstiziali e percolare all'interno del deposito. La composizione e le caratteristiche dell'acqua cambiano nel tempo in relazione alle variazioni di pH, potenziale redox, presenza di agenti complessanti, caratteristiche e composizione del materiale conferito. Nel caso delle scorie, la maggior parte dei metalli tossici sono concentrati nella fase vetrosa oppure adsorbiti sulla superficie dei cristalli. La fase vetrosa inoltre reagisce molto lentamente e di conseguenza il rilascio di metalli è determinato dalle cinetiche di reazione (Yan, 1998). Il rilascio in questo caso è determinato da fenomeni di desorbimento dalla superficie delle particelle e da processi di dissoluzione della fase solida. È importante osservare che tale rilascio può essere dovuto anche a fenomeni di diffusione dall'interno delle particelle e dalla corrosione superficiale delle stesse. La lisciviazione dei metalli è

invece profondamente influenzata dalla velocità di reazione, dal tempo di contatto con l'acqua, da fenomeni diffusivi ecc. È importante osservare che il verificarsi di fenomeni di sovrassaturazione delle acque di percolazione, possono causare la precipitazione e la formazione di minerali anche originariamente non presenti nel rifiuto e per questo indicati come secondari.

3.8.1.3. Fronte di reazione

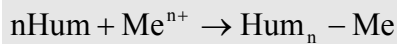
L'evoluzione dei diversi processi associati alla degradazione dei rifiuti, è caratterizzata da valori di pH prossimi alla neutralità e condizioni fortemente riducenti; questi valori pur evolvendosi nel tempo non variano molto per la presenza di materiali con proprietà tamponanti. A tamponare le variazioni di pH sono essenzialmente l'ossido di calcio, idrossidi, carbonati e silicati di alluminio. In queste condizioni molti dei metalli tossici presenti sono caratterizzati da una scarsa solubilità. Tale capacità tampone può essere ridotta dalla presenza di ossigeno o di anidride carbonica oppure dalla presenza di acque di infiltrazione a carattere acido. Può accadere, quindi, che il valore di pH decresca e il potenziale redox aumenti: in tal caso la mobilità dei metalli va ad aumentare. I metalli vengono interessati da fenomeni di trasporto che tendono a spostarli negli strati inferiori del cumulo, generalmente caratterizzati da valori di pH superiori e valori di potenziale red-ox inferiori; si possono così verificare dei fenomeni di precipitazione e ricollocazione dei metalli solubilizzati dalla parte superiore e si determina così un fronte di reazione che avanza progressivamente verso gli strati inferiori della discarica (figura 3.9). Il fronte è caratterizzato da una solubilità dei metalli molto diversa dagli altri strati e condizioni di questo tipo sono state osservate anche in alcuni fenomeni naturali (Cross *et al.*, 1991).

3.8.2. Processi che interessano il rilascio dei metalli pesanti

La mobilità dei metalli conferiti in discarica insieme ai rifiuti e quindi, la loro pericolosità nei confronti dell'ambiente, dipende in parte dalle proprietà complessanti della frazione organica presente. Tali proprietà sono essenzialmente associate alla capacità che i solfuri e le sostanze umiche hanno di legare i metalli.

Le condizioni che caratterizzano la maggior parte delle discariche in fase di esercizio e quelle in fase di post-chiusura, sono ancora anaerobiche e i composti dello zolfo sono

presenti in forma ridotta come solfuri. I metalli possono essere invece presenti come minerali, come impurità in fase amorfa, legati a composti organici o adsorbiti sulla superficie dei minerali. A lungo termine, in fase umica, è stimabile che circa un terzo della frazione organica conferita in discarica sia ancora presente e quasi interamente sotto forma di composti umici. È possibile osservare come nel suolo e nei sedimenti, gli acidi umici tendono ad essere principalmente presenti nella frazione organica. Le reazioni di complessazione con cui le sostanze umiche legano i metalli può essere simbolicamente scritta nel seguente modo:



dove Hum rappresenta la sostanza umica ed Me indica simbolicamente il metallo.

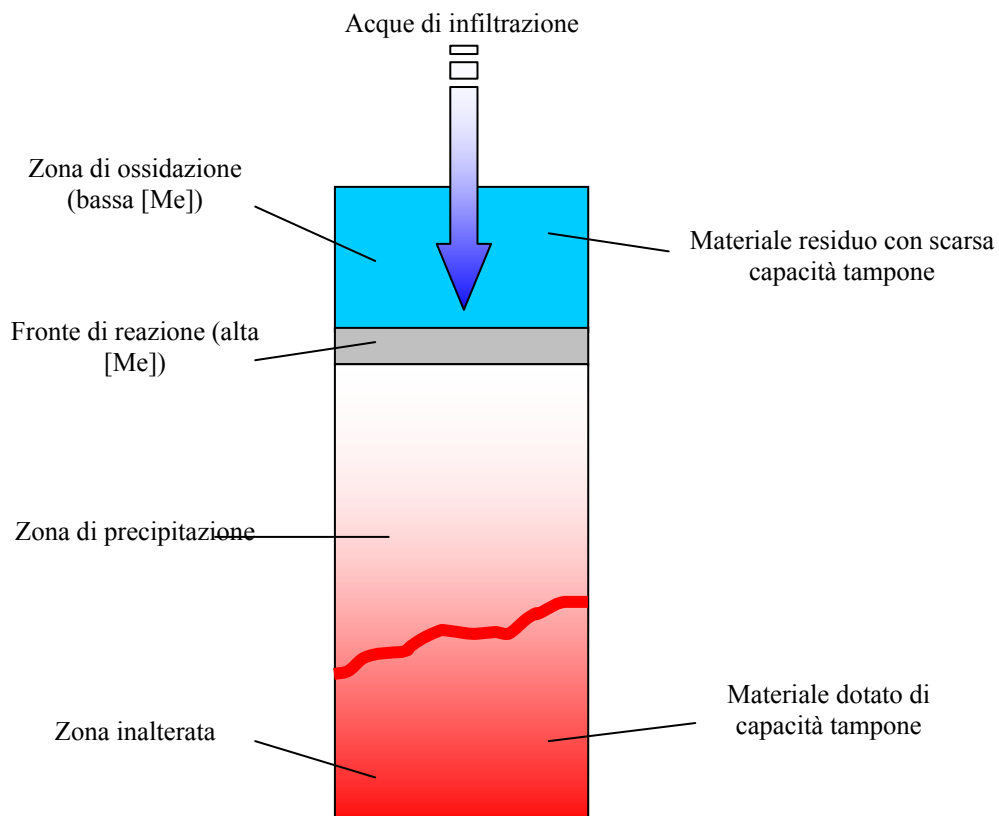


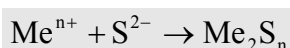
Figura 3. 9 – Schema del fronte di reazione ([Me] indica la concentrazione di un generico metallo)

La matrice organica, e in particolare le sostanze umiche, formano dei complessi con i metalli che possono portare a una riduzione o a un incremento della concentrazione nelle acque interstiziali, a seconda che il legame avvenga con delle sostanze umiche

fissate alla fase solida oppure a loro volta mobili quindi dilavabili. Osservando però, che la frazione fissata è di diversi ordini di grandezza superiore, è possibile affermare che i metalli vadano a legarsi solo alla parte fissa della frazione organica, che gioca un ruolo fondamentale sulla mobilità dei metalli nel lungo periodo; è stato stimato che le sostanze umiche siano in grado di legare 1 meq/g e che questa sia la quantità massima per qualsiasi ione metallico. In realtà il valore massimo raggiungibile è inferiore a causa della competizione tra i metalli e quella con i protoni. Inoltre, tale capacità risulta essere strettamente correlata al valore del pH e alla presenza di altri ligandi; valori tipici provenienti da diverse esperienze sembrano indicare dei valori variabili tra 0.2 – 40 meq/g di sostanza umica (Bozkurt *et al.*, 1997), ma è importante osservare che il valore massimo è imputabile ad altri processi di complessazione.

È stato inoltre osservato che la capacità di legare ioni metallici in complessi, da parte delle sostanze umiche, varia a seconda del metallo considerato. Per rifiuti contenenti sostanze organiche, dati di letteratura indicano che tali sostanze, qualora siano presenti, abbiano la capacità di legare tutti i diversi metalli tossici (Cd, Cr, Pb, Hg, Zn) comunemente presenti, ma anche una piccola porzione di altri metalli come Ca, Fe e Al; questo sta a indicare che l'affinità delle sostanze umiche sia maggiore nei confronti dei metalli appartenenti al primo gruppo.

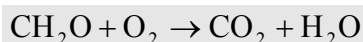
Per quanto riguarda invece i composti dello zolfo presenti, possono dar luogo in condizioni anaerobiche alla formazione di composti ridotti e legare gli ioni metallici come solfuri. La reazione può essere semplicemente schematizzata nel seguente modo:



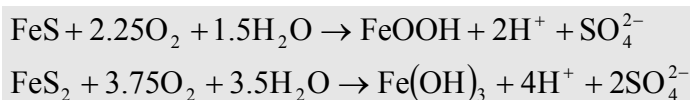
In condizioni anaerobiche, i solfuri sono in grado di formare dei complessi poco solubili con molti metalli, ma generalmente, la quantità di solfuri disponibili non è sufficiente a legare tutti i metalli presenti. Tale considerazione è rafforzata dall'elevata affinità che i solfuri hanno con il ferro. Dati di letteratura indicano che i metalli che precipitano prima sono nell'ordine Hg, Pb, Cd, Zn e che una frazione di ferro precipita come FeS e FeS₂.

È stato osservato come le condizioni di eterogeneità nel cumulo di rifiuti vanno a limitare la possibilità di formare dei complessi con i metalli; per contro, se i rifiuti venissero miscelati e omogeneizzati, le sostanze umiche e i solfuri sarebbero in grado di legare una frazione molto più elevata di metalli tossici presenti. Bisogna ricordare che la presenza di ossigeno può portare all'ossidazione dei complessi che le sostanze umiche formano con i metalli e dei solfuri metallici provocando il rilascio di metalli. Questo è

da associare a un abbassamento del valore del pH delle acque interstiziali a causa della formazione di acido solforico per ossidazione dei solfuri e di acido carbonico per la presenza di anidride carbonica prodotta dalle reazioni di ossidazione delle sostanze umiche. Comunque, il rilascio di metalli è fortemente influenzato dalla quantità di ossigeno che penetra nel cumulo (Bozkurt *et al.*, 1999). Tale quantità può dipendere dalla diversa tipologia costruttiva della discarica e vi sono differenti processi con cui l'ossigeno può penetrare nel cumulo. I differenti studi condotti mettono in evidenza che il trasporto di ossigeno possa avvenire per fenomeni di diffusione, convezione e avvezione, all'interno di una discarica satura o insatura. La reazione di ossidazione della sostanza organica, viene comunemente rappresentata dalla seguente reazione:

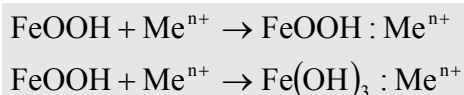


La presenza di ossigeno in discarica può portare all'ossidazione dei solfuri prima che avvenga il completo consumo da parte delle reazioni di ossidazione delle sostanze umiche (Langmuir, 1997), ciò rende inevitabile l'ossidazione dei solfuri. In particolare l'ossidazione del solfuro di ferro porta alla produzione di acidità secondo la seguente reazione:



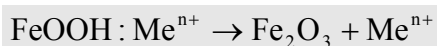
È importante osservare come il composto FeOOH dimostri un'elevata capacità di adsorbire i metalli pesanti, quindi è ipotizzabile che se avviene l'ossidazione del solfuro di ferro, il prodotto di reazione FeOOH assieme alle sostanze umiche siano in grado di legare ioni metallici. Purtroppo non esistono dati di letteratura relativi alla competizione per i metalli pesanti da parte delle due sostanze. Per quanto riguarda invece il ferro non presente sottoforma di solfuro, può essere trovato in forma ossidata come ossido ferrico idrato.

La reazione con cui tale composto lega parte dei metalli è la seguente:



Tale capacità è fortemente correlata al valore del pH, come indicato dagli andamenti tipici delle curve di adsorbimento che riportano delle variazioni prossime al 100% per variazioni di pH di 1-2 unità (Förstner, 1995). È possibile osservare, inoltre, che una grossa quota della sostanza inorganica presente è costituita da allumino-silicati (Yan,

1998), che possono, per idrolisi, dar luogo alla formazione di minerali argillosi i quali, grazie alle loro proprietà di scambio ionico e adsorbenti, possono contribuire al trattenimento dei metalli. È importante osservare che con il tempo, l'ossido ferrico idrato (FeOOH), può cristallizzare formando ematite e i metalli possono ancora essere rilasciati secondo la seguente reazione:



Lagier *et al.*, (1999) hanno osservato il comportamento di tre metalli pesanti all'interno di discariche contenenti rifiuti organici, in seguito all'influenza di sostanze ossidanti e macromolecole complessanti. Da tale esperienza è emerso che Cu, Ni e Cd, normalmente immobilizzati sotto forma di solfuri metallici insolubili a causa della presenza di zolfo nei rifiuti e delle condizioni anaerobiche presenti in discarica, possono essere rimobilizzati a causa della presenza di acidi umici e fulvici. Quest'ultimi sono infatti delle macromolecole ad elevato peso molecolare caratterizzate da elevate capacità complessanti e presenti nel percolato di discariche di età superiore ai dieci anni, fino a valori del 50% di carbonio totale; la presenza di tali sostanze sembra incrementare la solubilità dei metalli. Per quanto concerne invece, l'effetto degli ossidanti, è stato osservato che l'ossidazione dei solfuri a solfati provoca un abbassamento del pH e la conseguente solubilizzazione dei metalli pesanti.

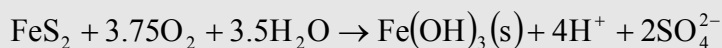
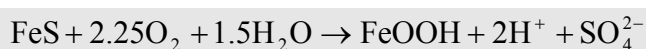
3.8.3. L'evoluzione temporale del pH

L'andamento del pH è condizionato da una serie di processi che avvengono all'interno del cumulo di rifiuti. È necessario dunque, comprendere quali siano i principali fattori che vanno a influenzare la sua evoluzione temporale.

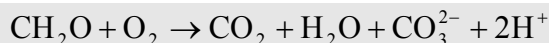
L'elevata eterogeneità dei rifiuti comporta una serie di possibili reazioni che insieme possono determinare la variazione del valore del pH e la possibilità, da parte del cumulo, di tamponarle. Le principali reazioni che portano alla produzione di acidità o al suo consumo, possono essere così riassunte:

● *Reazioni che portano a un incremento dell'acidità:*

► solfuri:

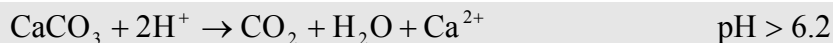


► sostanza organica:



● *Reazioni che portano a una riduzione dell'acidità:*

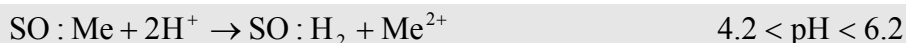
► carbonati:



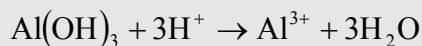
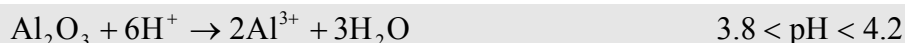
► silicati:



► scambio ionico:



► alluminio

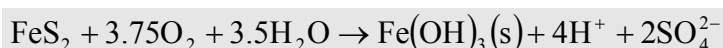


► ferro



In un ambiente caratterizzato da elevati valori di pH, associati alla presenza di sostanze in grado di tamponare le sue variazioni, i metalli presenti vengono generalmente trattenuti dalla matrice solida. Il percolato sarà allora caratterizzato da concentrazioni di metalli pesanti molto basse. Un decremento del valore del pH riduce la possibilità di ritenere i metalli, che tendono a solubilizzare nelle acque di percolazione. Da un punto di vista quantitativo, la presenza di metalli in fase liquida dipende dalla capacità dei rifiuti di neutralizzare l'acidità formatasi. Le reazioni precedentemente riportate sono le maggiori responsabili di un possibile incremento dell'acidità del sistema e determinano un iniziale decremento del pH. Tale variazione causa la dissoluzione delle sostanze tamponanti fino al raggiungimento di un nuovo equilibrio. A questo punto, una produzione di acidità può provocare un'ulteriore riduzione del pH ed una conseguente dissoluzione di altre sostanze presenti nel deposito prevenendo un'ulteriore riduzione del pH. Il carbonato di calcio (CaCO_3) presente in forma solida dimostra elevate proprietà tamponanti per valori di pH variabili dal campo neutro a quello basico ($\text{pH} > 6.2$), (Stigliani, 1996), tendendo a passare dalla fase solida a quella liquida in caso di acidificazione del sistema. Qualora la presenza di sostanze acide porti al completo consumo dei carbonati il processo viene controllato da alcuni minerali argillosi e in particolare dagli allumino-silicati, i quali dimostrano un'elevata resistenza alle

variazioni di pH (Stumm e Morgan, 1996). In questo caso, la reazione che porta alla riduzione degli ioni idrogeno disciolti è di scambio ionico. Anche in questo caso un'ulteriore riduzione del valore del pH può portare alla mobilitazione dei metalli presenti nei rifiuti. Guardando ora alle principali reazioni di ossidazione che portano alla produzione di acidità, il processo che ha un maggior peso sul decremento del pH è l'esposizione della pirite (FeS_2) all'ossigeno atmosferico e all'umidità secondo la già citata reazione:



È possibile stimare come la presenza di 10 g di pirite in 300 l di acqua possa portare a un decremento del pH da 7 a 3. Come è possibile osservare dalla reazione, l'ossidazione di una mole di FeS_2 porta alla produzione di quattro moli di H^+ , la presenza di CaCO_3 che viene consumato per dissoluzione, va però ad impedire la variazione del pH. Flyhammar and Håkansson (1997), ha stimato, per rifiuti degradati, un contenuto di carbonati pari a circa 0,15 moli/kg di rifiuto secco; Belevi e Baccini (1989) hanno invece stimato per un rifiuto parzialmente stabilizzato, la capacità di neutralizzare 6 moli H^+ /kg rifiuto secco. Un secondo importante processo riguarda l'ossidazione della sostanza organica che dà luogo alla produzione di anidride carbonica; questo comporta un incremento della sua pressione parziale rispetto a quella atmosferica, contribuendo alla riduzione del pH. Infatti, la pressione parziale in atmosfera è $10^{-3.5}$, mentre all'interno della discarica è stato possibile osservare valori maggiori di diversi ordini di grandezza. Alcune stime hanno indicato un periodo di tempo superiore a 3000 anni per garantire il consumo completo delle sostanze con potere tampone presenti in un rifiuto parzialmente stabilizzato: per questo è possibile ipotizzare nel lungo periodo un consistente rilascio di metalli a causa di un decremento del valore del pH. È possibile inoltre osservare che l'eterogeneità dei rifiuti e quindi la disomogenea distribuzione spaziale delle sostanze tamponanti, oppure l'esistenza di vie di flusso preferenziali, possono portare a fenomeni locali di consumo completo di tali sostanze e a un conseguente decremento del valore di pH fino a valori compresi fra 3 e 4.

Capitolo 4

LA DISCARICA PER RIFIUTI PRETRATTATI

Le discariche di rifiuti solidi urbani possono avere un impatto sull'ambiente tale da determinare conseguenze negative che si prolungano per secoli. Questo in relazione allo sviluppo di emissioni a lungo termine, precedentemente descritte, la quale limitazione sembra non essere possibile mediante le più tradizionali tecniche di smaltimento finale dei rifiuti, che consistono:

- nella degradazione anaerobica del rifiuto;
- nell'estrazione di biogas da discarica;
- nel contenimento della produzione di percolato.

Una gestione tradizionale comporta una serie di problemi, associati ad esempio all'intasamento dei sistemi di drenaggio e raccolta del percolato, e soprattutto, ad un livello di emissioni odorigene tale da rendere ormai una discarica un impianto malvisto e non voluto e che, alla luce degli ultimi avvenimenti nazionali, spinge le persone a formare “muraglie umane” per evitare l'apertura di nuove discariche o l'esercizio di quelle esistenti gestite con tale approccio. Le future generazioni necessitano quindi di un concetto di smaltimento finale che tuteli da un lato la loro salute, dall'altro il loro benessere sociale.

Al fine dunque, di ridurre l'impatto di una discarica e renderla accettabile sia da un punto di vista sociale che ambientale, le principali strategie di sviluppo sostenibile sono:

- il pretrattamento dei rifiuti, che comprende processi di natura meccanico-biologica e processi termici;
- l'aerazione *in situ* dell'ammasso dei rifiuti, che può essere naturale oppure forzata;

- l'immissione *in situ* di acqua nell'ammasso di rifiuti (*flushing bioreactor*) oppure il trattamento *off-site* degli stessi.

Confrontando il comportamento delle diverse tipologie di rifiuti in discarica si è potuto osservare come:

- rifiuti tal quali conferiti in discariche tradizionali anaerobiche comportano un elevato livello di emissioni, con alte concentrazioni di COD, BOD e ammoniaca; la produzione di biogas è ritardata dalla prolungata fase acida iniziale;
- il pretrattamento dei rifiuti consente, anche in discariche gestite con criteri tradizionali, una forte riduzione dei livelli di emissione in termine COD, BOD e ammoniaca. I livelli di emissione sono comunque elevati, con BOD tipici dell'ordine di 1500 mg/l;
- il pretrattamento consente inoltre di accelerare la produzione di biogas e di incrementare la produzione totale dello stesso;
- il flushing consente una rapida riduzione dei livelli di emissione dei principali parametri di interesse (comporta però la necessità di trattare delle grandi quantità di percolato);
- l'aerazione dell'ammasso di rifiuti, sia essa di tipo aerobico o semiaerobico, consente una rapida e marcata ossidazione della frazione organica e la riduzione dell'azoto ammoniacale attraverso la reazione di nitrificazione;
- la combinazione di adeguati pretrattamenti dei rifiuti, aerazione dell'ammasso ed eventualmente il flushing, ottimizzano i vantaggi offerti da ciascuna delle singole soluzioni proposte e determinano una marcata riduzione delle concentrazioni residue nell'ammasso dei rifiuti.

Una gestione che preveda una o più soluzioni combinate di questo tipo presenta enormi vantaggi da un punto di vista delle emissioni e quindi nella riduzione dell'impatto ambientale, ma esistono anche una serie di problematiche da affrontare, tra cui, in relazione ai precedenti punti:

- alcune tipologie di pretrattamento dei rifiuti non garantiscono, per problemi di natura tecnica e gestionale, l'apprezzabile riduzione della pericolosità di alcune sostanze;
- problemi di intasamento e ostruzione degli impianti di aerazione;
- problemi idraulici associati alla distribuzione e alla circolazione dell'acqua nell'ammasso.

4.1. Effetti del pretrattamento dei rifiuti sul loro comportamento in discarica

Gli effetti del pretrattamento meccanico–biologico sui rifiuti sono così riassumibili:

- riduzione in volume e in peso del materiale di partenza variabile tra 30 e 50% in relazione alla composizione del rifiuto e alla configurazione dell'impianto;
- igienizzazione del materiale;
- riduzione dimensionale e omogeneizzazione;
- riduzione del contenuto di umidità a valori variabili tra 30 e 50%;
- incremento della densità, riduzione del volume dei pori;
- riduzione del contenuto di carbonio superiore al 50% in relazione alla tipologia di trattamento subito.

Il diverso comportamento del rifiuto in discarica associato a tali variazioni, porta a:

- riduzione del contenuto di carbonio nel cumulo di rifiuti;
- riduzione dell'attività biologica;
- riduzione della durata della fase acida;
- riduzione dell'intensità del processo di degradazione biologica in discarica;
- riduzione delle emissioni gassose fino 90%;
- riduzione della produzione di percolato fino 80%;
- incremento della densità del cumulo;
- riduzione della permeabilità dell'ammasso di rifiuti (Scheelhaase e Bidlingmaier, 1999, Dach *et al.*, 1999):
 - ▶ conducibilità idraulica in condizioni sature: $k_f < 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$
 - ▶ conducibilità per il gas: $k_o < 1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$
- possibilità di ottenere, grazie all'omogeneità del cumulo, uno strato superficiale sufficientemente piano;
- riduzione dei cedimenti del cumulo nel tempo.

Al fine di accertare il potenziale livello di emissioni, uno dei parametri che possono essere scelti, è il contenuto in carbonio, che rappresenta una misura dell'attività biologica dei rifiuti pretrattati, in quanto la frazione biodegradabile del rifiuto è costituita da composti del carbonio che a seguito della stabilizzazione nel corpo discarica vengono rilasciati sottoforma di CO_2 e CH_4 nelle emissioni gassose e come

TOC nelle emissioni liquide. La produzione di biogas varia in relazione alla tipologia di pretrattamento che il rifiuto subisce e quindi all'attività biologica del prodotto del trattamento stesso. Per un rifiuto tal quale, è stata stimata una produzione di biogas potenziale superiore a 200 Nl/kg di materiale secco (circa pari a 110 gC/kg). Un moderato pretrattamento del rifiuto può portare alla riduzione di tale valore fino a circa 100 Nl/kg di materiale secco; un trattamento più spinto consente di raggiungere valori inferiori a 20 Nl/kg di materiale secco (circa pari a 10 gC/kg) che corrisponde a una riduzione nella produzione potenziale di biogas superiore al 90%.

La frazione percentuale di metano nelle emissioni gassose che caratterizzano la fase metanigena si attesta, per rifiuti pretrattati per via meccanico-biologica, intorno al 55%, mentre il restante 45% è costituito principalmente da anidride carbonica. Anche il carico organico che caratterizza il percolato va a diminuire all'aumentare dell'intensità del pretrattamento; inoltre in fase metanigena lo stesso carico diminuisce in relazione all'incremento della produzione di biogas. Il pretrattamento del rifiuto può portare ad una riduzione del carico organico del percolato superiore all'80%, passando da valori tipici iniziali di 6000 – 60000 mgTOC/l a valori variabili tra 1000-4000 mgTOC/l. L'aliquota di carbonio soggetta a dilavamento da parte delle acque di percolazione è in media 1.7gC/kg di materiale secco. La diversa intensità del pretrattamento porta a livelli potenziali di emissioni sensibilmente diversi; in particolare è stato osservato (Scheelhaase, 2001) che per un rifiuto tal quale, caratterizzato da un contenuto medio in sostanza organica di 300 gC/kg, circa il 45% del carbonio venga rilasciato nella fase gassosa e il 2% lisciviato dalle acque di percolazione, questo corrisponde a una emissione media di 150 gC/kg rifiuto. Dopo un sufficiente pretrattamento è stato osservato che solo una piccola frazione residua del carbonio è disponibile per essere potenzialmente rilasciata in discarica e questa varia in relazione al pretrattamento subito dal rifiuto: un intenso pretrattamento di stabilizzazione biologica consente di ottenere un rifiuto di cui solo il 7% del contenuto iniziale di carbonio può essere rilasciato nell'ambiente, questo corrisponde a un quantitativo inferiore a 15 gC/kg rifiuto, di cui circa il 5% viene emesso nel biogas e il rimanente 2% in fase liquida. Inoltre l'incremento della stabilità biologica del rifiuto porta, per quanto riguarda il rapporto fra la quantità di carbonio rilasciata in fase gassosa e in fase liquida, a uno spostamento verso quest'ultima.

Valori tipici per un rifiuto tal quale sono 1:19 (acqua:gas), fino a rapporti variabili tra 1:5, 1:3 per rifiuti stabilizzati biologicamente. Si può inoltre osservare come le diverse modalità di conferimento in discarica e i conseguenti valori di compattazione ottenuta, possono influire sulla variabilità di tale rapporto. Questo dipende essenzialmente dal fatto che, aumentando l'energia di costipamento del materiale, si ottiene la progressiva riduzione della conducibilità idraulica che va così a limitare la possibile lisciviazione operata dalle acque di percolazione. Questo può portare a valori di carbonio rilasciati nel gas prossimi al 95% del totale rilasciato in discarica.

4.1.1. Concetto di discarica per rifiuti pretrattati

Il residuo dei rifiuti solidi urbani proveniente da un impianto di stabilizzazione meccanico-biologica può essere definito come la frazione residua del materiale ad elevato potere calorifico (Leikam e Stegmann, 1997).

Tale residuo, una volta abbancato in discarica, presenta alcuni aspetti peculiari:

- comportamento e livello di emissioni in discarica profondamente diverso dal rifiuto urbano tal quale;
- la separazione meccanica del materiale a elevato potere calorifico comporta una riduzione delle proprietà strutturali del cumulo;
- le emissioni potenziali sono ridotte fino al 90% (Leikam e Stegmann, 1997), il potenziale di formazione del gas è basso e ciò evita la necessità di disporre di un sistema attivo di estrazione del biogas, fermo restando la necessità di provvedere all'ossidazione biologica del biogas prodotto prima del suo rilascio in atmosfera;
- materiale umido conferito con valori di γ prossimi a 15 kN/m^3 ;
- la conducibilità idraulica si riduce fino a valori di k_f prossimi a 10^{-8} m/s che si traducono in una minore produzione di percolato;
- la stabilità del cumulo può essere ridotta a causa delle elevate pressioni che caratterizzano il gas e/o il percolato presente nei pori;
- i tempi di post gestione si riducono e necessitano di una fase di monitoraggio più breve.

Come osservato precedentemente, a causa della riduzione della conducibilità idraulica del rifiuto, si riduce la possibilità di infiltrazione delle acque meteoriche. Bisognerà

quindi provvedere ad un efficace sistema di raccolta e allontanamento per evitare la formazione di battenti idraulici.

Le principali modalità adottate nella riduzione della produzione di percolato sono:

- utilizzo di elevate energie di compattazione su strati di spessore ridotto per raggiungere valori di permeabilità molto bassi;
- protezione degli strati di copertura con membrane plastiche (Stegmann, 1993) anche durante le fasi intermedie di coltivazione.

La previsione di un sistema di drenaggio e allontanamento delle acque superficiali si rende necessario al fine di evitare fenomeni superficiali di ristagno e infiltrazione. Tali acque, una volta allontanate, possono essere temporaneamente stoccate in apposite vasche nei pressi della discarica, in attesa di un controllo qualitativo. Lo strato di copertura finale deve avere uno spessore di almeno 1.5 m ed essere realizzato con un materiale che garantisca una elevata capacità di campo (superiore al 23% in volume). Sarà prevista la presenza di una barriera capillare con una pendenza superiore a 8°. In questo modo è possibile osservare una produzione di percolato pari a circa il 2-10% della piovosità media annua. Il percolato viene raccolto alla base del cumulo mediante un opportuno sistema di drenaggio e inviato al trattamento. Il pretrattamento meccanico-biologico del rifiuto consente di avere, per il percolato, delle caratteristiche qualitative molto simili a quelle provenienti da una discarica di rifiuti urbani tal quali in fase metanigena, caratterizzate da concentrazioni di azoto inorganico molto basse (fino al 90% in meno). Il percolato, prima dello smaltimento in un corpo idrico recettore, deve essere trattato in un impianto per acque reflue o separatamente in uno specifico impianto; spesso, in relazione all'elevato contenuto in sostanza organica, in tali impianti viene prevista una sezione di trattamento su carboni attivi o di filtrazione su membrana al fine di raggiungere le concentrazioni limite allo scarico. Il potenziale di produzione di biogas caratteristico di un rifiuto pretrattato si aggira intorno a 30-40 m³/t di rifiuto secco.

Generalmente è possibile prevedere l'assenza di un sistema attivo di estrazione del biogas a causa della bassa produzione dello stesso e delle scarsa conducibilità che caratterizza il cumulo. Deve comunque essere garantita la possibilità di allontanamento del gas attraverso dei circuiti preferenziali per evitarne l'accumulo e la migrazione nel sottosuolo. Una soluzione progettuale può essere quella di realizzare degli strati

orizzontali in sabbia, disposti lungo l'altezza del cumulo di rifiuti e collegati da dreni verticali (Duhrkop, 1984).

Una possibile alternativa è quella di realizzare degli strati porosi utilizzando la frazione grossolane delle scorie di fondo da inceneritore. Tali strati possono essere utilmente utilizzati per evitare l'accumulo di biogas e consentire un più rapido allontanamento del percolato; a tale fine i dreni, dovranno possedere una sufficiente pendenza. Inoltre è possibile osservare una maggiore stabilità dell'ammasso dei rifiuti a causa dell'elevato angolo di attrito che caratterizza le scorie di fondo rispetto ai MBPW.

Gli strati drenanti, realizzati con le scorie possono essere impiegati anche per garantire l'aerazione del cumulo nel caso di gestione aerobica o semi-aerobica della discarica. In questo caso la distanza tra gli strati dovrà essere tale da consentire una corretta aerazione, quindi una omogenea disponibilità di ossigeno, al fine di evitare la presenza di zone in condizioni anaerobiche. Nel caso in cui si vengano a formare tali zone, è probabile che l'ossidazione del biogas prodotto avvenga all'interno degli strati intermedi.

Il pretrattamento meccanico-biologico dei rifiuti consente da un lato il recupero di alcune frazioni presenti nel rifiuto, dall'altro di ridurre e stabilizzare biologicamente la frazione organica residua. Allo stesso tempo consente di ridurre gli spazi necessari per lo smaltimento finale in discarica e di ridurre quantitativamente e migliorare la qualità delle emissioni liquide e gassose.

4.1.2. Gestione della discarica in condizioni aerobiche e semiaerobiche

La discarica tradizionale, sede di processi di conversione della frazione organica dei rifiuti in condizioni anaerobiche, sembra essere diventata non adatta allo smaltimento finale e rappresentare un rilevante pericolo per l'ambiente. I principali rischi sono associati alla tossicità del percolato prodotto, contenente elevate concentrazioni di composti organici, alcuni dei quali patogeni, e alla lentezza del processo di degradazione che determina un elevato rischio anche nel lungo periodo.

Al concetto tradizionale di discarica si accompagnano la presenza di sistemi di impermeabilizzazione che limitino gli apporti di acqua esterni, principale causa della formazione del percolato e la presenza di sistemi di captazione e raccolta dello stesso. In realtà, l'efficacia degli strati superficiali di impermeabilizzazione non è sempre

assicurata: si possono determinare così dei fenomeni di infiltrazione che portano alla formazione del percolato. Inoltre le tubazioni destinate alla captazione e raccolta del percolato prodotto, sono spesso soggetti in discarica, a fenomeni corrosivi che ne alterano la funzionalità (Lee e Jones-Lee, 1996) oppure a fenomeni di intasamento. Il risultato è la produzione di percolato per lunghi periodi di tempo con possibili conseguenze sulle risorse idriche sotterranee. In più, come precedentemente descritto, la degradazione anaerobica determina la produzione di biogas contenente metano, il quale, se rilasciato in maniera incontrollata in atmosfera, risulta dannoso per l'ambiente e per gli esseri umani oltre a rappresentare un pericolo per il clima, (composto climalterante). Si rendono così necessarie opportune misure di controllo, di captazione, estrazione e monitoraggio del biogas, la cui conversione energetica non sempre risulta conveniente da un punto di vista economico.

Una gestione in condizioni aerobiche, invece, consente la degradazione delle sostanze putrescibili in tempi relativamente brevi, accelerando il processo di degradazione mediante un corretto apporto di aria e acqua (Murphy e Brennan, 1992). I batteri aerobici, in questo caso, consentono la conversione della frazione biodegradabile dei rifiuti e altri composti organici in essi presenti, in anidride carbonica e acqua; il residuo della conversione sarà invece rappresentato principalmente da sostanza umica. La rapidità che caratterizza il processo di degradazione determina inoltre cedimenti più rapidi della matrice solida nel processo di assestamento strutturale e limita notevolmente la produzione di metano.

È stata inoltre osservata, la possibilità di accoppiare all'aerazione del cumulo il ricircolo del percolato (Stessel e Murphy, 1992); in questo modo si garantiscono delle condizioni ambientali ottimali, dal punto di vista della disponibilità di ossigeno, umidità e nutrienti, all'attività batterica nella degradazione dei composti organici solidi e disciolti. Durante la fase iniziale del processo, l'intensa attività batterica comporta un rapido incremento della temperatura fino a circa 50°C; tale livello di temperatura può essere mantenuto agendo sulla portata di aria immessa (Viel *et al.*, 1987). Alcuni studi condotti su discariche reali hanno accertato temperature dell'ordine di 80°C, condizioni in cui è possibile osservare fenomeni di infiammabilità dei rifiuti (Merz e Stone, 1970). Per operare un'azione di controllo sulla temperatura, è possibile agire sull'umidità del cumulo aggiungendo acqua dall'esterno; in questo modo è possibile gestire il processo in campo mesofilico (15÷40°C), garantendo una temperatura inferiore al punto di

fiamma dei rifiuti e un range di temperature che massimizza la velocità di degradazione della frazione organica degli stessi. È possibile inoltre osservare come l'incremento della temperatura porti ad accentuare i fenomeni di evaporazione e di conseguenza a ridurre la produzione di percolato. Più del 50% dei rifiuti presenti comunemente in discarica sono rappresentati da sostanze umiche ed organiche associate alla presenza di rifiuti alimentari, acidi grassi, lignina, composti organici tossici come il toluene e sostanze acide a medio ed elevato peso molecolare. Questo porta spesso alla produzione di un percolato a carattere acido (campo di variazione del pH: 5÷7) contenente elevate concentrazioni di composti organici tossici e valori di BOD fino a 50000 mg/l. Una gestione di tipo aerobico o semi-aerobico permette di pensare alla discarica come un enorme reattore biologico operante in condizioni aerobiche, che consenta il controllo attivo del processo di degradazione.

Uno studio condotto da Hudgins e Harper (1999) su due discariche in Georgia (USA) operanti in condizioni aerobiche ha messo in evidenza che, in condizioni reali, una discarica di questo tipo dovrà prevedere un sistema di aerazione composto da compressori che attraverso un sistema di tubazioni inviano aria a strati ad elevata permeabilità realizzati all'interno dell'ammasso di rifiuti. Il sistema di captazione del percolato provvederà all'allontanamento e raccolta dello stesso all'interno di apposite vasche dalle quali può essere ricircolato mediante pompe e rinviato negli strati superficiali in maniera omogenea tramite appositi diffusori. In questo modo il percolato ricircolato può infiltrarsi nel cumulo miscelandosi all'aria insufflata dal sistema di aerazione. La frazione di percolato non utilizzata nella degradazione migra verso il basso, per essere nuovamente captata dal sistema di raccolta e ulteriormente ricircolata. L'elaborazione dei costi capitali e di esercizio delle due discariche operanti in tali condizioni, hanno messo in evidenza il non eccessivo scostamento dai costi di gestione del biogas che interesseranno le discariche nelle fasi future.

Una gestione aerobica ha come scopo principale quello di accelerare il processo di degradazione, consentendo una più rapida stabilizzazione dei rifiuti; nelle due discariche reali citate, si è provveduto alla valutazione dell'attivazione del processo aerobico mediante il monitoraggio dei seguenti parametri:

- composizione delle emissioni gassose (VOCs, CO₂, O₂, CH₄);
- temperatura interna dell'ammasso.

Si è provveduto inoltre al monitoraggio dei cedimenti dello strato di copertura e dell'evoluzione qualitativa e quantitativa del percolato prodotto. In particolare l'analisi si è basata sui seguenti parametri: pH, BOD, COD, concentrazione di metalli pesanti e VOC (Hudgins, 1999). L'attivazione del sistema di aerazione è stata preceduta da una fase di gestione in condizioni anaerobiche con ricircolo di percolato al fine di raggiungere un livello di umidità nell'ammasso, prossimo al 60%. L'attivazione del sistema di aerazione e l'instaurarsi della fase aerobica hanno successivamente determinato un innalzamento della temperatura e una conseguente riduzione dell'umidità fino a valori inferiori al 40%.

La portata del percolato ricircolato e dell'aria immessa sono stati gestiti in maniera da assicurare un sufficiente contenuto di umidità e la corretta aerazione della massa di rifiuti; a seguito della fase iniziale (3 o 4 mesi) si è osservato un assestamento delle condizioni aerobiche, che ha consentito una riduzione degli interventi di regolazione.

I dati principali del monitoraggio hanno evidenziato:

- un incremento dei cedimenti in media del 4.5%;
- una riduzione nella produzione di metano tra il 50 e il 90%;
- una riduzione del BOD₅ da 1100 a 300 ppm in circa tre mesi;
- una riduzione dei VOC nel percolato del 75÷99%;
- una riduzione tra il 50 e l'85% nel volume di percolato prodotto.

Al raggiungimento delle condizioni aerobiche le termocoppie introdotte nell'ammasso hanno evidenziato lo stabilizzarsi della temperatura tra 40 e 60°C. Le regolazioni sulle portate sono state eseguite osservando che l'eccesso di umidità causato da una portata di ricircolo del percolato troppo elevata riduceva la disponibilità di ossigeno per i batteri fino al possibile ritorno alle condizioni anaerobiche; al contrario uno scarso ricircolo determina un incremento della temperatura in campo termofilico (45÷70°C). Per valutare l'effetto della gestione aerobica sul processo di degradazione, nel novembre 1997 si è provveduto all'escavazione dei rifiuti contenuti in due celle di pari età, di cui una gestita in condizioni anaerobiche. L'analisi visiva dei residui del processo aerobico, ha messo in evidenza una notevole somiglianza con i prodotti dei principali sistemi di compostaggio dei rifiuti. La successiva caratterizzazione ha inoltre evidenziato un maggior grado di stabilizzazione ed emissioni gassose, contraddistinte da un contenuto inferiore in ammoniaca e composti dello zolfo. L'analisi del percolato prodotto ha inoltre evidenziato:

- per quanto riguarda la concentrazione di VOC, dopo 5 mesi è stata osservata una riduzione da 750 ppm a meno di 250 ppm; una riduzione della concentrazione di MEK da 1800 a 300 ppm e di toluene da 250 a circa 50 ppm;
- dopo tre mesi, la scomparsa dei batteri coliformi fecali inizialmente osservati;
- la concentrazione del ferro si è notevolmente ridotta da 61 a 23,3 ppm.

È importante osservare come la riduzione del percolato prodotto sia da associare anche all'accentuarsi dei fenomeni di evaporazione indotti dalle elevate temperature e a fenomeni di trascinalamento esercitati dall'aria immessa; questo ci permette di capire come la quantità di percolato ricircolato possa non essere sufficiente a garantire un livello di umidità adeguato, rendendo necessario l'apporto di acqua dall'esterno.

Riassumendo, i principali vantaggi di una gestione di tipo aerobico sono:

- rapida degradazione della frazione organica dei rifiuti;
- riduzione delle emissioni odorogene;
- più rapido assestamento strutturale;
- riduzione della pericolosità del percolato in relazione a un più rapido decadimento delle sostanze contaminanti in esso presenti;
- riduzione del volume di percolato prodotto;
- riduzione della produzione di metano;
- riduzione dei costi di chiusura e post-chiusura;
- riduzione dell'impatto ambientale della discarica.

Uno studio condotto da Hanashima nel 1999, ha messo in evidenza gli analoghi vantaggi ottenibili mediante una gestione di tipo semi-aerobico, molto utilizzata in Giappone. Tale studio ha previsto l'allestimento di alcuni lisimetri il cui periodo di osservazione è stato di tre anni. La preferenza di una gestione di tipo semi-aerobico rispetto a quella aerobica, nasce dalla stima dei costi troppo elevati, per il trattamento dei rifiuti, necessari a supportare l'immissione di aria in maniera continua e per un periodo sufficientemente lungo. Il primo aspetto messo in evidenza è stata la quantità di aria da fornire calcolata dall'autore sulla base delle esperienze di Sato *et al.*, (1978). Le considerazioni dell'autore si basano sui seguenti criteri: generalmente in un grammo di terreno fertile sono presenti da uno a dieci milioni di batteri e varie specie microbiche che per mantenersi in vita devono consumare ossigeno e produrre anidride carbonica. Così 50 kg di terreno sono in grado di consumare da 2 a 10 litri di ossigeno al giorno; ipotizzando che per un terreno fertile la percentuale di sostanza organica oscilli tra il 5 e

il 10%, la quantità di ossigeno ad essa necessaria è di circa $4.0 \text{ lO}_2/\text{kg}$ sostanza organica per giorno. Non fornendo ossigeno, bensì aria, tenendo conto della percentuale di ossigeno nell'aria, saranno necessari circa 20 laria/kg sostanza organica al giorno. Ipotizzando che lo stesso ragionamento valga nel caso dei rifiuti e considerando che in media 1m^3 di rifiuto umido contiene 300 kg di sostanza organica (densità 1 t/m^3 , umidità 50%, contenuto in sostanza organica 30%), la quantità di aria richiesta sarà pari a $4.2 \text{ litri di aria/m}^3$ al minuto. Nello studio condotto è stata utilizzata una quantità di aria pari a 5 litri per m^3 di rifiuto tal quale al minuto alla temperatura di 15°C (temperatura media registrata in Giappone). I principali parametri monitorati nel percolato sono stati: pH, BOD, COD e azoto. Il percolato prodotto dal lisimetro aerobico è stato caratterizzato nei primi tre mesi di gestione da valori di pH elevati (anche superiori a 8); nel periodo successivo il valore si è mantenuto compreso fra 8 e 9. Per quanto riguarda invece il percolato prodotto dal lisimetro anaerobico, il valore di pH che ha caratterizzato la fase iniziale si è assestato tra 5 e 6; il pH è stato poi interessato da un improvviso incremento (fino a circa 7) dopo circa due anni di gestione. Il percolato del lisimetro aerobico, inizialmente caratterizzato da valori di BOD prossimi a 10000 mg/l , dopo sei mesi presentava dei valori inferiori a 100 mg/l ; il lisimetro anaerobico ha impiegato circa tre anni per raggiungere tale livello di concentrazione del BOD. In generale è possibile osservare come il percolato prodotto da discariche per rifiuti solidi urbani sia caratterizzato da elevate concentrazioni di azoto e in particolare di azoto ammoniacale. Nel lisimetro aerobico è stato possibile osservare una notevole riduzione, al termine del primo anno, sia dell'azoto organico che di quello ammoniacale; nel lisimetro anaerobico invece, concentrazioni prossime a quelle iniziali sono state osservate per un periodo superiore a sei mesi (fino a 2000 mg/l), seguite da un declino molto lento. Lo studio del percolato prodotto in condizioni aerobiche ha inoltre messo in evidenza l'ossidazione sia dell'azoto organico che di quello ammoniacale e la conseguente conversione a nitrati. Da un punto di vista della reale gestione di una discarica, operare in condizioni aerobiche comporta la necessità di installare un sistema di tubazioni necessarie all'immissione di aria; per quanto riguarda un impianto in fase di realizzazione il problema non si pone, nel caso invece di una discarica esistente, le modifiche da apportare sarebbero complesse e richiederebbero un notevole sforzo economico. Per ovviare a questo problema sono state elaborate alcune proposte e in particolare, lo stesso Hanashima, ha elaborato la possibilità di immettere

aria mediante le stesse tubazioni utilizzate per il drenaggio e la captazione del percolato. Il concetto è quello di poter disporre di tubazioni di diametro variabile tra 150 e 200 mm, che potrebbero essere sfruttate per consentire il passaggio del percolato raccolto nella parte inferiore del tubo e dell'aria immessa nella parte superiore dello stesso.

4.1.2.1. *Effetti del pretrattamento meccanico e biologico dei rifiuti sulla qualità e quantità delle emissioni della discarica*

L'obiettivo di tutti i tipi di pretrattamenti è uno smaltimento in discarica eco-compatibile, in grado cioè di prevenire il rilascio e la distribuzione di inquinanti e la formazione di biogas. In merito sono state indette numerose sperimentazioni, al fine di determinare l'effetto dei pretrattamenti meccanici e biologici (MBP) sulla qualità/quantità di emissioni in discarica.

In base agli studi condotti da Biala e Muller (2001), il trattamento meccanico-biologico dei rifiuti rappresenta un'insieme di tecnologie specificatamente sviluppate, sia per ottimizzare l'uso delle risorse ancora contenute nel flusso di rifiuti dopo la separazione originale in riciclabili e organici, sia per ridurre e stabilizzare biologicamente i componenti biodegradabili dei rifiuti; allo stesso tempo, grazie all'utilizzo di questi trattamenti, è possibile ridurre sostanzialmente il bisogno di nuovi spazi per le discariche, minimizzare le emissioni di gas e migliorare qualitativamente le emissioni di percolato.

Il trattamento meccanico-biologico dei rifiuti comprende innanzitutto processi meccanici di raccolta dei materiali e conseguentemente la fase di trattamento biologico per la riduzione della frazione organica.

Per quanto riguarda i trattamenti meccanici, i due principali obiettivi sono la separazione delle varie frazioni di rifiuto, dipendentemente dal loro potenziale riciclaggio, dall'ulteriore uso, dal recupero o dalla distribuzione dell'energia, e la possibilità di predisporre i rifiuti per un successivo riciclaggio o un ulteriore processo. Il processo meccanico comprende primariamente la riduzione in frammenti, o triturazione, e la vagliatura al fine di:

- estrarre i componenti indesiderati che potrebbero compromettere gli stadi successivi del processo;
- ridurre da un punto di vista dimensionale le particelle dei rifiuti fino a valori ottimali per la fase di processo biologico successiva e anche per l'eventuale interrimento;

- omogeneizzare i materiali destinati al trattamento biologico.

Durante la fase di trattamento biologico, i composti organici facilmente e non facilmente degradabili sono scissi in acqua e anidride carbonica. I composti organici rimanenti sono relativamente stabili e non sono, o solo in maniera molto limitata, scissi ulteriormente all'interno di discariche in condizioni anaerobiche, riducendo la produzione di biogas in discarica di più del 95%.

In base agli studi condotti da Stegmann e Heyer (2001) le caratteristiche di una discarica di rifiuti MBP e delle sue emissioni sono molto differenti rispetto ai RSU non trattati:

- le emissioni potenziali sono ridotte circa del 90%;
- la formazione di gas è bassa, tanto che, in accordo con le conoscenze attuali, non dovrebbe essere necessaria l'estrazione (prevedendo comunque un'ossidazione della portata residua);
- il materiale pretrattato meccanicamente e biologicamente (MBPW) può essere interrato con alta densità (circa 1.5 t/m³ di peso umido) così che la permeabilità risulti bassa (circa 10⁻⁸ m/s); come risultato si avrà una esigua produzione di percolato e un grande accumulo di acqua superficiale;
- la stabilità meccanica della discarica può essere influenzata dalla disposizione dei contenuti d'acqua dei rifiuti e dalla gestione della discarica; nel caso in cui la pressione del gas o dell'acqua nei pori risulti troppo elevata, la stabilità potrebbe ridursi.

Nel corso di molti progetti, condotti tra il 1992 e il 1996 e anche tra il 2000 e il 2001, è stato valutato l'uso della digestione anaerobica come mezzo di stabilizzazione dei RSU prima dell'abbancamento in discarica.

Questo trattamento consente di ottenere fornisce:

- effetti di separazione e estrazione delle varie frazioni di rifiuto da RSU prima della digestione;
- livello di degradazione del materiale organico durante la digestione anaerobica e durante la fase di maturazione aerobica;
- quantità e qualità del biogas prodotto;
- qualità delle frazioni di rifiuto sottoposte al processo.

Da un programma di ricerca tedesco, iniziato nel 1995 presso l'università di Wuppertal, e condotto in 18 diverse campagne sperimentali, è emerso che una discarica in cui siano

smaltiti soli rifiuti protrattati meccanicamente e biologicamente, mostra un livello di contaminanti nel percolato e nel biogas ridotto del 90% in termini di carbonio organico ed azoto, rispetto ad una che ospiti RSU non trattati. Si può notare in particolare, che il rifiuto pretrattato si decompone più lentamente, poiché la sostanza organica facilmente biodegradabile si è già degradata durante il processo di pretrattamento.

Più recentemente sono stati condotti altri test su tali rifiuti allo scopo di investigare sulla qualità delle emissioni del percolato in condizioni simili a quelle presenti in discarica e controllarne l'evoluzione temporale.

Un'esperienza in tal senso è stata condotta in Austria, all'università di Loeben. I rifiuti, sottoposti per due settimane a maturazione in tunnel di compostaggio, per tre settimane in una piattaforma di aerazione e per più di nove settimane ad uno stadio di maturazione finale, sono stati inseriti in quattro celle, predisposte a 5 m di profondità nel corpo della discarica, separate dal resto del cumulo mediante impermeabilizzazione. Sono stati infine posizionati dei tubi per l'irrigazione dell'acqua e per i ricircoli del percolato nelle celle sotto osservazione. Dopo un anno di sperimentazione si è potuto verificare che il quantitativo di percolato prodotto si era ridotto rispetto a quello emesso dai rifiuti tal quali. Nelle celle irrigate con il ricircolo del percolato, durante il primo mese, le emissioni sono state superiori, ma il flusso si è totalmente fermato dopo circa nove mesi. Si è notata, inoltre, una forte diminuzione dei valori dei parametri caratteristici della sostanza organica (BOD, TOC, ecc.), soprattutto nelle celle con ricircolo.

Cossu *et al.* (2001) hanno condotto test su scala di laboratorio e hanno allestito dei lisimetri al fine di investigare il comportamento di diverse scelte per il raggiungimento della sostenibilità con riduzione di emissioni a lungo termine. Le opzioni che sono state studiate e confrontate con la tradizionale discarica anaerobica per rifiuti non sottoposti a trattamenti sono: discariche per rifiuti protrattati meccanicamente e biologicamente con aerazione forzata e con flusso d'aria naturale (semiaerobica), con alimentazione d'acqua (flushing). E' stata sperimentata la combinazione di diverse opzioni. La combinazione di aerazione con il metodo semiaerobico e il flushing (modello PAF, cioè flushing aerobico pretrattato) sembra creare una sinergia di vantaggi delle singole opzioni:

- la discarica tradizionale anaerobica con rifiuti non trattati mostra più alti livelli di emissioni, con alte concentrazioni di BOD, COD e ammoniaca. La produzione di biogas è ritardata dalla fase acida iniziale alla biodegradazione;

- i rifiuti pretrattati in condizioni anaerobiche presentano una riduzione del BOD₅, COD e ammoniaca, sebbene le concentrazioni osservate rimangano alte (BOD₅ = 1500 mg/l);
- la produzione di metano è stata accelerata e la produzione totale di gas è molto più alta rispetto a quella generalmente osservata nei rifiuti non trattati;
- il flushing riduce rapidamente il livello di emissioni di tutti i parametri testati;
- l'aerazione della massa di rifiuti, sia con aerazione forzata che in condizioni semiaerobiche, produce una rapida e marcata ossidazione della sostanza organica e dell'azoto;
- la combinazione di pretrattamenti, condizioni semiaerobiche e flushing (modello PAF), sembra ottimizzare i vantaggi presentati dalle singole diverse opzioni, ottenendo una più marcata e veloce riduzione della concentrazione e della massa di rifiuti. Le due fasi (semiaerobica e flushing) dovrebbero essere bilanciate accuratamente.

Lorber *et al.* (2001) hanno studiato il comportamento a lungo termine di discariche di rifiuti protrattati e non trattati, simulando le discariche in laboratorio come celle e monitorandole per più due anni. Per quanto riguarda la discarica di rifiuti MBP è stato constatato che:

- le misure delle emissioni liquide e gassose mostrano significanti benefici;
- è stata misurata una diminuzione dell'80% della produzione di gas;
- le emissioni di percolato si sono significativamente ridotte e totalmente fermate dopo un anno;
- l'irrigazione della cella durante il secondo anno non ha quasi prodotto emissione di percolato (solo 1% dell'acqua fornita), probabilmente dovuto all'assorbimento dell'acqua da parte del rifiuto precedentemente pretrattato.

Scheelhaase (2001) ha effettuato studi su discariche di rifiuti protrattati meccanicamente e biologicamente, al fine di ridurre significativamente i livelli di emissione in discarica. Si è riscontrato che:

- in base alla durata e alla tipologia di trattamento è possibile ottenere una degradazione superiore all'80% della materia solida secca;
- il carico della sostanza organica nel percolato può essere ridotto di più del 90%;
- la produzione e l'emissione di gas possono essere ridotti di circa il 90%;
- c'è un miglioramento della compattazione dei rifiuti;

- è conseguibile un incremento della densità dell'ammasso di rifiuti $> 1 \text{ mg dm}^3$;
- la permeabilità del materiale è considerevolmente ridotta.

Cossu *et al.* (2003) confrontano diversi modelli di discarica e i risultati ottenuti da test svolti in reattori che riproducono le condizioni esistenti in queste varie discariche.

La ricerca è stata sviluppata mediante l'installazione in laboratorio, in una camera termostata alla temperatura di 35°C, di 6 colonne in plexiglas, alte 100 cm e aventi diametro di 18 cm. Ogni colonna ha rappresentato un modello di discarica. La tabella 4.1 riporta le diverse condizioni operative adottate per ogni colonna e le tipologie di discariche riprodotte, avendo indicato con la sigla RSU i rifiuti solidi urbani e con MBP i rifiuti protrattati meccanicamente e biologicamente.

Colonna	Materiale	Condizioni operative	Modello di discarica
A	RSU	Anaerobica	Discarica tradizionale
B	MBP	Anaerobica	Discarica con MBP
C	MBP	Anaerobica + flushing	Flushing bioreactor
D	MBP	Anaerobica, elevata quantità d'acqua	Discarica aerobica
E	MBP	Anaerobica, bassa quantità d'acqua	Discarica semi-aerobica
F	MBP	Anaerobica, bassa quantità d'acqua + flushing	Modello PAF

Tabella 4. 1 - Condizioni operative nelle discariche pilota

Le colonne sono state alimentate con acqua distillata (flushing) per favorire la rimozione delle sostanze inquinanti dalla massa solida e favorire il trasporto delle stesse in fase liquida. Le colonne A, B e C sono state chiuse ermeticamente in modo da evitare la diffusione di ossigeno all'interno.

Il percolato raccolto dalle colonne è stato sottoposto periodicamente ad analisi di pH, COD, BOD₅, TKN, N-NH₄⁺ e principali metalli pesanti (Cu, Fe, Zn, Pb, Cr). Dai risultati ottenuti sono state tratte le seguenti conclusioni e osservazioni:

- la discarica tradizionale, di tipo anaerobico, produce il livello di emissioni più elevato, con alte concentrazioni di COD, BOD₅ e ammoniaca. A causa della fase acida iniziale, la produzione di biogas viene ritardata, contribuendo così, molto probabilmente, ad allungare la durata dell'impatto della discarica sull'ambiente;

- i rifiuti pretrattati hanno presentato, in condizioni anaerobiche, una buona riduzione del BOD₅, del COD e dell'azoto ammoniacale, sebbene le concentrazioni osservate rimangano ancora elevate (BOD₅ = 330 mg/l);
- la fase metanigena, per i rifiuti pretrattati, risulta anticipata nel tempo: la produzione di biogas, nello stesso periodo di osservazione, risulta maggiore rispetto ai rifiuti non trattati;
- il flushing produce ottimi risultati, in termini di diminuzione delle concentrazioni, per tutti i parametri analizzati;
- il processo di aerazione, sia di tipo aerobico che semi-aerobico, produce una rapida ossidazione della sostanza organica e dell'azoto;
- la combinazione dei processi di pretrattamento meccanico-biologico, dell'aerazione di tipo semiaerobico e del flushing (modello PAF) sembra creare una sinergia che consente una rapida riduzione delle concentrazioni nel percolato e una netta diminuzione della produzione di metano.

L'applicazione del flushing in una discarica di tipo semi-aerobico necessita di una gestione accurata dei processi. Il gradiente di temperatura che si crea tra rifiuti e ambiente esterno deve essere alimentato dallo sviluppo di calore prodotto dalle reazioni aerobiche; un dilavamento eccessivo può ostacolare tale processo, impedendo il passaggio dell'ossigeno e raffreddando eccessivamente la massa. Occorre quindi valutare bene come applicare il flushing in una discarica semi-aerobica. Una soluzione possibile e alternativa all'irrigazione della discarica consiste nel favorire la filtrazione dell'acqua piovana nell'ammasso evitando di porre strati di copertura sopra i rifiuti;

Questi risultati dimostrano che gli effetti di tali pretrattamenti si riflettono in modo consistente sulla produzione e qualità dei fluidi emessi dalla discarica in cui i rifiuti vengono abbancati. Non solo, ma anche il comportamento geotecnico degli stessi migliora, poiché la sostanza organica residua, oltre che stabilizzata, risulta anche meno compressibile e permeabile; il che si riflette su assestamenti meno marcati e meno prolungati nel tempo. I ridotti carichi inquinanti consentono una fase di gestione più semplice ed una fase di post-chiusura più corta. In ultimo, ma non per importanza, a parità di rifiuti smaltiti il volume occupato risulta minore poiché, durante la biostabilizzazione, il materiale diminuisce la sua massa. Ne deriva l'indubbio vantaggio legato alle aumentate volumetrie disponibili.

4.1.3. Il co-smaltimento di FORSU e scorie da incenerimento dei rifiuti urbani

I più recenti sviluppi normativi sulla gestione dei rifiuti, sia a livello nazionale che comunitario, mettono in evidenza la necessità di ridurre l'utilizzo delle discariche quali destinazione finale dei rifiuti, di controllare le emissioni e i loro effetti sull'ambiente (compreso l'effetto serra), di ridurre la durata della fase di post-gestione delle discariche agendo su una riduzione delle emissioni a lungo termine.

A tal fine, le principali iniziative del settore, sono state quelle di incrementare la raccolta differenziata dei rifiuti, riciclare le frazioni valorizzabili e pretrattare i rifiuti in previsione del loro conferimento in discarica. Il comportamento in discarica dei rifiuti provenienti da un impianto di trattamento meccanico-biologico (MBP), è stato studiato da diversi autori (Leikam and Stegmann, 1997; Scheelhase and Bidlingmaier, 1997), che hanno mostrato come un trattamento spinto possa consentire lo smaltimento finale di un residuo in grado di contribuire alla riduzione della produzione di biogas, del carico organico e della concentrazione di altri contaminanti presenti nel percolato. Comunque, malgrado la forte influenza che il pretrattamento dei rifiuti ha sull'intensità delle emissioni, le concentrazioni residue di COD e ammoniaca riscontrate nel percolato sono in genere elevate e il loro impatto sull'ambiente non è ancora trascurabile: valori tipici di concentrazione per COD e ammoniaca sono rispettivamente 500-2000 mg/l e 100-300 mg/l.

Per quanto riguarda invece i residui del pretrattamento termico, spesso, ad un elevato contenuto di cloruri e solfati, si accompagnano quantità non trascurabili di COD e TKN; il principale problema associato al conferimento in discarica di tali materiali è comunque legato al rilascio di metalli pesanti dalla matrice solida alla fase liquida, fenomeno che sembra poi non essere particolarmente accentuato nel breve periodo (Heyer and Stegmann, 1997; Lechner *et al.*, 1997).

Negli ultimi anni diversi studi hanno sperimentato la possibilità di cosmaltire i residui di diversi processi di pretrattamento dei rifiuti solidi urbani, rispetto alle tradizionali discariche monorifiuto. L'attenzione maggiore è stata posta sulla possibilità di cosmaltire il residuo di un trattamento meccanico-biologico e le scorie di fondo provenienti da impianti di incenerimento per rifiuti di diversa tipologia (Catalani e Cossu, 1999; Boni *et al.*, 2000; Cossu *et al.*, 2003). Si è osservato come tale smaltimento congiunto possa consentire una parziale riduzione delle emissioni sia nel

medio-breve periodo, che a lungo termine. In particolare è stata evidenziata la possibilità di ottenere una sensibile riduzione del carico organico del percolato, associata all'effetto di diluizione che le scorie, essendo inerti alla degradazione biologica, esercitano nell'ammasso di rifiuti, e per contro, un incremento delle concentrazioni di metalli pesanti rilasciati, a causa dell'effetto complessante determinato dalla presenza di ligandi organici e inorganici. In particolare, miscelando le due tipologie di rifiuto, è possibile ottenere una matrice caratterizzata da un elevato potere tampone nei confronti del pH, in grado di consentire un più rapido passaggio alle condizioni metanigene. Altri vantaggi possono essere associati a una più rapida riduzione del rapporto BOD/COD e all'accelerazione del processo di assestamento strutturale dell'ammasso. Si vuole dunque provare che il co-smaltimento di rifiuti pretrattati per via meccanico-biologica e rifiuti che hanno subito un processo termico, presenta dei vantaggi e può essere considerato una valida alternativa alla discarica monorifiuto.

4.1.3.1. Effetti del co-smaltimento

Si riportano di seguito i risultati di alcune ricerche che hanno consentito di valutare gli effetti dello smaltimento combinato di differenti tipologie di rifiuto.

Gau e Chow (1998) hanno analizzato gli effetti dello smaltimento in discarica, di varie combinazioni di RSU e residui da incenerimento. Sono state indagate, in termini di qualità del percolato, le conseguenze delle varie percentuali testate, delle modalità di disposizione dei rifiuti all'interno dei lisimetri e delle diverse condizioni ambientali in cui i lisimetri venivano a trovarsi. A tale scopo, sono stati allestiti 11 lisimetri, di cui 7 gestiti in condizioni semi-aerobiche e 4 in condizioni anaerobiche, contenenti diverse percentuali dei due rifiuti, previamente triturati a dimensione inferiore ad 1 cm. La temperatura è stata monitorata e mantenuta a circa 4°C; è stata applicata una quantità fissa di acqua, determinata in base alla precipitazione media giornaliera, al fine di simulare la pioggia che insiste sul cumulo in condizioni reali. Quotidianamente sono stati prelevati dei campioni di percolato da sottoporre all'analisi del COD ed è stato inoltre applicato ai dati sperimentali, un modello per la simulazione dell'andamento qualitativo del percolato.

I risultati conseguiti sono stati i seguenti:

- per le discariche semi-aerobiche la qualità del percolato è stata notevolmente migliorata dalla presenza delle scorie, in termini di minori concentrazioni di COD e più rapido raggiungimento delle condizioni stabili;
- nelle discariche anaerobiche la riduzione di COD è stata invece inferiore;
- la disposizione dei due rifiuti secondo degli strati alternati è risultata più efficace della miscela degli stessi;
- percentuali crescenti di scorie influenzano positivamente la qualità del percolato e il più rapido raggiungimento della stabilità biologica del processo di degradazione.

Puura e Neretnieks (1999) hanno analizzato due possibili scenari di co-smaltimento di rifiuti con differenti proprietà e qualità:

- rifiuti organici e residui da demolizioni contenenti gesso;
- ceneri volanti alcaline con rifiuti di miniera contenenti zolfo.

In Boni *et al.* (2001) lo studio ha riguardato le caratteristiche qualitative del percolato (in termini di COD, N-NH_4^+ , TKN, concentrazione di metalli pesanti) prodotto da un impianto in scala di laboratorio che ha previsto il co-smaltimento di 70% di rifiuto pretrattato 30% di scorie di fondo provenienti da un impianto di incenerimento per rifiuti ospedalieri. All'interno di altri due reattori sono stati conferiti solo scorie di fondo e rifiuti protrattati meccanicamente e biologicamente rispettivamente, per consentire un confronto sperimentale. E' stato inoltre monitorato il comportamento meccanico dei materiali seguendo i cedimenti nel tempo della matrice solida, grazie all'utilizzo di tre comparatori per ciascuno degli apparati sperimentali.

Per quanto riguarda il reattore misto, tutti i parametri seguono un trend decrescente che porta alla riduzione delle concentrazioni iniziali del 29% per quanto riguarda il COD, 37% per i cloruri, 69% per il TKN. L'effetto di diluizione associato alla presenza delle bottom ash, inerti al processo di biodegradazione, comporta dei livelli di concentrazioni inferiori per i diversi parametri in gioco. In particolare il contributo in termini di COD da parte delle scorie è molto basso e rapidamente decrescente. Le analisi condotte sul percolato prodotto dal reattore contenente solo BA hanno rafforzato tale ipotesi in quanto, per effetto del dilavamento, al quarantesimo giorno, la concentrazione di COD si è ridotta da 250 mg/l a 20 mg/l per rimanere circa costante fino al termine della sperimentazione. Al dilavamento è associabile allo stesso modo, la riduzione della concentrazione di azoto ammoniacale da 45 mg/l a 5 mg/l nei primi 40 giorni di sperimentazione. Tali comportamenti sono relazionabili al basso contenuto di carbonio

organico (1-2%) e azoto ammoniacale (0,01-0,09%) che caratterizza le scorie (IAWG,1998).

Guardando invece all'andamento del pH, è evidente la capacità da parte delle scorie, di tamponare la fase acida della degradazione; il pH del percolato prodotto dal reattore misto si porta a valori superiori a 7 dopo solo tre mesi, a differenza del reattore di soli rifiuti protrattati meccanicamente e biologicamente, in cui gli stessi valori si raggiungono dopo circa sei mesi, in relazione all'assenza di sostanze tamponanti che consentono alla fase acida di prolungarsi nel tempo e ritardare così la fase metanigena.

Per quanto riguarda invece l'andamento delle concentrazioni di metalli pesanti, cadmio e cromo sembrano essere assenti in tutti i reattori; gli altri metalli si sono riscontrati a livelli di concentrazione bassi, in particolare nel reattore misto, probabilmente dovuti ad una rapida transizione verso valori di pH prossimi alla neutralità, che ne limitano la solubilità.

Prove di permeabilità a carico costante hanno messo in evidenza una conducibilità idraulica molto bassa, circa 10^{-8} m/s per i rifiuti protrattati meccanicamente e biologicamente. Le scorie, invece, costituite da particelle di diametro maggiore mostrano valori di conducibilità idraulica prossimi a 10^{-5} m/s. Per la miscela, al solito, sono stati determinati valori intermedi.

Guardando all'assestamento strutturale nel tempo, per il reattore di sole scorie, i cedimenti verticali al termine della sperimentazione sono stati di circa 0,2 mm, valore molto basso associato all'assenza di un processo biodegradativo.

I cedimenti per gli altri due reattori sono caratterizzati entrambi, da una fase iniziale di relativa stabilità, seguita da un progressivo incremento dei cedimenti. Per il reattore misto è stato possibile osservare un anticipo sull'inizio del cedimento (dopo solo 4 giorni) del cumulo, una velocità dei cedimenti maggiore e il raggiungimento di condizioni di stabilità (cedimento finale 13 mm) nella fase finale della sperimentazione. I cedimenti, per il reattore con soli rifiuti pretrattati meccanicamente e biologicamente, sono iniziati invece dopo sei giorni e al termine della sperimentazione hanno raggiunto il valore totale di 10 mm, evidenziando però la tendenza a proseguire nel tempo senza stabilizzarsi. E' importante ricordare che, se non vengono applicati dei carichi esterni, il cedimento è associato da un lato alla compattazione degli strati per effetto del peso degli strati superiori, dall'altro al progredire del processo di biodegradazione della frazione organica presente. Dunque, la presenza delle scorie da un lato incrementa il

peso, dall'altro riduce la quantità di sostanza organica presente portando più rapidamente alla stabilizzazione del cumulo. La velocità di assestamento è molto bassa, circa 0,4 cm/mese.

Il conferimento in discarica di queste due tipologie di rifiuti pretrattati può essere considerata una valida alternativa rispetto alle tradizionali discariche monorifiuto, offrendo i seguenti vantaggi:

- elevata riduzione delle concentrazioni riscontrate nel percolato dei principali parametri (COD, TKN, Cloruri);
- anticipo della fase metanigena a causa dell'effetto tampone che le scorie esercitano sul pH;
- un più rapido raggiungimento della stabilità strutturale associato alla presenza delle scorie che incrementano il peso e riducono la frazione organica soggetta al processo di biodegradazione in discarica;
- basse concentrazioni di metalli pesanti a dispetto dei dati di letteratura che riportano elevate concentrazioni rilasciate nel percolato a causa di fenomeni complessanti che si verificano in discarica (Catalani e Cossu, 1999; Revans *et al.*, 1999).

Successivi studi, condotti al fine di determinare l'influenza che percentuali crescenti di scorie determinano sulle caratteristiche qualitative del percolato, hanno messo in evidenza scarse variazioni al variare della percentuale di scorie co-smaltite. Al contrario, un aumento delle scorie presenti porta ad un miglioramento del comportamento meccanico, ovvero a valori inferiori dei cedimenti finali e a un incremento della velocità degli stessi.

Gli scopi principali dell'esperienza di Catalani e Cossu (1999) sono stati:

- studiare il processo di degradazione dei rifiuti sottoposti a elevate immissioni di acqua (flushing);
- studiare l'influenza che il co-smaltimento di due diverse tipologie di rifiuto ha sul processo di degradazione della matrice organica e sul rilascio di metalli pesanti.

I reattori utilizzati sono stati allestiti nel seguente modo:

- Reattore A: solo rifiuti pretrattati meccanicamente e biologicamente, mediante due settimane di stabilizzazione aerobica e due di cumulo statico;
- Reattore B: 60% rifiuti pretrattati meccanicamente e biologicamente - 40% di scorie da inceneritore per rifiuti solidi urbani, disposti secondo degli strati;

- Reattore C: miscela 60% rifiuti pretrattati meccanicamente e biologicamente - 40% di scorie da inceneritore per rifiuti solidi urbani;
- Reattore D: solo scorie da inceneritore per rifiuti solidi urbani.

Il confronto tra i reattori B e C ha consentito di evidenziare possibili differenze associate al diverso comportamento geotecnico e chimico, in relazione alle diverse modalità di disposizione dei due rifiuti. I reattori A e D invece, vengono usati per valutare l'effetto del co-smaltimento sul processo di degradazione.

Il reattore A ha manifestato i valori di pH più bassi, in media pari a 5.8; in entrambi i reattori B e C si è osservato l'effetto positivo sul trend del pH associato al potere tampone esercitato dalle scorie, che ha influenzato i valori di pH mantenendoli su valori compresi tra 7.2 e 7.4. I valori di pH osservati per il reattore D si sono mantenuti sempre in campo alcalino (11.0 – 12.5).

Gli elevati valori di BOD₅ e COD osservati durante i primi giorni, hanno subito un decremento significativo durante la sperimentazione. La colonna A ha mostrato valori maggiori di COD e BOD₅; valori minori per i reattori misti sono da associare all'effetto di diluizione delle scorie presenti. Per la colonna A, il rapporto BOD₅/COD è rimasto pressoché costante e pari a 0.4; nei reattori B e C tale rapporto è andato riducendosi per portarsi al valore 0.29.

I migliori risultati delle colonne in cui si simula il co-smaltimento, sono da associare all'azione tampone esercitata dalle scorie che limita la presenza della fase acida nel processo di degradazione.

Lo studio delle curve cumulate, dedotte rapportando le concentrazioni di BOD₅ e COD al contenuto in solidi volatili, mettono in evidenza come per il reattore A avvenga il maggior trasferimento di sostanza organica dalle fase solida a quella liquida.

L'elevato apporto di acqua dall'esterno ha consentito la riduzione delle concentrazioni di TKN nel percolato fino a 100 mg/l per la colonna A, 30 mg/l per la colonne B e C. Per la colonna D il valore iniziale di 30 mg/l si è ridotto a 5 mg/l al termine della sperimentazione. Le curve cumulate relative al contenuto in solidi volatili, mettono in evidenza come il rilascio di TKN non sia particolarmente influenzato dalla presenza delle scorie, in quanto le curve hanno un andamento molto simile. Il flushing agisce, invece, accelerando il rilascio di azoto totale da parte della matrice solida.

Sono state monitorate le concentrazioni dei seguenti metalli presenti nel percolato prodotto da ciascuna colonna: Cd, Pb, Cu, Hg, Ni, Zn e As. Al fine di valutare i

possibili effetti positivi associati alla presenza di scorie nei reattori misti, il carico di metalli pesanti nel percolato prodotto dai reattori B e C è stato confrontato ad un carico calcolato considerando il 40 % del carico nel percolato prodotto dalla colonna contenete solo scorie ed il 60% del carico nel percolato prodotto dalla discarica A, percentuali analoghe a quelle con cui i materiali sono disposti nelle discariche miste. Tale confronto ha messo in evidenza una riduzione delle concentrazioni di Pb, Hg e Zn nelle emissioni liquide. Si può invece osservare come non sia significativamente influenzato il rilascio di Cd, Ni e As; per quanto riguarda invece il rilascio di Cu si è osservato un incremento rispetto ai reattori contenenti una sola tipologia di rifiuto.

La riduzione del contenuto in solidi volatili è stata, al termine della sperimentazione, del 36.4% per il reattore A e del 18.6% nei reattori B e C. La percentuale maggiore di riduzione, osservata per il reattore A è in accordo al maggior carico organico caratterizzante le emissioni del reattore A rispetto ai reattori misti; inoltre l'elevato apporto di acqua incrementa il dilavamento della sostanza organica e il conseguente trasferimento dalla fase solida a quella liquida. Tale fenomeno influenza anche il ritardo del trasferimento alla fase gassosa (considerando anche i bassi valori di pH che caratterizzano il percolato prodotto dal reattore A). Nella colonna C, il basso valore del rapporto BOD₅/COD, i valori di pH elevati e il basso livello di emissioni di sostanza organica nella fase liquida, fa pensare ad una più rapida evoluzione del processo di degradazione e al raggiungimento della fase metanigena.

I risultati hanno portato alle seguenti considerazioni:

- il conferimento in discarica di rifiuti organici che hanno subito solo una parziale stabilizzazione biologica, non garantisce un basso livello di impatto della discarica a causa di valori di pH molto bassi, livelli di emissioni elevati ed elevati rapporti BOD₅/COD;
- il co-smaltimento offre dei vantaggi sui valori di pH che caratterizzano le emissioni liquide, sul rapporto BOD₅/COD e sull'andamento dei cedimenti della matrice solida nel tempo. I risultati mettono in evidenza una più rapida transizione verso la fase metanigena;
- il flushing enfatizza il rilascio di TKN in tutti i casi studiati;
- le emissioni di Pb, Zn e Hg decrescono grazie alla presenza delle scorie, mentre il rilascio di Cu sembra subire un incremento.

L'esperienza di laboratorio effettuata da Cossu *et al.* (2003) mira a determinare l'influenza delle condizioni ambientali (aerobiche, semi-aerobiche, anaerobiche) sul processo di degradazione dei rifiuti, sulla qualità del percolato prodotto e sul trasferimento di metalli pesanti dalla fase solida a quella liquida. I risultati sperimentali hanno messo in evidenza come le condizioni aerobiche vadano ad accelerare il processo degradativo e a differenziare il livello di emissioni nelle acque di percolazione rispetto al più tradizionale processo anaerobico. In particolare il rilascio di metalli pesanti nella fase liquida sembra essere enfatizzato dall'istaurarsi delle condizioni aerobiche all'intermo del sistema.

Si vuole provare che il co-smaltimento di rifiuti pretrattati per via meccanico-biologica e rifiuti che hanno subito un processo termico presenta dei vantaggi e può essere considerato una valida alternativa alla discarica monorifiuto.

In particolare miscelando le due tipologie di rifiuto si ottiene una matrice caratterizzata da un elevato potere tampone nei confronti del pH, la quale può essere in grado di consentire un più rapido passaggio alle condizioni metanigene. I principali vantaggi possono essere associati a una più rapida riduzione del rapporto BOD₅/COD del percolato prodotto e all'accelerazione del processo di assestamento dell'ammasso.

Le condizioni aerobiche indotte nel reattore possono portare alla solubilizzazione dei solfuri metallici e conseguentemente a un incremento delle concentrazioni di metalli pesanti in fase liquida. In alcuni casi è però, ulteriori processi, come la precipitazione di carbonati e idrossidi, possono determinare l'immobilizzazione dei metalli pesanti alla fase solida. Alcuni dei risultati sperimentali sono stati illustrati e commentati.

I tre reattori sono stati riempiti con una miscela di scorie e rifiuti trattati per via meccanico-biologica; entrambi i materiali sono stati vagliati a 20 mm prima di essere introdotti nei reattori. La miscela di rifiuti è stata preparata secondo le seguenti proporzioni in peso:

- 90% rifiuti protrattati meccanicamente e biologicamente;
- 10% scorie da incenerimento.

Ciascuno dei tre reattori è stato riempito con 5 kg di miscela e disposto in un ambiente alla temperatura costante di 33°C. La fase di gestione iniziale ha previsto un elevato apporto di acqua fino al raggiungimento della capacità di campo; successivamente le colonne sono state chiuse, connesse al sistema di alimentazione dell'acqua ed estrazione del biogas e mantenute in condizioni anaerobiche per i primi 52 giorni. A seguito di

questa prima fase, un reattore è rimasto in condizioni anaerobiche, per gli altri due invece, è stata attivata l'aerazione in maniera continua per uno e intermittente per l'altro; questa seconda fase è durata fino al giorno 100. In questo modo è stato possibile simulare differenti concetti di discarica mettendo in evidenza i vantaggi, che una gestione aerobica o semi-aerobica offrono, rispetto alla tradizionale gestione anaerobica. In figura 4.1 viene illustrato lo schema del sistema.

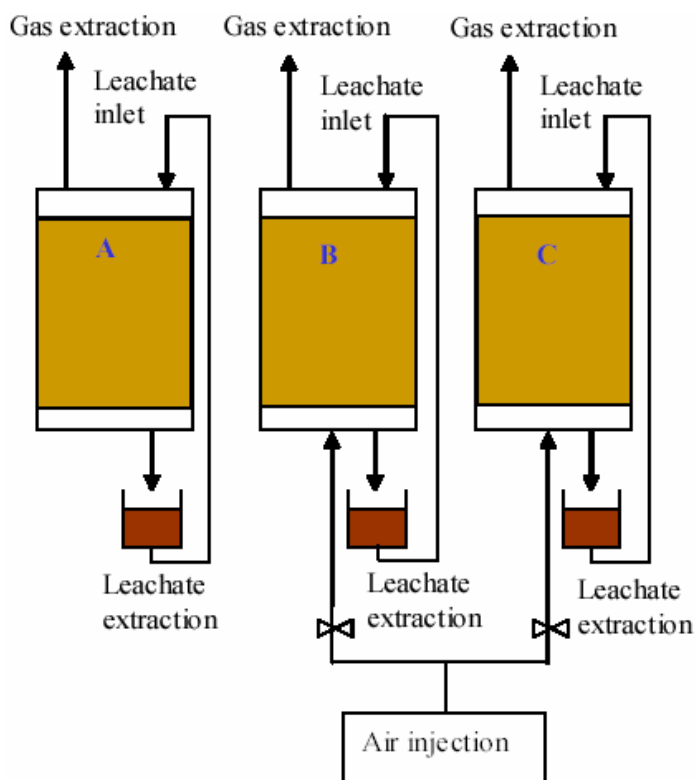


Figura 4. 1 – Schema del sistema sperimentale utilizzato da Cossu et al. (2003)

Prima dell'accensione dell'impianto di aerazione, i tre reattori sono stati caratterizzati da valori di temperatura simili e prossimi alla temperatura ambiente, in media un grado inferiore. Nel momento in cui si è avviata l'immissione di aria nei reattori aerobici, la temperatura si è portata a 38°C e dopo una settimana è diminuita, per stabilizzarsi ad un valore stabile superiore di 4°C rispetto alla temperatura ambiente. Tale valore si è mantenuto circa costante per un mese. Al giorno 79 (l'aerazione è stata attivata al giorno 55) si è registrato un abbassamento della temperatura interna dei reattori che si è portata a un valore di 1 – 2°C superiore alla temperatura ambiente.

Il valore del pH è stato misurato settimanalmente sul campione di percolato estratto dai reattori. Durante la fase di gestione anaerobica, l'effetto della capacità tampone delle

scorie è stato evidente fin dall'inizio della sperimentazione, con valori tipici per i primi campioni prossimi a 8; il pH si è spostato, dopo circa venti giorni, su valori compresi tra 7 e 7.5. Successivamente, all'attivazione dell'aerazione si è riscontrato un notevole innalzamento del pH fino a valori prossimi a 9 per il reattore aerobico; un effetto simile, ma meno spinto, è stato osservato nel reattore semi-aerobico che ha prodotto, a seguito dell'immissione di aria, un percolato con valori di pH prossimi a 8,2 dopo tre settimane di aerazione intermittente.

Per quanto riguarda i valori di COD e BOD₅, i primi campioni di percolato erano caratterizzati da valori di COD compresi tra 40000 e 65000. Dopo 52 giorni, l'elevata velocità di degradazione nei reattori aerobico e semi-aerobico ha portato ad un rapido decremento delle concentrazioni di COD e BOD₅ raggiungendo rispettivamente valori di 1000 mg/l e 10 mg/l nel reattore aerobico, 3000 mg/l e 300 mg/l per quanto riguarda quello semi-aerobico; lo studio della curva di rilascio cumulata consente di osservare con maggior chiarezza l'effetto della degradazione della sostanza organica ad opera dei batteri aerobici.

Le concentrazioni di azoto totale e azoto ammoniacale, i primi campioni erano caratterizzati da concentrazioni di TKN pari a 3000 mg/l e N-NH₄⁺ pari a 2000 mg/l.

A seguito dell'accensione dell'impianto di aerazione, si è osservato un rapido decremento delle concentrazioni associato all'ossidazione dell'azoto ammoniacale presente. Si è così passati dopo circa cento giorni, a valori di concentrazioni nel reattore aerobico, di 10 mg/l di N-NH₄⁺ e 100 mg/l di TKN. Per il reattore semi-aerobico sono stati osservati valori di 380 mg/l di N-NH₄⁺ e 440 mg/l di TKN.

Si è osservata la concentrazione nel percolato periodicamente estratto dai reattori, dei seguenti metalli: Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Un andamento simile si è osservato per quanto riguarda il rilascio di Fe, Mn e Ni in tutti i reattori; i maggiori valori di concentrazione sono stati osservati durante la prima settimana di sperimentazione, per poi avere un decremento fino a valori molto bassi nel periodo successivo. Per i precedenti metalli non è stato possibile osservare una variazione del rilascio da parte della matrice solida in relazione all'attivazione dell'aerazione. Pb e Zn hanno evidenziato un comportamento differente; un decremento iniziale fino a valori di concentrazione prossimi a 2 mg/l al termine del quarantesimo giorno e un successivo incremento per i tre reattori. All'attivazione del sistema di aerazione si è osservato un nuovo incremento delle concentrazioni rilasciate in fase liquida durante la prima

settimana di aerazione, per poi tornare a decrescere fino alla concentrazione di 1 mg/l per i due metalli. Nel reattore aerobico è stato osservato, dopo l'accensione dell'aria un picco di concentrazione di 10 mg/l per quanto riguarda il Pb, un comportamento di tale tipo non è stato osservato nel reattore semi-aerobico, indicando la non possibilità di correlare il rilascio di tali metalli all'istaurarsi delle condizioni aerobiche a seguito dell'immissione di aria. Le concentrazioni di Cr e Cu per i tre reattori si sono ridotte rapidamente durante la prima settimana di sperimentazione, per il Cr la concentrazione si è ridotta fino a valori inferiori al limite di rilevabilità. Nel momento dell'attivazione dell'aerazione si è osservato, per entrambi gli elementi, un significativo incremento della concentrazione; dopo cento giorni si è osservato un valore di concentrazione nel percolato prodotto dai due reattori aerobici, significativamente elevato rispetto a quello del reattore anaerobico a differenza di quanto osservato per le concentrazioni degli altri metalli pesanti monitorati, che hanno mostrato un trend simile per tutti i tre reattori. In sintesi, è possibile affermare che sia possibile una relazione tra l'instaurarsi delle condizioni aerobiche ed il trasferimento di Cr e Cu dalla fase solida a quella liquida.

È stato osservato come, sia le condizioni aerobiche che semi-aerobiche (aerobiche e anaerobiche) alternate, diano luogo ad una accelerazione del processo di degradazione dei rifiuti e ad una significativa differenza nel livello di emissioni liquide rispetto alla tradizionale gestione anaerobica. In particolare, TKN, azoto ammoniacale e concentrazione di BOD₅ subiscono una significativa riduzione dopo circa 30 giorni di aerazione. Il rilascio di Cr e Cu nel percolato sembra essere enfatizzato dall'istaurarsi delle condizioni aerobiche e semi-aerobiche.

Capitolo 5

TEST DI LISCIVIAZIONE

Al fine di una corretta gestione dei rifiuti provenienti dai diversi processi industriali e di una decisione riguardo il loro eventuale riutilizzo o conferimento in discarica, è necessario conoscerne le caratteristiche ambientali; risulta perciò fondamentale valutare il comportamento di rifiuti, rifiuti stabilizzati, materiali da costruzione, suoli e sedimenti nell'ottica di un loro opportuno utilizzo, di un giusto trattamento, riciclaggio o smaltimento. Per questo scopo nell'amministrazione e regolamentazione dei rifiuti solidi è spesso richiesta l'esecuzione o l'interpretazione dei dati ricavati dai test di lisciviazione come misura del rischio provocato dai rifiuti sulla salute dell'uomo o dell'ambiente: i test di lisciviazione sono stati sviluppati per valutare la capacità dei contaminanti di trasferirsi dal rifiuto al liquido di percolazione che può attraversare, ad esempio, il corpo discarica o un sottomanto stradale costituito da scorie; ogni procedura dei test di lisciviazione è mirata a simulare i processi liscivianti dei rifiuti in discarica o altri scenari di utilizzo e valutare il rischio potenziale per gli uomini o le acque sotterranee. I risultati del test dovranno essere valutati con cura prima di essere usati per regolazioni o proposte progettuali.

Tali test sono stati sviluppati e standardizzati in CEN TC 292 e sono stati presi in considerazione i due aspetti fondamentali della lisciviazione: la lisciviazione in funzione del tempo (dominante soprattutto in regimi di percolazione) e la lisciviazione in funzione dei parametri che controllano il rilascio.

Gli obiettivi dei test di lisciviazione sono:

- classificare il rifiuto come pericoloso o non pericoloso in base alla normativa vigente;

- valutare la lisciviazione potenziale dei contaminanti del rifiuto sotto specifiche condizioni ambientali;
- simulare le specifiche condizioni liscivianti per valutare la lisciviazione potenziale;
- fornire un risultato che sia rappresentativo del lisciviato prodotto dal rifiuto in campo;
- misurare la validità di trattamenti sul rifiuto;
- identificare un opportuno scenario di gestione o conferimento in discarica del rifiuto;
- determinare la ripartizione e i parametri cinetici per proporre modelli di trasporto del contaminante.

Nelle analisi degli eluati i metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) rivestono maggiore importanza rispetto agli ossianioni (Se, Sb, Mo, V, W).

In situazioni nelle quali non è specificato il metodo utilizzato per eseguire il test, esiste il pericolo che tale metodo sia inappropriato; un esempio di questa situazione è rappresentato dall'applicazione, al fine di valutare l'opportunità di utilizzare materiali alternativi in ambiente marino, del TCLP, originariamente sviluppato per uno scenario di smaltimento in discarica con l'uso dell'acido acetico.

Nella pratica comune, spesso, la grandissima quantità di dati è generata con il solo intento di soddisfare il rispetto delle norme; molti test di lisciviazione e tutti i test regolamentari, sono composti da una singola estrazione ed hanno limitata capacità di rispondere a domande come: “può questo materiale essere smaltito in questo tipo di discarica?” o “è stato sufficientemente trattato per rispondere ai requisiti di smaltimento?”. Quando si giudica il comportamento del materiale occorre sapere se questo avrà caratteristiche di lisciviazione basiche o acide (ceneri volanti e bottom ash da rifiuti solidi urbani). I test di caratterizzazione che seguono l'approccio dello step singolo forniscono indicazioni su aspetti meccanici della lisciviazione, come il controllo della solubilità o fenomeni di wash-out. In questo caso i test possono fornire indicazioni su quello che sarà il comportamento liscivante del materiale in condizioni diverse da quelle imposte dal materiale stesso. Il pH dependence test, ad esempio, fornisce informazioni sulla possibile velocità di scambio risultante dalla carbonatazione e altre influenze esterne al pH, attraverso la capacità di neutralizzazione acida che indica la

sensibilità alle condizioni liscivianti. Relazionando i risultati ottenuti da test a step singolo in funzione del rapporto L/S o del pH, si ottengono risultati molto significativi. Un vantaggio dello sviluppo di test più sofisticati è la possibilità modellizzare il rilascio, molto rilevante quando uno stesso materiale è utilizzato per differenti applicazioni; la capacità di predizione a lungo termine dipende dalle caratteristiche dello scenario e dal tipo di approccio con informazioni sulle proprietà fisiche, sull'idrologia ecc...

5.1. Classificazione dei test di lisciviazione

Da un punto di vista tecnico i test possono essere classificati secondo due modalità di svolgimento; la lisciviazione può avvenire:

- in condizioni di equilibrio (batch test come quelli a pH controllato);
- in condizioni dinamiche (per esempio dipendenti dal tempo, come i test in colonna per materiali granulari).

Il batch test tipicamente utilizza una miscela di rifiuto, di dimensioni opportunamente ridotte meccanicamente, e di soluzione di estrazione poste in agitazione per un certo tempo, in genere dell'ordine di ore o giorni. Tali test si differenziano tra loro principalmente per la soluzione lisciviante, il rapporto liquido solido (L/S) ed il numero e la durata delle estrazioni.

Nel test in colonna, a volte utilizzato per simulare la lisciviazione dai rifiuti, il materiale viene introdotto in una colonna e viene aggiunta in modo continuo la soluzione lisciviante per produrre percolato; questo test, chiamato anche test dinamico, può essere molto rappresentativo delle condizioni in campo.

Controllare le condizioni dell'esperienza non è facile. Alcuni problemi operativi, quali la canalizzazione e l'occlusione della colonna, possono risultare non riproducibili.

Un confronto tra i batch test e i test in colonna è riportato in tabella 5.1.

E' possibile operare una distinzione tra i diversi test di lisciviazione da un punto di vista pratico, come riportato dal CEN (van der Sloot *et al.*, 1994a):

- **Characterization test**, che mirano a conoscere quello che è il comportamento alla lisciviazione del materiale. Per la valutazione dell'impatto ambientale sono importanti le specifiche condizioni *in situ*, le interazioni suolo/rifiuto, il trasporto dei

contaminanti e i cambiamenti a lungo termine: è necessario perciò un approccio più rigoroso da un punto di vista tecnico, fisico, chimico ed economico. Negli studi scientifici si cerca di conoscere e modellizzare il processo sotto specifiche condizioni, valutando l'evoluzione della lisciviazione con la variazione di determinati parametri.

- **Compliance Test**, che hanno in genere una durata molto più corta e che mirano alla verifica dei limiti imposti dalle normative. Per le normative è fondamentale la salvaguardia dell'ambiente e della salute dell'uomo e si richiede una valutazione a breve e lungo termine degli effetti ambientali con un approccio generico.
- **On-site verification test**, che mirano a verificare che le previsioni si realizzino in campo.

Parametri	Batch Test	Test in colonna
Durata del test	Tempi corti (ore o giorni)	Tempi lunghi (giorni o mesi)
Operazioni	Facilità operative	Difficoltà operative (canalizzazioni per una non uniforme compattazione del rifiuto, occlusioni della colonna)
Costi	Relativamente bassi	Relativamente alti
Applicazione dei risultati	Dipende dal tipo di test	Scenari specifici
Rapporto L/S	Relativamente alto per stimare la massima quantità di contaminanti lisciviata	Relativamente bassi
Controllo pH	Controllo con opportuni agenti chimici	Dato dalle condizioni chimiche ambientali

Tabella 5. 1 - Confronto tra batch test e test in colonna

Alcuni test di caratterizzazione con le loro condizioni operative sono riassunti in tabella 5.2. I test specificati analizzano il rilascio in funzione del rapporto L/S (espresso in l/kg), la lisciviazione potenziale (*availability*) e l'influenza del pH. Occorre tener presente che rapporti L/S più alti di 10 non vengono quasi mai raggiunti in campo, in quanto vengono solitamente prese precauzioni contro l'infiltrazione.

5.2. Meccanismi di controllo del rilascio

I meccanismi di controllo del rilascio possono essere distinti in:

- Rilascio potenziale: rappresenta la frazione disponibile alla lisciviazione;
- Solubilità: può essere regolata da fattori che influenzano la lisciviazione (pH, potenziale redox);
- Limitazione nel trasferimento di massa, come ad esempio la diffusione dei contaminanti dalla matrice solida al liquido;
- Presenza di specie chimiche nel solido e in soluzione.

Metodo	Condizioni operative	
pH-static	4 < pH < 12	
	L/S = 10	
	d < 4 mm	
Availability Test	pH = 7	pH = 4
	3 ore	3 ore
	L/S = 50	L/S = 50
	d < 125 µm	
Test in colonna	0.1 < L/S < 10	
	d < 4 mm	

Tabella 5. 2 – Test di caratterizzazione dei materiali granulari

5.2.1. Fattori che influenzano il rilascio

Molti fattori influenzano il rilascio dei contaminanti da rifiuti granulari (van der Sloot, 1995a, b), come mostrato in tabella 5.3.

Fattori fisici	Fattori chimici e biologici
Dimensione delle particelle	pH
Tempo di contatto	Potenziale di ossidoriduzione
Omogeneità	Complessazione
Rapporto L/S	Precipitazione
Porosità	Contenuto di carbonio organico
Temperatura	Alcalinità
Tipo di flusso	

Tabella 5. 3 – Fattori che influenzano la lisciviazione

Tra questi si ricordano:

- pH;

- dimensione delle particelle;
- complessazione con agenti chimici organici o inorganici;
- il rapporto L/S;
- tempo di contatto;
- cinetica;
- condizioni ossidoriducibili.

5.2.1.1. pH

Il pH è uno dei principali fattori che influenzano il rilascio dei contaminanti, in quanto ne influenza la solubilità.

Il pH negli esperimenti di lisciviazione è dettato dalle caratteristiche del materiale e dalla composizione del lisciviante ed è controllato da molte reazioni: dissoluzione di CO₂ atmosferica, produzione di CO₂ come risultato dell'attività biologica, dissoluzione dei minerali nel rifiuto. E' noto che molti metalli, come ad esempio lo Zn, tendono ad essere più lisciviati a valori estremi di pH (van der Sloot *et al.*, 1997; Jang *et al.*, 2002). Inoltre i pretrattamenti dei campioni per le analisi ed il loro stoccaggio all'aria possono influenzare fortemente l'alcalinità. Nel caso delle fly ash l'alcalinità del materiale può cambiare a causa di processi di carbonatazione (van der Sloot e Gerritsen, 1989).

Per valutare l'effetto del pH nella lisciviazione è comunemente impiegato il test a pH statico.

5.2.1.2. Dimensione delle particelle

La dimensione delle particelle di rifiuto determina la superficie esposta alla soluzione lisciviante. Poiché molti test di lisciviazione sono applicati a materiali macinati, una più grande superficie è esposta alla soluzione lisciviante, influenzando in molti casi il rilascio del contaminante nella soluzione.

Inoltre il fine dei test è raggiungere le condizioni di equilibrio tra rifiuto e soluzione lisciviante, o almeno avvicinarsi ad esse ed il tempo necessario a raggiungere tale equilibrio dipende dalla distribuzione granulometrica delle particelle: piccole dimensioni garantiscono un opportuno contatto con il liquido e un'adeguata diffusione, assicurando il raggiungimento dell'equilibrio in tempi brevi (Anon, 1990).

5.2.1.3. *Complessazione*

La formazione di agenti complessanti si ha quando molecole ligandi sono legate con legame covalente a ioni, di solito metallici. In generale, una larga parte dei metalli è complessata con sostanze organiche rispetto alla quota presente sotto forma di ioni metallici liberi; i ligandi sono tipicamente molecole organiche, quali sostanze umiche, acidi umici e fulvici; un comune esempio di complessazione è dato dai complessi acidi organici/metallici.

5.2.1.4. *Condizioni ossidoriducenti*

Le condizioni ossidoriducenti svolgono un ruolo significativo nella lisciviazione dai rifiuti; il potenziale di ossido riduzione (ORP), misurato per determinare la disponibilità di elettroni, è indice della modificazione dello stato di ossidazione di alcuni metalli e conseguentemente della loro mobilità nell'ambiente.

Ad esempio il cromo è presente nelle forme Cr^{+3} e Cr^{+6} : il cromo trivalente ha una più bassa solubilità in acqua e perciò è meno mobile, mentre il cromo esavalente è più solubile, risultando inoltre tossico; in condizioni ossidanti il cromo trivalente è trasformato in cromo esavalente risultando tra i metalli uno dei più tossici e mobili.

Anche l'arsenico esiste in due forme ossidate As^{+3} e As^{+5} ; l' As^{+3} è più mobile e più tossico dell' As^{+5} e viene rilasciato più velocemente in condizioni riducenti.

Nelle attività ambientali ecologiche, come le discariche, si possono creare condizioni riducenti (-200 mV), tali da far sì che i metalli pesanti vengano sostanzialmente immobilizzati nel rifiuto per precipitazione come solfuri e complessazione con acidi organici.

Lo stato di ossido-riduzione del sistema e la presenza di complessanti inorganici, come i cloruri (Cl^-), o organici, come le sostanze umiche o altri composti organici in grado di complessare i metalli, è di fondamentale importanza al fine di valutare il potenziale rilascio dei metalli dai rifiuti.

Attualmente, il comportamento lisciviante sui rifiuti in condizioni riducenti non viene determinato con gli usuali test di lisciviazione in batch.

5.2.1.5. Rapporto liquido/solido

Il rapporto liquido/solido è definito come la quantità di soluzione lisciviante, che rappresenta l'infiltrazione potenziale, messa in contatto con la quantità di rifiuto testato. Nei batch test il rapporto L/S varia solitamente tra 2 e 20; in generale la concentrazione degli analiti di interesse risulta più elevata tanto più basso è il rapporto L/S e diminuisce con la crescita di L/S poiché c'è una minore diluizione del rifiuto nella soluzione lisciviante.

5.2.1.6. Tempo di contatto

Il tempo in cui la soluzione lisciviante è in contatto con il rifiuto può influenzare la quantità di contaminante lisciviato, a meno che non si siano raggiunte condizioni di equilibrio. Nei test di estrazione in batch il tempo di contatto coincide con la durata del test, perciò dovrebbe essere prolungato fino a raggiungere le condizioni di equilibrio per il contaminante di interesse; va ricordato che i test in batch si basano sull'assunzione che si sia raggiunto l'equilibrio cinetico o l'equilibrio locale.

5.2.1.7. Attività biologica

Il ruolo esercitato dall'attività biologica non va trascurato, in quanto influenza la formazione di sostanze organiche disciolte e di CO₂ che favorisce lo sviluppo di condizioni anossiche. Nella degradazione anaerobica esistono due maggiori fasi di degradazione: la fase acida e la fase metanigena. La fase acida è caratterizzata da un più elevato contenuto di sostanza organica rispetto a quella metanigena. Molti metalli si ritrovano in più elevate concentrazioni nella fase acida, mentre alcuni possono, in certe circostanze, essere maggiormente lisciviati in condizioni metanigene. Per alcune sostanze come sali, cloruri e potassio le differenze sono trascurabili.

Le reazioni biologiche sono generalmente indesiderabili nei test di lisciviazione, a causa della difficoltà di controllarne l'attività; a tale scopo si dovrebbero usare degli agenti inibitori che prevengano o impediscano la crescita dei microrganismi (van der Sloot *et al.*, 1992).

5.2.1.8. Temperatura

La temperatura influenza sia le cinetiche chimiche, sia l'attività biologica:

- la solubilità dei metalli può aumentare anche del 10% con il passaggio da 20 a 30° C;
- la velocità delle reazioni biologiche può raddoppiare per un incremento di 10°C.

5.3. Relazioni tra le previsioni di laboratorio ed effettivi dati in campo

Occorre effettuare un'interpretazione dei risultati dei test per valutare il rilascio effettivo in campo, in cui si possono verificare condizioni totalmente diverse rispetto a quelle di laboratorio, in cui si sono effettuate le analisi (van der Sloot 1995).

I fattori che incidono in questo senso sono:

- **Tempo**: Il tempo è un fattore che influenza in modo decisivo il rilascio. Basandosi su modelli descrittivi dei meccanismi che controllano il rilascio (solubilità, adsorbimento, percolazione, diffusione), si può descrivere quale è il rilascio in funzione del tempo;
- **Temperatura**: la temperatura ha un effetto sulla diffusione e la capacità di movimento dei costituenti è da essa regolata. La differenza tra la temperatura in campo e quella in laboratorio può essere sostanziale. Questo vale soprattutto per l'analisi di rilascio di contaminanti in climi polari, temperati e tropicali;
- **pH**: le condizioni di pH in laboratorio e in campo possono essere sostanzialmente differenti a causa della carbonatazione e di effetti di neutralizzazione. Se le differenze nel rilascio arrivano ad un ordine di grandezza per piccole variazioni di pH, questo fattore non può essere trascurato. In genere il pH misurato in laboratorio è più elevato di quello riscontrabile in campo. Soprattutto per quei metalli che presentano un'elevata lisciviazione a pH elevati come Pb, Zn, questo può portare ad una sovrastima del rilascio. Uno dei fattori importanti per il pH è il grado di esposizione agli agenti atmosferici e l'attività biologica, che produce anidride carbonica;
- **Potenziale redox**: il materiale testato in laboratorio può presentare condizioni riducenti. Se il sistema in campo diventa ossidante, i dati ottenuti in laboratorio non risultano rappresentativi di ciò che accade in realtà;

- **Geometria:** le dimensioni del materiale influenzano la velocità di rilascio del contaminante e inoltre esercitano un effetto significativo sulla velocità di infiltrazione.
- **Contatto liquido/solido:** i test in laboratorio sono condotti in condizioni di saturazione; in campo l'esposizione cambia con il tempo e dipende dal tipo di precipitazioni che insistono sulla regione;
- **Reazioni di superficie:** a volte tali reazioni possono modificare la chimica delle superfici dei materiali, che sono direttamente sottoposte all'azione dell'agente lisciviante.

5.4. TCLP

Il TCLP è uno dei metodi più comunemente usati in laboratorio ed è stato sviluppato per simulare la lisciviazione dei contaminanti da rifiuti in discariche per rifiuti solidi urbani (EPA, 1996).

Il suo predecessore può essere considerato l'EP-Tox, utilizzato per classificare il rifiuto come pericoloso o non pericoloso prima dello sviluppo da parte dell'EPA del TCLP, che simula il processo di lisciviazione dai rifiuti disposti in discariche. Per valutare la presenza di composti organici è stato incorporato nel test la procedura Zero Head Extraction (ZHE).

Il TCLP è stato sviluppato per simulare le condizioni che si possono instaurare in discarica in cui sono presenti frazioni degradabili. L'estrazione con il TCLP dipende dall'alcalinità del rifiuto: un rifiuto altamente alcalino è lisciviato con una quantità fissa di acido acetico senza tamponare il sistema ($\text{pH } 2.88 \pm 0.5$), altrimenti occorre tamponare a $\text{pH } 4.930 \pm 0.5$ con idrossido di sodio 1 N. Il pH del lisciviato durante lo svolgimento del test è però fortemente influenzato dal potere tampone del materiale di rifiuto.

L'uso di acido acetico simula la presenza degli acidi organici prodotti durante la degradazione batterica.

Una delle maggiori critiche a questo test è la poca accuratezza nella stima del rilascio verso i composti organici, soprattutto quelli volatili. Studi di Blackburn *et al.* (1988) indicano che il TCLP riesce ad estrarre più metalli rispetto all'EP-tox: le concentrazioni

sono 2-3 volte maggiori. Hooper *et al.* (1998) ritengono che mediante il TCLP si riesca a fare una previsione delle massime concentrazioni che possono essere estratte dalla lisciviazioni di rifiuti solidi urbani.

Il TCLP è un tipico *compliance test* sviluppato per verificare la possibilità di cosmaltimento di rifiuti pericolosi con rifiuti organici e non è in grado di dare informazioni su quello che sarà il rilascio a lungo termine, fenomeno più complesso che non può essere studiato con un singolo test di estrazione. Un'importante proprietà non studiata dal test è l'effetto delle condizioni ossidoriducenti, che in molti casi rivestono una grande influenza sulla velocità di rilascio.

5.5. Test europei

Gli standard europei sono stati sviluppati come supporto primario ai compliance test e sono stati preparati dal CEN/Comitato Tecnico 292 “Caratterizzazione dei rifiuti”. Tali test sono stati elaborati in base a:

- DIN 38414-S4: 1984;
- AFNOR X-31 210: 1992;
- NEN 7343: 1992;
- ONORM S 2072: 1990.

Si dividono in quattro procedure basate su diversi rapporti L/S, che giocano un ruolo importante nel test.

- Test 1: costituito da un solo step con rapporto L/S pari a 2 e una granulometria del materiale al di sotto di 4 mm;
- Test 2: costituito da un solo step con rapporto L/S pari a 10 e una granulometria del materiale al di sotto di 4 mm;
- Test 3: costituito da due step con rapporto L/S pari a 2 e 8, rispettivamente, ed una granulometria al di sotto di 4 mm;
- Test 4: costituito da un solo step con rapporto L/S pari a 10 e una granulometria al di sotto dei 10 mm.

Ogni test è caratterizzato da una propria procedura e per alcuni rifiuti si possono ottenere diversi risultati utilizzando procedure differenti, in quanto il rilascio delle

specie solubili a contatto con acqua, il principale meccanismo di rilascio dal quale deriva il rischio potenziale per l'ambiente dovuto al riutilizzo o smaltimento del rifiuto, è funzione essenzialmente del rapporto L/S.

5.6. Availability test – NEN 7341

L'*availability* (disponibilità) è definita come la massima quantità o frazione solubile che può essere rilasciata in soluzione in condizioni di lisciviazione aggressive. Tali condizioni, in teoria, possono permettere di stimare la massima quantità di sostanze lisciviabili in una frazione di tempo dai 1000 ai 10000 anni; fanno eccezione le specie altamente solubili, come i cloruri, per i quali l'*availability* può essere raggiunta nel giro di pochi anni. Nelle condizioni stabilite, l'eluato si trova a concentrazioni inferiori a quelle di saturazione per la specie che interessa.

Il NEN 7341 consente di determinare la massima disponibilità alla lisciviazione per i componenti inorganici da materiali solidi e da rifiuti. Il risultato fornisce indicazioni sul rilascio cumulativo dei contaminanti in mg per kg di massa secca in condizioni estreme (tempi lunghi, disintegrazione del materiale, ossidazione completa o bassa capacità di neutralizzazione acida) e in ambiente aerobico; la concentrazione dei contaminanti determinata con questo test non è in diretta relazione con il comportamento lisciviante nelle condizioni reali, tuttavia risulta importante per la caratterizzazione di un rifiuto; a tale scopo è utile anche effettuare la stima della frazione mobile rispetto al contenuto totale nel solido. La disponibilità alla lisciviazione può essere valutata con estrazioni ad elevato rapporto liquido/solido controllando il pH: il NEN 7341 mantiene il pH a 4 e 7 massimizzando in questo modo la solubilità dei cationi e degli anioni rispettivamente. Le condizioni del test possono però non permettere la completa solubilizzazione dei costituenti o il raggiungimento dell'equilibrio, a causa della possibile saturazione della fase liquida ($L/S = 50$). Delle possibili modifiche per evitare questo problema possono venire dall'aumento del rapporto liquido/solido e del tempo di estrazione.

Ad esempio, l'*availability* nelle scorie esclude specie che si trovano sotto forma di minerali stabili, come Si in SiO_2 (quarzo), Ca in $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$ (galenite) e Mg in $\text{MgCa}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ackermatite). L'*availability* di specifici elementi può essere

significativamente inferiore al contenuto totale di quell'elemento nel materiale, come accade per il Pb, o approssimativamente uguale, come avviene nel caso dei cloruri (Kosson *et al.*, 1996).

Esistono anche procedure alternative per determinare la disponibilità al rilascio che utilizzano agenti chelanti, come l'acido etilendiamminoteracetico (EDTA), evitando la necessità di mantenere il pH costante. La stabilità dei metalli chelati indica che la presenza di EDTA può aumentare significativamente la solubilità dei metalli attraverso la formazione di composti solubili. Sono stati effettuati studi comparativi tra NEN 7341 e estrazioni con EDTA, per valutare la lisciviazione di particolari metalli come arsenico, cadmio, manganese e piombo (Garrañans and Kosson, 2000). I risultati ottenuti mostrano che la disponibilità determinata con l'utilizzo di EDTA è più elevata rispetto a quella determinata con i due step a pH 4 e 7, probabilmente a causa del fatto che l'EDTA è più aggressivo e permette di dissolvere una larga frazione dei minerali in fase solida.

5.7. Acid Neutralizing Capacity (ANC)

L'ANC consente di determinare l'influenza del pH nella lisciviazione di sostanze inorganiche da materiali di rifiuto; in particolare, attraverso l'utilizzo di questo test, si può valutare il rilascio dei contaminanti in condizioni di pH molto inferiori (pH 3÷5) a quelli che possono instaurarsi sul campo (pH 7.5÷8) consentendo quindi di stimare la lisciviabilità in condizioni ambientali particolarmente sfavorevoli; l'ANC permette dunque di prevedere il comportamento del materiale testato, se sottoposto a variazione delle condizioni ambientali, a causa ad esempio dei processi di acidificazione provocati dalla degradazione della materia organica in discarica, dell'ossidazione dei solfati, della capacità tampone delle acque naturali, delle piogge acide e dell'anidride carbonica atmosferica (van der Sloot *et al.*, 2001b).

Le condizioni di equilibrio si raggiungono mediante l'aggiunta di determinate quantità di acido o base per arrivare ai desiderati valori di pH. Una delle prime cose da valutare per i materiali di rifiuto è la mobilità a lungo tempo dei metalli pesanti, che dipende dal pH a cui avviene la lisciviazione e dalla capacità di neutralizzazione acida del materiale.

Le scorie da incenerimento ad esempio hanno una forte capacità di neutralizzazione dovuta alla elevata presenza nella loro composizione di minerali di calcio: in condizioni alcaline gli idrossidi di calcio e silicati, nonché i carbonati, determinano le condizioni chimiche delle soluzioni acquose (Johnson *et al.*, 1995). La matrice delle scorie da incenerimento ha concentrazioni di Si, Ca, Al e Fe comparabili con le concentrazioni delle rocce ignee e in esse sono stati identificati minerali come calcite, ettringite, ematite, quarzo e silicati; le tracce di minerali solubili sono approssimativamente 10-100 volte le concentrazioni riscontrabili nella crosta terrestre.

Il catione predominante nelle scorie è il calcio e l'aggiunta di acido causa la solubilizzazione di tale elemento dalla fase minerale.

La solubilità dell'alluminio è controllata dalla formazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ che può essere rilasciato da altri minerali e essere precipitato come idrossido.

La solubilità del magnesio è invece limitata a $\text{pH} = 10$ dalla formazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

La capacità di neutralizzazione acida totale nelle scorie può essere espressa dalla somma dei principali cationi presenti sotto forma di ossidi, idrossidi, silicati e carbonati. In realtà a causa della limitata solubilità di molti minerali e delle basse velocità delle cinetiche di dissoluzioni, l'effettivo ANC è molto ridotto rispetto all'ANC totale.

Una significativa parte dei rifiuti smaltiti in discarica ha un comportamento alcalino, come le scorie, materiali da costruzione, ecc. Per reazione con la CO_2 questi rifiuti formano carbonati, principalmente calcite e dolomite, che dopo anni dominano la chimica del percolato. In equilibrio con la CO_2 atmosferica, la calcite ha pH pari a 8.3 e in un sistema con elevato potere tampone le concentrazioni di OH^- e CO_3^{2-} possono rimanere costanti per millenni, in funzione dell'ANC posseduta dal rifiuto.

5.8. Il destino dei contaminanti

Lo smaltimento dei rifiuti è regolato in modo tale che esista una separazione tra rifiuti inerti, pericolosi e non pericolosi: le differenze sostanziali riguardano le misure di isolamento verso l'ambiente esterno al corpo discarica.

In discarica la qualità del percolato per molti costituenti è controllata dalla solubilità dettata dalle condizioni chimiche in essa presenti: pH , potenziale redox, carbonio

organico disciolto (DOC), presenza di cloruri; per quanto riguarda quindi i composti solubili, non ha importanza la concentrazione totale, quanto i cambiamenti nei fattori che ne regolano la solubilità.

Per costituenti particolarmente solubili, come i sali (Na, Cl) e contaminanti organici mobili, il rilascio è dettato da quella che è la disponibilità totale del costituente nel rifiuto (van der Sloot *et al.*, 1999b).

Nello smaltimento delle sostanze inorganiche si mira a raggiungere un equilibrio stabile più velocemente di quanto avvenga in discarica controllando alcuni parametri dei rifiuti ammessi: capacità di neutralizzazione acida, DOC, presenza di componenti solubili e limitando la quantità di sostanza organica la cui degradazione produce CO₂ in modo tale da mantenere un pH intorno a 7.5-8 (Van der Sloot, 1999a).

Al fine di valutare la sostenibilità della discarica, è importante capire in quale modo i metalli continuano a rimanere in essa e in particolare le modalità con cui vengono rilasciati in condizioni aerobiche o anaerobiche. Studi di laboratorio (Revans *et al.*, 1999) hanno dimostrato che le condizioni riducenti che prevalgono nella discarica anaerobica fanno sì che i metalli pesanti risultino intrappolati nel rifiuto; l'interrogativo riguarda quindi il periodo temporale in cui i metalli continuano a rimanere bloccati nel corpo discarica e quanto l'eventuale instaurarsi di condizioni aerobiche possa mobilitarli.

5.8.1. Speciazione chimica

Per il Cadmio e lo Zinco la speciazione è dominata dalla presenza di carbonati e specie ioniche metalliche bivalenti in tutti i tipi di lisciviato. Studi hanno dimostrato che la complessazione con i cloruri ha un ruolo molto importante per il cadmio in percolati giovani, mentre la speciazione del cromo è dominata dagli idrossidi ed ha una forte complessazione con le specie organiche sempre in percolati giovani (Revans *et al.*, 1999). La complessazione con ligandi organici (in particolare per il Cromo) e ligandi inorganici come i cloruri (in particolare per il Cadmio) è molto importante quindi nei percolati giovani.

5.8.2. Solubilità dei metalli

La velocità di rilascio di un costituente è molto spesso controllata dalla sua solubilità. L'indice di saturazione di un minerale indica la misura della tendenza del minerale a precipitare quando la soluzione con cui il minerale è in contatto è satura dello stesso. La solubilità di molti cationi di metalli pesanti (Pb, Cd, Zn, ecc.) è fortemente influenzata dal pH; inoltre la solubilità di determinate specie può essere incrementata in presenza di significative concentrazioni di agenti complessanti come i cloruri e gli acetati, o diminuita dalla presenza di specie come i solfati o i solfuri.

Risultati indicano che la precipitazione dei solfati è importante per l'immobilizzazione del cadmio in discariche anaerobiche. In condizioni aerobiche la valutazione del limite di solubilità del cadmio è circa un ordine di grandezza più elevata di quella misurata nell'eluato, suggerendo la presenza di meccanismi che bloccano il rilascio di questo costituente.

La solubilità dello zinco suggerisce che la precipitazione con solfati è importante in discariche anaerobiche e che il carbonato di zinco prevale in quelle aerobiche.

Per quanto riguarda il cromo invece, in percolati maturi con basso contenuto organico, la solubilità dell'idrossido di cromo è molto bassa e questo contribuisce a immobilizzare il cromo in discarica. Nel caso di percolati giovani la solubilità è dovuta alla complessazione con specie organiche.

La solubilità dei cloruri, tra l'altro molto elevata, è relativamente indipendente dal pH, ma funzione del rapporto L/S.

Per compost, suoli, suoli contaminati, fanghi di depurazione e sedimenti, che contengono elevate quantità di sostanza organica, si è notata una elevata mobilizzazione a $\text{pH} > 8$. Questo è attribuito ad esempio per il Cu alla sua associazione con il DOC che ha una maggiore mobilizzazione a pH basico (van der Sloot *et al.*, 1999a).

5.8.3. Adsorbimento dei metalli

L'adsorbimento è uno dei maggiori fenomeni che permette la ritenzione dei contaminanti in discarica e previene il rilascio dei metalli, limitandolo a valori inferiori al limite di solubilità. I cationi metallici bivalenti tendono a favorire l'adsorbimento con siti caricati negativamente, come per esempio le particelle colloidali, la calcite, i

minerali argillosi, composti organici e ossidi di Fe, Mn, Al e Si. Il modo in cui gli ioni metallici sono adsorbiti dipende dalle condizioni di ossidazione, potenziale redox e dalle proprietà della specie metallica (valenza, raggio ionico). L'adsorbimento è sensibile al pH e alla natura della matrice del materiale.

5.8.4. Comportamento dei Cloruri

I cloruri sono lisciviati in modo indipendente dal pH e strettamente legato alla disponibilità alla lisciviazione totale. Ne risulta che l'unico modo per controllare il rilascio dei sali è controllarne le quantità in ingresso.

5.8.5. Comportamento dello Zinco

Per alcuni rifiuti si può notare una lisciviabilità molto elevata dominata in caso di pH molto bassi o molto alti dalla complessazione con la materia organica in forma di carbonio organico disciolto (DOC). Il DOC si genera come risultato della biodegradazione e riveste un ruolo fondamentale nella mobilitazione dei metalli in condizioni riducenti. A pH maggiori di 7 è possibile notare un aumento del rilascio a causa della complessazione con DOC, comportamento riscontrato in diversi materiali, quali compost, scorie, fanghi di depurazione e suoli contaminati (van der Sloot *et al.*, 1999a).

La particolarità dello Zn, ma anche di altri metalli, è che la lisciviabilità può variare anche di diversi ordini di grandezza per variazioni di pH nell'intervallo tra 5 e 8. La crescita di lisciviazione a pH >10 può essere dovuta alla formazione di anioni zinco-idrossili complessi solubili. Il minerale che controlla la solubilità dello Zinco nelle scorie è la Zincite che porta alla minima lisciviabilità a pH tra 9 e 10. Come per il Cadmio la lisciviazione è fortemente influenzata dalla presenza di cloruri. Importante è anche il potenziale redox: la lisciviazione in condizioni riducenti può essere diversa anche di un ordine di grandezza se comparata con quella in condizioni ossidanti (van der Sloot *et al.*, 1994b).

5.8.6. Comportamento dell'Arsenico

Questo può essere preso come esempio per la lisciviazione degli anioni. La lisciviabilità è molto diversa da quella delle specie metalliche manifestando il massimo a pH neutro o debolmente alcalino. Il massimo rilascio si ha in condizioni riducenti (van der Sloot *et al.*, 1999).

5.8.7. Comportamento dell'Antimonio

L'antimonio è un elemento in tracce, che è possibile ritrovare nei rifiuti solidi urbani e nei residui dell'incenerimento. Le sue caratteristiche chimiche e tossicologiche sono simili a quelle dell'Arsenico ed è perciò importante capire i processi che ne provocano la ripartizione nei prodotti di combustione dei rifiuti solidi urbani. L'Antimonio ha la caratteristica di formare anioni o ossianioni contenenti ossigeno, fenomeno caratteristico anche di altre specie chimiche come l'Arsenico, il Cromo e il Molibdeno. La sua presenza nei rifiuti urbani può essere ricondotta ai rifiuti da giardino, plastiche, ma soprattutto rifiuti provenienti da attività elettriche o elettroniche.

Nel caso dei residui da incenerimento, è fondamentale non tanto la concentrazione in ingresso, quanto la forma chimica nella quale l'elemento entra in camera di combustione, o la sua speciazione, che rivestono un'importante ruolo nel processo di volatilizzazione: la facilità di volatilizzazione dell'antimonio può considerata positiva in impianti in cui sono presenti sezioni di trattamento fumi; in tal caso, infatti, le scorie presentano un basso contenuto di questo componente rendendone più facile il riutilizzo; tuttavia, in genere circa il 50% dell'Antimonio rimane nelle bottom ash a causa della formazione di antimonati termicamente stabili nella camera di combustione o in seguito a interazioni con altri composti, come gli ossidi di calcio (Paoletti *et al.*, 2001).

L'Antimonio mostra un comportamento lisciviante nel caso delle scorie che verifica l'ipotesi di formazione di antimonati. Le specie cationiche in genere seguono un comportamento che presenta il massimo della lisciviabilità a valori molto bassi di pH e il minimo intorno a pH neutri. Per le specie anioniche, invece, il massimo della lisciviabilità si riscontra a pH neutro, come mostrato in figura 5.1 (Köster and Vehlow, 1998).

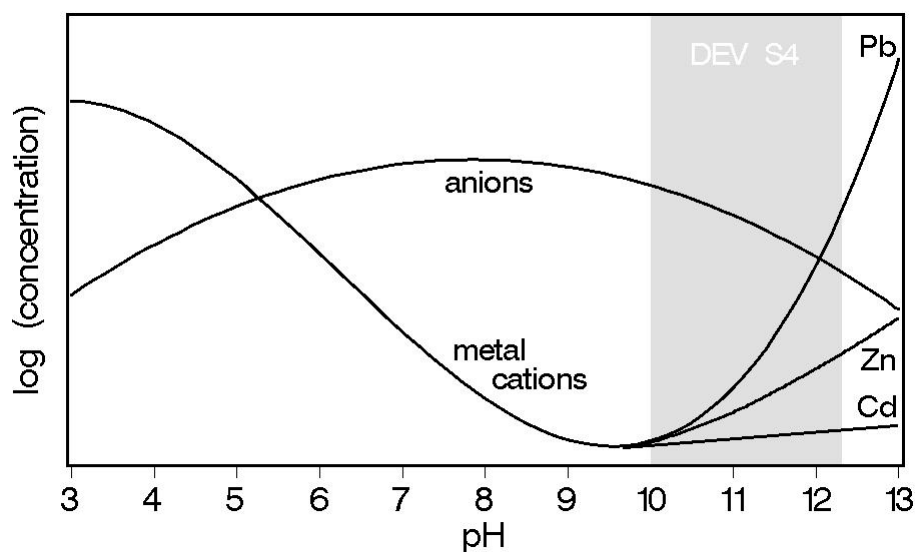


Figura 5. 1 – Comportamento a lisciviazione delle specie anioniche e cationiche (Köster and Vehlow, 1998)

Da curve sperimentali risulta che l'Antimonio si comporta come una specie anionica nel caso delle scorie (Meima and Comans, 1998).

5.8.8. Comportamento del Cadmio

Per il Cadmio si può notare che a bassi valori di pH le curve di lisciviazione si avvicinano al plateau imposto dall'availability. La differenza di comportamento di specifici materiali può essere imputata a diversi fattori, quali le caratteristiche chimiche del rifiuto, che possono causare differenti speciazioni chimiche e di conseguenza un diverso comportamento lisciviante. Ad esempio la presenza dei Cloruri è sostanziale nella lisciviabilità del Cd (van der Sloot *et al.*, 1994). Con l'abbassamento del pH il Cd può essere rilasciato in maniera significativa, ma tale effetto può essere mitigato se i Cl⁻ vengono rilasciati maggiormente a pH basico in corrispondenza di una minore lisciviabilità del Cd (van der Sloot *et al.*, 2001a).

In materiali con elevata presenza di sostanza organica si può avere la complessazione del Cadmio con il carbonio organico disciolto (DOC). La differenza tra la lisciviazione potenziale espressa dall'availability e la lisciviazione reale può anche essere molto elevata ($>10^{-4}$).

Il Cd inoltre mostra una grande affinità di superficie con il carbonato di calcio e la precipitazione con la calcite potrebbe limitare la solubilità del Cd (van der Sloot, 1994).

5.8.9. Comportamento del Rame

Sono stati svolti diversi studi per verificare l'influenza di diversi leganti nella lisciviazione del rame nelle scorie (Gau and Jeng, 1998). I risultati hanno mostrato che si può fare una graduatoria dell'influenza di questi ligandi: $\text{NH}_3 > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Diverse concentrazioni e miscele dei diversi ligandi sono state messe a contatto con il materiale da testare mostrando la stretta influenza soprattutto dell' NH_3 . Può inoltre interagire con la sostanza organica a due livelli: attraverso la formazione di complessi con gli acidi fulvici, che sono solubili in un ampio intervallo di pH o formando complessi decisamente meno solubili con gli acidi umici a valori più bassi di pH.

5.8.10. Comportamento del Nichel

La sostanza organica mostra una forte capacità di adsorbire il Nichel, anche se tale legame non sembra particolarmente forte. La rimobilizzazione del metallo sembra essere possibile in presenza di acidi umici e fulvici. In discarica i metalli sono immobilizzati sotto forma di solfuri insolubili, tanto che spesso si parla della “barriera dei solfuri” che prevale in condizioni anaerobiche. La variazione del potenziale redox con l'introduzione di sostanze ossidanti può operare la trasformazione di solfuri a solfati, risolubilizzando i metalli pesanti. Le sostanze umiche isolate nel percolato hanno un'elevato contenuto di solfuri, un alto contenuto di specie alifatiche e basso contenuto dei gruppi fenolici, carbossilici e alcolici. Stesso comportamento lo manifestano Cd e Cu.

Capitolo 6

MATERIALI E METODI

6.1. Obiettivi della sperimentazione

Lo studio sperimentale presentato in questo lavoro è stato articolato in tre diverse fasi:

- **FASE I: MESSA A PUNTO DI TECNICHE PER L'IDENTIFICAZIONE E LA SEPARAZIONE DI METALLI PESANTI IN PERCOLATI DA DISCARICA.** L'obiettivo di questa fase della sperimentazione è stato quello di confrontare diverse metodiche di trattamento del percolato al fine di evidenziare la loro incidenza sull'analisi quantitativa del contenuto dei microinquinanti metallici nella fase liquida e nel particolato sospeso; tale fine è stato perseguito attraverso:
 - ▶ la caratterizzazione delle diverse tipologie di percolato;
 - ▶ lo studio dell'evoluzione temporale dei principali parametri di caratterizzazione;
 - ▶ l'analisi quantitativa dei metalli di maggiore impatto ambientale (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn).

Le tipologie di trattamento applicate sono state:

- ▶ attacco acido e mineralizzazione del percolato in forno a microonde ad alta pressione;
- ▶ centrifugazione e ultracentrifugazione del percolato, previa stabilizzazione acida;
- ▶ filtrazione del percolato con membrane a differente luce netta dei pori.

Questa fase della sperimentazione è risultata preliminare alle successive fasi, in particolare per la scelta della procedura più adeguata per una corretta valutazione delle concentrazioni degli analiti sopra citati nei materiali in esame.

● **FASE II: VALUTAZIONE DEL COMPORTAMENTO A LISCIVIAZIONE DI DIVERSE TIPOLOGIE DI RIFIUTI E LORO MISCELE.**

L'obiettivo di questa fase della sperimentazione è stato lo studio del comportamento alla lisciviazione di diverse matrici solide e di loro miscele, che rappresentano eventuali condizioni di cosmaltimento, con una particolare attenzione al rispetto dei vincoli normativi imposti dalle leggi italiana e comunitaria per lo smaltimento in discarica. A tale scopo sono stati utilizzati i test di cessione prEN 12457-1, prEN 12457-2 e TCLP e sugli eluati sono state analizzate le concentrazioni dei metalli pesanti, e di altri parametri di interesse nelle normative sopra citate, tra cui è stato anche operato un raffronto. I risultati dei test sono stati inoltre confrontati al fine di valutare il diverso rilascio dei materiali al variare delle caratteristiche delle soluzioni liscivianti prescritte (acqua distillata ultrapura per i test prEN 12457, acido acetico per il TCLP). Si è inoltre effettuato uno studio sulle caratteristiche di rilascio dei metalli pesanti dei diversi materiali tramite l'applicazione dell'Availability test, che fornisce indicazioni sul massimo rilascio di contaminanti in condizioni ambientali estreme, e l'ANC/BNC che indica la capacità di neutralizzazione acida e basica. Tramite l'ANC, relazionando le concentrazioni dei metalli pesanti lette in assorbimento atomico al pH, si sono tracciate le curve di solubilità dei diversi metalli.

● **FASE III: STUDIO DEL COMPORTAMENTO DI DIVERSE TIPOLOGIE DI RIFIUTI PRETRATTATI E LORO MISCELE IN DISCARICHE CON DIFFERENTI MODALITA' DI GESTIONE.**

La sperimentazione ha avuto lo scopo principale di verificare i vantaggi offerti dal co-smaltimento di rifiuti pretrattati mediante un processo di tipo meccanico-biologico e rifiuti che hanno subito un pretrattamento di natura termica, rispetto agli impianti di discarica monorifiuto. In particolare, lo studio si prefigge lo scopo di valutare l'influenza che diverse condizioni ambientali nell'ammasso dei rifiuti, determinate da tipologie di gestione diverse, tipologia e durata del pretrattamento hanno sul processo di stabilizzazione, sulle conseguenti caratteristiche qualitative del percolato prodotto e sul comportamento meccanico dei rifiuti. A tale scopo sono stati realizzati impianti

in scala semi-pilota per la simulazione di impianti di discarica e lo studio è stato strutturato secondo i seguenti step:

- ▶ caratterizzazione analitica iniziale dei rifiuti utilizzati;
- ▶ valutazione qualitativa e quantitativa del percolato prodotto, dell'evoluzione temporale delle caratteristiche del rifiuto e dei cedimenti in condizioni operative;
- ▶ correlazione dei risultati analitici al fine di seguire l'evoluzione del processo di degradazione ed effettuare una valutazione dei livelli di emissione per le diverse tipologie di gestione e di rifiuto utilizzato;
- ▶ correlazione dei dati analitici allo scopo di stabilire l'influenza che la tipologia e la durata del pretrattamento e la modalità di gestione degli impianti ha sul processo di biodegradazione della frazione organica presente;

6.2. Fase I della sperimentazione - materiali

Il percolato utilizzato nel presente studio proviene da una discarica reale di rifiuti urbani indifferenziati situata nell'Italia centrale; tale discarica, attiva dal 1990, si estende su una superficie di circa 16 ettari.

La fase di campionamento è stata pianificata scegliendo di effettuare i campionamenti con cadenza quindicennale nell'arco temporale di circa 3 mesi su due diversi lotti di abbancamento dei rifiuti, caratterizzati da differente età di gestione, con produzione annuale di percolato di circa 2000m³ ciascuno. I campioni di percolato provenienti dai due lotti di coltivazione sono stati denominati rispettivamente “giovani” (indicati con la sigla G) se provenienti dall'abbancamento più recente, “vecchi” (indicati con la sigla V) se provenienti dall'abbancamento più vecchio, come mostrato in tabella 6.1. Tale sigla è costituita da un opportuno codice alfanumerico che indica l'età del lotto considerato ed il numero progressivo del campionamento.

Ogni campione prelevato, costituito da circa 1.5 l di percolato, è stato stoccato in un apposito contenitore ai fini di evitare una contaminazione esterna, trasportato e conservato in laboratorio a 4°C per evitare qualsiasi alterazione delle proprietà originarie.

La fase preliminare delle prove di laboratorio ha richiesto la separazione del campione in due aliquote:

- un sottocampione di circa 250 ml, versato in contenitori sterili in PTFE e conservato in frigo a -18°C, in quanto destinato alla determinazione dei principali parametri chimici;
- la restante parte acidificata all'1% in volume con acido nitrico HNO₃ superpuro al fine di stabilizzare la sostanza organica e ridurre l'interferenza di quest'ultima nella determinazione del contenuto di metalli.

In aggiunta ai campioni provenienti dalla discarica reale sono stati effettuati altri 8 prelievi da una discarica in scala semi-pilota, descritta nel successivo paragrafo 6.4 ed indicata con la sigla Df90. I campioni sono stati denominati, come descritto nella tabella 6.2, in base alla data di prelievo.

Numero di prelievo	Data	Sigla percolato giovane	Sigla percolato vecchio
I	25/05/03	G1	V1
II	22/05/03	G2	V2
III	11/06/03	G3	V3
IV	25/06/03	G4	V4
V	09/07/03	G5	V5
VI	24/07/03	G6	V6

Tabella 6. 1 – Prelievi e denominazione dei campioni di percolato di discarica reale

Numero di prelievo	Data	Sigla percolato di laboratorio
I	24/02/03	L1
II	24/03/03	L2
III	14/04/03	L3
IV	06/05/03	L4
V	03/06/03	L5
VI	24/06/03	L6
VII	28/07/03	L7
VIII	11/08/03	L8

Tabella 6. 2 – Prelievi e denominazione dei campioni di percolato di discarica pilota

6.3. Fase II della sperimentazione – materiali

I materiali utilizzati in questa fase della sperimentazione sono stati i seguenti:

- Frazione organica di rifiuti solidi urbani (FORSU) proveniente da un impianto di selezione, riduzione volumetrica della frazione secca e biostabilizzazione aerobica per rifiuti urbani da raccolta indifferenziata. L'impianto prevede le seguenti sezioni:
 - ▶ pesatura dei rifiuti in ingresso;
 - ▶ ricezione;
 - ▶ sezione rompisacchi;
 - ▶ selezione dimensionale meccanica tramite vaglio a tamburo rotante che consente di rimuovere i materiali ingombranti e quelli più minuti, suddividere il rifiuto tra materiali combustibili leggeri e quelli pesanti non combustibili, separare vetro e sabbia dai materiali combustibili, separare carta e plastica dal vetro e dai metalli. In particolare il vaglio che provvede alla separazione della frazione umida (ovvero della FORSU) è caratterizzato da maglie con apertura 100 mm;
 - ▶ stabilizzazione della frazione organica in bacino longitudinale a ciclo continuo a coclee: è un bacino di forma rettangolare (larghezza 21m, lunghezza 70m), munito di agitatori/aeratori a coclee verticali portati su carroponete, il cui movimento avviene nel senso del lato maggiore. L'aerazione delle masse è praticata attraverso griglie forate poste sul fondo del bacino. La durata della fase accelerata è normalmente di 20-30 giorni trattando RSU indifferenziati: in questo tempo il materiale, caricato ad una estremità del reattore, giunge al lato di scarico per effetto delle ripetute movimentazioni indotte dalle coclee. Il lato di caricamento è situato lungo l'asse maggiore del reattore;
 - ▶ selezione meccanica tramite vaglio da 12 mm che consente di separare un sopravvaglio e un sottovaglio destinato alla produzione di compost;
 - ▶ maturazione in aia della frazione selezionata;
 - ▶ raffinazione: in questa fase sono comprese tutte le operazioni necessarie per ottenere un prodotto finito con caratteristiche qualitative costanti nel tempo e requisiti previsti dalla normativa di riferimento e dalla richiesta commerciale del settore di destinazione. A tale scopo viene eseguita un'ulteriore selezione per la quale l'impianto in questione utilizza classificatori balistici e idraulici.

La FORSU utilizzata nella sperimentazione è stata prelevata dopo una stabilizzazione di 15 giorni circa e sottoposta ad un'ulteriore operazione di selezione tramite vagliatura a 30 mm e ad una macinazione per l'applicazione dei test di lisciviazione (figura 6.1), al fine di:

- ▶ incrementare le caratteristiche di omogeneità della FORSU mediante riduzione dimensionale e miscelazione;
- ▶ incrementare la superficie specifica del rifiuto;
- ▶ ridurre la presenza di elementi plastici in fogli (buste, sacchetti, ecc.).

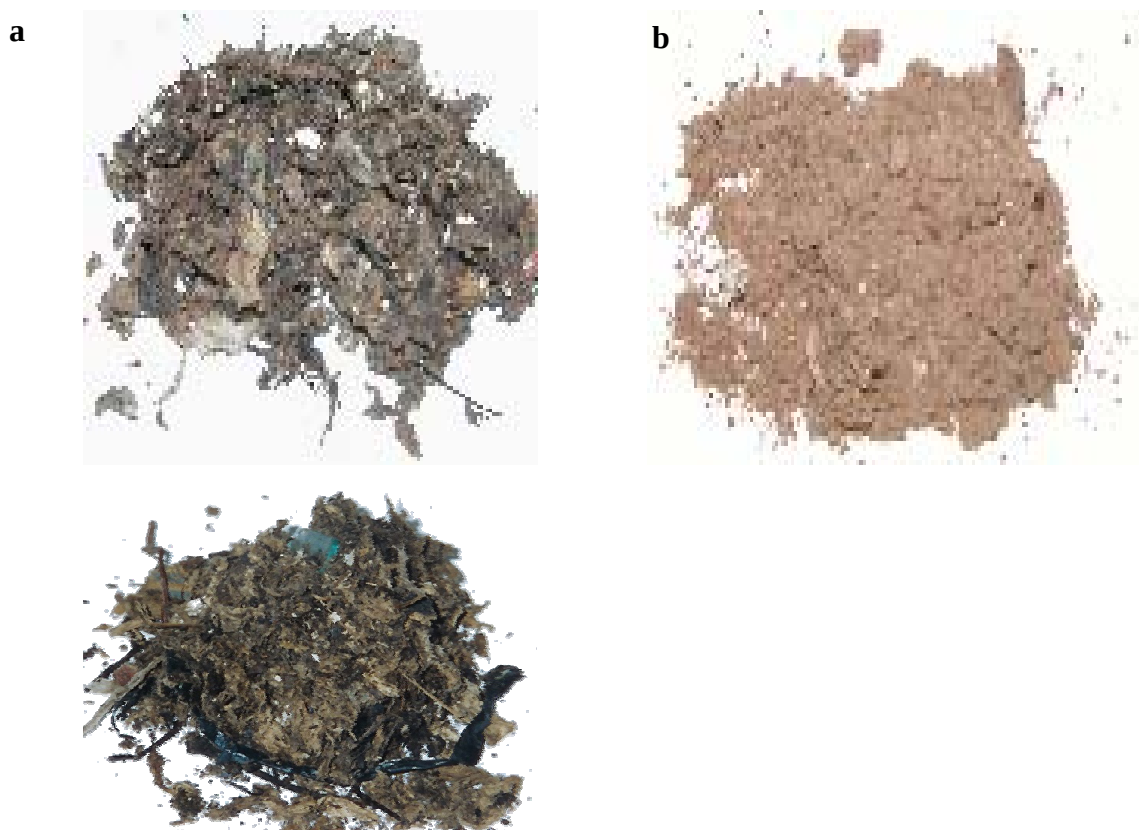


Figura 6. 1 - Campioni di FORSU (a: campione vagliato a 30 mm; b: campione macinato)

- scorie da incenerimento di rifiuti urbani, provenienti da un impianto della Toscana con potenzialità pari a 120 t/d di RSU, a cui va aggiunto anche un massimo di 10 t/d di Rifiuti Ospedalieri Trattati (ROT). L'impianto è sostanzialmente costituito da:
 - ▶ un sistema automatizzato (magazzino dinamico) per lo stoccaggio e la movimentazione dei RSU e ROT;
 - ▶ due linee di termodistruzione a forno rotante, servite da generatore di vapore saturo e composte da:

- ✿ pre-camera di carico per l'alimentazione dei rifiuti nella camera di combustione;
 - ✿ sezione di combustione costituita da un tamburo rotante , da una camera di post-combustione e da un sistema di scarico, spegnimento ed evacuazione delle scorie;
 - ✿ caldaia di raffreddamento fumi a vapore saturo completa di circuito termico;
 - ✿ sistema di trattamento fumi con elettrofiltro, filtro a maniche e ventilatore di evacuazione fumi;
 - ✿ sistema di trattamento fumi ad umido, costituito da una torre a bicarbonato e carboni attivi;
- ▶ un sistema con caldaia per il recupero di calore;
 - ▶ due sezioni di trattamento e depurazione fumi;
 - ▶ camino bicanna di evacuazione dei fumi trattati.

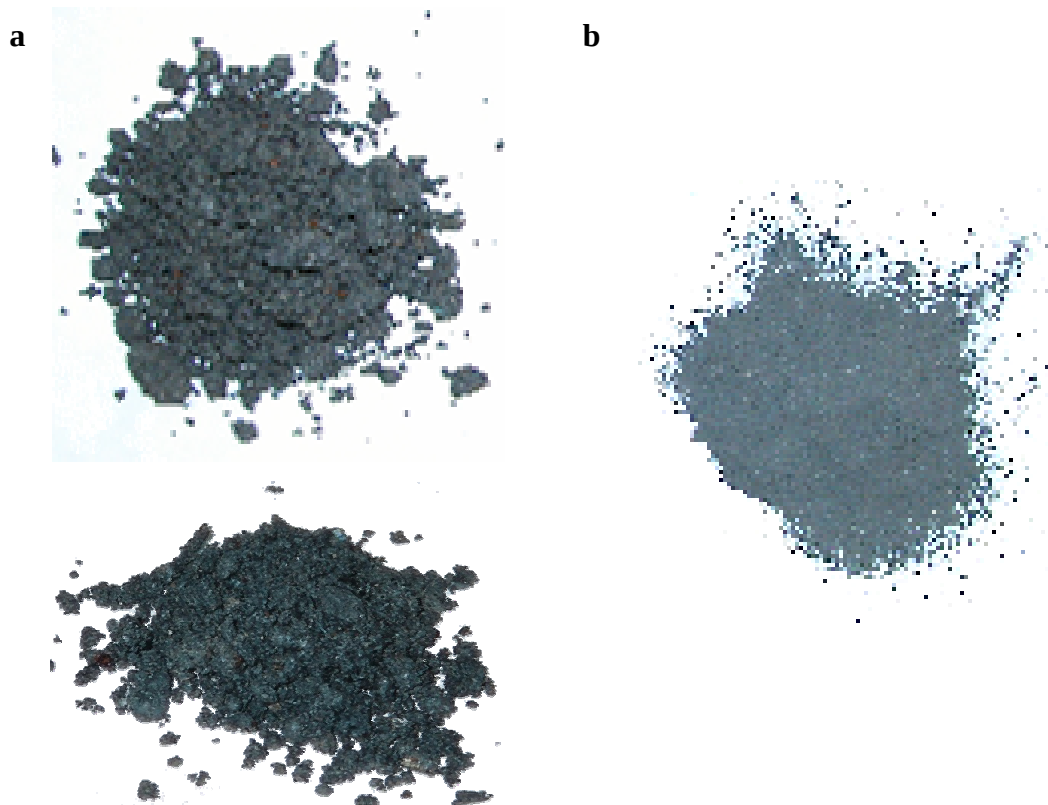


Figura 6. 2 - Campioni di Scorie (a: campione tal quale; b: campione macinato)

In figura 6.2 sono mostrate le scorie utilizzate nella sperimentazione tal quali e dopo macinazione, necessaria per l'applicazione dei test di lisciviazione;

- fanghi di depurazione; l'impianto da cui è stato prelevato il materiale tratta reflui civili per una portata di $2.5 \text{ m}^3/\text{s}$ e serve una popolazione equivalente di 15000 abitanti. Nella figura 6.3 viene rappresentato lo schema di trattamento.

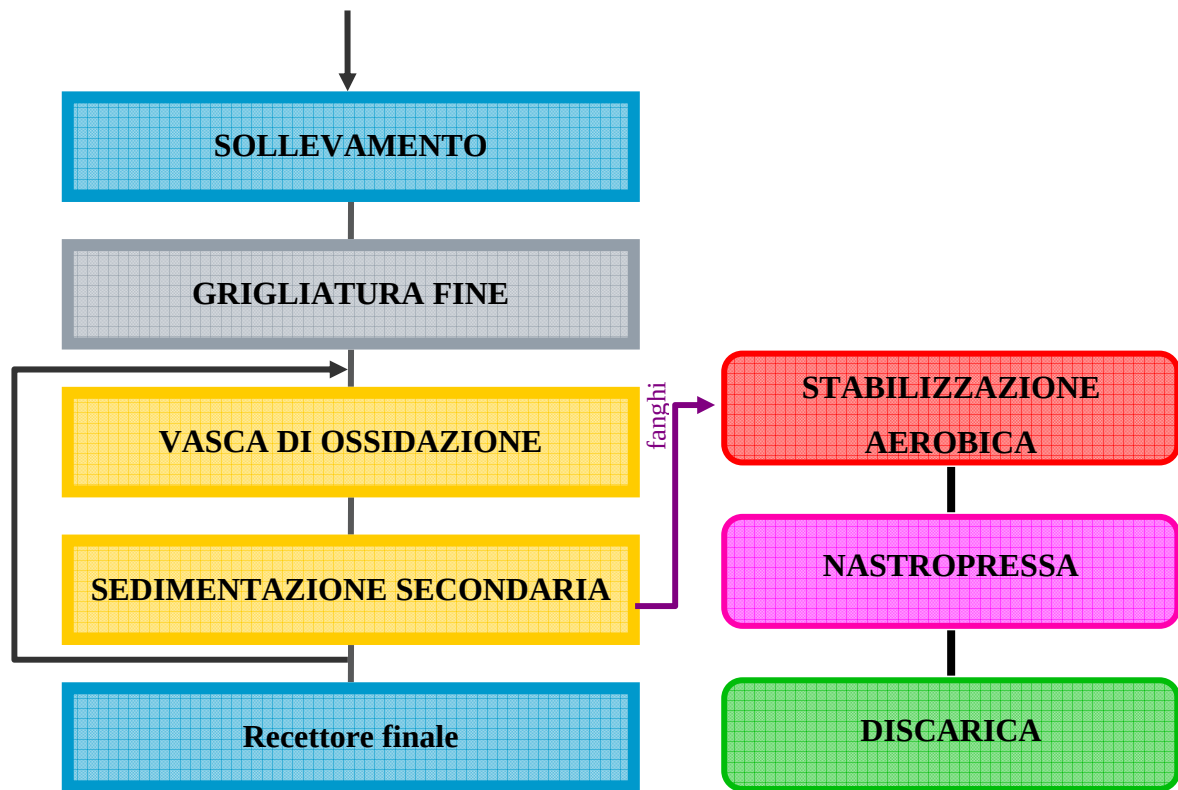


Figura 6.3 -Schema dell'impianto di trattamento acque da cui sono stati prelevati i fanghi

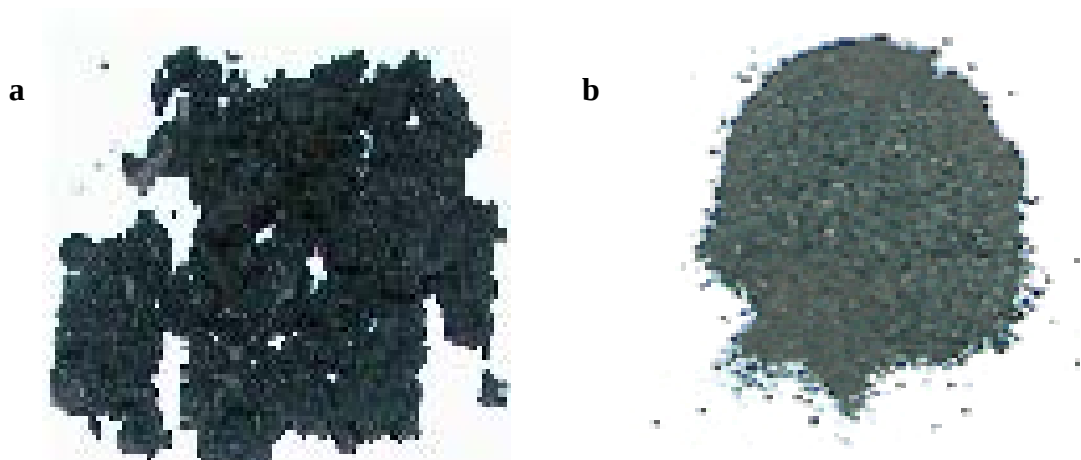


Figura 6.4 - Campioni di fanghi (a: campione tal quale; b: campione macinato)

In figura 6.4 sono mostrati campioni di fango tal quale e macinato per essere sottoposto ai test di lisciviazione.

6.4. Fase III della sperimentazione – materiali

I materiali utilizzati in questa fase della sperimentazione sono i seguenti:

- FORSU proveniente da un impianto di biostabilizzazione per rifiuti urbani da raccolta indifferenziata e con un tempo di permanenza all'interno dell'impianto di circa 15 giorni (la medesima utilizzata nella fase II della sperimentazione, ma non sottoposta a macinazione); la scelta di una FORSU con basso grado di stabilizzazione è consentita dalla previsione del co-smaltimento con un rifiuto pretrattato mediante processo termico inerte al processo di biodegradazione, la cui presenza dovrebbe consentire una sorta di diluizione della sostanza organica e degli altri costituenti;
- FORSU proveniente da un impianto di biostabilizzazione per rifiuti urbani da raccolta indifferenziata e con un tempo di permanenza all'interno dell'impianto di circa 90 giorni (figura 6.5);



Figura 6. 5 – Biostabilizzato a 90 giorni nell'aia di maturazione dell'impianto

L'impianto di provenienza effettua la selezione e la riduzione volumetrica dei rifiuti prodotti da 11 comuni, ha una potenzialità di circa 500 t/d e prevede la seguente linea di trattamento:

- ▶ Ricezione dei rifiuti nell'apposita area;
- ▶ Selezione automatica dei RSU, che comporta:
 - ✿ l'eliminazione dei rifiuti ingombranti e l'omogenizzazione della massa dei RSU;
 - ✿ il recupero dei seguenti materiali:
 - Frazione organica grezza da avviare al compostaggio;
 - Frazione ad elevato potere calorifico da avviare alla produzione di Combustibile Derivato dai Rifiuti (CDR);
 - Materiale ferroso grezzo da avviare al riutilizzo;
 - ✿ la significativa riduzione del volume di rifiuti da avviare in discarica;
- ▶ Ossidazione della frazione umida, comprendente:
 - ✿ La compattazione della frazione leggera;
 - ✿ La biofiltrazione dell'aria esausta;
 - ✿ La raffinazione del materiale in uscita.

L'impianto è inoltre munito di sistemi di monitoraggio ambientale che consentono il controllo di tutte le funzioni di processo.

- Scorie provenienti da un impianto di incenerimento per rifiuti urbani da raccolta indifferenziata (le medesime utilizzate nella fase II della sperimentazione, ma non sottoposte a macinazione).

6.4.1. Allestimento degli apparati sperimentali

Al fine di raggiungere gli obiettivi prefissati in questa fase, sono stati allestiti in scala semi-pilota diversi apparati sperimentali, di seguito descritti:

- Reattore Dm3, contenente una miscela, 30-70% in peso, di scorie e di FORSU biostabilizzata per 15 giorni; due reattori Dm1 e Dm2, identici al precedente, allestiti e gestiti con le stesse modalità, sono stati realizzati per "controllo" e smantellati dopo 55 e 116 giorni rispettivamente al fine di caratterizzare il rifiuto a step intermedi della degradazione biologica;

- Reattore Dma; è stato realizzato con una miscela dei medesimi materiali utilizzati nel reattore Dm3 e con le stesse percentuali. I due reattori differiscono esclusivamente per le modalità di gestione: completamente anaerobico il Dm3 (come tutti gli altri realizzati in questa sperimentazione) semiaerobico il Dma;
- Reattore Dms; anche in questo reattore sono stati utilizzati gli stessi materiali dei precedenti reattori disposti secondo strati anziché miscelati;
- Reattore Df15, contenete la FORSU biostabilizzata per 15 giorni;
- Reattore Df90; è stato realizzato utilizzando FORSU biostabilizzata a 90 giorni; un identico reattore (Df90') è stato allestito e gestito al fine di campionare periodicamente il rifiuto al suo interno per seguire l'evoluzione del processo di biodegradazione.

Gli apparati sperimentali sono stati progettati in modo da simulare le condizioni tipiche che si instaurano in un impianto di discarica reale gestita in condizioni anaerobiche. I criteri di progettazione dell'impianto sono stati dettati dalla necessità di controllare facilmente i principali parametri ambientali che influenzano i processi biologici e di seguire la loro evoluzione temporale. Tutti gli impianti sono stati realizzati in maniera tale da consentire:

- l'introduzione di un agente lisciviante al fine di simulare le precipitazioni meteoriche che insistono, in condizioni reali, sull'ammasso dei rifiuti e sono principali responsabili della formazione del percolato;
- l'accumulo del percolato e l'estrazione dello stesso dal fondo mediante un'apposita valvola;
- l'estrazione del biogas prodotto;
- la misurazione dei cedimenti dovuti al processo di assestamento e all'evoluzione del processo di degradazione della frazione organica dei rifiuti.

Il reattore semi-aerobico Dma è provvisto inoltre di un sistema di immissione dell'aria necessaria al mantenimento delle condizioni aerobiche all'interno dell'ammasso di rifiuti.

Piu in dettaglio, ogni impianto è costituito da un reattore di plexiglass di forma cilindrica alto 100 cm, avente diametro esterno di 30 cm e diametro interno di 29 cm, per un volume totale di circa 66 l. La parte inferiore del reattore è stata riempita con uno strato di ghiaia di granulometria nota alto circa 6.5 cm al fine di realizzare uno strato drenante (figura 6.6). Sopra questo strato è stato disposto un disco di tessuto non

tessuto, di diametro 29 cm per la filtrazione del percolato. Il reattore è dotato di una serie di aperture:

- apertura di base dotata di valvola per consentire lo smaltimento e il campionamento delle emissioni liquide (e per il reattore Dma per l'immissione dell'aria);
- aperture laterali dotate di tappo in gomma a tenuta che consentono il campionamento della matrice solida e la misura della temperatura a diverse altezze;

Il reattore è inoltre dotato di un coperchio superiore a chiusura ermetica nel quale sono presenti: un'apertura centrale che consente il passaggio del dispositivo di misura dei cedimenti della matrice e l'allontanamento del biogas prodotto; una seconda apertura decentrata dotata di tappo in gomma che consente l'immissione dell'acqua nel reattore.

Il suddetto dispositivo di misura dei cedimenti è costituito da una piastra di carico (figura 6.7) in alluminio dotata di manico in ottone libero di muoversi grazie all'apertura centrale di cui il coperchio è munito. Il progressivo abbassamento del manico, indotto dal movimento della piastra a seguito dell'assestamento e dell'evoluzione del processo di degradazione, viene monitorato segnando la posizione della sua parte estrema su un ritaglio di carta millimetrata adeguatamente disposta. La piastra è forata al fine di consentire un'omogenea distribuzione dell'acqua distillata sulla superficie della matrice solida al fine di simulare l'acqua meteorica che insiste sull'ammasso di rifiuti reali e che costituisce la principale causa di formazione del percolato.



Figura 6. 6 – Strato drenante di ghiaia posto sul fondo di ciascun reattore



Figura 6. 7 – Piastra di carico

In figura 6.8 sono mostrati gli schemi semplificati dei reattori anaerobico e semi-aerobico.

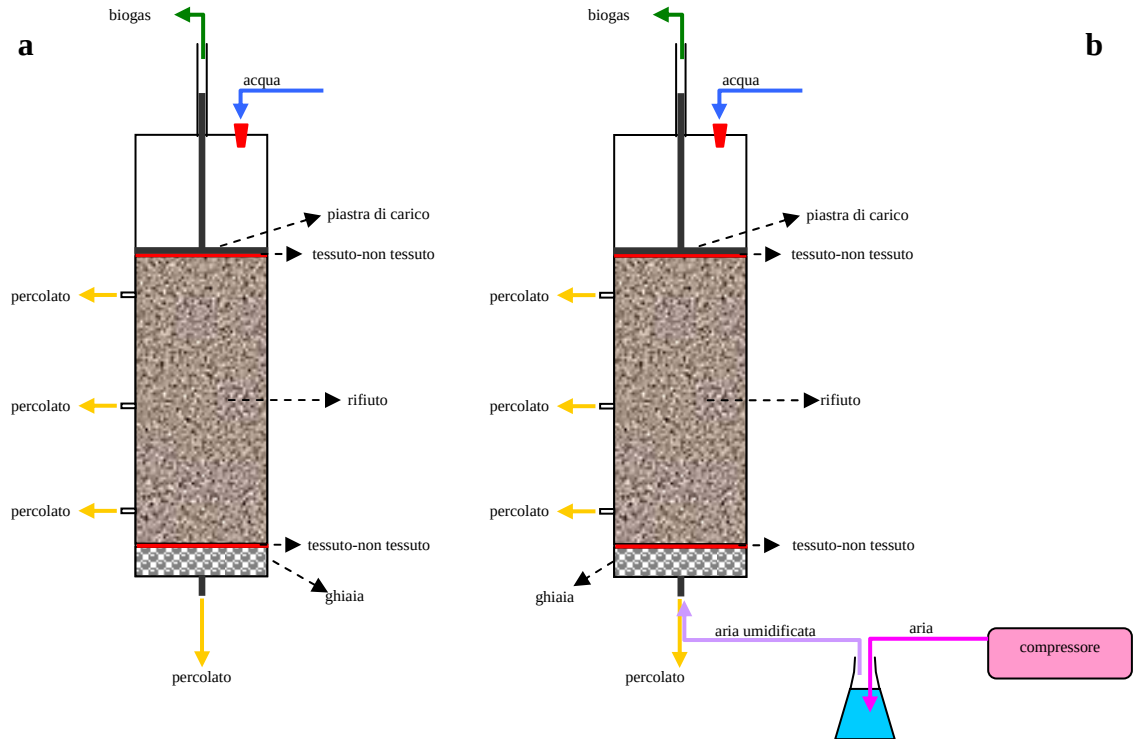


Figura 6. 8 – Schema dei reattori (a: reattore anaerobico; b: reattore semi-aerobico)

6.4.1.1. Reattori Dm1, Dm2 e Dm3

In tutti e tre i reattori sono stati introdotti circa 41 kg di miscela, sovrapponendo 10 strati, ognuno di circa 4 kg, costipati singolarmente con 35 colpi dati per mezzo di un pestello del peso di 2.5 kg, diametro 5 cm, altezza di caduta 30 cm, corrispondente ad un'energia di costipamento di 61 kJ/m^3 , per un'altezza complessiva di circa 65 cm. Il peso per unità di volume totale ottenuto è stato di 9.6 kN/m^3 .

Tutti i reattori sono stati ricoperti con materiale plastico nero per evitare l'instaurarsi di fenomeni fotosintetici.

La figura 6.9 mostra i tre reattori Dm1, Dm2 e Dm3 al termine dell'allestimento.

6.4.1.2. Reattore Dma

La miscela inserita nel reattore, di peso totale pari a circa 34.5 kg, è stata introdotta per strati di peso medio 3.5 kg, in particolare sovrapponendo dieci strati di altezza variabile, costipati singolarmente con 35 colpi dati per mezzo di un pestello manuale del peso di

2.5 kg, diametro 5 cm, altezza di caduta 30 cm, corrispondente ad un'energia di costipamento di circa 61 kJ/m^3 . Il peso per unità di volume ottenuto per la miscela è di 8.1 kN/m^3 e l'altezza complessiva occupata è stata di circa 65 cm, per un volume complessivo di circa 43 litri.



Figura 6. 9 – Reattori Dm1, Dm2 e Dm3

In figura 6.10 sono mostrati due particolari del reattore durante la fase di realizzazione ed al termine della stessa.

Al fondo del reattore è stato collegato un sistema di aerazione in grado di simulare delle condizioni di gestione semi-aerobiche. In questo caso dunque, lo strato drenante realizzato alla base del reattore ha la duplice funzione di favorire il drenaggio del percolato e consentire una omogenea distribuzione dell'aria nell'ammasso di rifiuti. Sul fondo del contenitore è stato posizionato un condotto, che attraverso un valvolismo ha consentito sia l'evacuazione del percolato che l'alimentazione dell'aria per mezzo di un compressore (figura 6.11). Sulla linea di alimentazione dell'aria è stato posizionato, oltre ad un regolatore di pressione, un flussimetro in grado di misurare la portata di aria in ingresso e un umidificatore per evitare fenomeni di secchezza nel cumulo di rifiuti (figura 6.12).

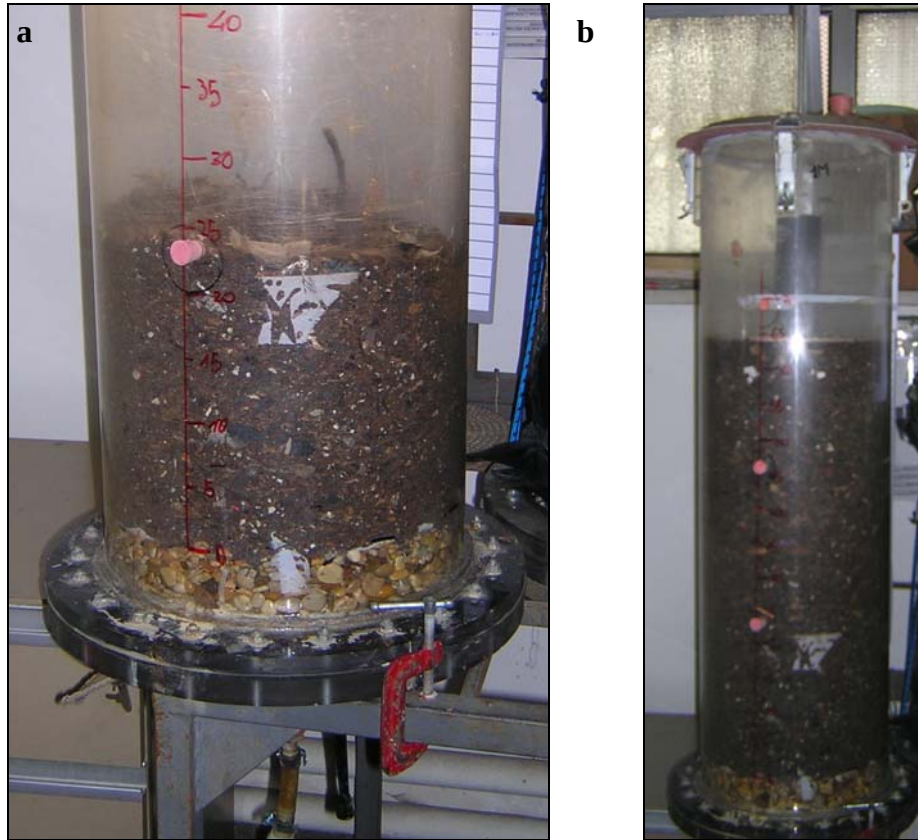


Figura 6. 10 – Reattore Dma durante la fase di costipamento dei primi strati di miscela FORSU-Scorie (a) ed al termine di tali operazioni con inserimento del dispositivo di misura dei cedimenti (b).



Figura 6. 11 – Particolare del valvolismo che ha consentito sia l'evacuazione del percolato che l'alimentazione dell'aria per mezzo di un compressore

6.4.1.3. Reattore Dms

All'interno del reattore sono stati introdotti scorie (30% in peso) e FORSU (70% in peso) per un totale di circa 32 kg. I materiali sono stati disposti nel reattore per strati; in

particolare sono stati realizzati tre moduli di peso medio 10.7 kg contenenti ciascuno uno strato di FORSU ed uno di Scorie (figura 6.13).

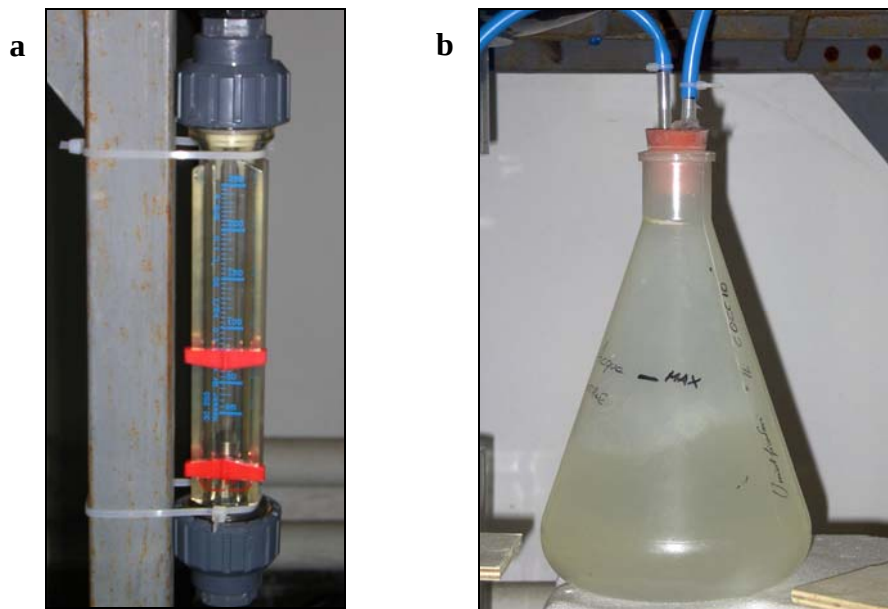


Figura 6. 12 – Flussimetro (a) e umidificatore (b) sulla linea di alimentazione dell’aria in ingresso al reattore semi-aerobico.



Figura 6. 13 – Particolare del reattore che evidenzia il primo dei tre moduli dopo il costipamento

Il peso di volume ottenuto è di circa 6.0 kN/m^3 per la FORSU e 22.0 kN/m^3 per le scorie. A montaggio ultimato il reattore è stato rivestito di materiale plastico nero al fine di evitare fenomeni di natura fotosintetica (figura 6.15).



Figura 6. 14 – Reattore Dms al termine del costipamento dei tre moduli

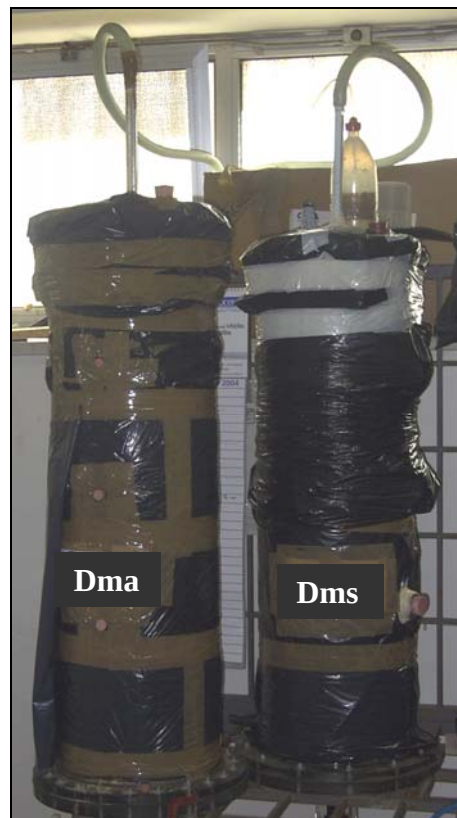


Figura 6. 15 – Reattori Dma e Dms al termine della fase di allestimento

6.4.1.4. Reattore Df15

I rifiuti sono stati immessi nel reattore mediante 10 strati di peso variabile, con peso medio 3.3 kg , compattati singolarmente per mezzo di 35 colpi di pestello, fino ad un'altezza di circa 65 cm (figura 6.16). Il peso per unità di volume finale ottenuto è stato di 7.6 kN/m^3 .

6.4.1.5. Reattori Df90 e Df90'

I due reattori (figura 6.16) sono stati realizzati utilizzando circa 32 kg di FORSU ciascuno; il rifiuto è stato introdotto nei reattori in 10 strati sovrapposti di spessore variabile, di peso medio 3.25 kg , costipati secondo le modalità descritte precedentemente; il peso per unità di volume totale ottenuto è stato 7.5 kN/m^3 .



Figura 6. 16 – Reattori Df15, Df90 e Df90'

6.5. Caratterizzazione dei rifiuti

La sperimentazione ha previsto un preventivo studio di tutti i materiali utilizzati prima dell'inizio delle sperimentazioni, al fine di valutarne le caratteristiche qualitative. Le analisi, condotte secondo le metodologie dettate dal manuale “Metodi ed analisi del compost” (DIVAPRA, IPLA, ARPA, 1998), hanno consentito di determinare i seguenti parametri:

- pH;
- contenuto di umidità totale (U) e residuo secco (Dr);
- contenuto di umidità residua (Ur);
- Solidi Totali Volatili (STV) e Solidi Totali Fissi (STF);
- contenuto totale in plastica (Pl) e vetro (V);
- Carbonio Organico Totale (TOC);
- carbonio organico estraibile (TEC) e carbonio umico (acidi umici-HA, acidi fulvici-HF);
- azoto totale Kjeldhal (TKN);

- cloruri (Cl^-);
- metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn).

6.5.1. pH

La determinazione di questo parametro è stata effettuata mediante pH-metro della Corning modello Checkmate II utilizzando l'apposita sonda preventivamente tarata con soluzioni tampone a pH noto. La misura viene eseguita su una sospensione acquosa preparata secondo il seguente procedimento: sono stati pesati 10.0 g di campione umido, sono stati posti in una beuta e, dopo aver aggiunto 100 ml di acqua distillata, il tutto è stato posto in agitazione magnetica per circa 15 minuti. Terminata l'agitazione, la sospensione è stata lasciata riposare per circa 30 minuti e successivamente è stata eseguita la lettura del pH immergendo il bulbo di vetro della sonda nel liquido limpido surnatante. Tale operazione comporta una variazione rispetto a quanto previsto nel manuale dell'IPLA che indica la necessità di immergere il bulbo di vetro nella zona torbida lasciando la giunzione salina nel liquido limpido surnatante: così facendo si correrebbe il rischio di danneggiare la sonda a causa della presenza di elementi grossolani nella torbida.

6.5.2. Umidità totale (U)

L'umidità totale viene determinata sul campione umido mediante essiccamento in stufa. La determinazione di tale parametro consente di conoscere il contenuto in acqua totale e nello stesso tempo di riferire i dati analitici, ottenuti sul campione umido, alla sostanza secca.

Procedimento

Sono stati pesati circa 20.0 g di campione fresco in capsula di porcellana; sono stati successivamente posti in stufa a 105 °C per 12-24 ore, raffreddati in essiccatore al gel siliceo e pesati fino al raggiungimento di un peso costante.

Calcolo

L'umidità totale del campione, espressa in percentuale, si calcola mediante la seguente formula:

$$U = \frac{P_u - P_s}{P_u} \cdot 100$$

dove :

U = umidità totale (%);

Ps = peso del campione dopo essiccamento in stufa (g);

Pu = peso del campione umido (g);

Fattore analitico F1

Il fattore analitico F1 consente di riportare alla sostanza secca i dati analitici ottenuti sul campione umido e viene calcolato mediante la seguente formula:

$$F1 = \frac{100}{100 - U}$$

6.5.3. Residuo secco (Dr)

Il residuo secco viene determinato come complemento a 100 dell'umidità totale, quindi espresso in percentuale e calcolato secondo la seguente formula:

$$Dr = 100 - U$$

6.5.4. Umidità residua (Ur)

L'umidità residua viene determinata sul campione secco all'aria ed è necessaria per correggere il dato analitico e riferirlo alla sostanza secca.

Procedimento

Circa 15.0 g di materiale secco all'aria (cioè materiale precedentemente essiccato in stufa ad aria a 40 °C per circa 24h) sono stati posti in stufa a 105 °C per 6-12 ore; sono stati raffreddati in essiccatore al gel siliceo e pesati fino al raggiungimento di un peso costante.

Calcolo

L'umidità residua del campione, espressa in percentuale, si calcola mediante la seguente formula:

$$Ur = \frac{Pa - Ps}{Pa} \cdot 100$$

dove:

Ur = umidità residua (%);

Ps = peso del campione dopo essiccamento in stufa (g);

Pa = peso del campione secco all'aria (g).

Fattore analitico F2

Il fattore analitico F2 viene utilizzato per riportare alla sostanza secca i dati analitici ottenuti sul campione secco all'aria e viene calcolato mediante la seguente formula:

$$F2 = \frac{100}{100 - U_r}$$

6.5.5. Solidi Total Volatili (STV)

Il campione, preventivamente essiccato in stufa a 105 °C, viene calcinato in forno a muffola regolabile a 650°C. La perdita in peso per calcinazione corrisponde approssimativamente al contenuto in sostanza organica totale del campione. Il residuo rappresenta la parte minerale e prende il nome di ceneri.

Procedimento

La capsula di porcellana contenente il campione utilizzato per la determinazione dell'umidità residua viene posta in stufa a 650°C per 4-6 ore; il campione viene fatto raffreddare e poi introdotto in essiccatore al gel siliceo per completare il raffreddamento; successivamente si pesa.

Calcolo

Il contenuto in sostanze volatili (sostanza organica totale) espresso in percentuale si ottiene dalla seguente formula:

$$STV = \frac{P_s - C_{en}}{P_u} \cdot 100 \cdot F1$$

dove:

P_s = peso del campione secco a 105 °C (g);

C_{en} = peso del residuo a 650 °C (ceneri) (g);

P_u = peso del campione umido (g);

$F1$ = fattore analitico per riportare il dato analitico sulla sostanza secca.

6.5.6. Solidi Total Fissi (STF)

I Solidi Totali Fissi vengono determinati come complemento a 100 dei Solidi Totali Volatili, quindi espressi in percentuale e calcolati secondo la seguente formula:

$$STF = 100 - STV$$

6.5.7. Contenuto totale in plastica e vetro

La determinazione di questo parametro si basa sull'ossidazione della sostanza organica con acqua ossigenata e successiva raccolta manuale della plastica e del vetro.

Procedimento

Sono stati pesati 50 g di campione tal quale e, scartando la frazione inferiore a 1 mm, sono stati trasferiti in un recipiente di vetro; dopo aver inumidito il campione, è stata addizionata acqua ossigenata 130 volumi in quantità sufficiente ad ottenere una completa ossidazione della sostanza organica, evidenziata dall'assenza di effervescenza, che si verifica normalmente dopo circa due ore. A valle di questo trattamento, il materiale, rappresentato da sabbia grossolana, vetro, plastica ed altri inerti, è stato essiccato in stufa a 105°C fino al raggiungimento di una massa costante; il materiale essiccato è stato poi distribuito su una superficie liscia e piana e con adatte pinzette sono stati manualmente separati i frammenti di vetro e plastica; le frazioni di vetro sono state infine pesate e la loro massa è stata riportata alla massa del campione secco iniziale.

Calcolo

Il contenuto totale in vetro (come percentuale) è stato determinato con la formula:

$$V = \frac{P_v}{P_s} \cdot 100$$

dove:

V = contenuto in vetro nel campione (%);

P_v = peso del vetro raccolto (g);

P_s = peso secco del componente iniziale (g).

Il contenuto totale in plastica è stato determinato con la formula:

$$Pl = \frac{P_{Pl}}{P_s} \cdot 100$$

dove:

Pl = contenuto in plastica nel campione (%);

P_{Pl} = peso della plastica raccolta (g);

P_s = peso secco del campione iniziale (g).

6.5.8. Carbonio Organico Totale (TOC%)

Il TOC esprime la quantità di carbonio totale di origine biologica determinato attraverso ossidazione chimica della sostanza organica. In particolare il metodo utilizza il dicromato di potassio in ambiente acido e a caldo come specie ossidante nei confronti della sostanza organica.

Procedimento

Si pesano 0.2 g di campione secco all'aria, che viene quindi macinato e trasferito in pallone in vetro pirex tipo "Duran" da 250 ml con collo normalizzato 24/32; si aggiungono 20 ml di potassio dicromato (K_2CrO_7 2N) e qualche pallina di vetro; il pallone viene asciugato e trasferito all'interno di un mantello riscaldante di potenza elevata atto a far raggiungere l'ebollizione il più rapidamente possibile; il pallone viene connesso al refrigerante a bolle (6 bolle, con un'altezza di 53 cm) mediante l'apposito attacco; si apre l'acqua del refrigerante e si aggiungono dall'alto, goccia a goccia mediante una buretta, 26 ml di acido solforico concentrato (H_2SO_4); si accende il mantello riscaldante alla massima potenza; dopo 10 minuti da quando il campione inizia a bollire vivacemente si spegne il mantello, mantenendo aperta l'acqua di refrigerazione al fine di consentire il raffreddamento e si aggiunge dall'alto, con cautela, acqua distillata sino a 200 ml di volume complessivo; si trasferisce il tutto in matraccio da 250 ml, si porta a volume con acqua dopo raffreddamento.

Si prelevano 25 ml della soluzione ottenuta; si trasferiscono in una beuta e si titolano con solfato ferroso ($FeSO_4$ 0,2N) utilizzando come indicatore della ferroina in quantità di due o tre gocce. Contemporaneamente si effettuano 2 prove in bianco, una a caldo e una a freddo.

La prova a freddo ha lo scopo di determinare l'esatto titolo della soluzione di $FeSO_4$ e si esegue introducendo 20 ml di dicromato di potassio in matraccio da 250 ml; si aggiungono goccia a goccia, agitando, 26 ml di H_2SO_4 concentrato; raggiunta la temperatura ambiente si porta a volume; si prelevano 25 ml della soluzione e si titolano procedendo come per il campione.

La prova a caldo ha lo scopo di correggere l'errore dovuto alla decomposizione del potassio dicromato e si esegue titolando 25 ml di soluzione acida di potassio dicromato trattata come il campione (ossidazione a caldo e diluizione al volume di 250 ml).

Calcolo

La percentuale di carbonio organico totale (TOC) nel campione viene calcolata con la seguente formula:

$$\text{TOC} = \frac{N(B2 - A) \cdot 3 \cdot 10 \cdot 100}{P \cdot 1000} \cdot F2 = \frac{N(B2 - A) \cdot 3}{P} \cdot F2$$

dove:

- B1 = ml di FeSO₄ impiegati nella titolazione per la prova in bianco freddo;
- B2 = ml di FeSO₄ impiegati nella titolazione per la prova in bianco caldo; (i valori delle due prove di bianco non dovrebbero differire di più di 0.2 ml);
- A = ml di FeSO₄ impiegati nella titolazione del campione;
- N = 4/B1 (normalità della soluzione di FeSO₄ calcolata dalla prova in bianco freddo);
- P = peso del campione (g);
- 3 = peso equivalente del carbonio;
- 10 = fattore per riportare i 25 ml titolati ai 250 ml totali;
- 1000 = fattore dimensionare per passare da l ad ml;
- 100 = fattore per ottenere il valore di TOC in percentuale;
- F2 = fattore per riportare il dato analitico alla sostanza secca.

6.5.9. Carbonio estraibile (TEC) e carbonio umico (HA + FA)

Con questo metodo vengono valutate le forme di carbonio estraibili con soluzione di sodio idrossido e sodio pirofosfato 0.1M. Dall'estratto vengono successivamente separate e determinate le forme di carbonio umico. Tali determinazioni vengono effettuate per via ossidimetrica secondo procedure analoghe a quelle descritte nel paragrafo precedente per la determinazione del carbonio organico totale (TOC).

Carbonio organico estraibile

Procedimento

Si pesano 2.0 g di campione, secco all'aria e macinato, in beuta da 250 ml con tappo a vite. Vengono addizionati 100 mL di soluzione estraente di sodio idrossido e sodio pirofosfato (44,6 g di Na₄O₂O₇ + 4 g di NaOH in 1000 mL di acqua distillata); dopo aver chiuso ermeticamente la beuta, si è posto il tutto in un bagnomaria regolato alla temperatura di 65°C per 48 ore, agitando periodicamente il recipiente. Trascorso tale periodo la beuta è stata raffreddata e il contenuto trasferito in quattro tubi da

centrifuga da 50 ml. Si è centrifugato per 20 minuti a 2500-3000 rpm, si è filtrato il surnatante con filtri S & S FILTER PAPER CIRCLES Φ 125 mm (589 black ribbon aschless). Il filtrato è stato trasferito in contenitori puliti e chiusi ermeticamente. Nell'estratto è stato determinato il carbonio organico estraibile (TEC) prelevando un'aliquota di 10 ml ed operando secondo le procedure indicate nel metodo del carbonio organico totale (TOC). La prova in bianco n.2 (soluzione B2) è stata effettuata sulla soluzione estraente sodio idrossido e pirofosfato 0,1 M.

Calcolo

Il contenuto di carbonio organico estraibile viene determinato dalla seguente relazione:

$$\text{TEC} = \frac{N(B2 - A) \cdot 3 \cdot 10 \cdot 100}{P \cdot 1000} \cdot F2 = \frac{N(B2 - A) \cdot 3}{P} \cdot F2$$

dove:

- B1 = ml di FeSO_4 impiegati nella titolazione della prova in bianco n.1;
- B2 = ml di FeSO_4 impiegati nella titolazione della prova in bianco n.2;
- A = ml di FeSO_4 impiegati nella titolazione del campione;
- P = peso del campione in grammi;
- 3 = peso equivalente del carbonio;
- N (4/B1) = normalità della soluzione di FeSO_4 calcolata dalla prova in bianco n.1;
- 10 = fattore per riportare i 10 ml titolati ai 100 ml totali;
- 100 = fattore per ottenere il valore di TEC in percentuale;
- 1000 = fattore dimensionale;
- F2 = fattore per riportare il dato analitico sulla sostanza secca.

Frazionamento del carbonio umico

- Preparazione del polivinilpirrolidone (PVP): in una beuta da 1000 mL si sono trasferiti 50g di polivinilpirrolidone. Si è aggiunta acqua di rubinetto e, dopo aver agitato accuratamente la miscela, si è lasciata decantare per 15 minuti eliminando il surnatante. Si è ripetuta la procedura 2 volte con acqua di rubinetto e 2 volte con acqua distillata. Infine si è aggiunta una quantità della soluzione di H_2SO_4 (0.005M) tale da coprire la resina, con lo scopo di acidificarla. Si è agitata e si è chiuso ermeticamente il recipiente con parafilm. La resina così

preparata è stata conservata a temperatura ambiente con l'accortezza di mantenerla sempre ricoperta di soluzione.

- Preparazione delle colonnine: sono costituite da siringhe ipodermiche da 20 ml, alle quali si sostituisce l'ago con un tubicino di gomma chiuso all'estremità con piccole pinze, e che vengono fissate in posizione verticale ad un supporto. Nella siringa si è introdotta lana di vetro, a formare uno spessore di 0.5 cm, opportunamente pressata per evitare la fuoriuscita della resina. Si è versata nella siringa la resina acidificata e si è lasciata sedimentare, aprendo la pinzetta alla base del tubicino per far defluire il fluido. L'operazione si è conclusa quando il volume occupato dalla resina è stato di 10 ml circa.

Procedimento

Sono stati prelevati 25 ml dell'estratto soda-pirofosfato e sono stati messi in un tubo da centrifuga da 50 ml, aggiungendo 0,5 mL H_2SO_4 al 50% fino a $\text{pH} < 2$. Dopo aver chiuso il tubo, si è agitato accuratamente e si è lasciato riposare. Trascorso qualche minuto si è centrifugato a 3000-3500 rpm per 20 minuti.

Il precipitato, che rappresenta la frazione degli acidi umici (HA), è stato raccolto in un matraccio da 50 ml solubilizzandolo con 50 mL di NaOH (0,1M).

Il surnatante è stato trasferito per mezzo di una pipetta Pasteur nella colonnina cromatografica. Si è lasciato defluire il liquido aprendo la pinzetta ed evitando di far andare a secco la resina. Successivamente si è lavata la colonnina con 25 ml della soluzione di H_2SO_4 (0.005M), lasciando defluire nuovamente il fluido fin quando ne è rimasto solo un sottilissimo strato sulla resina. Al termine dei lavaggi sono stati aggiunti 25 ml di NaOH (0.5M) allo scopo di rimuovere il materiale adsorbito. Si è scartato l'eluato fin quando non sono comparsi alla base del tubicino gli acidi fulvici (FA) di colore giallo-rossastro; essi sono stati raccolti in un matraccio da 50 ml e si è portato a volume con NaOH 0.1M.

Nelle soluzioni contenenti gli acidi umici e fulvici è stato determinato il carbonio organico prelevando 10 ml di soluzione stessa. Sono stati aggiunti 5 mL di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N e 20 ml di H_2SO_4 concentrato e poi si è proceduto con la digestione a caldo secondo le indicazioni del metodo per il TOC. Dopo raffreddamento e aggiunta di acqua fino a circa 200 ml, si è titolato direttamente, senza ulteriore diluizione, con la soluzione con FeSO_4 0.4 N.

La prova in bianco n.2 (soluzione B2) è stata effettuata sulla soluzione di NaOH 0.1 N.

Calcolo

Il contenuto di carbonio umico (HA) e fulvico (FA) sono stati calcolati con le seguenti relazioni, analoghe a quella utilizzata nella determinazione del TEC:

$$HA = \frac{N(B2 - A) \cdot 3}{P} \cdot F2$$

$$FA = \frac{N(B2 - A) \cdot 3}{P} \cdot F2$$

6.5.9.1. Parametri di umificazione:

Per il calcolo dei parametri di umificazione sono necessari i seguenti dati:

- carbonio organico dell'estratto soda-pirofosfato (TEC);
- carbonio organico umificato (HA ed FA);
- carbonio organico non umificato: $NH = TEC - (HA + FA)$;

Il calcolo si esegue nel seguente modo:

Grado di umificazione (DH): percentuale di carbonio organico umico presente nell'estratto rispetto al carbonio organico estraibile:

$$DH = \frac{HA + FA}{TEC} \cdot 100$$

Tasso di umificazione (HR): percentuale di carbonio umico presente nell'estratto rispetto al carbonio totale del campione:

$$HR = \frac{HA + FA}{TOC} \cdot 100$$

Indice di umificazione (HI): rapporto tra il carbonio non umico e il carbonio umico presente nell'estratto:

$$HI = \frac{NH}{HA + FA}$$

6.5.10. Azoto totale (TKN)

L'azoto totale comprende l'azoto ammoniacale e l'azoto organico, cioè le forme ridotte dell'azoto.

Procedimento

La determinazione del TKN, nota come metodo Kjeldahl, si basa sulla decomposizione della sostanza organica attraverso un processo di mineralizzazione realizzato per digestione del campione con acido solforico (H_2SO_4) concentrato e successiva distillazione dell'ammoniaca, che si raccoglie in una soluzione di acido borico (H_3BO_3). Sono stati introdotti nel tubo per la digestione 2.0 g di campione umido e sono stati aggiunti 25 ml di acido solforico (H_2SO_4) e 0.5 g di catalizzatore al selenio in polvere. I campioni sono stati quindi sottoposti ad una fase di digestione, della durata complessiva di due ore e mezzo, composta di due rampe: la prima di 60' alla temperatura di 220°C e la seconda di 90' alla temperatura di 370°C. Per questo trattamento è stato utilizzato il digestore della serie DK 6 della Velp Scientifica.

Terminata la fase di digestione, i campioni sono stati posti a raffreddare fino al raggiungimento della temperatura ambiente, per passare quindi alla successiva fase di distillazione per separare l'azoto ammoniacale liberato dalla mineralizzazione. Per questa operazione è stato utilizzato il distillatore della serie UDK 126A della Velp Scientifica. In ogni campione sono state aggiunte 2 gocce di indicatore, la fenoftaleina, e della soda, circa 30-40 ml, per creare un ambiente basico; poi si è effettuata la vera e propria distillazione in matracci da 200 ml contenenti già 50 ml di acido borico (H_3BO_3) al 5%, e con acqua distillata si è portato a volume. I distillati sono poi stati travasati in matracci da 50 ml, addizionati con 1 ml di reattivo di Nessler, e dopo 15 minuti sottoposti a lettura dell'assorbanza allo spettrofotometro ($\lambda = 420 \text{ nm}$).

Calcolo

Nota l'assorbanza dei vari campioni, si è ricavata la concentrazione in mgN/l dell'azoto totale nel distillato con la seguente formula:

$$\text{TKN} = a \cdot (\text{ABS} - B) + b$$

dove i coefficienti a e b , sono rispettivamente coefficiente angolare e termine noto della retta di taratura costruita a partire da soluzioni a concentrazione nota di azoto e di cui si è effettuata la distillazione e la lettura allo spettrofotometro. Tale retta di taratura consente di derivare la concentrazione di ammoniaca nella soluzione analizzata in funzione dell'assorbanza misurata (ABS).

Infine si è ricavato il contenuto percentuale di azoto totale nel campione solido con la seguente formula:

$$\text{TKNs} = \frac{\text{TKN} \cdot L}{P} \cdot F1 \cdot 100$$

dove

P = peso del campione umido (g);

L = l di soluzione su cui è stata effettuata la lettura allo spettrofotometro;

F1 = fattore per riportare il dato analitico sulla sostanza secca.

6.5.11. Fosforo totale

L'attacco con acido nitrico-perclorico permette di portare in soluzione i fosfati e la successiva evaporazione insolubilizza l'eventuale silice. La soluzione acida viene trattata con molibdato ammonico e acido ascorbico in presenza di ione antimonile come catalizzatore ottenendo una colorazione blu la cui intensità è proporzionale alla concentrazione dei fosfati in un ampio campo di concentrazioni.

Procedimento

Sono stati pesati 0.2 g di campione secco all'aria e macinato e sono stati trasferiti in una beuta da 100 ml. Sono stati aggiunti 5 ml di acido nitrico e 3 ml di acido perclorico. E' stato scaldato il tutto all'ebollizione e, ad attacco ultimato, si sono tolti i vetrini lasciando bollire il liquido fino ad eliminazione dell'acido nitrico (il volume si è ridotto a circa 1/3 e si sono formati fumi bianchi pesanti di acido perclorico). Si è scaldato ancora fino a quando il liquido è diventato incolore o appena giallo e il residuo non ha subito più alterazioni visibili. Si è fatto raffreddare, si è diluito e travasato decantando in un matraccio tarato da 500 ml; si è lavato il residuo raccogliendo le acque di lavaggio nel matraccio e si è portato a volume. Sono stati prelevati 10 ml e sono stati trasferiti in un matraccio da 100 ml per lo sviluppo del colore. Sono stati aggiunti, agitando dopo ogni aggiunta, 5 ml di H₂SO₄ 8N, 5 ml di molibdato ammonico soluzione, 5 ml di acido ascorbico. Si è portato a volume; si è lasciato riposare per 15 minuti e si è misurato allo spettrofotometro ($\lambda = 885 \text{ nm}$). Dalla retta di taratura precedentemente costruita tramite la misura allo spettrofotometro, dell'assorbanza di soluzioni a concentrazioni di fosforo note si sono ricavati i mg di P presenti.

Calcolo

La percentuale di fosforo presente nel campione si ottiene applicando la formula seguente:

$$P = A \cdot 0.25 \cdot F2$$

dove:

A = mg di P misurati nella soluzione finale;

F2 = fattore per riportare il dato analitico sulla sostanza secca

6.5.12. Cloruri

Procedimento

Sono stati pesati 10.0 g di campione umido e sono stati posti in un beaker; dopo aver aggiunto 100 ml di acqua distillata, il tutto è stato posto su agitatore magnetico per 15 minuti. La sospensione acquosa è stata lasciata riposare per circa 30 minuti ed in seguito è stata filtrata. Sono stati prelevati 5 ml di filtrato e sono stati portati a 100 ml con acqua distillata. E' stato aggiunto 1 ml di dicromato di potassio e si è titolato con nitrato d'argento 0.1N.

Calcolo

La concentrazione (mg/kg) di cloruri è stata calcolata con la formula:

$$Cl^- = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot 35.453 \cdot 1000}{V_e \cdot P} \cdot L \cdot F1$$

dove:

V_a = ml di soluzione di AgNO₃ 0.1N impiegati nella titolazione del campione;

V_b = ml di soluzione di AgNO₃ 0.1N impiegati nella titolazione del bianco;

V_e = ml di estratto acquoso titolati;

N = normalità della soluzione di AgNO₃;

35.453 = peso equivalente di Cl⁻;

F1 = fattore per riportare il dato analitico sulla sostanza secca;

P = peso del campione umido (kg);

L = l di soluzione su cui è stata effettuata l'analisi.

6.5.13. Metalli pesanti

Apparecchiature

- Spettrofotometro ad emissione atomica a plasma con torcia assiale con monocromatore sequenziale;

- Spettrofotometro ad assorbimento atomico con correttore di fondo con lampada al deuterio e fornello di grafite.

Reagenti

- Acido nitrico concentrato (HNO_3) puro per analisi;
- acido cloridrico (HCl) puro per analisi;
- soluzione standard dell'analita (1000 ppm);
- soluzioni standard diluite di opportuna concentrazione.

Procedimento

Il campione è stato reso omogeneo per l'analisi, tramite mortaio a sfere in agata montato su vibratore meccanico, con tempi dai 5 ai 20 minuti a seconda della tipologia del campione. Su tali campioni omogeneizzati si è proceduto, quindi, alla mineralizzazione eseguita mediante l'uso di un mineralizzatore a microonde ad alta pressione tipo MLS 1200 MEGA (MILESTONE) dove l'attacco acido avviene in particolari contenitori di teflon da 250 ml denominati "vessel".

Di ogni campione sono stati pesati 200-400 mg e posti in vessel con 8 ml di una miscela di acidi HNO_3 - HCl nel rapporto 1:3. I vessel sono stati posti nel mineralizzatore a microonde programmato come riportato in tabella 6.3.

Al termine del primo programma di mineralizzazione, dopo raffreddamento, i vessel sono stati aperti e sono stati aggiunti 3 ml di HNO_3 ; quindi sono stati richiusi e si è proceduto con il secondo programma.

Al termine di quest'ultimo, i vessel sono stati aperti e sono stati aggiunti cautamente circa 20 ml di H_2O deionizzata; la soluzione è stata, quindi, ripresa e portata in matracci tarati di classe A al volume finale di 50 ml.

PROGRAMMA 1		PROGRAMMA 2	
Tempo (min)	Potenza (W)	Tempo (min)	Potenza (W)
10	100	15	250
10	0	10	0
5	250	10	400
5	0	10	0
10	400	5	500
5	600	5	600
5	Ventilazione	5	Ventilazione

Tabella 6. 3 - Programmi utilizzati nella fase di mineralizzazione

Tutte le analisi sono state condotte in triplo, e per ogni ciclo di mineralizzazione è stato previsto un ciclo completo di lavaggio con le stesse modalità delle mineralizzazioni ed un ciclo di bianchi di controllo.

Sul campione mineralizzato, sono stati determinati, mediante tecniche di spettroscopia in assorbimento ed emissione atomica i seguenti elementi: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

La determinazione di Cr, Cu, Ni, Pb e Zn è stata effettuata mediante l'uso di uno spettrofotometro ad emissione atomica a plasma con torcia assiale (ICP-AES LIBERTY serie II VARIAN con monocromatore sequenziale); le letture del Cd e del Hg sono state invece effettuate mediante due differenti spettrofotometri ad assorbimento atomico.

Le condizioni specifiche con cui sono state condotte le analisi per ogni singolo elemento sono riportate nella tabella 6.4 mentre i parametri strumentali impostati per l'analisi in ICP sono riportati nella tabella 6.5.

Metallo	λ (nm)	Fenditura (nm)	Tempo integrazione (s)	Ordine monocromatore
Cr	283.563	0.040	1.00	2
Cu	324.754	0.040	1.00	2
Ni	352.454	0.080	1.00	1
Pb	283.306	0.040	1.00	2
Zn	213.856	0.027	1.00	3

Tabella 6. 4 - Condizioni strumentali specifiche per l'analisi in ICP

VELOCITÀ POMPA PERISTALTICA	15 rpm
FLUSSO GAS PLASMA	15.0 l/min
FLUSSO GAS AUSILIARIO	1.50 l/min
NEBULIZZATORE	concentrico in vetro
CAMERA DI ESPANSIONE	ciclonica

Tabella 6. 5 - Parametri strumentali impostati per l'analisi in ICP

Gli standard utilizzati per la costruzione della retta di calibrazione sono stati preparati a partire da soluzioni standard di 1000 mg/L di tipo BDH-Spectrosol per spettroscopia AA ed ICP e sono stati acidificati all'1% v/v in HNO₃. La retta è stata costruita su tre

punti, preparando standard cumulativi con concentrazioni espresse in mg/l riportate nella tabella 6.6.

Per il Cd non è stata possibile un'accurata determinazione in ICP a causa delle basse concentrazioni del campione, quindi si è proceduto alla determinazione mediante l'uso di uno spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AA) del tipo SpectrAA 600 VARIAN con correttore di fondo Zeeman e fornace di grafite GTA 100, equipaggiato di autocampionatore. Data la particolare complessità e variabilità delle matrici da analizzare, è stato necessario ricorrere al metodo delle aggiunte standard ed a modificatori di matrice. Anche nel caso dell'analisi in AA, lo standard utilizzato per la costruzione della retta di calibrazione, è stato preparato a partire da soluzioni standard di 1000 mg/L dello stesso tipo di quelle usate per l'analisi in ICP. Per la determinazione del cadmio è stato necessario utilizzare un modificatore di matrice, costituito da 0.2 g/L di $\text{mg}(\text{NO}_3)_2$ e 2 g/l di $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Metallo	Standard 1	Standard 2	Standard 3
Cr	0.1	0.5	1
Cu	0.1	0.5	1
NI	0.05	0.1	0.5
Pb	0.1	0.5	1
Zn	0.5	1	2

Tabella 6. 6 - Concentrazione in mg/l degli standard usati per la costruzione della retta di calibrazione per l'analisi in ICP

Le condizioni strumentali utilizzate per la determinazione in AA sono nella seguente tabella 6.7 mentre in tabella 6.8 è riportato il programma termico adottato per il Cd.

LUNGHEZZA D'ONDA	228.8 nm
LARGHEZZA FENDITURA	0.5 nm
VOL. DI CAMPIONE INIETTATO	10 µl
CORRENTE DI LAMPADA	8 mA
CORRETTORE DI FONDO	ATTIVO
PIATTAFORMA DELL'VOV	PRESENTE

Tabella 6. 7 - Condizioni strumentali operative per l'analisi del Cd in AA

Per la determinazione del mercurio è stato utilizzato il sistema AMA 254 analizzatore automatico di mercurio; tale apparecchiatura è uno speciale spettrofotometro in AA. L'analisi è stata eseguita direttamente sul campione tal quale senza alcun trattamento chimico di preparazione. Aliquote da 20-30 mg circa di campione sono state pesate in apposite navicelle di nichel su bilancia analitica tipo METTLER AE 240. Il campione è stato introdotto all'interno dell'analizzatore dove è sottoposto ad una serie di trattamenti termici preventivamente studiati e gestiti da un PC; la combustione avviene in tubo di quarzo all'interno di un forno a resistenza, il tutto in corrente di ossigeno ed a una temperatura prefissata.

Fase	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Flusso gas (l/min)
Essiccamento	95	5.0	3.0
	120	10.0	3.0
Incenerimento	300	5.0	3.0
	600	10.0	3.0
	600	2.0	3.0
Atomizzazione	1700	0.7	0.0
	1700	3.0	0.0

Tabella 6. 8 - Programma termico utilizzato per la determinazione del Cd

Parametro	Valore Certificato	Valore trovato
pH	7,2 ± 0,1	7,3 ± 0,2
Contenuto organico (%)	28 ± 3	30 ± 4
C/N	(20,6)	19
Cd (mg/kgSS)	(1,6)	1,4 ± 0,1
Cr (mg/kgSS)	41 ± 6	40 ± 4
Cu (mg/kgSS)	227 ± 12	220 ± 10
Hg (mg/kgSS)	0,60 ± 0,08	0,59 ± 0,05
Ni (mg/kgSS)	30 ± 3	27 ± 3
Pb (mg/kgSS)	33 ± 2	34 ± 4
Zn (mg/kgSS)	240 ± 8	235 ± 10

Tabella 6.9 - Valori di concentrazione dei parametri agronomici e dei microinquinanti inorganici certificati e trovati nel materiale di riferimento Agromat CP-1, espressi come mg/kgSS

I prodotti della combustione vengono completamente decomposti in una colonna catalitica a circa 750 °C. I vapori di Hg generati, fissati sulla superficie di una amalgama d'oro, vengono in seguito evaporati. Il Hg viene determinato per via spettrofotometrica in AA contro retta di calibrazione costruita con una soluzione standard tipo BDH-Spectrosol di Hg da 1000 mg/L opportunamente diluita.

Le concentrazioni standard usate sono da 1, 0.5 e 0.25 mg/L Hg in acido nitrico 1% v/v. Il principio di funzionamento di tale strumento rende il dato analitico indipendente da qualsiasi interferenza derivante dalla matrice del campione o dai reattivi impiegati per la mineralizzazione. Questo permette di raggiungere valori di sensibilità molto elevati, dell'ordine di 0.01 ng assoluti di Hg.

La precisione e l'accuratezza dei metodi di analisi sono state valutate mediante l'uso di materiale di riferimento Agromat CP-1 contenente una serie di elementi a concentrazione nota in matrice compost. La determinazione dei parametri agronomici e dei microinquinanti metallici presenti nel materiale di riferimento è stata condotta nelle stesse condizioni sperimentali in cui sono stati trattati i campioni. Nella tabella 6.9 sono riportati i valori certificati e quelli trovati per i due campioni di riferimento utilizzati.

6.5.14. Caratterizzazione microbiologica

6.5.14.1. Modalità di campionamento e trasporto dei campioni

È importante che il campione raccolto sia quanto più possibile rappresentativo al fine di fornire dati affidabili e utili alla individuazione delle caratteristiche di qualità del prodotto da esaminare. È primariamente necessario condurre i prelievi osservando condizioni che garantiscano che i campioni non vengano contaminati e non ne venga quindi alterata la qualità originaria, fermo restando l'adozione di adeguate norme di sicurezza da parte del personale addetto allo svolgimento di tali operazioni. Sono stati pertanto usati utilizzati recipienti o sacchi puliti, chiusi accuratamente per l'invio del materiale al laboratorio per l'analisi.

6.5.14.2. Procedure analitiche

La procedura analitica è stata sviluppata secondo lo schema seguente:

- omogeneizzazione del campione; è stata pesata una quantità di campione di almeno 20 g ed è stata effettuata una diluizione. La sospensione è stata sottoposta per alcuni minuti ad agitazione magnetica su piastra o tramite Stomacher al fine di renderla omogenea. Il campione è stato sottoposto quindi, per circa 15 secondi, a omogeneizzazione meccanica con omogeneizzatore elettrico, del tipo “per coltura di tessuti” con regolatore di velocità da 1000 a 10000 g/min e pestello in teflon, mantenendo la sospensione in un bagno di ghiaccio;
- determinazione dei parametri microbiologici; per l’analisi dei parametri selezionati sono stati adottati metodi diversi, per individuare il più idoneo in funzione della produttività, della qualità della risposta e della più semplice esecuzione e lettura dei risultati. Di seguito sono riportate le procedure di esecuzione delle analisi svolte. Opportune diluizioni del campione sono state analizzate per la determinazione dei seguenti parametri microbiologici:
 - Coliformi totali; per l’esame di questo parametro sono state adottate due diverse procedure analitiche. In particolare il metodo dei tubi multipli (MPN) è risultato più idoneo per produttività, qualità della risposta, esecuzione e lettura in funzione dei campioni esaminati. Aliquote del campione omogenato sono state inoculate, in prova presuntiva, in tubi (provvisi di campanelle di Durham) di Brodo Lattosato incubati a 36 ± 1 °C per 24 + 24 ore. Gli inoculi risultati positivi sono stati sottoposti alla prova di conferma in Brodo Lattosato Bile Verde Brillante e incubati a 36 ± 1 °C per 24 + 24 ore. Al termine del periodo di incubazione, la formazione di gas nelle campanelle costituiva una reazione positiva per i coliformi totali. Per l’espressione dei risultati è stato annotato il numero dei tubi positivi e negativi e, sulla base delle combinazioni ottenute, si è calcolato, in base alla relativa tabella, il valore dell’indice MPN per 100 ml di campione, riportandolo infine a UFC/gSS; il secondo metodo applicato è stato il metodo della filtrazione su membrana (MF): diluizioni appropriate del campione omogenato sono state filtrate attraverso membrane di esteri di cellulosa a porosità nominale 0.45 µm di diametro, poste su substrato agarizzato C-EC (Biolife) e incubate a 36 ± 1 °C per 24 ore. Sono state contate come colonie di coliformi totali, quelle tipiche di colore verde-blu. Il risultato finale è stato espresso in UFC/gSS.

- ▶ Coliformi fecali; anche per l'esame di questo parametro sono state adottate due diverse procedure analitiche. il metodo dei tubi multipli (MPN) è risultato più idoneo per produttività, qualità della risposta, esecuzione e lettura in funzione dei campioni esaminati. Aliquote del campione omogenato sono state inoculate, in prova presuntiva, in tubi (provvisi di campanelle di Durham) di Brodo Lattosato incubate a 36 ± 1 °C per 24 + 24 ore. Gli inoculi risultati positivi sono stati sottoposti alla prova di conferma in Brodo Lattosato Bile Verde Brillante e incubati a 44 ± 1 °C per 24 + 24 ore. Alla fine del periodo di incubazione, la formazione di gas nelle campanelle costituiva una reazione positiva per i coliformi fecali. Per l'espressione dei risultati è stato annotato il numero dei tubi positivi e negativi e, sulla base delle combinazioni ottenute, si è calcolato il valore dell'indice MPN per 100 ml di campione, riportandolo infine a UFC/gSS, in base alla relativa tabella; per l'applicazione del metodo della filtrazione su membrana (MF) diluizioni appropriate del campione omogenato sono state filtrate attraverso membrane di esteri di cellulosa a porosità nominale 0,45 mm di diametro, poste su substrato agarizzato C-EC (Biolife) e incubate a 44 ± 1 °C per 24 ore. Sono state contate come colonie di coliformi fecali quelle tipiche di colore verde-blu. Il risultato finale è stato espresso in UFC/gSS;
- ▶ *E. coli*; le procedure analitiche (MPN e MF) da seguire per la ricerca di questa specie sono le stesse adottate per il rilevamento dei coliformi fecali, con l'aggiunta di una prova di conferma dopo le prove eseguite con la tecnica MPN e di modalità specifiche di conteggio per le prove eseguite con la tecnica MF. Per l'esame di questo parametro sono state adottate due diverse procedure analitiche. Il metodo dei tubi multipli è risultato più idoneo per produttività, qualità della risposta, esecuzione e lettura in funzione dei campioni esaminati: aliquote prelevate dai tubi di Brodo Lattosato Bile Verde Brillante risultati positivi per la presenza di gas sono state inoculate in Acqua Tryptonata e incubate a 44 ± 0.5 °C per 24 + 24 ore. La presenza di *E. coli* è stata individuata mediante reazione positiva immediata al reattivo di Kovac's (formazione di un anello rosso ciliegia sulla superficie del brodo). Per l'espressione dei risultati è stato annotato il numero dei tubi positivi e negativi e, dalle combinazioni ottenute, si è calcolato, in base alla relativa tabella, il valore dell'indice MPN per 100 ml di campione, riportandolo infine a UFC/gSS; l'altro metodo

(metodo della filtrazione su membrana (MF)) prevede che, dopo filtrazione per membrana e incubazione a 44 ± 1 °C, le colonie verde-blu tipiche, vengano esposte alla luce di Wood (254 nm) e le colonie verde-blu risultate fluorescenti venivano contate come *E. coli*. Il risultato finale è stato espresso in UFC/gSS;

- ▶ **Streptococchi fecali;** per l'esame di questo parametro sono state adottate due diverse procedure analitiche. Il metodo dei tubi multipli (MPN) è risultato più idoneo per produttività, qualità della risposta, esecuzione e lettura in funzione dei campioni esaminati. Aliquote del campione omogenato sono state inoculate, in prova presuntiva, in tubi, contenenti Brodo all'azide e destrosio (ADB) incubati a 36 ± 1 °C per 24 + 24 ore. I tubi risultati positivi sono stati sottoposti alla prova di conferma mediante successivo inoculo in Brodo al violetto di etile con azide e destrosio (EVA) e incubati a 36 ± 1 °C per 24 + 24 ore. Per l'espressione dei risultati è stato annotato il numero dei tubi positivi e negativi. Sulla base dell' intorbidimento del brodo di coltura e, dalle combinazioni ottenute, si è calcolato, in base alla relativa tabella, il valore dell'indice MPN per 100 ml di campione, riportandolo infine a UFC/gSS. Con il metodo della filtrazione su membrana (MF) diluizioni appropriate del campione omogenato sono state filtrate attraverso membrane di esteri di cellulosa a porosità nominale 0,45 mm, poste su substrato agarizzato M-Enterococcus Agar (MEA) (Difco), e incubate a 36 ± 1 °C per 48 ore. Sono state enumerate le colonie tipiche di colore dal rosa al rosso scuro. Il risultato finale è stato espresso in UFC/gSS;
- ▶ ***Salmonella sp.*;** per la determinazione di questo parametro è stato applicato il metodo che prevede le fasi di seguito descritte: Prearricchimento in cui il campione omogenato è stato inoculato, in rapporto 1:10 v/v, in Acqua Peptonata tamponata, e incubato a 36 ± 1 °C per 24 ore; Arricchimento e isolamento in cui, in base alla procedura MPN, diluizioni seriali del campione sono state inoculate in Brodo Rappaport Vassiliadis, e incubate a 42 ± 1 °C per 24 + 24 ore; successivamente si è proceduto alla semina da tutti i tubi, sia positivi che negativi, di aliquote del campione arricchito su terreno colturale selettivo Hektoen Enteric Agar e alla successiva incubazione a 36 ± 1 °C per 24 ore. Per il calcolo della concentrazione di *Salmonella sp.* sono state registrate le piastre positive e negative, in base alla presenza o meno, di colonie tipiche di

colore verde con margini netti con o senza centro nero; i risultati, espressi come MPN/gss, sono stati ricavati, dalla relativa tabella;

- ▶ *Batteriofagi anti-E. coli*; aliquote del campione omogenato sono state inoculate in tubi contenenti Trypticase Yeast extract Glucose agar (TYG- agar 0,9%) precedentemente disciolto e mantenuto alla temperatura di 48 °C; si è proceduto quindi all'aggiunta di $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3% e di una aliquota di una brodocoltura overnight del ceppo marcatore anti-E. coli 8113 e alla successiva stratificazione su TYG (agar all'1,5%). Le piastre sono state incubate a 36 ± 1 °C per 7 ore; il numero di batteriofagi è stato riportato come UFP/gSS;
- ▶ *Clostridi solfitoriduttori*; il parametro è stato determinato nelle sue due forme: forma vegetativa e spore. Di seguito sono descritti i due diversi metodi adottati per la loro ricerca. Forme vegetative: appropriate diluizioni del campione omogenato sono state inoculate in tubi contenenti Agar al Solfito Polimixina Solfadiazina (SPS) e Perfringens Agar (OPSP), e incubate in giara, con apposito kit per anaerobiosi, a 36 ± 1 °C, per 24 ± 2 ore. Sono state enumerate tutte le colonie nere. I risultati sono stati riportati come UFC/gSS; Spore: il campione omogenato è stato mantenuto in bagno termostato a 75 ± 5 °C, per 15 minuti, per l'inattivazione delle forme vegetative e l'attivazione delle forme sporali. Appropriate diluizioni sono state quindi inoculate in tubi contenenti SPS (metodo 1), e OPSP (metodo 2), e incubate in giara, con apposito kit per anaerobiosi, a 36 ± 1 °C, per 24 ± 2 ore. Sono state enumerate tutte le colonie nere. I risultati sono stati riportati come UFC/gSS.

6.6. La stabilità biologica

La stabilità biologica è funzione sia di attività chimiche sia soprattutto dell'attività microbiologica e perciò la sua misura dovrà essere strettamente legata alla determinazione di quest'ultima.

In passato sono stati proposti diversi metodi analitici per determinare la stabilità biologica e quelli che misurano l'attività respirometrica hanno ricevuto molta attenzione dai ricercatori. I test di respirazione stimano la produzione di anidride carbonica, o il consumo di ossigeno della biomassa: i primi, pur essendo più economici, non

differenziano tra produzione aerobica ed anaerobica di CO_2 ed inoltre non tengono conto del fatto che il grado di ossidazione della materia organica influenza il consumo di ossigeno, per ogni mole di CO_2 prodotta. E' per questo motivo che la misura del consumo di ossigeno è preferita come metodo respirometrico ed è stata proposta come standard per la determinazione della stabilità biologica.

I test di respirazione basati sulla misura di ossigeno possono inoltre essere classificati in metodi statici e dinamici, a seconda che la misura del consumo d'ossigeno sia effettuata in assenza (statico) o in presenza (dinamico) di aerazione continua della biomassa. I *metodi statici*, condotti a volume o pressione costante, presentano lo svantaggio di limitare la diffusione e la dispersione dell'ossigeno nella biomassa, limitando, inevitabilmente, i processi di degradazione della sostanza organica: questo significa che non appena viene consumato tutto l'ossigeno presente all'inizio del test, la biomassa, pur essendo potenzialmente attiva, non può più continuare la sua opera di degradazione in quanto le viene meno proprio l'ossigeno. Inoltre, l'impossibilità di allontanare l'aria esausta dalla biomassa stessa, riduce ulteriormente l'attività biologica, sia in seguito alla diminuzione del pH, che per il realizzarsi di fenomeni di tossicità diretta dovuti all'accumulo di CO_2 o di altri gas di fermentazione. Con tali metodi, infine, risulta difficile stimare l'entità degli spazi vuoti, ottenendo quindi un dato respirometrico non rigoroso; tutto ciò conduce, di conseguenza, ad una sottostima del consumo di ossigeno. Nei sistemi di *tipo dinamico* la misura viene effettuata in presenza di aerazione forzata continua, garantendo concentrazioni di ossigeno nella biomassa ottimali per l'esplicarsi delle attività biologiche ($\text{O}_2 > 14\%$). A differenza dei sistemi statici, dove non è prevista un'insufflazione diretta di aria, l'adozione di questo sistema consente di ottenere dati più veritieri e, come tali, trasferibili alla realtà operativa. E' bene sottolineare che, un metodo è definibile di tipo dinamico solo se la misura del consumo di ossigeno è effettuata in presenza di aerazione continua, essendo il dato respirometrico desunto dalla differenza di concentrazione dell'ossigeno dell'aria in ingresso al respirometro (21% v/v) ed in uscita dallo stesso.

Più recentemente è stato messo a punto presso il Di.Pro.Ve. di Milano, sez. FCA, un nuovo metodo di misura per la determinazione dell'indice respirometrico di tipo dinamico, (sviluppato successivamente con la collaborazione della Regione Lombardia), il quale prevede l'utilizzo di un reattore aerobico (respirometro) collegato ad un compressore, per il rifornimento d'aria, ed ad un software per la gestione dei dati.

E' proprio questa metodologia che verrà presa in considerazione per la valutazione della stabilità.

6.6.1. Determinazione dell'Indice di Respirazione Dinamico

L'Indice di Respirazione Dinamico (IRD), viene determinato valutando il consumo di ossigeno richiesto per la biodegradazione delle frazioni fermentescibili contenute nella massa, per unità di tempo (ASTM, 1996). A seconda delle condizioni operative adottate per l'esecuzione del test respirometrico, si definiscono un Indice di Respirazione Reale (IRDR), quando il test viene effettuato su un campione tal quale, ed un Indice di Respirazione Potenziale (IRDP), determinato su un campione standardizzato, consentendo di operare in condizioni controllate a vantaggio della confrontabilità dei risultati derivanti da diversi campioni testati. Il dato respirometrico potrà esprimersi sull'unità di peso dei Solidi Totali (ST), dei Solidi Volatili (SV) e dei Solidi Potenzialmente Fermentescibili (SPF).

6.6.1.1. Il respirometro

L'IRD è stato ottenuto grazie all'ausilio di un respirometro, denominato "Respirometer 3022" e realizzato dalla Costech International S.p.A. (figura 6.17) costituito da:

- Reattore adiabatico, composto da:
 - ▶ un involucro esterno adiabatico completo di un sistema di raccolta della condensa composto da un tubo a spirale ed una cella di raccolta e di una cella degli elettrodi con allocati l'elettrodo per le misure dell'ossigeno e la sonda per la misura della temperatura;
 - ▶ un cestello interno per il contenimento del campione;
 - ▶ un coperchio di chiusura con inseriti in testa la sonda per la misura della temperatura all'interno della biomassa, il manometro per l'effettuazione delle prove di tenuta del sistema, un innesto accessorio, il tubo di scarico dell'aria esausta e la valvola in PP per le prove di tenuta;
- Cabinet di controllo, nel quale sono presenti l'interruttore di accensione dello strumento, il pannello frontale con il selettore di scala e il trimmer per la taratura dell'elettrodo dell'ossigeno, la scheda elettronica di gestione dell'hardware del sistema e di acquisizione dati, mass flower meter, la presa per l'alimentazione

elettrica (220 V) munita di filtro di rete, un portafusibile con fusibile da 2A, uscite elettriche a 9 pin, la vite di massa;

- Sistema di raccolta della condensa, costituito da:
 - ▶ un tubo avvolto a spirale attorno al reattore, avente lo scopo di favorire il raffreddamento dell'aria esausta proveniente dal reattore e la formazione di condensa che sarà poi raccolta nell'apposita cella;
 - ▶ una cella di raccolta della condensa, costituita da un contenitore cilindrico realizzato in PVC, trasparente, posizionato in un apposito supporto, lateralmente al reattore;



Figura 6. 17 – Reattore utilizzato per la determinazione dell'IRD

- Cella degli elettrodi, costituita da un contenitore cilindrico realizzato in PVC trasparente posizionato in un apposito supporto in acciaio inossidabile lateralmente al reattore. In essa sono presenti, oltre agli innesti per i tubi dell'aria proveniente dal sistema di raccolta della condensa e dell'aria esausta, l'elettrodo per la misura della concentrazione dell'ossigeno disciolto presente nell'aria esausta e la sonda per la misura della temperatura nel punto di misura dell'ossigeno;
- Sistema di aerazione e PC per la gestione del software; tali componenti del sistema sono unità distaccate dal corpo del reattore; il compressore è munito di un regolatore di flusso e di un misuratore di portata ed in pratica è il mezzo che garantisce il

ricambio d'aria alla biomassa; nel PC è invece installato il software di gestione dell'intero sistema (Programma 'Respi') il quale permette l'inserimento dei dati sperimentali iniziali e il monitoraggio, in continuo, dell'intero processo. Tale programma viene attivato tramite una normale procedura Windows; nella finestra principale del programma si distinguono:

- ▶ i campi di inserimento dei dati (peso materiale introdotto - kg; data e ora di inizio; durata della prova - min; intervallo di acquisizione - min, tenendo conto che il rapporto tra durata della prova e intervallo di acquisizione deve risultare minore di 500);
- ▶ i campi, aggiornati ad ogni acquisizione, dei risultati forniti dal software (ossigeno consumato - mg; indice di respirazione corrente - $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$);
- ▶ i pulsanti attraverso i quali è possibile fornire al software alcuni comandi diretti (start; stop; stampa grafici e tabelle) e quelli che permettono di aprire finestre di calcolo e di dialogo nelle quali immettere ulteriori informazioni. Le finestre di dialogo sono fondamentalmente l'impostazione della portata di aria in ingresso iniziale, l'impostazione del feedback per la regolazione automatica del flusso di aria attraverso il controllo della concentrazione di ossigeno o della temperatura della biomassa. Le finestre di calcolo sono: l'adeguamento dell'IR, che consente di "aggiustare" i valori dell'indice di respirazione calcolati durante la prova respirometrica, una volta noti i valori dei solidi totali (%) e dei solidi volatili (%), quindi anche quelli delle ceneri, relativi al campione oggetto della prova; la standardizzazione dell'acqua, che consente di determinare velocemente se e quanta acqua è necessario aggiungere al campione presente nel reattore per la determinazione dell'Indice di Respirazione Potenziale. Ciò può essere fatto solo conoscendo il contenuto di umidità iniziale (%) del campione.

Al momento dell'avvio della prova, il programma genera due finestre aggiuntive: in una vengono tabellati tutti i dati registrati durante l'acquisizione:

T1: temperatura dell'aria in ingresso;

T2: temperatura dell'aria in uscita;

T3: temperatura del materiale;

O₂: concentrazione di ossigeno nell'aria esausta;

Flow: portata d'aria immessa nel reattore;

IntO₂in: integrale della concentrazione di ossigeno in ingresso;

IntO₂out: integrale della concentrazione di ossigeno in uscita;

IRD: indice di respirazione.

A questi campi, dopo aver effettuato l'adeguamento dell'Indice di Respirazione Dinamico in base al contenuto di umidità e di solidi volatili del campione in esame, si aggiungono:

ST %: percentuale dei solidi totali;

Ceneri%: percentuale delle ceneri;

IRDxAdj: indice di respirazione x coefficiente di adeguamento.

Nell'altra finestra, i dati appena elencati vengono opportunamente rappresentati su dei grafici.

Risulta fondamentale la manutenzione periodica del reattore e la taratura delle sonde.

6.6.1.2. Preparazione del campione

Il campione da sottoporre all'analisi per essere rappresentativo deve essere costituito da circa 5÷50 litri di materiale tal quale, a seconda delle dimensioni del reattore. Per ciò che riguarda la preparazione del campione per la misura dell'IRDP si procede alla correzione dei seguenti parametri, nei limiti di seguito riportati:

- umidità = 75% della capacità idrica massima;
- pH = 6.5÷8.5;
- densità apparente < 0.65 t/m³.

Se il pH del campione non rientra nel range indicato, viene corretto utilizzando soluzioni acquose acide (acido solforico) o basiche (bicarbonato di calcio) diluite.

Infine, per quanto riguarda la densità apparente, se necessario, vengono utilizzati "bulking agent" biologicamente inerti.

6.6.1.3. Procedimento e calcolo

Il campione preparato viene posto nel respirometro e sottoposto ad aerazione continua adottando flussi d'aria tali da garantire valori di concentrazione di ossigeno nell'aria, in uscita dal respirometro stesso, superiori al 14% (v/v). La prova viene condotta tenendo il campione in osservazione nel fermentatore per un periodo compreso tra 1 e 4 giorni (nel nostro caso 4d) a seconda della durata della fase di lag, rilevando in automatico il valore dell'indice ad intervalli di 2 ore.

La misura della quantità di ossigeno consumato per l'attività biologica aerobica, viene desunta dalla differenza di concentrazione di ossigeno tra l'aria in ingresso ed in uscita dal respirometro, spesso in $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e calcolata con la seguente espressione:

$$\text{IRD}_i = \frac{Q \cdot h \cdot (O_{2i} - O_{2f}) \cdot 31.98 \cdot 10}{V_g \cdot \text{SV} \cdot h}$$

dove:

IRD_i = indice di respirazione istantaneo;

Q = portata d'aria (l/h);

$(O_{2i} - O_{2f})$ = differenza di concentrazione dell'ossigeno in ingresso ed in uscita dal respirometro (% v/v);

V_g = volume occupato da una mole di gas. Assumendo il valore standard per la temperatura $T_1 = 273.15\text{K}$ e per la pressione $P_1 = 1 \text{ atm}$, pari a $V_{g1} = 22.4 \text{ l/mole}$, il valore corretto di V_g alla temperatura T_2 viene calcolato con la seguente espressione:

$V_{g2} = (V_{g1} \cdot T_2 / T_1)$, dove la T è espressa in gradi Kelvin;

31.98 = peso molecolare dell'ossigeno (g/mol);

10 = coefficiente moltiplicativo;

SV = solidi volatili (kg). Il dato dell'attività biologica aerobica può essere espresso anche sui solidi totali (ST) o sui solidi potenzialmente fermentescibili (SPf);

h = durata della misura in ore.

L'IRD viene calcolato come media dei 12 valori degli indici istantanei relativi alle 24 ore durante le quali la respirazione della biomassa è più elevata.

Il dato finale può essere espresso sull'unità di peso adottando:

- kg ST (solidi totali);
- kg SV (solidi volatili);
- kg SPf (solidi potenzialmente fermentescibili).

La metodica descritta opera in condizioni tali da simulare il più possibile la realtà in cui i substrati testati vengono a trovarsi durante il ciclo di trattamento biologico.

L'aerazione continua, cui il materiale è soggetto per l'intera durata della prova, rappresenta indubbiamente il punto di forza della procedura, impedendo che la concentrazione di ossigeno ed i fenomeni che ne limitano la diffusione e la dispersione possano divenire fattori limitanti. Il principio di misura del consumo di O_2 dell'indice

respirometrico di tipo dinamico, essendo basato sulla differenza di concentrazione dell'ossigeno stesso nel flusso d'aria in ingresso ed in uscita dal reattore, consente di svincolarsi dalle dimensioni di quest'ultimo, ottenendo così un'ottima riproducibilità della misura anche utilizzando reattori di dimensioni diverse (da 10 a 50 l).

6.7. Caratterizzazione del percolato

I risultati delle analisi, condotte sul percolato periodicamente estratto dai reattori, hanno consentito di monitorare il processo di degradazione della frazione organica, di valutare le caratteristiche qualitative del percolato stesso e la loro evoluzione temporale.

Le analisi, condotte secondo le metodiche standardizzate (APHA, 1998), sono state volte alla determinazione dei seguenti parametri:

- pH;
- potenziale redox;
- conducibilità elettrica;
- solidi sospesi totali (SST);
- solidi sospesi volatili (SSV);
- domanda chimica di ossigeno (COD);
- domanda biochimica di ossigeno (BOD₅);
- cloruri (Cl⁻);
- azoto ammoniacale (N-NH₄⁺);
- azoto totale (TKN);
- azoto nitrico (N-NO₃⁻);
- azoto nitroso (N-NO₂⁻);
- fosforo totale;
- solfati (SO₄⁻);
- metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn);

6.7.1. pH

La misura è stata effettuata con pH-metro, della Corning modello Checkmate II, e apposita sonda specifica, previa taratura della stessa con soluzioni a pH noto.

6.7.2. Potenziale redox

La misura del potenziale redox è stata effettuata con la sonda n.507 della Crison e con la sonda multiparametrica della Corning modello Checkmate II

6.7.3. Conducibilità elettrica

La conducibilità elettrica rappresenta la capacità di una soluzione elettrolitica di consentire il passaggio di corrente elettrica per mezzo degli ioni in essa presenti; tale parametro dipende quindi strettamente dalla concentrazione degli ioni, dalla loro carica e mobilità e dalla temperatura. La sua misura è stata eseguita con il Digital Conductivity Meter con cella a valvole e con la sonda multiparametrica Corning modello Checkmate II.

6.7.4. Solidi sospesi totali (SST)

Con il termine solidi sospesi totali si intendono tutte quelle sostanze indissolte presenti in soluzione e che rimangono al fondo dopo che tutta l'acqua è stata eliminata per evaporazione.

Procedimento

Un volume di campione pari a 10 ml è stato versato in recipienti in ceramica, di cui precedentemente è stato determinato il peso; il tutto è stato nuovamente pesato e poi lasciato in stufa a 105°C per 2 ore, fino alla completa eliminazione dell'umidità, fino a raggiungimento di un peso costante. Di seguito i contenitori sono stati lasciati raffreddare in essiccatore a gel siliceo e pesati. La determinazione dei solidi totali si ottiene indirettamente per differenza di pesata. Tutte le operazioni di pesatura sono state effettuate con bilancia di precisione al decimo di mg.

Calcolo

Il contenuto dei materiali in sospensione (mg/l) è dato da:

$$SST = \frac{P1 - P0}{V} \cdot 1000$$

dove:

P1 = peso del recipiente dopo l'essiccamento (mg);

P0 = tara del recipiente (mg);

V = volume di campione sottoposto ad analisi (ml)

6.7.5. Solidi sospesi volatili (SSV)

I solidi sospesi volatili rappresentano la frazione dei solidi che volatilizzano dopo che il campione è stato portato ad una temperatura di 650°C (calcinazione).

Procedimento

Dopo la determinazione dei solidi totali, i medesimi campioni vengono posti in muffola ad una temperatura di 650°C per almeno 2 ore; successivamente sono stati lasciati raffreddare in essiccatore a gel siliceo e pesati al decimo di mg in bilancia di precisione.

Calcolo

Il contenuto dei materiali volatili (mg/l) è dato da:

$$SSV = \frac{P2 - P0}{V} \cdot 1000$$

dove:

P2 = peso del recipiente dopo la calcinazione (mg);

P0 = tara del recipiente (mg);

V = volume di campione sottoposto ad analisi (ml).

6.7.6. Domanda chimica di ossigeno (COD)

Il metodo prevede l'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche presenti nel campione mediante una soluzione di dicromato di potassio in presenza di acido solforico concentrato e di solfato di argento come catalizzatore della reazione. L'eccesso di dicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ammonio e ferro (II). L'impiego di solfato d'argento come catalizzatore consente di aumentare la resa della reazione consentendo di ossidare, anche se in maniera non completa, alcune sostanze organiche non facilmente ossidabili nelle condizioni previste dal metodo (ad esempio acido acetico e composti alifatici a catena lineare). Anche in queste condizioni alcuni composti (benzene, toluene, xileni, naftalene, antracene ecc.) vengono ossidati solo parzialmente, mentre altri (ad es. piridina) non subiscono alcuna ossidazione. Al contrario i cloruri, che in condizioni normali non vengono ossidati, a causa della presenza del catalizzatore vengono interessati dalla reazione di ossidazione causando un'interferenza positiva sul metodo. Tale interferenza, alle normali concentrazioni di

cloruri presenti, può essere praticamente eliminata utilizzando una sufficiente quantità di solfato di mercurio (II).

Procedimento

Per determinare il COD sono stati utilizzati 20 ml di campione, all'occorrenza diluito con acqua distillata secondo le concentrazioni presenti, addizionato con 10 ml di agente chimico ossidante (dicromato di potassio KCr_2O_7 0.25N), 0.4 mg di solfato di argento (AgSO_4), una piccola quantità di solfato di mercurio (HgSO_4) e alcune palline di vetro. Infine, allo scopo di far avvenire l'ossidazione della sostanza organica, è stato creato un ambiente fortemente acido mediante aggiunta di 30 ml di acido solforico (H_2SO_4) concentrato. I campioni così preparati, posti in appositi palloni di vetro, sono stati portati ad ebollizione, e quindi sottoposti a digestione per due ore, ad una temperatura di circa 200°C (figura 6.18). Durante tale fase è opportuno controllare l'efficienza del sistema di refrigerazione al fine di eliminare l'errore di difetto dovuto alla volatilizzazione di alcune sostanze organiche. Al termine della digestione i campioni sono stati portati al volume di 100 ml mediante aggiunta di 40 ml di acqua distillata e lasciati raffreddare. Raggiunta la temperatura ambiente, sono state aggiunte in ognuno due gocce di ferroina come indicatore, si è quindi proceduto alla retrotitolazione con una soluzione di ferro-ammonio solfato $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0.25N] per determinare l'eccesso di ossidante.

Contemporaneamente sono state condotte due prove in bianco, una a caldo e una a freddo, necessarie per determinare la quantità di dicromato di potassio consumato nelle condizioni del metodo e la normalità del titolante, rispettivamente. La prova in bianco calda viene eseguita utilizzando acqua distillata al posto del campione, mentre la prova in bianco freddo viene eseguita utilizzando come campione una soluzione di 60 ml di acqua distillata, 10 ml di dicromato di potassio e 30 ml di acido solforico concentrato.

Calcolo

Poiché il COD nel campione (mgO_2/l) è proporzionale alla quantità di dicromato di potassio consumato durante la prova, noto il volume di titolante necessario per ciascun campione, è possibile ricavare tale concentrazione mediante la seguente formula (valida nel caso di assenza di diluizione del campione):

$$\text{COD} = \frac{(V_{\text{BC}} - V_{\text{tit}}) \cdot 8 \cdot N \cdot 1000}{V_{\text{camp}}}$$

dove:

$N=10 \cdot 0.25 / V_{BF}$: normalità del titolante (10: ml di dicromato di potassio utilizzati; 0.25: normalità del dicromato di potassio; 8: peso equivalente dell'ossigeno);

V_{BC} = ml di titolante usato per la prova in bianco calda;

V_{BF} = ml di titolante usato per la prova in bianco fredda;

V_{tit} = ml di titolante usato per il campione;

V_{camp} = volume effettivo di campione utilizzato;

1000 = fattore dimensionale.

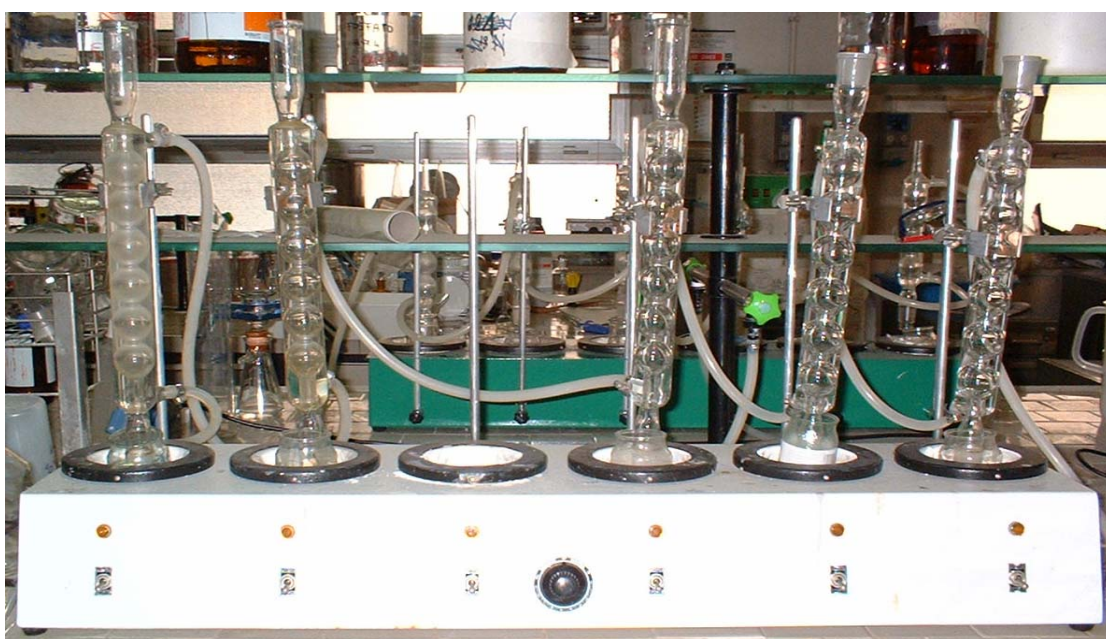


Figura 6. 18 - Apparato sperimentale per la determinazione del COD, TOC

6.7.7. Domanda biochimica di ossigeno (BOD₅)

La richiesta biochimica di ossigeno è un indice della quantità di sostanza organica biodegradabile presente in un campione d'acqua. Durante la degradazione ossidativa della sostanza organica i microrganismi aerobici, che ne sono responsabili, utilizzano carbonio come alimento per le loro attività vitali (accrescimento, riproduzione, respirazione) consumando ossigeno presente come gas disciolto nel liquido. Anche alcuni batteri specifici come i *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* utilizzano i composti ossidabili dell'azoto come fonte energetica attraverso un meccanismo biochimico di consumo dell'ossigeno; il metodo impiegato nella determinazione del BOD₅ prevede l'inibizione dell'attività di tali batteri per evitare delle interferenze sulla determinazione

di tale parametro. La richiesta biochimica di ossigeno si esprime in peso di ossigeno consumato per un volume di liquido durante un determinato periodo di tempo ad una determinata temperatura (ad esempio mgO_2/l o ppm in cinque giorni a 20°C).

Procedimento

Si è utilizzato il BOD System della Velp Scientifica, un frigotermostato a temperatura regolabile con sistema di agitazione System 6 che permette l'alloggiamento contemporaneo di 6 bottiglie. Il BOD Sensor si avvita direttamente su ogni bottiglia ed è dotato di un trasduttore di pressione controllato da un microprocessore e permette di memorizzare 5 valori di BOD ad intervalli di 24 ore. Inoltre, in ogni momento, è possibile effettuare la lettura su display del valore istantaneo di BOD, anche dopo i cinque giorni standard. Si è proceduto inserendo una quantità opportuna di campione, opportunamente diluito, in un'apposita bottiglia in vetro insieme a una quantità prestabilita di alliltiurea con lo scopo di inibire l'attività dei batteri nitrificanti. Nella bottiglia è stata introdotta un'apposita ancoretta magnetica. Nel contenitore per alcali è stata introdotta una quantità di assorbente di anidride carbonica (potassa caustica KOH in pellets) tale da riempirlo senza fuoriuscire dai fori sulle pareti. La bottiglia è stata inserita nel frigotermostato regolato alla temperatura di 20°C . Dopo circa 30-40 minuti (ossia il tempo necessario affinché i campioni in esame siano normalmente in equilibrio termico alla temperatura scelta) è stato posizionato e avvitato a fondo il BOD sensor sulle bottiglie. Dopo cinque giorni si sono letti i BOD dei cinque giorni memorizzati dal BOD sensor stesso.

6.7.8. Cloruri

Procedimento

La determinazione dei cloruri è stata effettuata su 100 ml di campione di percolato diluito, addizionato con 1 ml di dicromato di potassio (K_2CrO_4) come indicatore; tale soluzione è stata titolata con nitrato di argento (AgNO_3 0.1N) fino a viraggio dovuto alla precipitazione quantitativa del cloruro d'argento che porta ad una colorazione rossa caratteristica del cromato d'argento. Contemporaneamente è stata condotta una prova in bianco necessaria per stabilire il titolo dell'acqua distillata eseguita utilizzando 100 ml di acqua addizionata con 1 ml di cromato di potassio e titolando tale soluzione con nitrato di argento (AgNO_3). La determinazione della concentrazione dei cloruri ha posto

la problematica relativa all'eccessiva colorazione dei campioni che avrebbe potuto determinare un'interferenza sulla misura della stessa. Secondo quanto previsto dalle procedure analitiche si è pensato di rimuovere tale colorazione ricorrendo a un trattamento con carbone attivo in polvere. Alcune prove preliminari sul carbone disponibile hanno però messo in evidenza il rilascio di cloruri dallo stesso. Si è così ritenuto opportuno ridurre la colorazione del campione agendo sulla diluizione.

Calcolo

Noto il volume di titolante, la concentrazione dei cloruri (mg/l) è stata ricavata con la seguente formula:

$$\text{Cl}^- = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 35.453 \cdot 1000}{c}$$

dove:

a = ml di AgNO_3 usato per titolare il campione;

b = ml di AgNO_3 usato per titolare il bianco;

N = normalità del titolante AgNO_3 ;

c = ml di percolato nel campione utilizzato;

1000 = fattore dimensionale;

35.453 = peso equivalente di Cl^- .

6.7.9. Azoto ammoniacale (N-NH_4^+)

E' possibile determinare l'azoto ammoniacale presente in un'acqua inquinata con due differenti metodi:

- metodo di Nessler diretto;
- metodo per distillazione.

Nel corso della presente sperimentazione, la complessità del percolato ha reso necessario il ricorso al secondo dei metodi riportati, che si basa sul principio che l'ammoniaca, essendo una base debole facilmente volatile, può essere separata quantitativamente da una soluzione acquosa mediante distillazione ad un pH intorno a 7.4 (figura 6.19). Allo scopo sono stati preparati dei campioni di percolato diluiti in misura diversa a seconda del tipo di percolato e soprattutto del periodo di prelievo. 10 ml di tali campioni sono stati inseriti in un provettone ed addizionati di 10 ml di soluzione tampone di fosfato, che ha lo scopo di mantenere il pH intorno al punto di

strippaggio dell'ammoniaca, cioè 7.4 unità. A verifica di ciò, dopo la preparazione dei provettoni, è stato misurato il pH delle soluzioni, accertandosi che si mantenesse sempre intorno al valore indicato.

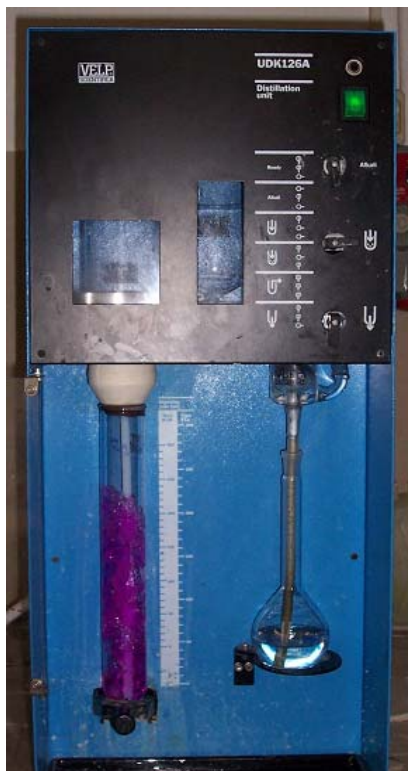


Figura 6. 19 – Distillatore VELP UDK126A

Si è poi proceduto alla distillazione dei vari campioni, con raccolta del distillato in matracci da 200 ml preventivamente riempiti con 50 ml di acido borico (H_3BO_3) al 5%, al fine di evitare eventuali perdite per volatilizzazione; con acqua distillata si è portato a volume. Tale distillato è stato poi travasato in matracci da 50 ml, prima di aggiungere 1 ml di reattivo di Nessler. Dopo 15 minuti è stata letta l'assorbanza (ABS) allo spettrofotometro di massa, del tipo Perkin-Elmer Lambda 3 UV//VIS, alla lunghezza d'onda di 410 nm, sfruttando il metodo colorimetrico, dopo di che si è ricavata la concentrazione di ammoniaca (mgN/l) con le seguenti espressioni:

$$\text{NH}_4^+ = [a \cdot (\text{ABS} - B) + b] \cdot d$$

$$\text{N} - \text{NH}_4^+ = 0.78 \cdot \text{NH}_4^+$$

dove:

B = assorbanza del bianco

d = fattore di diluizione

i coefficienti a e b , sono stati ricavati dalla costruzione di una retta di taratura, di cui rappresentano rispettivamente coefficiente angolare e termine noto, e consentono di derivare la concentrazione di ammoniaca nella soluzione analizzata in funzione dell'assorbanza misurata.

La curva di taratura è stata costruita tramite la misura, con lo spettrofotometro, dell'assorbanza di soluzioni a concentrazioni di ammoniaca note (precisamente 0.2, 0.5, 1, 2, 4, 5 mg/l). Lo spettrofotometro è stato precedentemente tarato con la misura dell'assorbanza del bianco (sola acqua con reagente di Nessler). In corrispondenza di tali valori di concentrazioni si sono ottenuti altrettanti valori di assorbanza con i quali è stato possibile costruire la curva di taratura.

6.7.10. Azoto totale (TKN)

La determinazione del TKN, nota come metodo Kjeldahl, si basa sulla trasformazione dell'azoto organico in bisolfato di ammonio, attraverso un processo di mineralizzazione realizzato per digestione del campione con acido solforico (H_2SO_4) concentrato, previa aggiunta di solfato di mercurio come catalizzatore, e di solfato di potassio per raggiungere un punto di ebollizione di 345°-370°C.

Tale analisi ha richiesto la preparazione di campioni contenenti 10 ml di percolato diluito e 10 ml di soluzione digerente (acido solforico concentrato unito a solfato di mercurio e solfato di potassio). I campioni sono stati quindi sottoposti ad una fase di digestione della durata complessiva di tre ore, tale fase è divisa in due rampe: la prima di 90' alla temperatura di 220°C e la seconda sempre di 90' ma alla temperatura di 370°C. Per questo trattamento è stato utilizzato il digestore della serie DK 6 della Velp Scientifica.

Finita la fase di digestione, i campioni sono stati posti a raffreddare fino al raggiungimento della temperatura ambiente, per passare quindi alla successiva fase di distillazione e separare l'azoto ammoniacale liberato dalla mineralizzazione. Per questa operazione è stato utilizzato il distillatore della serie UDK 126A della Velp Scientifica abbinato al digestore di cui sopra. In ogni campione sono state aggiunte 2 gocce di fenoftaleina e della soda (circa 30-40 ml) per creare un ambiente basico, poi si è effettuata la vera e propria distillazione in matracci da 200 ml contenenti già 50 ml di

acido borico (H_3BO_3) al 5%, e con acqua distillata si è portato a volume. I distillati sono poi stati travasati in matracci da 50 ml, addizionati con 1 ml di reattivo di Nessler, e dopo 10 minuti sottoposti a lettura dell'assorbanza allo spettrofotometro. Nota l'assorbanza dei vari campioni, si è ricavata la concentrazione dell'azoto totale (mgN/l) in essi contenuti con la seguente formula:

$$\text{TKN} = [a \cdot (\text{ABS} - B) \cdot b] \cdot d$$

Si noti che la formula è la stessa usata per determinare l'azoto ammoniacale; essa è stata ricavata da una curva di taratura, la cui costruzione è stata precedentemente spiegata, e consente di derivare la concentrazione di TKN della soluzione analizzata in funzione dell'assorbanza misurata; infatti, al di là dei diversi pretrattamenti cui i campioni sono stati sottoposti nelle due analisi, l'operazione finale coincide in entrambi i casi con la distillazione per l'estrazione dell'azoto ammoniacale in corrente di vapore.

6.7.11. Azoto nitrico

Il metodo si basa sulla reazione tra i nitrati e il salicilato di sodio in soluzione acida per acido solforico. Il composto ottenuto ha, in soluzione alcalina, un colore giallo stabile misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 420 nm. Il metodo è applicabile nell'intervallo di concentrazione da 0.5 a 5.0 mg/l di azoto nitrico. Cause di interferenza possono essere associate alla torbidità del campione, eliminabile aggiungendo qualche pastiglia di idrossido di sodio per portare il pH a circa 8.5, trattando il campione con 0.5 g di carbone attivo, mescolando e filtrando. I cloruri possono interferire negativamente se presenti in concentrazione superiore a 400 mg/l, il ferro interferisce per concentrazioni superiori a 5 mg/l; tali interferenze possono essere eliminate secondo le indicazioni della metodica analitica.

Procedimento

Si introduce 1 ml di campione opportunamente diluito in un beaker e si aggiunge 1 ml di soluzione di salicilato di sodio (0.2 g di salicilato di sodio in 20 ml di acqua distillata); i campioni così preparati vengono portati ad evaporare a secco su bagnomaria bollente (80°C); si lascia raffreddare e si riprende il residuo con 1 ml di acido solforico concentrato (H_2SO_4 al 96%) inclinando e ruotando il recipiente in modo da inumidire completamente il residuo. Si lascia a riposo per 10 minuti e si aggiungono 9 ml di acqua, 7 ml di soluzione di idrossido di sodio al 30% che provoca una

colorazione gialla stabile per almeno un'ora. La lettura dell'assorbanza va eseguita dopo circa 15 minuti utilizzando la lunghezza d'onda di 420 nm con vaschetta da 1 cm di cammino ottico. Deve essere eseguita anche una prova in bianco utilizzando 1 ml di acqua distillata e trattandolo come il campione.

Calcoli

Dal valore di assorbanza rilevato sul campione, utilizzando la retta di calibrazione previamente costruita, si risale alla concentrazione di azoto nitrico (mgN/l) secondo la seguente espressione:

$$N - NO_3^- = \frac{q}{V} \cdot 1000$$

dove:

q = quantità di azoto nitrico ottenuta dalla retta di calibrazione (mg);

V = volume di campione utilizzato nell'analisi (ml).

6.7.12. Azoto nitroso

A pH 2.0–2.5 la solfanilammide (SA) viene diazotata dall'acido nitroso ed il diazocomposto che ne risulta viene copulato con la N-(1-naftil)-etilendiammina (NEDA); si ottiene così un azocomposto colorato la cui assorbanza viene misurata a 543 nm. Il metodo può essere applicato tra 0.025 e 0.250 mg/l di azoto nitroso.

Procedimento

Si introduce un volume noto (es. 5 ml) di campione in un matraccio da 50 ml e si addiziona di acqua distillata fino a circa 40 ml, agitando dopo ogni aggiunta, di 1 ml di soluzione di SA e, dopo 2-3 minuti di 1 ml di soluzione di NEDA. Si diluisce a 50 ml con acqua distillata e si lascia sviluppare la colorazione rosa per 10÷15 minuti. Successivamente si misura l'assorbanza a 543 nm in vaschette con cammino ottico di 1 cm.

Deve essere eseguita anche una prova in bianco utilizzando 1 ml di acqua distillata e trattandolo come il campione.

Calcolo

Dal valore di assorbanza rilevato sul campione, utilizzando la retta di calibrazione, precedentemente costruita a partire da soluzioni a concentrazioni note, si risale alla concentrazione (mgN/l) di azoto nitrico secondo la seguente espressione:

$$N - \text{NO}_2^- = \frac{a}{V} \cdot 1000$$

dove:

a = quantità di azoto nitroso ottenuta dalla retta di calibrazione (mg);

V = volume di campione utilizzato nell'analisi (ml).

6.7.13. Fosforo totale

Procedimento

Nelle apposite bottiglie in pirex sono stati inseriti 5 ml di campione diluito 1:10; è stata aggiunta acqua distillata fino al raggiungimento di un volume di 50 ml, quindi sono stati aggiunti: 1ml di H₂SO₄ 10M e 0.25g di per solfato di potassio. Le bottigliette sono state chiuse con tappo a vite e messe in stufa a 105 °C per due ore; raggiunta la temperatura ambiente, sono state aggiunte in esse 1 goccia di fenoftaleina e NaOH 12,5 N (>20 gocce) fino a colorazione fucsia. In seguito è stato travasato il tutto in matracci da 100 ml con il collo tarato (10 ml) sciacquando la bottiglia (anche tappo e collo) facendo attenzione a non superare 10 ml. Si è portato a volume e sono stati aggiunti 10 ml di reagente misto (preparato in presenza e costituito da 2ml di ammonio molibdato, 5 ml di H₂SO₄ per reagente misto, 2 ml di acido ascorbico, 1 ml di tartrato di ossido di antimonio e potassio). Si è lasciato riposare per 15 minuti e si è misurato allo spettrofotometro (λ=885 nm). Dalla retta di taratura, si sono ricavati i mg/l di P presenti. La curva di taratura è stata costruita tramite la misura, con lo spettrofotometro, dell'assorbanza di soluzioni a concentrazioni di fosforo note.

Calcolo

$$P = [a \cdot (ABS - B) + b] \cdot d$$

Dove:

a e b = coefficiente angolare e termine noto della retta di taratura;

ABS = assorbanza del campione;

B = assorbanza del bianco;

d = fattore di diluizione.

6.7.14. Solfati

La metodologia impiegata nella determinazione del contenuto di solfati è quella torbidimetrica.

Lo ione solfato viene precipitato in ambiente acido per acido cloridrico con cloruro di bario. La sospensione di solfato di bario che in tal modo si forma viene stabilizzata per mezzo di una soluzione di glicerina e cloruro di sodio. Con lo spettrofotometro si risale alla concentrazione incognita mediante una curva di calibrazione ottenuta trattando quantità note di solfato nelle stesse condizioni del campione.

Procedimento

Il campione diluito 1:200, prima di essere sottoposto ad analisi, deve essere opportunamente trattato al fine di rimuovere sostanze in sospensione, sostanze colorate e sostanze organiche. A tale scopo sono stati aggiunti a 100 ml di campione diluito circa 0.50 g di carbone attivo in polvere ad elevato sviluppo superficiale, il tutto è stato messo in agitazione per qualche minuto e successivamente lasciato a riposo per circa dieci minuti. La sospensione è stata poi filtrata su filtro tipo slow, serie Whatman 42 Ashless circolari con diametro di 125 mm e fori di 1-2 μm ; dal permeato limpido sono stati prelevati 30 ml e trasferiti in una beuta da 100 ml. Si aggiungono 10 ml della soluzione di glicerina e cloruro di sodio (debitamente preparata 24 ore prima della prova), si introduce nella beuta un'ancoretta magnetica, ponendo attenzione ad utilizzare possibilmente ancorette di uguale dimensione per i diversi campioni; si inizia l'agitazione, che va mantenuta costante ed uguale per tutte le analisi. Si aggiungono 5 ml della soluzione di cloruro di bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e si continua ad agitare per due minuti, quindi si interrompe l'agitazione e si lascia a riposo per 15 minuti. Si agita nuovamente per 15 secondi, si versa il campione nella cuvetta e si esegue velocemente la misura di assorbanza, rispetto al bianco, allo spettrofotometro con lunghezza d'onda pari a 420 nm.

Tale valore di assorbanza viene introdotto nella relazione ricavata dalla curva di calibrazione costruita nel seguente modo: si prelevano 0 (bianco), 2, 5, 10, 15, 20, 25 ml di soluzione standard di solfato (Na_2SO_4 , 0.1 g/l SO_4^{2-}), si porta a volume su matracci tarati da 50 ml e si tratta con il procedimento descritto precedentemente per il campione. Successivamente i valori di assorbanza misurati in corrispondenza dei mg di solfato delle soluzioni standard vengono riportati su un grafico, tale operazione deve essere ripetuta ad ogni nuova preparazione dei reagenti.

Calcolo

Per il calcolo del contenuto di solfato nel campione ($\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$) si usa la seguente formula:

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{P}{V} \cdot 1000$$

dove:

P = quantità di solfato in mg ricavata dal grafico di calibrazione;

V = ml di campione analizzato.

6.7.15. Metalli pesanti

La concentrazione dei metalli pesanti è stata determinata sui campioni mediante assorbimento atomico con spettrofotometro della PERKIN-ELMER tipo 3030B Atomic Absorption Spectrophotometer (figura 6.20) al fine di ottenere la concentrazione, espressa in mg/l, dei principali elementi metallici.



Figura 6. 20 – Spettrofotometro ad assorbimento atomico

I limiti di rilevabilità dello strumento utilizzato sono riportati in tabella 6.10; per la lettura dei campioni, i valori al di sotto di tali limiti sono da ritenersi privi di significato, a meno di effettuare la lettura in fornello con il medesimo strumento.

In tabella 6.11 sono riportati invece i valori limiti di emissione, fissati dalla normativa (D.Lgs. 152/1999), affinché un refluo possa essere sversato in una pubblica fognatura; si escluda a priori lo sversamento del percolato in acque superficiali.

Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0.02	0.1	0.06	0.1	0.15	0.02

Tabella 6. 10 - Limiti di rilevabilità dello spettrofotometro (mg/l)

Cd	Cr tot	Cu	Ni	Pb	Zn
0.02	4.0	0.4	4.0	0.3	1.0

Tabella 6. 11 - Limiti per lo scarico in pubblica fognatura (Tab.3, Allegato n.5, D.lgs152/99).

I campioni di percolato, ricchi di sostanza organica, sono stati sottoposti ad un trattamento preliminare per poter solubilizzare i metalli in esso contenuti (par. 6.8.1).

6.8. La mineralizzazione dei campioni di percolato

Durante la fase di sperimentazione, sono state effettuate due metodiche di mineralizzazione differenti:

- Mineralizzazione a bassa pressione;
- Mineralizzazione con forno a microonde ad alta pressione.

La prima procedura è stata svolta nell'ambito della fase di caratterizzazione del percolato, mentre la seconda è stata uno dei trattamenti previsti per la determinazione delle specie metalliche presenti.

6.8.1. Mineralizzazione a bassa pressione

I campioni sono stati sottoposti ad un trattamento preliminare per poter solubilizzare i metalli in esso contenuti. Tale processo prende il nome di doppio attacco acido perché il campione è trattato con acido nitrico (HNO_3) e perclorico (HClO_4). Per ogni singolo campione si è proceduto come segue: in una beuta da 100 ml a collo largo sono stati posti 5 ml di percolato tal quale, 30 ml di acqua distillata, 10 ml di acido nitrico concentrato (HNO_3) al 65%. Si è portato il tutto ad incipiente ebollizione sotto cappa, e permanendo a caldo fino al raggiungimento di un volume di 15-20 ml. La soluzione è stata poi fatta raffreddare fino a temperatura ambiente e sono stati aggiunti altri 10 ml di acido nitrico concentrato (HNO_3) al 65% e 10 ml di acido perclorico (HClO_4); le beute

sono state coperte con vetrini e si è riscaldato il tutto fino alla comparsa di fumi bianchi e densi ed al raggiungimento di un piccolo volume (1-2) ml. Raggiunta la temperatura ambiente, si è filtrato il contenuto della beuta con filtri tipo slow, serie Whatman 42 Ashless circolari con diametro di 125 mm e fori di 45 µm portando a volume in provette da 10 ml. Per recuperare anche il piombo precipitato come solfuro, la beuta è stata lavata con 50 ml di acetato di ammonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) (preparato disciogliendo con ancorretta a caldo 500 g di acetato di ammonio in 600 ml di acqua distillata), si è portato poi ad ebollizione e, utilizzando lo stesso tipo di filtro descritto sopra, si è filtrato in matraccio da 100 ml, portato a volume e travasato in apposito portacampione da 100 ml. Si fa presente che, allo scopo di ottenere una lettura attendibile delle concentrazioni, tutta la vetreria utilizzata, così come i portacampioni, è stata lavata con acido nitrico (HNO_3) a caldo.

6.8.2. Mineralizzazione con forno a microonde ad alta pressione

La mineralizzazione di tutti i campioni utilizzati nella prima fase della sperimentazione è stata realizzata con forno a microonde MILESTONE modello MLS-1200 MEGA Microwave Digestion System (figura 6.21), costituito da un rotore con sei contenitori in teflon (comunemente chiamati “bombe” e mostrate in figura 6.22) muniti di tappi a chiusura e manicotto di protezione capaci di resistere a pressioni di oltre 110 bar nelle condizioni di utilizzo.



Figura 6. 21 – Forno a microonde MILESTONE per la mineralizzazione ad alta pressione

La mineralizzazione, sia del percolato tal quale che dei surnatanti delle centrifugazioni, è stata eseguita utilizzando, per ogni singola replica, le seguenti quantità di reagenti:

- 10 ml di campione;
- 5 ml di acido nitrico superpuro;
- 1 ml di acqua ossigenata (soluzione al 40% m/v in acqua).

Dopo aver inserito i campioni nelle bombe, queste ultime sono state chiuse ed alloggiate in apposite cavità presenti nel rotore. La tenuta della chiusura è stata ottenuta utilizzando una chiave dinamometrica opportunamente tarata, al fine di evitare fuoriuscite indesiderate del campione. Il programma impostato prevede sei fasi di lavoro, indicate nella tabella 6.12.

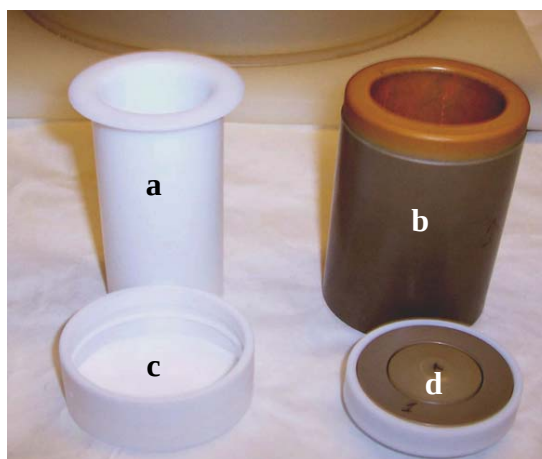


Figura 6. 22 – “Bombe” per il forno a microonde (a: vessel; b: cilindro di protezione; c: manicotto per chiusura ermetica; d: tappo)

Fasi	Durata (minuti)	Potenza (kW)
1	10	100
2	5	0
3	10	250
4	5	0
5	10	400
6	5	ventilazione

Tabella 6. 12 – Programma dei cicli di mineralizzazione

Utilizzando l’equivalente termico del lavoro è possibile trasformare la potenza in calore ed avere un riferimento rispetto alle temperature a cui sono sottoposti i campioni; la

potenza generata dal sistema a microonde è di circa 1200 W liberati all'interno della camera di lavoro; le fasi a potenza nulla sono relative a periodi di tempo in cui i campioni sono ventilati.

Terminato il ciclo, il rotore è stato estratto e lasciato raffreddare a temperatura ambiente per circa 30 minuti, prima di passare al recupero dei campioni mineralizzati: il contenuto di ogni bomba è stato "ripreso" in una provetta Falcon e portato a volume finale di 30 ml aggiungendo acqua bidistillata.

Prima dell'esecuzione di un nuovo ciclo di mineralizzazione si effettua un ciclo di lavaggio delle bombe utilizzando 10 ml di acqua bidistillata, 5 ml di HNO_3 superpuro e 1 ml di H_2O_2 (40% m/v), al fine di eliminare eventuali tracce residue di contaminazione da mineralizzazioni precedenti. I prodotti del ciclo di lavaggio vengono utilizzati come parametri di calibratura (bianchi) e controllo durante le letture strumentali effettuate sui campioni.

6.9. Metodiche di trattamento del percolato ai fini della determinazione del contenuto di metalli

6.9.1. Centrifugazione

La centrifugazione è un processo di separazione che sfrutta la forza centrifuga e la diversa densità dei costituenti di una miscela eterogenea per separare la fase solida da quella liquida, oppure per separare due liquidi. L'operazione di separazione è stata eseguita utilizzando la centrifuga Biofuge Stratus fabbricata dalla Heraeus Instruments (figura 6.23), equipaggiata con sei rotori inclinati a 45°C , adatta a provette coniche tipo Falcon e a provette resistenti ad alta velocità.

La particolare angolatura consente di trattenere il sedimento sul fondo della provetta e di evitare perdite di campione durante la rotazione. Una caratteristica importante di questa centrifuga è inoltre quella di ammortizzare la risonanza del rotore impedendo il rimescolamento del campione durante la frenata.

Sono stati effettuati, per ciascun campione, cicli di centrifugazione a differenti velocità del rotore, pari rispettivamente a 3000, 6000 e 8000 rpm, in modo da ottenere un quadro ampio delle possibili separazioni tra surnatante e residuo nei limiti del campo di lavoro

dell'apparecchio e del limite tecnologico di rottura del materiale costituente le provette modello Falcon conical tube in propilene ad alta densità.



Figura 6. 23 – Centrifuga Biofuge Stratos della Heraeus Instruments

Il percolato acidificato è stato prelevato con pipette da 25 ml e trasferito in provette del tipo Falcon da 50 ml, precedentemente pesate con bilancia analitica di precisione.

I cicli di centrifugazione alle diverse velocità sono stati eseguiti impostando un programma di esercizio della durata di 30 minuti, costituito da tre fasi:

- una fase di accelerazione iniziale per il raggiungimento della condizione di regime, della durata inferiore al minuto;
- una fase a velocità costante;
- una fase di decelerazione finale per evitare fenomeni di rimescolamento, della durata inferiore al minuto.

Di ciascun campione sono state effettuate tre repliche, al fine di ottenere una maggiore accuratezza e consistenza dei risultati. Al termine dell'operazione di centrifugazione, il sottocampione è stato separato in surnatante e residuo; il surnatante è stato mineralizzato con forno a microonde ad alta pressione; il residuo è stato dapprima lasciato essiccare per circa 24 ore in stufa a 40°C e successivamente le Falcon sono state pesate nuovamente ottenendo, per differenza con la tara, il peso del residuo; questo, dopo aggiunta di 1 ml di HNO₃ superpuro per facilitare il distacco dalla Falcon, è stato inserito nelle “bombe” e sottoposto alla mineralizzazione, previa aggiunta di HNO₃ (per raggiungere i 5 ml complessivi) di 1 ml di H₂O₂.

In figura 6.24 è mostrato un diagramma di flusso dell'operazione di centrifugazione.

6.9.2. Filtrazione

Le prove di filtrazione sono state eseguite utilizzando pompe a vuoto con funzionamento a canale Venturi; ogni campione di percolato è stato sottoposto a trattamento con filtri a differente luce netta dei pori, rispettivamente pari a 0.22, 0.45 e 0.80 μm , al fine di ottenere un elevato potere di ritenzione. Ogni singola prova è stata effettuata in triplo.

Le tipologie di filtri a 0.22 e 0.45 μm , prodotti dalla Millipore, e quelli da 0.80 μm , prodotti dalla Albet, sono costituiti di acetato di cellulosa.

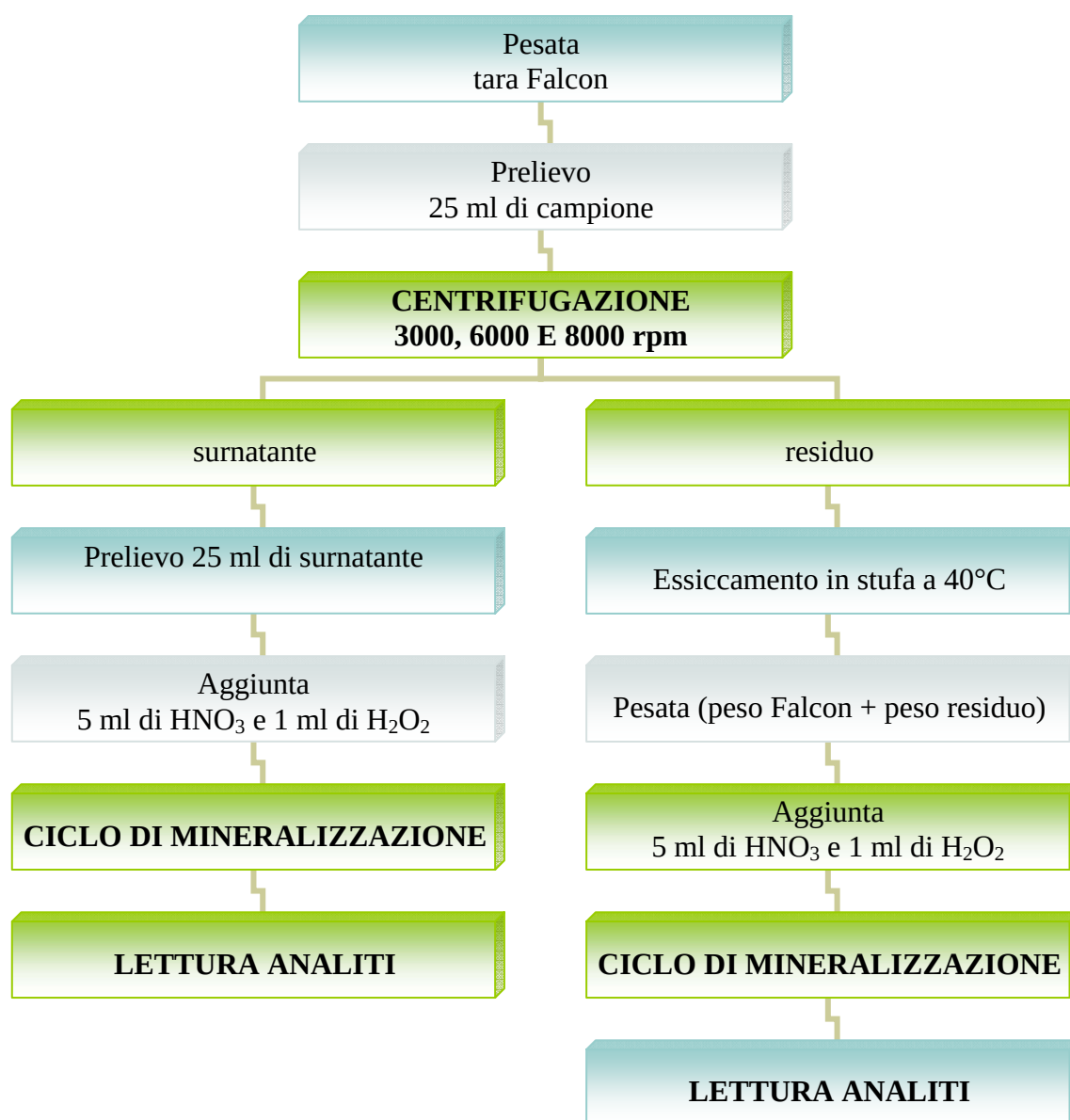


Figura 6. 24 – Diagramma di flusso dell'operazione di centrifugazione

Vista la limitata superficie filtrante (il diametro del filtro è di circa 5 cm), onde evitare rapidi intasamenti dei filtri, soprattutto per quelli a porosità minore, si sono effettuate prove preliminari di filtrazione a diversi rapporti di diluizione. A seguito di tali prove si è stabilito di operare nel modo seguente: da un medesimo campione sono stati generati tre sottocampioni prelevando 10 ml di percolato per volta; i 10 ml di ciascuna replica ottenuta sono stati versati in cilindri graduati in vetro da 100 ml per poi essere portati a volume fino a 50 ml con acqua bidistillata.



Figura 6. 25 – Diagramma di flusso dell'operazione di filtrazione

Al termine dell'operazione di filtrazione, per ciascuna singola replica si è ottenuto un trattenuto ed un passante; il filtro è stato lasciato essiccare per circa 24 ore in stufa termoventilata a 40°C e successivamente pesato e per differenza con la tara si è ricavato il peso del materiale trattenuto dal filtro, utilizzato per la determinazione della concentrazione degli analiti presenti. Ai fini della successiva lettura degli analiti, i filtri sono addizionati di 5 ml di HNO₃ superpuro e 1 ml di H₂O₂ all'interno di una stessa bomba e successivamente sottoposti al ciclo di mineralizzazione.

I filtrati, considerata la quasi assenza di particolato in sospensione, sono stati sottoposti alla lettura degli analiti presenti, senza alcun pretrattamento.

In figura 6.25 è mostrato il diagramma di flusso per l'operazione di filtrazione.

6.10. Test di lisciviazione

6.10.1. TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure)

Il TCLP (EPA, 1992) è stato sviluppato per determinare la mobilità di analiti organici o inorganici presenti in rifiuti liquidi o solidi.

Attrezzatura di laboratorio

- apparato di agitazione: che permette la rotazione dei contenitori in cui è messo a contatto il rifiuto con la soluzione estraente in grado di effettuare 30 + 2 rpm;
- bottiglie di estrazione: possono essere costruite in vari materiali in funzione degli analiti da analizzare e dal tipo di rifiuto;
- apparato filtrante;
- pH-metro: con accuratezza di 0.05 unità di pH a temperatura di 25°C;
- bilancia di laboratorio: con accuratezza di 0.01 g;
- agitatore magnetico.

Reagenti

- Acido Cloridrico (HCl) 1N;
- Idrossido di sodio (NaOH) 1N;
- Acido acetico glaciale (CH₃CH₂OOH);
- Fluidi di estrazione:

- Fluido di estrazione numero 1: in un matraccio da 1000 ml si aggiungono 5.7 ml di acido acetico glaciale in 500 ml di acqua. Successivamente si aggiungono 64.3 ml di idrossido di sodio 1N e si porta a volume di 1 litro. Se la soluzione è preparata correttamente il pH dovrebbe essere 4.93 ± 0.05 .
- Fluido di estrazione numero 2: si diluiscono 5.7 ml di acido acetico glaciale fino al volume di 1 litro. La soluzione dovrebbe avere un pH pari a 2.88 ± 0.05 .

Procedura

Si determina la percentuale di solido, definita come la quantità di rifiuto da cui non è possibile estrarre liquido sotto pressione; il materiale su cui deve essere eseguito il test è il passante attraverso un vaglio di 9.5 mm: se il materiale ha dimensioni maggiori la porzione di campione per l'estrazione va preparata tramite frantumazione, taglio o setacciatura del materiale.

Per determinare l'appropriato fluido di estrazione si pesano 5.0 g di campione e si inseriscono in un beaker. Si aggiungono 96.5 ml di acqua distillata e si agita vigorosamente per 5 minuti utilizzando l'agitatore magnetico. Si misura il pH: se è minore di 5.0 si usa il fluido di estrazione numero 1, altrimenti si aggiungono 3.5 ml di HCl 1N, si agita bene, si copre il beaker con un piattino di vetro e si scalda sulla piastra a 50°C, mantenendolo a questa temperatura per 10 minuti.

Raggiunta la temperatura ambiente si misura nuovamente il pH: se il pH è minore di 5 si usa il fluido di estrazione numero 1, altrimenti il fluido numero 2.

Il campione di rifiuto è inserito nella bottiglia di estrazione e si aggiunge una quantità di acqua distillata in modo tale che il rapporto liquido solido (L/S) sia pari a 20 l/kg. Il tutto è messo su agitatore rotativo (figura 6.26) per 18 ± 2 ore a 30 ± 2 rpm; finita l'agitazione si lascia sedimentare per 15 minuti e successivamente si centrifuga per 15 minuti, si filtra a gravità con filtri Albet con pori tra 15 e 20 μm e poi sotto vuoto con filtri in acetato di cellulosa con pori da 0,45 μm . Sull'eluato sono stati raccolti i dati per quanto riguarda pH, potenziale redox, conducibilità, TDS (utilizzando la sonda multiparametrica Corning Checkmate II) e su di esso sono state determinate le concentrazioni di metalli, cloruri, solfati, COD, BOD₅. I campioni su cui si effettua l'analisi dei metalli vengono acidificati a pH minore di 2.

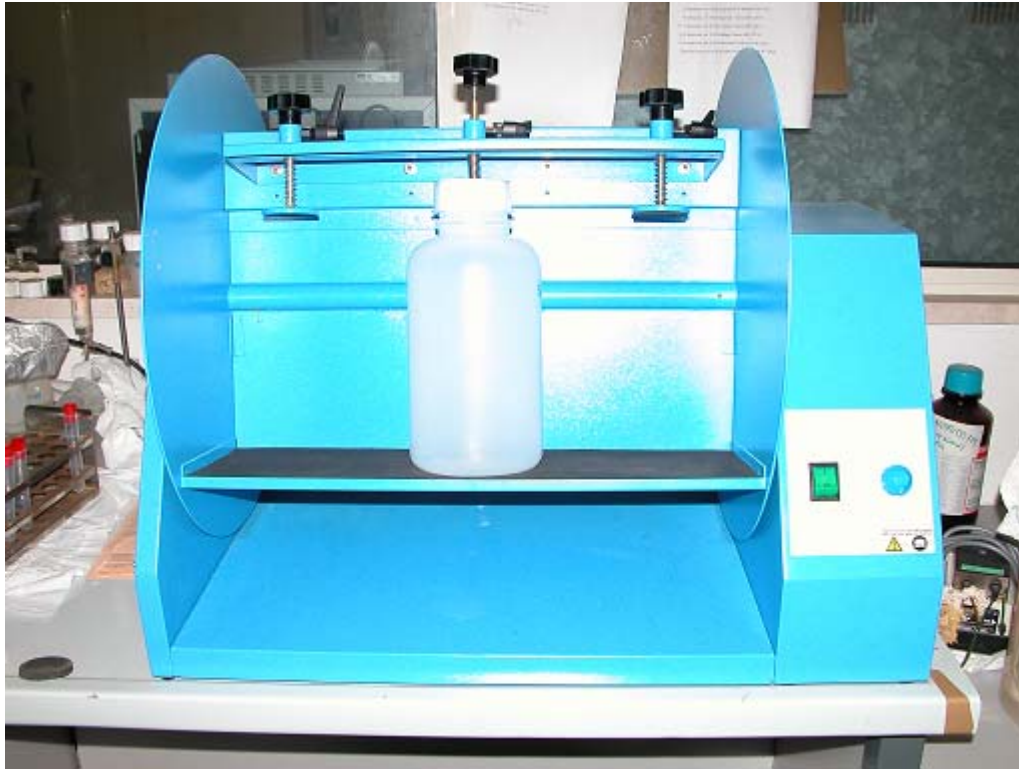


Figura 6. 26 - Agitatore rotativo (velocità massima 30 rpm)

6.10.2. Test Europei

I test europei utilizzati sono stati:

- prEN 12457-1 (CEN/TC 292/WG2, 1999): Compliance test per lisciviazione di materiali di rifiuto e fanghi; è un batch test a uno stadio a rapporto liquido solido (L/S) pari a 2 l/kg su materiale con dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione di dimensioni).
- prEN 12457-2 (CEN/TC 292/WG2, 1999): Compliance test per lisciviazione di materiali di rifiuto e fanghi; è un batch test a uno stadio a rapporto L/S pari a 10 l/kg su materiale con dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione di dimensioni).

Principio

Il campione di materiale, come è in origine o sottoposto a trattamenti di riduzione di dimensioni al di sotto dei 4 mm, è posto in contatto con acqua distillata ultrapura sotto determinate condizioni. Si fa l'assunzione che durante la prova si raggiungano le condizioni di equilibrio tra la fase solida e quella liquida o per lo meno ci si avvicini ad esse. Il residuo solido viene separato per filtrazione e vengono valutate le proprietà di

interesse dell'eluato. E' importante registrare i valori di pH, conduttività, potenziale redox, in quanto influenzano la lisciviazione.

Determinazione del contenuto di umidità

Il contenuto di umidità del campione va effettuato a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, al fine di ottenere il giusto rapporto L/S. Il contenuto di materia secca è calcolato come segue:

$$\text{DR} = \frac{\text{MD}}{\text{MW}} \cdot 100$$

dove : DR = contenuto di materia secca (%);

MD = massa del campione secco (kg);

MW = massa del campione umido (kg).

Il contenuto di umidità (MC) è calcolato come segue:

$$\text{MC} = \frac{\text{MW} - \text{MD}}{\text{MD}} \cdot 100$$

Procedura

Si pesa una massa M del campione di rifiuto e si pone in una bottiglia, in modo tale da minimizzare lo spazio morto. Si aggiunge una quantità di lisciviante al fine di stabilire il rapporto L/S = 2 o L/S = 10:

$$L = \left(2 - \frac{\text{MC}}{100} \right) \cdot \text{MD}$$

Dove: L = volume del lisciviante da utilizzare (l);

MD = massa secca del materiale da testare (kg);

MC = contenuto di umidità (%)

Il tutto è posto in agitazione per $24 + 0.5$ ore alla velocità di 10 rpm. Finito il tempo di lisciviazione il tutto è lasciato sedimentare per 15 min e in seguito centrifugato, filtrato a gravità con filtri Albet con pori tra 15 e 20 μm e infine filtrato sotto vuoto con filtri in acetato di cellulosa con pori da 0.45 μm . Finita la filtrazione si è proceduto subito alla misura di pH, temperatura, conducibilità, TDS e potenziale redox. Sull'eluato vengono effettuate le analisi per cloruri, solfati, COD, BOD₅, metalli pesanti. I campioni per la lettura dei metalli vengono acidificati fino a pH minore di 2.

6.10.3. Capacità di neutralizzazione acida (ANC) (CEN/TC 292, 2001)

Principio

Diverse porzioni di materiale per il test sono sottoposte a lisciviazione in base ad un valore fissato del rapporto L/S con un lisciviante contenente una predefinita quantità di acido o di base, al fine di raggiungere pH stazionari al termine del processo di estrazione. Sono richiesti almeno otto valori di pH finali che coprano il range tra pH 4 e 12 (entrambi i valori inclusi cioè il valore più basso minore o uguale a 4 e quello più alto maggiore o uguale a 12). La quantità di acido o base da aggiungere può essere derivata da risultati di una titolazione preliminare o da una arbitraria divisione del consumo massimo di acido o base. I test sono eseguiti con un tempo di contatto fissato alla fine del quale si può assumere che si siano raggiunte le condizioni di equilibrio per la maggior parte dei costituenti. I risultati vengono espressi in mg/l di costituente come funzione del pH finale e come funzione della quantità di acido o di base espressa in molH^+/kg : si determina in tal modo la capacità di neutralizzazione acida o basica.

La determinazione preliminare del consumo di acido/base si effettua dividendo arbitrariamente il consumo massimo di acido/base per i valori estremi di pH, stimando il pH naturale e il consumo di acido o base per raggiungere rispettivamente pH 4 e 12.

Procedura per la determinazione preliminare del consumo di acido/base

Si inseriscono due porzioni da test in due beaker uno per la titolazione acida e uno per la titolazione alcalina. Si aggiunge all'inizio una quantità di acqua demineralizzata stabilendo un rapporto L/S pari a 9. Il test mira a raggiungere un rapporto L/S uguale a 10 dopo l'aggiunta dell'acido o della base. Se il rapporto L/S supera 11 a causa dell'elevato consumo di acido o base del materiale si deve utilizzare un acido o una base più forte per aggiustare il pH. Le prove preliminari eseguite sono state:

- pH naturale: si mettono i due beaker su un agitatore magnetico e si agitano per un'ora. Dopo aver fatto sedimentare il materiale per 10 minuti si registra il pH;
- titolazione acida: si titola con acido uno dei due beaker fino a pH uguale a 4 e si titola per 24 ore registrando la quantità di acido aggiunta;
- titolazione basica: si titola con una base l'altro beaker fino a pH uguale a 12 e si titola per 24 ore registrando la quantità di base aggiunta.

Determinato il consumo massimo di acido o base, si procede all'esecuzione del test vero e proprio.

Procedura per la determinazione dell'ANC

La procedura di lisciviazione consiste in tre step:

- Periodo A (aggiunta di acido o base): da t_0 a t_0+4 ore per aggiunta di acido o base;

- Periodo B (periodo di omogeneizzazione): da t_0+4 ore a t_0+44 ore;
- Periodo C (periodo di verifica): da t_0+44 ore a t_0+48 ore per verificare le condizioni di equilibrio.

Il pH del lisciviante va misurato alla fine di ciascun periodo e il tempo di contatto finale è di 48 ore. Il test deve coprire il range tra pH 4 e 12 con almeno otto valori di pH testati incluso il valore di pH naturale (senza aggiunta di acido o di base). La differenza massima tra due valori consecutivi di pH non deve superare 1.5 unità.

Per ciascun valore di pH scelto si calcola il volume di lisciviante per stabilire un rapporto L/S pari a $10 \pm 2\%$ per la porzione da test includendo il volume di acido e base.

La bottiglia per l'estrazione deve essere lavata prima dell'uso con acido nitrico e sciacquata abbondantemente con acqua distillata.

Si mette in agitazione a 10 rpm e si misura il pH a t_0+4 ore, a t_0+44 ore e t_0+48 ore. Per la misura del pH si ferma l'agitazione, consentendo alla miscela di sedimentare per 10 minuti, e si inserisce l'elettrodo all'interno della bottiglia. E' importante controllare la deviazione di pH tra t_0+44 e t_0+48 ore: la condizione di equilibrio è definita quando tale deviazione non supera le 0.3 unità.

Al termine del periodo di contatto si procede immediatamente al trattamento dell'eluato: si filtra il tutto con un apparato di filtrazione sotto vuoto (figura 6.27) con filtri in acetato di cellulosa con aperture da $0.45 \mu\text{m}$ e si procede all'acidificazione del campione a pH minore di 2 per la lettura dei metalli in assorbimento atomico. Il valore di pH misurato prima della filtrazione viene associato all'analisi dell'eluato.



Figura 6. 27 - Apparato di filtrazione sotto vuoto

6.10.4. Availability test (NEN 7341, 1994)

Il test è volto alla determinazione della disponibilità alla lisciviazione di sostanze inorganiche da materiali di rifiuto, espressa come quantità cumulata di sostanze che vengono liscivate in condizioni estreme. La disponibilità è determinata sul materiale finemente macinato tramite due estrazioni consecutive, rispettivamente a pH 7 e 4 e con un rapporto liquido/solido pari a 50 l/kg.

Il campione per le analisi deve essere ridotto di dimensioni e ne deve essere determinato il contenuto di umidità a 105°C.

Procedura

I due stadi del test devono essere condotti ad una temperatura tra i 18 e i 22°C.

● Primo step: la vetreria deve essere lavata con acido nitrico e acqua distillata prima dell'utilizzo per rimuovere eventuali contaminazioni da metalli pesanti. Si pesa il beaker con l'accuratezza di 10 mg e vi si trasferisce il campione all'interno pesandolo con la stessa accuratezza. La differenza tra i due pesi rappresenta il peso del campione solido (m). Si inserisce un'ancoretta magnetica e acqua ultrapura in modo tale da avere un rapporto L/S di 50 l/kg (m_w). Si pesa il tutto con un'accuratezza di 1g ottenendo la massa totale (m_{tot}). Si pone il beaker sull'agitatore magnetico (figura 6.28) e si agita in modo tale che il materiale sia portato in sospensione, ma evitando che possa esserci un'eccessiva aerazione con successivo assorbimento di anidride carbonica. Con l'aiuto del pH-metro si misura il pH raggiunto dopo un minuto di agitazione (pH_A) e quello raggiunto dopo 10 minuti (pH_B).

In base ai valori ottenuti i materiali vengono suddivisi in base al loro comportamento:

- ▶ $pH_A > 10$: materiale che reagisce in modo alcalino;
- ▶ $pH_A < 10$ e $pH_B > 7$: materiale che reagisce in modo neutro;
- ▶ $4 < pH_B < 7$: materiale che reagisce in modo debolmente acido;
- ▶ $pH_B < 4$: materiale che reagisce in modo acido.

Nel caso in cui il pH della soluzione sia inferiore a 7 non si deve aggiungere né acido né base e il pH è determinato dal materiale stesso. In caso contrario si continua ad agitare e si aggiunge acido nitrico 1N fino a raggiungere un pH pari

7 ± 0.5 e mantenendolo per tre ore continuando ad aggiungere acido, la cui quantità va ricordata (V_1) con l'accuratezza di 1ml.

La sospensione viene poi filtrata a gravità ($15-20 \mu\text{m}$) e sotto vuoto ($0.45 \mu\text{m}$) e l'eluato raccolto.



Figura 6. 28 - Campione in agitazione su agitatore magnetico

- Secondo step: si trasferiscono i filtri utilizzati nel beaker. Si pulisce l'apparato filtrante con acqua ultrapura e il liquido raccolto è introdotto nel beaker. Si aggiunge poi acqua fino a raggiungere nuovamente la massa totale che si aveva nel primo step (m_{tot}) con l'accuratezza di 1g.

Si ricomincia ad agitare aggiungendo acido nitrico 1N fino a raggiungere un pH pari a 4 ± 0.1 e si mantiene in queste condizioni per tre ore ricordando la quantità di acido aggiunta (V_2). Si filtra il tutto come nel primo step e l'eluato ottenuto è aggiunto a quello raccolto nel primo step.

Sull'eluato totale ottenuto si effettuano le analisi dei metalli.

Calcoli

La disponibilità può essere calcolata separatamente per ogni componente:

$$U_{\text{avail}} = \frac{c}{f} \cdot \frac{(2V_0 + V_1 + V_2)}{m \cdot (1 - g)}$$

dove: U_{avail} = disponibilità del componente analizzato (mg/kg di massa secca);

c = concentrazione di quel componente nell'eluato ($\mu\text{g/l}$ o mg/l);

V_0 = volume di acqua ultrapura introdotta nel primo step (ml);

V_1 = volume di acido nitrico aggiunto nel primo step (ml);

V_2 = volume di acido nitrico aggiunto nel secondo step (ml);

m = peso del campione per l'analisi (g);

g = contenuto di umidità del campione determinato a 105°C ;

f = eventuale fattore dimensionale : $1000 \mu\text{g/mg}$.

La disponibilità relativa rappresenta la disponibilità del componente rispetto alla concentrazione totale dello stesso:

$$UP_{avail} = \frac{U_{avail}}{S_0} \cdot 100$$

dove : UP_{avail} = disponibilità relativa del componente analizzato;

U_{avail} = disponibilità alla lisciviazione (mg/kg);

S_0 = contenuto originale della sostanza nel campione per le analisi (mg/kg).

Attraverso questo test è possibile ricavare una stima della capacità di neutralizzazione acida (ANC):

$$ANC = f \cdot \frac{V_1 + V_2}{m \cdot (1 - g)} \cdot c(\text{HNO}_3)$$

dove: V_1 = volume di acido nitrico aggiunto nel primo step (ml);

V_2 = volume di acido nitrico aggiunto nel secondo step (ml);

m = peso del campione per l'analisi (g);

g = contenuto di umidità del campione determinato a 105°C ;

$c(\text{HNO}_3)$ = molarità dell'acido aggiunto (mol/l);

f = eventuale fattore dimensionale per ottenere l'ANC in mol/kg .

6.11. Aspetti geotecnici del comportamento dei materiali

I rifiuti depositati in discarica presentano grande deformabilità iniziale, che tende anche ad essere variabile nel tempo; questo problema si risente sulla funzionalità e sulla gestione della discarica stessa. Emerge quindi l'importanza della previsione, in fase di

progetto, del cedimento del piano superficiale del cumulo dei rifiuti abbancati. Allo stato attuale non esistono modelli consolidati che consentano di fare calcoli attendibili sui cedimenti.

I rifiuti, a differenza delle terre, anche se costituiscono un mezzo polifase presentano una forte eterogeneità nei materiali che compongono lo scheletro solido e che sono soggetti a sensibili trasformazioni fisico-chimiche e biologiche; oltre a tutto ciò, alcune esperienze eseguite *in situ* hanno mostrato come l'influenza dei fattori ambientali quali precipitazioni, temperatura, periodi di gelo e condizioni aerobiche/anaerobiche abbiano una importanza fondamentale sull'evoluzione dei cedimenti.

Per studiare i cedimenti di un cumulo di rifiuti è sicuramente interessante seguirne l'evoluzione in laboratorio, dove è possibile riprodurre e controllare tutti questi fattori condizionanti, nonostante le prove di laboratorio abbiano il problema delle dimensioni del sistema e dei tempi inevitabilmente più brevi rispetto allo studio di una discarica reale.

6.11.1. Caratterizzazione geotecnica dei materiali

Per caratterizzare dal punto di vista geotecnico i rifiuti utilizzati nella sperimentazione sono state eseguite le seguenti prove:

- determinazione delle caratteristiche fisiche;
- analisi granulometrica;
- prova di costipamento tipo Proctor;
- prove triassiali.

6.11.1.1. Caratteristiche fisiche

Un campione di rifiuto è costituito da materiale in fase solida, liquida e gassosa. Esso può essere, quindi, assimilato ad un campione di terreno con le dovute precisazioni fatte precedentemente. Per caratterizzare il tipo di rifiuto sono state utilizzate le seguenti caratteristiche fisiche:

- *Contenuto naturale di acqua:*

$$w = P_w/P_s$$

In cui P_w è il peso dell'acqua e P_s il peso del materiale solido essiccato a 105°, temperatura alla quale evapora tutta l'acqua libera o interstiziale;

- *Peso dell'unità di volume della frazione secca:*

$$\gamma_d = P_s/V$$

- *Peso unitario del terreno immerso:*

$$\gamma' = \gamma_{\text{sat}} - \gamma_w$$

Dove γ_{sat} sta ad indicare il peso dell'unità di volume del provino saturo.

6.11.1.2. *Analisi granulometrica*

La distribuzione percentuale dei grani di un campione di terreno secondo le dimensioni, rappresentata con una curva, costituisce la granulometria.

La granulometria è stata determinata con l'analisi meccanica a mezzo di vagli o setacci con maglie unificate per il materiale a grana grossa e con il metodo del densimetro, cioè misurando la densità di una sospensione di terra per il materiale a grana fine. I risultati sono usualmente rappresentati in una curva di distribuzione secondo le dimensioni. La percentuale p% di materiale più fine di una certa dimensione è riportata in ordinata in scala naturale, mentre il corrispondente diametro dei grani in millimetri, è riportato in ascisse in scala logaritmica. La forma della curva è indicativa della distribuzione percentuale, cosicché terre uniformi sono rappresentate da linee quasi verticali, mentre terre ben graduate occupano alcuni cicli della scala logaritmica.

Oltre la curva granulometrica sono stati calcolati i coefficienti :

- di uniformità: $C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}}$;

- di curvatura: $C_c = \frac{D_{30}^2}{D_{10} \cdot D_{60}}$.

E' necessario osservare che la curva granulometrica è molto approssimativa a causa dell'elevata eterogeneità dei rifiuti, quindi per la presenza di elementi di dimensioni molto diverse e diversa densità.

6.11.1.3. *Prova di compattazione (Proctor)*

Con il termine costipamento si indica generalmente l'aumento artificiale della densità delle terre a mezzo di apparecchiature meccaniche. Nel costipare ogni tipo di terra si può variare il contenuto d'acqua, l'apparecchiatura per il costipamento e l'energia di costipamento. Variando ognuno dei fattori sopraindicati si fanno variare anche le seguenti proprietà: permeabilità, compressibilità, resistenza e deformabilità.

L'ingegnere americano Proctor ha eseguito studi sistematici sul costipamento in laboratorio, esaminando l'influenza del contenuto d'acqua e dell'energia di costipamento ed ha ideato una prova nella quale la terra, posta a strati in un recipiente metallico cilindrico, viene compattata per azione di un pestello a caduta libera (figura 6.29).

Se si fa variare il contenuto d'acqua del campione mantenendo costante l'energia di costipamento e si rappresenta in un diagramma la variazione del peso di volume secco, in funzione del contenuto d'acqua, si ottiene una curva a campana che presenta un massimo in corrispondenza di un certo contenuto d'acqua indicato come *optimum* di Proctor.

Le prove effettuate in laboratorio sui campioni di rifiuto sono state una "Proctor normale" o AASHTO standard (American Association of State Highway and transportation Officials) e una prova di costipamento non standardizzata per valutare l'effettiva possibilità di costipare i rifiuti senza agire sull'umidità del campione, al fine di riprodurre le condizioni che si vengono a determinare in discarica reale (tabella 6.13).



Figura 6. 29 - Apparecchiatura per la Prova Proctor

Tipo di prova	Fustella			Pestello		N. strati	N. colpi per strato	Altezza di caduta (cm)	Energia (kJ/m³)
	D (cm)	H (cm)	V _c (cm³)	D (mm)	Peso (kg)				
AASHTO standard	10.16	11.70	945	50.8	2.5	3	25	30.5	605
Prova di laboratorio	10.16	11.7	945	50.8	2.5	2	4	30.5	64.6

Tabella 6. 13 - Specifiche della prova di costipamento

Studi sperimentali, come quelli condotti da Scheelhaase *et al.* (2001), hanno dimostrato come la reazione all'azione di compattazione di rifiuti solidi urbani, pretrattati meccanicamente e biologicamente, sia influenzata dal tempo del pretrattamento. Infatti materiali pretrattati per 16 settimane hanno mostrato una densità Proctor più bassa rispetto a rifiuti trattati per 36 settimane; questo può essere spiegato dal fatto che nei rifiuti a 16 settimane il contenuto in plastica è molto più alto e le lastre di plastica potrebbero offrire una risposta elastica per tutta l'altezza del campione, dunque una bassa deformazione (Scheelhaase *et al.*, 2001). Inoltre il contenuto di umidità a cui corrisponde l'optimum Proctor è differente in relazione alla diversa densità e, quindi, al diverso valore di saturazione necessario ai materiali per raggiungere la densità Proctor. Poiché il materiale pretrattato per 36 settimane mostra una densità maggiore e raggiunge la densità di Proctor per valori più bassi di saturazione rispetto a quello pretrattato per 16 giorni, il contenuto ottimo di umidità del materiale a 36 settimane è più bassa.

6.11.1.4. Prove triassiali

Le prove triassiali consentono la caratterizzazione del terreno tramite la determinazione della resistenza al taglio, dell'angolo di attrito e della coesione fra i grani.

Il provino, di forma cilindrica (con altezza pari a $2\div 2.5$ volte il diametro), è racchiuso lateralmente da una sottile membrana di gomma fermata alle estremità da anelli pure di gomma; è separato dalla base e dal cappello di carico mediante piastre porose ed è posto in una cella cilindrica riempita di acqua.

Dei collegamenti all'estremità del campione permettono il drenaggio dell'acqua o dell'aria dai pori del provino, la misura della pressione neutra e, inoltre, consentono di procedere alla saturazione del provino con l'applicazione di una pressione al fluido interstiziale.

Il provino è sottoposto inizialmente ad una pressione isotropica $\sigma_r = \sigma_a = \sigma_c$ (fase di consolidazione), applicata mettendo in pressione l'acqua di cella (pressione di contenimento) e poi ad una pressione $\sigma_a - \sigma_r$ in direzione assiale, applicata mediante una pressa a velocità di deformazione costante, fino ad arrivare alla rottura (fase di rottura) (Colombo e Colleselli, 2000).

Le prove triassiali si distinguono principalmente in relazione alle condizioni di drenaggio che si hanno durante ogni stadio:

- Prove senza drenaggio (TxUU): non viene permesso alcun drenaggio e quindi nessuna dissipazione di pressione dei pori né durante l'applicazione della pressione di contenimento, né durante l'applicazione della pressione verticale;
- Prove con consolidazione senza drenaggio (TxCU): viene permesso il drenaggio durante l'applicazione della pressione di contenimento fin quando il campione è completamente consolidato sotto questa pressione, mentre durante l'applicazione della pressione verticale non è permesso alcun drenaggio e si misura la pressione neutra;
- Prove con drenaggio (TxCD): il drenaggio è possibile durante tutta la prova, cosicché si ha consolidazione completa sotto la pressione di contenimento e durante l'applicazione della pressione verticale non si ha formazione di pressione neutra in eccesso e si misurano le variazioni di volume del provino.

Capitolo 7

RISULTATI E DISCUSSIONE: I FASE DELLA SPERIMENTAZIONE

La principale fonte di rischio prodotta da una discarica, anche se correttamente gestita, è rappresentata dal percolato; infatti, oltre alla presenza di sostanze organiche e particolato sospeso, che lo rendono una matrice di difficile trattabilità, spesso la concentrazione di metalli pesanti (Kruempelbeck e Ehrig, 1999; Krug e Ham, 1997; Lagier *et al.*, 2001) è superiore ai limiti fissati dalla normativa vigente in termini di scarichi (D.Lgs. 152/99). La letteratura è tuttavia attualmente carente riguardo la messa a punto di tecniche che assicurino un'accurata quantificazione analitica ed una netta separazione dei metalli pesanti nel percolato (Kylefors e Lagerkvist, 1997; Lagier *et al.*, 1999; Sheng *et al.*, 1997). La prima fase della sperimentazione ha avuto dunque come obiettivo quello di confrontare differenti metodiche di trattamento del percolato, al fine di evidenziare la loro incidenza sull'analisi quantitativa del contenuto di microinquinanti metallici nella fase liquida e nel particolato sospeso. I microinquinanti metallici considerati sono stati quelli di maggior impatto ambientale (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn).

In particolare le tipologie di trattamento applicate sono state:

- attacco acido e mineralizzazione del percolato ad alta e a bassa pressione;
- centrifugazione ed ultracentrifugazione del percolato, previa stabilizzazione acida;
- filtrazione del percolato con membrane a differente luce netta dei pori.

7.1. Caratterizzazione delle matrici indagate

Nella fase preliminare della sperimentazione i campioni di percolato, provenienti da una discarica reale e da una discarica in scala semi-pilota allestita presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", sono stati sottoposti ad una serie di analisi biochimiche, al fine di una loro caratterizzazione; le prove di laboratorio sono state effettuate su tre repliche per ciascun campione per ottenere una maggiore accuratezza dei dati finali; in particolare sono stati analizzati i seguenti parametri di controllo:

- pH;
- potenziale redox;
- conducibilità;
- COD;
- BOD₅;
- N-NH₄⁺;
- TKN;
- Metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn);
- Solidi sospesi totali (SST);
- Solidi sospesi volatili (SSV).

7.1.1. Caratterizzazione del percolato proveniente dalla discarica reale

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti per i principali parametri biochimici riguardanti i percolati provenienti da lotti di discarica a differente età di gestione (denominati "giovane" e "vecchio"); la tabella 7.1 riassume la denominazione assegnata a ciascun campione.

I risultati ottenuti per i parametri chimici più significativi (APHA, 1998) riguardanti il percolato proveniente da una discarica reale sono presentati e commentati di seguito:

- pH: la figura 7.1 riporta l'andamento del pH per entrambe le tipologie di percolato, evidenziando un trend sovrapponibile. Il fatto che il pH assuma valori lievemente basici sta a significare che nei rispettivi lotti di abbancamento dei rifiuti si sono stabilite le condizioni metanogeniche; i valori di pH del percolato giovane, di poco superiori a quelli del vecchio, possono dipendere da una differente composizione merceologica dei rifiuti o da differenti condizioni di gestione;

- **potenziale redox:** dalla figura 7.2 si può osservare che le due serie di valori seguono uno stesso trend; il potenziale redox rimane su valori prevalentemente negativi, indicativi delle condizioni anaerobiche instauratesi all'interno della massa di rifiuti. La superiorità del potenziale redox del percolato vecchio rispetto al giovane è da attribuire al più avanzato stadio dei processi di biostabilizzazione nel lotto di abbancamento più maturo e quindi a condizioni anaerobiche stabilitesi anteriormente;

Numero di prelievo	Data	Sigla percolato giovane	Sigla percolato vecchio
I	05/05/03	G1	V1
II	22/05/03	G2	V2
III	11/06/03	G3	V3
IV	25/06/03	G4	V4
V	09/07/03	G5	V5
VI	24/07/03	G6	V6

Tabella 7. 1 – Prelievi e denominazioni dei campioni di percolato da discarica reale

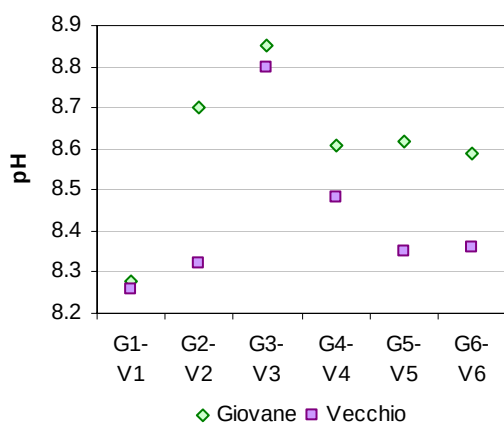


Figura 7. 1 – pH nei campioni di percolato da discarica reale

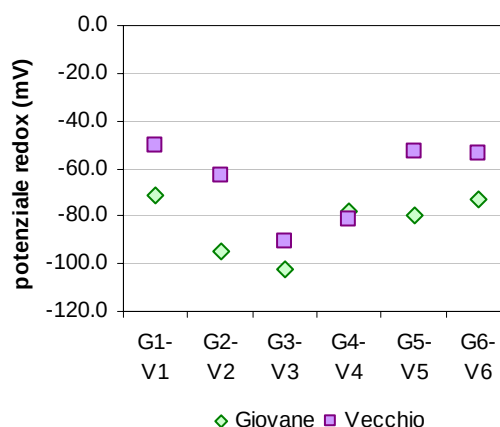


Figura 7. 2 – Potenziale redox nei campioni di percolato da discarica reale

- **conducibilità (figura 7.3):** tranne per i campioni G1, V1, G6 e V6, che registrano valori di qualche decina di $\mu\text{S}/\text{cm}$, per i restanti campioni si ottengono sempre valori intorno a di circa $0.43 \mu\text{S}/\text{cm}$. I bassi valori riscontrati sono molto probabilmente il risultato della possibile diminuzione del rilascio di composti inorganici solubili da parte dell'ammasso di rifiuti; tale rilascio, infatti, è influenzato dal pH e si verifica

principalmente nei primi stadi del processo di decomposizione, quando predomina la fase acidogena;

- COD: tale parametro, come mostrato in figura 7.4, assume dei valori iniziali relativamente alti soprattutto per il percolato giovane (attorno a 22000 mg/l) per poi subire un abbattimento fino a valori intorno ai 10000 mg/l. Il percolato vecchio subisce una diminuzione minore, a partire da valori di circa 11500 mg/l fino al valore più basso di circa 5000 mg/l. Si è riscontrata una riduzione totale di COD del 45% e 20% circa per il percolato giovane e vecchio, rispettivamente; tale differenza è dovuta probabilmente al minore contenuto di sostanza organica facilmente biodegradabile nel lotto di discarica attivo da più tempo a causa del più lungo processo di biodegradazione a cui sono stati sottoposti i rifiuti;

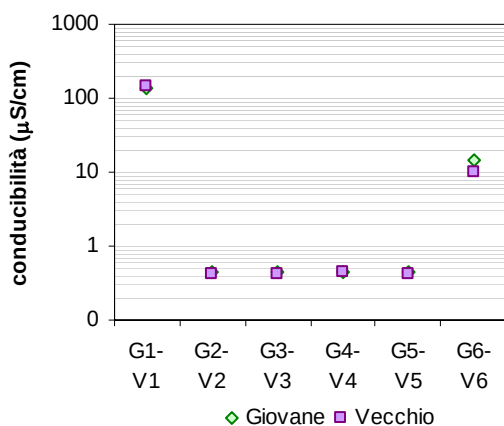


Figura 7.3 – conducibilità nei campioni di percolato da discarica reale

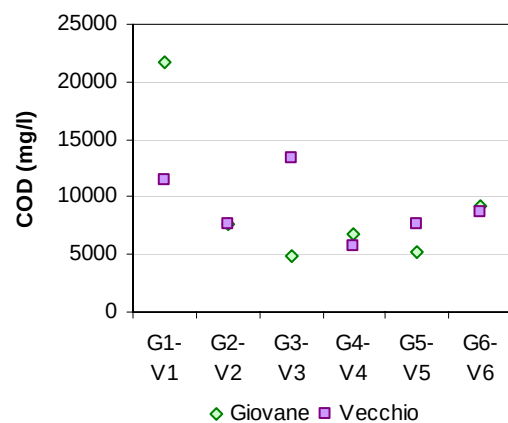


Figura 7.4 – COD nei campioni di percolato da discarica reale

- BOD₅ (figura 7.5): per i campioni di percolato giovane, tale parametro presenta un andamento decrescente da valori iniziali intorno a 11000 mg/l fino a valori finali di circa 6000 mg/l, con una riduzione totale del 50% circa. Nel percolato vecchio i valori rimangono generalmente al di sotto di 6000 mg/l, a dimostrazione della minore presenza di materiale facilmente biodegradabile, evidentemente già consumato attraverso il metabolismo microbico;
- rapporto BOD₅/COD: tale rapporto rappresenta un indice della biodegradabilità della matrice in esame; nel percolato analizzato assume valori tipici di un medio grado di biodegradabilità, come mostrato in figura 7.6, con valori leggermente

superiori per il percolato giovane, a causa del minore grado di avanzamento dei processi di biodegradazione nel lotto di abbancamento meno maturo.

- l'azoto ammoniacale, presentato in figura 7.7, assume valori piuttosto elevati (fino a circa 9000 mg/l) nel percolato giovane, indice di una lisciviazione ancora in atto, e crescenti a seguito dell'ammonificazione dell'azoto organico; si riscontrano valori intorno ai 1500 mg/l e lievemente decrescenti nel percolato vecchio, ad indicare un fenomeno di lisciviazione in via di esaurimento; è da ricordare infatti che l'azoto ammoniacale non viene consumato in un metabolismo anaerobico;
- l'azoto totale mostra (figura 7.8) un trend piuttosto simile a quello dell'azoto ammoniacale, con una tendenza alla stabilizzazione dei valori;

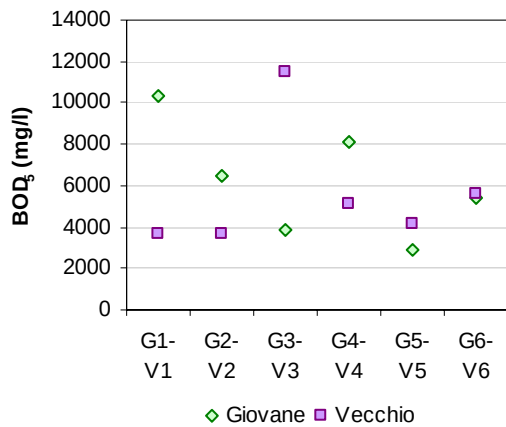


Figura 7.5 – BOD_5 nei campioni di percolato da discarica reale

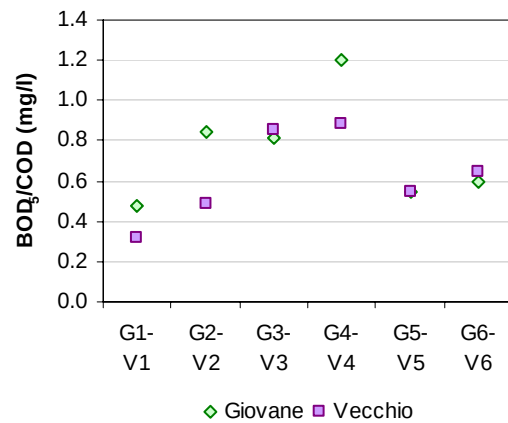


Figura 7.6 – BOD_5/COD nei campioni di percolato da discarica reale

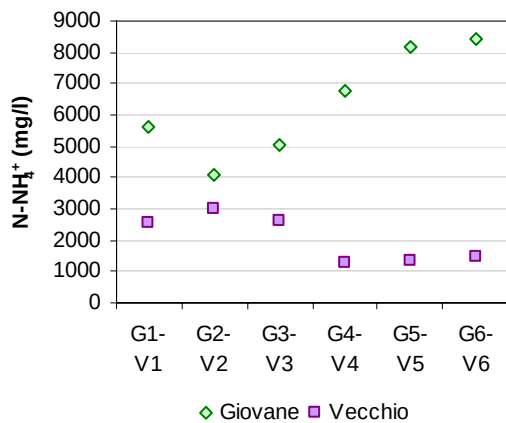


Figura 7.7 – $N-NH_4^+$ nei campioni di percolato da discarica reale

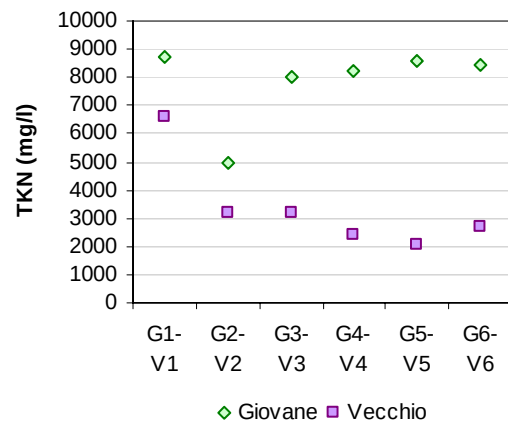


Figura 7.8 – TKN nei campioni di percolato da discarica reale

- l'azoto organico, ottenuto per differenza tra i valori di azoto totale e di azoto ammoniacale, è indicativo degli stadi del processo di degradazione anaerobica, in quanto i batteri lo trasformano progressivamente nella forma ammoniacale. Può dunque risultare interessante studiare l'andamento della percentuale di azoto organico rispetto al TKN (figura 7.9), che può essere utilizzato come indice dell'età della discarica. Per il percolato giovane tale rapporto tende a diminuire nel tempo fino a valori prossimi a zero a causa del processo di ammonificazione; nel percolato vecchio oscilla intorno al 40%: probabilmente a causa della concomitanza di lisciviazione dell'azoto ammoniacale e dell'ammonificazione;
- i solidi sospesi totali subiscono un lieve decremento per entrambi i percolati, anche se in maniera non regolare, come mostrato in figura 7.10; per il percolato giovane si passa da un contenuto iniziale di circa 30 mg/l ad uno finale di 21 mg/l; per il percolato vecchio invece si passa da circa 24 mg/l a 20 mg/l;

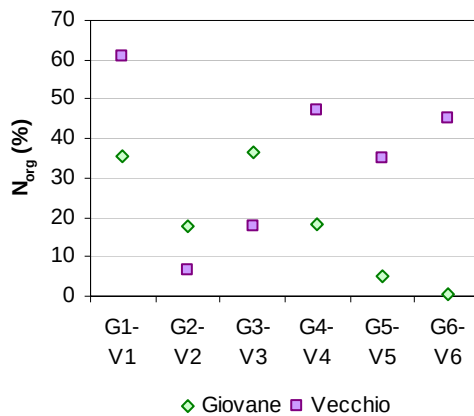


Figura 7.9 – Percentuale di N_{org} rispetto al TKN nei campioni di percolato da discarica reale

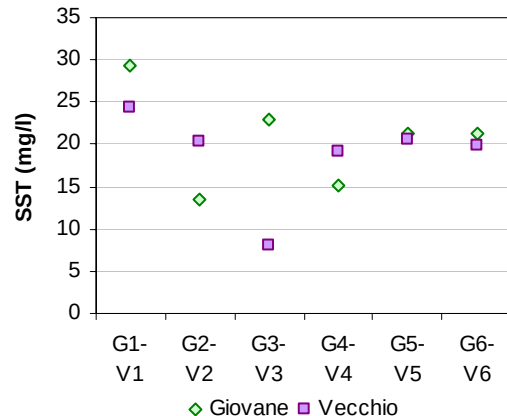


Figura 7.10 – SST nei campioni di percolato da discarica reale

- solidi sospesi volatili: sia nel percolato vecchio che in quello giovane seguono lo stesso trend dei SST, registrando però ovviamente valori inferiori a questi ultimi (figura 7.11); è possibile anche studiare l'andamento della percentuale di SSV rispetto ai SST, come mostrato in figura 7.12: in entrambi i percolati tale percentuale non supera mai il 50%, con valori che oscillano attorno a valori pressoché costanti, inferiori per il percolato vecchio, in quanto i rifiuti abbancati si trovano già in una condizione di biostabilizzazione piuttosto avanzata con una conseguente riduzione del contenuto in organico.

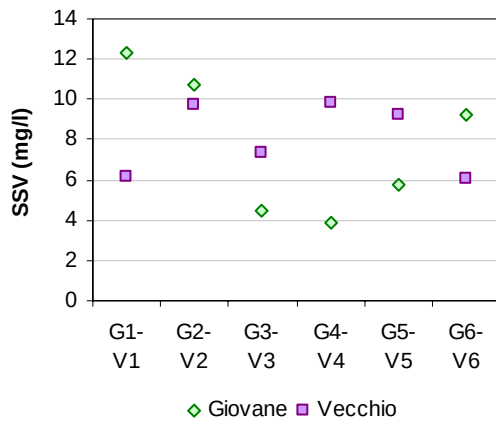


Figura 7.11 –SSV nei campioni di percolato da discarica reale

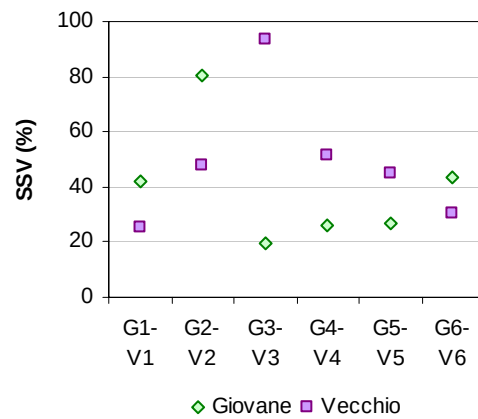


Figura 7.12 – Percentuale di SSV rispetto ai SST nei campioni di percolato da discarica reale

7.1.2. Caratterizzazione del percolato proveniente dalla discarica pilota

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti per i principali parametri biochimici riguardanti il percolato proveniente da una discarica pilota alimentata con rifiuti pretrattati meccanicamente e biologicamente; la tabella 7.1 riassume la denominazione assegnata a ciascun campione.

Numero di prelievo	Data	Sigla
I	24/02/03	L1
II	24/03/03	L2
III	14/04/03	L3
IV	06/05/03	L4
V	03/06/03	L5
VI	24/06/03	L6
VII	28/07/03	L7
VIII	11/08/03	L8

Tabella 7.2 – Prelievi e denominazioni dei campioni di percolato da discarica pilota

I risultati ottenuti per i parametri chimici più significativi riguardanti il percolato sono presentati e commentati di seguito:

- pH: tale parametro assume inizialmente il valore di 6.8 e raggiunge un valore finale, dopo circa 6 mesi, di 8.1 (figura 7.13), evidenziando una fase acida di breve durata,

durante la quale ha luogo la trasformazione di sostanze organiche in lunghe catene di acidi grassi organici; in seguito si ha la trasformazione di tali acidi organici in acido acetico e in metano; come conseguenza del consumo degli acidi organici il pH aumenta progressivamente ed ha inizio la fase metanigena;

- il COD mostra valori iniziali relativamente bassi, intorno a 32000 mg/l, dovuti alla relativa scarsità di sostanza organica nei rifiuti consumata durante il processo di pretrattamento, ed un andamento decrescente con un abbattimento delle concentrazioni fino a circa 9000 mg/l (figura 7.14), con un cambio di velocità di rimozione corrispondente all'inizio della fase metanigena ed all'aumento del pH;

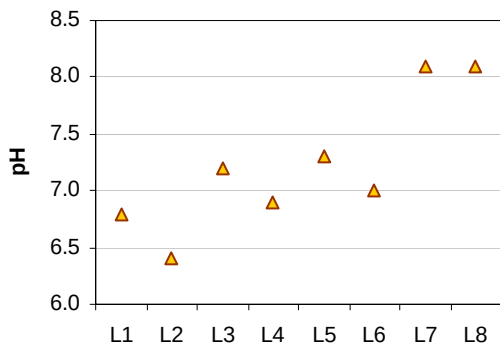


Figura 7.13 – pH nei campioni di percolato da discarica pilota

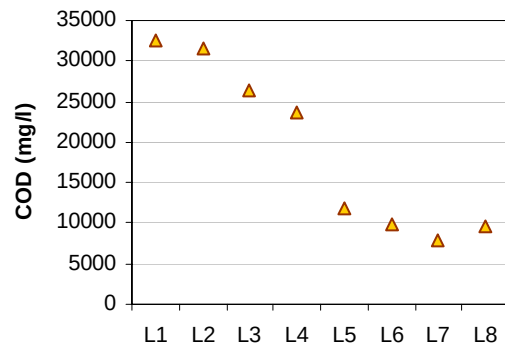


Figura 7.14 – COD nei campioni di percolato da discarica pilota

- il BOD₅ presenta un valore iniziale di circa 13700 mg/l e diminuisce fino a circa 1500 mg/l, con un abbattimento di circa l'88% (figura 7.15); valori così bassi di BOD₅ indicano un pressoché completo consumo della sostanza organica biodegradabile da parte dei microrganismi;
- il rapporto BOD₅/COD è inizialmente pari a 0.4 (medio grado di biodegradabilità dei rifiuti) e subisce un decremento fino a 0.15 (basso grado di biodegradabilità), come mostrato in figura 7.16;
- l'azoto ammoniacale presenta una concentrazione iniziale di circa 375 mg/l con una riduzione nei sei mesi di sperimentazione pari ad oltre il 70% (figura 7.17); i valori piuttosto bassi di azoto ammoniacale sono giustificati dal pretrattamento aerobico subito dai rifiuti utilizzati, durante il quale l'azoto ammoniacale è stato consumato e trasformato nelle forme ossidate dell'azoto (nitriti e nitrati);
- l'azoto totale presenta valori iniziali intorno ai 1400 mg/l e valori finali prossimi ai 200 mg/l ed in via di stabilizzazione (figura 7.18);

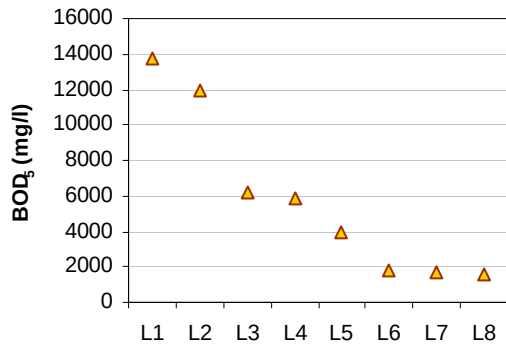


Figura 7. 15 – BOD₅ nei campioni di percolato da discarica pilota

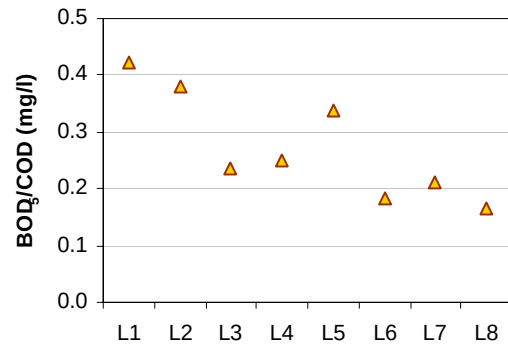


Figura 7. 16 – BOD₅/COD nei campioni di percolato da discarica pilota

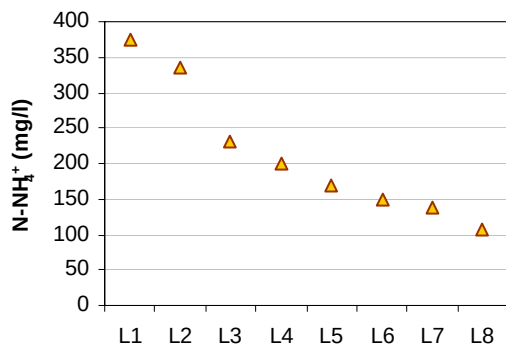


Figura 7. 17 – N-NH₄⁺ nei campioni di percolato da discarica reale

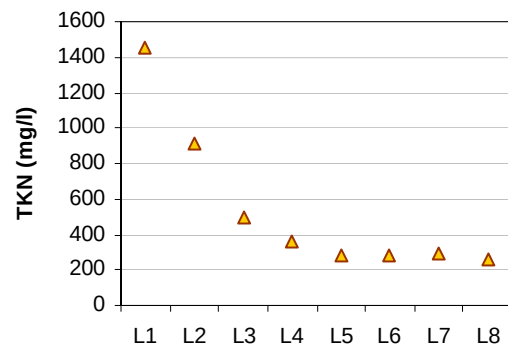


Figura 7. 18 – TKN nei campioni di percolato da discarica reale

7.2. Confronto tra le diverse metodiche per la quantificazione analitica dei metalli pesanti

7.2.1. Processo di mineralizzazione

La mineralizzazione del percolato tal quale è stata eseguita su tutti i campioni prima di effettuare le successive determinazioni della concentrazione totale dei metalli pesanti mediante tecniche spettro-fotometriche. Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti attraverso i due procedimenti adottati e descritti nel capitolo 6:

- mineralizzazione ad alta pressione con forno a microonde (di seguito indicato con la sigla ISS, in quanto svolto presso l'Istituto Superiore di Sanità, Dipartimento Ambiente e Prevenzione Primaria);

- mineralizzazione a bassa pressione (di seguito indicato con la sigla ISA, in quanto svolto presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza").

7.2.1.1. Mineralizzazione del percolato proveniente dalla discarica reale

Nel percolato giovane il Cd presenta delle concentrazioni lievemente più elevate con la mineralizzazione ISA, eccetto per il campione G5, come mostrato in figura 7.19. Per il percolato vecchio non è possibile individuare un comportamento univoco, in quanto per i campioni V1, V4 e V5 la mineralizzazione ISS fornisce concentrazioni maggiori rispetto alla mineralizzazione ISA, mentre il contrario avviene per i campioni V2, V3 e V6. L'andamento dei valori dei diversi campioni si mantiene comunque sempre piuttosto simile tra le due metodiche di mineralizzazione con scarti di entità variabile e solo per alcuni campioni piuttosto significativi.

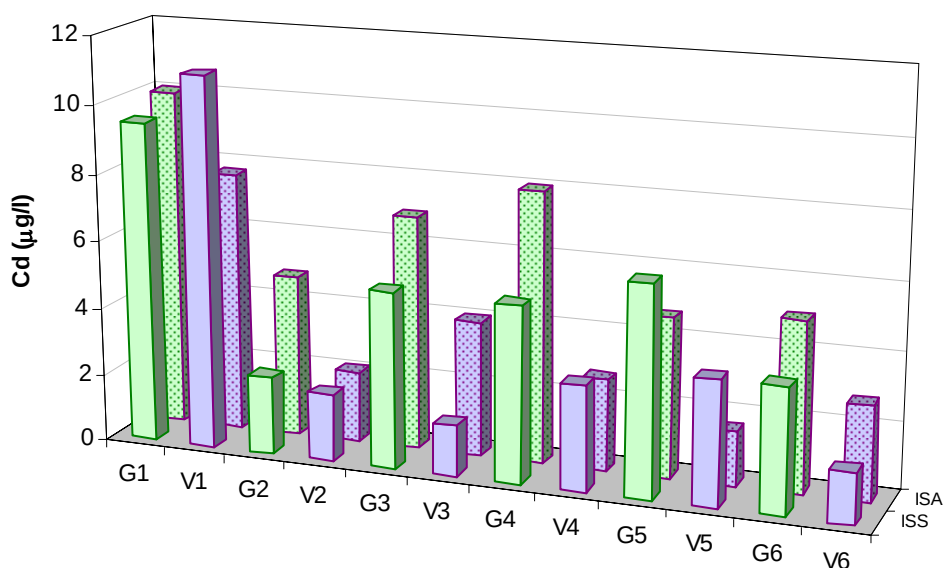


Figura 7.19 – Concentrazioni del Cd nel percolato giovane e nel percolato vecchio con mineralizzazione ISS e ISA

Le concentrazioni di Cr ricavate con la mineralizzazione ISA nei campioni di percolato giovane presentano valori maggiori di 0.5-1 mg/l rispetto a quelli determinati con il metodo ISS (figura 7.20); differenze generalmente meno significative si rilevano per i campioni di percolato vecchio, probabilmente perché la minore quantità di materiale

solido sospeso non ha influenzato negativamente l'identificazione del metallo soprattutto per la mineralizzazione a bassa pressione, nella quale non si raggiungono temperature elevate tali da portare alla totale distruzione del particolato presente.

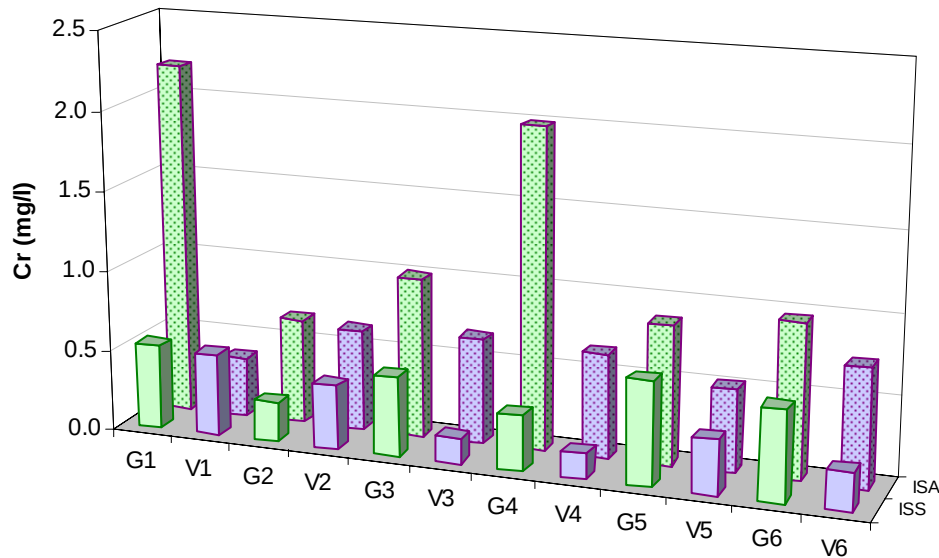


Figura 7.20 – Concentrazioni del Cr nel percolato giovane e nel percolato vecchio con mineralizzazione ISS e ISA

Per quanto riguarda il Cu, come mostrato in figura 7.21, in entrambe le tipologie di percolato si riscontrano valori paragonabili di concentrazione tra le due metodiche, eccetto che per i campioni G3 e V3 che, evidentemente, presentano una variabilità accentuata dovuta al maggior carico di particolato iniziale.

La metodica ISS ha fornito valori dell'analita leggermente inferiori per il percolato giovane, mentre non è possibile individuare un comportamento univoco per i campioni di percolato vecchio.

Anche per il Ni (figura 7.22) i risultati mostrano valori praticamente sovrapponibili nei due casi di mineralizzazione per i rispettivi campioni; anomalie si riscontrano solamente nel V1, per il quale con il metodo ISS si è ottenuto un valore di circa 1 mg/l maggiore rispetto all'ISA. In generale per il percolato giovane si sono ottenute concentrazioni maggiori con la mineralizzazione ISS, mentre per il percolato vecchio alcuni campioni (V3 e V6) hanno mostrato un comportamento opposto.

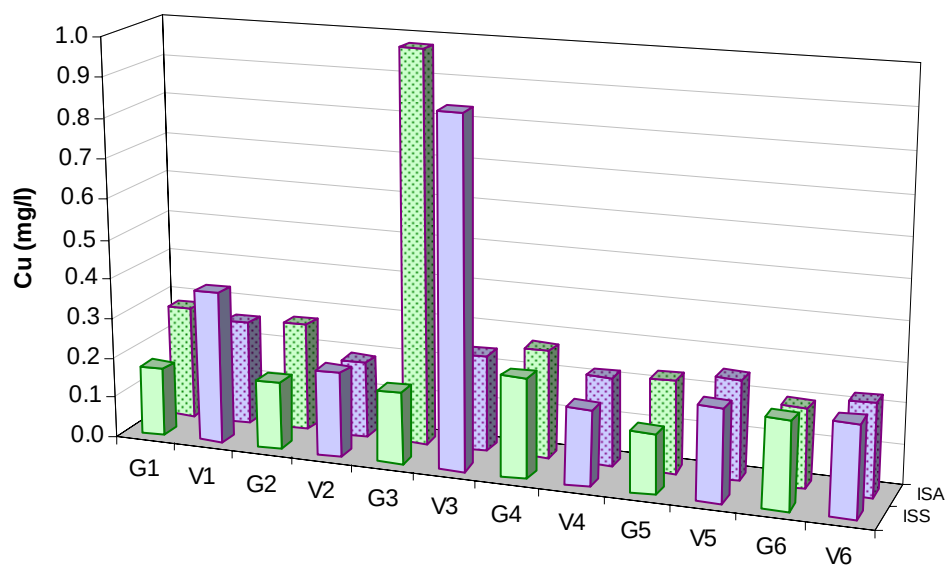


Figura 7.21 – Concentrazioni del Cu nel percolato giovane e nel percolato vecchio con mineralizzazione ISS e ISA

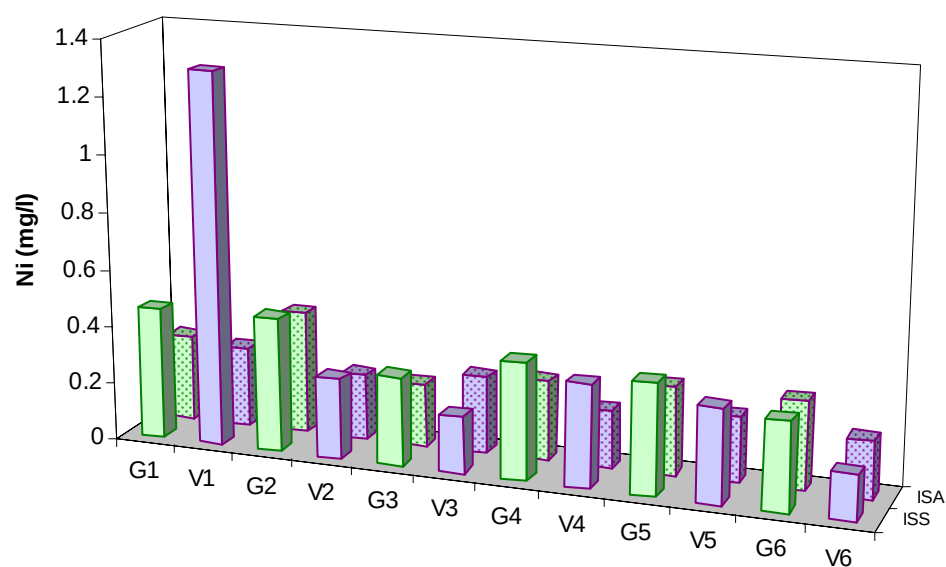


Figura 7.22 – Concentrazioni del Ni nel percolato giovane e nel percolato vecchio con mineralizzazione ISS e ISA

Per il Pb si rilevano valori leggermente più alti nei campioni trattati con la mineralizzazione ISS (figura 7.23), anche se il trend si mantiene molto simile tra le due

procedure, nonostante la già nota instabilità del piombo; solamente i campioni G5, G6 e V6 presentano differenze maggiori tra le due metodiche.

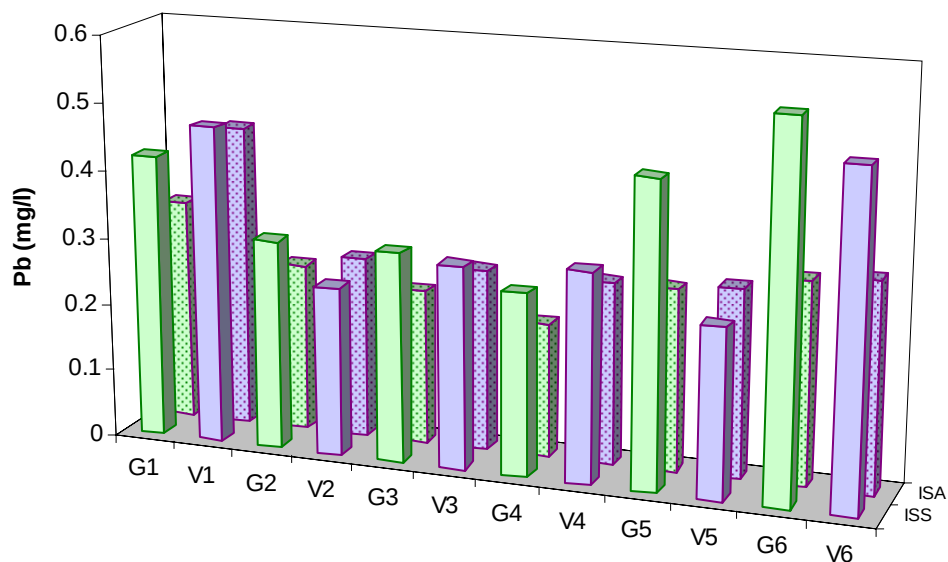


Figura 7.23 – Concentrazioni del Pb nel percolato giovane e nel percolato vecchio con mineralizzazione ISS e ISA

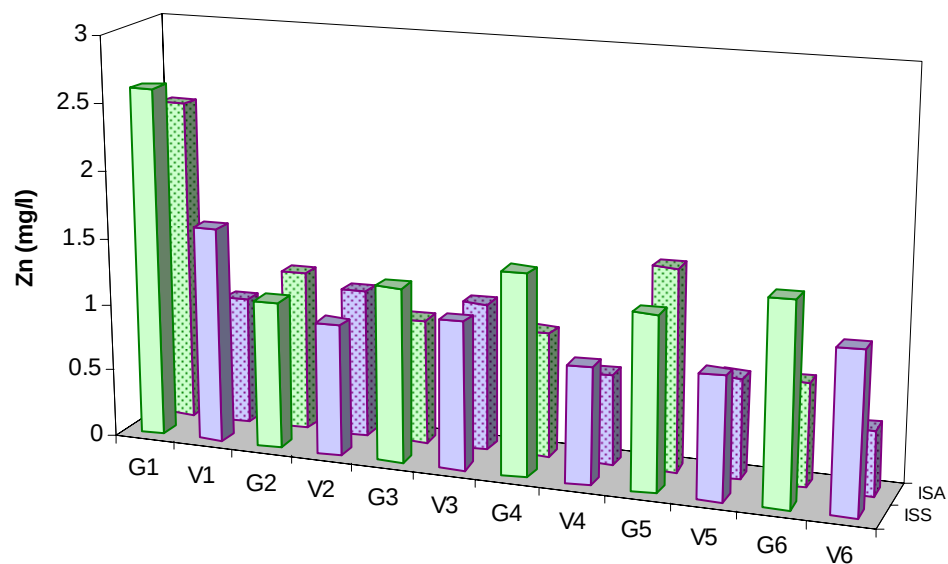


Figura 7.24 – Concentrazioni del Zn nel percolato giovane e nel percolato vecchio con mineralizzazione ISS e ISA

Non si notano valori discordanti nell'analisi dello Zn, dato che le concentrazioni ottenute con entrambe le metodiche di mineralizzazione si presentano abbastanza confrontabili per i rispettivi campioni, come mostrato in figura 7.24.

7.2.1.2. Mineralizzazione del percolato proveniente dalla discarica pilota

La figura 7.25 mostra i risultati ottenuti per il Cd mediante l'applicazione delle due metodiche di mineralizzazione, che forniscono valori piuttosto comparabili; solo per i campioni L1, L3 ed L4 hanno fornito concentrazioni di Cd discordanti di qualche $\mu\text{g/l}$.

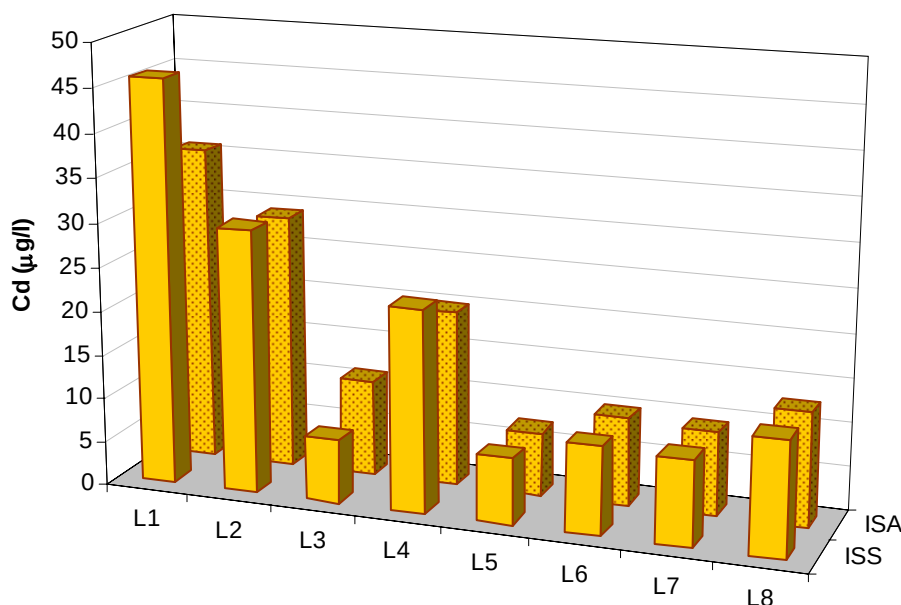


Figura 7.25 – Concentrazioni del Cd nel percolato da discarica pilota con mineralizzazione ISS e ISA

Per quanto riguarda il Cr (figura 7.26), la mineralizzazione ISS ha fornito valori per il metallo in esame maggiore rispetto alla mineralizzazione ISA nei soli campioni L1 ed L4; per gli altri campioni le differenze sono abbastanza contenute, con valori leggermente superiori per la mineralizzazione ISA; l'unico campione per cui le differenze possono essere considerate significative è L3: tale comportamento può essere attribuito alla sensibilità dello strumento o all'imprecisione dell'operatore, a causa della maggiore manualità richiesta dalla mineralizzazione ISA.

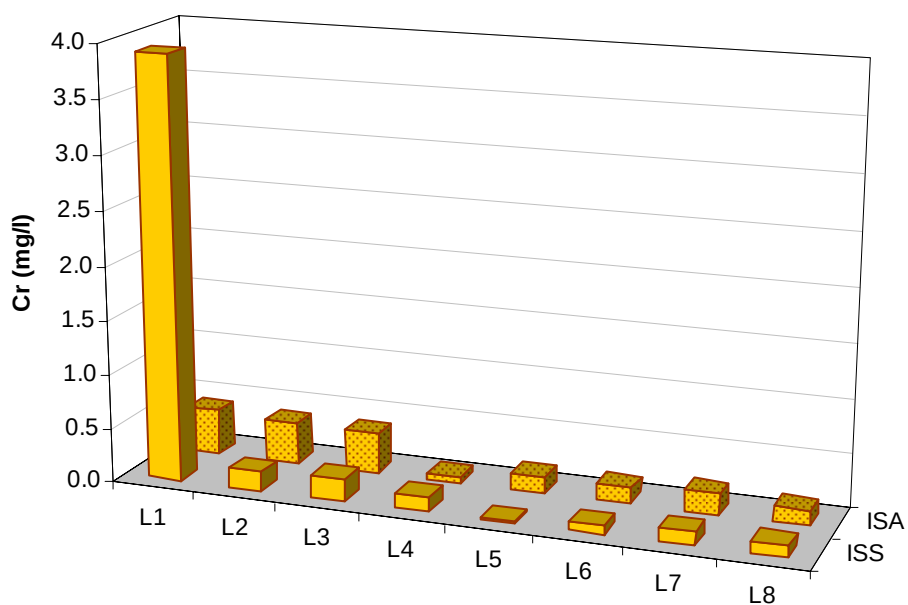


Figura 7.26 – Concentrazioni del Cr nel percolato da discarica pilota con mineralizzazione ISS e ISA

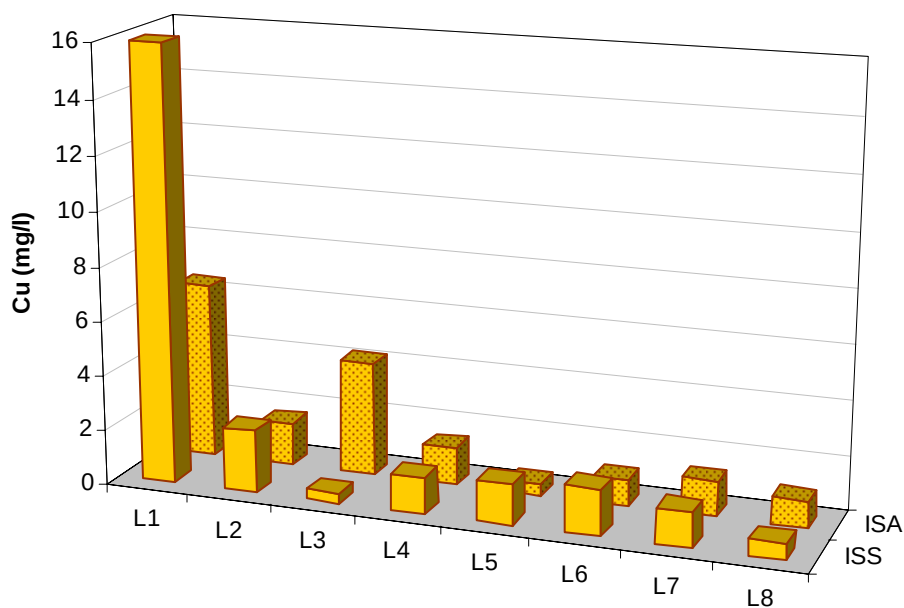


Figura 7.27 – Concentrazioni del Cu nel percolato da discarica pilota con mineralizzazione ISS e ISA

Per il Cu, i cui risultati sono presentati in figura 7.27, si riscontrano valori di concentrazione maggiori con il metodo ISS per i campioni L1, L2, L5 ed L6; per i restanti campioni la mineralizzazione ISA ha fornito concentrazioni di poco superiori.

Nella figura 7.28 sono rappresentate le concentrazioni di Ni: la mineralizzazione ISS ha fornito valori a volte molto superiori a quelli rilevati con la metodica ISA (più del doppio per i campioni L1, L6, L7 ed L8).

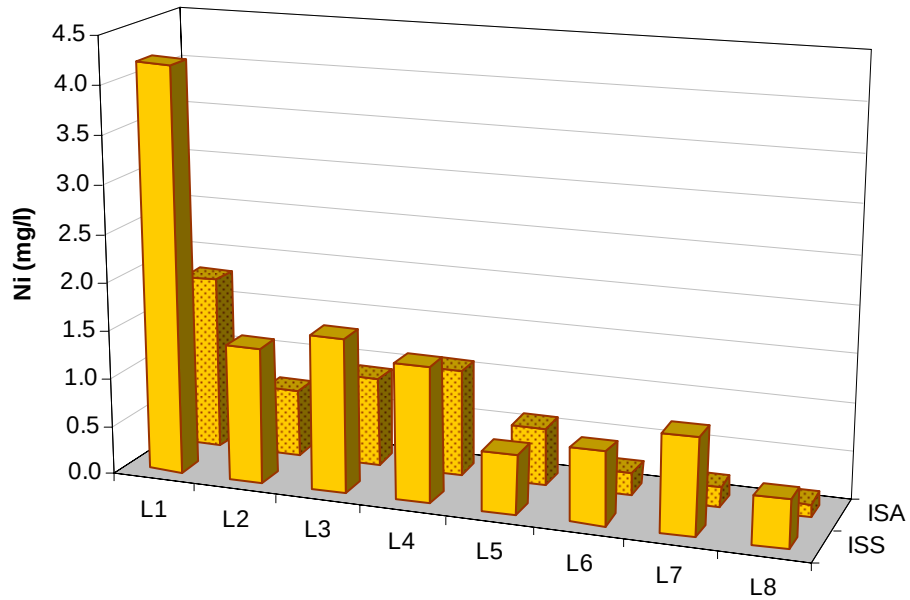


Figura 7.28 – Concentrazioni del Ni nel percolato da discarica pilota con mineralizzazione ISS e ISA

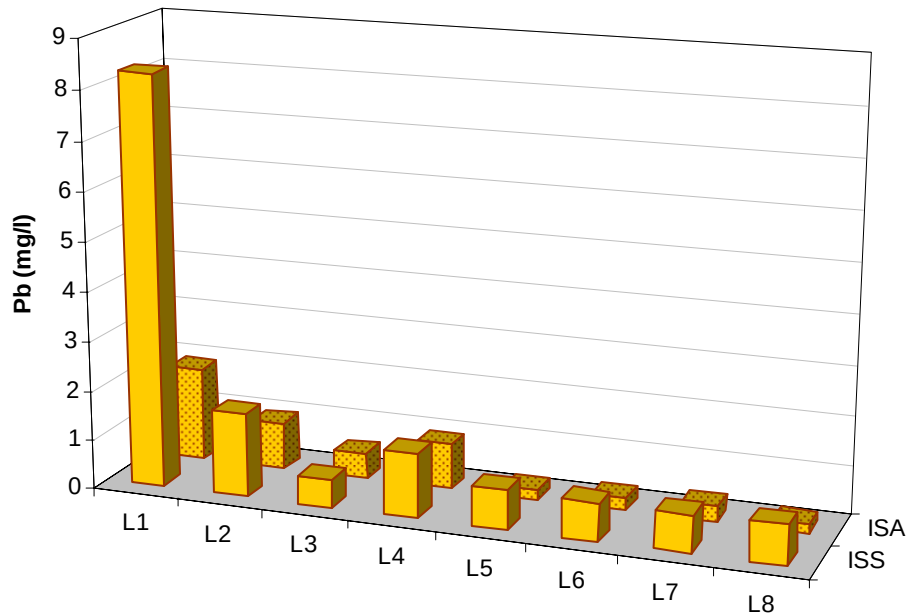


Figura 7.29 – Concentrazioni del Pb nel percolato da discarica pilota con mineralizzazione ISS e ISA

Il Pb si rileva in concentrazioni maggiori con la mineralizzazione ISS e si mantengono in generale intorno ad 1 mg/l, fatta eccezione per il campione L1, per il quale è stata riscontrata una concentrazione di circa 8 mg/l (figura 9.29).

Per quanto riguarda lo Zn (figura 7.30) ancora il campione L1 mostra valori di concentrazione massimi, di poco inferiori a 25 mg/l; gli altri campioni hanno valori progressivamente decrescenti al trascorrere del tempo; la metodica ISS ha fornito valori maggiori rispetto alla metodica ISA, eccetto per i campioni L1, L3 ed L4.

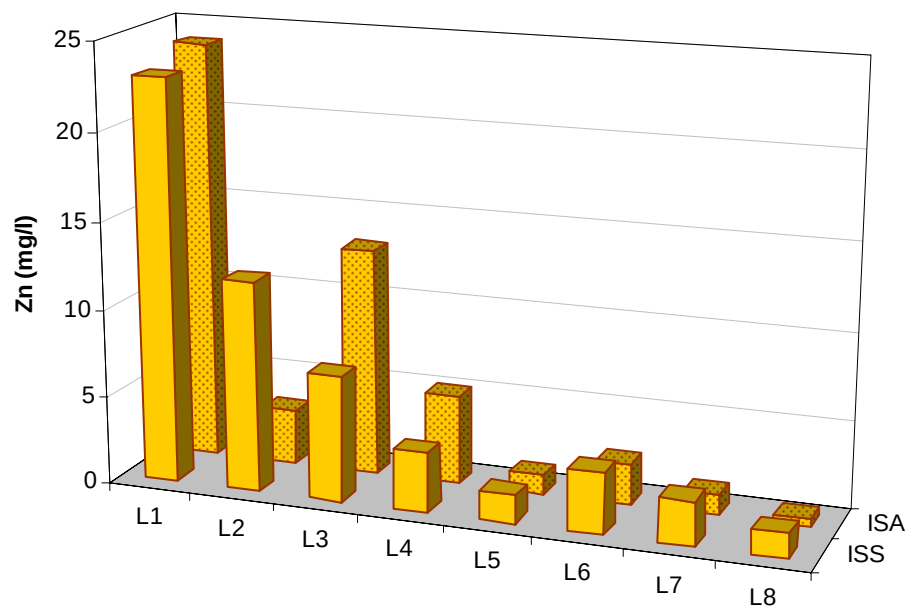


Figura 7.30 – Concentrazioni del Zn nel percolato da discarica pilota con mineralizzazione ISS e ISA

7.2.2. Processo di centrifugazione

L'operazione di centrifugazione ha consentito la separazione di ciascun campione di percolato in due aliquote: surnatante e residuo. Le velocità di centrifugazione utilizzate sono state:

- 3000 rpm;
- 6000 rpm;
- 8000 rpm.

A causa della ridotta quantità di percolato a disposizione, il percolato proveniente dalla discarica di laboratorio è stato sottoposto solamente alla centrifugazione a 8000 rpm,

che per il percolato da discarica reale aveva fornito i risultati più soddisfacenti dal punto di vista della separazione dei metalli pesanti.

Di seguito vengono riportati i grafici relativi alle concentrazioni dei metalli analizzati nei surnatanti dell'operazione di centrifugazione e le relative percentuali rispetto al contenuto totale.

7.2.2.1. Centrifugazione del percolato proveniente dalla discarica reale

La figura 7.31 mostra come la concentrazione di Cd nei surnatanti tenda generalmente a diminuire aumentando la velocità di centrifugazione con differenze dell'ordine di 0.2 e 1 $\mu\text{g/l}$ per il percolato giovane e vecchio rispettivamente; un trend contrario è rappresentato dal campione V6, che presentano il valore massimo ad 8000 rpm.

Il fatto che generalmente il Cd si concentra maggiormente nei residui ad una velocità di 8000 rpm è evidenziato anche dalla figura 7.32, che mostra la percentuale di metallo presente nei surnatanti rispetto al totale; tali percentuali sono per ogni velocità sempre inferiori al 30%, con valori sempre inferiori al 10% per 8000 rpm. Fa eccezione il campione V6, in cui il residuo più concentrato è quello corrispondente a 3000 rpm.

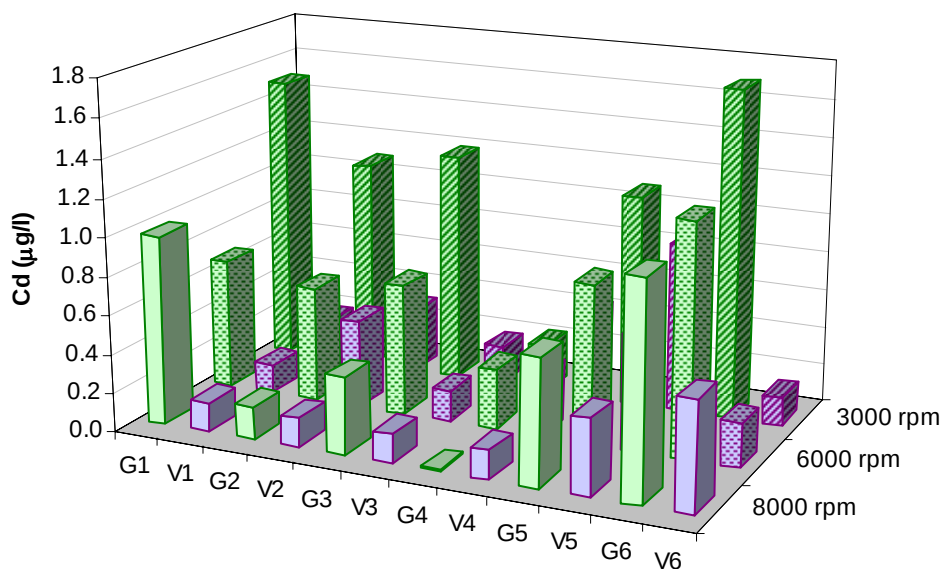


Figura 7. 31 – Concentrazioni di Cd nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

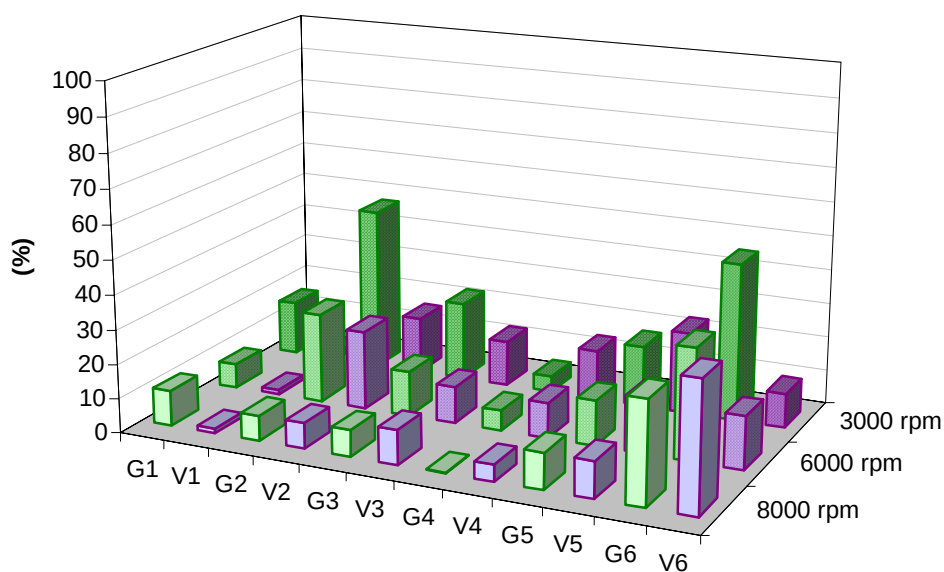


Figura 7. 32 – Percentuale di Cd nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

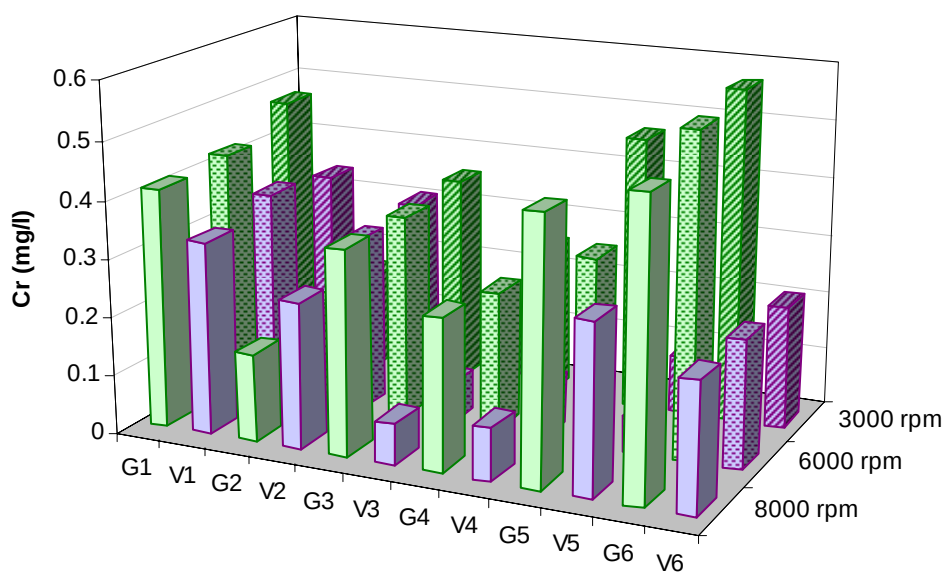


Figura 7. 33 – Concentrazioni di Cr nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

La figura 7.33 mostra un andamento leggermente decrescente nelle concentrazioni del Cr all'aumentare della velocità di centrifugazione per il percolato giovane, con anomalie nel trend per i campioni G4 e G5, che presentano a 6000 rpm rispettivamente un

massimo ed un minimo di concentrazione; per i campioni di percolato vecchio non è possibile individuare un trend significativo.

Per quanto riguarda le percentuali di metallo nel surnatante, per il percolato giovane si riscontrano i valori minori ad 8000 rpm, mentre per il percolato vecchio non è possibile individuare un comportamento univoco al variare delle velocità (figura 7.34). Tali percentuali sono comunque in genere piuttosto elevate, evidenziando una concentrazione del Cr nei surnatanti.

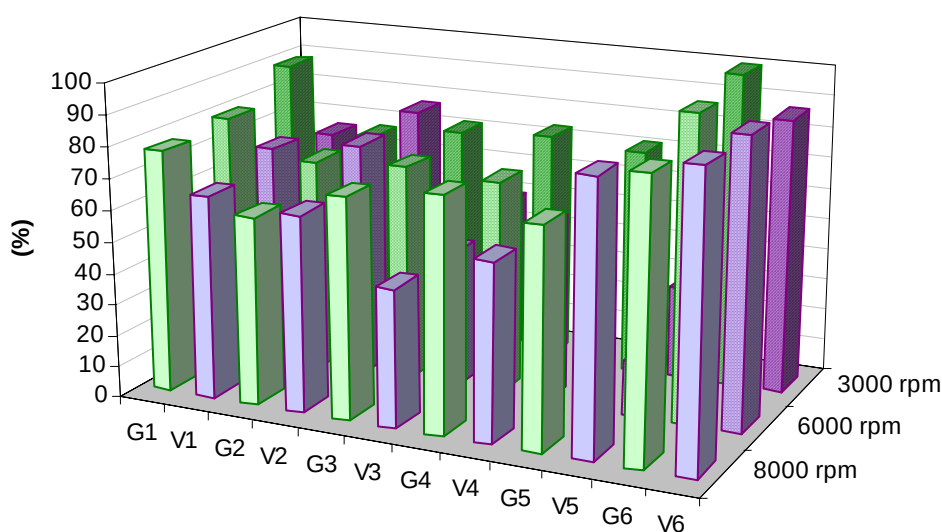


Figura 7. 34 – Percentuale di Cr nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

Per il percolato giovane, le concentrazioni maggiori di Cu si riscontrano nei surnatanti della centrifugazione a 3000 rpm (figura 7.35), diminuendo all'aumentare della velocità. Per il percolato vecchio non è possibile stabilire un trend, in quanto le concentrazioni si mantengono pressoché costanti al variare della velocità di centrifugazione; solamente il campione V3 presenta un trend riconoscibile decrescente all'aumentare della velocità, probabilmente grazie alla maggiore concentrazione iniziale di rame, che ha consentito una maggiore efficacia del processo di separazione. Dal grafico che riporta le percentuali di metallo nel surnatante (figura 7.36), si evidenzia come tali valori si mantengano molto simili per le diverse velocità di centrifugazione.

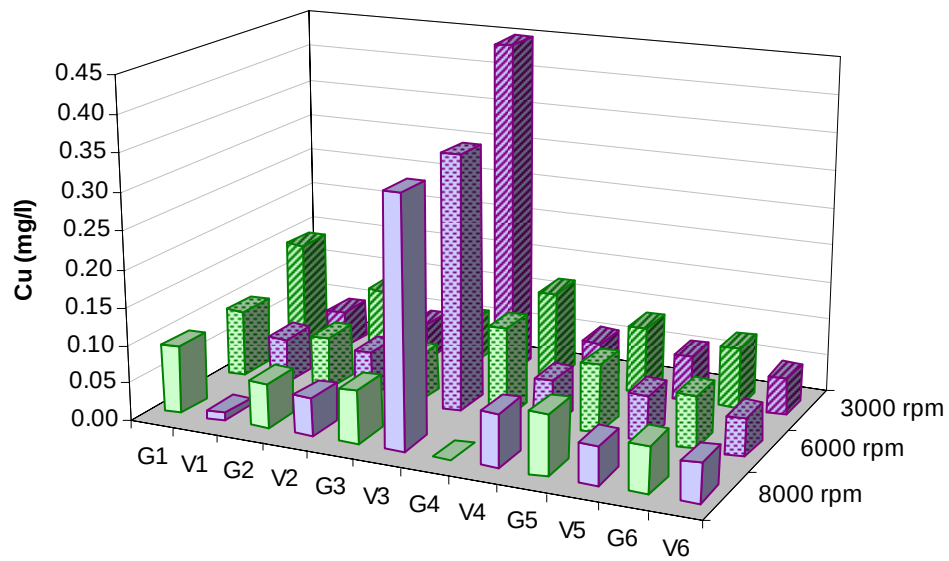


Figura 7.35 – Concentrazioni di Cu nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

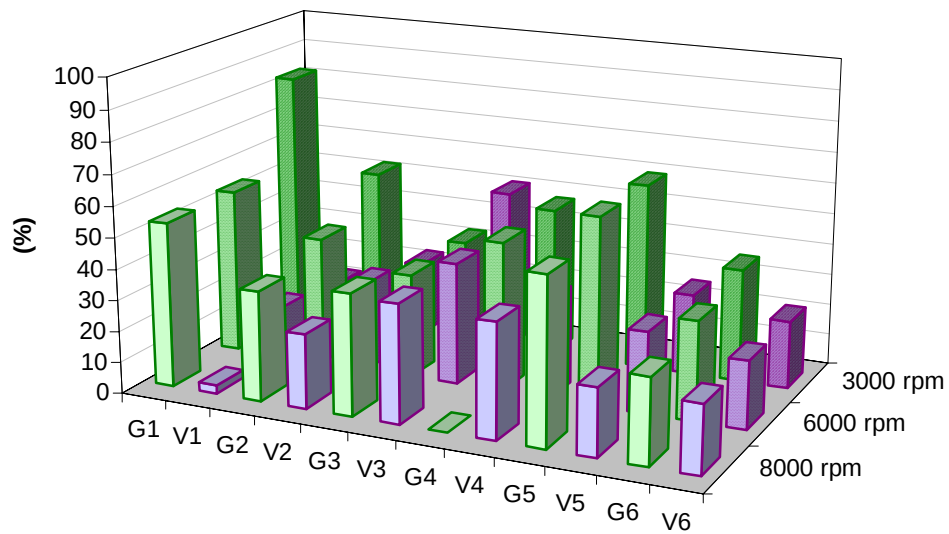


Figura 7. 36 – Percentuale di Cu nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

I surnatanti del percolato giovane ottenuti a 6000 e 8000 rpm mostrano concentrazioni di Ni tra loro molto vicine e quantitativi di poco maggiori per 3000 rpm; per il campione G6 le concentrazioni sono state al di sotto del limite di rilevabilità dello

strumento (figura 7.37); per i campioni di percolato vecchio non è stato possibile individuare un trend significativo valido per tutti i campioni. Le percentuali, mostrate in figura 7.38, indicano generalmente un accumulo del Ni nel surnatante per il percolato giovane e nel residuo per il percolato vecchio.

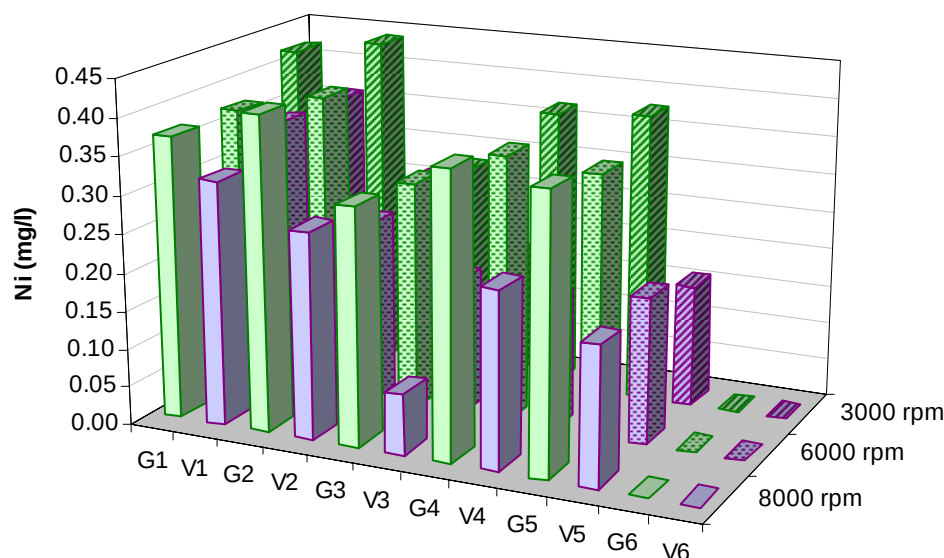


Figura 7. 37 – Concentrazioni di Ni nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

Per quanto riguarda il Pb, la figura 7.39 indica in generale un andamento decrescente delle concentrazioni di Pb nel surnatante al crescere della velocità di centrifugazione. Tale andamento risulta più evidente per il percolato giovane, probabilmente a causa delle quantità più significative del metallo solubilizzate nel suo surnatante, nonostante le concentrazioni iniziali presenti nei campioni, così come determinate a seguito della mineralizzazione, fossero pressoché paragonabili.

Le percentuali nei surnatanti sono sempre piuttosto basse, come presentato in figura 7.40: sempre inferiori al 30% per 8000 rpm nel percolato giovane e sempre inferiori al 10% per tutte le velocità di centrifugazione del percolato vecchio, ad eccezione del campione V6, in cui il Pb si accumula nel surnatante.

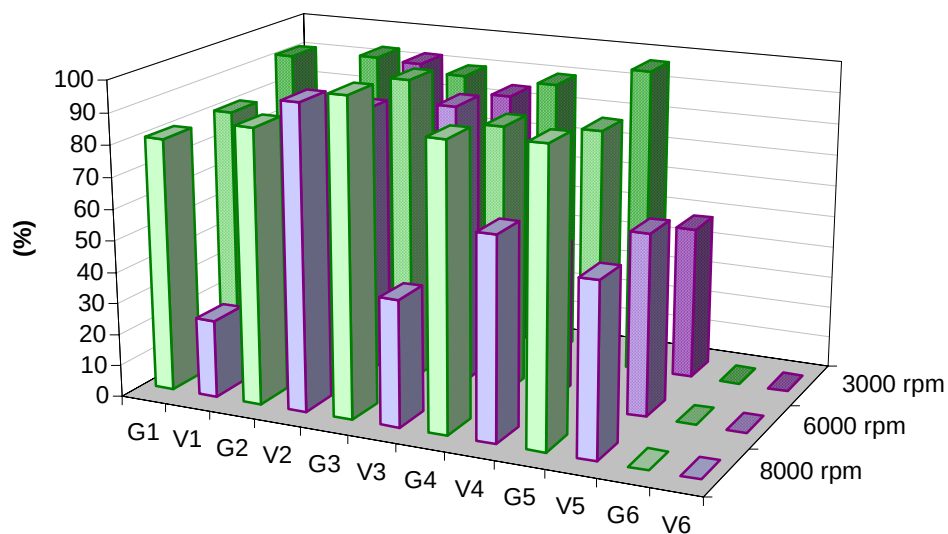


Figura 7. 38 – Percentuale di Ni nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

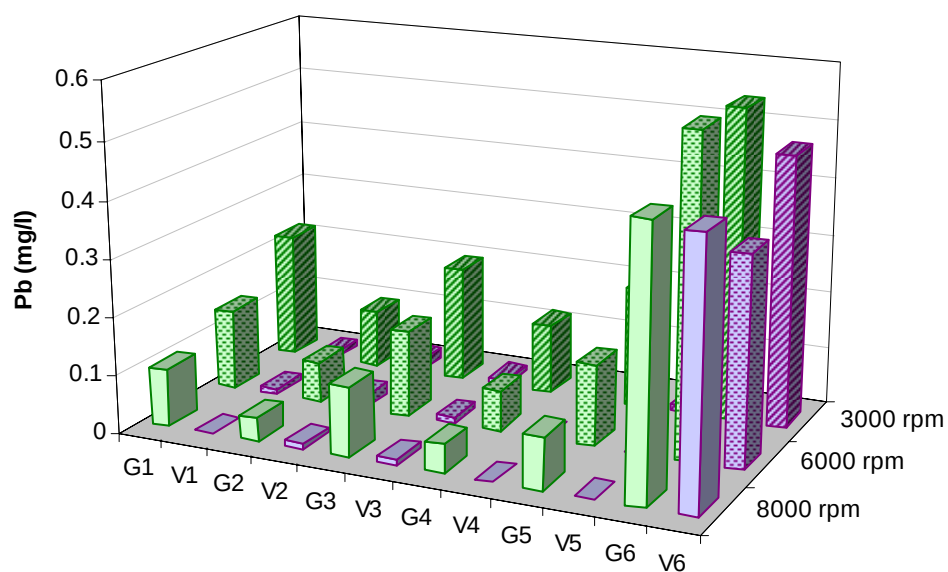


Figura 7. 39 – Concentrazioni di Pb nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

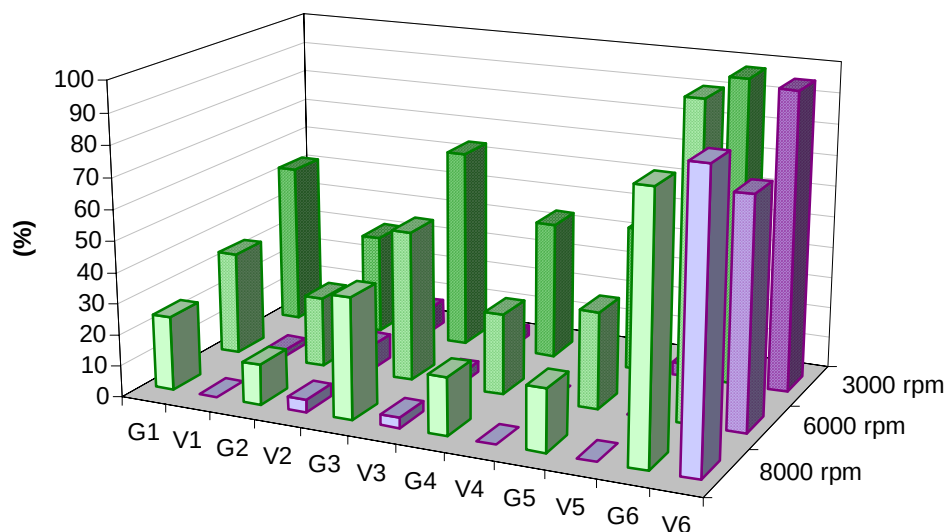


Figura 7. 40 – Percentuale di Pb nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

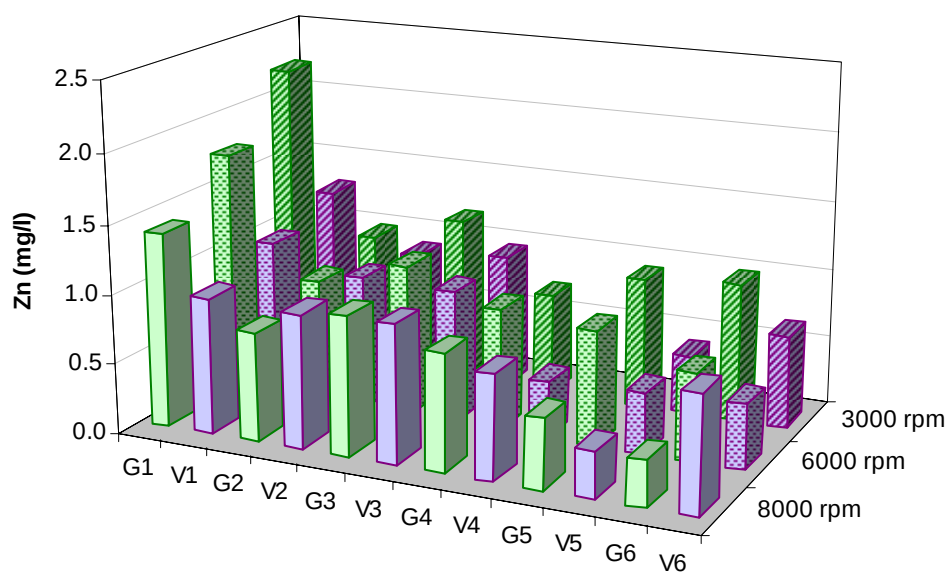


Figura 7. 41 – Concentrazioni di Zn nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

Dal grafico di figura 7.41 si nota come i valori di concentrazione riscontrati per lo Zn seguano un andamento decrescente, all'aumentare della velocità di centrifugazione per i campioni di percolato giovane; solamente il campione G4 presenta un trend opposto,

seppur con lievi differenze di concentrazione. Nel caso del percolato vecchio non è possibile individuare un trend significativo per tutti i campioni.

Lo Zn, come mostrato in figura 7.42, tende ad accumularsi nei surnatanti, come dimostrato dai relativamente alti valori delle percentuali calcolate, sia per il percolato giovane che per il percolato vecchio, con un progressivo aumento di tale accumulo nel tempo.

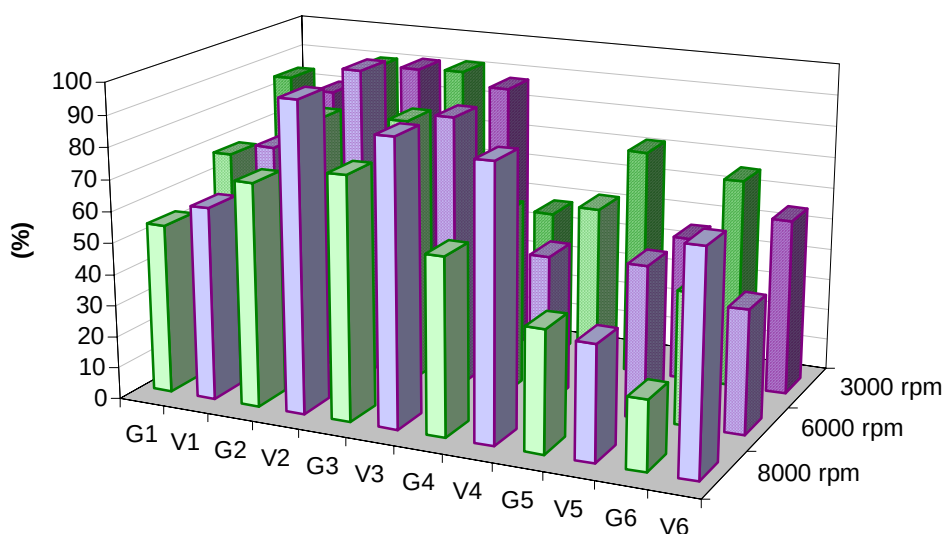


Figura 7.42 – Percentuale di Zn nei surnatanti del percolato da discarica reale a 3000, 6000 e 8000 rpm

7.2.2.2. Centrifugazione del percolato proveniente dalla discarica pilota

La figura 7.43 mostra una diminuzione non del tutto regolare della concentrazione di Cd nei surnatanti, con percentuali comprese tra il 5 ed il 60% (figura 7.44).

Anche per il Cr nei surnatanti si ottengono valori decrescenti, come mostrato in figura 7.45, con percentuali variabili da 5 e 72% (figura 7.46), con una tendenza nel tempo del metallo a concentrarsi nel surnatante.

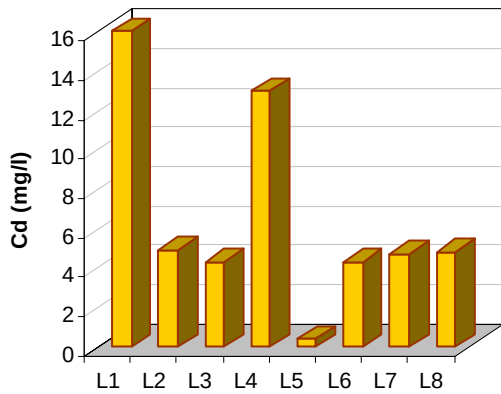


Figura 7.43 – Concentrazioni di Cd nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

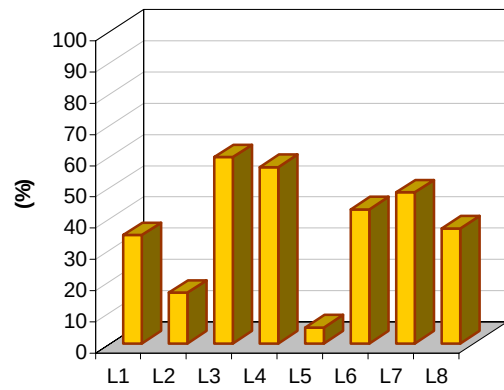


Figura 7.44 – Percentuale di Cd nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

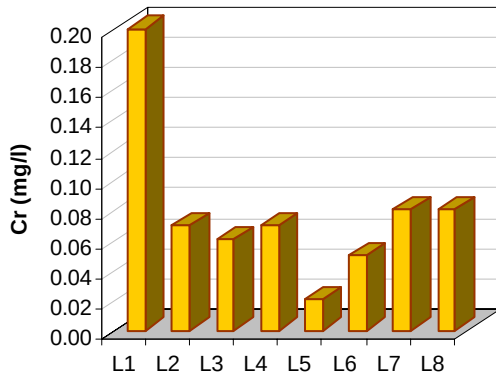


Figura 7.45 – Concentrazioni di Cr nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

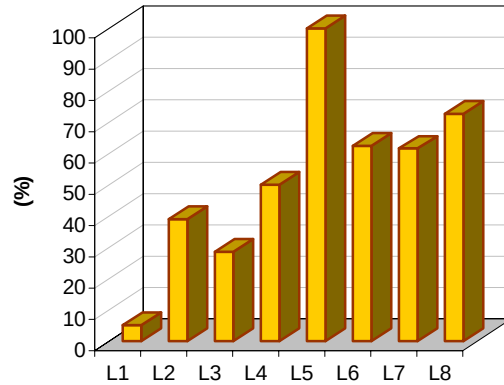


Figura 7.46 – Percentuale di Cr nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

Le concentrazioni di Cu determinate dopo centrifugazione ad 8000 rpm (figura 7.47) sono tutte molto inferiori ad 1 mg/l, eccetto per il campione L1, anche ricalcando gli andamenti delle concentrazioni iniziali determinate con la mineralizzazione. Per quanto riguarda le percentuali, mostrate in figura 7.48, risultano tutte piuttosto basse, indicando un accumulo del metallo in esame nel residuo.

Il Ni è stato riscontrato nei surnatanti con concentrazioni anche in questo caso decrescenti (figura 7.49), con percentuali che risultano invece molto variabili, senza un trend che risulti indicativo (figura 7.50), con una tendenza comunque all'accumulo nei surnatanti.

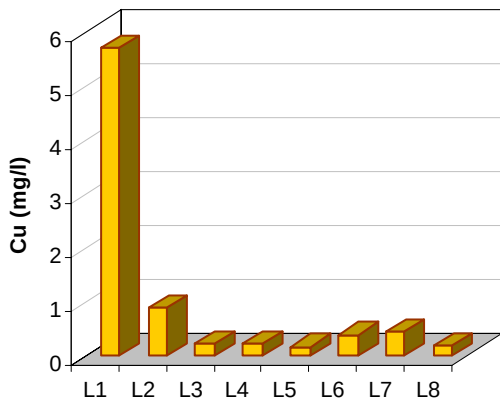


Figura 7.47 – Concentrazioni di Cu nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

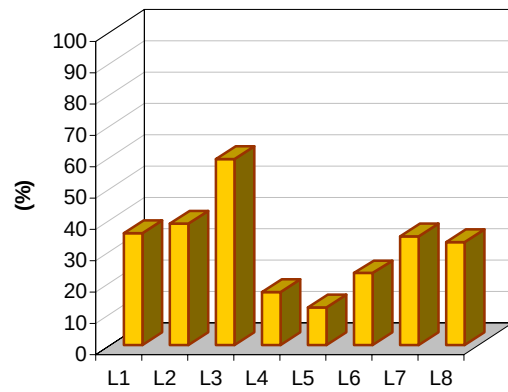


Figura 7.48 – Percentuale di Cu nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

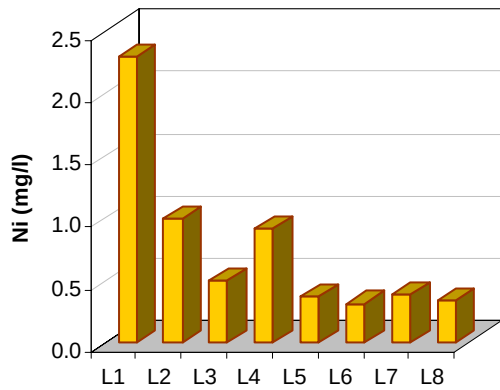


Figura 7.49 – Concentrazioni di Ni nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

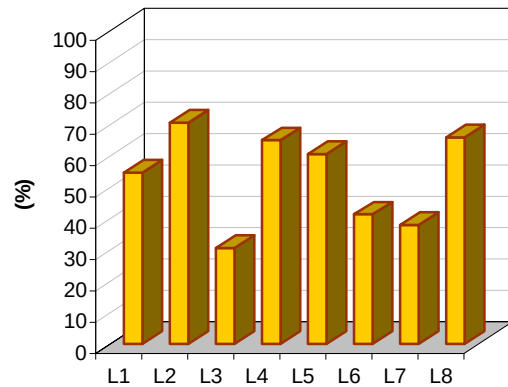


Figura 7.50 – Percentuale di Ni nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

Il Pb è presente nei surnatanti in concentrazioni molto basse rispetto alle concentrazioni determinate con la mineralizzazione, con percentuali rispetto al contenuto totale molto bassi, comunque inferiori al 40%; concentrazioni e percentuali sono mostrati rispettivamente nelle figure 7.51 e 7.52.

Anche per lo Zn le concentrazioni nei surnatanti sono risultate piuttosto basse rispetto a quelle iniziali ottenute con la mineralizzazione, come presentato in figura 7.53 ed i valori delle percentuali bassi, eccezione fatta per i campioni L7 ed L8 che risultano superiori al 60% (figura 7.54).

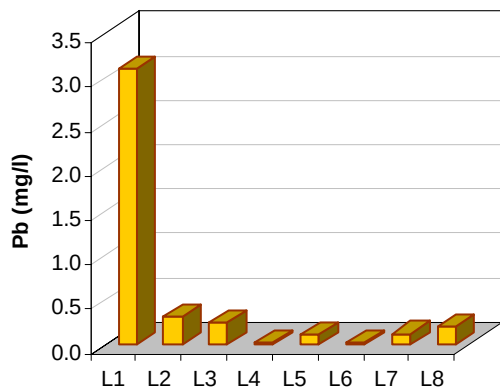


Figura 7.51 – Concentrazioni di Pb nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

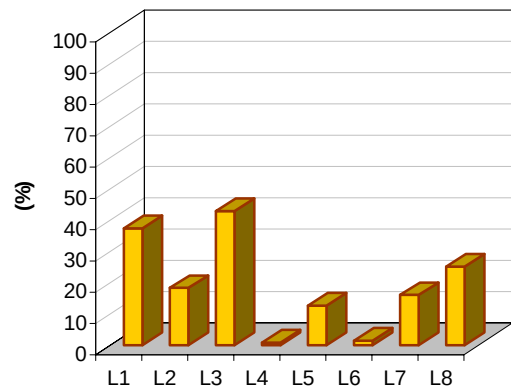


Figura 7.52 – Percentuale di Pb nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

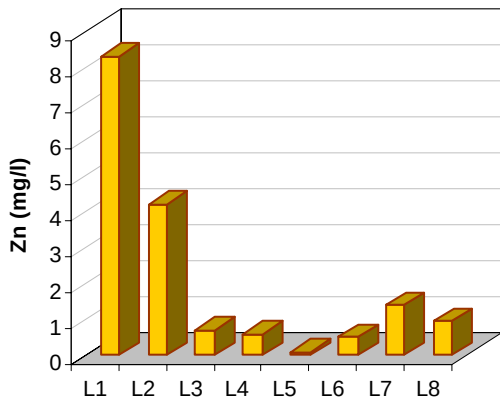


Figura 7.53 – Concentrazioni di Zn nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

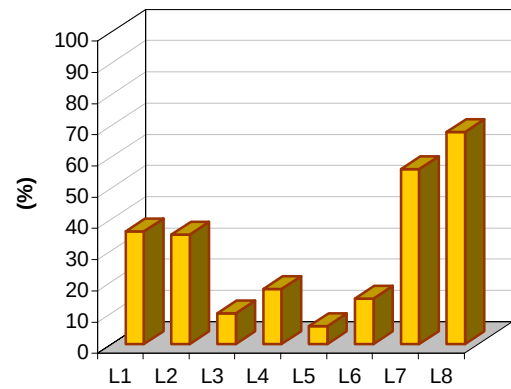


Figura 7.54 – Percentuale di Zn nei surnatanti del percolato da discarica pilota a 8000 rpm

7.2.3. Processo di filtrazione

L'operazione di filtrazione ha consentito la separazione dei campioni iniziali di percolato in due aliquote: trattenuto e passante; in entrambe tali frazioni sono state determinate le concentrazioni totali dei metalli pesanti mediante tecniche spettrofotometriche.

Le dimensioni dei fori dei filtri utilizzati sono state:

- 0.22 μm ;
- 0.45 μm ;
- 0.80 μm .

A causa della ridotta quantità di percolato a disposizione, il percolato proveniente dalla discarica di laboratorio è stato sottoposto solamente alla filtrazione a 0.45 μm ; infatti, nonostante la filtrazione a 0.22 μm avesse fornito i risultati più soddisfacenti dal punto di vista della separazione dei metalli pesanti per il percolato da discarica reale, mostrava tuttavia l'inconveniente operativo dell'intasamento dei filtri e dei lunghi tempi di attesa. Di seguito vengono riportati i grafici relativi alle concentrazioni dei metalli nei passanti e alle percentuali di metallo presente nei passanti rispetto alla concentrazione totale rilevata tramite mineralizzazione.

7.2.3.1. Filtrazione del percolato proveniente dalla discarica reale

Dalla figura 7.55 si nota che la concentrazione di Cd nei passanti di percolato giovane presenta un picco a 0.45 μm per la quasi totalità dei campioni; il fatto che si riscontrano concentrazioni di Cd anche nei passanti a 0.22 μm sta ad indicare che esso si trova in soluzione allo stato libero o che sia meno legato ad agenti complessanti o al particolato solido; per i campioni G5 e G2 il Cd è praticamente assente in tutte e tre le frazioni ottenute. Nei passanti di percolato vecchio la concentrazione di Cd tende ad aumentare all'aumentare della luce del filtro adottato nei campioni V1 e V5; negli altri tale metallo è stato rilevato in quantità pressoché trascurabili.

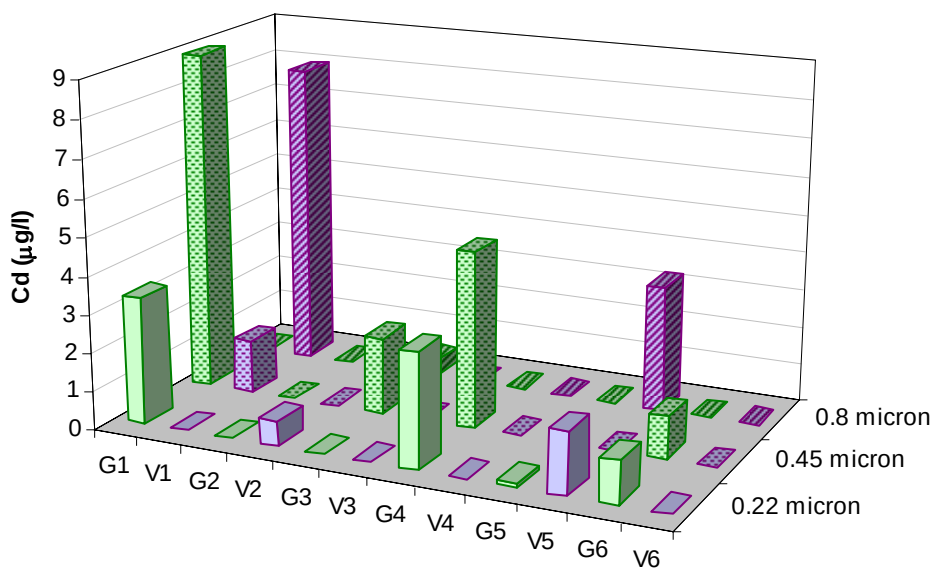


Figura 7. 55 – Concentrazioni di Cd nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

Nella figura 7.56 viene riportata la percentuale di Cd, che risulta piuttosto basso nei tre casi considerati, con una concentrazione del metallo nella frazione dei trattenuti.

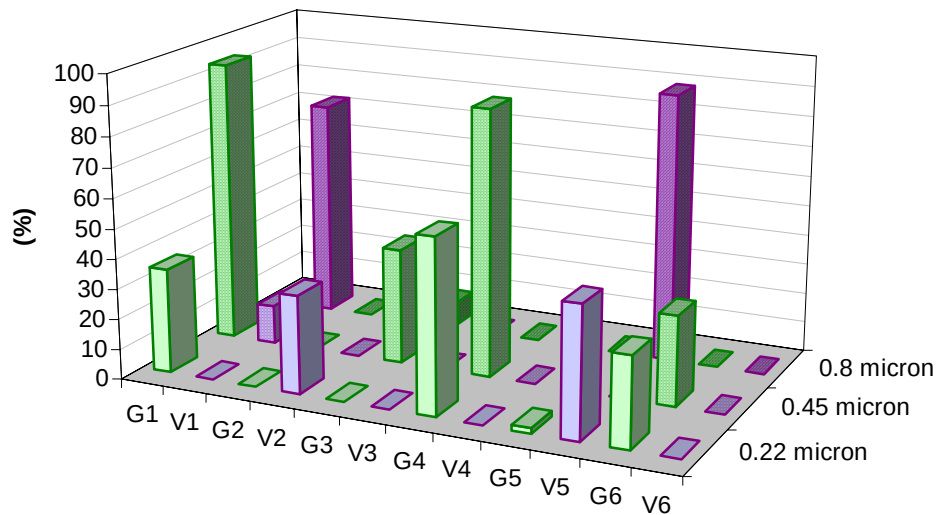


Figura 7. 56 – Percentuale di Cd nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

Sia per il percolato giovane che per quello vecchio, le concentrazioni di Cr nei passanti aumentano all'aumentare della luce del filtro utilizzato; nelle frazioni G4 e G5 invece si ha un massimo a 0.45 μm , mentre in V5 e V6 a 0.22 μm (figura 7.57).

Per il percolato giovane (figura 7.58) la percentuale più bassa si è ottenuta a 0.22 μm , essendosi in questo caso i trattenuti arricchiti in metallo; i campioni per cui tale comportamento non è confermato sono i campioni G4 e G5, probabilmente a causa delle difficoltà incontrate nel realizzare la filtrazione di un liquido molto ricco di particolato come il percolato con membrane del diametro di 5 cm e con pori di 0.22 μm . Un comportamento simile si ritrova anche per i campioni percolato vecchio, in cui i passanti a 0.22 e 0.45 μm sono quelli meno concentrati in Cr, fatta eccezione per il campione V6 in cui la filtrazione a 0.80 μm ha fornito percentuali minori nel passante.

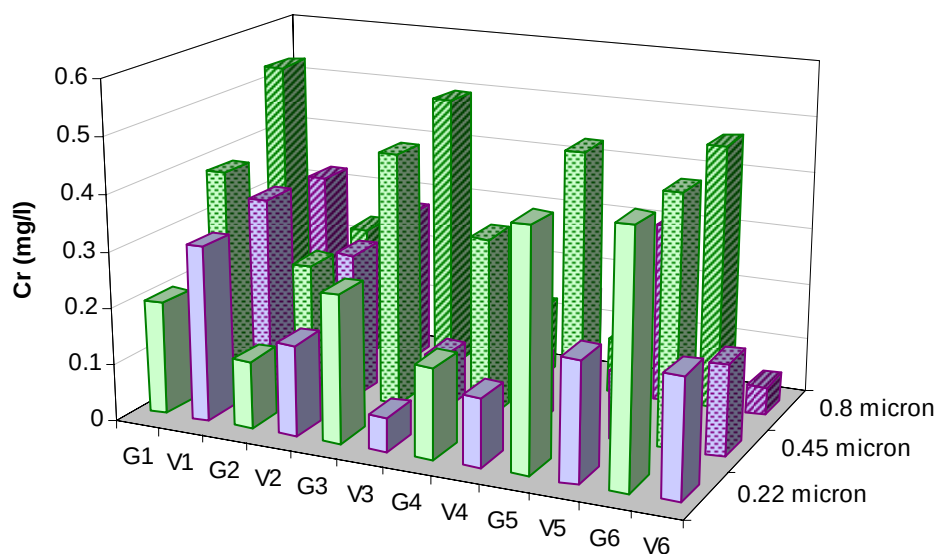


Figura 7.57 – Concentrazioni di Cr nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

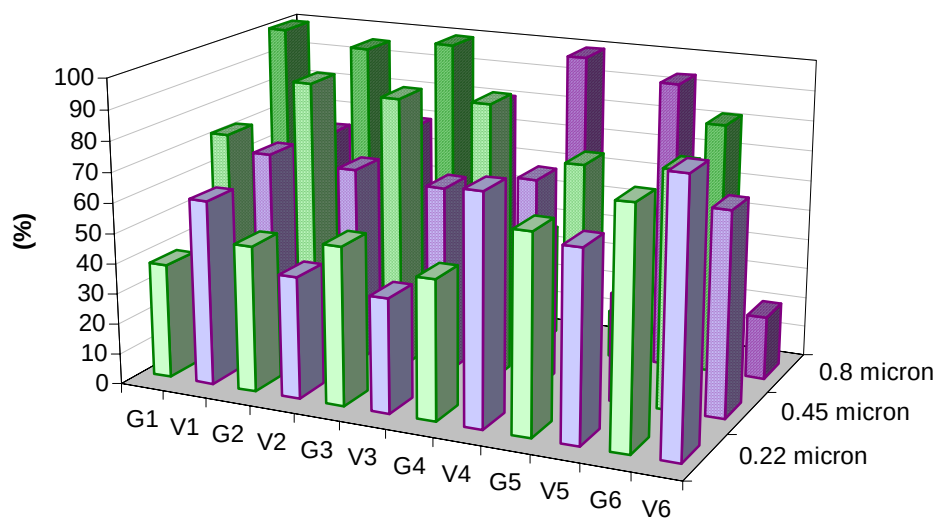


Figura 7. 58 – Percentuale di Cr nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

Per il Cu nei passanti dal percolato giovane, come mostrato in figura 7.59, si sono trovati valori generalmente inferiori a 0.1 mg/l, che rappresenta anche il limite di rilevabilità dello strumento con conseguente impossibilità di definire un trend

indicativo; per quanto riguarda invece il percolato vecchio, si osserva un aumento del Cu all'aumentare delle dimensioni dei pori del filtro utilizzato; fanno eccezione i campioni V4 e V6 per i quali il massimo si riscontra in corrispondenze di 0.45 μm ed il campione V3, in cui si ha un massimo di concentrazione per 0.22 μm .

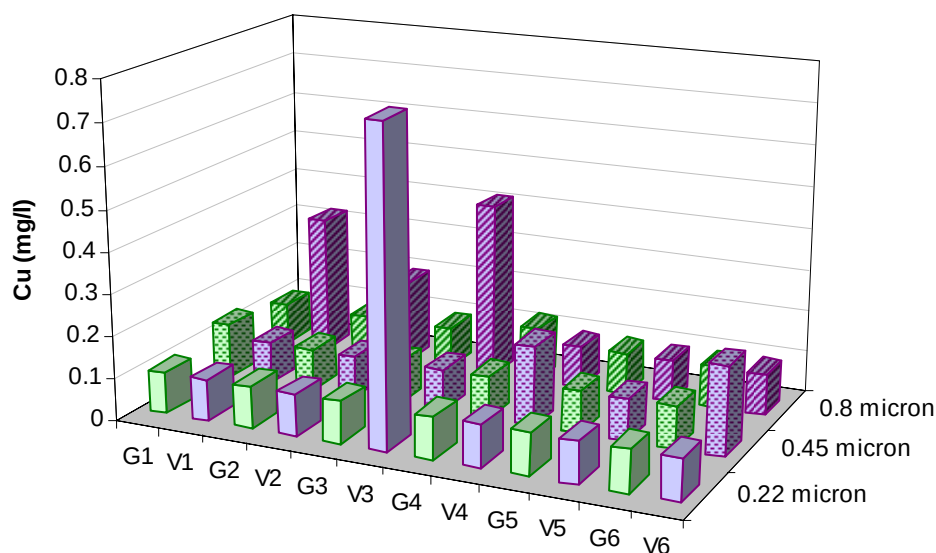


Figura 7.59 – Concentrazioni di Cu nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

Le percentuali calcolate per il percolato giovane e mostrate in figura 7.60 risultano significative, essendo il valore di concentrazione misurato nei passanti troppo vicino al limite di rilevabilità dello strumento; per il percolato vecchio si riscontra una maggiore variabilità, con valori più bassi, con medie intorno al 50%, per i filtri a 0.22 e 0.45 μm , a testimonianza del fatto che il rame, probabilmente presente in forme macromolecolari, viene trattenuto più efficacemente dai filtri con tali dimensioni dei pori.

Nella figura 7.61 è rappresentato l'andamento della concentrazione del Ni nei passanti; la maggior parte dei campioni assume valori massimi nei filtrati a 0.45 μm nel percolato giovane, ad eccezione del campione G2, in cui la concentrazione massima si riscontra a 0.80 μm ; per i passanti di percolato vecchio non si individua un trend indicativo, dal momento che solo in alcuni di questi si sono rilevate concentrazioni significativamente al di sopra dei limiti di rilevabilità dello strumento.

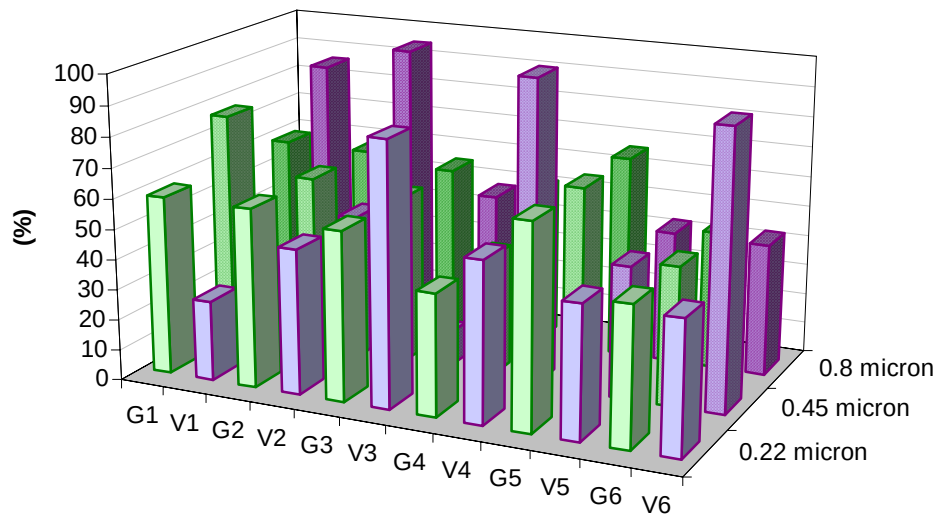


Figura 7.60 – Percentuale di Cu nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

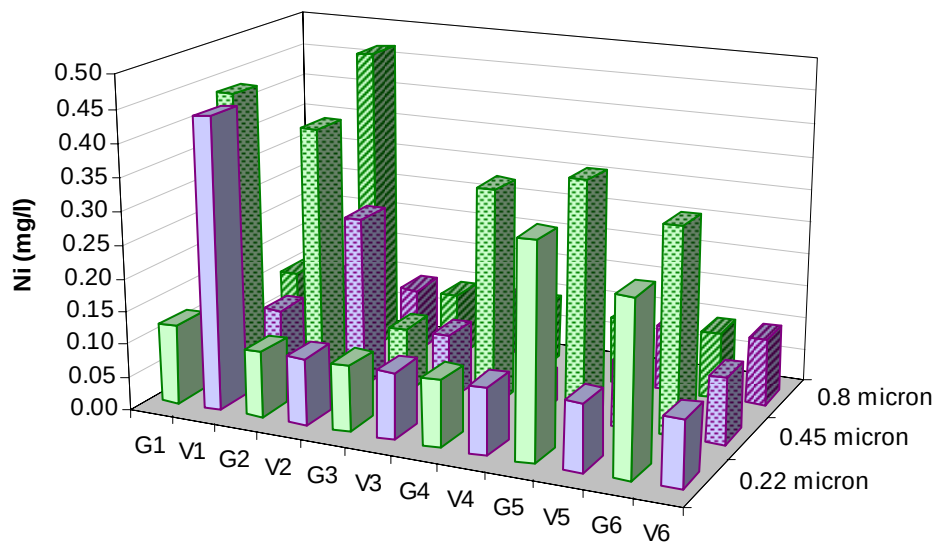


Figura 7.61 – Concentrazioni di Ni nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

Nella figura 7.62 sono rappresentate le percentuali della concentrazione di Ni; le frazioni di passante meno concentrate sono risultate quelle provenienti dalla filtrazione a 0.80 μm per il percolato giovane, con alcuni picchi a 0.22 μm . Anche per il percolato

vecchio, viste le problematiche di cui sopra in fase di determinazione, risulta azzardato stabilire quale tipologia di filtri abbia dato una maggiore percentuale nei passati.

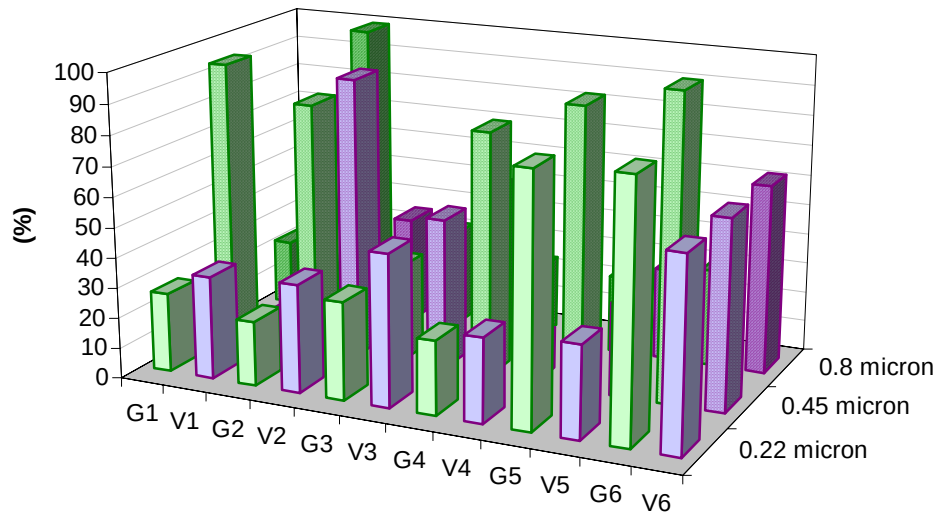


Figura 7.62 – Percentuale di Ni nei passati del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

La figura 7.63 evidenzia per il Pb un andamento delle concentrazioni nei passati di percolato giovane simile per i campioni G1, G2, G3, G4 con un massimo delle concentrazioni a 0.45 μm ; solo i campioni G5 e G6 mostrano un massimo in corrispondenza di 0.22 e di 0.80 μm rispettivamente. Per il percolato vecchio, i diversi campioni, pur non presentando andamenti regolari, hanno concentrazioni massime di Pb per 0.80 μm , eccetto il campione V1 in cui la concentrazione massima si verifica per 0.45 μm .

Anche per i valori percentuali (figura 7.64) non è possibile rintracciare una metodica di filtrazione che consenta di ottenere per tutti i campioni valori tra loro confrontabili.

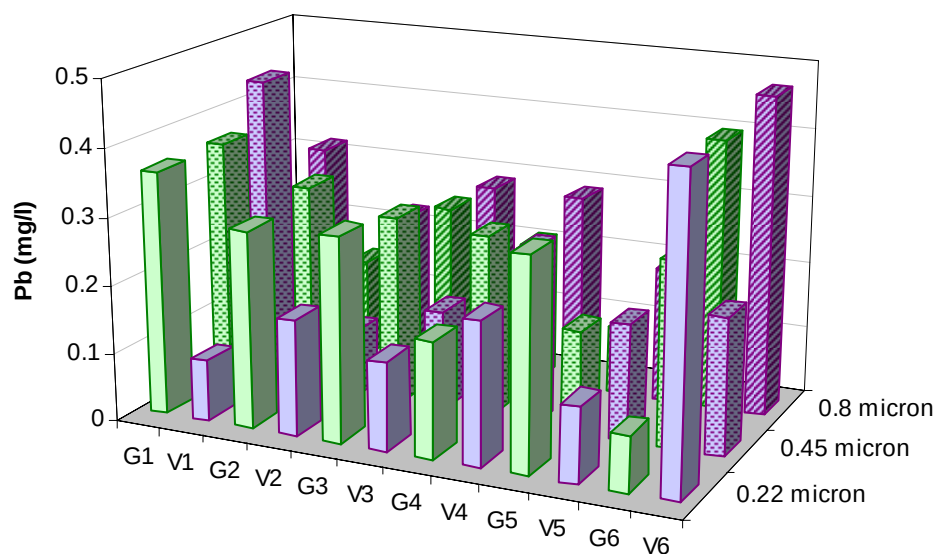


Figura 7.63 – Concentrazioni di Pb nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

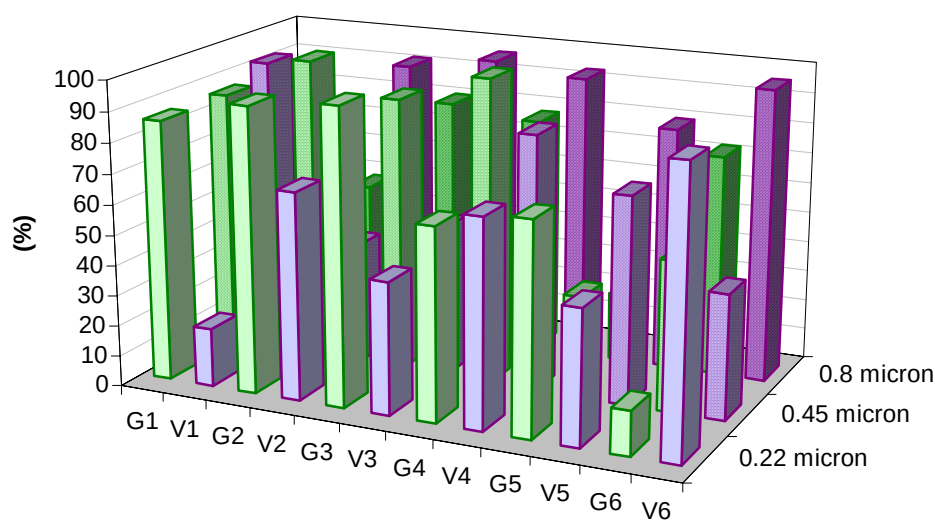


Figura 7.64 – Percentuale di Pb nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

Per quanto riguarda lo Zn, i passanti del percolato giovane mostrano minimi di concentrazione a 0.45 μm e valori confrontabili per 0.22 e 0.80 μm , fatta eccezione per il campione G1, in cui a 0.45 μm si riscontra un massimo (figura 7.65). Per il percolato

vecchio, la concentrazione di Zn nei passanti assume un valore massimo per 0.45 μm , eccetto per i campioni V3 e V6, in cui tutte le concentrazioni sono confrontabili tra di loro e V4, in cui il valore di massimo si ha in corrispondenza di 0.80 μm .

In figura 7.66 sono mostrate le percentuali di Zn a seguito del processo di filtrazione; i risultati nelle tre filtrazioni mostrano in generale un accumulo dei metalli nel passante, eccetto per alcuni campioni in cui le percentuali sono risultate prossime solo al 20% del totale.

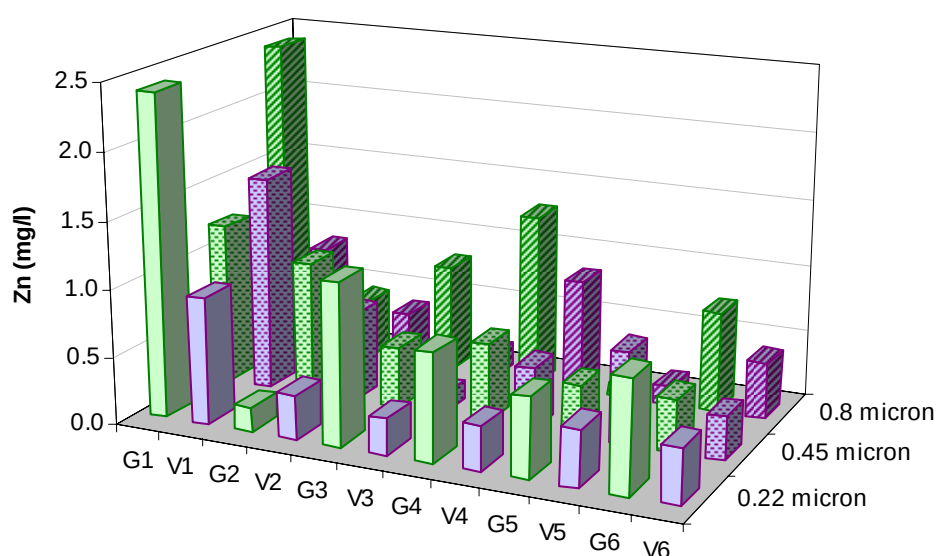


Figura 7.65 – Concentrazioni di Zn nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

Dai risultati ottenuti per i passanti, sia del percolato giovane che di quello vecchio, si deduce che una riduzione maggiore della concentrazione dei metalli considerati si è ottenuta con la filtrazione effettuata con membrane a minore diametro dei pori, ossia 0.22 μm , anche se non si è verificata una notevole discrepanza con i risultati ricavati con le altre tipologie di filtri.

D'altra parte si deve considerare che l'operazione di filtrazione è quella che può aver risentito maggiormente della manualità dell'operatore, sia nella fase di prelievamento dei sottocampioni il più possibile uniformi nel contenuto di particolato sospeso, sia nella gestione dell'apparato filtrante (controllo della pressione, disposizione centrata del

filtro, integrità dei filtri dopo la filtrazione, tenuta al livello del filtro onde evitare passaggi preferenziali).

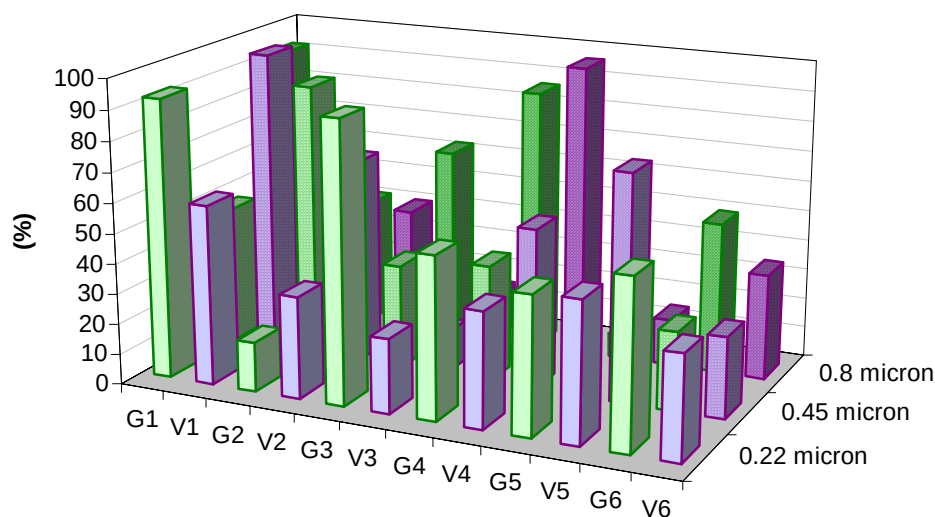


Figura 7.66 – Percentuale di Zn nei passanti del percolato da discarica reale dopo filtrazione a 0.20, 0.45 e 0.80 μm

7.2.3.2. Filtrazione del percolato proveniente dalla discarica pilota

Nei passanti della filtrazione il Cd si ritrova in concentrazioni molto basse, come mostrato in figura 7.67, eccetto per il campione L2 che ha una concentrazione di circa 30 mg/l; le percentuali risultano basse (inferiori al 15%), eccezion fatta per il campione L2 in cui pressoché tutto il Cd si è concentrato nel passante (figura 7.68); tale comportamento del campione L2 potrebbe essere dovuto al fatto che presenta il pH più basso, che consente una maggiore solubilizzazione del Cd.

Le concentrazioni di Cr nei passanti (figura 7.69) non mostrano un trend decrescente come accade per gli altri metalli e anche per la centrifugazione, comportamento evidente anche le percentuali mostrate nel grafico di figura 7.70; in queste ultime, tuttavia, si può riconoscere un aumento nel tempo della percentuale di Cr nel passante, che non supera comunque il 50%.

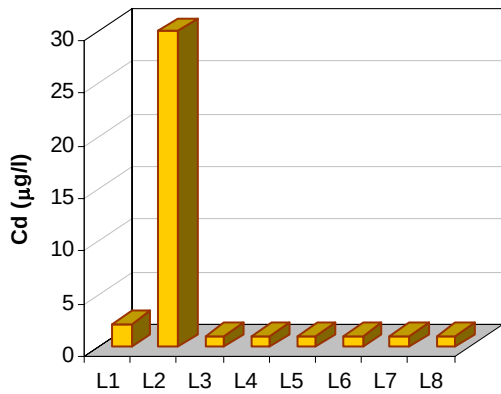


Figura 7.67 – Concentrazioni di Cd nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 µm

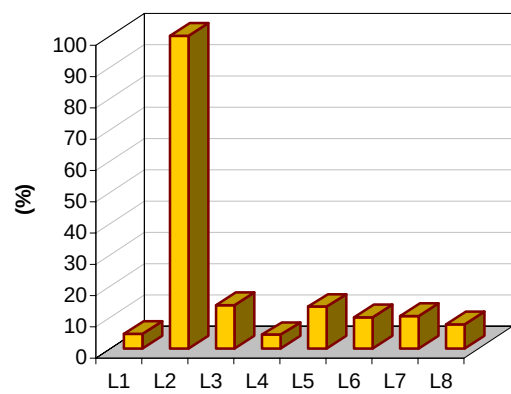


Figura 7.68 – Percentuale di Cd nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 µm

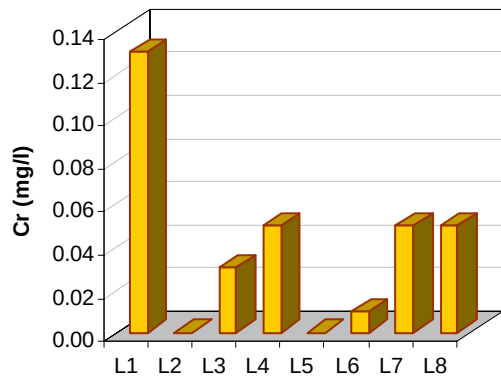


Figura 7.69 – Concentrazioni di Cr nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 µm

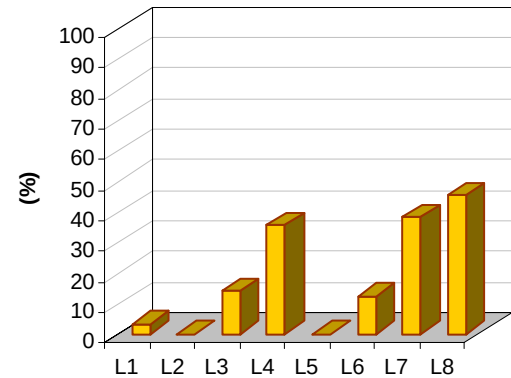


Figura 7.70 – Percentuale di Cr nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 µm

La figura 7.71 presenta le concentrazioni di Cu nei passanti, che mostrano un trend decrescente che ricalca quello delle concentrazioni iniziali; le percentuali nel passante (figura 7.72) risultano invece piuttosto variabili, ma con valori comunque bassi e inferiori al 30%: solo il campione L3 presenta una percentuale superiore al 50%.

Il Ni è stato rilevato nei surnatanti in concentrazioni significative solamente nei primi quattro campioni (figura 7.73), per quali risulta quindi significativo calcolare la percentuale rispetto al totale, che si attesta intorno al 40%, come evidenziato in figura 7.74; per tutti i campioni il Ni si concentra evidentemente nei trattenuti.

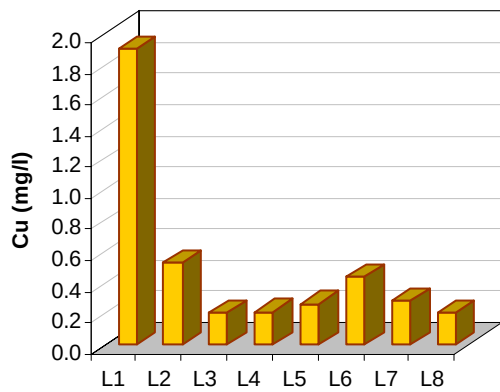


Figura 7. 71 – Concentrazioni di Cu nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 μ m

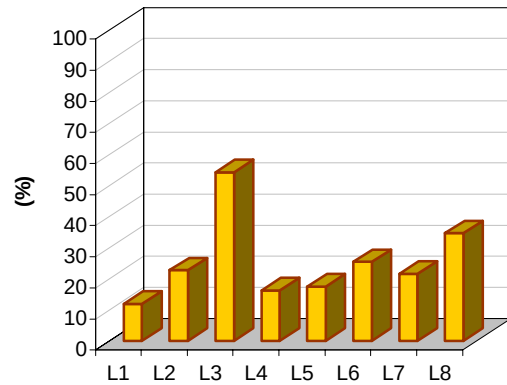


Figura 7.72 – Percentuale di Cu nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 μ m

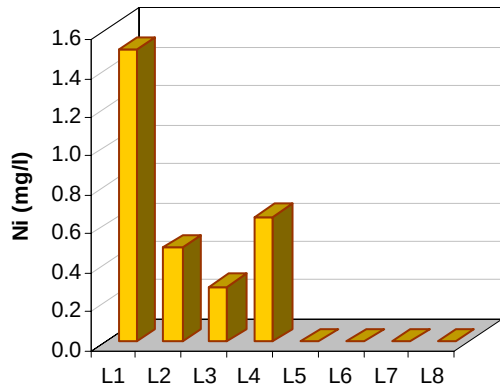


Figura 7. 73 – Concentrazioni di Ni nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 μ m

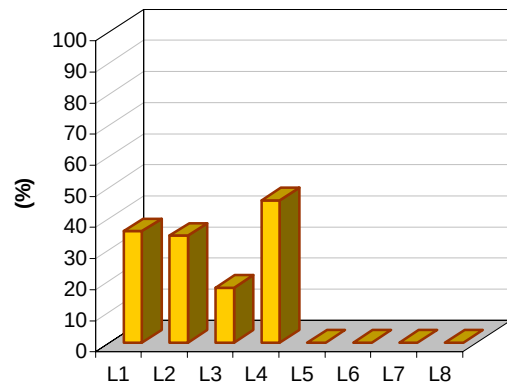


Figura 7.74 – Percentuale di Ni nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 μ m

Il Pb presenta un massimo di concentrazione nei passanti per il campione L1; per gli altri campioni la concentrazione si mantiene pressoché costante intorno al 0.5 mg/l (figura 7.75); la percentuale, mostrata in figura 7.76, ha un trend crescente, con evidente concentrazione nei passanti per i campioni L3 ed L7.

Anche lo Zn mantiene una concentrazione decrescente simile a quella iniziale (figura 7.77) e percentuali nei passanti crescenti, ma sempre inferiori al 50% (figura 7.78).

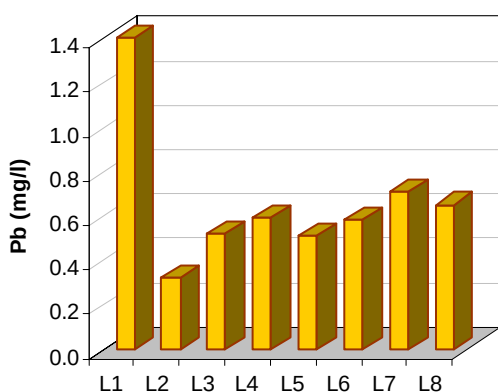


Figura 7. 75 – Concentrazioni di Pb nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 µm

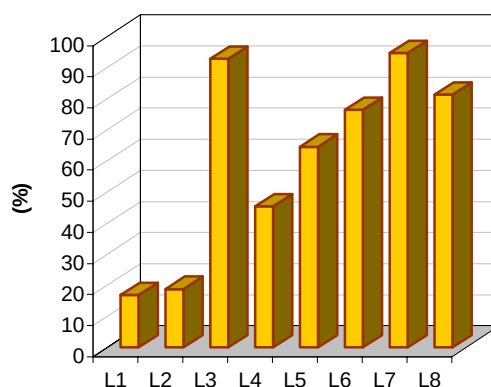


Figura 7.76 – Percentuale di Pb nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 µm

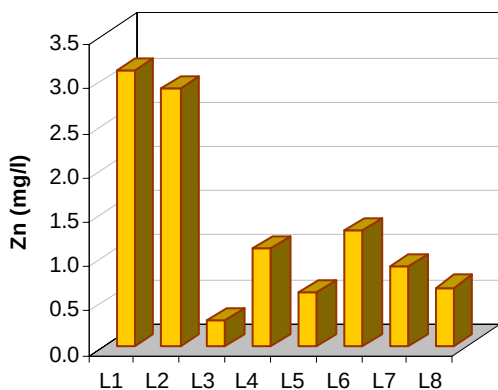


Figura 7. 77 – Concentrazioni di Zn nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 µm

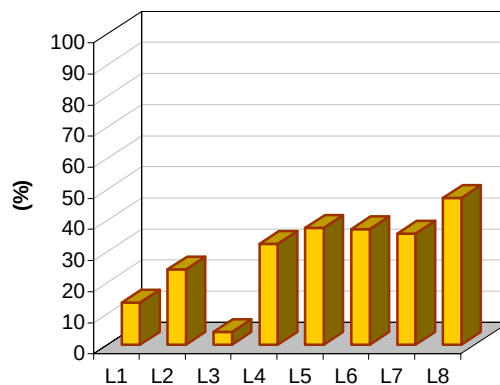


Figura 7.78 – Percentuale di Zn nei passanti del percolato da discarica pilota dopo filtrazione a 0.45 µm

7.2.4. Percentuali di recupero dei metalli pesanti nella centrifugazione e nella filtrazione

Per ciascun metallo, noto il quantitativo presente sia nei surnatanti che nei residui della centrifugazione, così come nei passanti e nei trattenuti della filtrazione, si sono calcolate le percentuali di recupero ottenute con tali trattamenti rispetto alla concentrazione iniziale del metallo determinata mediante mineralizzazione. Con il termine di recupero si intende dunque la somma delle concentrazioni di ciascun metallo calcolate in ciascuna frazione ottenuta dall'operazione di separazione (centrifugazione e filtrazione) rapportata alla concentrazione iniziale del metallo stesso.

7.2.4.1. Percentuali di recupero per il percolato proveniente dalla discarica reale

Di seguito vengono riportati i diagrammi relativi alle percentuali di recupero relative al percolato da discarica reale.

Per quanto riguarda la centrifugazione, le percentuali di recupero ottenute per il Cd a tutte le tre velocità di centrifugazione sono molto simili e con valori che non superano il 50% sia per il percolato giovane che per il percolato vecchio, come mostrato in figura 7.79. I valori singoli più alti di recupero si riscontrano generalmente in corrispondenza di 3000 rpm per entrambe le tipologie di percolato.

Nella filtrazione (figura 7.80) per il percolato giovane generalmente il recupero più elevato si è ottenuto con il filtro 0.45 μm con alcuni valori anche prossimi al 100%; per il percolato vecchio i migliori risultati sono stati ottenuti con il filtro 0.22 e 0.80 μm , raggiungendo anche in tal caso percentuali piuttosto elevate (per alcuni campioni circa il 90%).

In genere, essendosi spesso rilevate concentrazioni molto basse di Cd nelle frazioni sottoposte ad analisi, la sua determinazione effettiva è stata piuttosto complicata, influenzando sui conseguenti bassi valori di recupero ottenuti.

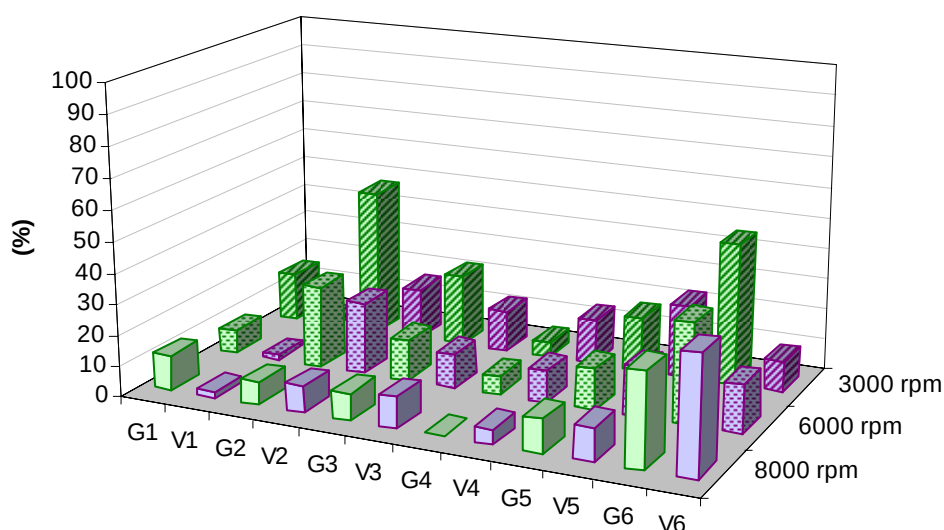


Figura 7.79 – Recupero percentuale della concentrazione di Cd nella centrifugazione

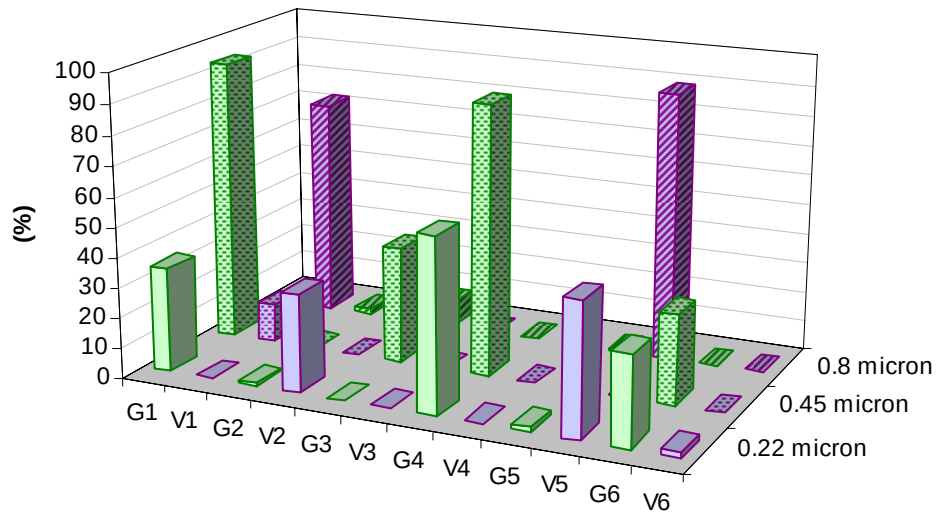


Figura 7.80 – Recupero percentuale della concentrazione di Cd nella filtrazione

Per il Cr si sono ottenute alte percentuali di recupero con la centrifugazione con valori piuttosto simili al variare della velocità applicata per ciascun campione per entrambe le tipologie di percolato e con valori generalmente soddisfacenti al di sopra del 60% (figura 7.81).

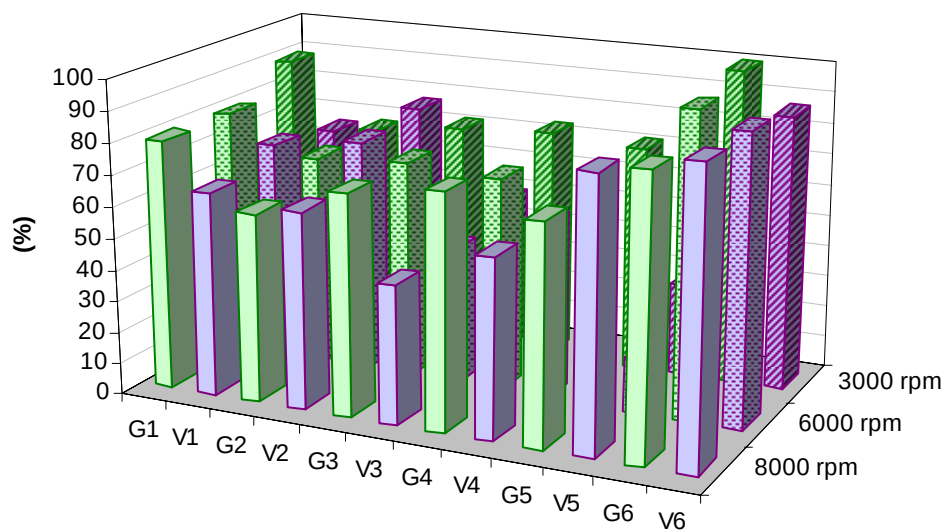


Figura 7. 81 – Recupero percentuale della concentrazione di Cr nella centrifugazione

Le percentuali di recupero ottenute con la filtrazione sono presentati in figura 7.82; per il percolato giovane le percentuali più alte si riscontrano per la filtrazione a 0.80 e 0.45 μm con valori superiori all'80%: l'elevata presenza di particolato solido rende infatti difficoltosa la filtrazione a 0.22 μm a causa dell'intasamento del filtro e della necessità di cambiarlo periodicamente.

Anche per il percolato vecchio i migliori risultati sono stati ottenuti in generale con la filtrazione a 0.45 e 0.80 μm , con percentuali di recupero superiori al 70%.

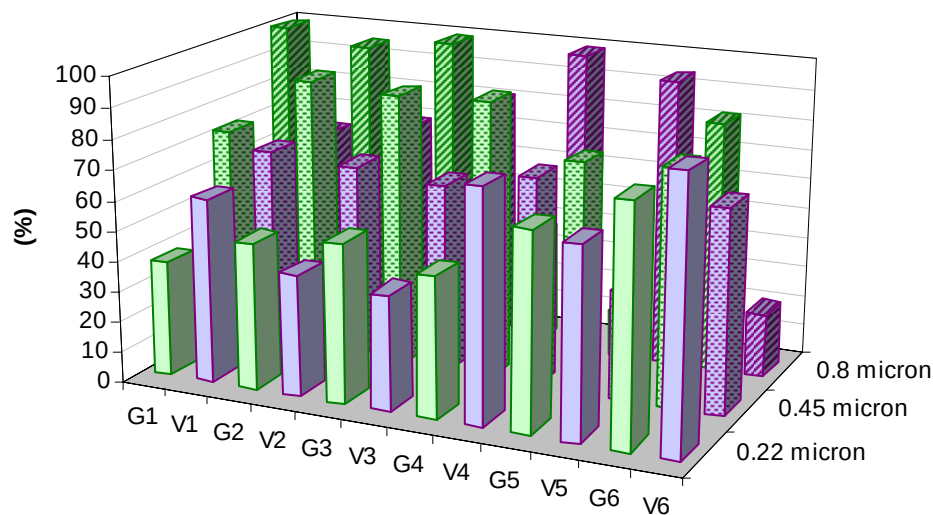


Figura 7.82 – Recupero percentuale della concentrazione di Cr nella filtrazione

Nel caso della centrifugazione, il Cu è stato recuperato in percentuali in genere piuttosto simili e non superiori al 60% al variare della velocità sia per il percolato giovane che per il percolato vecchio (figura 7.83).

Nell'operazione di filtrazione, le percentuali di recupero per il percolato giovane e per il percolato vecchio sono più elevate, ma anche in questo caso non sembrano influenzate dalla dimensione dei pori dei filtri utilizzati, così come può essere osservato in figura 7.84.

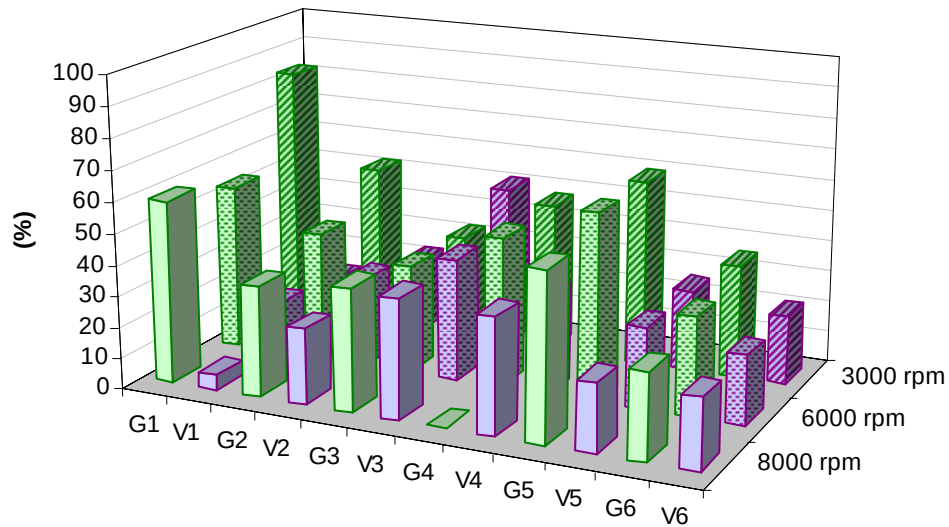


Figura 7.83 – Recupero percentuale della concentrazione di Cu nella centrifugazione

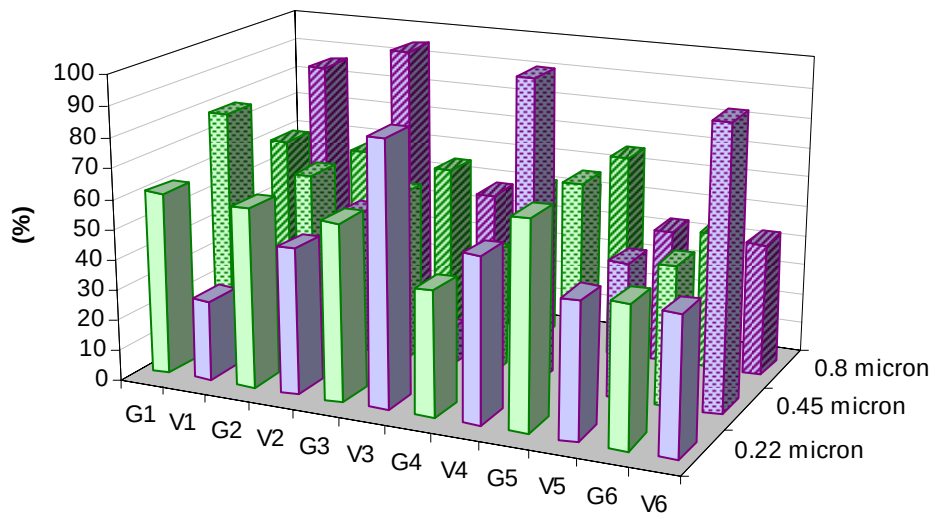


Figura 7.84 – Recupero percentuale della concentrazione di Cu nella filtrazione

Per quanto riguarda il Ni, dalla figura 7.85 si riscontra una buona confrontabilità delle percentuali di recupero relative alle diverse velocità di centrifugazione per entrambe le tipologie di percolato, anche se risultati migliori con più elevati recuperi sono stati ottenuti per il percolato giovane (sempre maggiori dell'80%). Si ricorda che per i

campioni G6 e V6 si erano incontrate difficoltà nella lettura dell'analita, risultando questo sempre prossimo o al di sotto dei limiti di rilevabilità dello strumento.

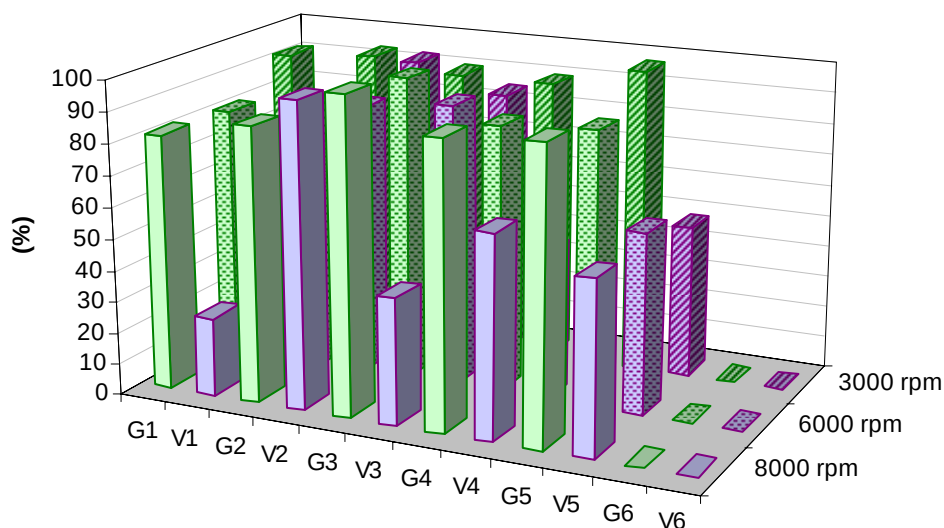


Figura 7.85 – Recupero percentuale della concentrazione di Ni nella centrifugazione

Nella filtrazione del percolato giovane (figura 7.86) le percentuali di recupero maggiori si sono ottenute a $0.45\ \mu\text{m}$ con valori generalmente superiori all'80%. Tale comportamento è meno evidente nel caso del percolato vecchio, in cui le percentuali di recupero sono abbastanza simili al variare della luce di filtrazione e comunque sempre inferiori (circa 40%) a quelle ottenute per il percolato giovane.

Nella centrifugazione del percolato giovane la percentuale di recupero del Pb (figura 7.87) è maggiore per velocità di centrifugazione pari a 3000 rpm; per il percolato vecchio le percentuali di recupero ottenute sono poco significative, considerando i bassi valori ottenuti per le concentrazioni del metallo nelle diverse frazioni, eccetto per il campione V6, con percentuali di recupero pari a circa l'80% e con valori confrontabili al variare delle velocità applicate.

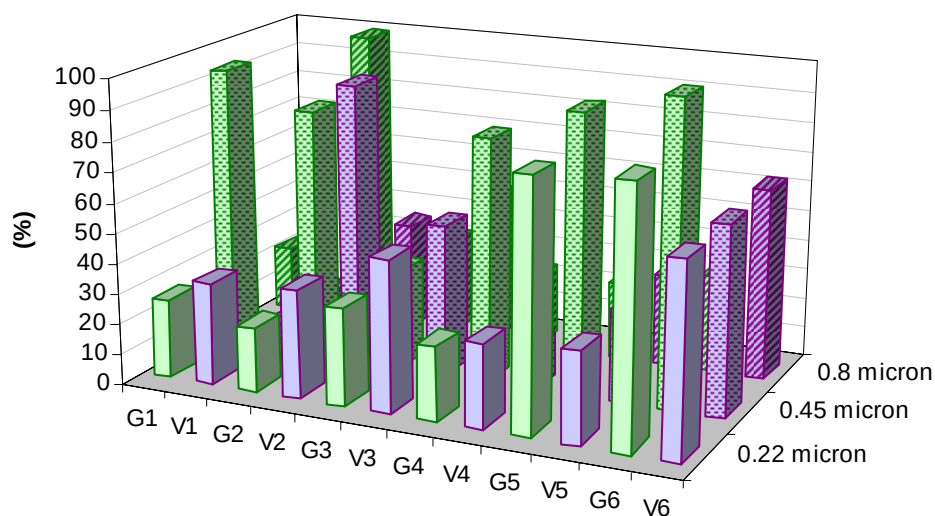


Figura 7.86 – Recupero percentuale della concentrazione di Ni nella filtrazione

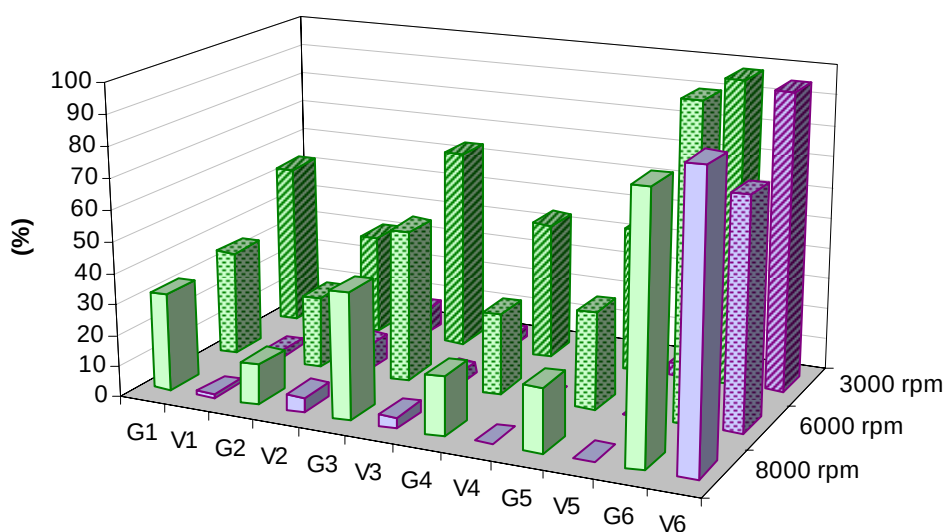


Figura 7.87 – Recupero percentuale della concentrazione di Pb nella centrifugazione

Per quanto riguarda la filtrazione, come mostrato in figura 7.88, le percentuali di recupero del Pb maggiori sono state riscontrate per la filtrazione a 0.22 e 0.45 μm , mentre per i campioni di percolato vecchio i recuperi più alti si sono avuti a 0.80 μm . In entrambi i casi i valori ottenuti sono molto elevati e generalmente superiori al 90%.

Per lo Zn si sono ottenute percentuali di recupero maggiori in corrispondenza di 3000 rpm per il percolato giovane (figura 7.89); per il percolato vecchio il comportamento non è univoco in quanto per alcuni campioni i recuperi maggiori si hanno a 3000 rpm (V1, V3, V5) e per altri ad 8000 rpm (V2, V4, V6).

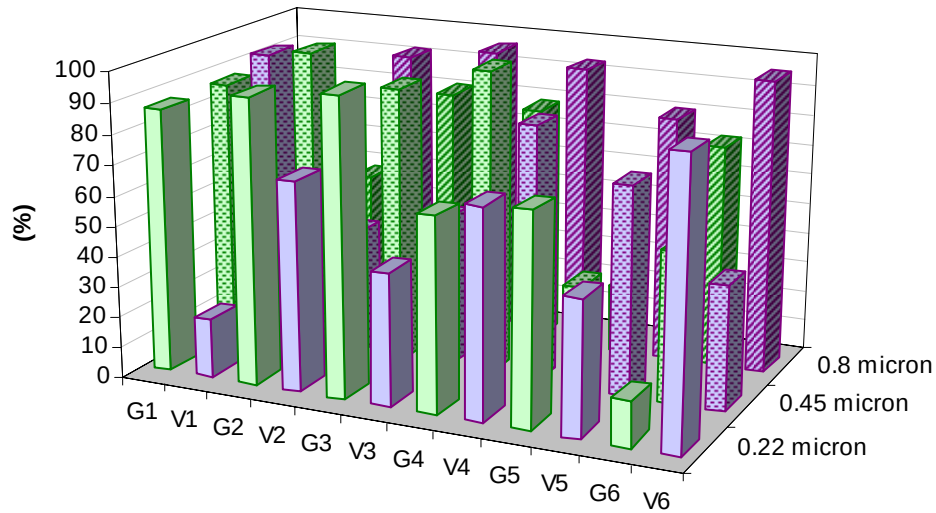


Figura 7.88 – Recupero percentuale della concentrazione di Pb nella filtrazione

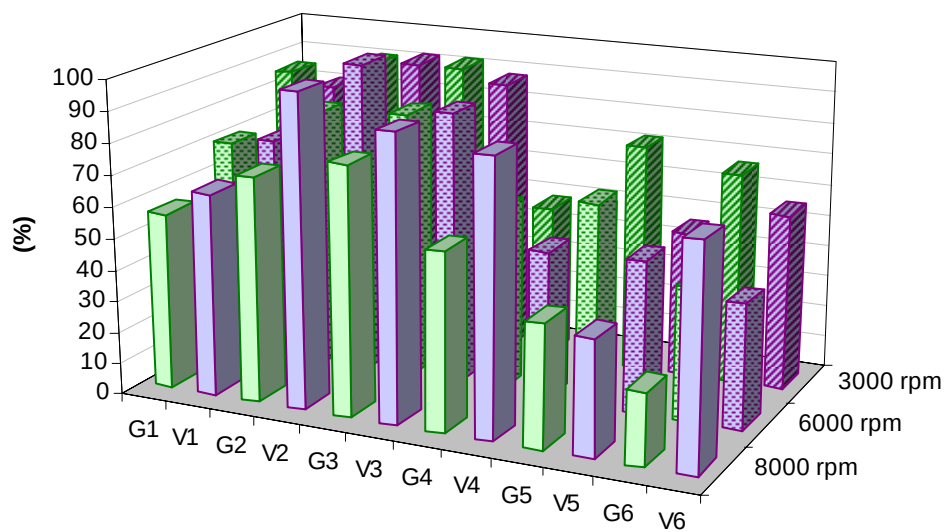


Figura 7.89 – Recupero percentuale della concentrazione di Zn nella centrifugazione

Per quanto riguarda la filtrazione, dai dati riportati in figura 7.90 si può concludere che per il percolato giovane il massimo recupero si ottiene generalmente per 0.22 μm , mentre per i campioni di percolato vecchio la maggiore efficienza di recupero si è ritrovata per la filtrazione a 0.45 μm .

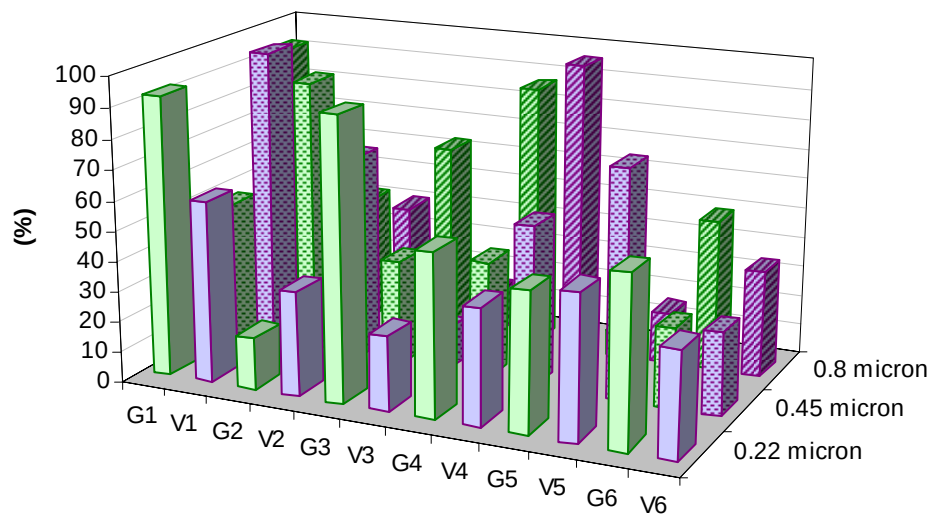


Figura 7.90 – Recupero percentuale della concentrazione di Zn nella filtrazione

Studiati i dati ottenuti dai singoli campioni, può risultare di utilità osservare il comportamento medio dei campioni di percolato giovane e del percolato vecchio (rispettivamente mostrati nelle figure 7.91 e 7.92) sottoposti ai trattamenti di centrifugazione e filtrazione.

Per quanto riguarda il percolato giovane è possibile concludere che i maggiori recuperi medi (calcolati cioè come media dei recuperi singoli di ciascun campione) sono stati ottenuti:

- con la filtrazione a 0.45 μm ;
- con la centrifugazione a 3000 rpm.

per tutti i metalli analizzati.

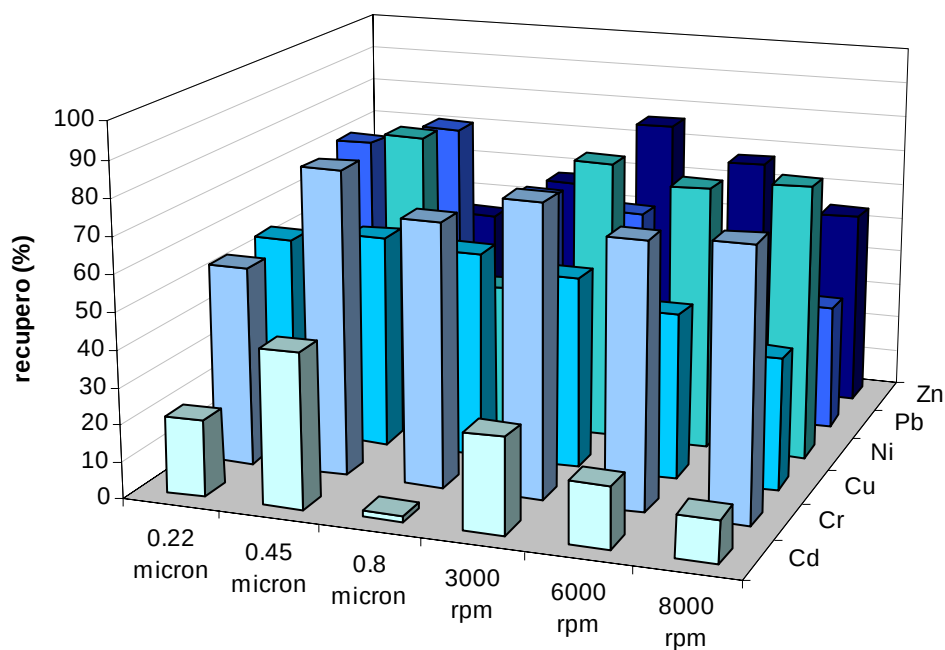


Figura 7.91 – Recupero percentuale medio per il percolato giovane

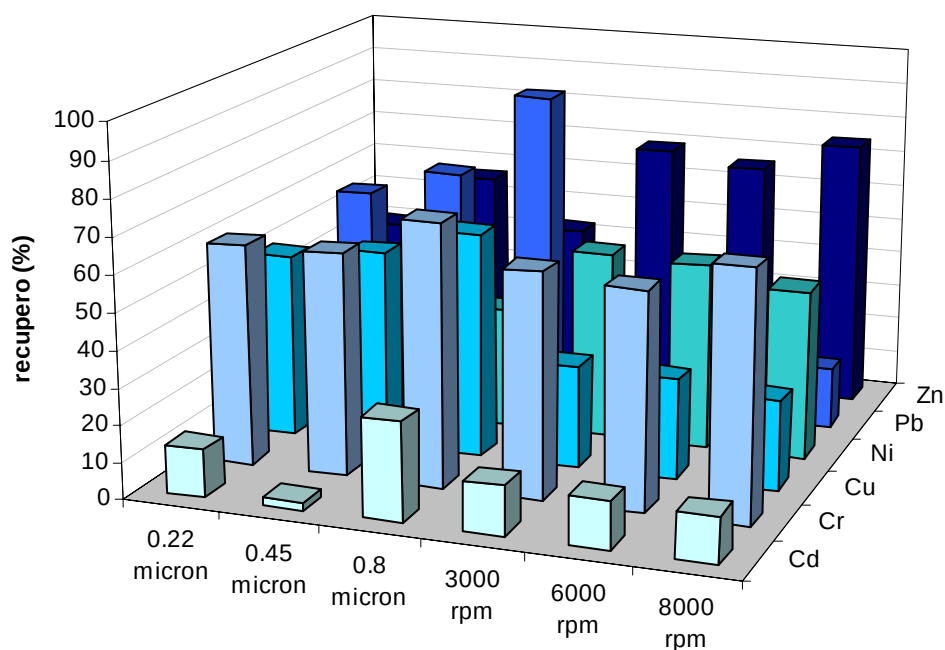


Figura 7.92 – Recupero percentuale medio per il percolato vecchio

Per il percolato vecchio i maggiori recuperi medi si sono riscontrati:

- con la filtrazione a 0.80 μm per tutti i metalli ad eccezione dello Zn, per il quale il migliore recupero si è avuto a 0.45 μm ;
- con la centrifugazione a 3000 rpm per Cd, Cu e Ni e a 8000 rpm per Cr, Pb e Zn.

7.2.4.2. Percentuali di recupero per il percolato proveniente dalla discarica pilota

La figure 7.93÷7.98 mostrano le percentuali di recupero dei metalli analizzati ottenute nella centrifugazione a 8000 rpm e nella filtrazione a 0.45 µm.

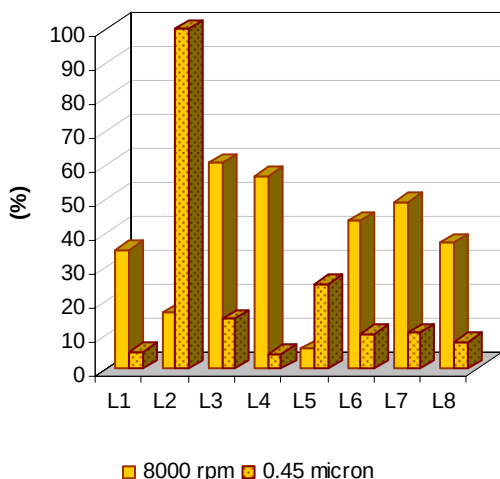


Figura 7.93 – Recupero percentuale della concentrazione di Cd nella centrifugazione e nella filtrazione

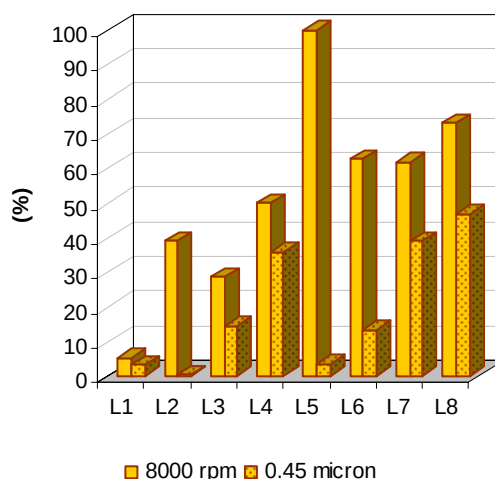


Figura 7.94 – Recupero percentuale della concentrazione di Cr nella centrifugazione e nella filtrazione

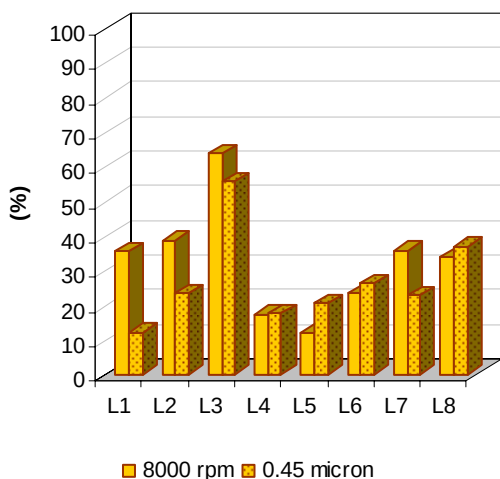


Figura 7.95 – Recupero percentuale della concentrazione di Cu nella centrifugazione e nella filtrazione

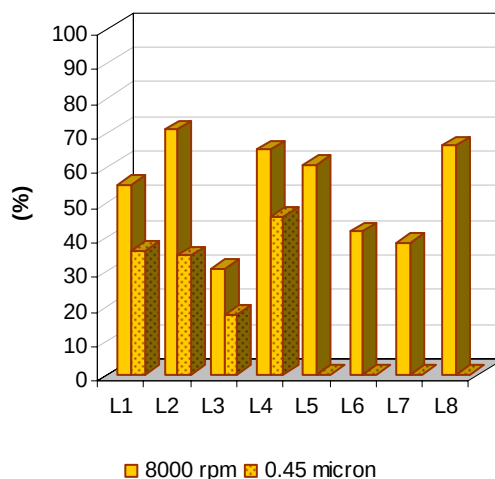


Figura 7.96 – Recupero percentuale della concentrazione di Ni nella centrifugazione e nella filtrazione

Per Cd, Cr, Cu, Ni e Zn è generalmente riscontrabile per tutti i campioni una maggiore percentuale di recupero con la centrifugazione, fatta eccezione per alcuni campioni

isolati (L3 ed L5 per il Cd, L5, L6 ed L8 per il Cu, L4, L5 ed L6 per lo Zn). I valori ottenuti sono mediamente intorno al 50%.

Per quanto riguarda invece il Pb, le più elevate percentuali di recupero si ottengono con l'infiltrazione a 0.45 μm , con valori media anche in questo caso che si attestano attorno al 50%.

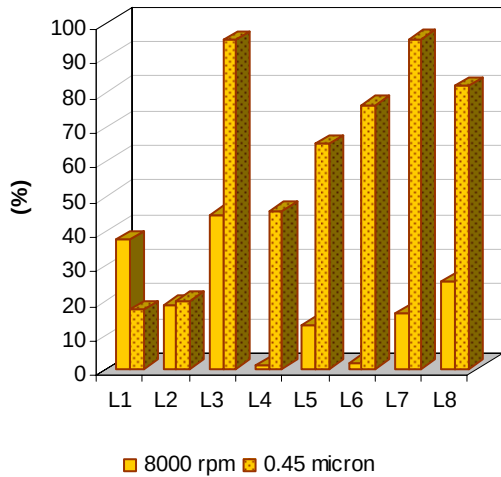


Figura 7.97 – Recupero percentuale della concentrazione di Pb nella centrifugazione e nella filtrazione

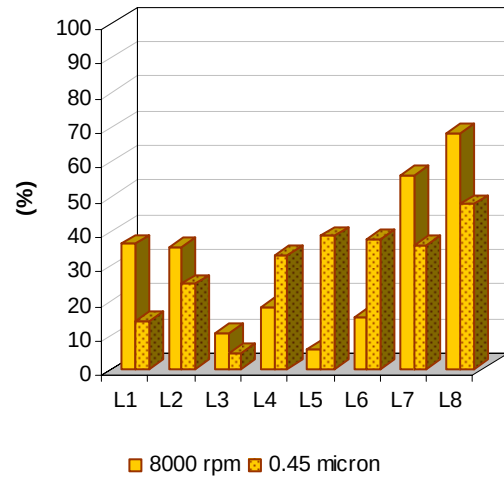


Figura 7.98 – Recupero percentuale della concentrazione di Zn nella centrifugazione e nella filtrazione

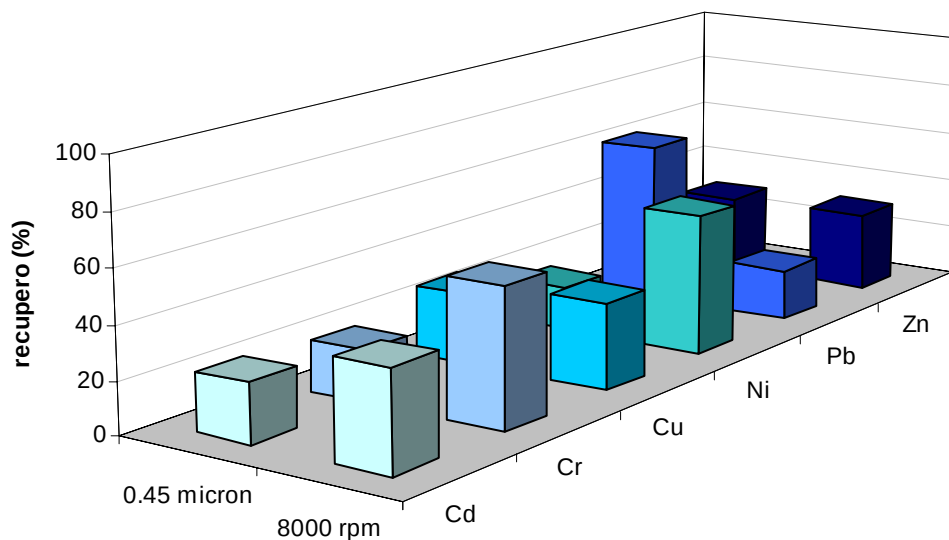


Figura 7.99 – Recupero percentuale medio per il percolato giovane

Studiati i dati ottenuti dai singoli campioni, può risultare utile osservare il comportamento medio dei campioni di percolato (figura 7.99) sottoposti ai trattamenti di centrifugazione e filtrazione. E' possibile concludere che i maggiori recuperi medi (calcolati cioè come media dei recuperi singoli di ciascun campione) sono stati ottenuti:

- con la filtrazione a 0.45 μm per il Pb;
- con la centrifugazione a 8000 rpm per Cd, Cr, Cu, Ni e Zn.

7.2.4.3. Confronto tra le percentuali di recupero medie ottenute con centrifugazione e filtrazione per i metalli analizzati e per le diverse tipologie di percolato

Dai dati raccolti è possibile effettuare un confronto dei recuperi medi ottenibili per ciascun metallo con le diverse metodiche di separazione e per i diversi percolati presi in considerazione.

- Cd (figura 7.100): i recuperi sono in genere molto bassi, probabilmente a causa delle piccole quantità di Cd rilevate e per la conseguenti difficoltà analitiche riscontrate;
- Cr (figura 7.101): i recuperi sono tutti superiori al 50%, eccetto per la filtrazione del percolato da discarica pilota. Per il percolato da discarica reale i migliori risultati si ottengono:
 - ▶ per il percolato giovane con la filtrazione a 0.45 μm (83%) e la centrifugazione a 3000 rpm (79%);
 - ▶ per il percolato vecchio con la filtrazione a 0.80 μm (72%) e con la centrifugazione a 8000 rpm (67%);
- Cu (figura 7.102): i recuperi sono tutti inferiori al 60%. Per il percolato da discarica reale i migliori risultati si ottengono:
 - ▶ per il percolato giovane con la filtrazione a 0.45 μm (58%) e la centrifugazione a 3000 rpm (52%);
 - ▶ per il percolato vecchio con la filtrazione a 0.80 μm (62%) e con la centrifugazione a 3000 rpm (28%), anche se gli altri valori ottenuti con la centrifugazione sono molto vicini al massimo;
- Ni (figura 7.103): per il percolato da discarica reale i migliori risultati si ottengono:
 - ▶ per il percolato giovane con la filtrazione a 0.45 μm (80%) e la centrifugazione a 3000 rpm (77%);

- per il percolato vecchio con la filtrazione a 0.45 μm (43%) e con la centrifugazione a 3000 rpm (52%);

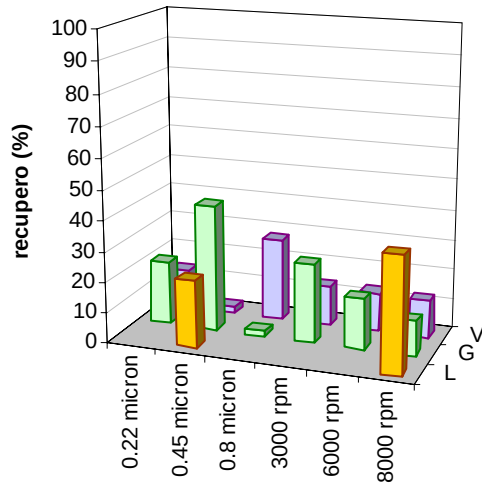


Figura 7.100 – Recupero percentuale medio per il Cd

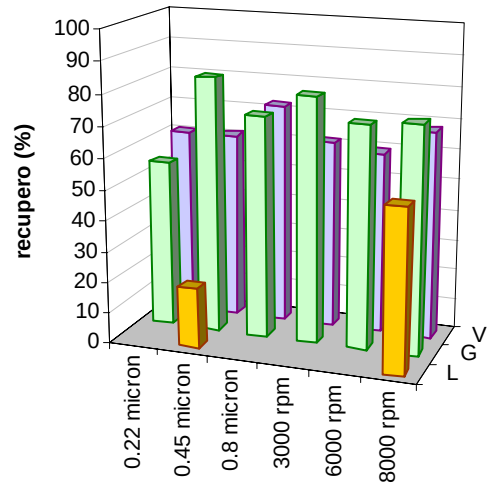


Figura 7.101 – Recupero percentuale medio per il Cr

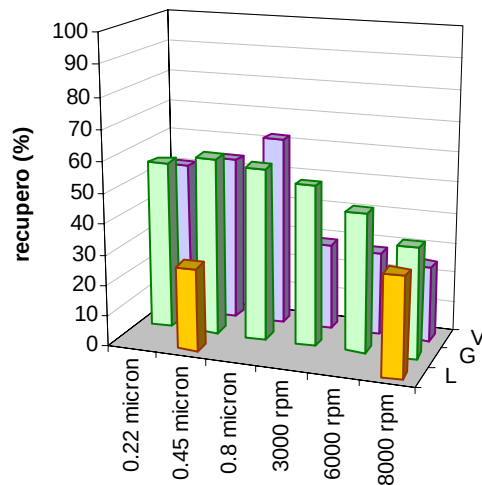


Figura 7.102 – Recupero percentuale medio per il Cu

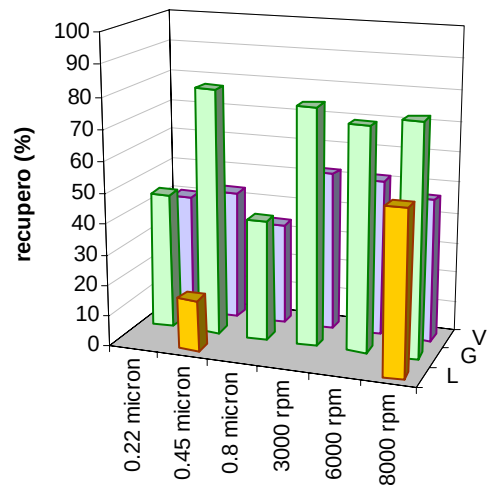


Figura 7.103 – Recupero percentuale medio per il Ni

- Pb (figura 7.104): per il percolato da discarica reale i migliori risultati si ottengono:
 - per il percolato giovane con la filtrazione a 0.45 μm (77%) e la centrifugazione a 3000 rpm (57%);
 - per il percolato vecchio con la filtrazione a 0.80 μm (88%) e con la centrifugazione a 3000 rpm (20%);
- Zn (figura 7.105): per il percolato da discarica reale i migliori risultati si ottengono:

- per il percolato giovane con la filtrazione a 0.22 μm (60%) e la centrifugazione a 3000 rpm (76%);
- per il percolato vecchio con la filtrazione a 0.45 μm (56%) e con la centrifugazione a 8000 rpm (74%).

Per il percolato da discarica di laboratorio le massime percentuali di recupero sono state ottenute per tutti i metalli analizzati con la centrifugazione a 8000 rpm.

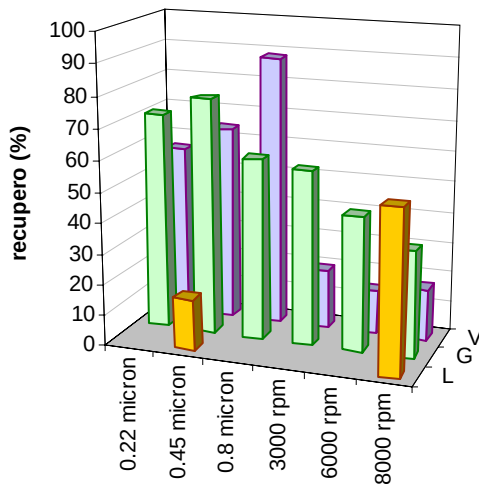


Figura 7.104 – Recupero percentuale medio per il Pb

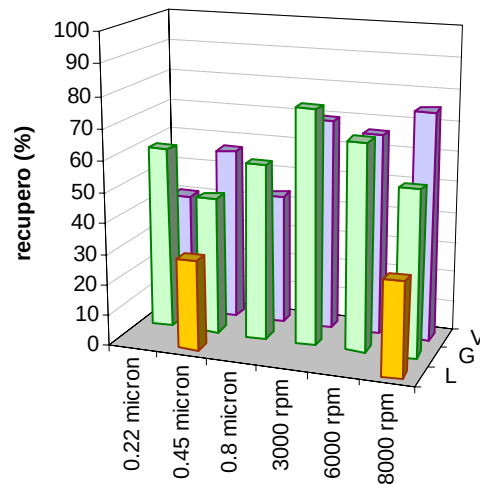


Figura 7.105 – Recupero percentuale medio per lo Zn

7.3. Considerazioni conclusive

Alla luce dei risultati ottenuti a seguito dei trattamenti adottati sul percolato da discarica sia reale che pilota è emerso che le operazioni di mineralizzazione a bassa e ad alta pressione producono risultati del tutto confrontabili tra di loro.

La filtrazione a 0.45 μm è risultata l'operazione attraverso la quale si possono raggiungere notevoli riduzioni percentuali della concentrazione dei metalli pesanti nei filtrati con conseguenti elevati recuperi percentuali degli stessi dai campioni iniziali. Pertanto la filtrazione a 0.45 μm si è rivelata il metodo più efficiente nella separazione e nella determinazione dei metalli pesanti nei percolati presi in considerazione.

Capitolo 8

RISULTATI E DISCUSSIONE: II FASE DELLA SPERIMENTAZIONE

8.1. Caratterizzazione dei materiali utilizzati

I campioni di rifiuto di FORSU, scorie e fanghi utilizzati nella sperimentazione sono stati caratterizzati prima di effettuare su di essi i test richiesti. I parametri analizzati sono:

- pH;
- umidità totale (U);
- umidità residua (Ur);
- solidi totali volatili (STV);
- carbonio organico totale (TOC);
- carbonio organico estraibile (TEC), carbonio umico (acidi umici – HA – e fulvici – FA), grado di umificazione (DH), tasso di umificazione (HR) e indice di umificazione (HI);
- azoto totale (TKN);
- cloruri (Cl⁻);
- metalli (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn).

La caratterizzazione iniziale ottenuta è riportata schematicamente nelle tabelle 8.1 e 8.2; tutte le analisi sono state effettuate in triplo ed il risultato riportato è la media delle tre repliche.

I valori per le miscele sono ottenuti come media ponderata dei valori corrispondenti ai rifiuti costituenti.

Parametro	Valore				
	FORSU	Scorie	Fanghi	FORSU+scorie	FORSU+fanghi
pH	8.74	11.34	7.96	9.52	8.62
Ur (%)	0.93	8.44	46.26	3.18	7.73
U (%)	33.59	33.56	74.63	33.58	39.75
STV (%)	69.58	10.20	55.11	51.77	67.41
TOC (%)	34.4	11.72	47.48	27.60	36.36
TKN (%)	2.16	1.76	3.16	2.04	2.31
Cl (mg/kg)	5521.0	1467.00	419.90	4304.80	4755.84
TEC (%)	5.02	-	10.21	3.51	5.80
HA (%)	1.77	-	4.16	1.24	2.13
FA (%)	0.25	-	0.56	0.18	0.30
DH (%)	40.24	-	46.26	40.45	41.90
HR (%)	5.88	-	9.94	5.14	6.68
HI (%)	1.49	-	1.16	1.47	1.39

Tabella 8.1 – Caratterizzazione iniziale dei materiali utilizzati

Parametro	Valore (mg/kgSS)				
	FORSU	Scorie	Fanghi	FORSU+scorie	FORSU+fanghi
As	0.63	9.46	62.67	3.28	9.94
Cd	1.45	4.2	1.59	2.28	1.47
Cr	56.47	894.00	33.13	307.73	52.97
Cu	163.62	4310.00	425.48	1407.53	202.90
Hg	<0.04	1.34	0.20	<0.4	<0.06
Pb	212.63	4430.00	206.14	1477.84	211.66
Mo	<0.33	12.88	3.92	<4.10	<0.87
Ni	38.2	182.00	33.04	81.34	37.43
Sb	1.18	49.04	2.88	15.54	1.44
Zn	478.49	5662.00	3337.17	2033.54	907.29

Tabella 8.2 – Contenuto iniziale di metalli nei materiali utilizzati

Il contenuto dei metalli pesanti rispecchia, per quanto riguarda le scorie, i valori medi presenti in riferimenti di letteratura (Hjelmar, 1996). Tutti i metalli sono presenti in concentrazioni massime nelle scorie, ad eccezione dell'arsenico, che si ritrova nei fanghi di depurazione; tale evenienza potrebbe dipendere da sversamenti industriali all'impianto o dal dilavamento di acque superficiali da zone coltivate, essendo l'arsenico presente in molti pesticidi. Si può inoltre notare una buona corrispondenza tra i valori rilevati nei fanghi e nella FORSU per ciò che riguarda le caratteristiche biochimiche ed il contenuto di metalli, eccetto As, Cu e Zn, le cui concentrazioni nei fanghi sono superiori di un ordine di grandezza.

8.2. Applicazione dei test alle diverse matrici e loro miscele

Per studiare le caratteristiche dei materiali in termini di rilascio dei contaminanti nell'ambiente, è necessario effettuare una serie di test diversi che possono rispondere a diversi quesiti sul comportamento del materiale: l'utilizzo di uno solo di essi potrebbe, infatti, risultare riduttivo e fornire indicazioni errate con stime inesatte del rilascio. Per ogni materiale sono stati effettuati i seguenti test:

- ANC/BNC;
- pH static;
- NEN 7341;
- prEN 12457-1;
- prEN 12457-2;
- TCLP.

I risultati delle diverse prove vengono confrontati al fine di ottenere indicazioni più complete sul comportamento dei materiali e sui differenti risultati che diverse metodologie producono.

I contaminanti analizzati sono stati soprattutto inorganici (metalli) e le loro concentrazioni negli eluati ottenuti sono state confrontate con i limiti imposti dalla normativa europea ed italiana.

8.3. Disponibilità alla lisciviazione

La massima disponibilità alla lisciviazione viene calcolata, così come esposto nel capitolo 6, considerando due condizioni estreme di rilascio, a pH 4 e a pH 7. Nelle figure 8.1÷8.5 vengono raffrontati, per ciascun materiale analizzato e per le due miscele, i rilasci ottenuti per le due condizioni di pH in cui si svolge il test.

Il rilascio dei metalli rispecchia l'andamento della solubilità in funzione del pH, come mostrato in dettaglio nel paragrafo 8.4.

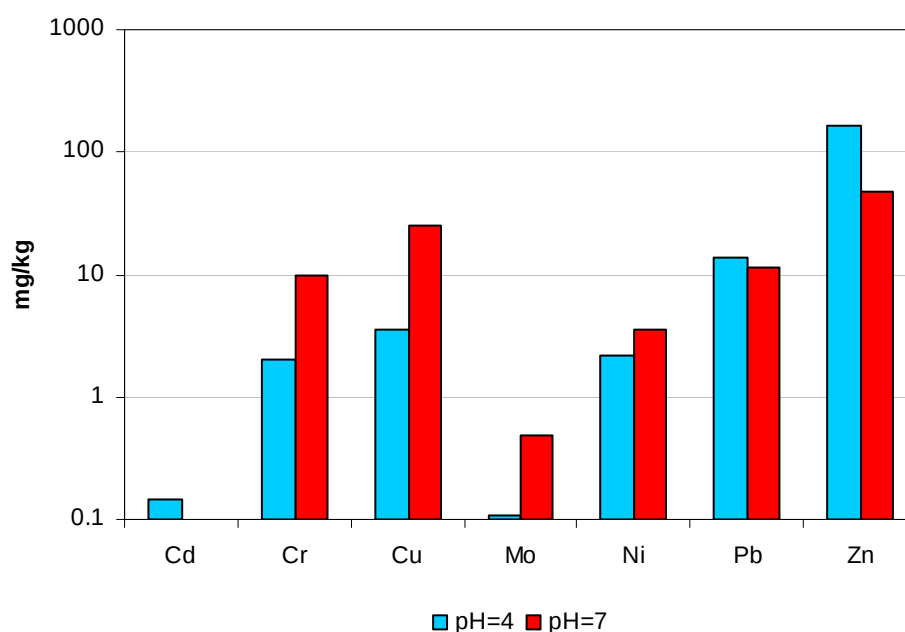


Figura 8.1 – Disponibilità alla lisciviazione a pH 4 e a pH 7 per la FORSU

Nel caso delle scorie il rilascio è maggiore a pH 4 rispetto a pH 7 per tutti i metalli; gli altri materiali presentano invece un comportamento diverso per ciascun metallo: nel caso della FORSU e della miscela FORSU+scorie il rilascio di Cr, Cu, Mo è maggiore a pH 7 (anche del Ni per la sola FORSU); i fanghi mostrano un rilascio di Cu e Mo più elevato a pH neutro, mentre la miscela FORSU+fanghi rilascia Cr, Mo, Ni e Pb maggiormente a pH più elevati.

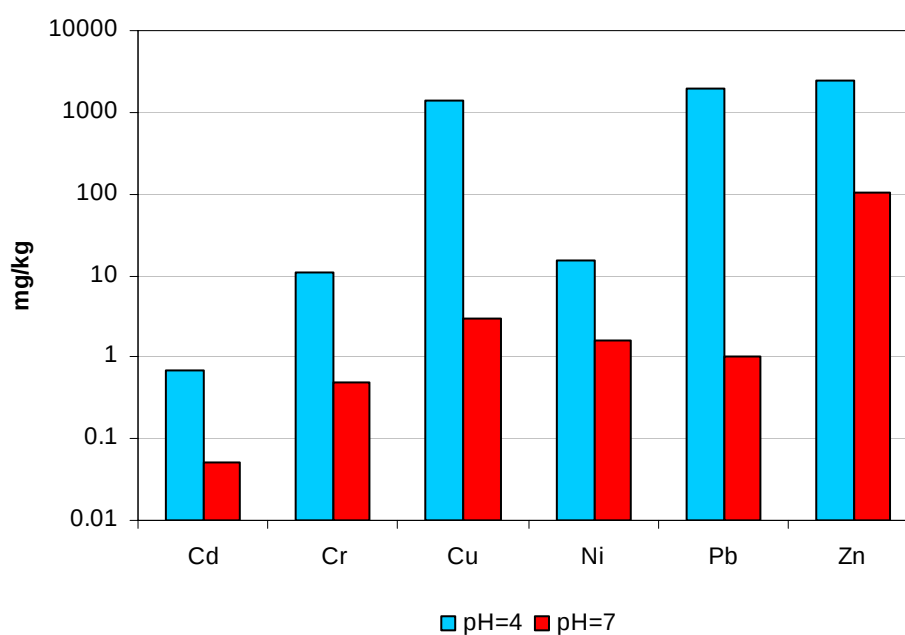


Figura 8.2 – Disponibilità alla lisciviazione a pH 4 e a pH 7 per le scorie

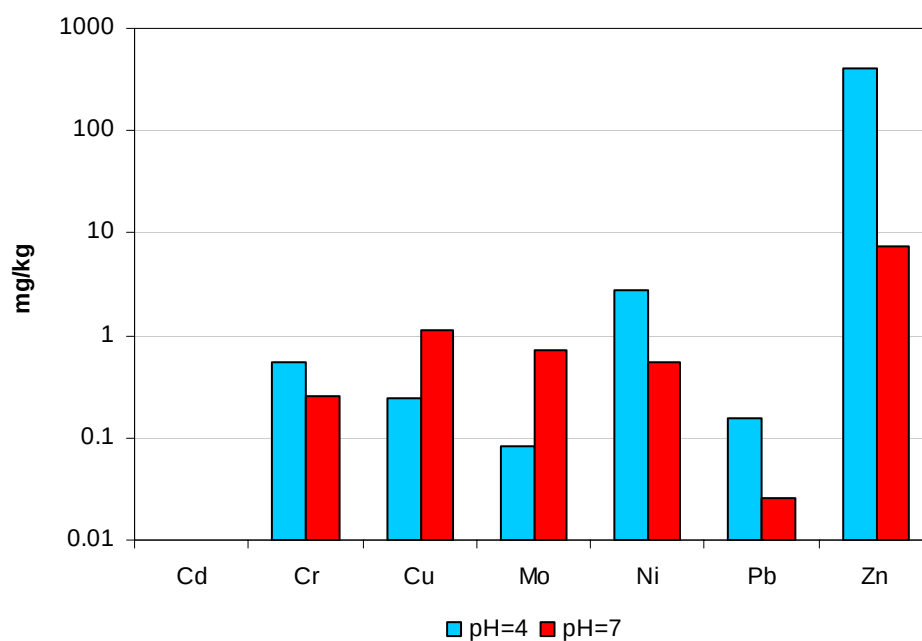


Figura 8.3 – Disponibilità alla lisciviazione a pH 4 e a pH 7 per i fanghi

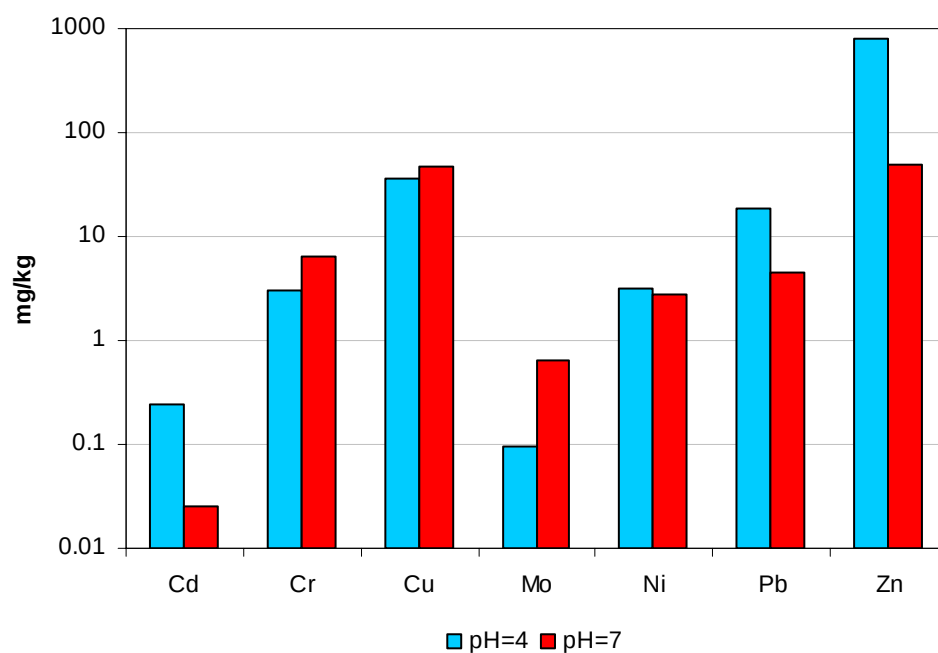


Figura 8.4 – Disponibilità alla lisciviazione a pH 4 e a pH 7 per la miscela FORSU+scorie

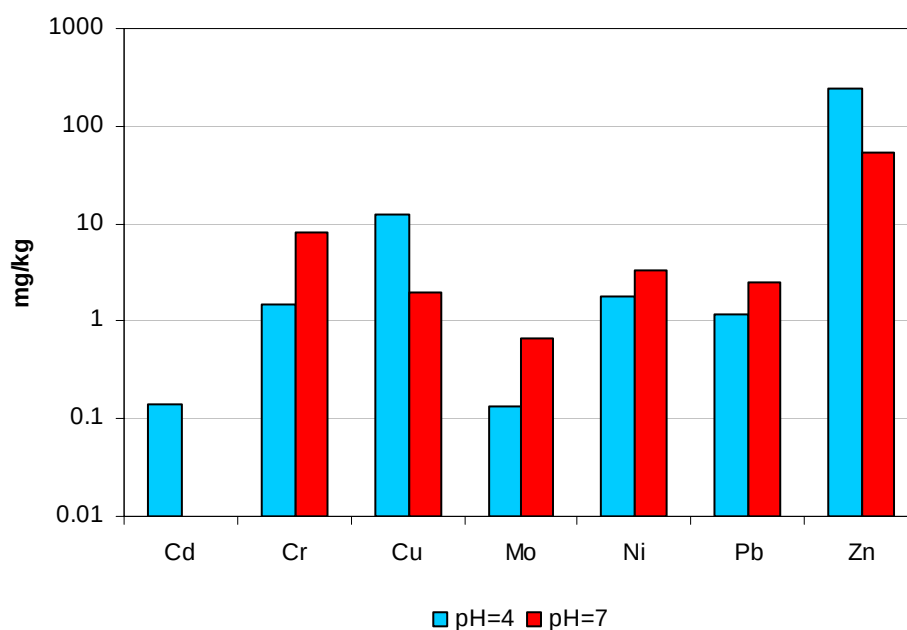


Figura 8.5 – Disponibilità alla lisciviazione a pH 4 e a pH 7 per la miscela FORSU+fanghi

Tale comportamento è dovuto non solo alle caratteristiche intrinseche di solubilità del metallo in funzione del pH, indipendentemente dalle caratteristiche del materiale testato (come per esempio il Mo), ma anche e soprattutto alla maggiore o minore affinità dei

metalli con la sostanza organica ed alla loro capacità di formare con questa composti più o meno stabili e/o solubili in acqua in condizioni di pH differenti.

Nelle figure 8.6÷8.10 sono mostrati i valori della disponibilità totale per ciascun materiale.

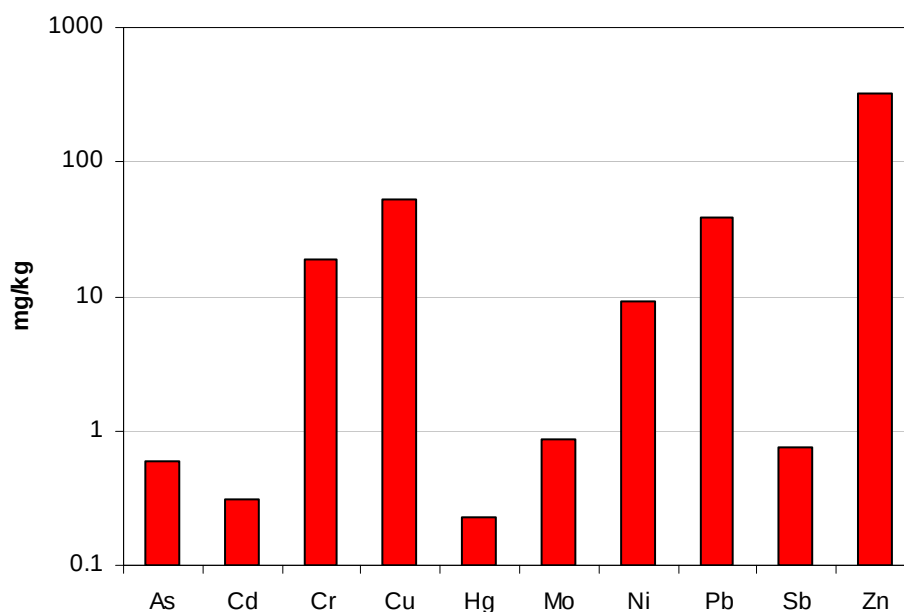


Figura 8.6 – Disponibilità totale alla lisciviazione per la FORSU

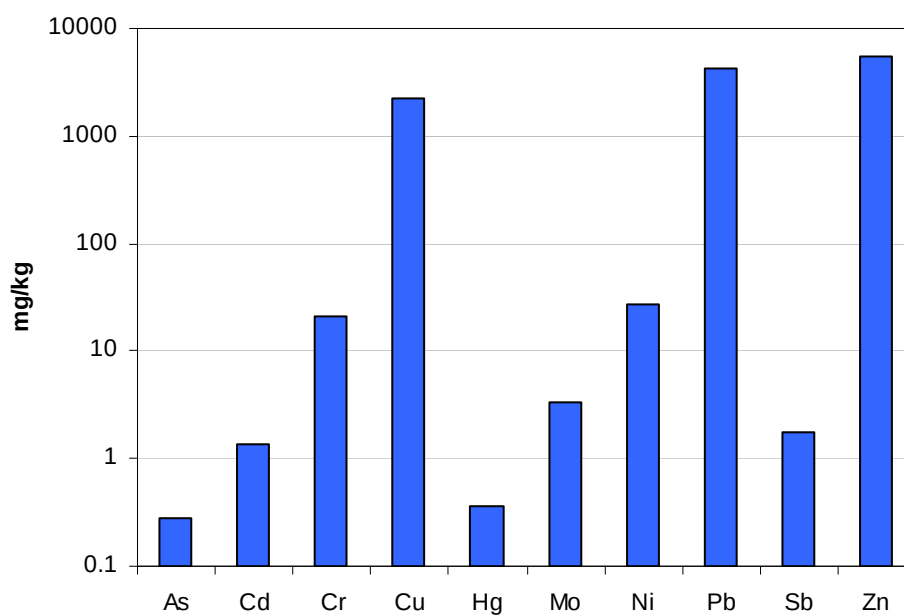


Figura 8.7 – Disponibilità totale alla lisciviazione per le scorie

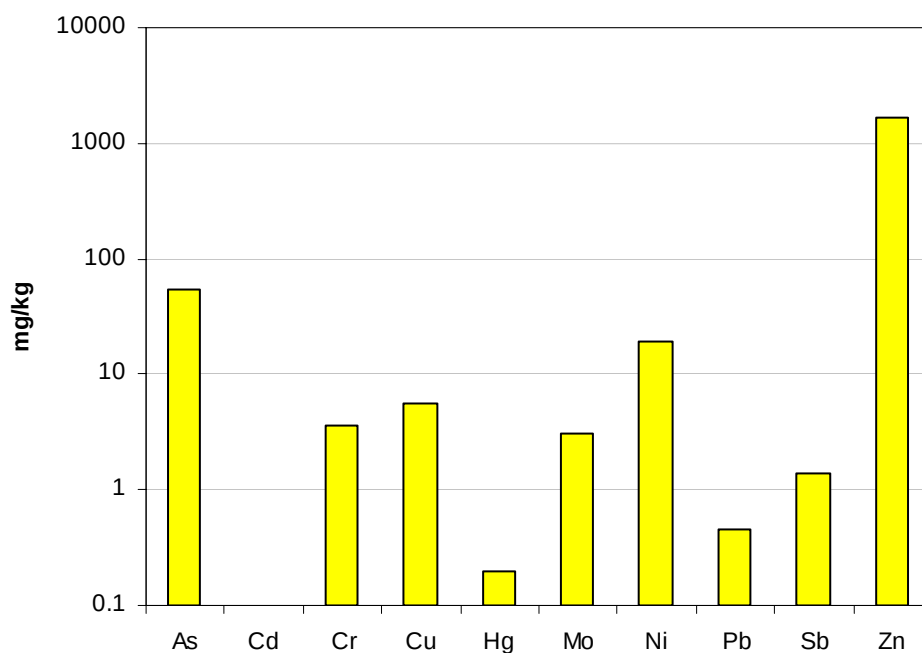


Figura 8.8 – Disponibilità totale alla lisciviazione per i fanghi

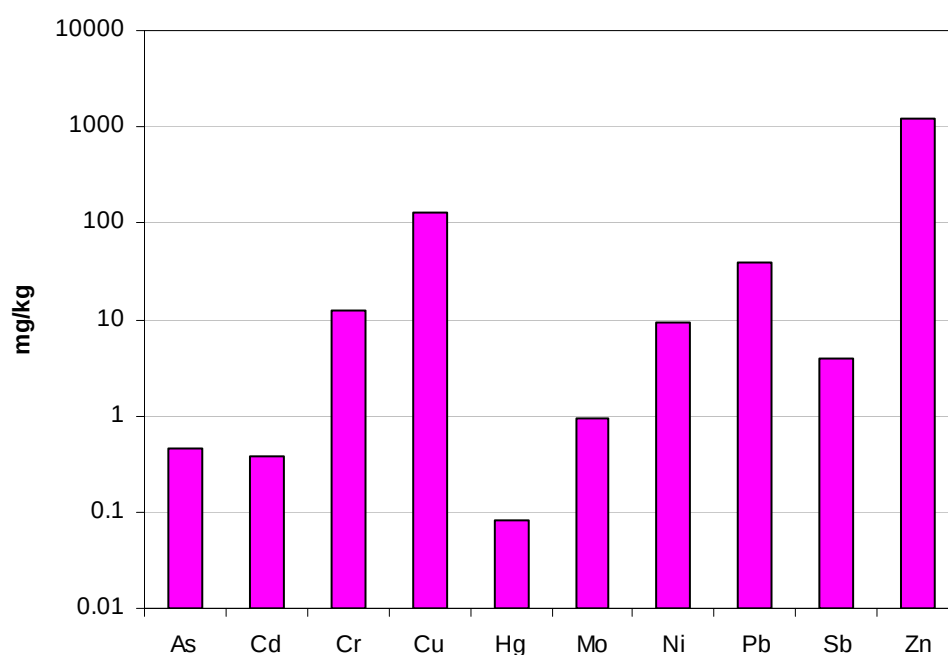


Figura 8.9 – Disponibilità totale alla lisciviazione per la miscela FORSU+scorie

In Figura 8.11 viene riportata la disponibilità relativa, che rappresenta la percentuale di metallo lisciviata rispetto al contenuto totale di questo nei rifiuti.

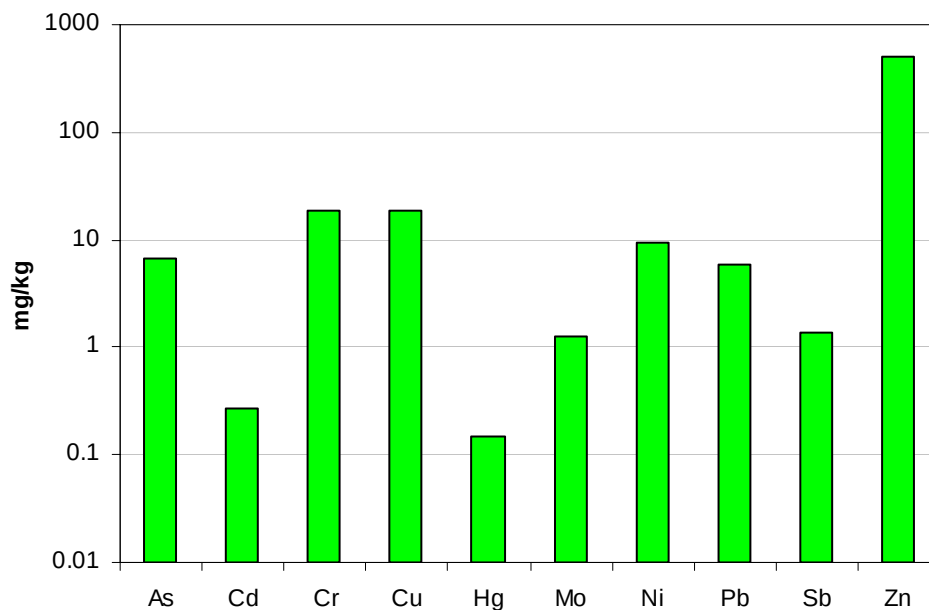


Figura 8.10 – Disponibilità totale alla lisciviazione per la miscela FORSU+fanghi

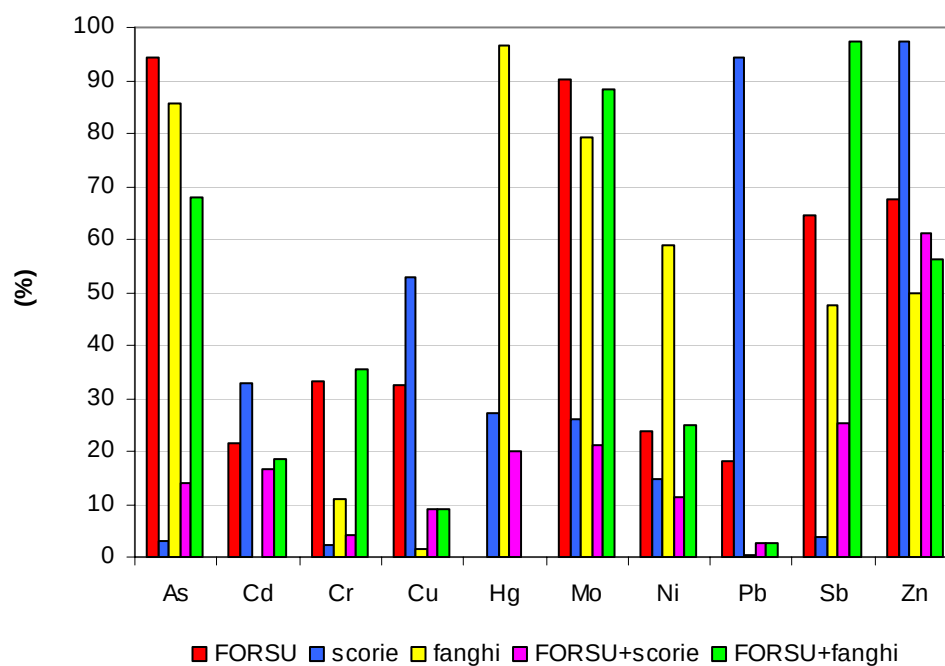


Figura 8.11 – Disponibilità alla lisciviazione espressa come percentuale rispetto al contenuto totale

Nel caso di Cd, Cu, Pb e Zn la massima disponibilità relativa è propria delle scorie; nel caso di As e Mo è maggiore per la FORSU, mentre Hg e Ni sono lisciviati in massima

misura dai fanghi; possono verificarsi anche casi in cui il rilascio maggiore sia stato riscontrato nelle miscele (Cr e Sb).

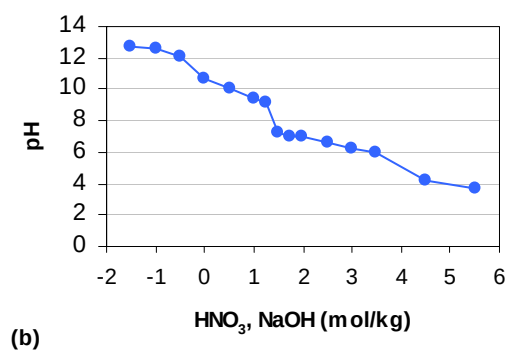
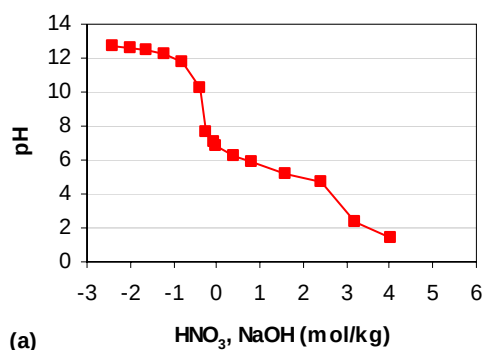
I valori oscillano tra minimi inferiori al 10% e massimi superiori al 90%.

8.4. ANC/BNC

Per i materiali e per le loro miscele è stata valutata la capacità di neutralizzazione acida e basica. Tale test consente di calcolare le quantità di acido o base occorrenti affinché un materiale vari il suo pH fino a raggiungere valori prestabiliti e, attraverso queste, di prevedere la risposta alle variazioni delle condizioni ambientali, quali quelle che possono tipicamente verificarsi all'interno di una discarica.

Dalle figure 8.12 si può notare come le scorie posseggano la maggiore capacità di neutralizzazione acida, mentre i fanghi la più bassa; tali due materiali sono anche quelli caratterizzati dal pH naturale più alto e più basso rispettivamente. La creazione di miscele consente di aumentare questi valori, come è possibile verificare per esempio per la miscela FORSU+scorie, la cui curva tende a distaccarsi da quella della FORSU per avvicinarsi a quella delle scorie. FORSU, fanghi e la loro miscela presentano curve pressoché sovrapponibili nel campo acido.

Per ciò che riguarda la capacità di neutralizzazione basica (BNC), le scorie ed i fanghi mostrano rispettivamente i valori minimi e massimi; la miscela FORSU+scorie per pH elevati mostra una curva perfettamente sovrapponibile a quella delle scorie, mentre la miscela FORSU+fanghi presenta un comportamento assimilabile, sempre per pH elevati, a quello della FORSU.



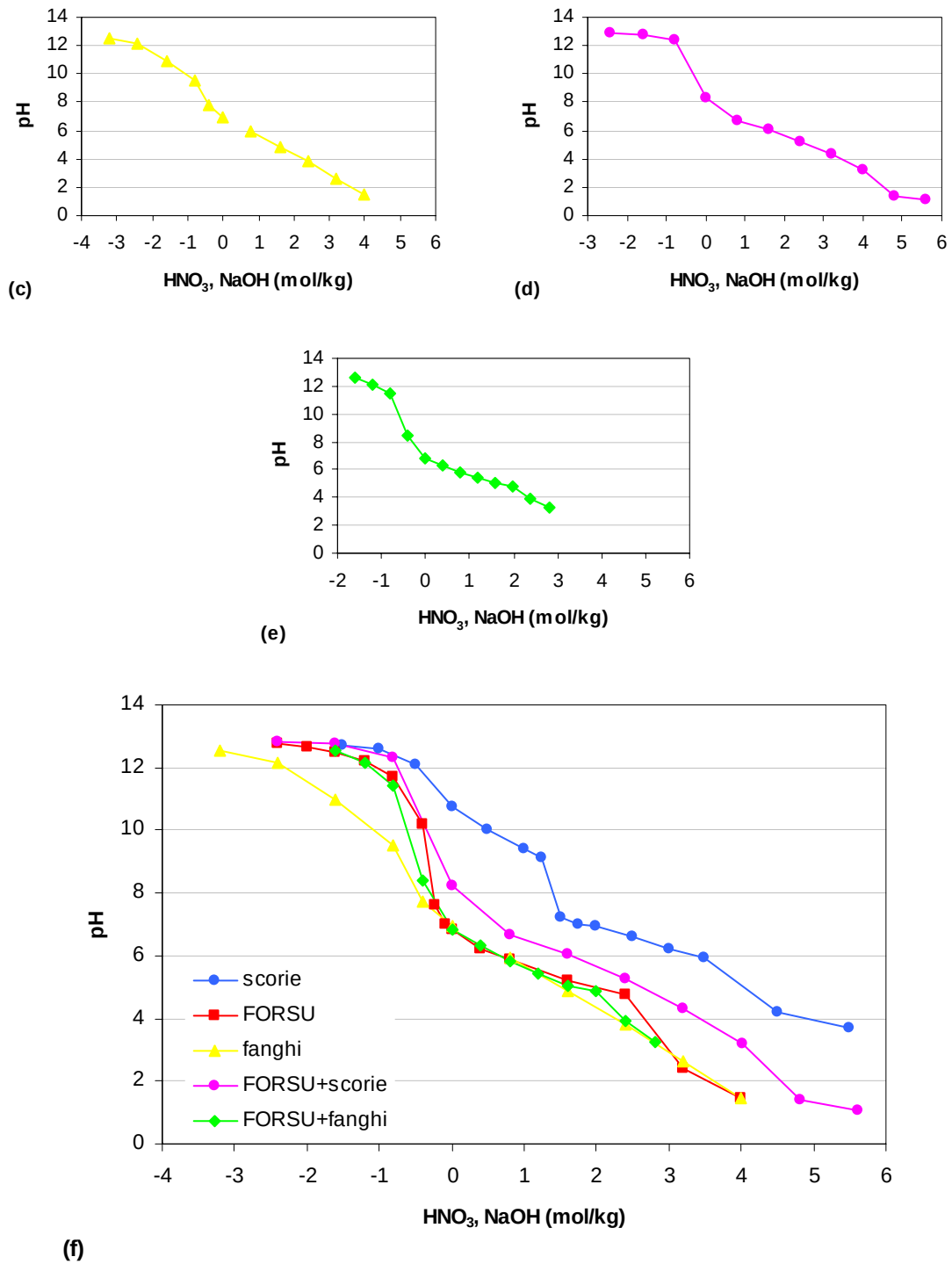


Figura 8.12 – ANC/BNC per i diversi materiali (i valori negativi indicano l'aggiunta di NaOH, quelli positivi di HNO_3) (a: FORSU; b: scorie; c: fanghi; d: FORSU+scorie; e: FORSU+fanghi; f: quadro di insieme)

All'interno del corpo discarica il parametro ANC può risultare molto importante: la presenza di materiali con alti valori di ANC può facilitare l'instaurarsi della fase metanigena, contraddistinta da una più rapida degradazione della sostanza organica, riducendo in tal modo la durata della fase acida, con vantaggi per quanto riguarda sia la

solubilizzazione di quei metalli che presentano solubilità maggiore a pH acidi, sia la produzione di biogas che risulterà complessivamente minore e comunque concentrata in un lasso di tempo più breve.

8.4.1. Curve di solubilità dei metalli in funzione del pH

Di seguito vengono riportate le curve di solubilità, che rappresentano la concentrazione dei metalli analizzati negli eluati di test di lisciviazione a pH costante, espresse per unità di peso di sostanza secca, in funzione del pH.

8.4.1.1. Arsenico

Per quanto riguarda l'As, non è stato possibile costruire le curve di solubilità per i rifiuti ad elevato contenuto organico, a causa delle difficoltà di separazione e di lettura all'assorbimento atomico soprattutto a pH alcalini.

In figura 8.13 è mostrata la curva ottenuta per le scorie, che presenta un andamento decrescente con il pH.

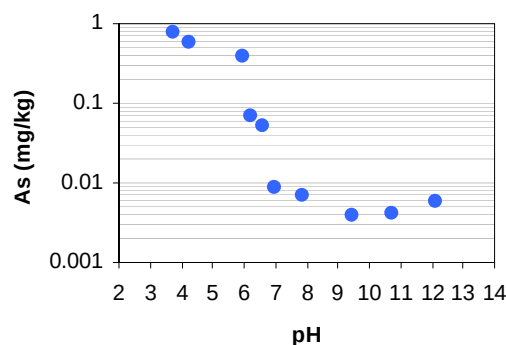


Figura 8.13 – Solubilità dell'As per le scorie

8.4.1.2. Cadmio

Nelle figure 8.14 sono mostrate le curve di solubilità del Cd per i diversi rifiuti testati; nel caso delle scorie, la massima lisciviazione si ha a pH bassi con un minimo in corrispondenza di pH 8÷10; non si nota un significativo aumento nella lisciviazione a pH alcalini (Dijkstra *et al.*, 2002; van der Sloot, 1996), che risulta invece più evidente per i materiali ad elevato contenuto di sostanza organica: sia i fanghi che la FORSU presentano un minimo intorno alla neutralità (van der Sloot, 1996).

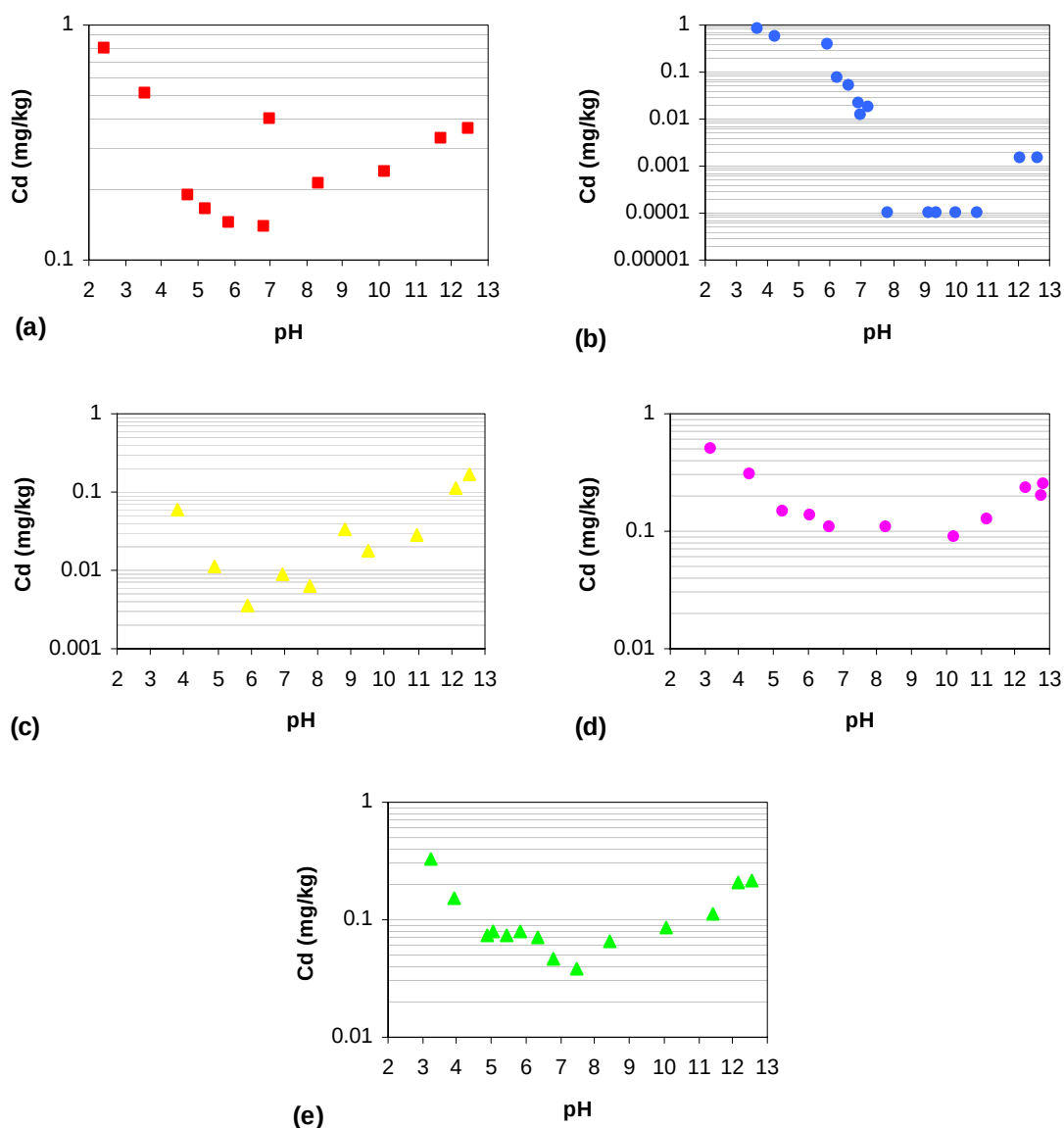


Figura 8.14 – Solubilità del Cd per i diversi materiali (a: FORSU; b: scorie; c: fanghi; d: FORSU+scorie; e: FORSU+fanghi)

Le miscele presentano un andamento intermedio rispetto ai due materiali di cui sono costituite (figure 8.15), anche se per la miscela FORSU+scorie il comportamento del Cd sembra assimilabile a quello ottenuto per la FORSU.

Per tutte le matrici analizzate, la solubilità massima è regolata dalla disponibilità precedentemente determinata.

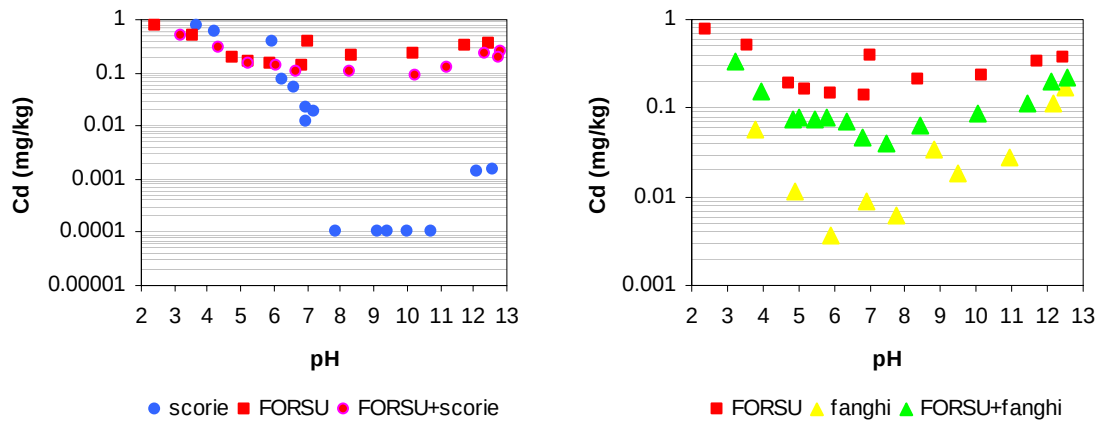


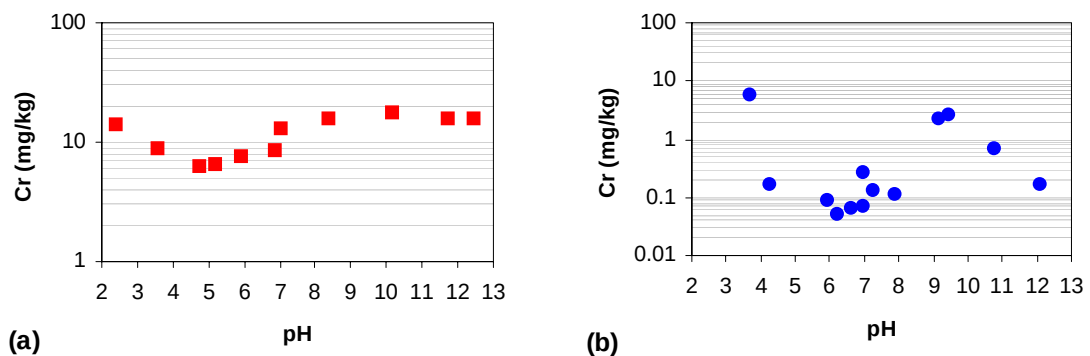
Figura 8.15 – Solubilità del Cd nelle miscele: confronto con i materiali costituenti

8.4.1.3. Cromo

Per tutti i rifiuti testati la curva di solubilità presenta un andamento oscillante tra un minimo in campo acido o debolmente acido ($\text{pH} = 4 \div 6$) ed un massimo relativo in campo alcalino ($\text{pH} > 10$); valori significativi si riscontrano anche a pH fortemente acidi ($\text{pH} < 4$) per le scorie (van der Sloot, 2002), la FORSU e le due miscele, mentre i fanghi presentano una lisciviazione significativa solamente a pH alcalini (figure 8.16).

Anche per il Cr la solubilità è regolata dalla disponibilità, con i valori massimi prossimi a quest'ultima; solamente le scorie ed i fanghi mostrano concentrazioni negli eluati inferiori all'availability totale.

Anche in questo caso le miscele mostrano un andamento intermedio rispetto ai due materiali di cui sono composte, anche se si verifica per entrambe una tendenza a ricalcare il comportamento della FORSU che le compone per il 70% e l'85% rispettivamente (figure 8.17).



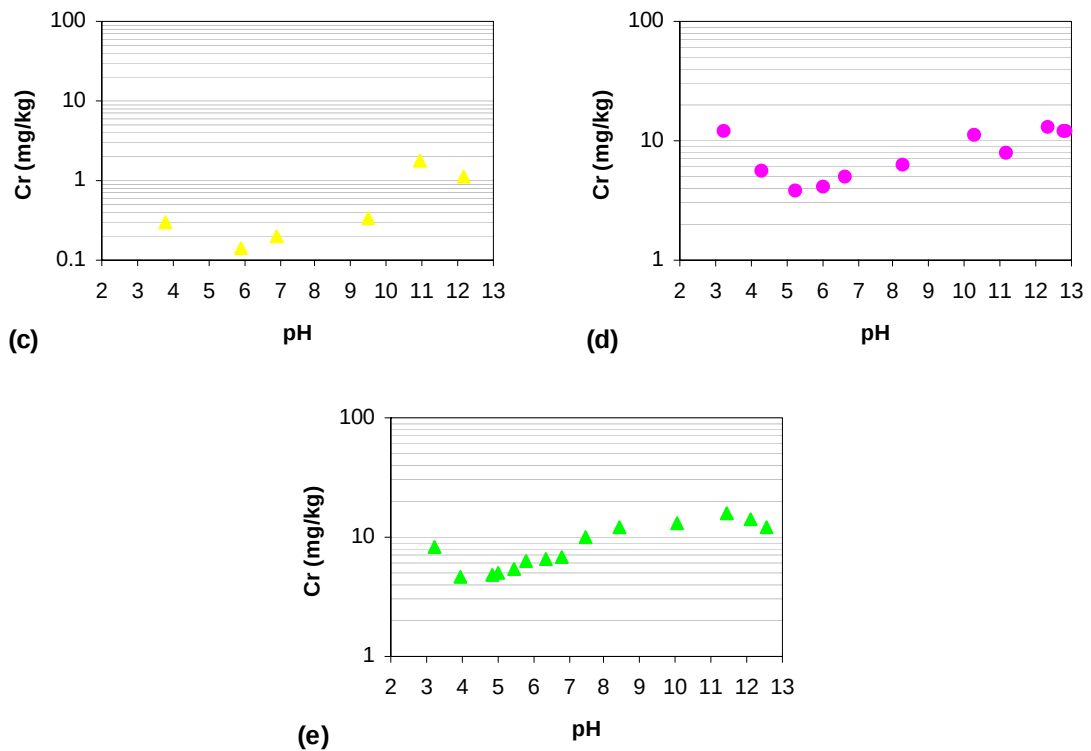


Figura 8.16 – Solubilità del Cr per i diversi materiali (a: FORSU; b: scorie; c: fanghi; d: FORSU+scorie; e: FORSU+fanghi)

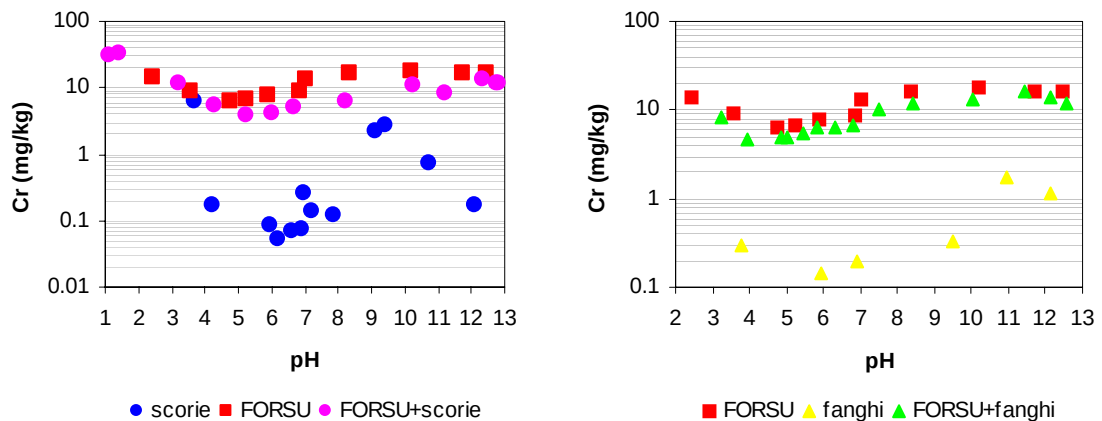


Figura 8.17 – Solubilità del Cr nelle miscele: confronto con i materiali costituenti

8.4.1.4. Rame

Per il Cu, che presenta una spiccata affinità per il DOC (Meima *et al.*, 1999), si ritrova un andamento diverso per i diversi materiali analizzati, come mostrato nelle figure 8.18: nel caso delle scorie – prevalentemente inorganiche – la solubilità decresce all'aumentare del pH fino a 10, in corrispondenza del punto di minimo; per pH maggiori si ha un seppur lieve aumento di lisciviabilità (van der Sloot, 1996; Dijkstra *et al.*,

2002); per la FORSU e per i fanghi – ad elevato contenuto di sostanza organica – si ha un rilascio più significativo a pH alcalini con un andamento nettamente crescente (van der Sloot, 1999a).

Si può osservare che nel caso di FORSU, scorie e della loro miscela la solubilità massima è dominata dalla disponibilità; per i fanghi e per la miscela di questi con la FORSU la disponibilità risulta minore della solubilità in campo alcalino ($\text{pH} > 8$), probabilmente a causa dello spiccato aumento delle concentrazioni nell'eluato in tale campo di pH, non investigato con il test NEN 7341.

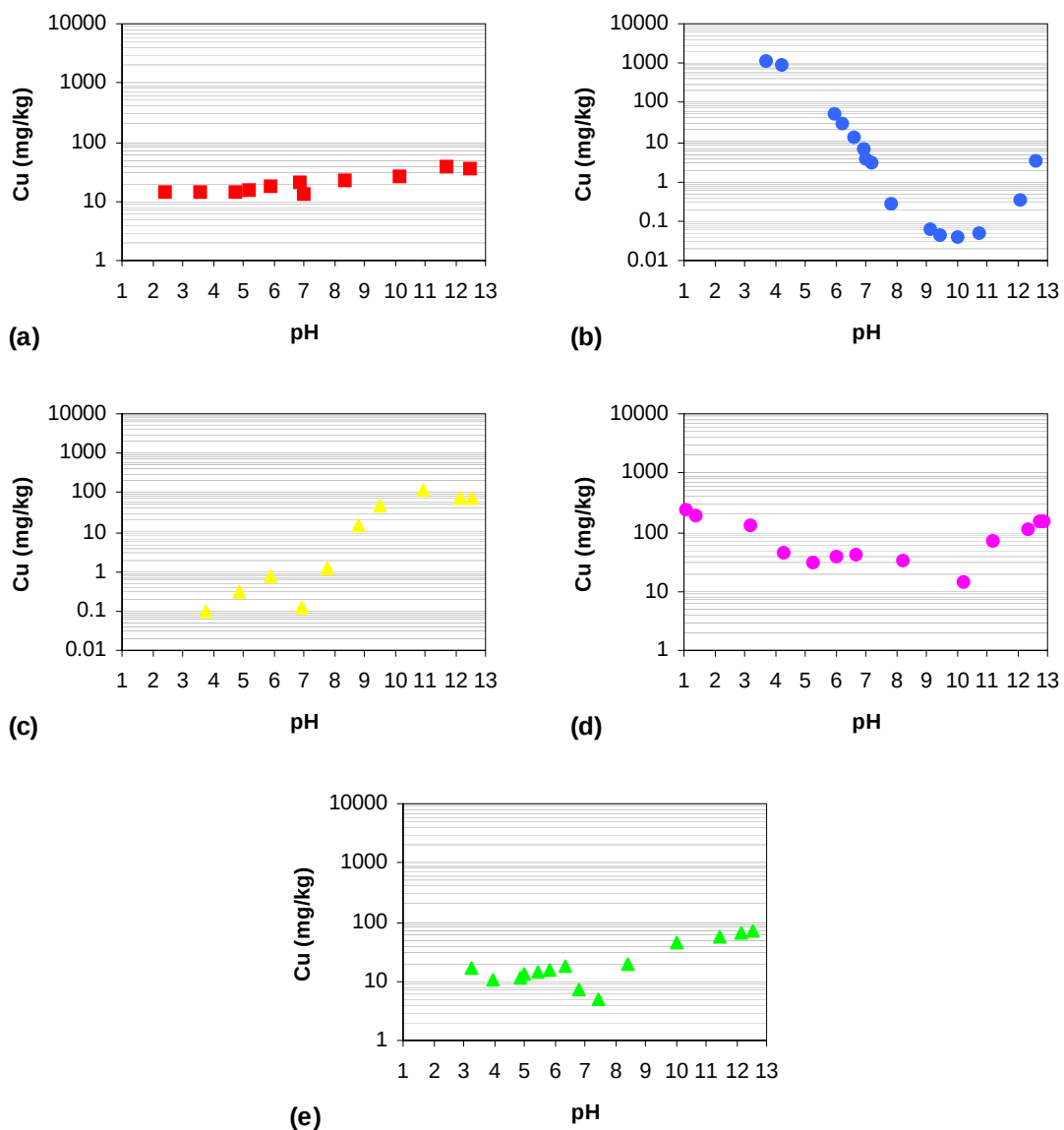


Figura 8.18 – Solubilità del Cu per i diversi materiali materiali (a: FORSU; b: scorie; c: fanghi; d: FORSU+scorie; e: FORSU+fanghi)

Nelle figure 8.19 sono mostrate con maggiore dettaglio le curve relative alle miscele confrontate con quelle dei rifiuti che le compongono. Per la miscela FORSU+scorie prevale nettamente il comportamento delle scorie a pH acidi, con un incremento della solubilità, mentre a pH alcalini la curva si sovrappone a quella della FORSU; nell'altra miscela, la solubilità massima si riscontra a pH alcalino, come per le due matrici che la costituiscono: anche in questo caso la curva ricalca quella della FORSU, eccetto nel campo di pH 6÷8, nel quale si nota una deviazione della curva dovuta all'effetto dei fanghi.

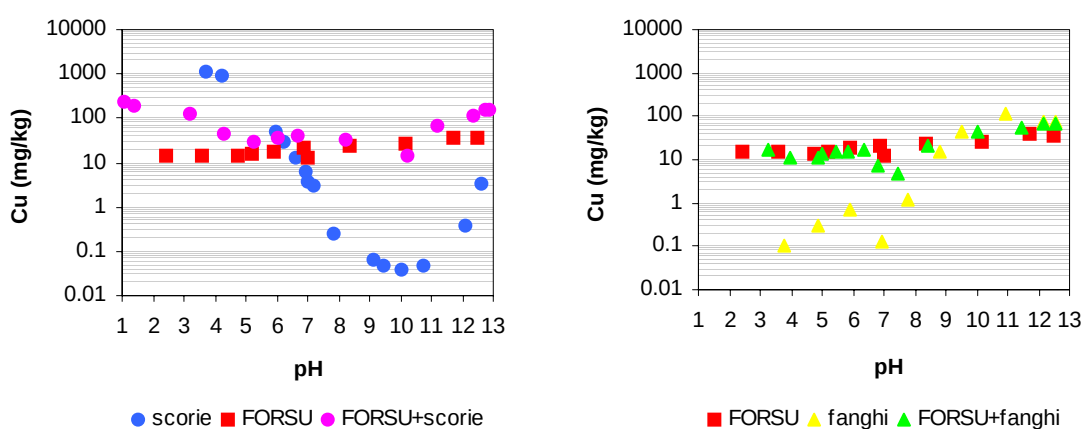


Figura 8.19 – Solubilità del Cu nelle miscele: confronto con i materiali costituenti

8.4.1.5. Molibdeno

Le figure 8.20 mostrano le curve di solubilità ottenute per il Mo; per la FORSU si sono ottenuti valori piuttosto irregolari, che non consentono di individuare un trend significativo, eccetto per il fatto che in campo fortemente alcalino le concentrazioni nell'eluato sono risultate sempre al di sotto dei limiti di rilevabilità dello strumento. Per le scorie il valore si è mantenuto sempre all'incirca costante, oscillando intorno ad un valore medio di circa 0.5 mg/kg. La curva relativa ai fanghi presenta invece un andamento crescente con il raggiungimento di un valore pressoché costante per pH > 6, circa pari a 0.3 mg/kg.

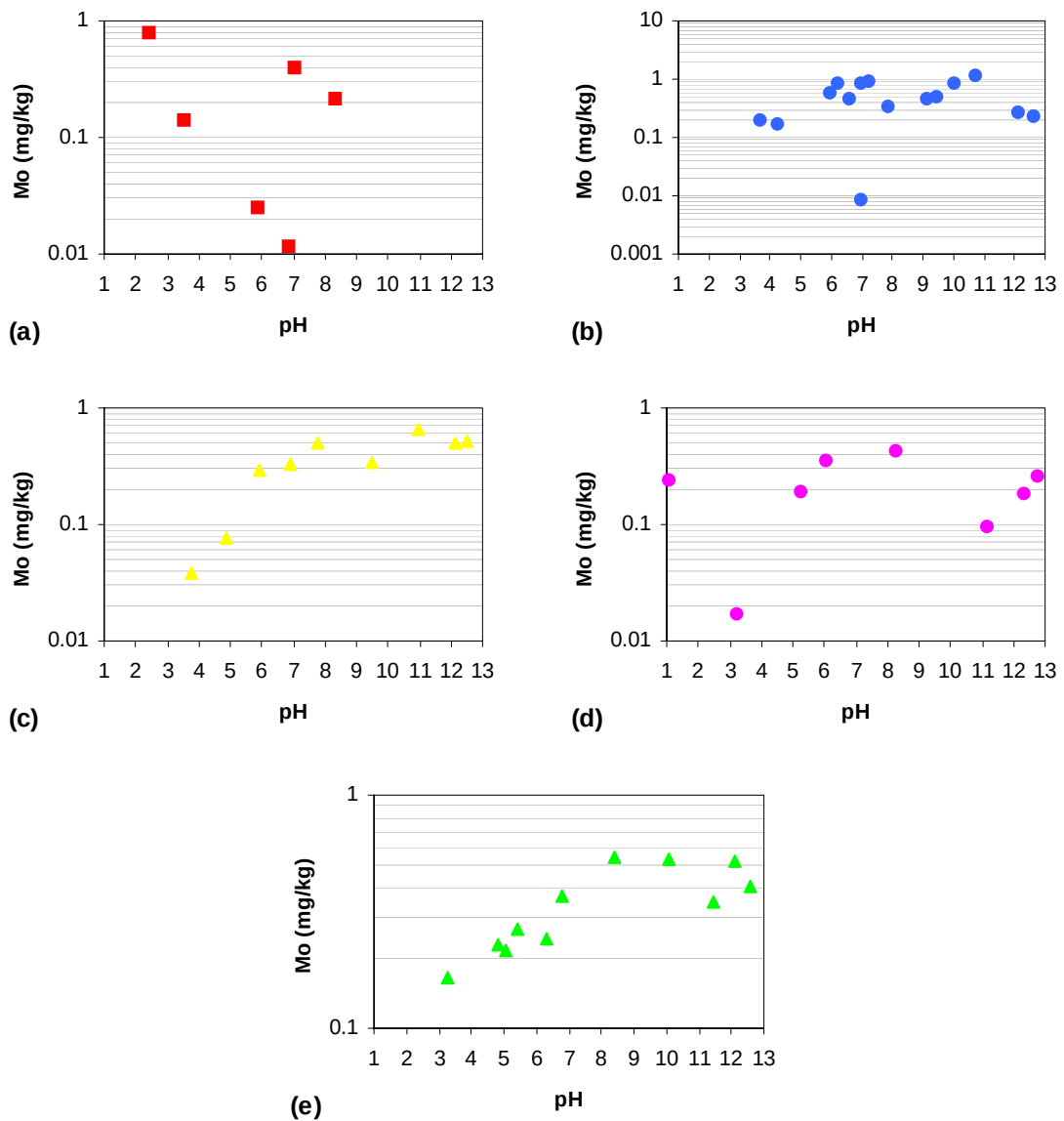


Figura 8.20 – Solubilità del Mo per i diversi materiali (a: FORSU; b: scorie; c: fanghi; d: FORSU+scorie; e: FORSU+fanghi)

Per quanto riguarda le miscele, mostrate più in dettaglio nelle figure 8.21, il comportamento è ancora una volta intermedio tra quello dei loro costituenti; la miscela di FORSU e scorie presenta una curva oscillante intorno ad un valore medio di circa 0.2 mg/kg, che si mantiene costante per tutti i campi di pH investigati; la seconda miscela, invece, mostra un comportamento assimilabile a quello dei fanghi, sia per la forma della curva, sia per i valori di concentrazione ottenuti negli eluati, in particolare in campo neutro ed alcalino.

Per tutti i rifiuti e le miscele testati, la solubilità è dominata dalla disponibilità, essendo il valore di quest'ultima sempre superiore alle concentrazioni massime rilevate negli eluati.

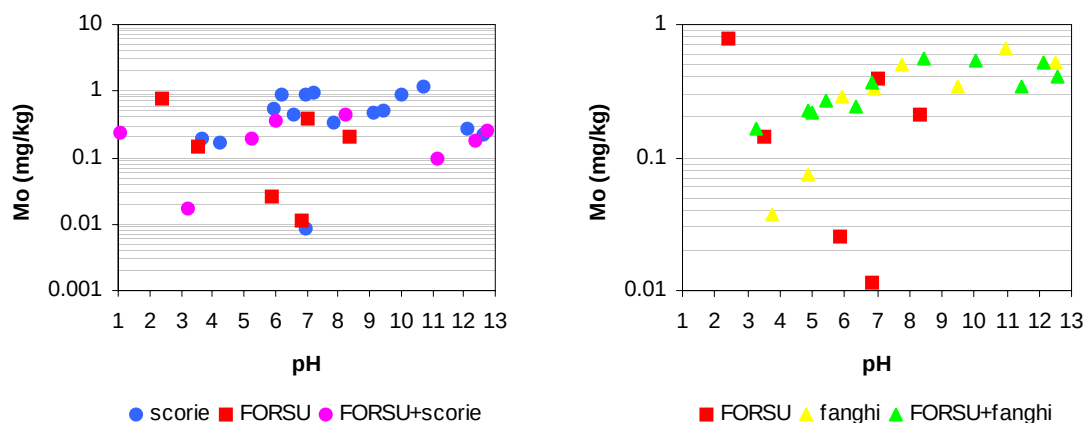


Figura 8.21 – Solubilità del Mo nelle miscele: confronto con i materiali costituenti

8.4.1.6. Nichel

Anche il Ni mostra un comportamento differente per i rifiuti prevalentemente inorganici, come le scorie, o organici, come la FORSU e i fanghi, come mostrato nelle figure 8.22. Si può notare, infatti, che le scorie presentano una lisciviazione massima a pH in campo acido, con un minimo in corrispondenza di 9÷11 ed una tendenza a risalire per pH maggiori (Dijkstra *et al.*, 2002). Per i rifiuti organici, invece, il minimo di concentrazioni si ottiene per pH tra 5 e 6 per FORSU e fanghi, rispettivamente, con un incremento della solubilità per pH alcalini.

Il comportamento delle miscele è mostrato anche in dettaglio nelle figura 8.23; per la miscela FORSU+scorie si può osservare un comportamento sovrapponibile a quello della FORSU per pH in campo acido; la presenza delle scorie influenza la solubilità in campo alcalino, generando un minimo di concentrazione a pH 10, assente completamente nella curva della FORSU; per la seconda miscela, la curva di solubilità è sovrapponibile per forma e concentrazioni a quella della FORSU fino a pH neutro; da questo punto in poi la curva si distacca da entrambe quelle delle sue componenti, con concentrazioni più basse, ma comunque crescenti con il pH.

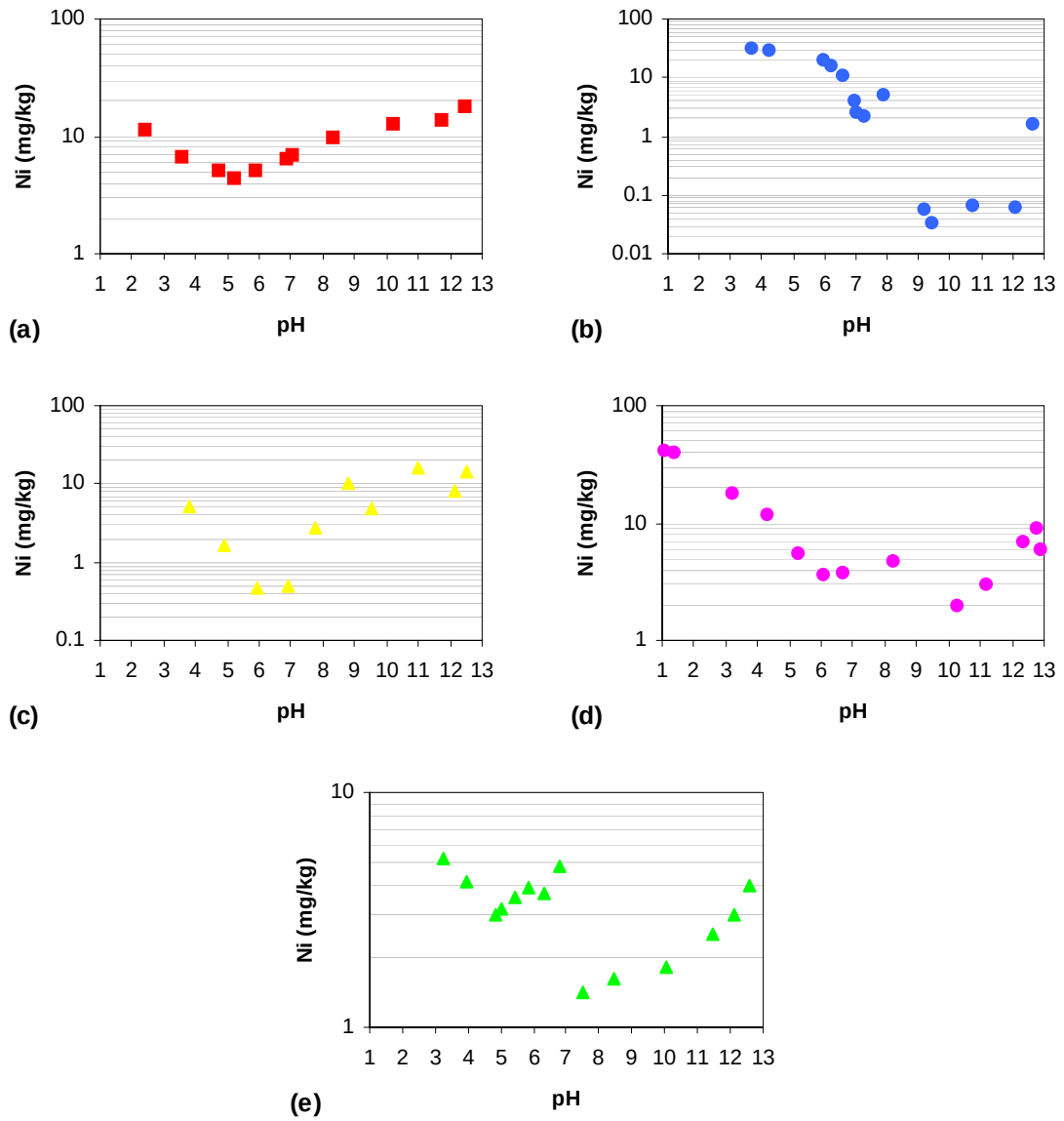


Figura 8.22 – Solubilità del Ni per i diversi materiali (a: FORSU; b: scorie; c: fanghi; d: FORSU+scorie; e: FORSU+fanghi)

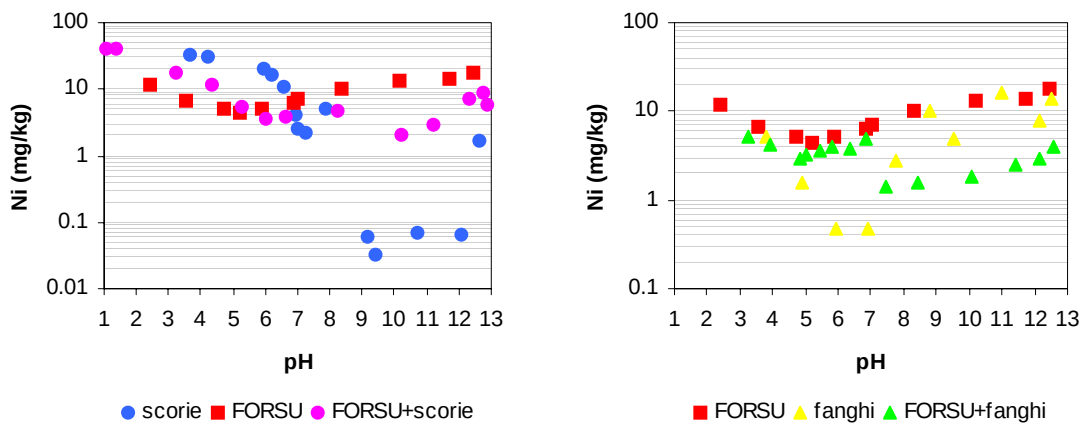


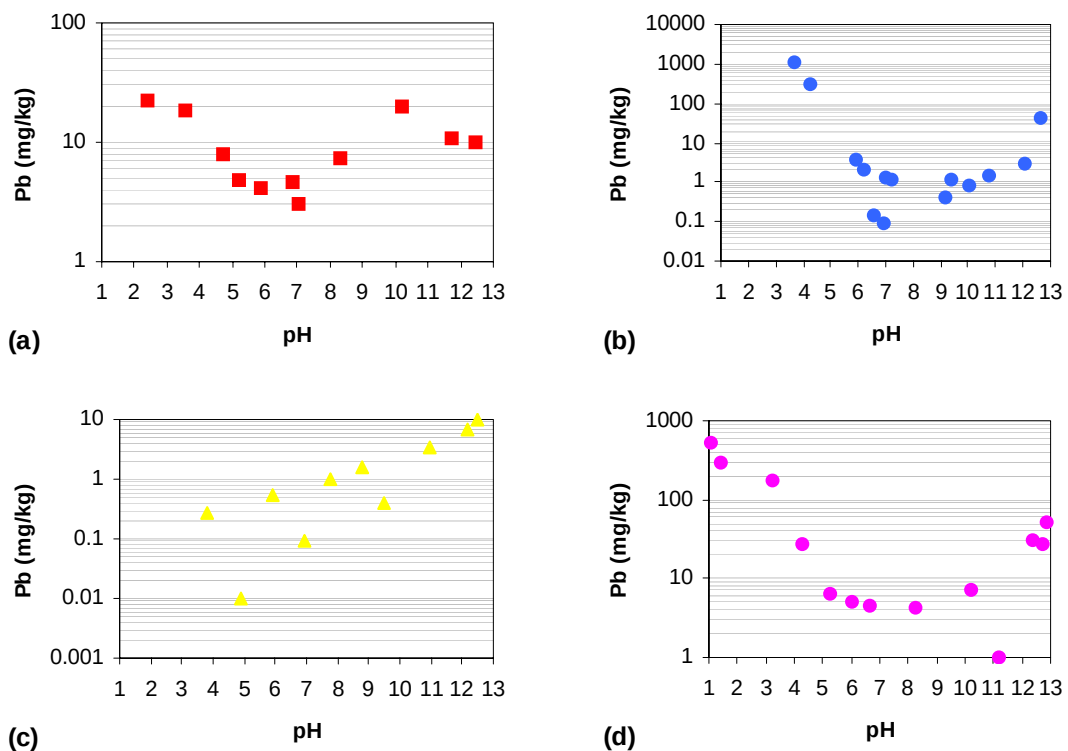
Figura 8.23 – Solubilità del Ni nelle miscele: confronto con i materiali costituenti

Per tutti i rifiuti la solubilità è limitata dalla disponibilità; solo per la miscela FORSU+scorie tale valore è minore della solubilità massima, riscontrata per $\text{pH} < 4$, campo non investigato con il test NEN 7341.

8.4.1.7. Piombo

Anche il Pb, le cui curve di solubilità sono mostrate nelle figure 8.24 si nota un comportamento simile al variare del contenuto di sostanza organica dei rifiuti: la forma delle curve è piuttosto simile, con i punti di minimo relativi in campo lievemente acido per la FORSU e in campo lievemente alcalino per le scorie (Dijkstra *et al.*, 2002); solo i fanghi presentano una curva dissimile, crescente con il pH in maniera quasi lineare..

Per le due miscele, le curve di solubilità risultano pressoché sovrapponibili a quella della FORSU, sia per la forma che per i valori delle concentrazioni di Pb rilevate negli eluati; solo in campo fortemente acido ($\text{pH} < 3$) la miscela FORSU+scorie sembra risentire della presenza delle scorie con un incremento di solubilità rispetto alla FORSU (figure 8.25).



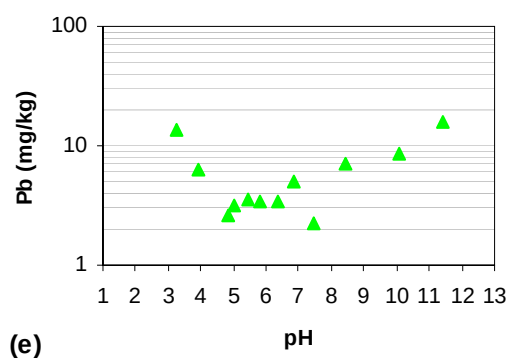


Figura 8.24 – Solubilità del Pb per i diversi materiali materiali (a: FORSU; b: scorie; c: fanghi; d: FORSU+scorie; e: FORSU+fanghi)

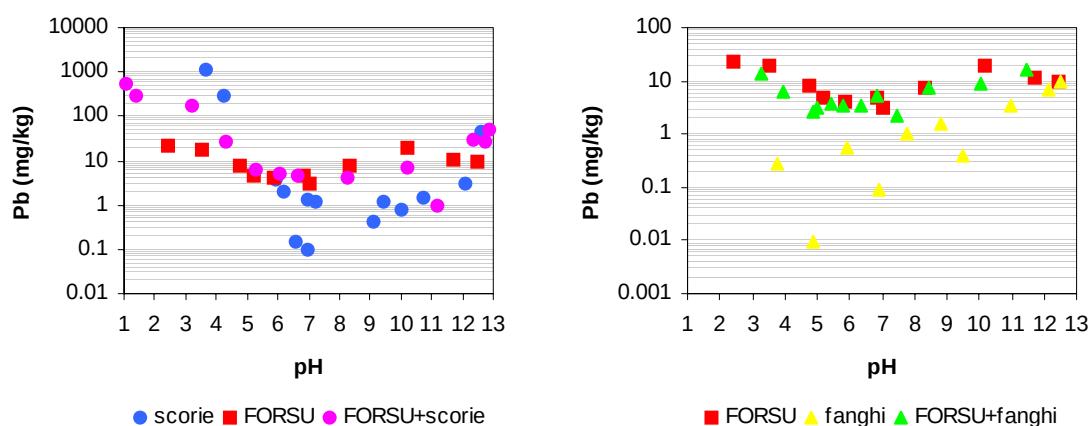


Figura 8.25 – Solubilità del Pb nelle miscele: confronto con i materiali costituenti

Per quanto riguarda il confronto con i valori ottenuti del NEN 7341, il rilascio è limitato per tutti i rifiuti analizzati dalla disponibilità alla lisciviazione, che solo per i fanghi e per la miscela FORSU+fanghi risulta inferiore alle solubilità massime riscontrate per pH estremi ($\text{pH} > 8$ e $\text{pH} < 4$).

8.4.1.8. Antimonio

La determinazione dell'antimonio nella matrici a prevalente contenuto di organico ha generato problemi, sia dal punto di vista della separazione degli eluati in particolare a pH alcalini, sia soprattutto per la lettura all'assorbimento atomico; tali problemi sono stati rilevati in misura minore per le scorie, che mostrano una solubilità del Sb lievemente crescente con il pH (figura 8.26) (Köster e Vehlow, 1998); la lisciviazione risulta inoltre limitata dalla disponibilità, a cui tendono il valori massimi dell'antimonio negli eluati.

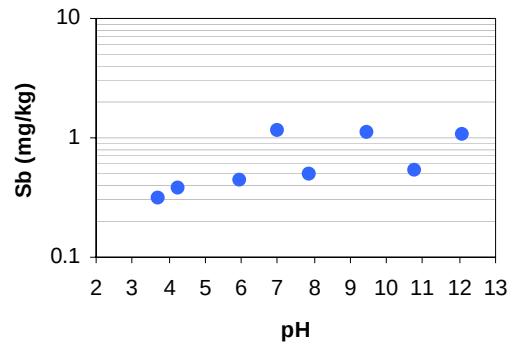
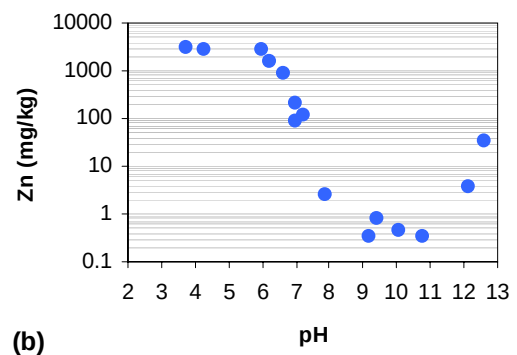
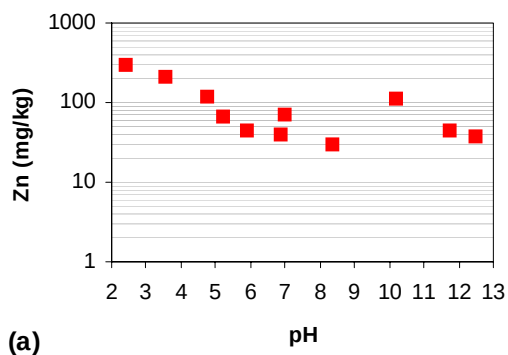


Figura 8.26 – Solubilità del Sb per le scorie

8.4.1.9. Zinco

Per lo Zn il massimo della solubilità si ottiene sempre a pH bassi (van der Sloot, 2001a), con una crescita, di diversa entità a seconda del rifiuto, in campo fortemente alcalino (figure 8.27). La solubilità mostra valori di minimo relativo per pH intorno alla neutralità per i fanghi (van der Sloot, 1996) e per pH in campo alcalino per la FORSU e le scorie (Dijkstra *et al.*, 2002; van der Sloot, 2002; van der Sloot, 1996); per entrambe le miscele, le curve, mostrate anche nelle figure 8.28, presentano un andamento sovrapponibile a quello della FORSU, sia per forma che per concentrazioni; solo la miscela FORSU+scorie in campo di pH < 6 se ne distacca, con valori più alti, che si avvicinano a quelli ottenuti per la scorie; l'altra miscela mostra invece valori sovrapponibili a quelli dei fanghi solamente per pH > 12.

Per tutti i rifiuti testati la lisciviazione viene limitata dalla disponibilità totale.



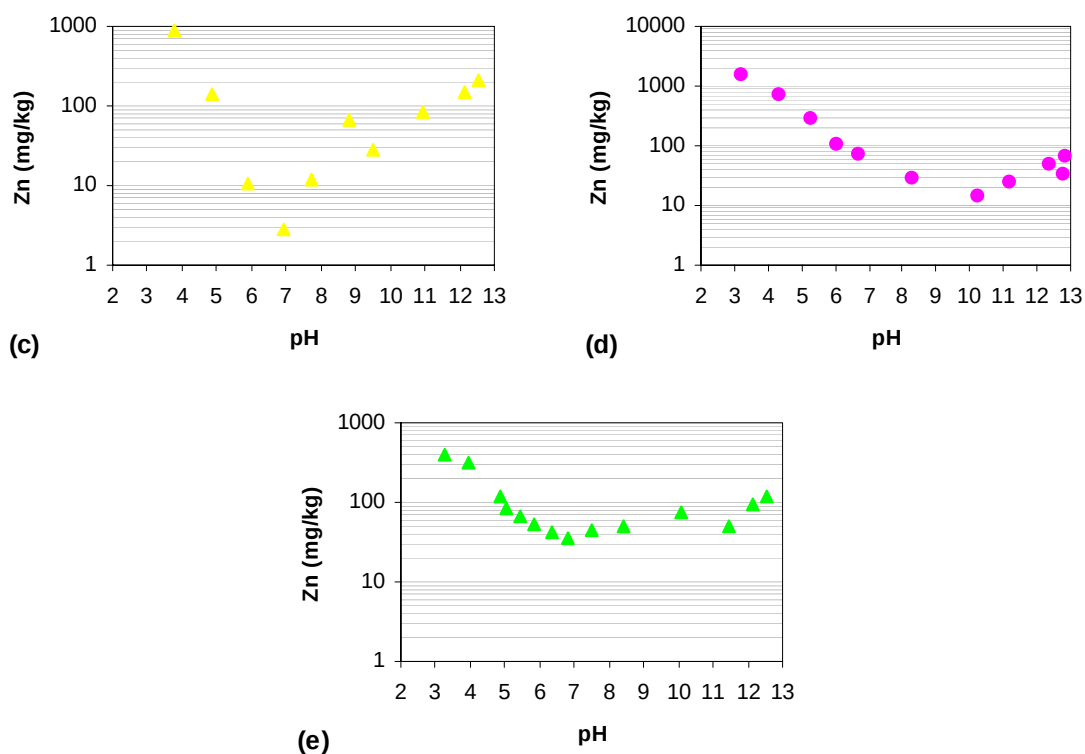


Figura 8.27 – Solubilità del Zn per i diversi materiali (a: FORSU; b: scorie; c: fanghi; d: FORSU+scorie; e: FORSU+fanghi)

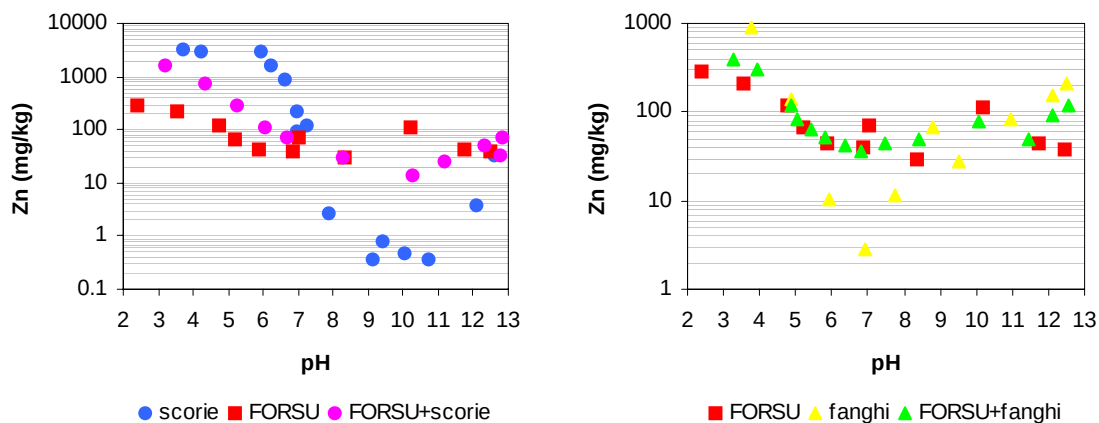


Figura 8.28 – Solubilità del Zn nelle miscele: confronto con i materiali costituenti

Dallo studio di tutti i grafici sopra riportati e commentati, ottenuti per i metalli studiati, si può notare come la solubilità dei metalli nelle miscele sia generalmente sovrapponibile a quella della FORSU.

In generale la solubilità dei metalli è maggiore a pH acidi, ma in alcuni casi, in particolare con materiali ad elevato contenuto di sostanza organica, le curve tendono a risalire in maniera non trascurabile a pH alcalini.

8.4.2. Curve di solubilità per ciascun materiale testato

Di seguito vengono presentate le curve dei diversi metalli analizzati per ciascun rifiuto testato.

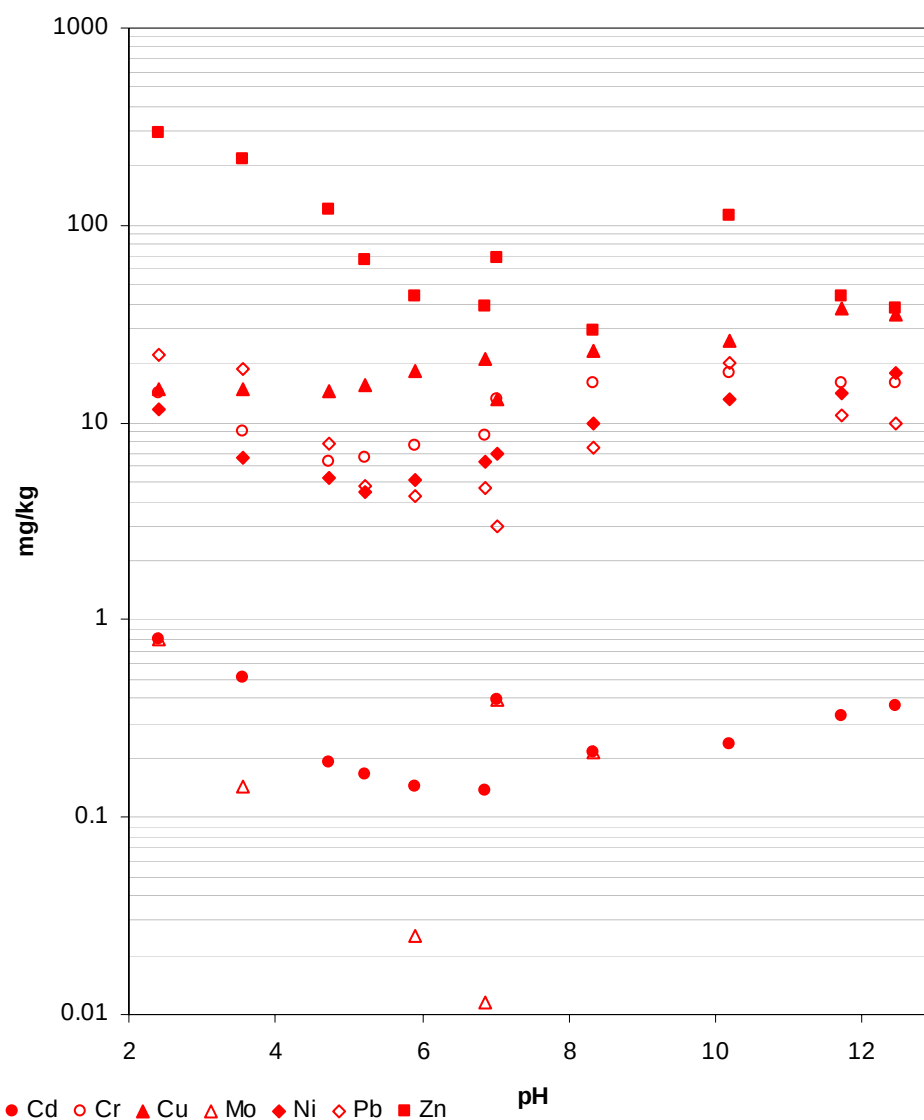


Figura 8.29 – Curve di solubilità dei diversi metalli dalla FORSU

Per la FORSU (Figura 8.29) si ottiene per tutti i metalli un comportamento piuttosto simile, con un andamento inizialmente decrescente al crescere del pH, con un minimo relativo sempre intorno alla neutralità; le concentrazioni crescono poi all'aumentare del pH con un massimo relativo localizzato sempre intorno a pH 10; si ricorda che le curve

per l'As e il Hg non sono rappresentate e quella del Mo non è completa, a causa delle difficoltà analitiche riscontrate, soprattutto in campo alcalino, per materiali ad elevato contenuto di sostanza organica.

La Figura 8.30 mostra le curve di solubilità ottenute per le scorie; As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn mostrano un andamento simile, con concentrazioni massime e piuttosto elevate in corrispondenza di pH acidi e concentrazioni minime (di 3-4 ordini di grandezza inferiori alle massime) per pH tra 9 ed 11; per valori di pH più elevati (maggiori di 12) si riscontrano lievi incrementi delle concentrazioni. Cr, Mo, e Sb presentano un comportamento differente, con massimi di concentrazioni per pH basici.

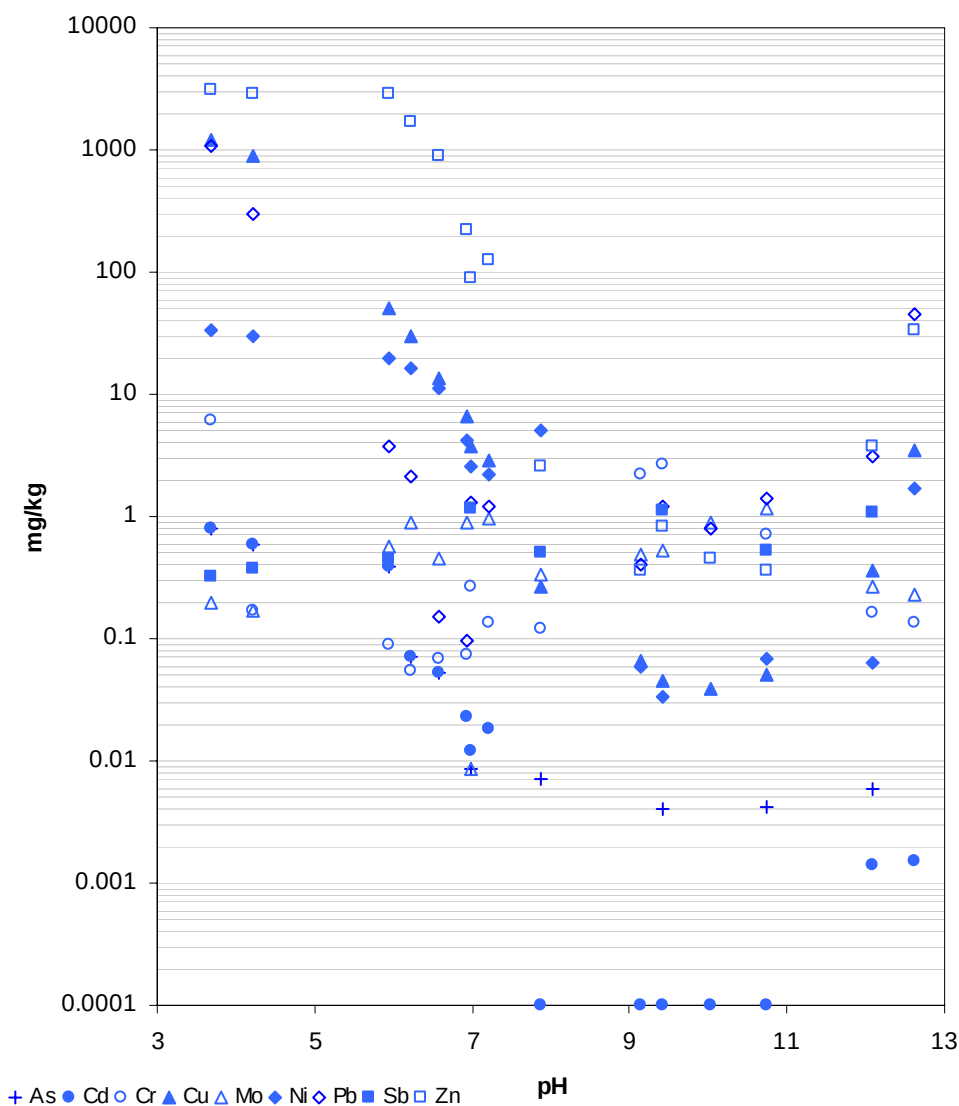


Figura 8.30 – Curve di solubilità dei diversi metalli dalle scorie

Per il fango (Figura 8.31), tutti i metalli presentano un minimo di concentrazione negli eluati in corrispondenza di pH in campo lievemente acido-neutro (5-7), e valori progressivamente crescenti all'aumentare del pH; solo il Mo ed il Cu mostrano curve sempre crescenti con il pH.

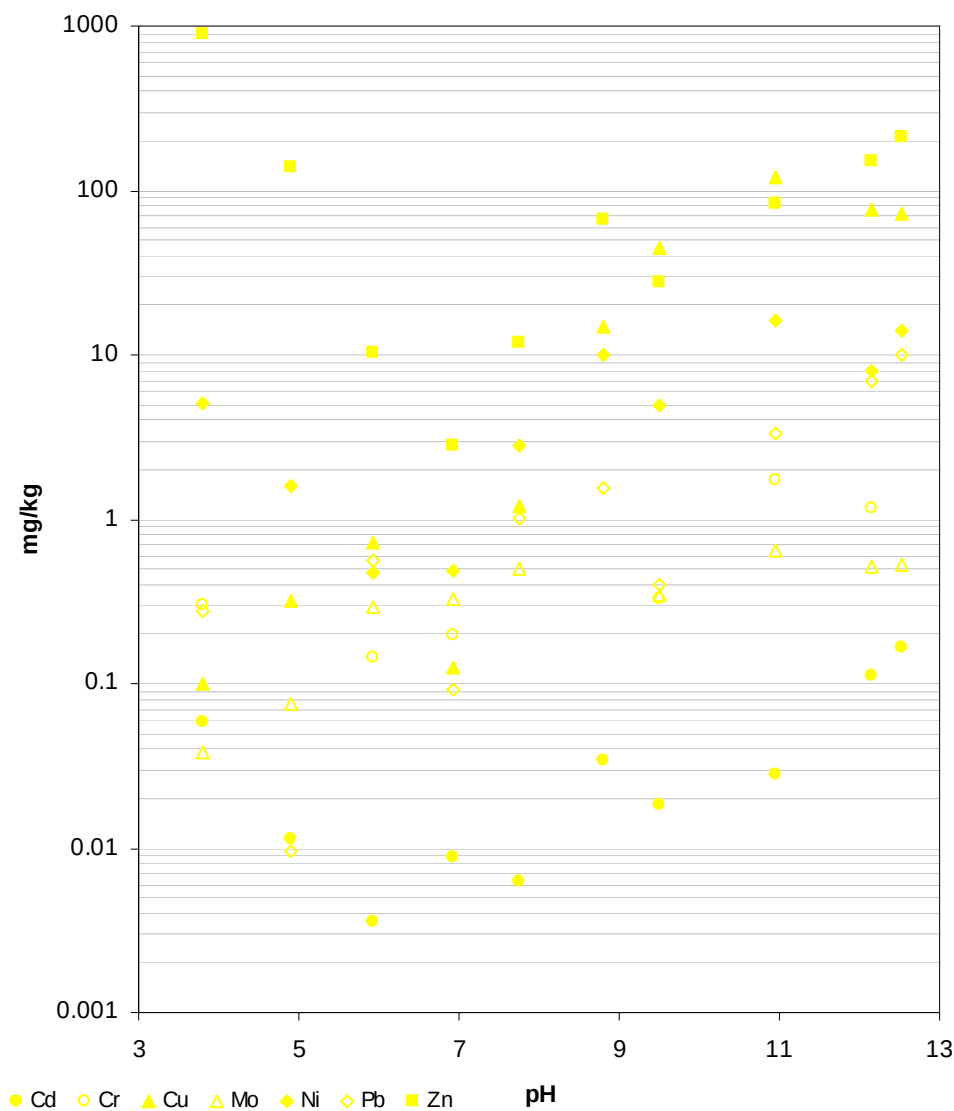


Figura 8.31 – Curve di solubilità dei diversi metalli dai fanghi

La miscela FORSU+scorie, come mostrato in Figura 8.32, presenta curve di solubilità piuttosto simili per i diversi metalli e con differenze di lisciviabilità al massimo di un ordine di grandezza al variare del pH. Tutti i metalli presentano valori minimi di concentrazione negli eluati in corrispondenza di pH neutri o alcalini; l'unica eccezione è

rappresentata dal Mo, il cui minimo di concentrazione si rileva per pH circa pari a 3, con un massimo relativo in campo basico.

Riguardo la miscela FORSU+fanghi (Figura 8.33), i metalli analizzati si possono suddividere in base al loro comportamento in due gruppi: Cd, Ni e Zn, che mostrano una concentrazione minima a pH intorno alla neutralità o in campo lievemente alcalino; Cr, Cu, Mo e Pb, che mostrano invece solubilità crescenti con il pH con minimi relativi poco accentuati in campo acido.

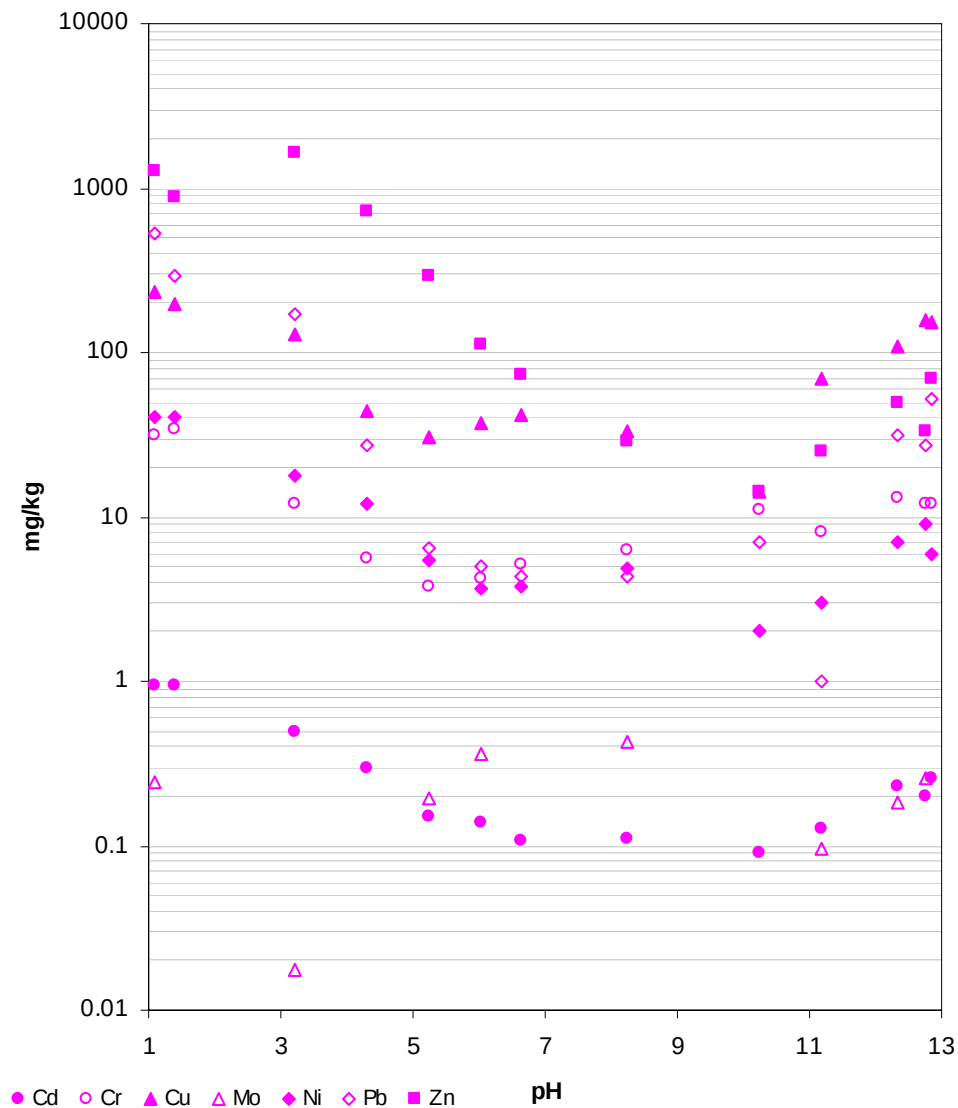


Figura 8.32 – Curve di solubilità dei diversi metalli dalla miscela FORSU+scorie

E' possibile concludere che ciascun rifiuto presenta un comportamento generalizzabile e ripetibile per tutti i metalli, dovuto principalmente alle caratteristiche del rifiuto, quali

contenuto di sostanza organica, di solfati, di cloruri, ecc., salvo l'esistenza di alcune eccezioni, frequentemente rappresentate dal Mo, che per tutti i rifiuti mostra curve di solubilità crescenti con il pH con il pH, con massimi di rilascio in campo alcalino.

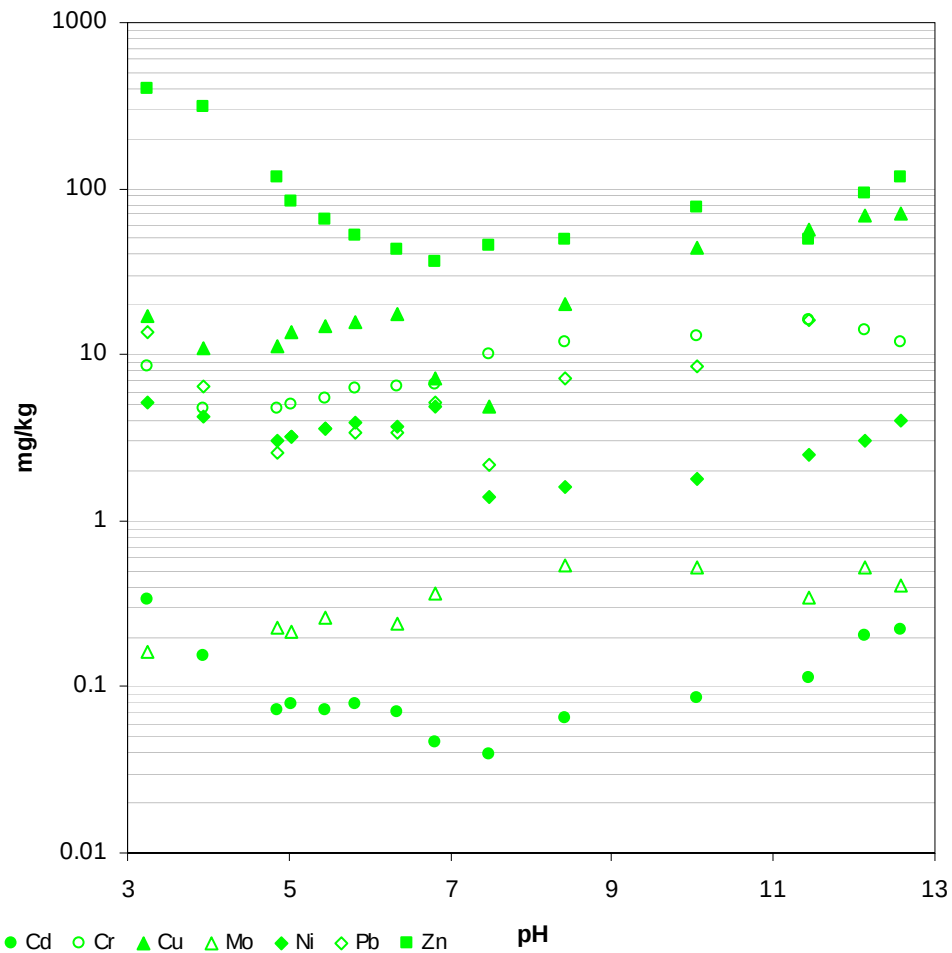


Figura 8.33 – Curve di solubilità dei diversi metalli dalla miscela FORSU+fanghi

8.5. Test di lisciviazione

Di seguito vengono presentati i risultati ottenuti dall'applicazione dei test di lisciviazione in batch a tutti i materiali e le loro miscele. I test applicati sono il TCLP ed i test europei prEN 12457-1 e prEN 12457-2.

8.5.1. FORSU

La FORSU, a differenza delle scorie, ha creato diversi problemi riguardo alle seguenti operazioni:

- macinazione: il mulino a sfere non è stato sufficiente per ridurre le dimensioni a causa della consistenza fibrosa della FORSU; si è dunque dovuto utilizzare un mulino a coltelli con lame al titanio in grado di tagliare il materiale;
- filtrazione dell'eluato: l'elevata presenza di sostanza organica e di particelle colloidali ha reso la filtrazione molto lenta, nonostante il periodico ricambio del filtro;
- lettura dei metalli in assorbimento atomico: in particolare la lettura di As, Hg e Sb, che richiede l'utilizzo del sistema a idruri, ha incontrato difficoltà a causa dell'elevato contenuto di organico: lo schiumeggiamento provocato dalla reazione con il sodio boroidruro ha più volte rischiato di sporcare la cella al quarzo dello strumento.

8.5.1.1. TCLP

Il test TCLP è stato eseguito seguendo la procedura riportata nel capitolo 6; nella fase preliminare del test si è valutato il tipo di soluzione estraente da utilizzare; su una porzione di campione, cui è stata aggiunta acqua distillata, si è misurato il pH dopo 10 minuti di agitazione su agitatore magnetico; il valore così ottenuto è stato di 7.81: risultando maggiore di 5 è stato necessario effettuare un secondo stadio con aggiunta di HCl 1N e riscaldamento su piastra a 50°C; il pH misurato dopo questa fase è risultato pari a 5.38: essendo tale valore maggiore di 5, è stato utilizzato per il test il fluido estraente n.2.

Al termine del test sono stati misurati sull'eluato i parametri mostrati in tabella 8.3

Dopo centrifugazione e filtrazione a gravità con filtri ALBET 140 con pori tra 15 e 20 μm e filtrazione con apparato filtrante sotto vuoto con filtri di acetato di cellulosa con pori da 0.45 μm , parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, cloruri, solfati (tabella 8.4) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.34); il valore elevato del COD, che si riscontra in tutti gli eluati ottenuti dal TCLP, è dovuto anche alle modalità di esecuzione del test: l'impiego di acido acetico implica l'aggiunta alla soluzione di 1.067 mg di carbonio organico per ogni ml di CH_3COOH utilizzato.

Parametro	Valore
pH	5.60
Conducibilità (mS/cm)	6.70
TDS (g/l)	3.37
Eh (mV)	109.20

Tabella 8.3 – Valori misurati sull'eluato del TCLP sulla FORSU

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD	7971.04	159420.8
BOD ₅	4600.00	92000.00
SO ₄ ²⁻	664.00	13280.0
Cl ⁻	283.62	5672.4

Tabella 8.4 – Valori degli analiti misurati dopo filtrazione sull'eluato del TCLP sulla FORSU

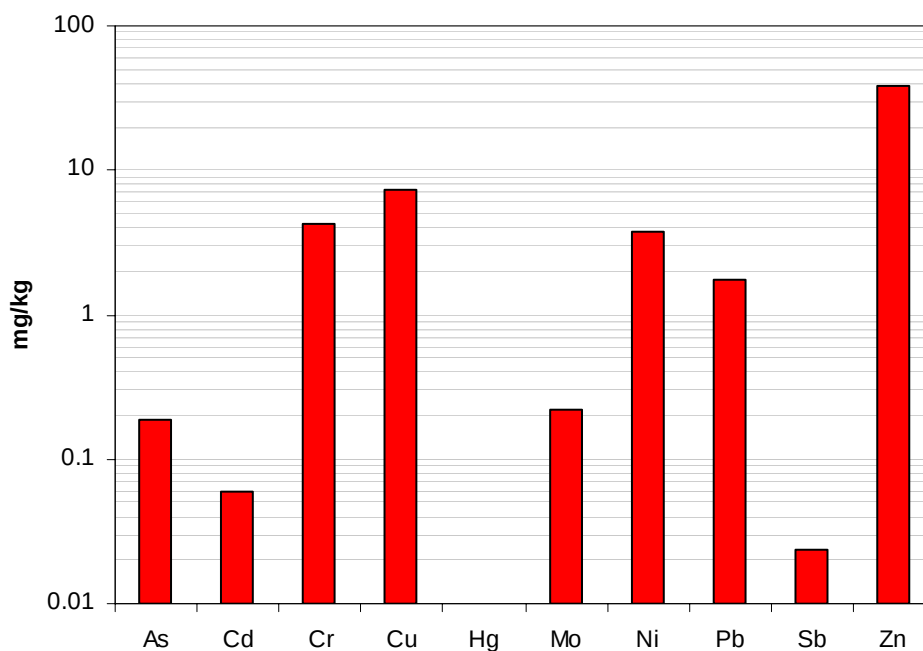


Figura 8.34 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del TCLP sulla FORSU

Si può osservare solo per il Mo una lisciviazione maggiore rispetto alla solubilità in corrispondenza dello stesso pH, probabilmente a causa della maggiore quantità di

soluzione eluente utilizzata per il TCLP, che ha consentito di lisciviare una maggiore quantità di metallo evidenziando un rilascio dipendente da L/S; per tutti gli altri metalli la lisciviazione è evidentemente limitata dalla solubilità e dal tempo di contatto (24 ore anziché 48), avendo ottenuto nell'eluato concentrazioni leggermente minori rispetto a quest'ultima.

8.5.1.2. prEN 12457-2 (L/S=10)

Il test è stato eseguito su 90 g di campione essiccato e macinato posto in contatto con acqua distillata ultrapura agitando con un agitatore rotativo per 24 ore. Si sono misurati i valori di pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox e TDS sia prima che dopo la centrifugazione e filtrazione a gravità e sotto vuoto (tabella 8.5)

Parametro	Valore
pH	7.27
Conducibilità (mS/cm)	4.99
TDS (g/l)	2.53
Eh (mV)	18.00
Temperatura (°C)	19.2

Tabella 8.5 – Valori misurati sull'eluato del prEN 12457-2 sulla FORSU

Parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, cloruri e solfati (tabella 8.6) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.35).

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD	4207.12	42071.2
BOD ₅	2410.00	24100.0
SO ₄ ²⁻	3954.00	39540.0
Cl ⁻	443.16	4431.6

Tabella 8.6 – Valori degli analiti misurati dopo filtrazione sull'eluato del prEN 12457-2 sulla FORSU

Per tutti i metalli si ottengono lisciviazioni minori o molto simili a quelle ottenute dalle prove a pH statico ed in corrispondenza del medesimo pH, indicando una sostanziale indipendenza dal tempo di contatto; per As, Cd e Sb, non rilevati negli eluati delle prove di solubilità e presenti invece negli eluati del test prEN 12457-2, comunque in concentrazioni molto basse, si può supporre una influenza delle difficoltà analitiche incontrate per la lettura all'assorbimento atomico degli eluati ottenuti dalla FORSU a causa dell'elevato contenuto di organico.

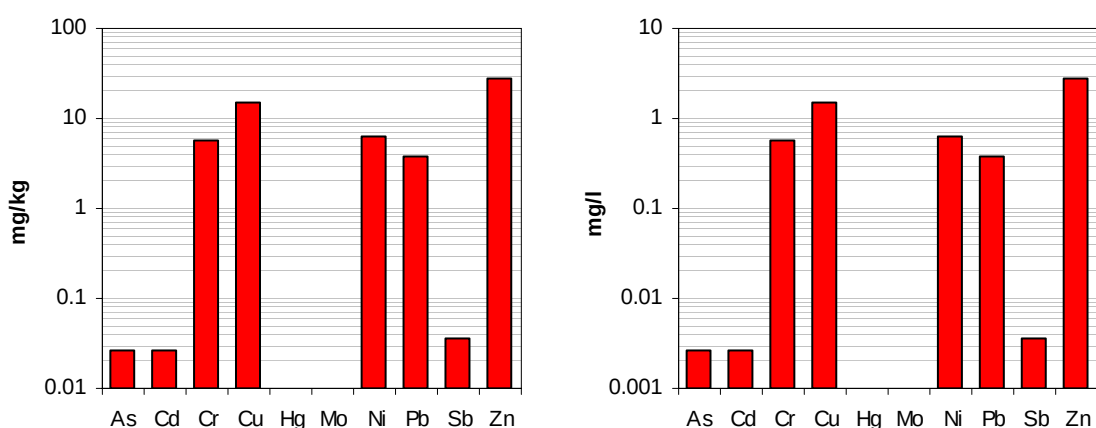


Figura 8.35 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-2 sulla FORSU

8.5.1.3. prEN 12457-1 (L/S=2)

Il test è stato eseguito su 150 g di campione essiccato e macinato posto in contatto con acqua distillata ultrapura agitando con un agitatore rotativo per 24 ore. Si sono misurati i valori di pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox e TDS sia prima che dopo la centrifugazione e filtrazione a gravità e sotto vuoto. Nell'eluato sono stati registrati i valori riportati in tabella 8.7.

Parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, solfati e cloruri (tabella 8.8) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.36).

Anche in questo caso, per tutti i metalli analizzati, la lisciviazione è limitata dalla solubilità, avendo ottenuto negli eluati concentrazioni prossime ad essa, in corrispondenza del medesimo valore di pH; non sembra dunque influire in modo significativo la ridotta quantità di soluzione estraente utilizzata.

Parametro	Valore
pH	7.18
Conducibilità (mS/cm)	15.50
TDS (g/l)	7.76
Eh (mV)	-10.70
Temperatura (°C)	20.5

Tabella 8.7 – Valori misurati sull'eluato del prEN 12457-1 sulla FORSU

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD	38613.76	77227.52
BOD ₅	-	-
SO ₄ ²⁻	854.00	1708.00
Cl ⁻	2127.18	4254.36

Tabella 8.8 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del prEN 12457-1 sulla FORSU

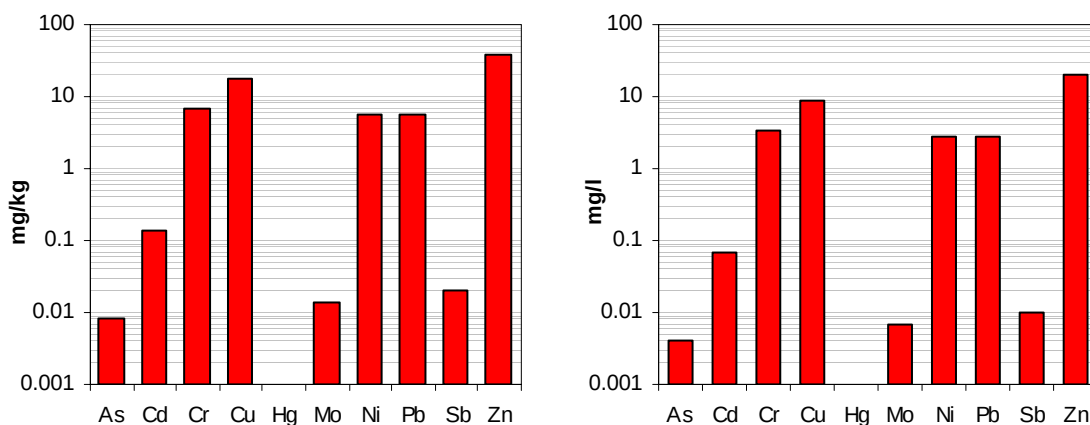


Figura 8.36 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-1 sulla FORSU

8.5.1.4. Confronto tra i risultati ottenuti dai diversi test

In Figura 8.37 sono rappresentati i rilasci dei metalli rilevati negli eluati di TCLP, prEN12457-2,1 applicati alla FORSU.

Il TCLP mostra un rilascio sempre minore rispetto agli altri test, a causa soprattutto dalle caratteristiche dei materiali e come prevedibile dallo studio in funzione del pH delle curve di solubilità dei metalli: il minimo rilascio per la FORSU si verifica, infatti,

per pH tra 5 e 6, campo all'interno del quale si colloca il pH ottenuto durante l'applicazione del TCLP.

Gli eluati dei due test europei si trovano entrambi in campi di pH poco maggiori di 7, in corrispondenza dei quali le curve di solubilità mostrano un incremento; la quantità di metallo rilasciata è molto simile nei due test, a conferma del fatto che non esiste una netta influenza del rapporto L/S, cioè della quantità di soluzione lisciviante utilizzata.

Tutte le concentrazioni risultano inoltre inferiori a quelle determinate con il NEN7341, confermando la limitazione alla lisciviazione dovuta alla solubilità.

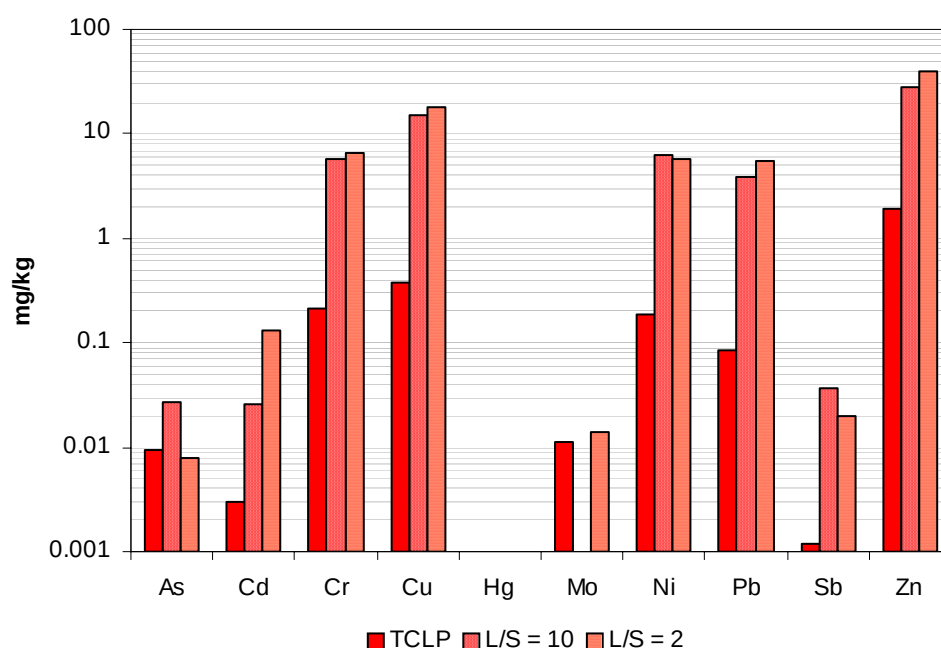


Figura 8.37 – Concentrazione dei metalli nell'eluato di TCLP, prEN 12457-2 e prEN 12457-1 sulla FORSU

8.5.2. Scorie

Le scorie hanno rappresentato la matrice più facilmente analizzabile, soprattutto per la bassa concentrazione di sostanza organica: grazie a questa caratteristica è risultata molto più semplice la separazione dell'eluato prodotto dal test mediante filtrazione con un apparato filtrante sotto vuoto; l'eluato inoltre si presentava trasparente e senza particelle colloidali, agevolando la lettura dei metalli in assorbimento atomico.

8.5.2.1. TCLP

Il test TCLP è stato eseguito seguendo la procedura riportata nel capitolo 6; nella fase preliminare del test si è valutato il tipo di soluzione estraente da utilizzare; su una porzione di campione, cui è stata aggiunta acqua distillata, si è misurato il pH dopo 10 minuti di agitazione su agitatore magnetico; il valore così ottenuto è stato di 11.12: risultando maggiore di 5 è stato necessario effettuare un secondo stadio con aggiunta di HCl 1N e riscaldamento su piastra a 50°C; il pH misurato dopo questa fase è risultato pari a 7.82: essendo tale valore maggiore di 5, è stato utilizzato per il test il fluido estraente n.2.

Al termine del test sono stati misurati sull'eluato i valori riportati in tabella 8.9.

Parametro	Valore
pH	6.18
Conducibilità (mS/cm)	7.52
TDS (g/l)	3.78
Eh (mV)	-46.7

Tabella 8.9 – Valori misurati sull'eluato del TCLP sulle scorie

Dopo centrifugazione e filtrazione a gravità con filtri ALBET 140 con pori tra 15 e 20 µm e filtrazione con apparato filtrante sotto vuoto con filtri di acetato di cellulosa con pori da 0.45 µm, parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, cloruri, solfati (tabella 8.10) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.38).

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD	2274.56	45491.2
BOD ₅	765.00	15300.0
SO ₄ ²⁻	1128.00	22560.0
Cl ⁻	118.18	2363.6

Tabella 8.10 – Valori degli analiti misurati dopo filtrazione sull'eluato del TCLP sulle scorie

I rilasci di metalli rilevati nell'eluato sono generalmente inferiori a quelli ricavati con il test a pH statico e corrispondenti allo stesso valore di pH, nonostante la maggiore quantità di soluzione lisciviante utilizzata; la lisciviazione sembra dunque influenzata in tal caso dal tempo di contatto, pari a 18 ore per il TCLP, che non consente la solubilizzazione di tutto il metallo lisciviato nelle 48 ore del pH static.

Solo per Cd, Cr e Pb le due concentrazioni sono pressoché uguali, o leggermente inferiori, indicando un'assenza di limitazione alla lisciviazione esercitata dal tempo di contatto ed una lieve influenza dovuta al maggiore L/S del TCLP.

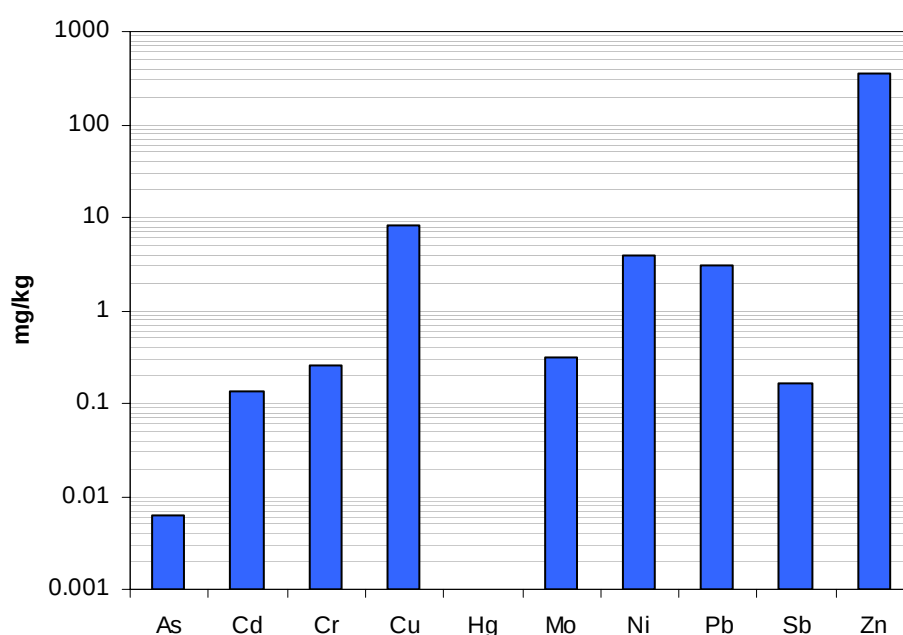


Figura 8.38 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del TCLP sulle scorie

8.5.2.2. prEN 12457-2 (L/S=10)

Il test è stato eseguito su 90 g di campione essiccato e macinato posto in contatto con acqua distillata ultrapura agitando con un agitatore rotativo per 24 ore. Si sono misurati i valori di pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox e TDS sia prima che dopo la centrifugazione e filtrazione a gravità e sotto vuoto (tabella 8.11)

Parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, cloruri e solfati (tabella 8.12) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.39).

Parametro	Valore
pH	10.69
Conducibilità (mS/cm)	2.75
TDS (g/l)	1.37
Eh (mV)	-207.9
Temperatura (°C)	19.7

Tabella 8.11 – Valori misurati sull'eluato del prEN 12457-2 sulle scorie

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD	20.28	202.8
BOD ₅	1150.00	11500.0
SO ₄ ²⁻	759.00	7590.0
Cl ⁻	620.43	6204.3

Tabella 8.12 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del prEN 12457-2 sulle scorie

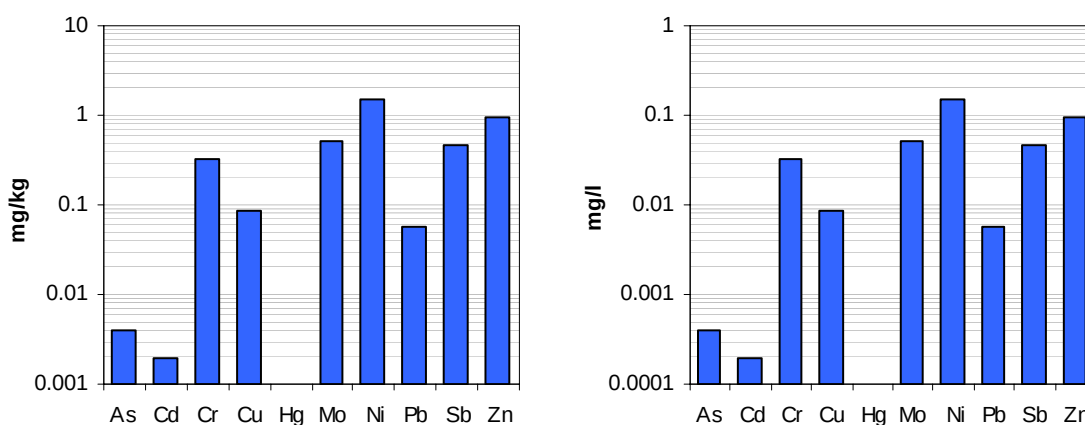


Figura 8.39 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-2 sulle scorie

Per tutti i metalli, le concentrazioni in mg/kg nell'eluato sono del medesimo ordine di grandezza rispetto a quelle determinate con il pH static al medesimo pH; poiché i due test si svolgono con uno stesso rapporto tra i valori L/S, si deve supporre che la lisciviazione non venga influenzata da differente tempo di contatto (48 ore per il pH static e 24 ore per il prEN 12457-2): in tal caso viene lisciviato tutto ciò che è solubile, che si ritrova quindi in soluzione dopo solo 25 ore. Il tempo di sembra invece limitante

per la lisciviazione del Pb, per il quale la concentrazione rilevata risulta minore di un ordine di grandezza rispetto a quella del pH static.

8.5.2.3. prEN 12457-1 (L/S=2)

Il test è stato eseguito su 150 g di campione essiccato e macinato posto in contatto con acqua distillata ultrapura agitando con un agitatore rotativo per 24 ore. Si sono misurati i valori di pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox e TDS sia prima che dopo la centrifugazione e filtrazione a gravità e sotto vuoto. Nell'eluato sono stati registrati i valori riportati in tabella 8.13.

Parametro	Valore
pH	10.59
Conducibilità (mS/cm)	7.86
TDS (g/l)	3.96
Eh (mV)	-206.8
Temperatura (°C)	18.5

Tabella 8.13 – Valori misurati sull'eluato del prEN 12457-1 sulle scorie

Parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, solfati e cloruri (tabella 8.14) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8. 40).

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD	105.09	210.18
BOD ₅	-	-
SO ₄ ²⁻	854.00	1708.00
Cl ⁻	2865.78	5731.56

Tabella 8.14 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del prEN 12457-1 sulle scorie

Per tutti i metalli la concentrazione risulta minore rispetto a quella rilevata con il pH static in corrispondenza dello stesso valore di pH: la lisciviazione è dunque limitata sia dalla quantità di soluzione estraente, che risulta in questo caso 5 volte inferiore, a parità

di grammi di rifiuto testati e che probabilmente non consente la solubilizzazione di tutto il metallo disponibile a quel pH, sia dei tempi di contatto dimezzati rispetto al test pH static.

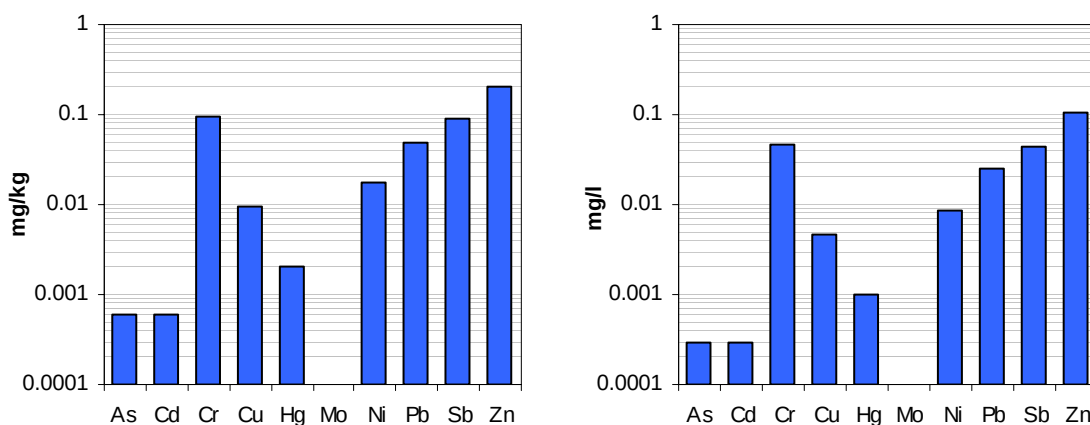


Figura 8. 40 – Concentrazione dei metalli nell’eluato del prEN 12457-1 sulle scorie

8.5.2.4. Confronto tra i risultati ottenuti dai diversi test

In Figura 8.41 sono rappresentate le concentrazioni dei diversi metalli rilevate negli eluati dei test precedentemente descritti per le scorie.

Per quasi tutti i metalli il rilascio maggiore si ha con l’applicazione del TCLP; solo Cr, Mo e Sb presentano un comportamento differente, essendo lisciviati maggiormente con il test europeo con L/S=10. Tale comportamento è dovuto principalmente alle differenze di pH (leggermente acido per il TCLP, maggiore di 10 per gli altri due test), rispecchiando in questo gli andamenti delle curve di solubilità per tutti i metalli dalle scorie, così come mostrate nel paragrafo 8.4.1.

Il maggiore rilascio per il TCLP è probabilmente causato anche dalla maggiore quantità di soluzione estraente utilizzata.

Per quanto riguarda i due test europei, le concentrazioni rilevate sono maggiori per L/S = 10, mostrando una limitazione dovuta, a parità di pH, alla quantità di lisciviante; per il Pb la soluzione estraente utilizzata per il test con L/S pari a 2 sembra essere sufficiente a solubilizzare tutto il metallo solubilizzabile in quelle condizioni di pH, generando soluzioni caratterizzate dal medesimo rilascio.

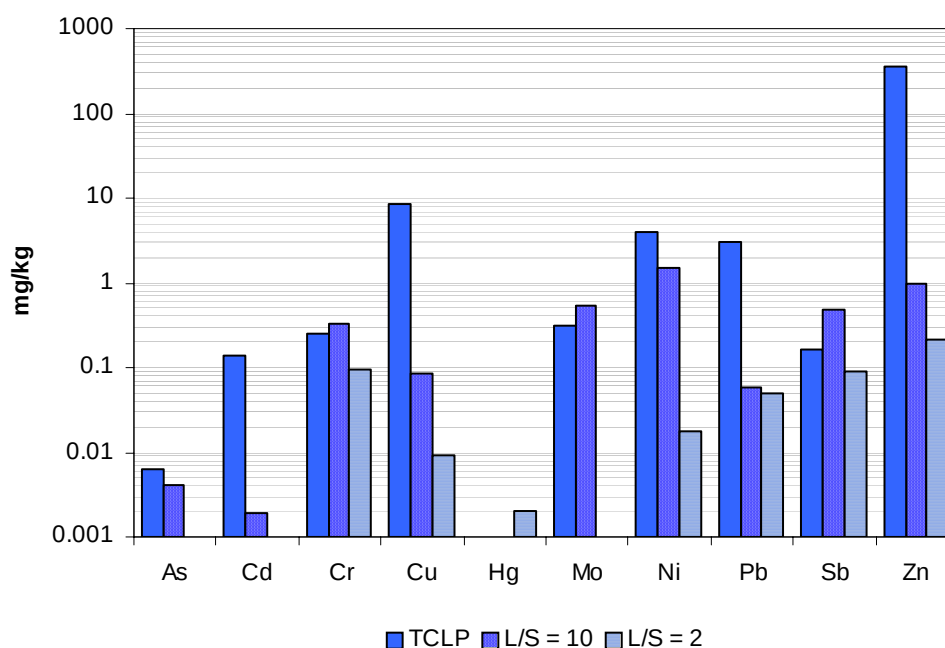


Figura 8.41 – Concentrazione dei metalli nell'eluato di TCLP, prEN 12457-2 e prEN 12457-1 sulle scorie

8.5.3. Fanghi di depurazione

I fanghi di depurazione rappresentano il materiale che ha creato maggiori problemi, sia da un punto di vista operativo (macinazione e filtrazione degli eluati), che per le letture dei metalli in assorbimento atomico.

8.5.3.1. TCLP

Il test TCLP è stato eseguito seguendo la procedura riportata nel capitolo 6; nella fase preliminare del test si è valutato il tipo di soluzione estraente da utilizzare; su una porzione di campione, cui è stata aggiunta acqua distillata, si è misurato il pH dopo 10 minuti di agitazione su agitatore magnetico; il valore così ottenuto è stato di 7.37: risultando maggiore di 5 è stato necessario effettuare un secondo stadio con aggiunta di HCl 1N e riscaldamento su piastra a 50°C; il pH misurato dopo questa fase è risultato pari a 2.24: essendo tale valore minore di 5, è stato utilizzato per il test il fluido estraente n.1.

Al termine del test sono stati misurati sull'eluato i valori mostrati in tabella 8.15.

Dopo centrifugazione e filtrazione a gravità con filtri ALBET 140 con pori tra 15 e 20 µm e filtrazione con apparato filtrante sotto vuoto con filtri di acetato di cellulosa con

pori da 0.45 μm , parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, cloruri, solfati (tabella 8.16) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.42).

Parametro	Valore
pH	5.94
Conducibilità (mS/cm)	7.45
TDS (g/l)	3.73
Eh (mV)	59.00

Tabella 8.15 – Valori misurati sull'eluato del TCLP sui fanghi di depurazione

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD	6547.62	130952.4
BOD ₅	3890.00	77800.0
SO ₄ ²⁻	783.00	15660.0
Cl ⁻	7.09	141.8

Tabella 8.16 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del TCLP sui fanghi di depurazione

Le concentrazioni rilevate sono in genere maggiori di quelle ottenute con il test a pH statico in corrispondenza del medesimo valore di pH; tale comportamento può essere spiegato in quanto per il TCLP si utilizza una maggiore quantità di soluzione estraente, che è dunque in grado di solubilizzare una maggior quantità di metalli; fanno eccezione il Cu, per il quale il rilascio è risultato prossimo a quello ottenuto con il pH statico, ed il Mo, al di sotto del limite di rilevabilità, probabilmente a causa delle modeste concentrazioni presenti in un elevato volume di soluzione lisciviante.

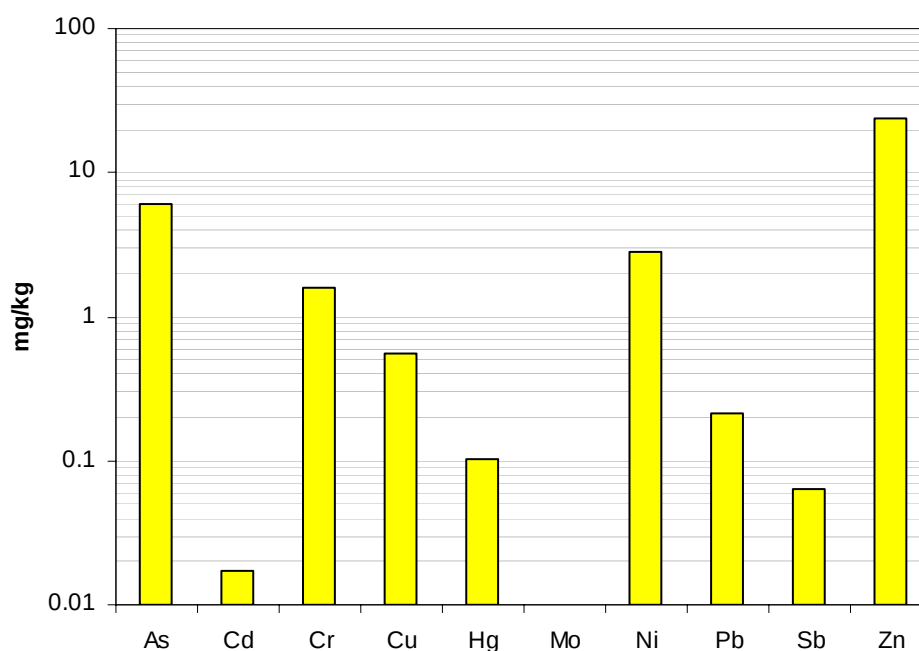


Figura 8.42 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del TCLP sui fanghi

8.5.3.2. prEN 12457-2 (L/S=10)

Il test è stato eseguito su 90 g di campione essiccato e macinato posto in contatto con acqua distillata ultrapura agitando con un agitatore rotativo per 24 ore. Si sono misurati i valori di pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox e TDS sia prima che dopo la centrifugazione e filtrazione a gravità e sotto vuoto (tabella 8.17)

Parametro	Valore
pH	6.62
Conducibilità (mS/cm)	2.88
TDS (g/l)	1.439
Eh (mV)	16.30
Temperatura (°C)	19.1

Tabella 8.17 – Valori misurati sull'eluato del prEN 12457-2 sui fanghi di depurazione

Parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, cloruri e solfati (tabella 8.18) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.43).

I rilasci appaiono sostanzialmente confrontabili con quelli ottenuti dal pH static test per lo stesso valore di pH, indipendentemente dal differente tempo di contatto.

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD	2467.64	24676.4
BOD ₅	-	-
SO ₄ ²⁻	1942.00	19420.0
Cl ⁻	35.45	354.5

Tabella 8.18 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del prEN 12457-2 sui fanghi di depurazione

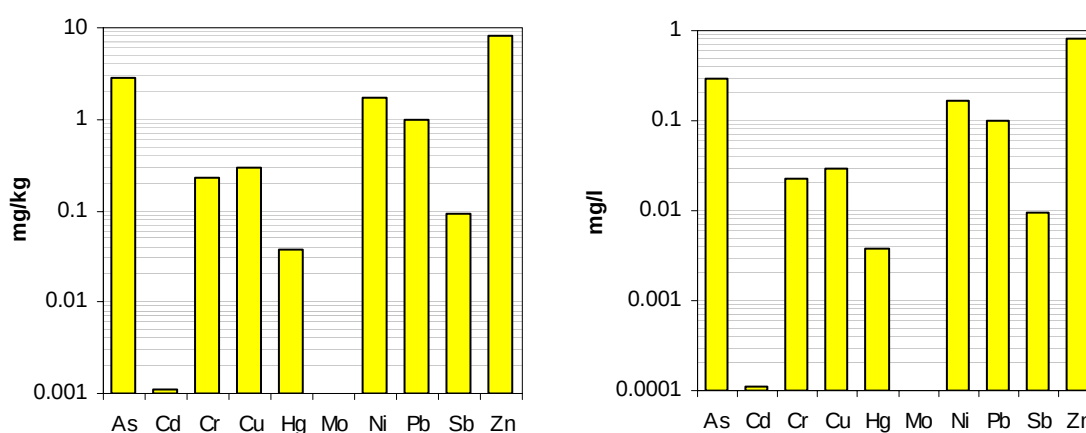


Figura 8.43 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-2 sui fanghi

8.5.3.3. prEN 12457-1 (L/S=2)

Il test è stato eseguito su 150 g di campione essiccato e macinato posto in contatto con acqua ultrapura agitando con un agitatore rotativo per 24 ore. Si sono misurati i valori di pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox e TDS sia prima che dopo la centrifugazione e filtrazione a gravità e sotto vuoto. Nell'eluato sono stati registrati i valori riportati in tabella 8.19.

Parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, solfati e cloruri (tabella 8.20) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.44).

Le concentrazioni sono abbastanza simili a quelle ottenute con le prove di solubilità in corrispondenza del medesimo pH, indicando una sostanziale indipendenza della lisciviazione da questo parametro.

Parametro	Valore
pH	6.34
Conducibilità (mS/cm)	9.19
TDS (g/l)	4.60
Eh (mV)	34.30
Temperatura (°C)	18.8

Tabella 8.19 – Valori misurati sull'eluato del prEN 12457-1 sui fanghi di depurazione

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD	35221.68	70443.36
BOD ₅	-	-
SO ₄ ²⁻	7007.00	14014.00
Cl ⁻	212.72	425.44

Tabella 8.20 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del prEN 12457-1 sui fanghi di depurazione

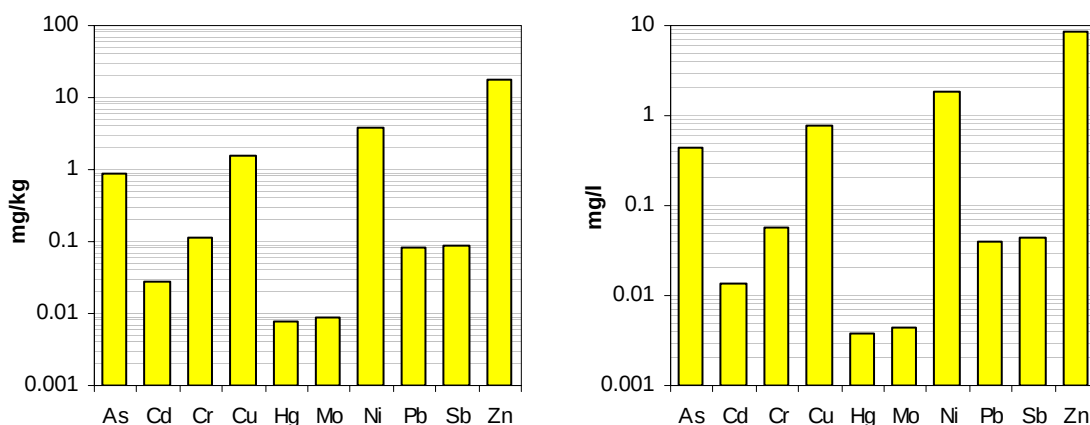


Figura 8.44 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-1 sui fanghi

8.5.3.4. Confronto tra i risultati ottenuti dai diversi test

In Figura 8.45 è mostrato il confronto tra i diversi test applicati. Il rilascio maggiore per alcuni metalli si ha con il TCLP (As, Cr, Hg, Zn), per altri con i test europei (Pb, Cd, Cu, Mo, Ni); questo comportamento è dovuto principalmente alle differenti condizioni di pH dei differenti test, rispecchiando gli andamenti delle curve di solubilità dei metalli. Confrontando tra loro i risultati ottenuti con L/S = 10 ed L/S = 2, As, Cr, Hg,

Pb ed Sb presentano concentrazioni maggiori nel primo, mentre Cd, Cu, Mo, Ni e Zn nel secondo, seppure in generale le differenze sono piuttosto ridotte; per i metalli in cui gli eluati di L/S = 2 presentano concentrazioni minori si può ipotizzare una lisciviazione limitata dalla minore quantità di soluzione eluente, che ne riduce la solubilità; negli altri casi, la minore quantità di lisciviante non influisce sulla solubilità dei metalli.

Per tutti i metalli e per tutti i test il rilascio osservato è sempre minore della disponibilità alla lisciviazione, così come determinata con il NEN 7341.

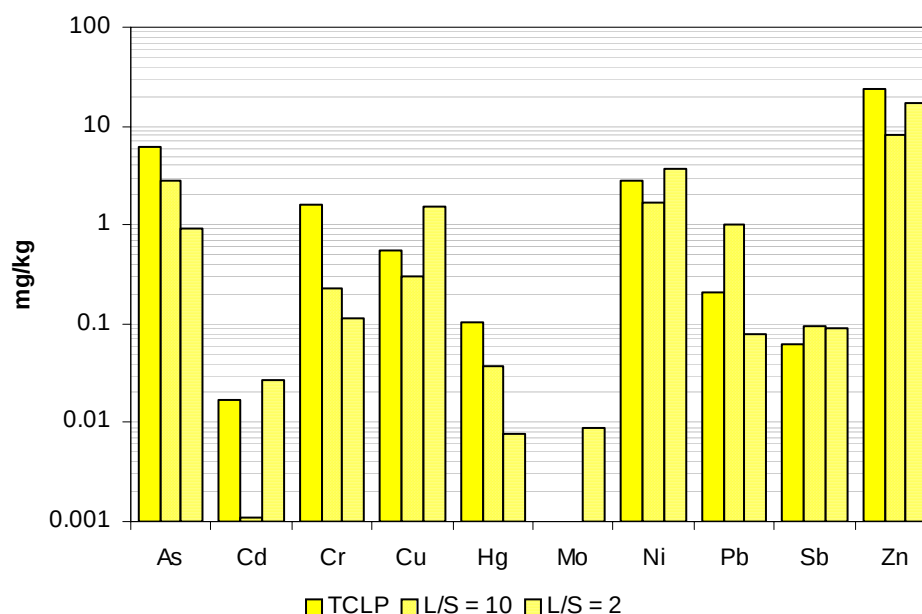


Figura 8.45 – Concentrazione dei metalli nell'eluato di TCLP, prEN 12457-2 e prEN 12457-1 sui fanghi

8.5.4. Miscela FORSU+scorie

8.5.4.1. TCLP

Il test TCLP è stato eseguito seguendo la procedura riportata nel capitolo 6; nella fase preliminare del test si è valutato il tipo di soluzione estraente da utilizzare; su una porzione di campione, cui è stata aggiunta acqua distillata, si è misurato il pH dopo 10 minuti di agitazione su agitatore magnetico; il valore così ottenuto è stato di 9.71: risultando maggiore di 5 è stato necessario effettuare un secondo stadio con aggiunta di HCl 1N e riscaldamento su piastra a 50°C; il pH misurato dopo questa fase è risultato

pari a 5.05: essendo tale valore minore di 5, è stato utilizzato per il test il fluido estraente n.2.

Al termine del test sono stati misurati sull'eluato i valori mostrati in tabella 8.21

Dopo centrifugazione e filtrazione a gravità con filtri ALBET 140 con pori tra 15 e 20 μm e filtrazione con apparato filtrante sotto vuoto con filtri di acetato di cellulosa con pori da 0.45 μm , parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, cloruri, solfati (tabella 8.22) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.46).

Parametro	Valore
pH	5.7
Conducibilità (mS/cm)	7.7
TDS (g/l)	3.87
Eh (mV)	74.2

Tabella 8.21 – Valori misurati sull'eluato del TCLP sulla miscela FORSU+scorie

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD (mg/l)	6865.08	137301.6
BOD₅ (mg/l)	4600.00	92000.0
SO₂⁻ (mg/l)	1188.00	23760.0
Cl⁻ (mg/l)	248.17	4963.4

Tabella 8.22 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del TCLP sulla miscela FORSU+scorie

Si può notare, per Cd e Cu che le concentrazioni ottenute con il TCLP sono pressoché identiche a quelle ottenute con il test a pH statico in corrispondenza dello stesso valore di pH: il rilascio è dominato dalla disponibilità; per gli altri metalli le concentrazioni risultano invece maggiori, probabilmente a causa della maggiore quantità di lisciviante che consente di solubilizzare più metallo, mostrando quindi una influenza del rapporto L/S applicato.

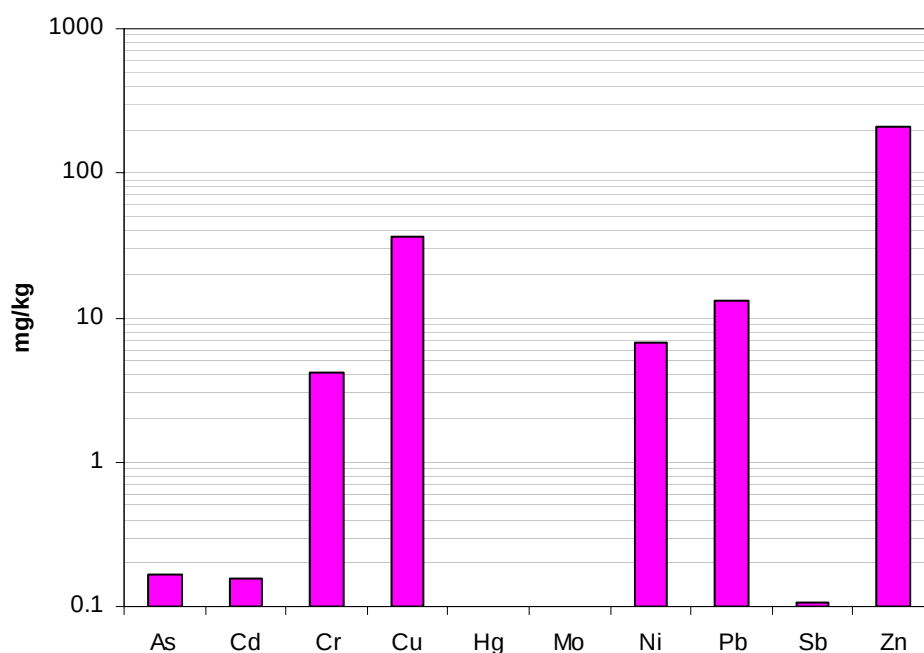


Figura 8.46 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del TCLP sulla miscela FORSU+scorie

8.5.4.2. prEN 12457-2 (L/S=10)

Il test è stato eseguito su 90 g di campione essiccato e macinato posto in contatto con acqua distillata ultrapura agitando con un agitatore rotativo per 24 ore. Si sono misurati i valori di pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox e TDS sia prima che dopo la centrifugazione e filtrazione a gravità e sotto vuoto (tabella 8.23)

Parametro	Valore
pH	9.69
Conducibilità (mS/cm)	3.86
TDS (g/l)	1.93
Eh (mV)	-164.50
Temperatura (°C)	19.7

Tabella 8.23 – Valori misurati sull'eluato del prEN 12457-2 sulla miscela FORSU+scorie

Parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, cloruri e solfati (tabella 8.24) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.47)

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD (mg/l)	5858.00	58580.0
BOD ₅ (mg/l)	-	-
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	2676.00	26760.0
Cl ⁻ (mg/l)	531.80	5318.0

Tabella 8.24 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del prEN 12457-2 sulla miscela FORSU+scorie

Per questo test, tutti i metalli presentano concentrazioni negli eluati molto simili a quelli ottenuti con il test pH static in corrispondenza dello stesso valore di pH, anche grazie al fatto che il rapporto L/S è uguale nei due test, mostrando una sostanziale indipendenza dal tempo di contatto.

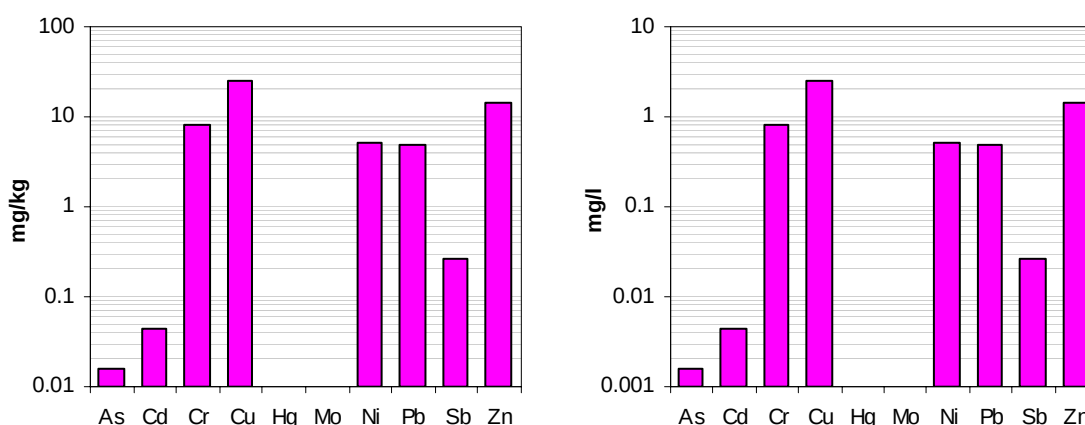


Figura 8.47 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-2 sulla miscela FORSU+scorie

8.5.4.3. prEN 12457-1 (L/S=2)

Il test è stato eseguito su 150 g di campione essiccato e macinato posto in contatto con acqua distillata ultrapura agitando con un agitatore rotativo per 24 ore. Si sono misurati i valori di pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox e TDS sia prima che dopo la centrifugazione e filtrazione a gravità e sotto vuoto. Nell'eluato sono stati registrati i valori riportati in tabella 8.25.

Parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, solfati e cloruri (tabella 8.26) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.48).

Parametro	Valore
pH	9.24
Conducibilità (mS/cm)	12.08
TDS (g/l)	6.04
Eh (mV)	-132.50
Temperatura (°C)	20.5

Tabella 8.25 – Valori misurati sull'eluato del prEN 12457-1 sulla miscela FORSU+scorie

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD (mg/l)	20731.71	41463.42
BOD ₅ (mg/l)	-	-
SO ₂ ⁻ (mg/l)	8261.00	16522.00
Cl ⁻ (mg/l)	2481.71	4963.42

Tabella 8.26 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del prEN 12457-1 sulla miscela FORSU+scorie

Anche in questo caso le concentrazioni dei metalli sono molto simili a quelle ottenute con l'applicazione del test a pH statico: in tal caso il rilascio risulta dunque non limitato né dal rapporto L/S, né dal minore tempo di contatto.

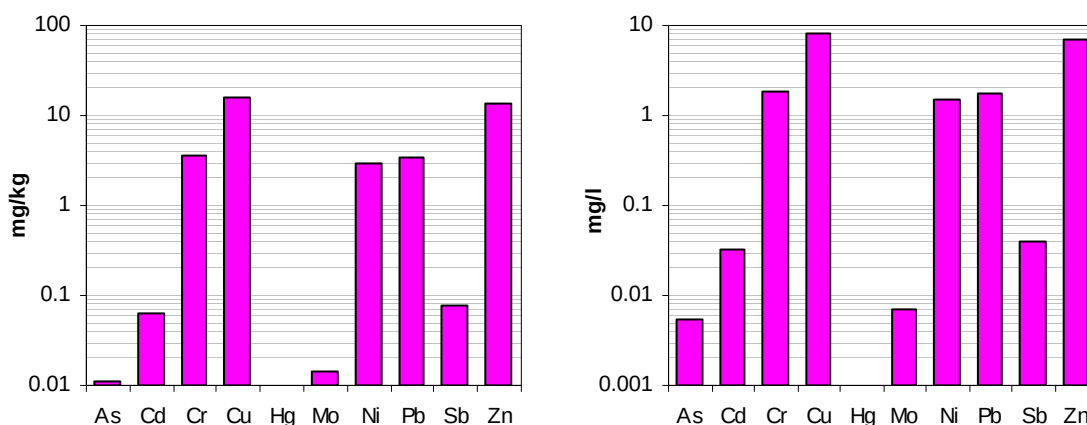


Figura 8.48 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-1 sulla miscela FORSU+scorie

8.5.4.4. Confronto tra i risultati ottenuti con i diversi test

In Figura 8.49 sono mostrati i risultati ottenuti dall'applicazione dei tre test.

Il rilascio di As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn è maggiore con il TCLP a causa sia principalmente del pH che, come confermato dalle curve di solubilità, risulta più favorevole alla lisciviazione nel TCLP, che del maggiore rapporto L/S. Anche il diverso comportamento di Cr e Sb, che mostrano massimi di concentrazione per L/S = 10 è spiegabile attraverso lo studio della solubilità in funzione del pH.

Confrontando tra di loro i due test europei, si può verificare come le concentrazioni ottenute con L/S = 10 risultino sempre maggiori di quelle rilevate con il test L/S = 2, a causa di una seppur lieve limitazione alla lisciviazione esercitata dalla minore quantità di soluzione eluente; tale evenienza non è confermata dal solo Cd, che evidentemente riesce ad essere completamente solubilizzato anche con minori rapporti L/S.

Per tutti i metalli e per tutti i test, le concentrazioni sono minori rispetto ai valori di disponibilità, che rappresentano dunque sempre il limite massimo alla lisciviabilità.

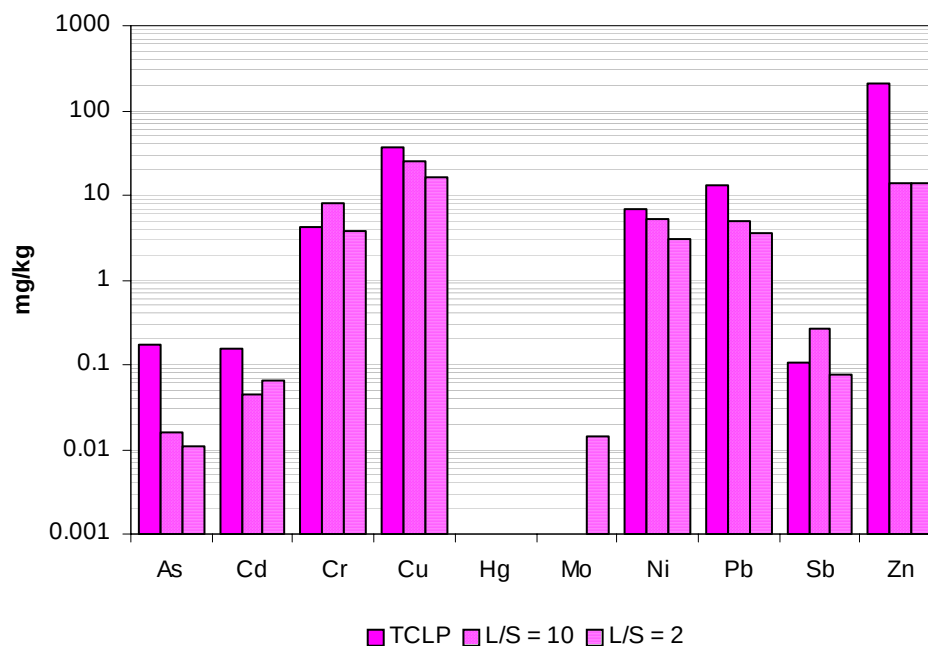


Figura 8.49 – Concentrazione dei metalli nell'eluato di TCLP, prEN 12457-2 e prEN 12457-1 sulla miscela FORSU+scorie

8.5.5. Miscela FORSU+fanghi

8.5.5.1. TCLP

Il test TCLP è stato eseguito seguendo la procedura riportata nel capitolo 6; nella fase preliminare del test si è valutato il tipo di soluzione estraente da utilizzare; su una porzione di campione, cui è stata aggiunta acqua distillata, si è misurato il pH dopo 10 minuti di agitazione su agitatore magnetico; il valore così ottenuto è stato di 8.19: risultando maggiore di 5 è stato necessario effettuare un secondo stadio con aggiunta di HCl 1N e riscaldamento su piastra a 50°C; il pH misurato dopo questa fase è risultato pari a 5.68: essendo tale valore minore di 5, è stato utilizzato per il test il fluido estraente n.2.

Al termine del test sono stati misurati sull'eluato i valori mostrati in tabella 8.27.

Parametro	Valore
pH	5.27
Conducibilità (mS/cm)	6.87
TDS (g/l)	3.43
Eh (mV)	102.9

Tabella 8.27 – Valori misurati sull'eluato del TCLP sulla miscela FORSU+fanghi

Dopo centrifugazione e filtrazione a gravità con filtri ALBET 140 con pori tra 15 e 20 µm e filtrazione con apparato filtrante sotto vuoto con filtri di acetato di cellulosa con pori da 0.45 µm, parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, cloruri, solfati (tabella 8.28) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.50)

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD (mg/l)	7964.31	159286.2
BOD ₅ (mg/l)	5910.00	118200.0
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	2037.00	40740.0
Cl ⁻ (mg/l)	212.72	4254.4

Tabella 8.28 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del TCLP sulla miscela FORSU+fanghi

Tutti i metalli mostrano valori di concentrazione negli eluati minori, o comunque molto simili, a quelli osservabili dalle curve di solubilità in corrispondenza del medesimo pH; solo per il Cd ed il Mo si ottengono concentrazioni inferiori di un ordine di grandezza, probabilmente a causa dei valori piuttosto piccoli e della difficoltà di lettura negli analiti da una matrice ad elevato contenuto di organico. Ni e Zn, invece, presentano livelli maggiori nell'eluato del TCLP, probabilmente a causa della maggiore quantità di soluzione lisciviante, che consente un seppur minimo incremento della solubilità.

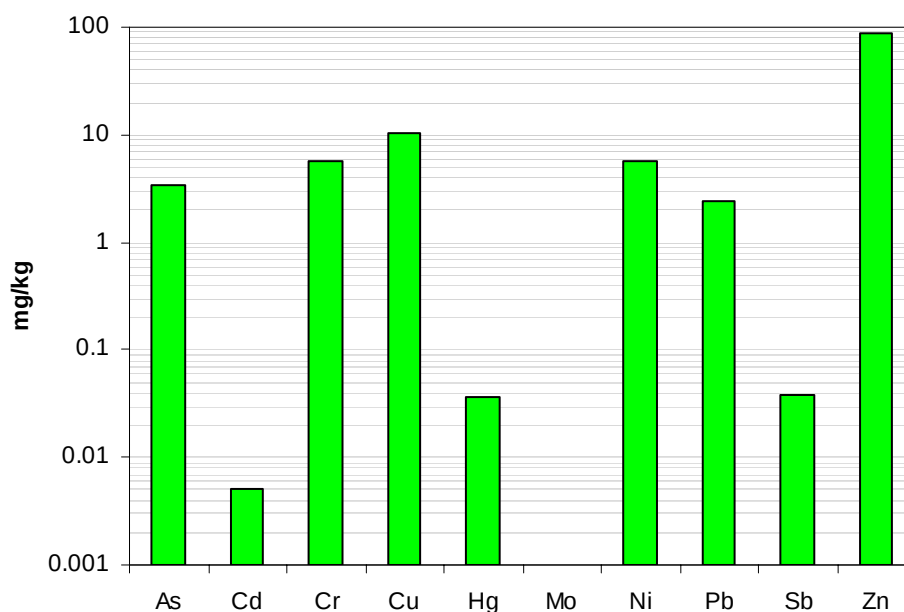


Figura 8.50 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del TCLP sulla miscela FORSU+fanghi

8.5.5.2. prEN 12457-2 (L/S=10)

Il test è stato eseguito su 90 g di campione essiccato e macinato posto in contatto con acqua distillata ultrapura agitando con un agitatore rotativo per 24 ore. Si sono misurati i valori di pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox e TDS sia prima che dopo la centrifugazione e filtrazione a gravità e sotto vuoto (tabella 8.29)

Parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, cloruri e solfati (tabella 8.30) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.51).

In questo caso, grazie al medesimo valore di L/S applicato, le concentrazioni rilevate nel test prEN 12457-2 e nel pH static a parità di pH sono le medesime, a riprova della riproducibilità del dato e della scarsa influenza del tempo di contatto.

Parametro	Valore
pH	6.95
Conducibilità (mS/cm)	4.06
TDS (g/l)	20.3
Eh (mV)	0.5
Temperatura (°C)	20.2

Tabella 8.29 – Valori misurati sull'eluato del prEN 12457-2 sulla miscela FORSU+fanghi

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD (mg/l)	9725.69	97256.9
BOD ₅ (mg/l)	-	-
SO ₂ ⁻ (mg/l)	3220.00	32200.0
Cl ⁻ (mg/l)	531.80	5318.0

Tabella 8.30 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del prEN 12457-2 sulla miscela FORSU+fanghi

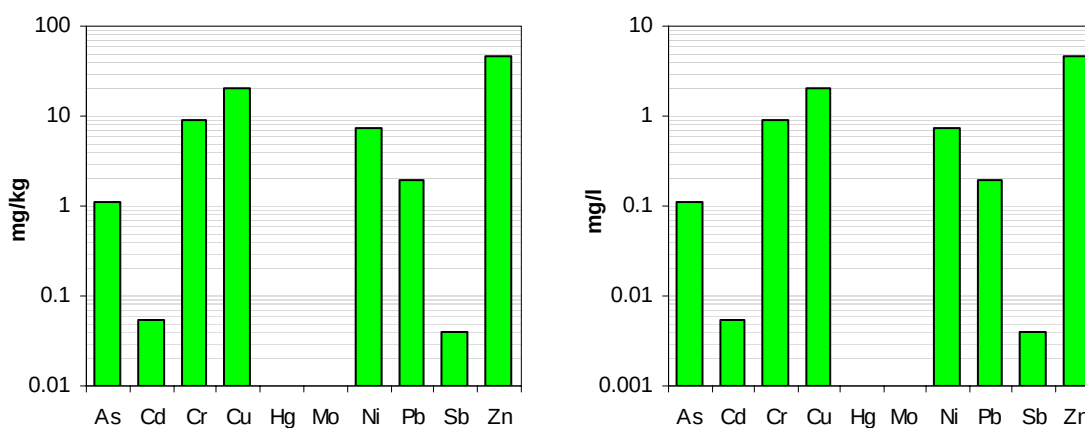


Figura 8.51 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-2 sulla miscela FORSU+fanghi

8.5.5.3. prEN 12457-1 (L/S=2)

Il test è stato eseguito su 150 g di campione essiccato e macinato posto in contatto con acqua distillata ultrapura agitando con un agitatore rotativo per 24 ore. Si sono misurati

i valori di pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox e TDS sia prima che dopo la centrifugazione e filtrazione a gravità e sotto vuoto. Nell'eluato sono stati registrati i valori riportati in tabella 8.31.

Parte dell'eluato è stato utilizzato per valutare COD, solfati e cloruri (tabella 8.32) e parte acidificato per la lettura in assorbimento atomico dei metalli (Figura 8.52).

Parametro	Valore
pH	7.02
Conducibilità (mS/cm)	14.58
TDS (g/l)	60.4
Eh (mV)	3.50
Temperatura (°C)	22.1

Tabella 8.31 – Valori misurati sull'eluato del prEN 12457-1 sulla miscela FORSU+fanghi

Parametro	Valore	
	(mg/l)	(mg/kg)
COD (mg/l)	45544.00	91088.0
BOD ₅ (mg/l)	-	-
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	8206.00	16412.00
Cl ⁻ (mg/l)	2481.71	4963.42

Tabella 8.32 – Valori degli analiti misurati sull'eluato del prEN 12457-1 sulla miscela FORSU+fanghi

Anche per il test con L/S = 2 le concentrazioni dei metalli rilevate sono molto vicine a quelle desumibili dalle curve di solubilità, in corrispondenza del medesimo valore di pH; ciò sta ad indicare una scarsa influenza della quantità di soluzione lisciviante applicata.

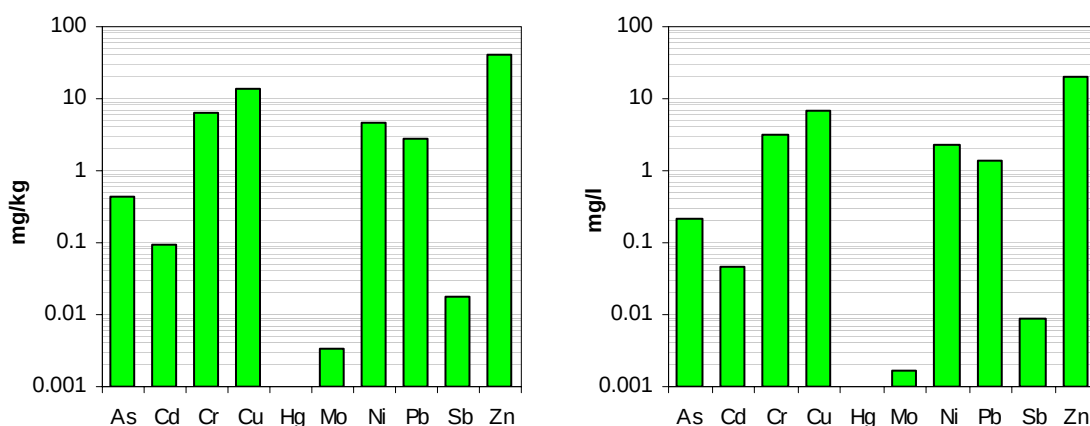


Figura 8.52 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-1 sulla miscela FORSU+fanghi

8.5.5.4. Confronto tra i risultati ottenuti dai diversi test

In Figura 8.53 sono messe a confronto le concentrazioni dei diversi metalli ottenute dall'applicazione dei tre test precedentemente illustrati.

As, Zn ed Hg sono lisciviati maggiormente dal TCLP, probabilmente a causa del diverso pH: per tali metalli, infatti, come confermato dalle curva di solubilità, la solubilità a pH 5 (circa pari a quello del TCLP) risulta maggiore rispetto a quella a pH 7 (circa pari a quello dei test europei).

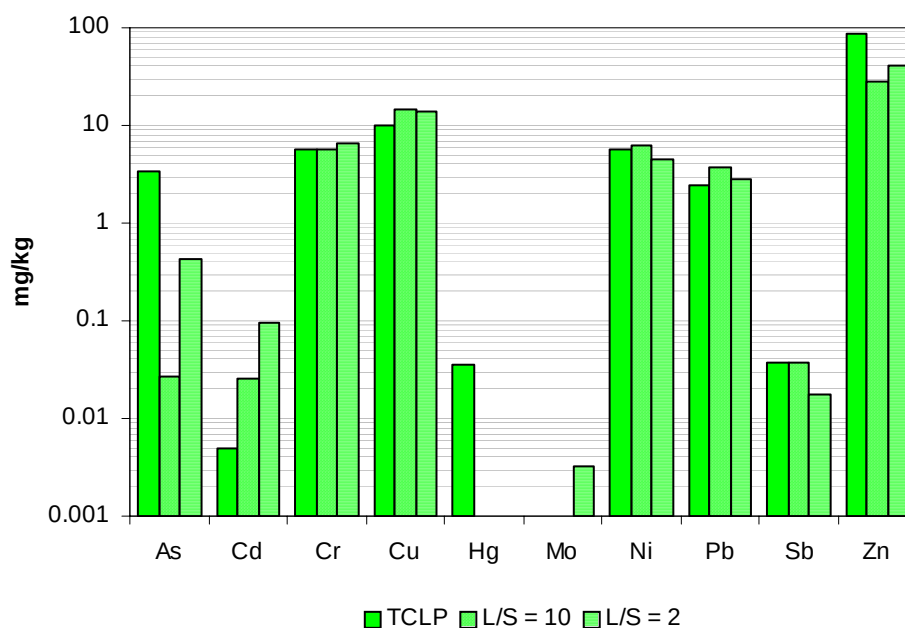


Figura 8.53 – Concentrazione dei metalli nell'eluato di TCLP, prEN 12457-2 e prEN 12457-1 sulla miscela FORSU+fanghi

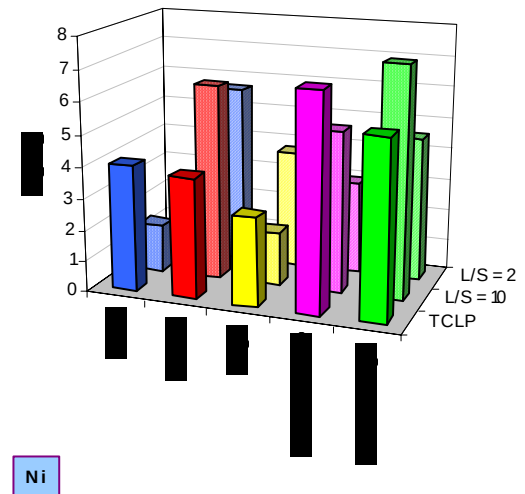
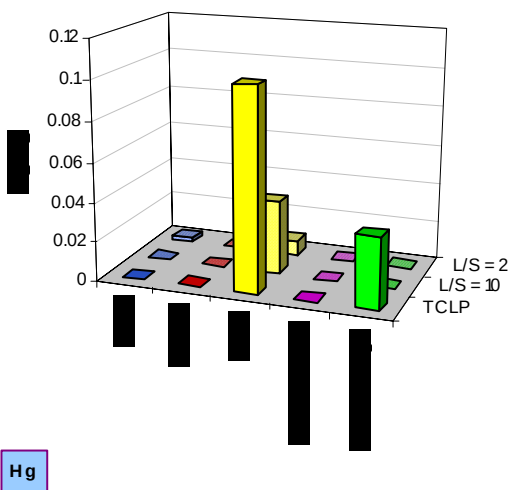
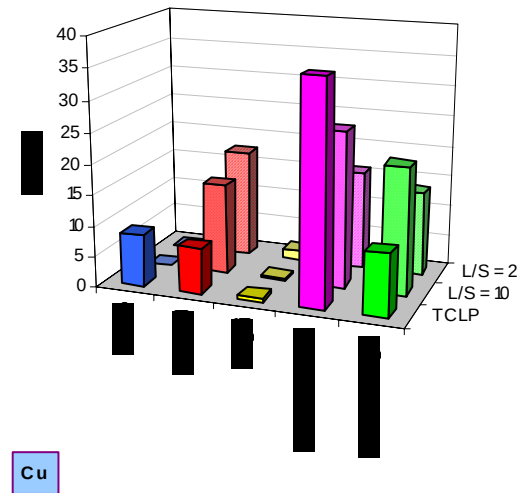
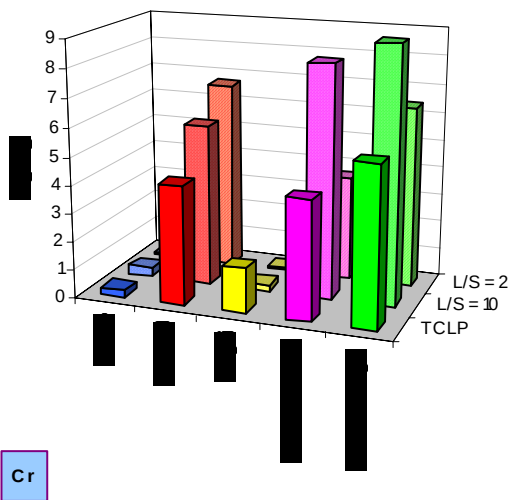
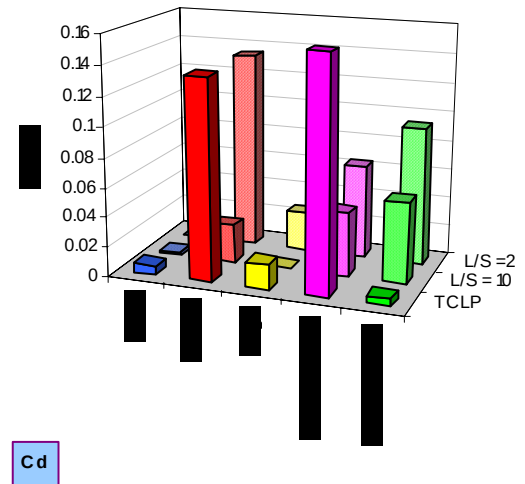
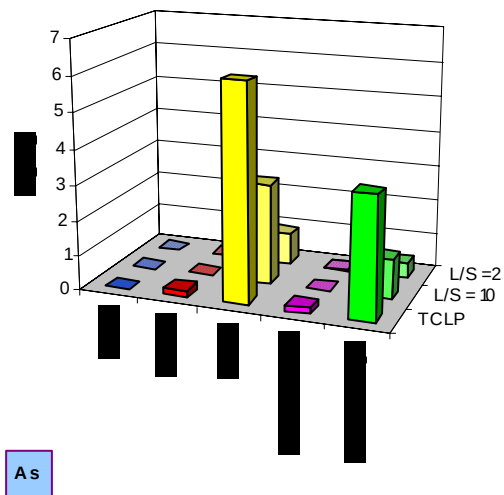
Per gli altri metalli le concentrazioni maggiori si rilevano nei test prEN 12457, sempre a causa della dipendenza della solubilità dal pH; confrontando inoltre il comportamento dei metalli tra i due test europei, si può notare che As, Cd, Cr e Zn sono lisciviati in misura maggiore dal test con $L/S = 2$, dimostrando dunque una scarsa influenza della quantità di soluzione eluente utilizzata; per Cu, Ni, Pb e Sb le concentrazioni sono maggiori nel caso di $L/S = 10$: più eluente consente probabilmente di solubilizzare maggiori quantità di questi metalli.

Per quanto riguarda un confronto con il test NEN 7341, tutte le quantità liscivate dai test qui descritti risultano inferiori alla disponibilità totale per tutti i metalli analizzati.

8.5.6. Confronto tra i test di lisciviazione

E' possibile confrontare per i vari metalli i risultati ottenuti con i due diversi test in batch (TCLP e test europei) eseguiti sulle diverse matrici (Figura 8.54).

Dal confronto tra i vari test di cessione si è riscontrato che nel caso di As, Hg, Zn si può notare un rilascio maggiore con il TCLP per tutti i rifiuti testati, probabilmente perché la lisciviazione avviene a pH minori, a causa della diversa soluzione estraente utilizzata, a cui corrispondono sempre maggiori solubilità di questo metallo. Il Cd nella FORSU, nei fanghi e nella miscela FORSU+fanghi, il Cr e il Cu nella FORSU, il Ni nei fanghi, il Pb nella FORSU e nella miscela FORSU+fanghi sono rilasciati maggiormente con il test a rapporto $L/S=2$. Il fenomeno può dipendere dal fatto che la solubilità del metallo non è influenzata dalla piccola quantità di lisciviante: il rifiuto rilascia quasi tutto il Cd disponibile, ma in un volume di liquido minore generando quindi una soluzione a concentrazione maggiore. Nel caso invece di Cr, Hg ed Sb si ha un rilascio maggiore con il test a rapporto $L/S=10$. Per gli altri metalli non è facile fornire un'interpretazione del rilascio che varia con i diversi test e da matrice a matrice: in questo caso la lisciviazione non dipende primariamente dal pH, ma anche dalle proprietà fisiche e chimiche del rifiuto e del rapporto L/S .



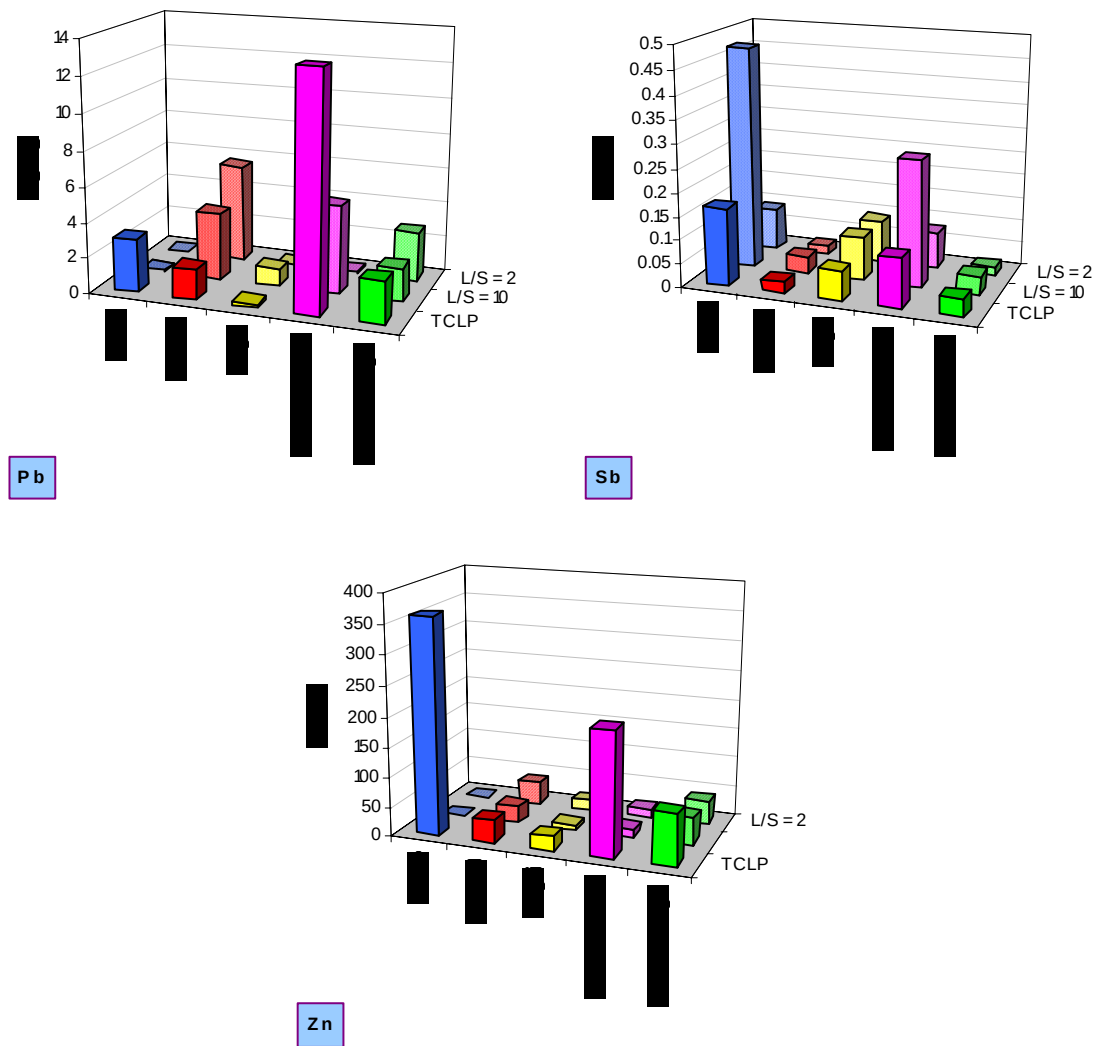


Figura 8.54 – Concentrazione dei metalli nell'eluato di TCLP, prEN 12457-1 e prEN 12457-2

Confrontando il comportamento dei materiali si può concludere che, per tutti i test:

- l'As è rilasciato in quantità maggiori dai fanghi e in quantità minore dalle scorie;
- il Cd è rilasciato in quantità maggiori dalla miscela FORSU+fanghi e in quantità minore dalle scorie;
- il Cu è rilasciato in quantità maggiori dalla miscela FORSU+scorie e in quantità minore dai fanghi;
- il Hg è rilasciato in quantità maggiori dai fanghi;
- il Sb è rilasciato in quantità maggiori dalle scorie e in quantità minore dalla FORSU;
- il Pb è rilasciato in quantità maggiori dalla miscela FORSU+scorie (eccetto per il rapporto $L/S = 2$ in cui il rilascio maggiore è dalla FORSU) e in quantità minore dalle e dai fanghi;

- lo Zn è rilasciato in quantità maggiori dalle scorie con il TCLP e dalla miscela FORSU+fanghi per i test europei e in quantità minore dai fanghi per il TCLP e dalle scorie per i test europei;
- il Cd è rilasciato in quantità minore dalle scorie; i rilasci massimi si verificano per diversi rifiuti al variare del test utilizzato;
- per il Ni non è stato possibile individuare un comportamento univoco.

8.6. Rispetto dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica per rifiuti non pericolosi

Nei seguenti paragrafi vengono mostrati i risultati ottenuti dal confronto tra i valori di concentrazione misurati negli eluati dei test prEN 12457-1 e prEN 12457-2 ed i limiti imposti dalla normativa italiana ed europea in merito di ammissibilità dei rifiuti in discarica per rifiuti non pericolosi.

8.6.1. Rispetto dei limiti della normativa italiana

Con il Decreto Ministeriale del 13 marzo 2003 sono stati stabiliti dei nuovi limiti per il conferimento dei rifiuti in discarica. Tali limiti si riferiscono in particolare alla concentrazione dei metalli pesanti nell'eluato prodotto da test di cessione e dalla presenza di altri parametri, tra cui cloruri, solfati e solidi totali disciolti. Il test di cessione a cui si fa riferimento è l'ISO 10802, la cui procedura coincide con quella del test europeo con rapporto L/S pari a 10. I parametri misurati nell'eluato dei test eseguiti vengono di seguito confrontati con i limiti relativi allo smaltimento in discarica per rifiuti non pericolosi.

Tutti i materiali analizzati mostrano concentrazioni dei parametri analizzati al di sotto del limite imposto dalla normativa per il conferimento in discarica per rifiuti non pericolosi (Figura 8.55 e Figura 8.56). Per quanto riguarda i metalli, solo l'As è superiore a tale valore per i fanghi di depurazione, probabilmente a causa di uno sversamento di scarichi industriali o di acque di dilavamento di aree adibite all'agricoltura nel refluo civile trattato dall'impianto di depurazione da cui sono stati prelevati i campioni.

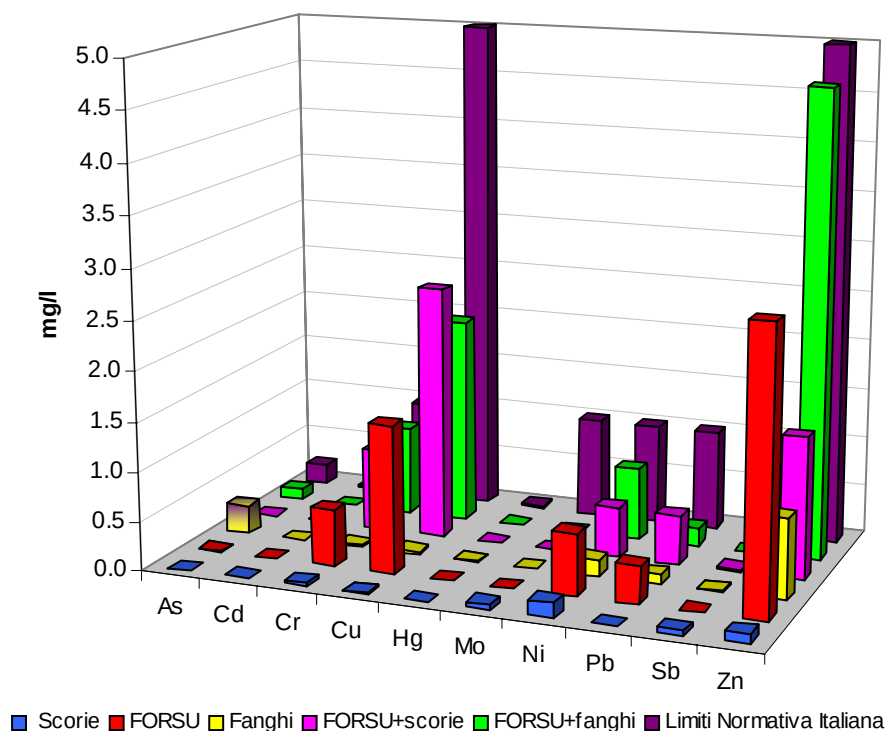


Figura 8.55 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-2 a confronto con i limiti fissati dal D.M. 13 marzo 2003 per discariche per rifiuti non pericolosi

Per gli altri parametri analizzati, solo i solfati per la FORSU e per le miscele che la contengono superano i limiti fissati dalla normativa; per ovviare a tale problema si potrebbe sottoporre la FORSU ad un periodo di digestione anaerobica per favorire la riduzione dei solfati a solfuri, poco solubili, che peraltro formano con i metalli complessi che tendono a precipitare, riducendone così anche la mobilità.

8.6.2. Rispetto dei limiti della normativa europea

La normativa a cui si fa riferimento è la Direttiva 1999/31 EC, che fissa i limiti di metalli e particolari inquinanti per l'accettazione dei rifiuti in discariche di diverso tipo (per inerti, per rifiuti non pericolosi, per rifiuti pericolosi). La differenza rispetto alla normativa italiana è che vengono riportati diversi limiti, in funzione del rapporto L/S (2, 10, 0.1) del test applicato e le concentrazioni vengono espresse in mg/kg anziché in mg/l. Sono stati eseguiti test a rapporto L/S 10 e 2, di cui vengono di seguito riportati i risultati per i diversi materiali e miscele di essi (figure 8.57-8.60).

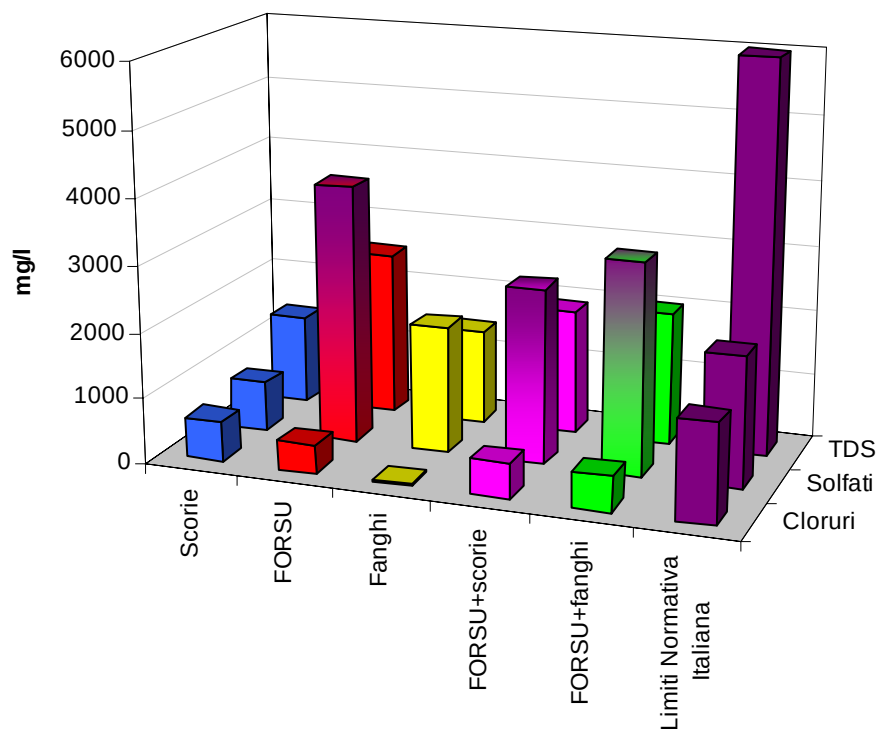


Figura 8.56 – Concentrazione di anioni a TDS nell’eluato del prEN 12457-2 a confronto con i limiti fissati dal D.M. 13 marzo 2003 per discariche per rifiuti non pericolosi

Per quanto riguarda il rapporto $L/S = 10$, si ottengono sia per i metalli che per gli anioni ed i TDS gli stessi risultati ottenuti dal confronto eseguito nel paragrafo precedente con la normativa italiana: eccesso di As nei fanghi e di solfati nella FORSU e nella miscela che la contengono.

Per quanto riguarda il rapporto $L/S = 2$, si ottengono dei risultati piuttosto discordanti con i precedenti: dal confronto tra le concentrazioni ottenute e quelle fissate dalla normativa europea per lo smaltimento in discarica per i rifiuti non pericolosi, si ottiene che la FORSU supera i limiti per Cr, Ni, Pb, Zn e solfati; la miscela FORSU+fanghi per Cr, Zn e solfati, la miscela FORSU+scorie per i solfati ed i fanghi per As e solfati.

Si può dunque concludere, osservando in generale una discrepanza tra i valori ottenuti con i due test, ed in particolare la discrepanza tra la normativa italiana e quella europea, che un rifiuto potrebbe essere considerato non pericoloso in Italia, ma potrebbe non risultare tale per la normativa comunitaria e quindi in uno dei Paesi dell’Unione Europea.

Sembra quindi necessaria una maggiore armonizzazione tra le diverse normative esistenti in materia di smaltimento dei rifiuti in discarica.

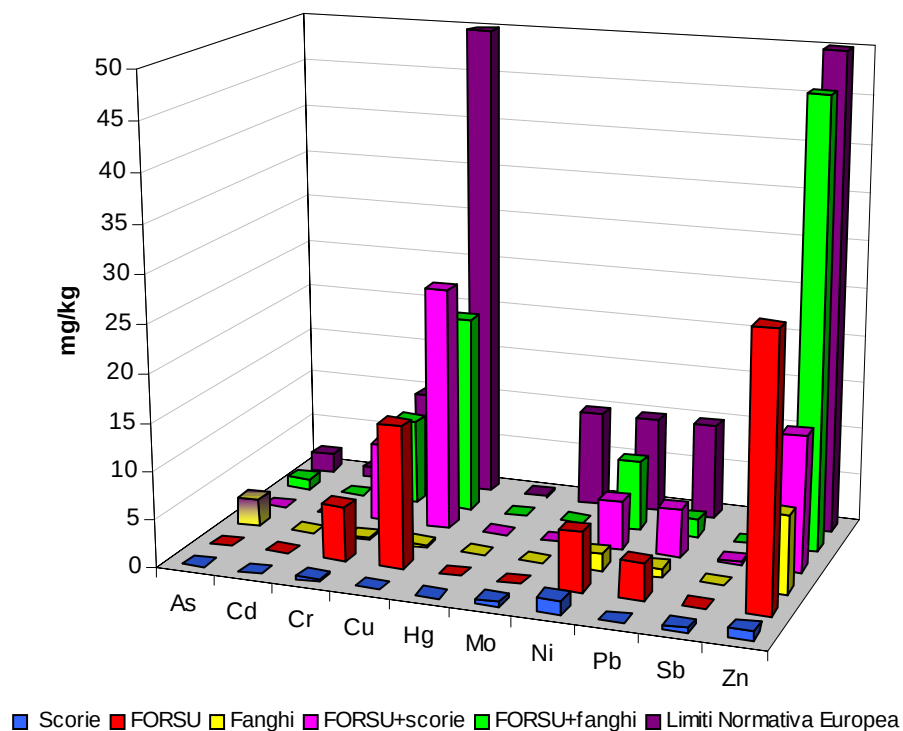


Figura 8.57 – Concentrazione dei metalli nell’eluato del prEN 12457-2 a confronto con i limiti fissati dalla Direttiva 2003/33/CE per discariche per rifiuti non pericolosi

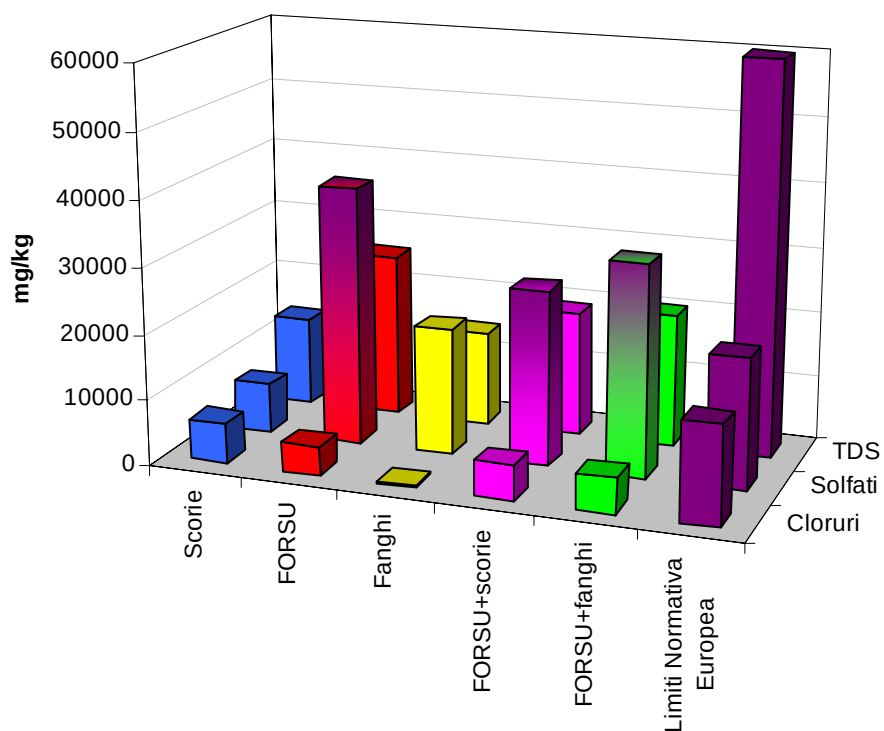


Figura 8.58 – Concentrazione di anioni e TDS nell’eluato del prEN 12457-2 a confronto con i limiti fissati dalla Direttiva 2003/33/CE per discariche per rifiuti non pericolosi

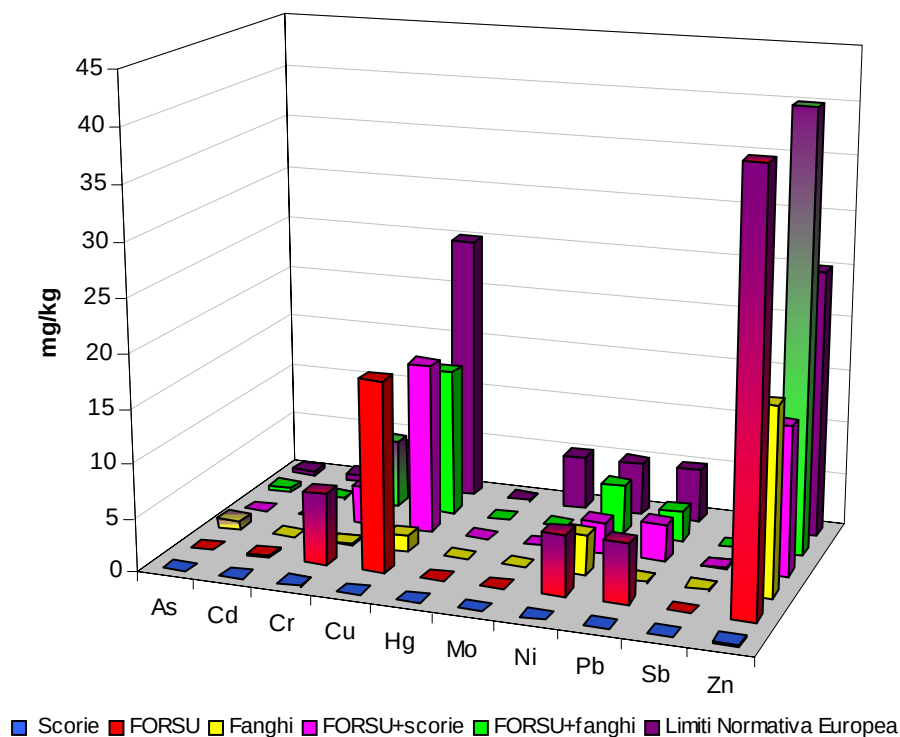


Figura 8.59 – Concentrazione dei metalli nell'eluato del prEN 12457-1 a confronto con i limiti fissati dalla Direttiva 2003/33/CE per discariche per rifiuti non pericolosi

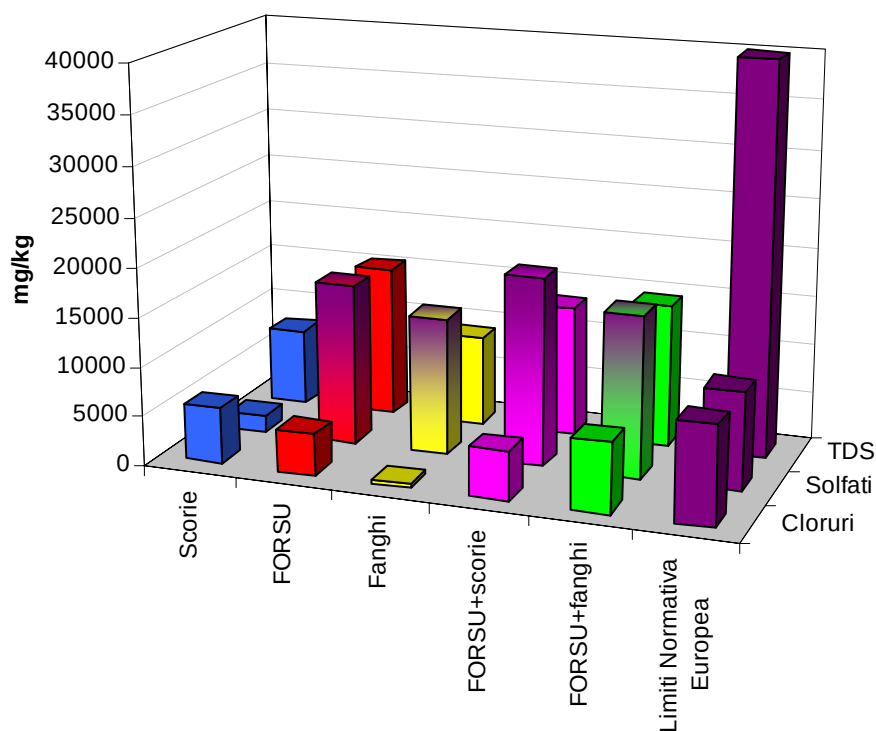


Figura 8.60 – Concentrazione di anioni e TDS nell'eluato del prEN 12457-1 a confronto con i limiti fissati dalla Direttiva 2003/33/CE per discariche per rifiuti non pericolosi

Capitolo 9

RISULTATI E DISCUSSIONE: III FASE DELLA SPERIMENTAZIONE

L'elaborazione dei risultati sperimentali è stata sviluppata nel modo seguente:

- Correlazione dei risultati analitici al fine di seguire l'evoluzione del processo di degradazione ed effettuare una valutazione dei livelli di emissione per le diverse tipologie di gestione;
- Correlazione dei dati analitici allo scopo di stabilire la possibile influenza della diversa disposizione dei rifiuti sul processo di stabilizzazione;
- Correlazione dei dati analitici allo scopo di confrontare gli effetti della tipologia e della durata dei pretrattamenti sulla qualità delle emissioni in discarica.

9.1. Reattore anaerobico con FORSU e scorie da incenerimento miscelati

La sperimentazione ha previsto l'allestimento di tre reattori (Dm1, Dm2, Dm3) in cui è stata posta, come illustrato nel capitolo 6, una miscela costituita dal 70% di FORSU e dal 30% di scorie; sono stati appositamente realizzati i tre impianti, contenenti le medesime frazioni di rifiuti e gestiti in maniera analoga, al fine di osservare le variazioni del carico fermentescibile nel tempo, tramite l'indice respirometrico, smontando i reattori e analizzando il rifiuto ad intervalli di tempo prestabiliti (55, 116 e 195 giorni). E' stata fornita un'aliquota pre-fissata di acqua distillata ad intervalli di tempo regolari per simulare le precipitazioni meteoriche, che in condizioni reali

insistono sull'ammasso di rifiuti: il volume di acqua è stato determinato dal valore medio di pioggia giornaliera nel Lazio; calcolato l'apporto d'acqua previsto, pari a 0.2 l/d (tabella 9.1), si è deciso di conferirla all'impianto due volte la settimana nei giorni di martedì (0.7 l) e venerdì (0.7 l) per un valore totale di 1.4 l settimanali, come mostrato in tabella 9.2. Inizialmente si è fornita un'aliquota d'acqua maggiore, per favorire il raggiungimento della capacità di campo. Il quantitativo totale di acqua distillata apportata durante la sperimentazione è stato diverso per i tre reattori (poiché dismessi in tempi diversi): 15.7 l per il reattore Dm1, 26.8 l per Dm2 e 38.5 l per Dm3. La produzione di percolato complessivo è stato di 8.3 l 19.4 l e 25 l rispettivamente. La capacità di campo, che rappresenta l'acqua trattenuta dal campione dopo immersione e sgocciolamento, può essere ricondotta alla differenza tra acqua fornita e percolato prodotto, senza considerare quella consumata nelle reazioni biochimiche e quella persa per evapotraspirazione; queste approssimazioni sono possibili in quanto inizialmente l'attività batterica è scarsa e l'evapotraspirazione praticamente nulla. La capacità di campo iniziale è di circa 7-8 l; il diminuire progressivo nel tempo della permeabilità tende a far aumentare il quantitativo di acqua trattenuta nell'impianto e ad imbibire il corpo discarica fino a saturazione; il campione saturo contiene circa 13 litri. Alla fine del test il rapporto liquido/solido è risultato pari a 0.83 l/kg per i reattori Dm1 e Dm2 e 1.06 l/kg per il reattore Dm3.

Il prelievo del percolato da Dm3 è iniziato prima, rispetto a Dm1 e Dm2, a causa della rottura della giunzione inferiore del cilindro che per essere riparata, ha necessitato lo svuotamento dell'apparato dal liquido.

Il quantitativo complessivo d'acqua fornito e i prelievi di percolato sono mostrati in tabella 9.2.

Pioggia annuale (mm)	Pioggia giornaliera media (mm)	Area di base (m ²)	Volume di acqua giornaliero (ml)
1100	3	0,068	200

Tabella 9. 1 - Volume medio giornaliero d'acqua da fornire ai reattori

La figura 9.1 rappresenta il rapporto tra il volume di acqua somministrata (V_{in}) ed il volume di percolato prodotto (V_{out}) in funzione del tempo per il reattore Dm3: tale rapporto oscilla intorno ad 1 nel periodo centrale della sperimentazione (40-90 giorni) e

Tabella 9. 2 - Acqua fornita giornalmente ai reattori e relativi prelievi

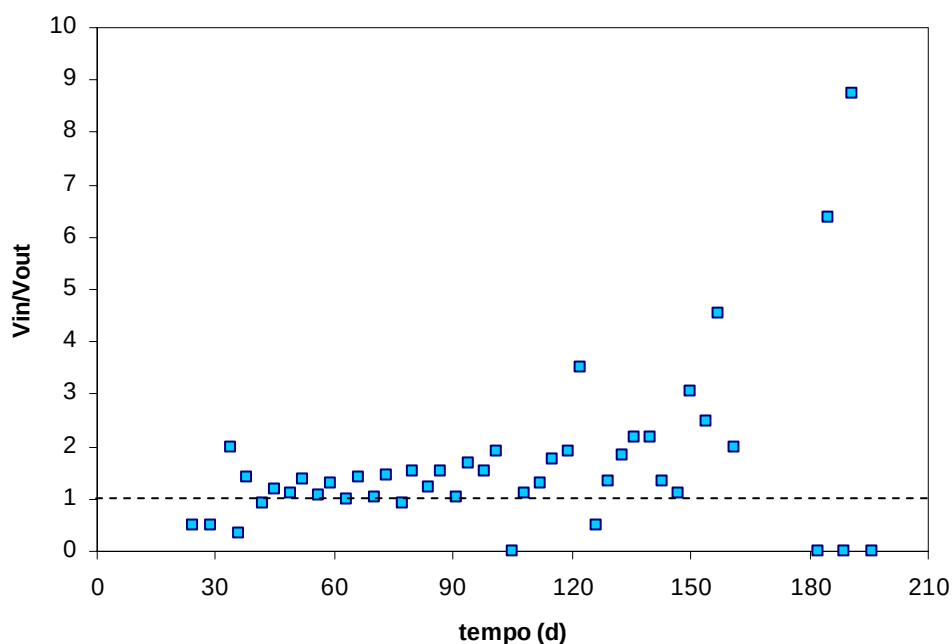


Figura 9.1 - Profilo temporale del rapporto V_{in}/V_{out} per il reattore Dm3

9.1.1. Caratterizzazione delle matrici solide impiegate

Il materiale utilizzato nella sperimentazione è stato caratterizzato all'inizio, dopo 53, 116 e 195 giorni, in corrispondenza dello smantellamento dei reattori Dm1, Dm2 e Dm3 rispettivamente, determinando i seguenti parametri:

- pH;
- contenuto di umidità totale (U);
- contenuto di umidità residua (U_r);
- residuo secco (D_r);
- Solidi Totali Volatili (STV);
- distribuzione merceologica;
- Carbonio Organico Totale (TOC);
- azoto totale (TKN);
- cloruri (Cl^-);
- metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn).

La caratterizzazione iniziale ed i valori determinati nel tempo per la FORSU, le scorie e la miscela sono riportati schematicamente nelle tabelle 9.3 e 9.4. I risultati iniziali riguardanti la miscela sono stati ricavati come media ponderata dei singoli risultati

ottenuti per la FORSU e le scorie, in quanto i campioni di miscela, nelle quantità usate per le analisi, sono stati giudicati non rappresentativi. Dove possibile, è stata comunque verificata l'attendibilità dei dati, confrontandoli con quelli ricavati come media.

Per quanto riguarda la distribuzione merceologica, sono state ricavate le percentuali di vetro (V) e plastica (PI) solo sulla FORSU.

Tutte le analisi sono state effettuate in triplo e il risultato finale riportato è la media delle tre repliche.

	FORSU	Scorie	Miscela	Miscela dopo 55 d	Miscela dopo 116 d	Miscela dopo 195 d
pH	6.8	11.8	8.3	7.6	7.7	8.2
U (%)	36.5	33.1	35.5	46.6	49.3	52.9
Ur (%)	3.5	1.5	2.9	2.9	2.9	2.9
Dr (%)	63.5	67.9	64.5	53.4	50.7	47.1
STV (%)	68.9	14.8	52.7	51.9	50.9	42.0
V (%)	1.51	-	-	-	-	-
PI (%)	1.46	-	-	-	-	-
TOC (%)	35.0	8.0	26.9	25.8	24.0	18.0
TKN (%)	2.0	n.r.	1.4	0.2	n.r.	n.r.
Cl⁻ (mg/kg)	6300	11400	7800	7400	870	800

Tabella 9. 3 - Caratterizzazione iniziale e nel tempo dei materiali.

Metalli (mg/kgSS)	FORSU	Scorie	Miscela
Cd	1.5	7.5	3.3
Cr	45.0	1082.7	356.3
Cu	148.0	8725.0	2721.1
Hg	1.9	10.9	4.6
Ni	29.0	170.0	71.3
Pb	278.0	4357.7	1501.9
Zn	321.0	3962.7	1413.5

Tabella 9. 4 - Concentrazione iniziale dei metalli pesanti

Dal confronto di questi dati si deduce che:

- il pH, dopo essersi abbassato di circa 0.6-0.7 unità, si è stabilizzato intorno a valori maggiori di 8;
- l'umidità totale ha avuto un incremento di 17.4 punti percentuali a causa dell'aggiunta di acqua, della diminuzione della permeabilità e della tendenza alla saturazione del corpo discarica;
- l'umidità residua è rimasta invariata;
- i solidi totali volatili si sono ridotti notevolmente nell'ultimo arco di tempo, tra i 116 e i 195 giorni, quando cioè il processo di degradazione ha avuto un incremento considerevole;
- il carbonio organico totale è diminuito di 8.9 punti percentuali perché il carbonio totale è stato in parte dilavato e in parte degradato; l'elevato valore iniziale di TOC nelle scorie è dovuto alla presenza di composti organici non completamente mineralizzati durante l'incenerimento (Shuo Zhang *et al.*, 2004; Reimann, 1994): la loro biodegradazione da parte dei microrganismi con cui vengono a contatto può influenzare il comportamento a medio e lungo termine delle scorie nelle discariche (Belevi *et al.*, 1993), in particolare per quanto riguarda il rilascio dei metalli pesanti (Ferrari *et al.*, 2002; Belevi *et al.*, 1992).
- l'azoto totale è diminuito considerevolmente, in parte rilasciato come ammoniaca e in parte utilizzato dai microrganismi;
- i cloruri sono diminuiti del 90%, passando da 7800 mg/kg a 800 mg/kg, confermando l'alta attitudine al dilavamento dei cloruri; la parte rimanente in discarica è probabilmente legata in complessi metallici;
- per quanto riguarda i metalli, questi sono presenti in percentuale maggiore nelle scorie rispetto alla FORSU; Cd e Hg sono comunque in concentrazioni molto basse.

9.1.2. La stabilità biologica

Si riportano di seguito i dati ottenuti con la misura dell'Indice Respirimetrico Dinamico (IRD), determinato valutando il consumo di ossigeno richiesto per la biodegradazione delle frazioni fermentescibili contenute nella massa, per unità di tempo.

La conoscenza di questo parametro è importante perché fornisce informazioni sulla stabilità biologica di un rifiuto: l'intensità di respirazione è direttamente correlata alla

velocità del metabolismo microbico e quindi inversamente correlata al grado di maturità della matrice organica.

Sono stati analizzati quattro campioni:

- miscela iniziale;
- miscela dopo 55 giorni;
- miscela dopo 116 giorni.
- miscela dopo 195 giorni

Per la miscela iniziale si riportano di seguito le condizioni operative, mentre nelle tabelle 9.6 e 9.7 sono mostrati i risultati della prova:

- ✿ campione di miscela iniziale introdotto nel reattore: 11.9 kg;
- ✿ durata della prova: 96 ore;
- ✿ intervallo di acquisizione: 120 minuti;
- ✿ ST = 51.54%;
- ✿ SV = 50.53%;
- ✿ U_r = 48.46%;
- ✿ feedback da O_2 : aumentare aria se $O_2 < 15$, ridurre aria se $O_2 > 20.5$.

ore	T1 (°C) (temperatura aria in)	T2 (°C) (temperatura aria out)	T3 (°C) (temperatura materiale)	O2 (%) (ossigeno consumato)	Flow (l/h) (portata aria immessa)	IR ric. SV (indice di respirazione dinamico)
2	23.2	21.1	27.4	18.7	63	613.5
4	24.0	21.1	31.5	16.9	100	1731.3
6	24.0	20.8	35.5	15.6	103	2348.7
8	23.7	20.5	40.4	15.0	120	3043.5
10	23.4	20.3	45.4	15.2	141	3460.4
12	23.3	20.1	48.9	15.6	158	3611.4
14	23.2	20.0	51.3	15.8	172	3787.1
16	23.1	20.0	53.5	15.9	186	4017.9
18	23.9	20.7	55.5	16.0	200	4224.2
20	24.4	21.5	57.1	16.0	203	4280.4
22	24.7	21.8	57.9	16.1	203	4190.5
24	24.9	22.0	57.8	16.3	203	4016.8
26	25.0	22.2	57.2	16.3	203	4015.4
28	25.2	22.2	56.1	16.4	203	3927.4
30	25.0	21.8	54.9	16.6	203	3759.1
32	24.6	21.4	53.7	16.8	203	3593.1

ore	T1 (°C) (temperatura aria in)	T2 (°C) (temperatura aria out)	T3 (°C) (temperatura materiale)	O2 (%) (ossigeno consumato)	Flow (l/h) (portata aria immessa)	IR ric. SV (indice di respirazione dinamico)
34	24.2	21.0	52.4	16.9	203	3512.3
36	23.9	20.8	51.1	17.0	203	3430.1
38	23.7	20.6	49.9	17.1	203	3346.6
40	23.5	20.4	48.8	17.2	203	3262.9
42	24.3	21.2	47.8	17.3	203	3168.5
44	24.8	21.7	47.1	17.4	203	3077.7
46	24.6	21.6	46.6	17.4	203	3079.8
48	24.3	21.3	46.3	17.5	203	2997.3
50	24.9	21.7	46.0	17.5	203	2991.2
52	25.0	21.7	45.9	17.6	203	2904.8
54	24.4	21.0	45.8	17.6	203	2910.6
56	24.1	20.6	45.6	17.6	203	2913.6
58	23.7	20.4	45.3	17.6	203	2917.5
60	23.2	20.1	44.8	17.7	203	2836.5
62	22.8	19.8	44.3	17.8	203	2754.2
64	22.6	19.5	43.5	17.8	203	2756.1
66	22.5	19.3	42.7	17.9	203	2670.9
68	23.3	20.6	41.7	18.0	203	2577.7
70	24.5	22.0	40.9	18.1	203	2481.8
72	24.8	21.8	40.2	18.2	203	2393.8
74	24.3	21.1	39.5	18.3	203	2312.2
76	23.9	20.7	38.7	18.4	203	2229.5
78	23.6	20.3	37.9	18.5	203	2145.9
80	23.3	20.0	37.0	18.5	203	2148.1
82	23.0	19.8	36.1	18.5	203	2150.3
84	22.6	19.4	35.2	18.6	203	2067.1
86	22.1	19.1	34.3	18.7	203	1984.3
88	21.8	18.8	33.4	18.7	203	1986.3
90	21.7	18.6	32.5	18.8	203	1900.6
92	21.7	18.5	31.7	18.8	203	1900.6
94	21.6	18.5	30.8	18.8	203	1901.2
96	21.8	18.6	30.1	18.9	203	1813.6

Tabella 9. 5 - Dati per il calcolo dell'IRD della miscela iniziale.

IRD SV fin											
4252.3	4104.2	4016.1	3857.2	3685.3	3552.7	3445.2	3304.7	3124.2	3060.6	2994.2	2915.5

Tabella 9. 6 - Valori massimi dell'IRD ($\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Valore max IRD ricavato da SV = $4280 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Valore IRD finale = $3526 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Per la miscela dopo 55 giorni vengono di seguito riportate le condizioni operative

- ✿ campione di miscela dopo 55 d introdotto nel reattore: 10.1 kg;
- ✿ durata della prova: 96 ore;
- ✿ intervallo di acquisizione: 120 minuti;
- ✿ ST = 48.62%;
- ✿ SV = 44.66%;
- ✿ $U_r = 51.38\%$;
- ✿ feedback da O_2 : aumentare aria se $\text{O}_2 < 15$, ridurre aria se $\text{O}_2 > 20.5$.

Nelle tabelle 9.7 e 9.8 sono mostrati i risultati ottenuti.

Ore	T1 (°C) (temperatura aria in)	T2 (°C) (temperatura aria out)	T3 (°C) (temperatura materiale)	O2 (%) (ossigeno consumato)	Flow (l/h) (portata aria immessa)	IR ric. SV (indice di respirazione dinamico)
2	25.8	23.2	25.8	19.7	61	469.9
4	25.9	23.2	28.3	18.6	62	881.5
6	25.4	22.9	30.9	16.9	54	1313.8
8	25.0	22.6	33.7	15.7	49	1543.2
10	24.8	22.4	36.1	15.6	49	1573.3
12	24.5	22.1	37.9	16.0	49	1458.3
14	24.2	21.9	39.0	16.0	44	1310.8
16	24.0	21.8	39.6	15.8	42	1302.1
18	23.8	21.6	39.9	16.0	42	1252.9
20	24.2	21.8	40.0	15.8	38	1177.3
22	25.1	22.5	40.0	15.8	38	1173.8
24	25.6	23.1	40.2	15.8	38	1171.8
26	26.2	23.7	40.4	15.7	38	1191.9
28	26.1	23.6	40.8	15.6	38	1214.8
30	25.4	23.1	41.1	15.4	38	1262.8
32	25.0	22.6	41.3	15.4	38	1264.5
34	24.8	22.3	41.5	15.4	38	1265.3
36	24.5	22.1	41.6	15.3	38	1289.2
38	24.1	21.9	41.7	15.3	38	1291.0
40	23.9	21.7	41.8	15.2	38	1314.5
42	23.7	21.5	41.8	15.2	38	1315.4
44	24.2	21.7	41.8	15.3	38	1290.5
46	25.0	22.4	41.8	15.5	38	1241.9

Ore	T1 (°C) (temperatura aria in)	T2 (°C) (temperatura aria out)	T3 (°C) (temperatura materiale)	O2 (%) (ossigeno consumato)	Flow (l/h) (portata aria immessa)	IR ric. SV (indice di respirazione dinamico)
48	25.4	22.8	41.9	15.6	38	1217.7
50	25.8	23.2	41.9	15.7	38	1193.5
52	25.7	23.2	41.9	15.9	38	1148.9
54	24.9	22.8	41.9	16.0	38	1129.4
56	24.9	22.6	41.7	15.9	35	1061.0
58	24.7	22.3	41.4	15.9	35	1061.7
60	24.6	22.2	41.0	16.0	34	1011.5
62	24.3	22.0	40.6	15.9	32	972.0
64	24.1	21.9	40.1	16.0	30	894.0
66	23.8	21.7	39.6	15.7	28	885.4
68	24.3	21.9	39.1	15.9	28	850.5
70	25.2	22.7	38.6	15.8	24	741.1
72	25.7	23.2	38.2	15.8	24	739.8
74	26.3	23.8	37.9	16.0	24	710.0
76	26.4	23.9	37.7	15.9	21	633.4
78	25.5	23.2	37.5	15.6	21	672.7
80	25.3	23.0	37.3	15.6	21	673.2
82	25.2	22.8	37.0	15.8	21	648.4
84	24.9	22.6	36.7	15.9	21	636.6
86	24.6	22.4	36.4	16.0	21	624.8
88	24.4	22.2	36.0	16.5	31	830.6
90	24.3	22.0	35.7	18.9	45	562.9
92	24.2	21.8	35.4	18.9	45	563.0
94	24.2	21.8	35.0	19.0	45	536.2
96	24.3	21.8	34.6	19.0	45	536.0

Tabella 9. 7 – Dati per il calcolo dell'IRD della miscela a 55 giorni.

IRD SV fin											
1558.3	1386.8	1314.2	1306.5	1290.7	1277.3	1263.6	1247.4	1216.3	1192.7	1175.5	1160.3

Tabella 9. 8 – Valori massimi dell'IRD ($\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Valore max IRD ricavato da SV% = $1573 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Valore IRD finale = $1282 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Le condizioni operative per la prova sulla miscela dopo 116 giorni sono state:

- ✚ campione di miscela dopo 116 d introdotto nel reattore: 6.8 kg;
- ✚ durata della prova: 96 ore;

- ✿ intervallo di acquisizione: 120 minuti;
- ✿ ST = 48.68%;
- ✿ SV = 44.06%;
- ✿ $U_r = 51.32\%$;
- ✿ feedback da O_2 : aumentare aria se $O_2 < 15$, ridurre aria se $O_2 > 20.5$.

Nelle tabelle 9.9 e 9.10 sono riportati i risultati ottenuti.

ore	T1 (°C) (temperatura aria in)	T2 (°C) (temperatura aria out)	T3 (°C) (temperatura materiale)	O2 (%) (ossigeno consumato)	Flow (l/h) (portata aria immessa)	IR ric. SV (indice di respirazione dinamico)
2	29.5	27.1	25.9	21.2	98	-174.1
4	29.4	26.9	25.8	22.2	88	-938.3
6	29.2	26.7	25.8	22.4	77	-958.4
8	29.0	26.6	25.8	22.5	68	-907.5
10	28.8	26.4	25.8	22.4	58	-722.9
12	28.4	26.3	26.0	22.1	48	-470.7
14	28.1	26.1	26.3	21.6	37	-198.1
16	28.0	26.0	26.8	20.7	28	75.0
18	28.1	26.1	27.5	19.5	18	240.9
20	28.2	26.2	28.6	17.9	10	276.5
22	28.6	26.6	30.1	15.9	10	454.3
24	29.6	27.7	31.6	14.9	13	704.1
26	29.3	27.5	32.9	15.9	17	770.6
28	29.2	27.4	33.6	16.4	17	695.3
30	29.1	27.2	33.9	17.0	17	604.8
32	29.1	27.1	33.8	17.4	17	544.3
34	29.0	26.9	33.6	17.8	17	484.0
36	28.6	26.7	33.2	18.0	15	400.9
38	28.4	26.6	32.9	17.8	12	342.3
40	28.4	26.5	32.5	18.1	22	568.7
42	28.8	26.5	32.0	20.0	40	356.1
44	29.0	26.7	31.6	20.3	40	249.1
46	29.3	27.1	31.2	20.3	40	248.9
48	30.1	28.1	31.0	20.4	39	207.4
50	29.8	27.8	30.8	20.5	39	173.0
52	29.8	27.8	30.7	20.6	39	138.4
54	29.8	27.6	30.6	20.7	39	103.8
56	29.7	27.5	30.5	20.8	39	69.2
58	29.4	27.4	30.3	20.8	40	71.1

ore	T1 (°C) (temperatura aria in)	T2 (°C) (temperatura aria out)	T3 (°C) (temperatura materiale)	O2 (%) (ossigeno consumato)	Flow (l/h) (portata aria immessa)	IR ric. SV (indice di respirazione dinamico)
60	29.2	27.2	30.2	20.8	40	71.1
62	29.1	27.0	30.1	20.8	40	71.2
64	29.0	26.9	30.0	20.8	40	71.2
66	29.2	27.0	29.9	20.8	40	71.1
68	29.0	27.0	29.8	20.8	40	71.2
70	27.5	26.0	29.8	20.7	42	112.7
72	27.8	26.3	29.6	20.6	41	146.5
74	27.5	26.1	29.5	20.6	42	150.2
76	28.8	27.0	29.4	20.6	40	142.4
78	29.2	27.2	29.5	20.6	40	142.3
80	29.3	27.2	29.7	20.6	40	142.2
82	29.1	27.1	29.8	20.5	40	177.9
84	29.0	27.0	29.9	20.5	40	177.9
86	28.7	26.8	29.9	20.4	40	213.7
88	28.1	26.2	29.9	20.4	41	219.5
90	26.4	24.9	29.8	20.4	43	231.5
92	26.2	24.7	29.4	20.4	43	231.7
94	26.4	24.9	29.0	20.5	43	192.9
96	27.4	25.8	28.8	20.4	42	225.4

Tabella 9. 9 - Dati per il calcolo dell'IRD della miscela a 116 giorni.

IRD SV fin											
737.4	650.0	556.5	469.2	378.5	309.4	249.0	236.3	228.5	216.6	200.2	177.9

Tabella 9. 10 - Valori massimi dell'IRD ($\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Valore max IRD ricavato da SV% = $771 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Valore IRD finale = $367 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Le condizioni operative della prova sulla miscela dopo 196 giorni sono state:

- ✿ campione di miscela a 195 giorni introdotto nel reattore: 8.4 kg;
- ✿ durata della prova: 96 ore;
- ✿ intervallo di acquisizione: 120 minuti;
- ✿ ST = 46.92 %;
- ✿ SV = 41.97 %;
- ✿ U_r = 53.08 %;
- ✿ feedback da O_2 : aumentare aria se $O_2 < 15$, ridurre aria se $O_2 > 20.5$.

Nelle tabelle 9.11 e 9.12 sono riportati i risultati ottenuti.

ore	T1 (°C) (temperatura aria in)	T2 (°C) (temperatura aria out)	T3 (°C) (temperatura materiale)	O2 (%) (ossigeno consumato)	Flow (l/h) (portata aria immessa)	IR ric. SV (indice di respirazione dinamico)
2	27.6	25	24.4	21.2	97	-152.9
4	27.6	25.1	24.6	22.2	88	-832.4
6	27.6	25.2	24.8	22.4	78	-860.8
8	27.7	25.1	25	22.5	68	-803.8
10	27.7	25.1	25.2	22.4	58	-639.9
12	27.5	25	25.3	22.1	48	-416.3
14	27.3	24.8	25.5	21.6	38	-179.9
16	27.1	24.7	25.6	20.7	28	66.3
18	26.9	24.6	25.6	19.5	20	237.0
20	26.8	24.6	25.7	17.9	20	490.0
22	26.8	24.6	25.7	15.9	20	806.2
24	26.8	24.7	25.7	14.9	20	964.2
26	27	24.9	25.8	15.9	20	805.6
28	27.1	25	25.8	16.4	20	726.4
30	27.1	25.1	25.9	17	20	631.7
32	27.2	25	25.9	17.4	20	568.3
34	27.1	24.9	26	17.8	20	505.3
36	27	24.7	26	18	20	473.9
38	26.8	24.5	26	17.8	20	505.8
40	26.5	24.2	26	18.1	20	458.9
42	26.4	24.1	25.9	20	31	245.3
44	26.4	24	25.8	20.3	42	232.7
46	26.3	24	25.7	20.3	42	232.8
48	26.5	24.1	25.6	20.4	42	199.4
50	26.7	24.3	25.6	20.5	42	166.0
52	26.9	24.5	25.6	20.6	42	132.7
54	26.9	24.6	25.6	20.7	42	99.6
56	26.9	24.5	25.7	20.8	42	66.4
58	26.9	24.4	25.7	20.8	42	66.4
60	26.8	24.3	25.8	20.8	42	66.4
62	26.7	24.3	25.8	20.8	42	66.4
64	26.7	24.2	25.8	20.8	42	66.4
66	26.6	24.1	25.8	20.8	42	66.4
68	26.5	24	25.8	20.8	42	66.5
70	26.5	24	25.8	20.7	42	99.7
72	26.6	24.2	25.7	20.6	42	132.9
74	26.8	24.4	25.8	20.6	42	132.8

ore	T1 (°C) (temperatura aria in)	T2 (°C) (temperatura aria out)	T3 (°C) (temperatura materiale)	O2 (%) (ossigeno consumato)	Flow (l/h) (portata aria immessa)	IR ric. SV (indice di respirazione dinamico)
76	27	24.7	25.8	20.6	42	132.7
78	27.1	24.8	25.9	20.6	42	132.6
80	27.1	24.8	26	20.6	42	132.6
82	27.1	24.8	26.1	20.5	41	161.9
84	27.2	24.7	26.2	20.5	41	161.8
86	27.1	24.6	26.3	20.4	42	199.0
88	27	24.5	26.3	20.4	42	199.0
90	26.9	24.4	26.4	20.4	42	199.1
92	26.7	24.3	26.3	20.4	42	199.2
94	26.7	24.4	26.3	20.5	43	170.0
96	26.8	24.6	26.3	20.4	42	199.2

Tabella 9. 11 - Dati per il calcolo dell'IRD della miscela a 196 giorni.

IRD SV fin											
885,2	766,0	600,0	505,6	482,0	352,1	234,9	216,0	199,2	199,1	184,5	163,9

Tabella 9. 12 - Valori massimi dell'IRD ($\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Valore max IRD ricavato da $\text{SV}\% = 964 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Valore IRD finale = $399 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Il valore dell'IRD della miscela passa dunque da valori iniziali di oltre 3500 $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a valori finali di quasi 400 $\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, a dimostrazione di un notevole incremento di stabilizzazione della sostanza organica.

9.1.3. Monitoraggio del percolato prodotto dal reattore Dm3

Nel corso della sperimentazione sono stati prelevati, con frequenza bisettimanale, campioni di percolato dal fondo dei reattori e successivamente sono stati sottoposti ad una serie di analisi biochimiche, al fine di poter seguire l'evoluzione nel tempo del processo di stabilizzazione biologica dei rifiuti e la conseguente evoluzione delle caratteristiche del percolato prodotto. Sul percolato sono stati determinati i seguenti parametri di controllo:

- pH;
- COD;

- cloruri;
- azoto ammoniacale (N-NH_4^+);
- azoto totale (TKN%);
- metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn).

Il pH in Dm2 è rimasto pressoché costante intorno al valore di 6.6, riducendosi di poco (fino a circa 6.5) dopo 80 giorni, mentre in Dm3 si è passati da valori intorno a 7÷7.5 a valori di circa 6.5 dopo 80 giorni, probabilmente per un ritardo della fase acida a causa dell'elevato potere tampone dalle scorie, per poi arrivare a valori superiori a 7.5, con un incremento iniziato dopo 130 giorni, che ci suggerisce l'inizio della fase metanigena (figura 9.2).

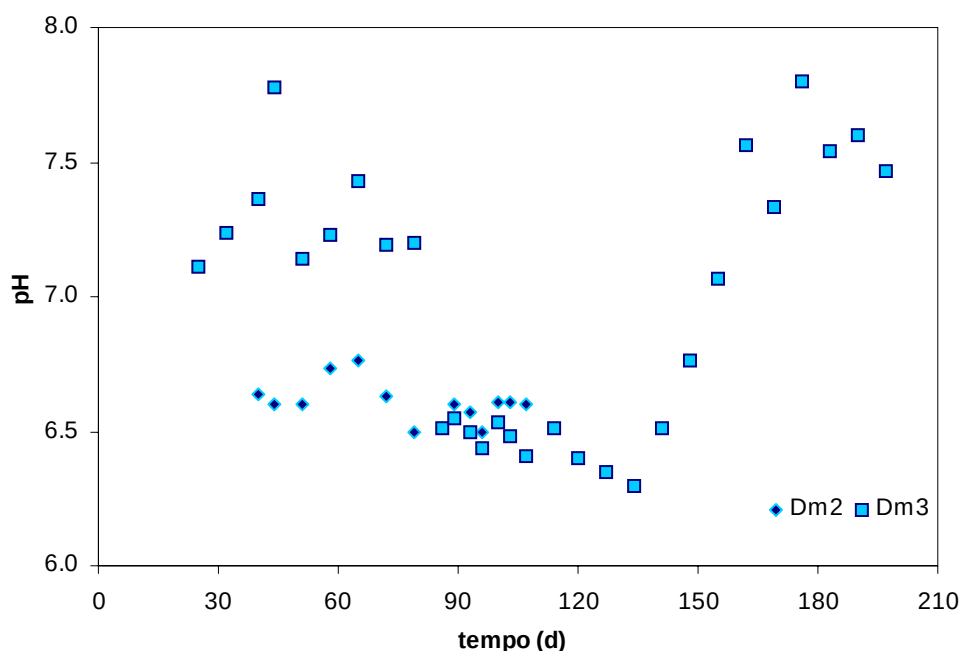


Figura 9.2 - Profilo temporale del pH nel percolato dei reattori Dm2 e Dm3

L'evoluzione temporale del COD, riportata in figura 9.3, mostra dei valori iniziali molto alti per entrambi i reattori, intorno a 120000 mg/l, ed un andamento decrescente con concentrazioni fino a valori intorno a 5000 mg/l nell'arco di 200 giorni e con una riduzione del 96% circa.

La riduzione di tale parametro è dovuta sia all'evoluzione del processo degradativo, sia alla lisciviazione della sostanza organica operata dalle piogge simulate; nella prima fase è preponderante la dissoluzione del carbonio a contatto con l'acqua (polisaccaridi,

proteine, monosaccaridi, acidi grassi), nella seconda parte si accentua il rilascio sotto forma di acido acetico ed infine acidi umici e fulvici.

Inizialmente si è provveduto a verificare se i cloruri interferissero o meno con la misura del COD; si è constatato che i cloruri determinavano ossidazione chimica in percentuali minime, in quanto le elevate concentrazioni di COD hanno imposto un'alta diluizione dei campioni di percolato con conseguente diluizione dei cloruri stessi.

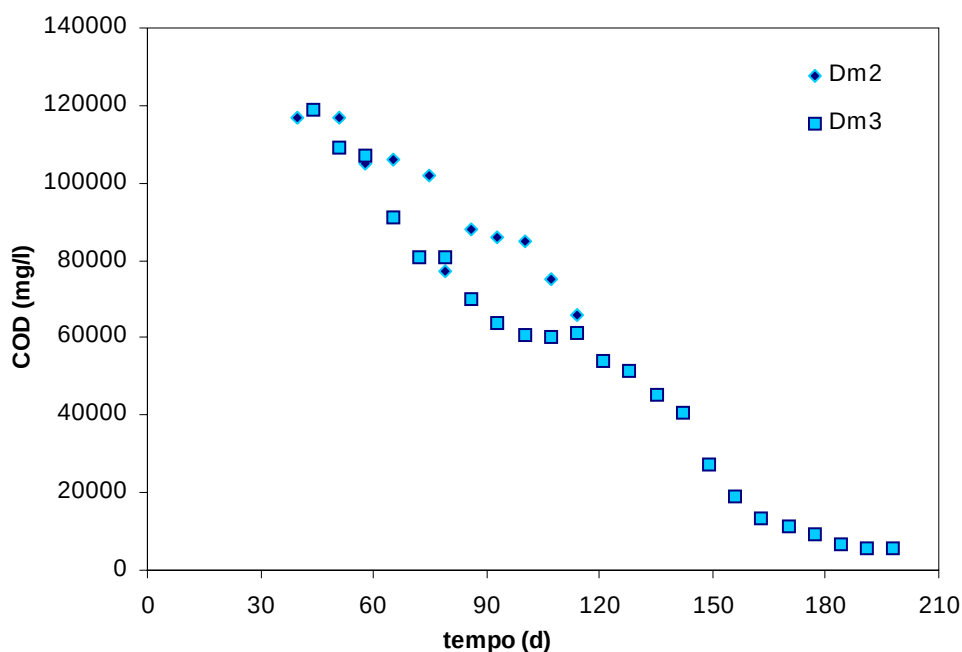


Figura 9.3 - Profilo temporale del COD nel percolato dei reattori Dm2 e Dm3

Dalla figura 9.4 si può notare come la degradazione segua due andamenti principali che mostrano due diversi aspetti cinetici all'interno del reattore: una cinetica di ordine zero nel primo periodo di gestione, in cui, a causa dell'elevata concentrazione di substrato, la velocità di degradazione non ne risulta influenzata, ed una di ordine uno nel secondo, separate da una fase di transizione; le diverse fasi possono essere interpretate come fase acidogena e fase metanigena. Tali considerazioni sono supportate anche confrontando l'andamento del pH e del COD (figura 9.5): il pH dopo 140 giorni di sperimentazione presenta infatti un rapido incremento fino ad un valore medio di circa 7.5 unità; in corrispondenza il COD subisce un marcato decremento, fino a giungere alla concentrazione di circa 5000 mg/l.

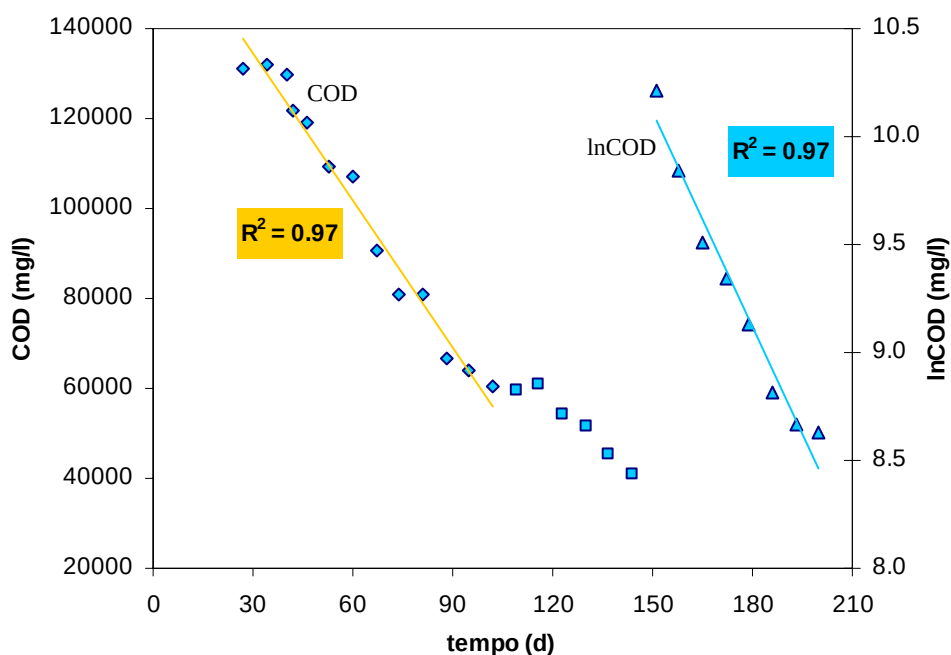


Figura 9. 4 - Cinetiche di rimozione del COD per il reattore Dm3

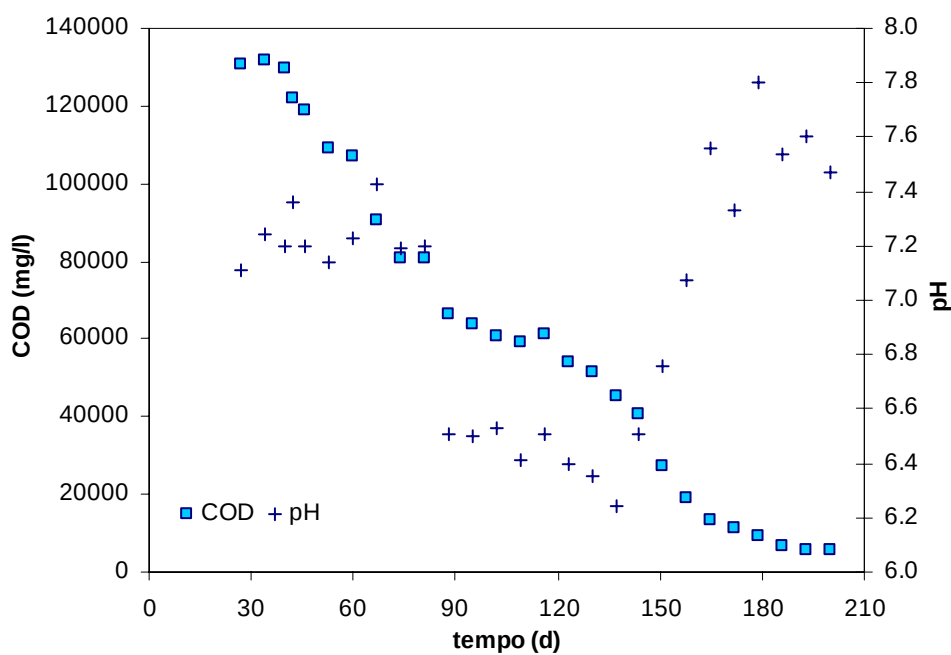


Figura 9. 5 - Profilo temporale del pH e del COD nel percolato del reattore Dm3

Le diverse fasi di degradazione possono essere individuate anche mediante la sovrapposizione delle curve del COD e dei STV in funzione del tempo (figura 9.6): nel primo tratto vi è un lieve abbattimento dei solidi volatili dovuto a dilavamento e crescita batterica; in seguito, dopo i 140-150 giorni si osserva un decremento più pronunciato.

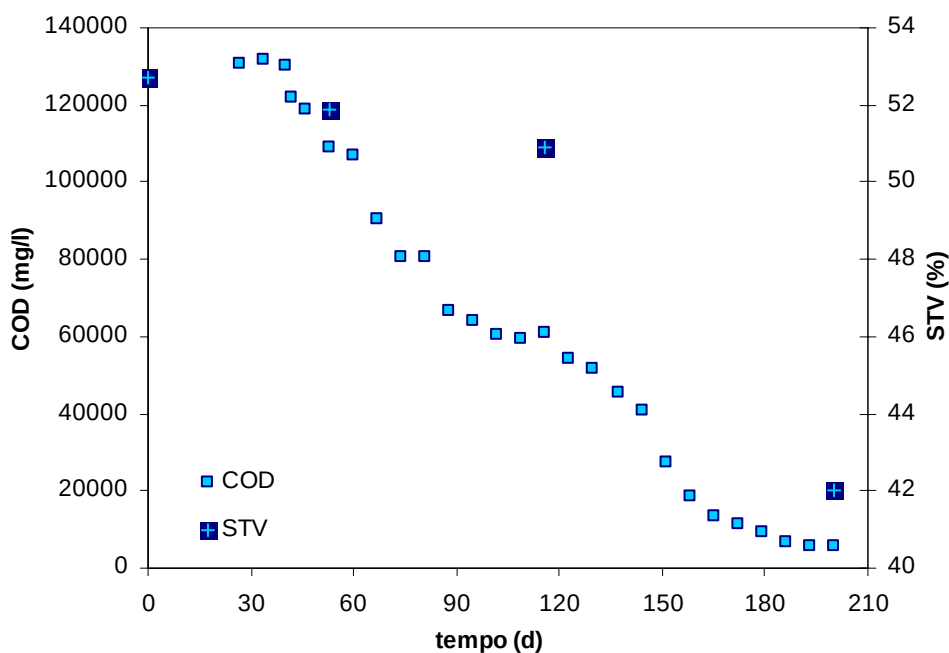


Figura 9. 6 – Profilo temporale del COD e dei STV

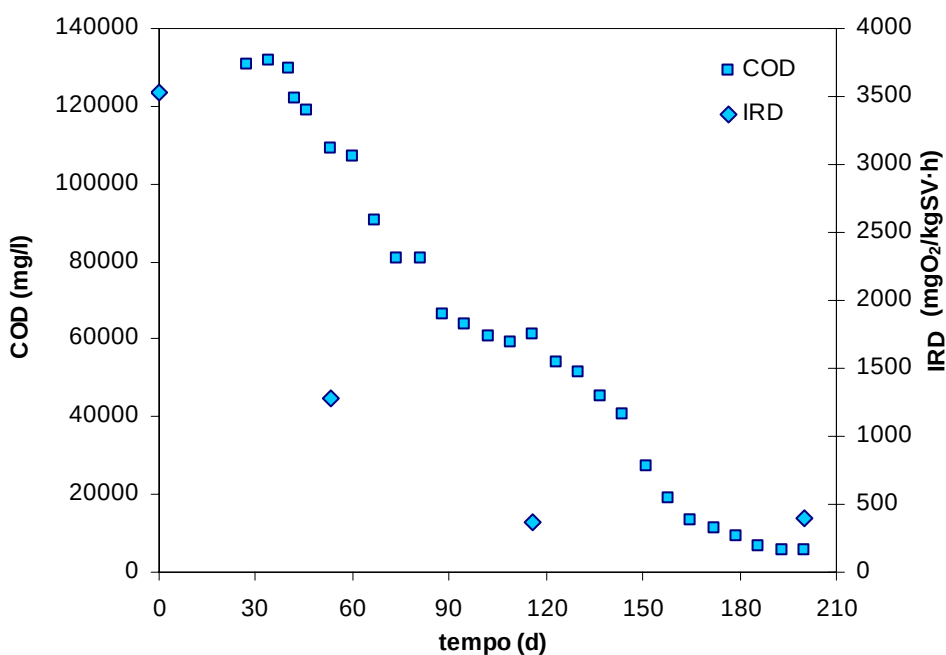


Figura 9. 7 - Profilo temporale del COD e dell'IRD

Si può notare dall'andamento delle curve del COD e dell'IRD, mostrate in figura 9.7, come l'indice respirometrico diminuisca progressivamente nei primi 116 e rimanga poi pressoché costante, indicando, oltre ad una stabilizzazione biologica del rifiuto, anche

probabilmente la selezione all'interno del reattore della biomassa metanigena che, risultando di tipo anaerobico obbligato, viene inibita dalla presenza di ossigeno richiesto per l'esecuzione della prova respirometrica. Risulta molto probabile che il substrato carbonioso residuo sia di ridotta biodegradabilità e la frazione di rifiuto dopo 200 giorni di sperimentazione riveli un buon grado di stabilizzazione.

Per quanto riguarda i cloruri presenti nel percolato della miscela, si passa da concentrazioni dell'ordine dei 15000 mg/l iniziali, a valori inferiori ai 600 mg/l, con un abbattimento del 96% circa (figura 9.8). La diminuzione di questo parametro è dovuta essenzialmente alla lisciviazione; la concentrazione dei cloruri decresce quasi linearmente nel tempo per entrambi i reattori, dopo una fase iniziale di rilascio più marcato.

Dal grafico che rappresenta l'andamento del logaritmo naturale delle concentrazioni di cloruri (figura 9.9) si può evidenziare come l'andamento lineare sia indice di un'unica velocità di rilascio con una cinetica di ordine 1.

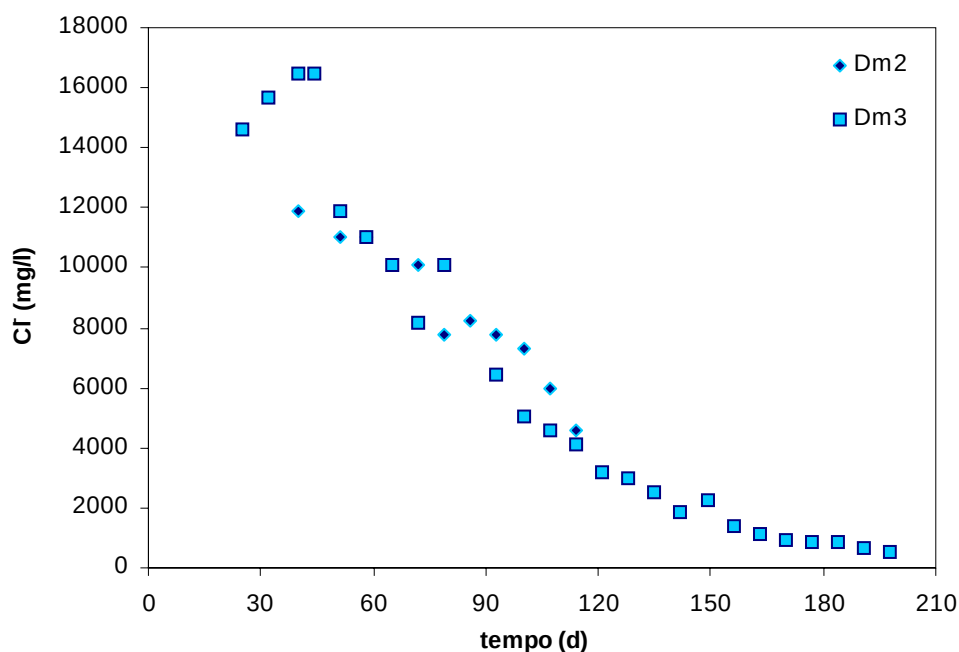


Figura 9.8 - Profilo temporale dei cloruri nel percolato dei reattori Dm2 e Dm3

La concentrazione dell'Azoto Ammoniacale, N-NH_4^+ , mostra valori iniziali intorno a 1700 mg/l e valori finali di circa 200 mg/l, con un abbattimento dell'88%; l'andamento

iniziale è leggermente crescente, poi decrescente in modo continuo e regolare nel periodo successivo (figura 9.10).

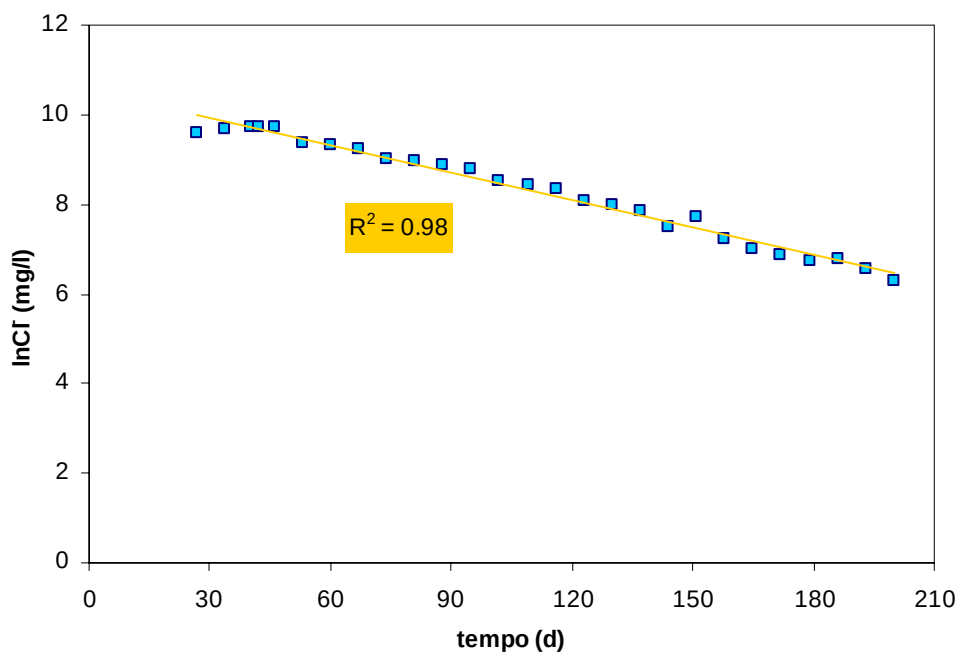


Figura 9.9 - Cinetiche di rimozione dei cloruri per il reattore Dm3

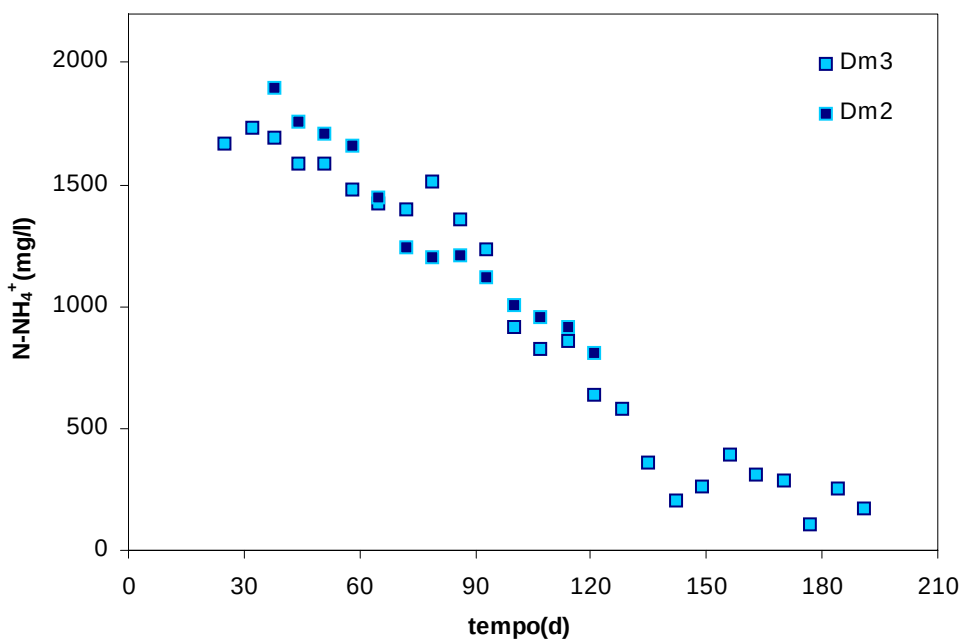


Figura 9.10 - Profilo temporale dell'azoto ammoniacale nel percolato dei reattori Dm2 e Dm3

In termini di cinetica di reazione si può evidenziare un unico andamento a velocità costante, con cinetica del primo ordine, prima di raggiungere un plateau con concentrazioni pressoché costanti (figura 9.11).

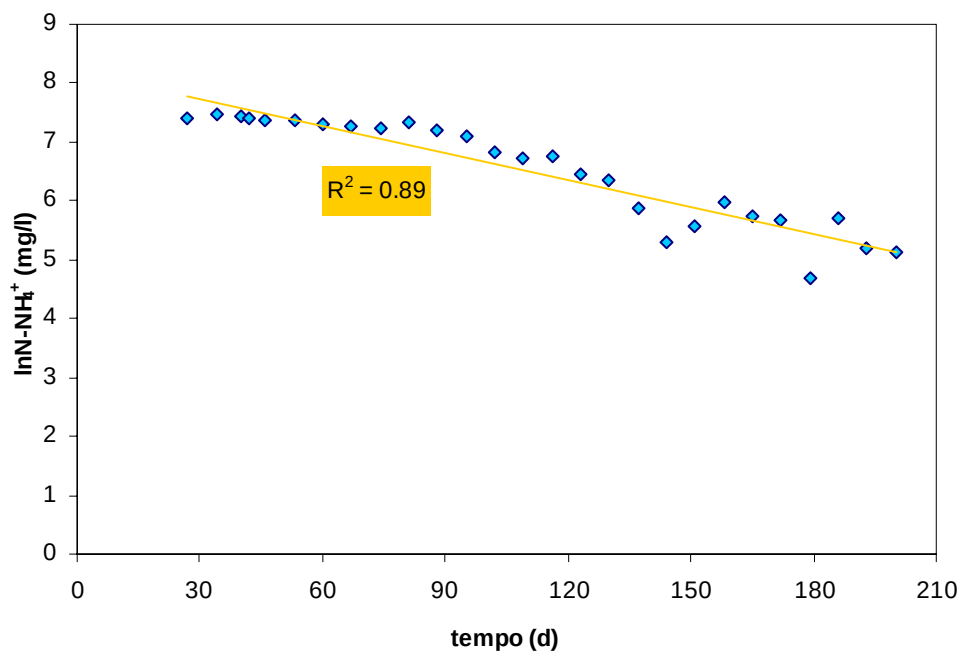


Figura 9. 11 - Cinetica di rimozione dell'azoto ammoniacale per il reattore Dm3

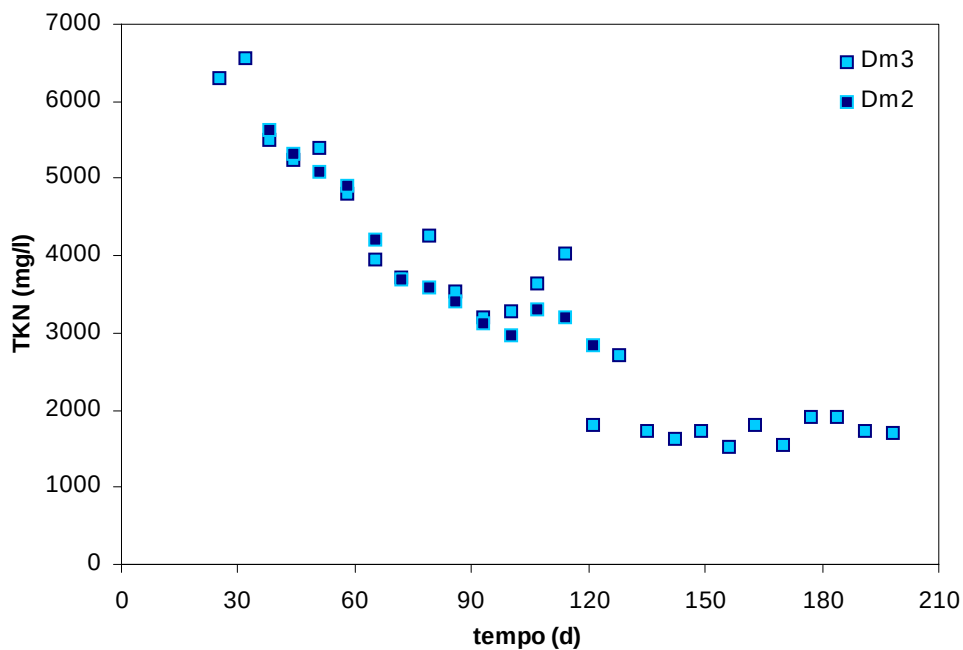


Figura 9. 12 - Profilo temporale del TKN nel percolato dei reattori Dm2 e Dm3

Il TKN presenta valori iniziali intorno a 6000 mg/l e valori finali inferiori a 2000 mg/l; la riduzione finale di concentrazione è dell'ordine del 67%, (figura 9.12); dall'equazione di bilancio $TKN = N-NH_4^+ + Norg$, avendo a disposizione le concentrazioni di TKN e di $N-NH_4^+$, è possibile calcolare l'azoto organico; la figura 9.13 rappresenta la distribuzione percentuale nel tempo delle due frazioni costituenti l'azoto totale: il TKN è composto per oltre il 70% (circa il 90% al termine della sperimentazione) da azoto organico, più difficilmente degradabile in ambiente anaerobico; questo spiega l'alto tenore di azoto totale anche dopo un tempo relativamente lungo, pari al periodo di monitoraggio.

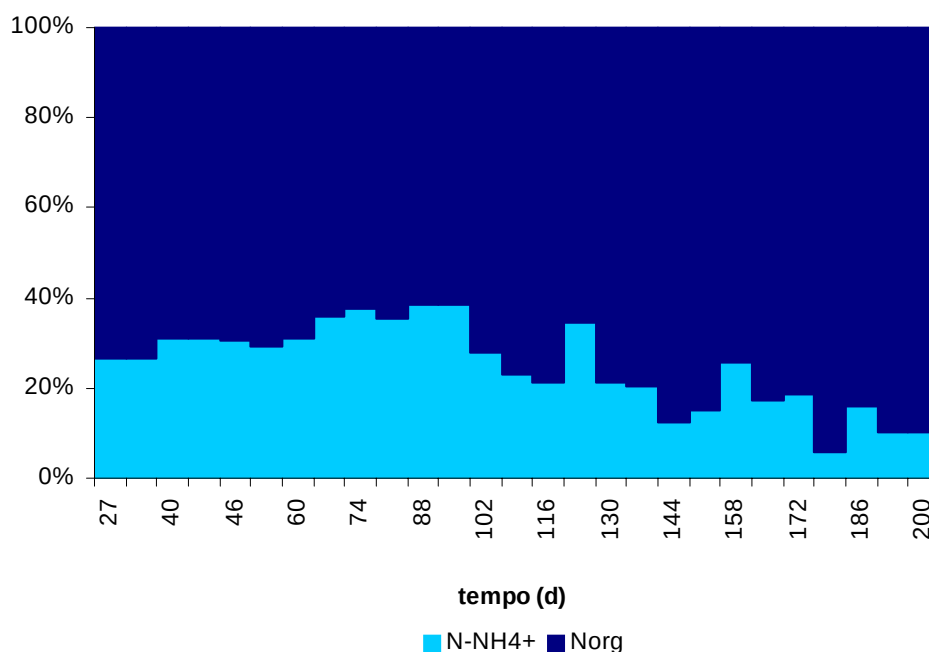


Figura 9. 13 -Bilancio dell'azoto totale nel percolato del reattore Dm3

Anche per l'azoto totale è stata evidenziata la rimozione del substrato con una cinetica del primo ordine con due velocità, che rispecchiano le considerazioni fatte sul COD (figura 9.14).

Si può notare dalla figura 9.15 come il cambio di cinetica ed il plateau raggiunto dal TKN dopo 140 giorni circa coincida con l'aumento del pH. In questa fase si è passati dalla acidogenesi alla metanogenesi in presenza di substrato più difficilmente biodegradabile.

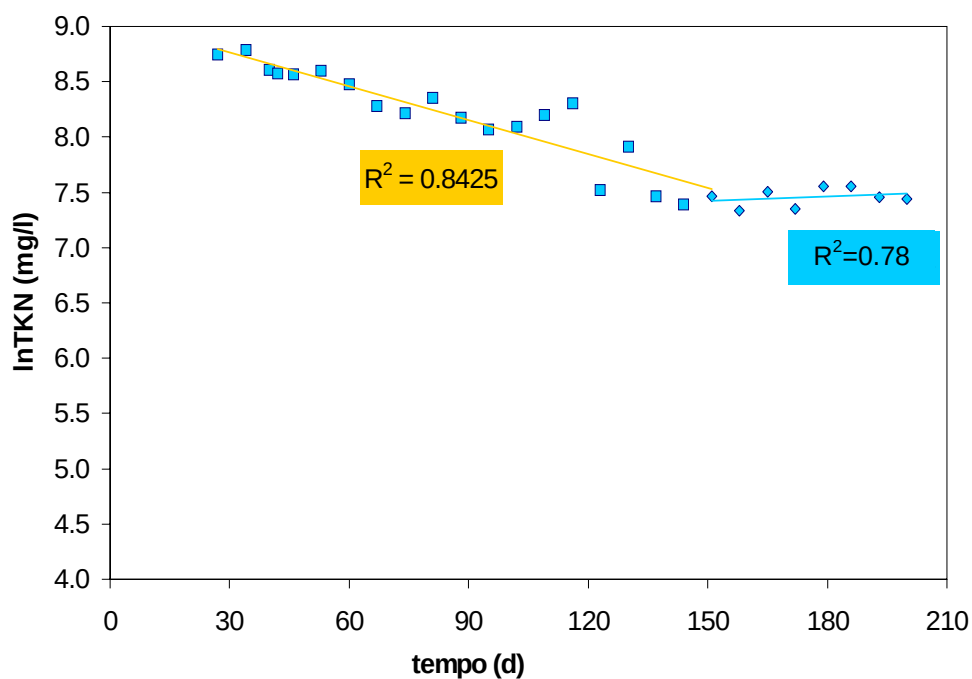


Figura 9. 14 - Cinetiche di rimozione del TKN per il reattore Dm3

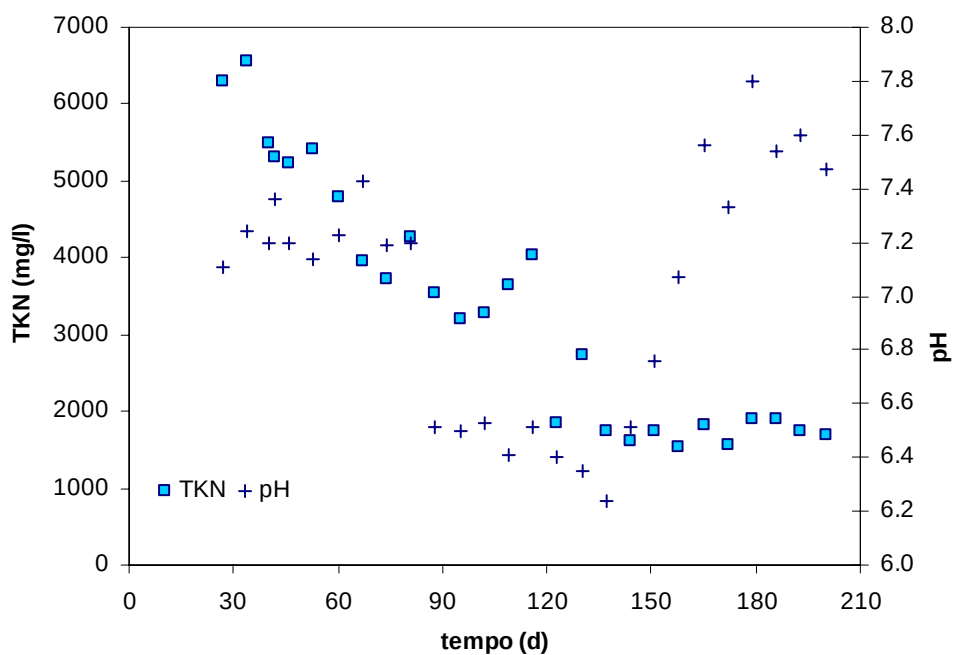


Figura 9. 15 - Profilo temporale del TKN e del pH nel percolato del reattore Dm3

Come avviene per il COD, al marcato decremento dei STV corrisponde il cambio di cinetica ed il raggiungimento di una situazione di plateau della concentrazione di TKN (figura 9.16).

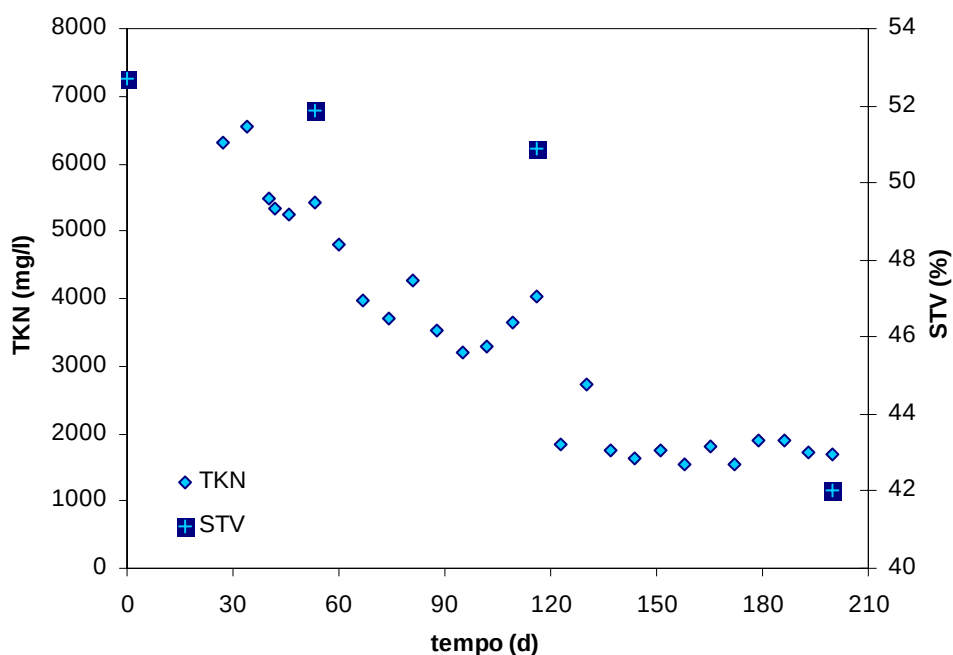


Figura 9.16 - Profilo temporale del TKN e dei STV

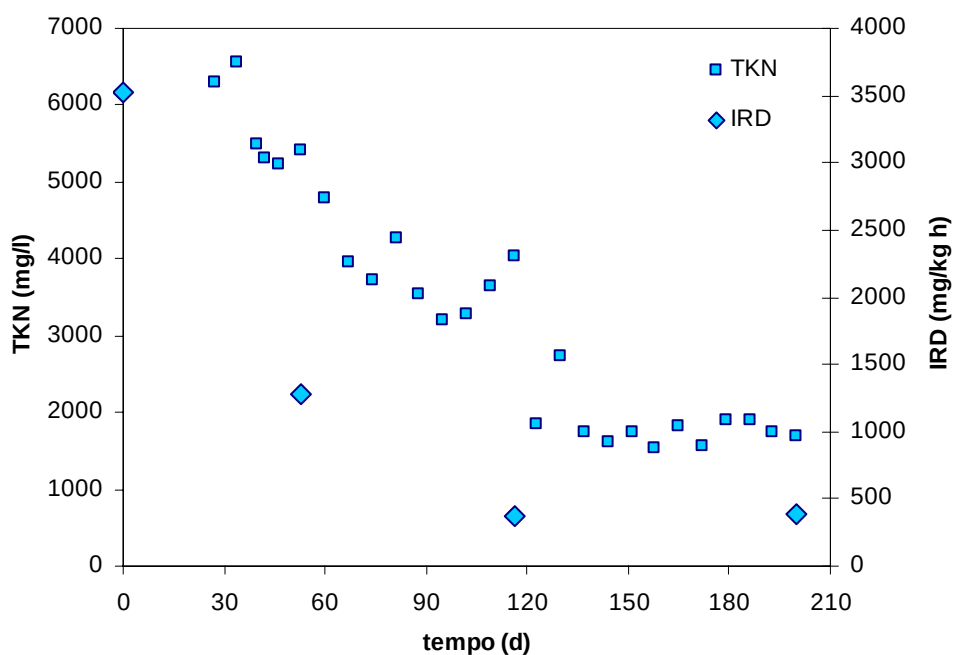


Figura 9.17 - Profilo temporale del TKN e dell'IRD

Dall'andamento temporale IRD-TKN (figura 9.17) si osserva come la stabilità biologica raggiunta coincida con anche la stabilizzazione del rilascio di TKN; ciò sta ad indicare una lenta attività batterica degradatrice del substrato azotato e nel contempo una attività batterica strettamente anaerobica.

Per quanto riguarda i principali metalli pesanti, la figura 9.18 mostra gli andamenti di tutti i metalli nel percolato del reattore Dm3: i quantitativi rilasciati sono in accordo con il contenuto iniziale del rifiuto; lo Zn è il metallo che presenta rilasci maggiori, mentre per il Cd si ottengono sempre concentrazioni al di sotto dei limiti di rilevabilità del metodo; le figure 9.19÷9.23 mostrano in maggiore dettaglio l'andamento delle concentrazioni di ciascun metallo nei reattori Dm2 e Dm3.

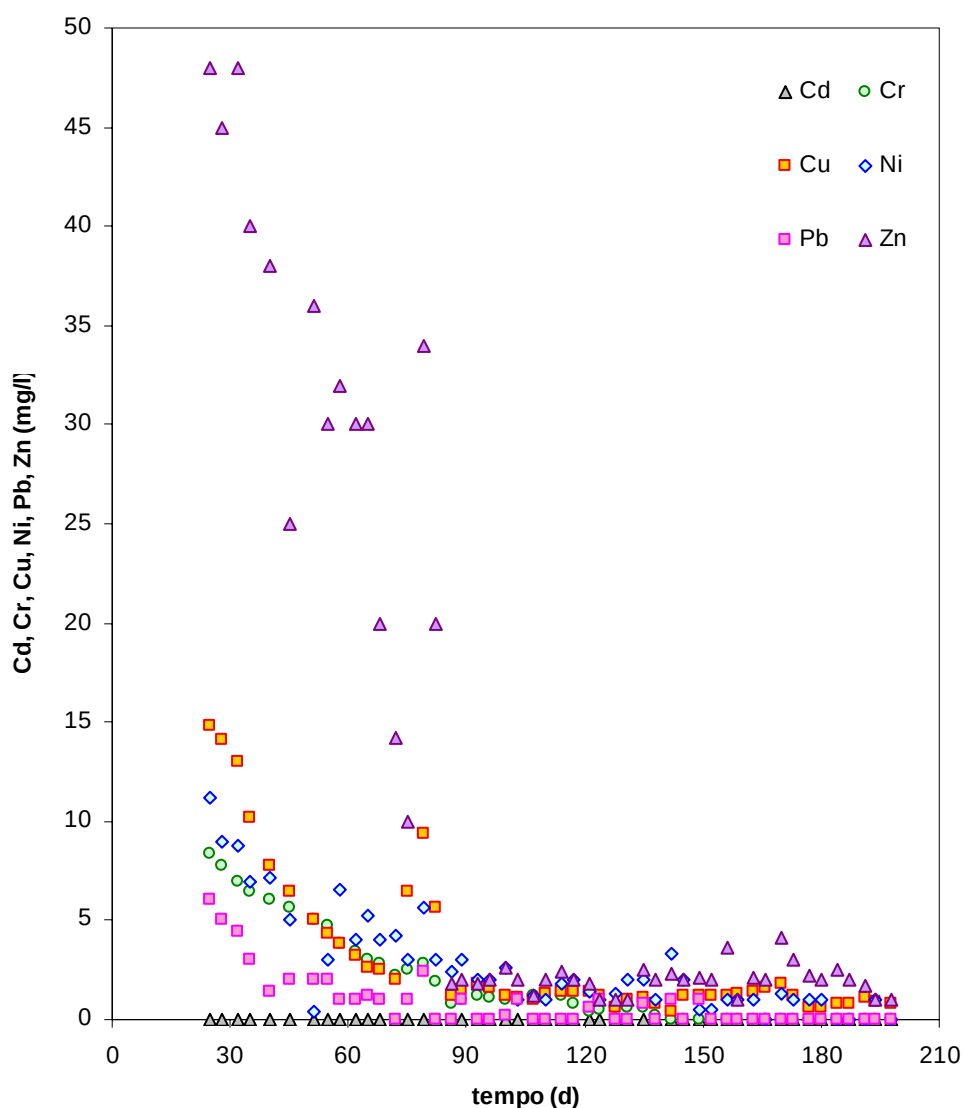


Figura 9.18 – Profilo temporale della concentrazione dei metalli pesanti nel percolato del reattore Dm3

- Il Cd, come mostrato in figura 9.18, non è stato rilevato nel percolato di entrambi i reattori, in accordo con le concentrazioni minime rilevate inizialmente nelle matrici solide (tabella 9.4).

- Il Cr presenta valori iniziali intorno a 8 mg/l e dopo piccole oscillazioni raggiunge concentrazioni inferiori a 0.1 mg/l (limite di rilevabilità dello strumento di misura) per entrambi i reattori (figura 9.19).
- Il Cu mostra un andamento variabile nel reattore Dm2, spiegabile come un transitorio dovuto al flusso di acqua non ancora omogeneo; in Dm3 invece presenta valori iniziali di circa 15 mg/l, poi un andamento decrescente fino a valori di concentrazione di circa 1 mg/l (figura 9.20).
- Il Ni, come mostrato in figura 9.21, presenta valori iniziali intorno a 6 mg/l nel reattore Dm2 e intorno ai 12 mg/l in Dm3, per poi decrescere in entrambi i reattori, fino a valori inferiori ad 1 mg/l per Dm3.
- Il Pb ha andamenti simili nei due reattori ed al termine della sperimentazione si assesta su concentrazioni inferiori ad 1 mg/l e prossimi al limite di rilevabilità dello strumento per il reattore Dm3 (figura 9.22);

Lo Zn, che presenta valori iniziali estremamente elevati rispetto agli altri metalli, raggiunge comunque concentrazioni di circa 1÷2 mg/l in Dm3 nell'arco di 90 giorni; tendenza ad un completo abbattimento si nota anche dall'andamento della curva per Dm2 (figura 9.23).

Dai valori di concentrazione dei metalli nel percolato si può osservare come la concentrazione di Cd, Cr, Pb e Ni abbiano raggiunto livelli inferiori ai limiti di legge per lo scarico in fognatura; mentre lo Zn e Cu sono prossimi al raggiungimento di tali valori. E' possibile collegare la riduzione delle concentrazioni dei metalli pesanti nel percolato ai seguenti fattori:

- un aumento del pH, indice dell'instaurarsi della metanogenesi, provoca una diminuzione brusca della solubilità dei metalli; infatti, per pH prossimo ad 8 si riscontra il minimo di solubilità per la miscela FORSU+scorie (capitolo 8);
- una riduzione dei solfati a solfuri, in grado di legare i metalli sotto forma di precipitati non solubili;
- la sostanza organica, trasformata in molecole di grandi dimensioni e biorefrattarie (ad esempio acidi umici e fulvici), forma con le specie metalliche composti altamente stabili;
- una diminuzione delle concentrazioni di cloruri, che rappresentano un importante veicolo di trasporto dei metalli.

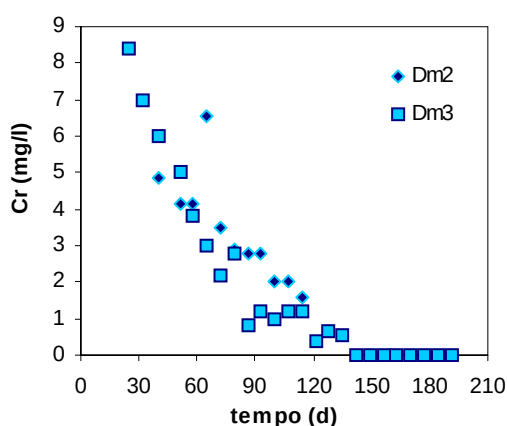


Figura 9.19 - Profilo temporale del Cr nel percolato dei reattori Dm2 e Dm3

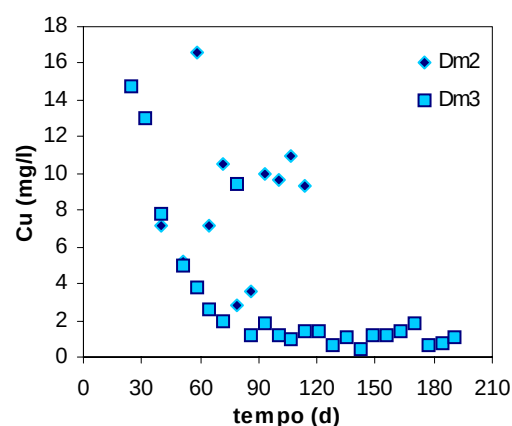


Figura 9.20 - Profilo temporale del Cu nel percolato dei reattori Dm2 e Dm3

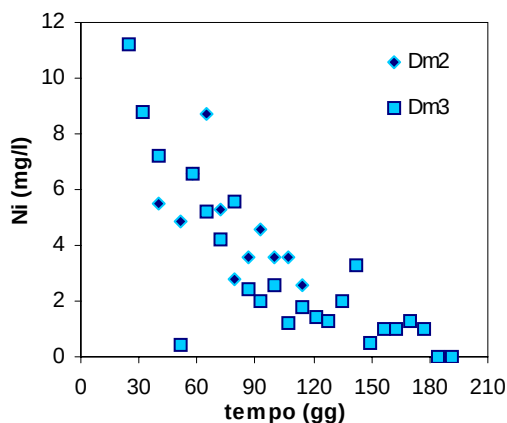


Figura 9.21 - Profilo temporale del Ni nel percolato nei reattori Dm2 e Dm3

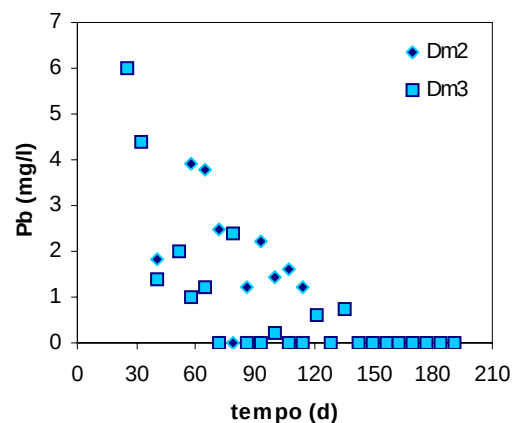


Figura 9.22 - Profilo temporale del Pb nel percolato dei reattori Dm2 e Dm3

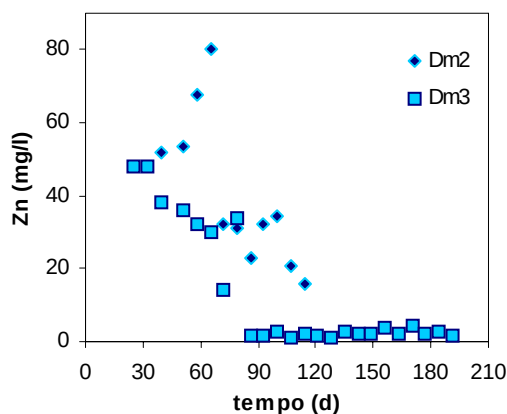


Figura 9.23 - Profilo temporale dello Zn nel percolato dei reattori Dm2 e Dm3

Nelle figure 9.24÷9.28 viene mostrato, per ciascun metallo, l'andamento delle concentrazioni riscontrate nel percolato a confronto con il pH del percolato stesso: come accennato precedentemente, per tutti i metalli analizzati, il raggiungimento delle condizioni di plateau si verifica in corrispondenza dell'aumento del pH (capitolo 7),

cioè dell'instaurarsi di condizioni metanigene, che portano alla progressiva stabilizzazione biologica del rifiuto, e di condizioni fortemente riducenti.

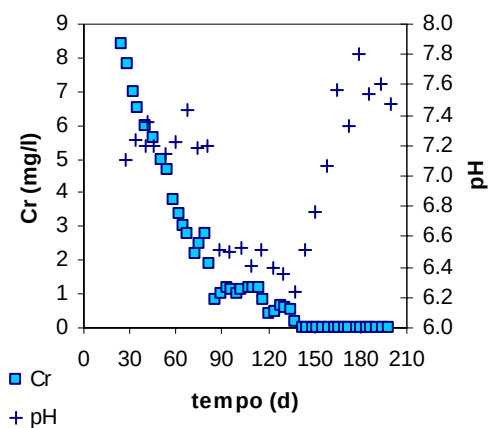


Figura 9.24 - Profilo temporale del Cr e del pH nel percolato del reattore Dm3

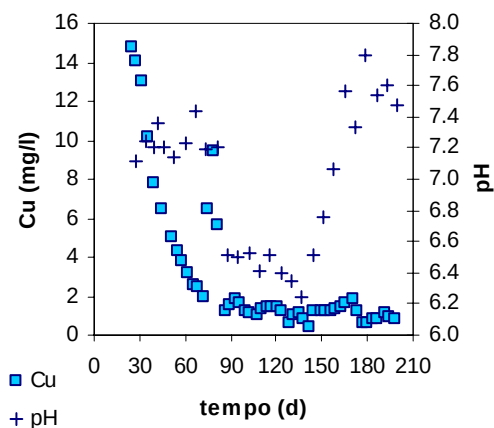


Figura 9.25 - Profilo temporale del Cu e del pH nel percolato del reattore Dm3

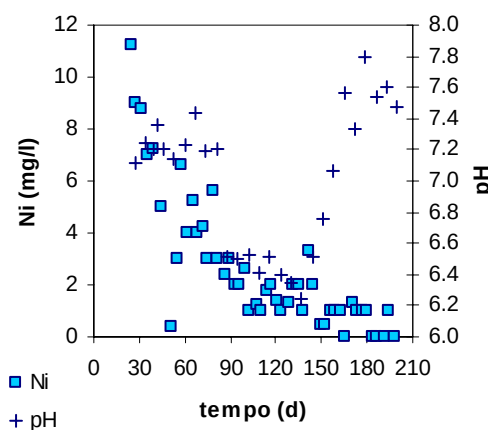


Figura 9.26 - Profilo temporale del Ni e del pH nel percolato del reattore Dm3

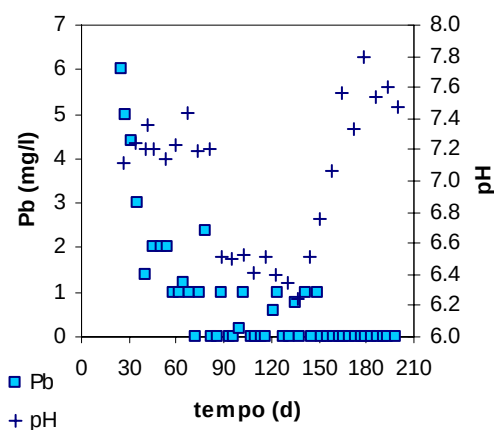


Figura 9.27 - Profilo temporale del Pb e del pH nel percolato del reattore Dm3

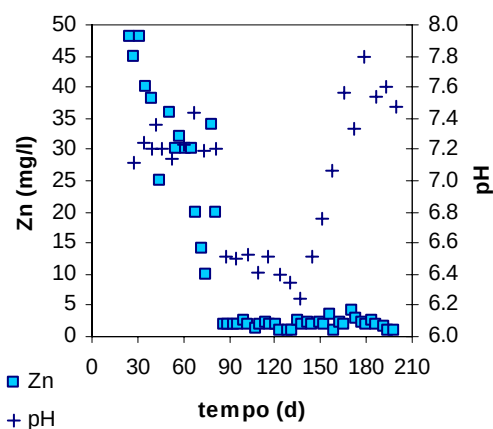


Figura 9.28 - Profilo temporale dello Zn e del pH nel percolato del reattore Dm3

Avendo a disposizione il contenuto iniziale dei metalli nel rifiuto e le quantità rilasciate nel percolato, è possibile effettuare un bilancio di massa al fine di valutare il carico di metalli pesanti ancora all'interno del reattore Dm3 (figura 9.29); da tale bilancio si evince che oltre il 99% del metallo presente inizialmente nel rifiuto rimane all'interno della discarica; per il Ni, che ha mostrato un maggiore rilascio in massa, tale rilascio non rappresenta comunque nemmeno il 4% del totale.

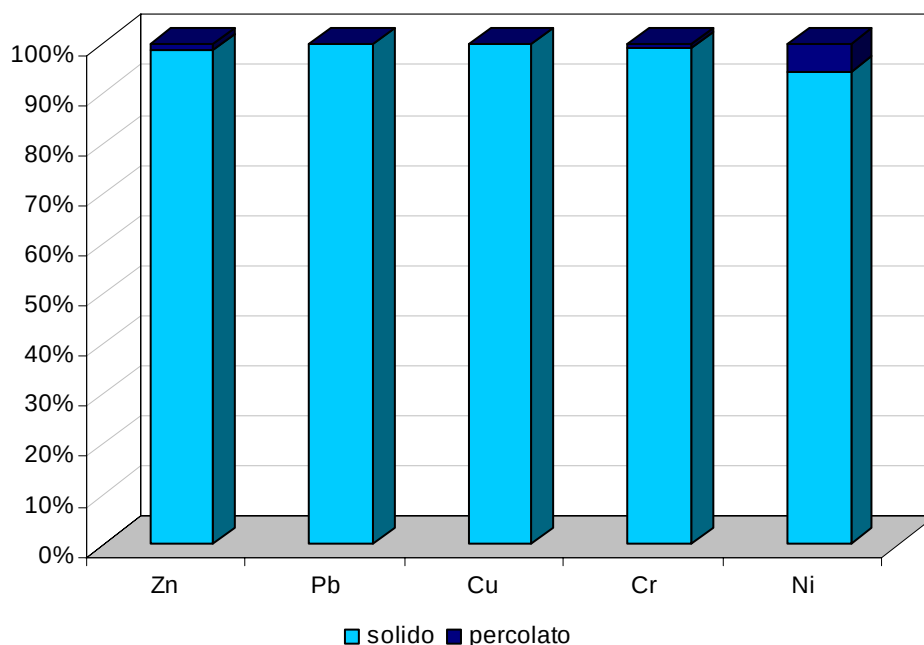


Figura 9.29 – Percentuale di metalli pesanti trattenuti all'interno del reattore Dm3 e rilasciati nel percolato rispetto al contenuto iniziale del rifiuto

I metalli così intrappolati potrebbero divenire prontamente disponibili per la lisciviazione nel caso di cambiamenti ambientali all'interno del reattore (blocco della produzione del biogas con conseguente intrusione di ossigeno, instaurazione di condizioni ossidanti, ecc.), con possibili rischi per i comparti ambientali suolo ed acque sotterranee eventualmente interessati.

9.1.4. Caratterizzazione fisica e prove di laboratorio

In questo paragrafo sono riportati i risultati della caratterizzazione geotecnica secondo le prove descritte nei paragrafi precedenti.

9.1.4.1. Caratteristiche fisiche

I rifiuti abbancati in discarica avevano un peso complessivo di 41 kg, con un volume occupato di 0.043 m^3 , ed un contenuto naturale di acqua (w%) pari al 55%. Da questi dati sono stati calcolati quelli riportati in tabella 9.13, avendo indicato con γ_d la densità secca, con n la porosità e con S il grado di saturazione.

w(%)	γ (kN/m ³)	γ_d (kN/m ³)	n (%)	S (%)
55	8.9	5.7	75.2	42.6

Tabella 9.13 - Caratteristiche fisiche**9.1.4.2. Analisi granulometrica**

Di seguito viene riportata la tabella 9.14 relativa all'analisi granulometrica; le rispettive curve, ottenute per setacciatura e sedimentazione, su campioni di FORSU e scorie sono mostrate in figura 9.30, con la miscela che presenta una curva intermedia rispetto alla FORSU ed alle scorie

Distribuzione granulometrica scorie		Distribuzione granulometrica FORSU	
Diametro (mm)	Passante cumulato (%)	Diametro (mm)	Passante cumulato (%)
50.000	96.53	30.000	92.296
32.000	91.42	20.000	76.888
20.000	87.12	7.000	38.675
13.000	82.83	1.680	34.052
8.000	69.25	0.810	25.578
5.000	47.63	0.420	20.031
3.000	26.11	0.297	17.673
2.000	10.57	0.149	13.035
1.500	6.73	0.105	11.048
0.800	1.75	0.071	9.861
0.500	1.15		
0.420	0.54		
0.297	0.41		
0.149	0.18		
0.105	0.15		
0.074	0.10		

Tabella 9. 14 - Analisi granulometrica scorie e FORSU

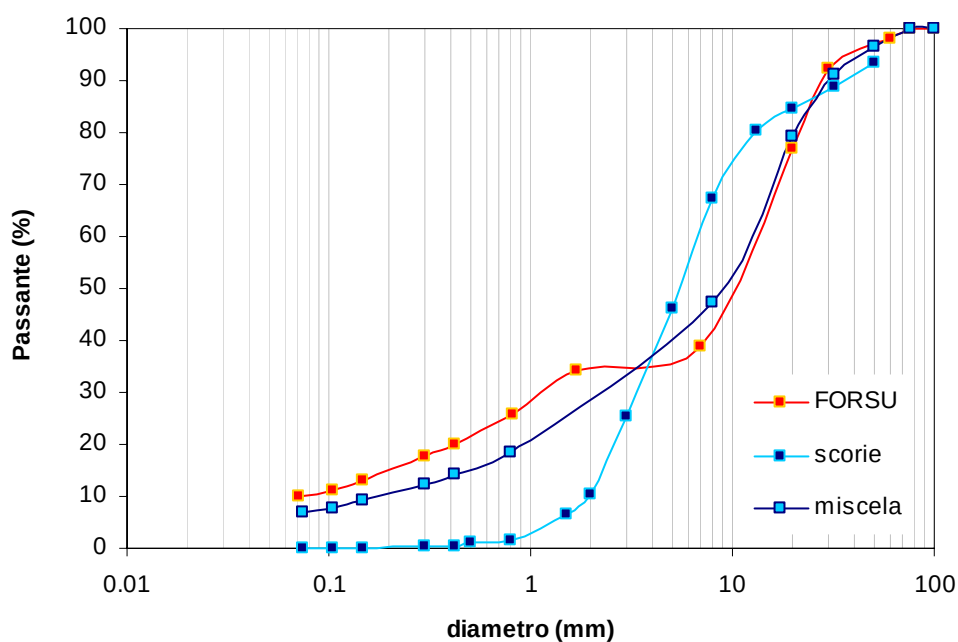


Figura 9.30 - Curve granulometriche della FORSU, delle scorie e della loro miscela

9.1.4.3. Prova Proctor

Di seguito si mostra il digramma contenuto di acqua-densità secca ottenuto con la prova tipo Proctor standardizzata sulla miscela, dal quale è possibile individuare il $w\%$ *optimum* e il γ_{dmax} (tabella 9.15 e figura 9.31), pari rispettivamente a 42.3% e 8.2 kN/m³.

γ_d (kN/m ³)	w (%)
8.1	31.1
8.2	42.3
8.1	51.1
7.3	76.4
7.1	79.6

Tabella 9. 15 - Prova Proctor standard

9.1.4.4. Permeabilità

La prova di permeabilità a carico costante in cella edometrica è stata effettuata su campioni di miscela costipati secondo la prova Proctor standard e su campioni costipati

con energia pari a quella della sperimentazione, inoltre è stata eseguita su un campione estratto dal reattore Dm3 una volta smontato.

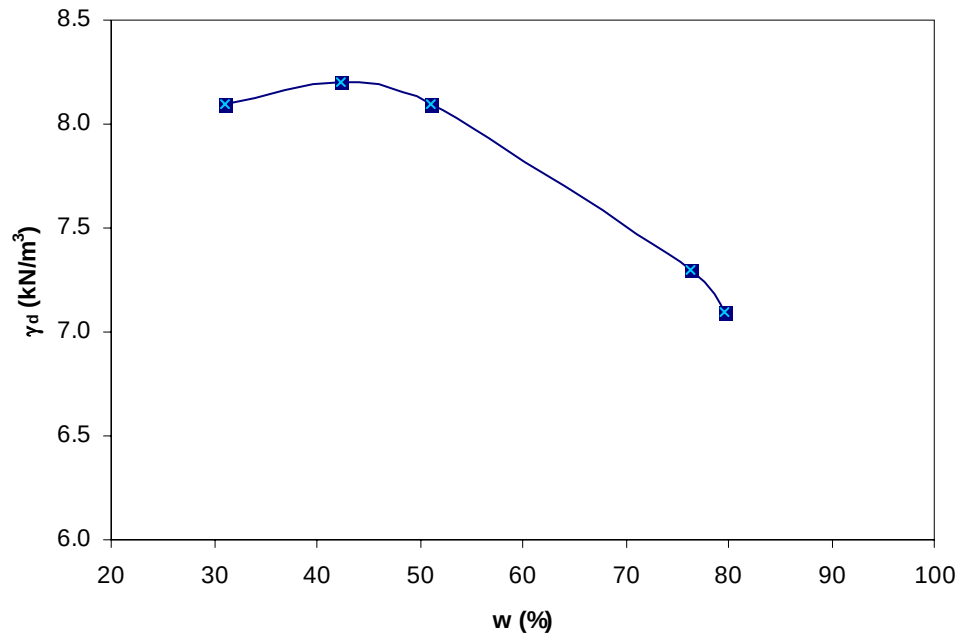


Figura 9.31 - Curva di Proctor standard per la miscela FORSU+scorie

	Data (dd/mm), Ora	Q (cm³)	t (s)
Mix-Proctor	27/03, 8:00	1.70	600
	28/03, 10:00	1.70	600
	29/03, 10:00	1.70	600
Mix-Dm3	19/04, 10:00	5.42	30
		5.35	30
		5.36	30
Mix-Dm3-195 d	06/09, 10:30	0.995	120
		0.995	120
		0.993	120

Tabella 9. 16 – Modalità di esecuzione della prova di permeabilità

Il provino cilindrico per la prova con $E_{\text{cost}} = 600 \text{ kJ/m}^2$ aveva diametro $d = 10 \text{ cm}$, altezza $h = 4 \text{ cm}$, altezza di caduta del carico $H = 11 \text{ m}$, mentre per la prova con $E_{\text{cost}} = 60 \text{ kJ/m}^2$, le dimensioni erano: $d = 10 \text{ cm}$, $h = 4 \text{ cm}$ e $H = 2 \text{ m}$.

Per la prova sul campione indisturbato prelevato dal reattore dopo 195 d, si aveva: $d = 6.9 \text{ cm}$, $h = 15 \text{ cm}$ e $H = 10 \text{ m}$.

Le modalità di esecuzione ed i risultati della prova di permeabilità sono riportati nelle tabelle 9.16 e 9.17 rispettivamente.

Campione	En. Costipamento (kJ/m ²)	w (%)	γ_d (kN/m ³)	k (cm/s)
Miscela iniziale	600	40	8,2	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Miscela iniziale	60	55	5,7	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Miscela dopo 195 d	60	112	4,7	$3,3 \cdot 10^{-6}$

Tabella 9. 17 - Risultati della prova di permeabilità

9.1.5. Studio dei cedimenti della matrice solida nel tempo

Per quanto riguarda il reattore Dm3, in figura 9.32 si può osservare l'andamento temporale dei cedimenti, che presentano un abbassamento a partire dal giorno 54; i cedimenti sono poi proseguiti molto lentamente fino al giorno 140. Dopo questa prima fase il cedimento è aumentato in maniera più marcata fino al giorno 180 per poi subire un ulteriore rallentamento.

La sperimentazione si è conclusa dopo 200 giorni ed i cedimenti tendono verso una condizione di stabilità.

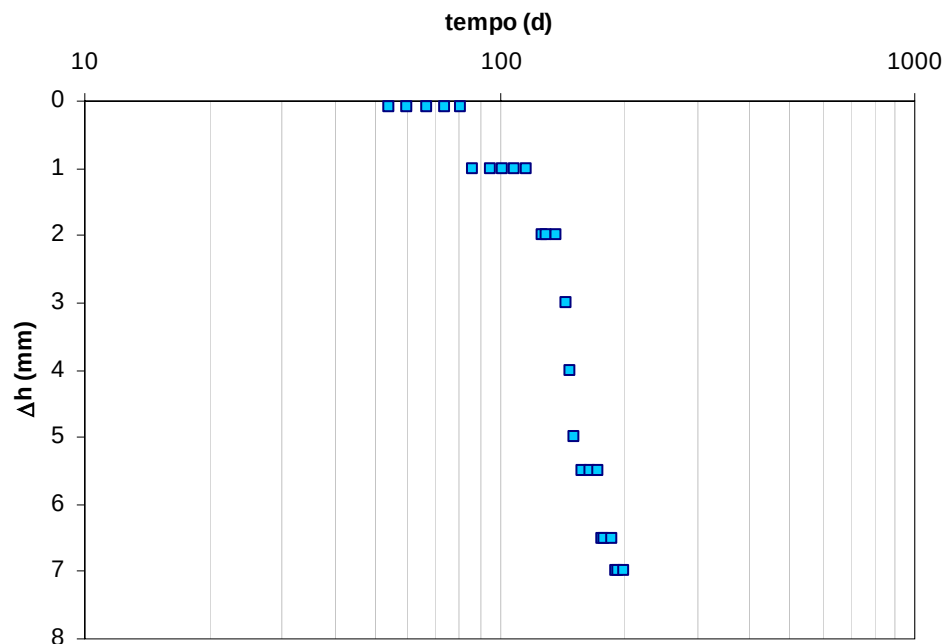


Figura 9.32 - Profilo temporale dei cedimenti nel reattore Dm3

In figura 9.33 sono mostrati gli andamenti del pH e dei cedimenti; la fase di accelerazione dei cedimenti corrisponde alla fase di brusco aumento del pH, cioè alla fase di accelerazione del consumo della sostanza organica, causa primaria dei cedimenti in discarica.

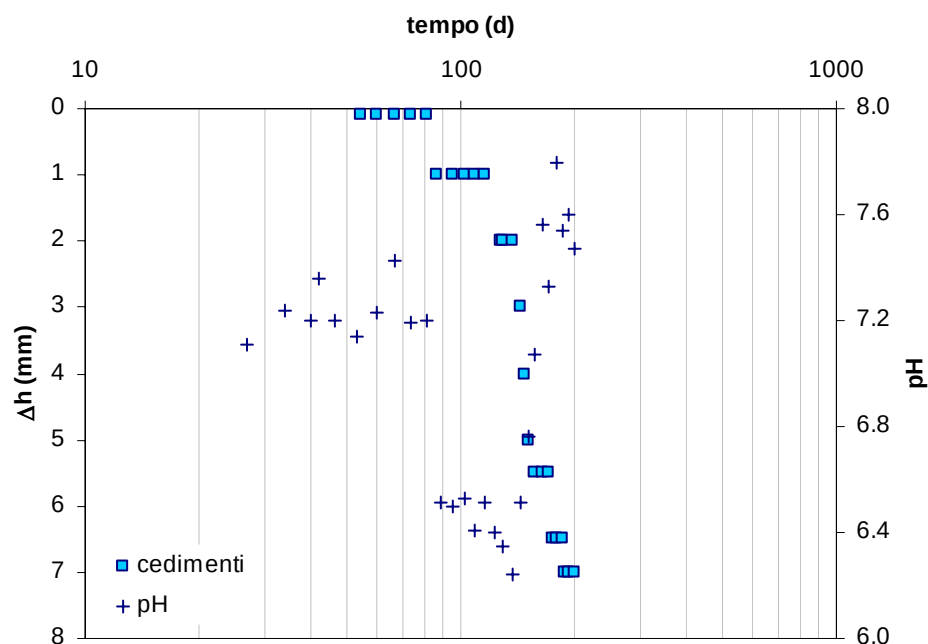


Figura 9.33 – Profilo temporale dei cedimenti e del pH per il reattore Dm3

Anche il profilo del COD segue con buona approssimazione quello dei cedimenti, con una buona corrispondenza tra la fase di accelerazione dei cedimenti e del consumo del substrato organico biodegradabile, con conseguente riduzione di COD nel percolato (figura 9.34). La medesima relazione si può ritrovare anche confrontando i cedimenti con il contenuto di solidi volatili e con l'IRD (figure 9.35 e 9.36): sembra esistere infatti un legame forte tra i tre parametri nell'intervallo temporale 100-200 giorni.

Sia per l'andamento dei STV che per l'indice respirometrico dinamico si osserva un forte decremento dopo i 120 giorni di sperimentazione, ciò in accordo con un aumento del pH che inizia con leggero ritardo (dopo 140 giorni). Tale stretto legame sembra dovuto sia all'attività dei batteri strettamente anaerobi, che consumano biostrato producendo biogas, sia alla scarsa disponibilità di sostanza organica facilmente biodegradabile.

L'IRD presenta dunque un decremento nel tempo, in accordo con i cedimenti, con l'abbattimento dei STV e con la diminuzione di concentrazione dei parametri inquinanti.

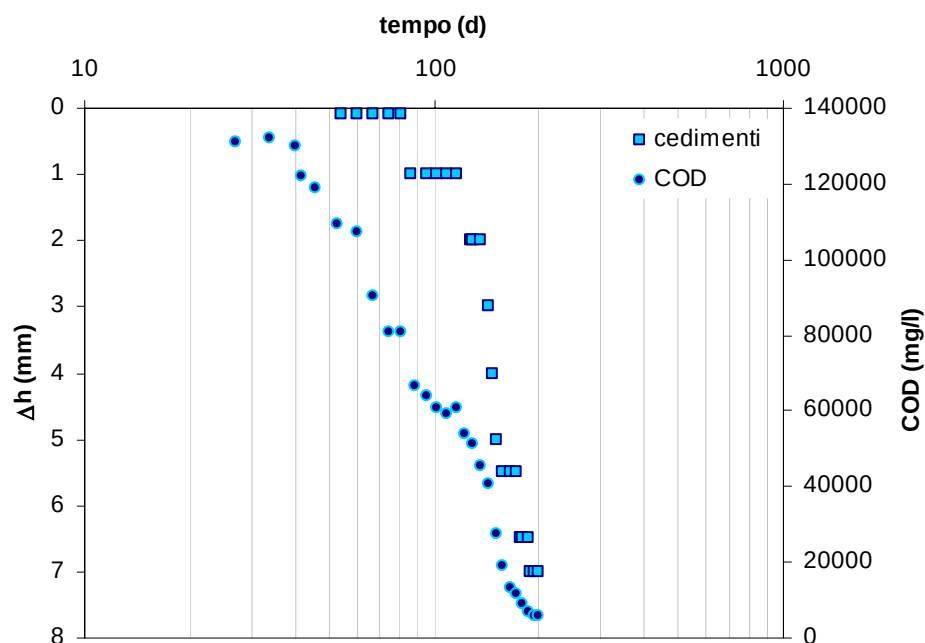


Figura 9.34 – Profilo temporale dei cedimenti e del COD per il reattore Dm3

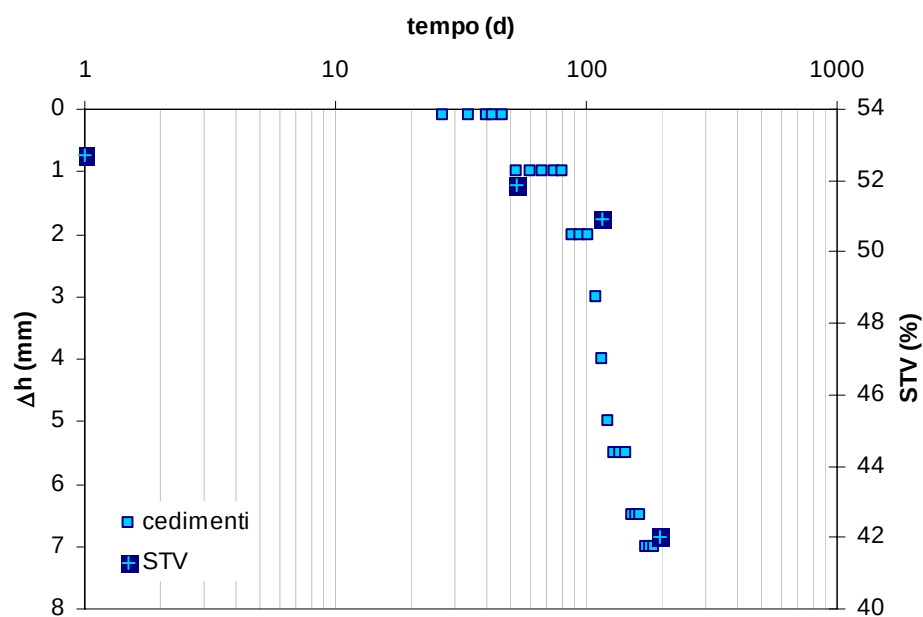


Figura 9.35 - Profilo temporale dei cedimenti e dei STV

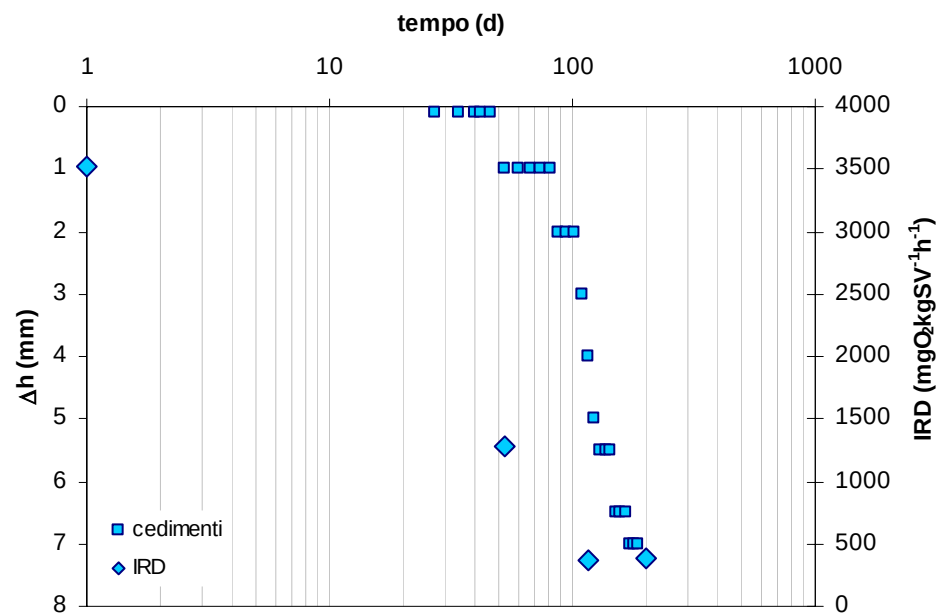


Figura 9.36 - Profilo temporale dei cedimenti e dell'IRD

9.2. Reattore semiaerobico con FORSU e scorie da incenerimento miscelati

Il reattore semiaerobico, denominato Dma, è stato allestito il giorno 16/02/2003; a seguito del riempimento, il reattore è stato chiuso ermeticamente e connesso alla linea di alimentazione dell'aria. Per i primi tre giorni di gestione non è stata prevista l'aggiunta di acqua dall'esterno, al fine di valutare i possibili cedimenti immediati della miscela. Successivamente si è provveduto alla periodica fornitura di acqua distillata per simulare le precipitazioni meteoriche che in condizioni reali insistono sull'ammasso di rifiuti. A differenza del reattore anaerobico, in questo caso non è stato possibile operare imponendo, fin dall'inizio dell'esperienza, la quantità di acqua aggiunta e in questo caso la portata di aria in alimentazione. Al fine di mettere a punto l'apparato sperimentale, è stato infatti necessario gestire in maniera opportuna nel tempo:

- la quantità di aria insufflata;
- la quantità di acqua aggiunta.

La gestione dei precedenti parametri determina, inoltre, un'azione di controllo sulla temperatura, per cui la regolazione degli stessi, oltre a garantire le condizioni necessarie

all'attivazione del processo aerobico, deve consentire al processo di svilupparsi in campo mesofilico garantendo così un range di temperature che massimizzi la velocità di degradazione della frazione organica dei rifiuti. Una gestione di questo tipo consente di pensare alla discarica come un reattore biologico operante in condizioni aerobiche che consenta il controllo attivo del processo di biodegradazione.

La gestione del reattore ha previsto una fase iniziale, caratterizzata da un notevole apporto di acqua (1 l/d), al fine di accelerare il raggiungimento della capacità di campo e garantire un adeguato livello di umidità dell'ammasso. Durante questa prima fase non è stata prevista insufflazione di aria, per cui la discarica è stata gestita sostanzialmente in condizioni anaerobiche. Al giorno 8, la comparsa del percolato nel dreno ha fatto pensare al raggiungimento della capacità di campo; si è così provveduto all'attivazione dell'aerazione, insufflando una portata di aria pari a 60 l/h per circa 10 ore al giorno. Al giorno 11, l'assenza di produzione del percolato ha fatto ipotizzare che la capacità di campo non fosse stata raggiunta e che la precedente presenza di percolato fosse dovuta all'esistenza di cammini preferenziali. Si è così provveduto all'interruzione della fornitura di aria ed all'immissione di acqua, al fine di ripristinare l'umidità dei rifiuti; è stato così possibile osservare una produzione di percolato pari a 0.28 l il giorno 15, 0.50 l il giorno 18 e 0.70 l il giorno 22. Lo stesso giorno 22 si è provveduto alla riattivazione del sistema di aerazione, gestendo la portata di aria in maniera analoga alla precedente attivazione, ma dopo tre giorni tale aerazione ha nuovamente indotto la mancata produzione di percolato, rendendo necessaria una nuova interruzione. Ancora una volta, la necessità di ripristinare l'umidità del cumulo ha imposto frequente aggiunta di acqua dall'esterno e l'interruzione della fornitura di aria. Osservando che l'aerazione determinava la secchezza dei rifiuti, si è pensato di inserire sulla linea di alimentazione dell'aria un umidificatore che consentisse di insufflare aria in condizioni di saturazione. Tale scelta ha reso possibile la definitiva attivazione dell'impianto di aerazione al giorno 39, provvedendo alla fornitura di aria con una portata di 60 l/h, 10 h/d per 7 giorni alla settimana. Analogamente a quanto fatto per i reattori illustrati precedentemente, l'apporto esterno di acqua è stato determinato tenendo conto del valore di pioggia giornaliera. Calcolato che tale apporto era di circa 0.2 l/d, si è deciso di alimentare il reattore due volte a settimana (lunedì e giovedì) con 0.7 l per un totale di 1.4 l. Successivamente, osservato che l'incremento della temperatura dell'ammasso determinato dall'attivazione del processo aerobico causava la riduzione dell'umidità e

che l'acqua era soggetta a fenomeni di trascinamento da parte del flusso di aria ascendente, è stato necessario incrementare l'apporto di acqua esterno rispetto a quello dedotto dai dati pluviometrici; in questo modo è stato possibile ottenere un livello di produzione di percolato simile a quello dei reattori anaerobici, consentendo un corretto confronto tra le concentrazioni dei parametri monitorati.

Al termine della fase sperimentale (05/07/04) il volume totale di acqua apportata all'impianto è stato 40.3 l, il percolato prodotto 26.9 l ed il rapporto liquido/solido finale è stato 1.18 l/kg.

Nella tabella 9.18 vengono riportati i dati relativi alla portata di aria, agli apporti di acqua distillata ed al percolato prodotto nel corso della sperimentazione.

Data	Acqua immessa (l)	Percolato prodotto (l)	Portata di aria
16/02/04	-	-	-
18/02/04	1.00	-	-
19/02/04	1.00	-	-
20/02/04	1.00	-	-
23/02/04	0.80	1.10	60 l/h, 10 h/d
26/02/04	1.00	-	-
01/03/04	0.80	0.28	-
04/03/04	1.00	0.50	-
08/03/04	0.80	0.70	60 l/h, 10 h/d
11/03/04	3.00	-	-
15/03/04	1.50	1.40	-
18/03/04	1.50	1.21	-
22/03/04	1.30	1.31	-
23/03/04	-	-	60 l/h, 10 h/d
25/03/04	1.00	0.81	60 l/h, 10 h/d
29/03/04	1.00	0.53	60 l/h, 10 h/d
01/04/04	1.30	0.64	60 l/h, 10 h/d
05/04/04	1.30	0.91	60 l/h, 10 h/d
08/04/04	1.30	0.75	60 l/h, 10 h/d
13/04/04	1.30	0.70	60 l/h, 10 h/d
15/04/04	1.30	0.79	60 l/h, 10 h/d
19/04/04	1.00	0.80	60 l/h, 10 h/d
22/04/04	1.00	0.81	60 l/h, 10 h/d
26/04/04	1.00	0.73	60 l/h, 10 h/d
29/04/04	1.00	0.75	60 l/h, 10 h/d
03/05/04	1.00	0.46	60 l/h, 10 h/d
10/05/04	1.00	0.72	60 l/h, 10 h/d
13/05/04	1.00	0.77	60 l/h, 10 h/d
14/05/04	-	-	-
17/05/04	1.00	0.93	-
20/05/04	0.70	0.70	-
24/05/04	0.70	0.67	-
27/05/04	0.70	0.70	-
31/05/04	0.70	0.65	-
03/06/04	0.70	0.73	-
07/06/04	0.70	0.79	-
10/06/04	0.70	0.72	-
14/06/04	0.70	0.84	-
17/06/04	0.70	0.67	-
21/06/04	0.70	0.72	-
24/06/04	0.70	0.66	-
28/06/04	0.70	0.73	-
01/07/04	0.70	0.73	-

Tabella 9. 18 – Acqua ed aria fornite e percolato prodotto dalla discarica Dma

Viene di seguito riportato in figura 9.37 l'andamento del rapporto V_{in}/V_{out} nel tempo; è possibile osservare una grande variabilità iniziale dovuta alle continue variazioni degli apporti di acqua esterni dettati dalla necessità di contrastare la secchezza del cumulo, come precedentemente descritto. A seguito del giorno 20 il rapporto sembra stabilizzarsi intorno all'unità; all'attivazione del sistema di aerazione, il giorno 37, il repentino incremento della temperatura interna del reattore determina la comparsa di fenomeni di evaporazione, che portano alla riduzione del volume di percolato in uscita; tale riduzione probabilmente è associata anche a fenomeni di trascinamento indotti dal flusso di aria scendente. A sostegno di tale ipotesi è possibile osservare come, a partire dal giorno 60, malgrado la riduzione della temperatura interna dell'ammasso, il valore del rapporto V_{in}/V_{out} si sia stabilizzato su valori prossimi ad 1.5 fino al giorno 90. Successivamente, l'interruzione dell'aerazione, quindi la cessazione di fenomeni di evaporazione apprezzabili e di fenomeni di trascinamento causati dal flusso di aria ascendente, ha consentito al parametro di stabilizzarsi su valori prossimi all'unità fino al termine della sperimentazione.

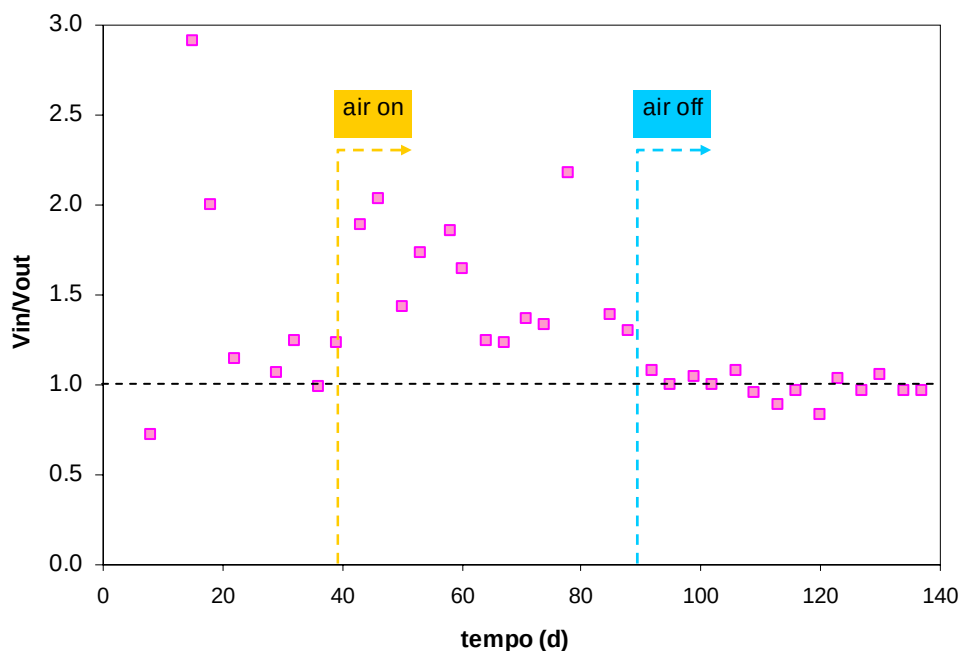


Figura 9.37 – Profilo temporale del rapporto V_{in}/V_{out} nel reattore Dma

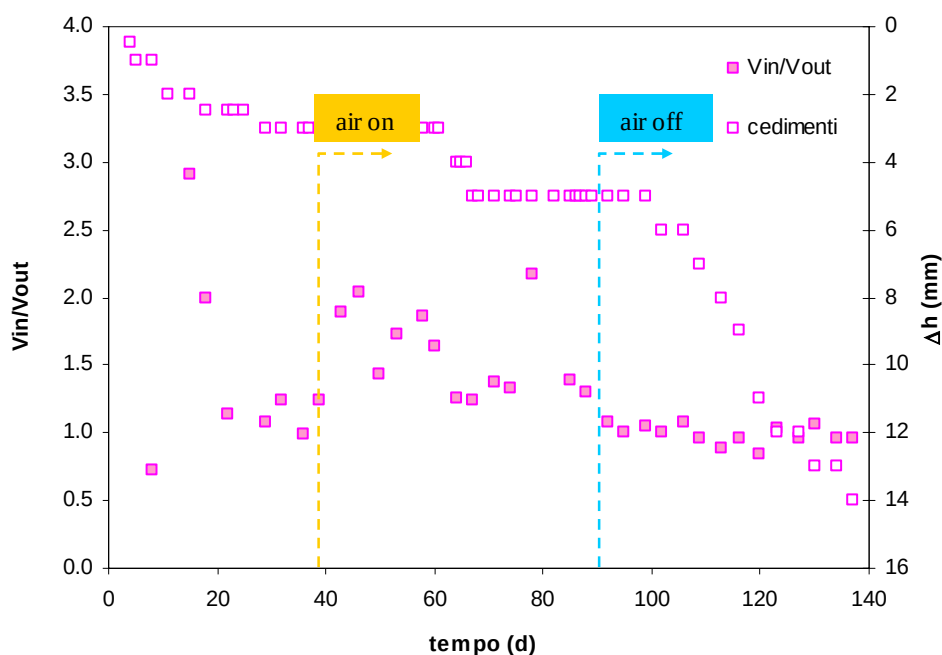


Figura 9.38 – Profilo temporale del rapporto V_{in}/V_{out} e dei cedimenti nel reattore Dma

Questo è indicativo di una scarsa variazione della permeabilità del cumulo, a dispetto della rapidità con cui i cedimenti della matrice solida seguono l'interruzione dell'aerazione: tali cedimenti infatti, determinando una variazione dell'assetto strutturale dei rifiuti, che porta ad un incremento della densità e ad una conseguente diminuzione della permeabilità dell'ammasso, causando la riduzione del volume di percolato in uscita ed un conseguente incremento del rapporto V_{in}/V_{out} , essendo constata il termine a numeratore.

Tale comportamento è evidente dal grafico che associa l'andamento dei cedimenti nel tempo alla variazione del rapporto V_{in}/V_{out} (figura 9.38).

9.2.1. Caratterizzazione delle matrici solide impiegate

I rifiuti utilizzati per l'allestimento del reattore Dma sono stati caratterizzati secondo i seguenti parametri:

- pH;
- contenuto di Umidità totale (U);
- contenuto di Umidità residua (U_r);
- Solidi Totali Volatili (STV);
- Contenuto totale in plastica e vetro;

- Carbonio Organico Totale (TOC);
- Carbonio Organico Estraibile (TEC) e Carbonio Umico (HA+FA);
- Azoto Totale (Total Kjeldahl Nitrogen, TKN);
- Cloruri (Cl⁻);
- Vetro (V);
- Plastica (Pl);
- Metalli Pesanti (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn);
- Indice di Respirazione Dinamico (IRD);

I risultati della caratterizzazione iniziale vengono riportati schematicamente nelle tabelle 9.19 e 9.20; tutte le analisi sono state effettuate in triplo e il risultato riportato viene espresso come valore medio.

Parametro	FORSU	Scorie	Miscela
pH	8.69	11.35	9.49
U (%)	37.46	33.56	36.29
Ur (%)	2.92	8.44	4.57
STV (%)	69.14	10.20	51.46
TOC (%)	36.53	11.73	29.09
TKN (%)	2.20	1.76	2.07
Cl (mg/kg)	5674	3899	5141
TEC (%)	1.69	n.r.	1.183
HA (%)	1.10	n.r.	0.77
FA (%)	0.18	n.r.	0.126
V (%)	5.63	n.r.	n.r.
Pl (%)	3.64	n.r.	n.r.
IRD (mgO₂·kgSV⁻¹·h⁻¹)	4193	n.r.	2935

Tabella 9.19 - Caratterizzazione iniziale delle matrici solide

È possibile osservare che le scorie sono caratterizzate da valori di STV e di TOC relativamente elevati, come riscontrabile anche scorie da altri impianti di termovalorizzazione, a causa della presenza di incombusti (Shuo Zang *et al.*, 2004), nonostante dati di letteratura (IAWG, 1998) evidenzino come un buon processo di incenerimento possa portare a residui solidi caratterizzati da valori di TOC inferiori all'1%; la FORSU e le scorie impiegate nell'allestimento di questo reattore provengono

dagli stessi impianti da cui provengono i materiali utilizzati per i reattori Dm2 e Dm3; nonostante siano state prelevate in tempi diversi, presentano caratteristiche molto simili.

Metallo pesante (mg/kgSS)	FORSU	Scorie	Miscela
Cd	1.45	4.20	2.27
Cr	56.70	894.00	307.89
Cu	163.62	4310.00	1407.53
Hg	< 0.04	1.34	1.34
Ni	38.20	182.00	81.34
Pb	212.63	4430.00	1477.84
Zn	478.49	5662.00	2033.54

Tabella 9.20 - Concentrazione iniziale dei metalli pesanti

9.2.2. Monitoraggio della temperatura interna del reattore Dma

La misura della temperatura interna del reattore (Ti) è avvenuta con frequenza bisettimanale. Con la stessa frequenza è stata monitorata la temperatura dell'ambiente nel quale il reattore è stato allestito (Te); per tale ambiente non è stato previsto alcun sistema di termoregolazione. Data l'importanza che la temperatura riveste quale indicatore dell'attivazione del processo aerobico, si è ritenuto opportuno incrementare la frequenza di misura di tale parametro. L'andamento evidenzia, come mostrato in figura 9.39, che durante la fase iniziale di gestione anaerobica la temperatura interna segue, con oscillazioni di $1 \div 1.5^{\circ}\text{C}$, l'andamento della temperatura esterna.

Il giorno 37, a seguito della definitiva attivazione del sistema di aerazione, la temperatura interna del reattore subisce un rapido incremento fino a 26°C , superiore di circa 7°C rispetto alla temperatura esterna. L'assenza di un rivestimento termoisolante per il reattore ha determinato, anche durante la fase aerobica, un andamento della temperatura interna simile a quello della temperatura esterna, anche se con valori maggiori, mantenendosi di 7°C superiore a quella esterna per circa 24 giorni. Di seguito il dislivello di temperatura si è ridotto fino a stabilizzarsi a circa 2°C ; a questo punto, avendo come supporto anche il monitoraggio dei parametri biochimici del percolato, è stato ipotizzato che il processo aerobico fosse nella fase terminale e si è provveduto all'interruzione dell'aerazione (giorno 90). Da questo momento la temperatura interna

ha ripreso l'andamento di quella esterna con oscillazioni rispetto a questa di circa $0.5 \div 1^\circ\text{C}$.

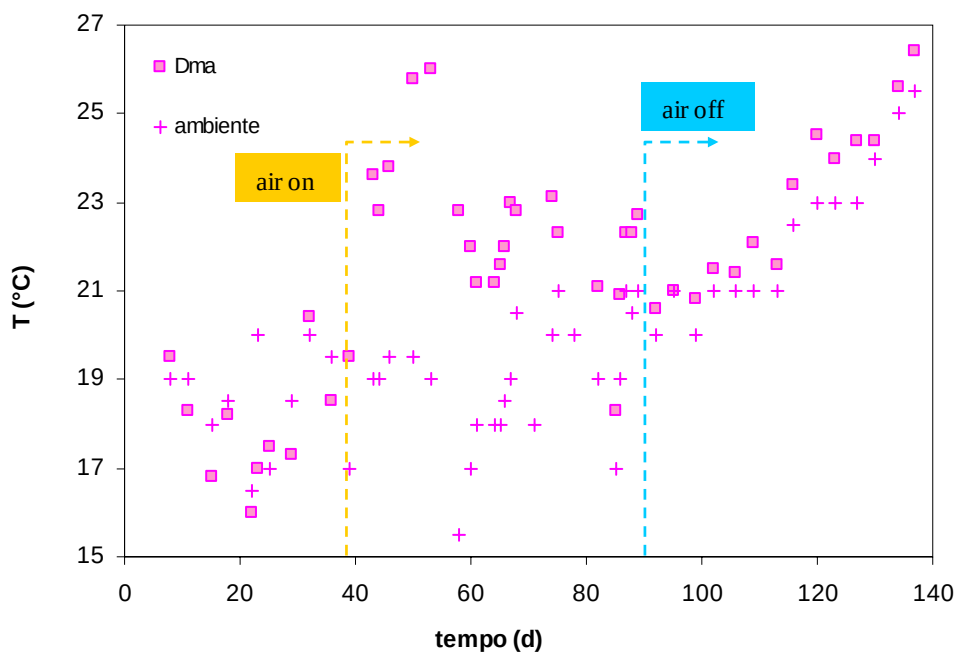


Figura 9.39 – Profilo temporale della temperatura del reattore Dma e della temperatura esterna

9.2.3. Monitoraggio del percolato prodotto dal reattore Dma

Le analisi di laboratorio, condotte sul percolato periodicamente estratto dal reattore, hanno consentito di monitorare il processo di degradazione della frazione organica, di valutare le caratteristiche qualitative del percolato stesso e la loro evoluzione temporale. La sperimentazione ha previsto la determinazione dei seguenti parametri:

- pH;
- domanda chimica di ossigeno (COD);
- domanda biochimica di ossigeno (BOD₅);
- Cloruri (Cl⁻);
- Solfati (SO₄²⁻);
- Azoto Totale (TKN);
- Azoto Ammoniacale (N-NH₄⁺);
- Azoto Nitrico (N-NO₃⁻);
- Azoto Nitroso (N-NO₂⁻);

● Metalli Pesanti (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn).

Il pH, come mostrato in figura 9.40, assume inizialmente il valore di 6.74 e subisce un decremento durante la fase iniziale di gestione per portarsi a 6.38 in corrispondenza del giorno 28. L'attivazione dell'impianto di aerazione determina un rapido incremento del pH (fino al valore di 7.79 dopo 15 giorni) probabilmente dovuto allo stripping della CO₂ causato dal flusso di aria ascendente. Successivamente si stabilizza intorno a 7.5 fino alla fine della fase di gestione aerobica; interrotta la fornitura di aria, il valore del pH si riduce, per mantenersi su valori prossimi alla neutralità fino alla fine della sperimentazione. Questo comportamento è probabilmente associato all'avvenuta ossidazione della frazione organica prontamente disponibile, che impedisce la produzione di acidi grassi volatili a seguito del ritorno in condizioni anaerobiche.

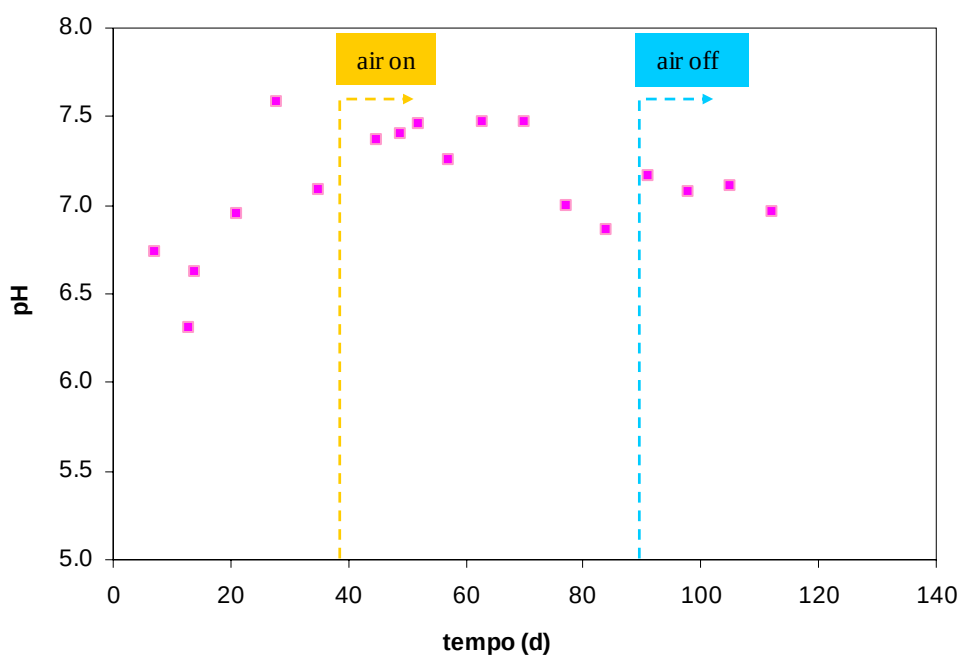


Figura 9.40 – Profilo temporale del pH nel percolato de reattore Dma

Il COD (figura 9.41) è caratterizzato da valori iniziali molto elevati (circa 60000 mg/l) per assestarsi intorno al giorno 20 su valori compresi tra 30000-40000 mg/l; anche in questo caso è possibile ipotizzare che l'elevata concentrazione di COD che caratterizza i primi campioni sia dovuta all'elevata quantità di percolato prodotto che, al suo aumentare, comporta un incremento del carico organico per effetto del dilavamento e ad un modesto effetto di diluizione operato dalle scorie. Nel momento in cui inizia

L'insufflazione di aria, è possibile osservare come un corretto apporto di aria e di acqua siano in grado di accelerare la degradazione delle sostanze putrescibili. Infatti il valore di COD si riduce, durante la fase di gestione aerobica, da circa 35000 mg/l a valori di poco superiori a 10000 mg/l in meno di 60 giorni. Al termine della fase aerobica il valore del COD si stabilizza intorno a 10000 mg/l fino alla fine della sperimentazione. La riduzione di tale parametro è stata di circa l'80% in meno di 140 giorni, di cui circa il 55% nei 60 giorni di aerazione.

L'evoluzione temporale del COD indica che la rimozione avviene secondo una cinetica del primo ordine con due diverse velocità che rispecchiano le considerazioni fatte, come mostrato in figura 9.42.

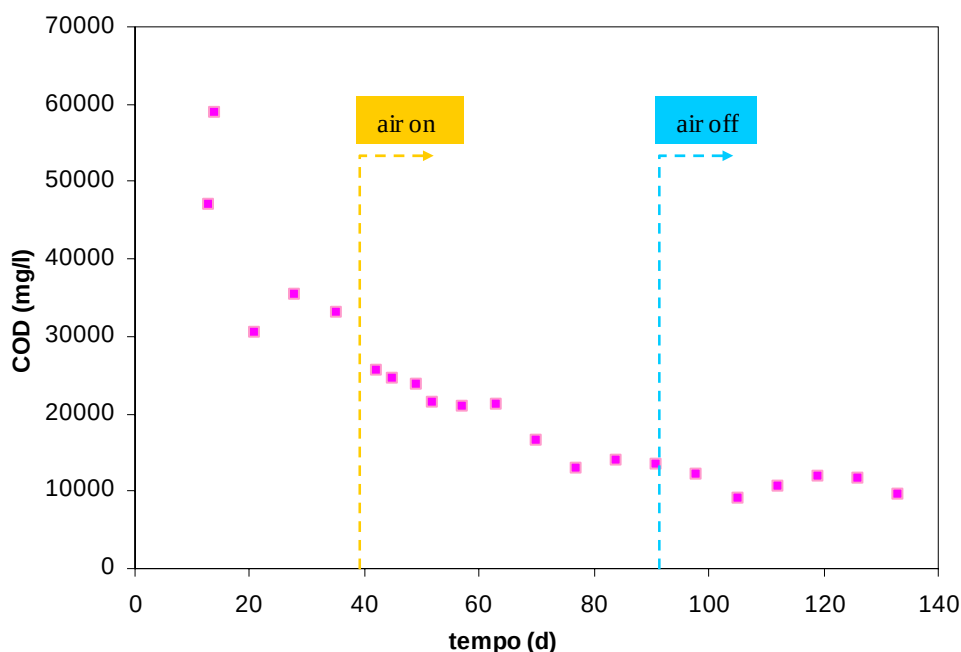


Figura 9.41 – Profilo temporale del COD nel percolato del reattore Dma

Il BOD₅ presenta un valore iniziale di circa 11500 mg/l ed uno finale di circa 4000 mg/l; l'abbattimento è stato di circa l'87% (figura 9.43). E' stato possibile osservare che l'evoluzione temporale di tale parametro, a dispetto di quanto atteso, non subisce un'apprezzabile riduzione durante la fase di gestione aerobica. Infatti, a seguito dell'attivazione del sistema di aerazione, il valore del BOD₅ si riduce mantenendosi costantemente su valori compresi tra 4000 e 5000 mg/l.

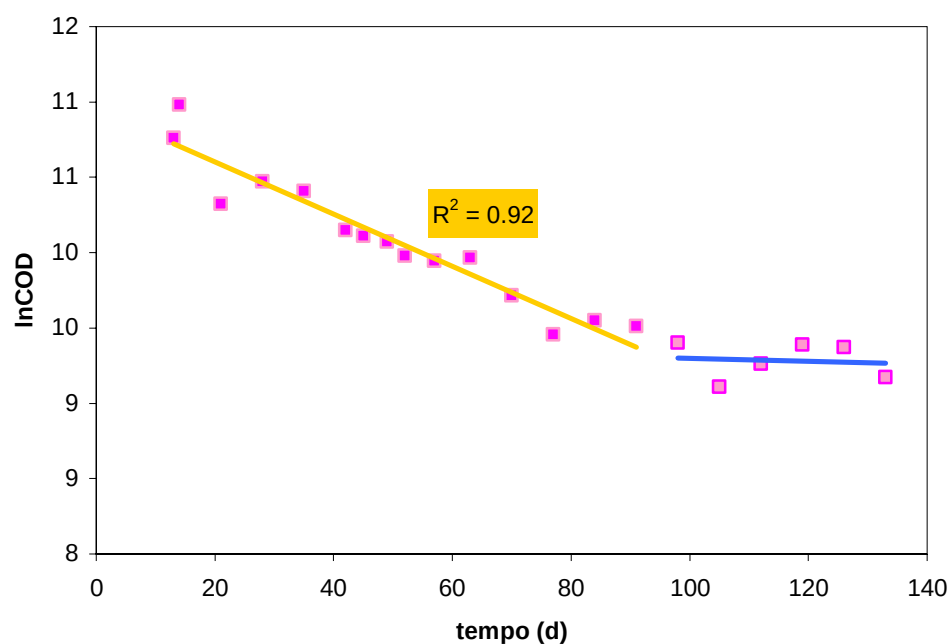


Figura 9.42 – Cinetiche di rimozione del COD nel reattore Dma

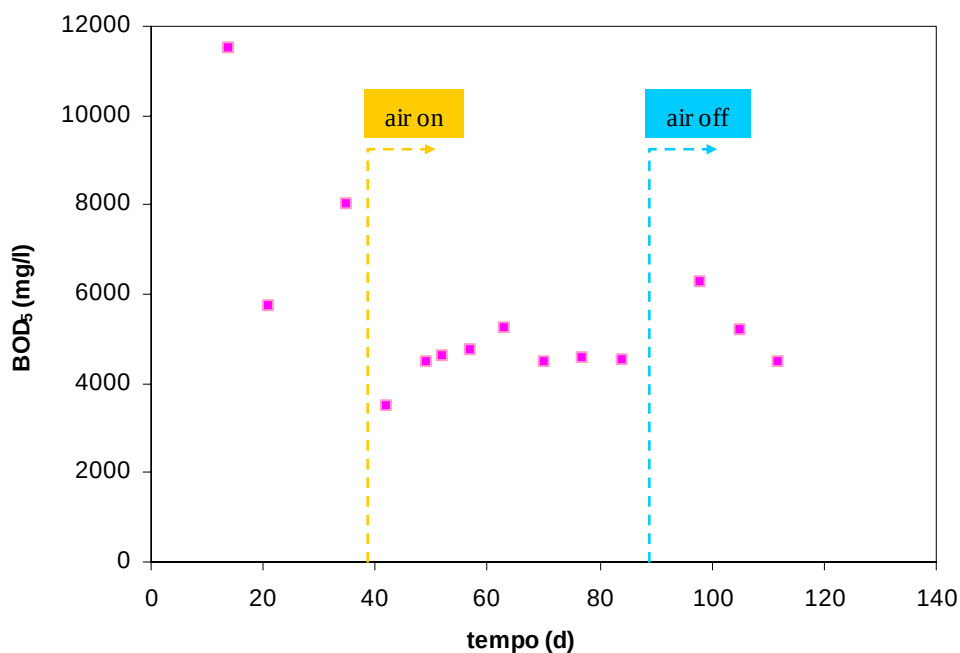


Figura 9.43 – Profilo temporale del BOD₅ nel percolato del reattore Dma

I cloruri sono presenti nei campioni iniziali con concentrazioni prossime a 9000 mg/l per decrescere nel tempo fino a circa 2000 mg/l, con un abbattimento di circa il 70% (figura 9.44). Si ritiene che la concentrazione di cloruri nel percolato non risenta della

presenza della fase aerobica ed il decadimento di tale parametro sia principalmente attribuibile al dilavamento operato dalle acque di percolazione.

Dopo una fase iniziale di rilascio più marcato, tale decadimento è approssimabile con una cinetica di ordine 1, come mostrato in figura 9.45.

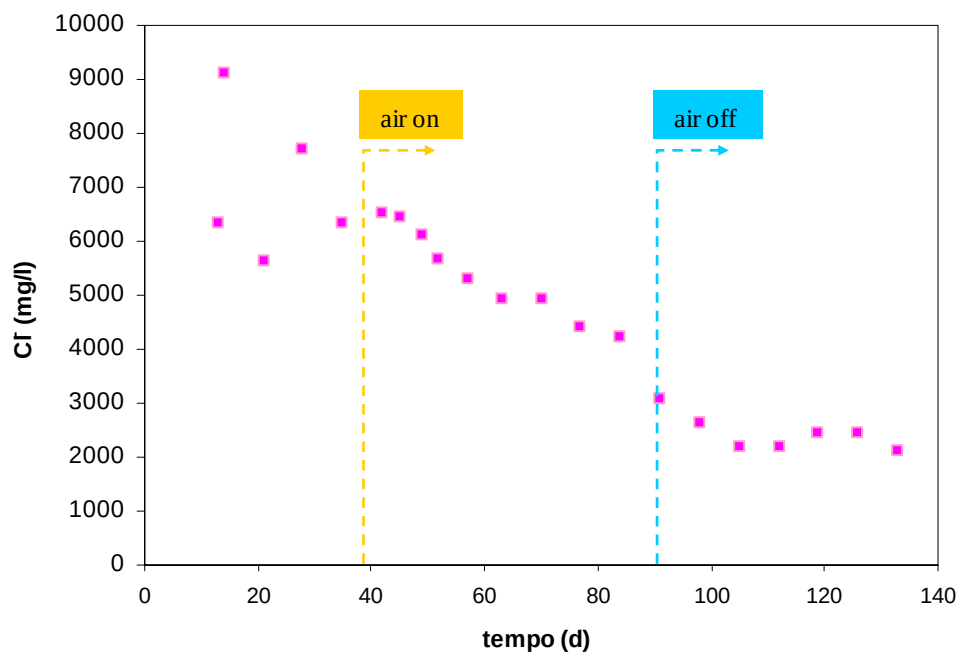


Figura 9.44 – Profilo temporale dei cloruri nel percolato del reattore Dma

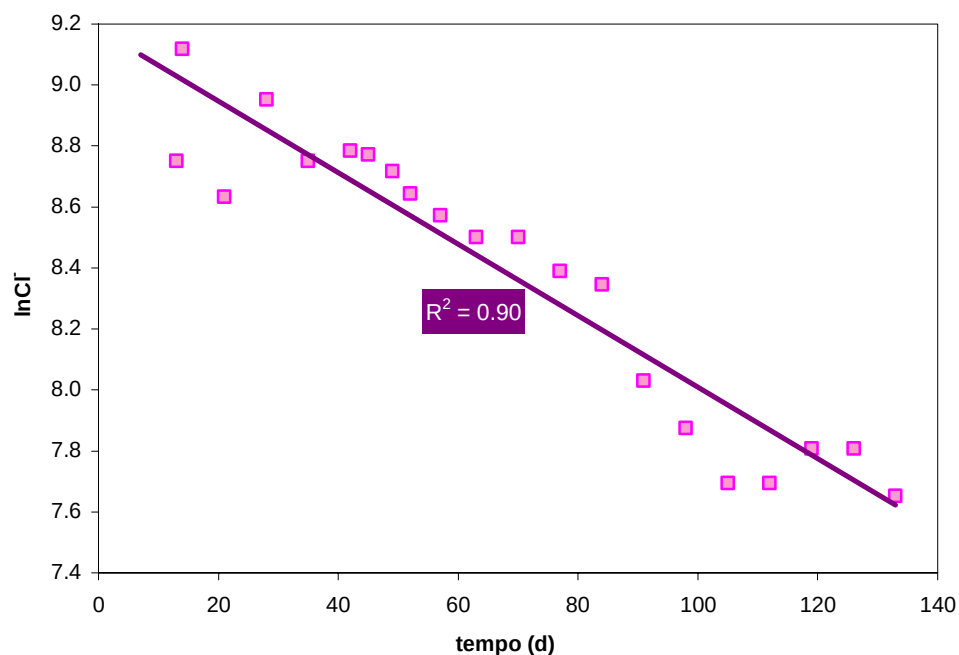


Figura 9.45 – Cinetica di reazione dei cloruri nel reattore Dma

L'azoto ammoniacale presenta concentrazioni iniziali prossime a 1200 mg/l per decrescere principalmente ad opera del dilavamento fino a concentrazioni prossime a 400 mg/l durante la fase iniziale di gestione anaerobica. Il giorno 37 l'attivazione dell'aerazione determina un rapido decremento che porta, dopo soli 20 giorni, a valori inferiori a 50 mg/l. Dopo il termine della fase aerobica la concentrazione di ammoniaca subisce un repentino incremento che la riporta al valore di 400 mg/l (probabilmente a seguito di un fenomeno di ammonificazione dell'azoto organico) per decrescere successivamente e in maniera molto rapida fino a circa 50 mg/l al termine della sperimentazione, ad opera principalmente del dilavamento (figura 9.46).

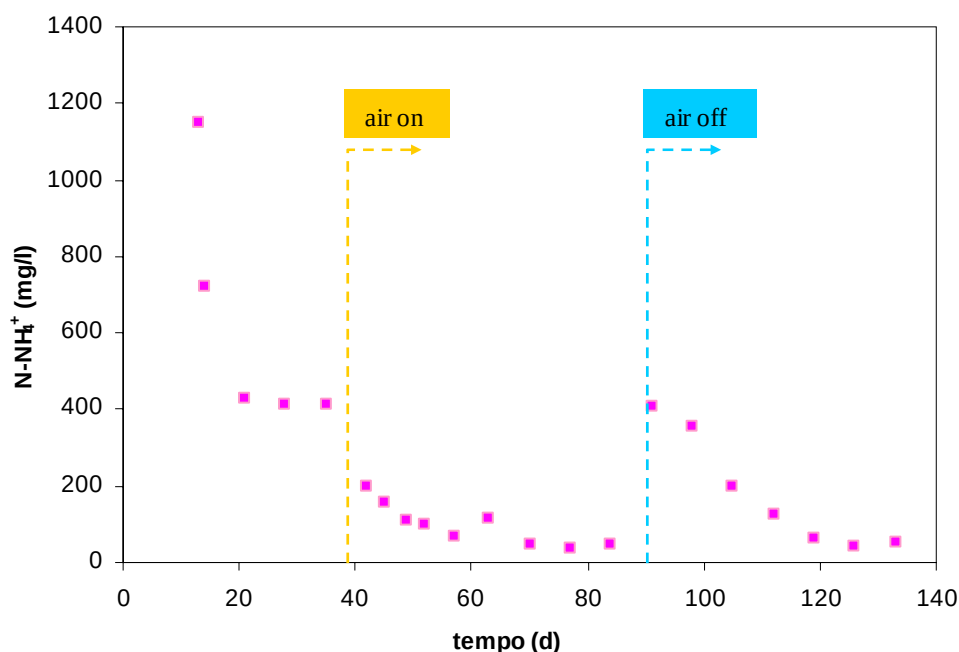


Figura 9.46 – Profilo temporale dell'azoto ammoniacale nel percolato del reattore Dma

L'evoluzione temporale dell'azoto ammoniacale indica che la rimozione avviene secondo una cinetica del primo ordine con due diverse velocità, che rispecchiano le diverse fasi del processo; le curve delle cinetiche sono presentate in figura 9.47.

Tale comportamento evidenzia l'esistenza, e in alcuni casi la coesistenza, di diversi fenomeni:

- dilavamento (wash out);
- nitrificazione;

● stripping dell'azoto a causa dell'insufflazione di aria dal basso.

Per dimostrare che le condizioni aerobiche hanno indotto un processo di nitrificazione dell'ammoniaca, sono state condotte delle analisi per la determinazione dell'azoto nitrico e nitroso.

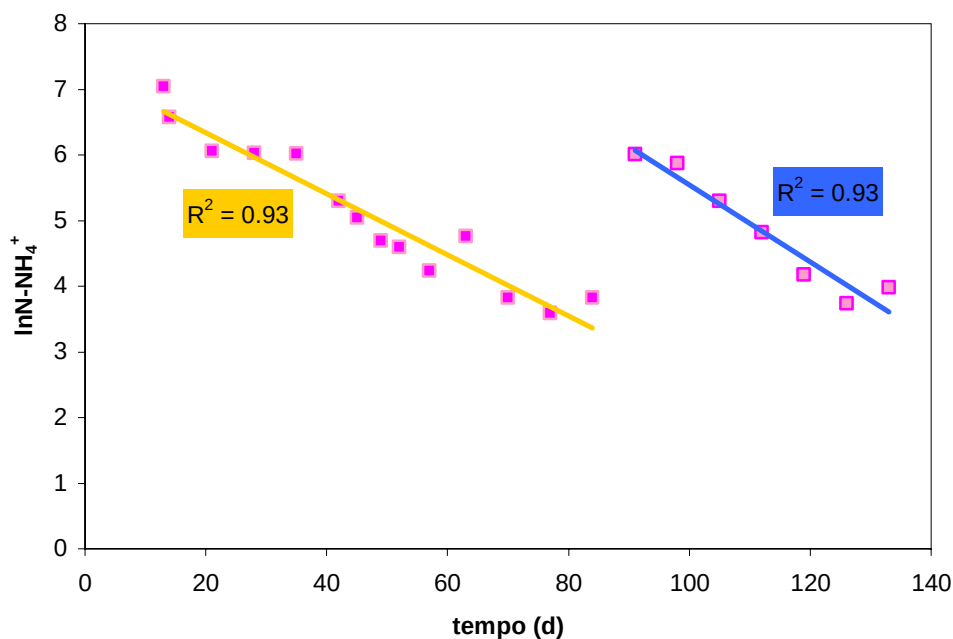


Figura 9.47 – Cinetica di reazione dell'azoto ammoniacale nel reattore Dma

In figura 9.48 sono mostrate le curve di concentrazione dell'azoto ammoniacale e nitrico nel tempo; le elevate concentrazioni iniziali di azoto nitrico, prossime a 200 mg/l, sono indice dell'attività della biomassa aerobica durante la fase di biostabilizzazione della FORSU durante il pretrattamento. La fase iniziale di gestione anaerobica comporta la riduzione per dilavamento della concentrazione di azoto nitrico fino a circa 150 mg/l al giorno 37; l'attivazione del sistema di aerazione determina un rapido incremento della concentrazione fino a circa 300 mg/l in meno di 20 giorni. Successivamente si ottiene un veloce decremento fino a circa 100 mg/l; al termine della fase di gestione aerobica la concentrazione di N-NO_3^- si riduce fino a valori prossimi a zero per dilavamento e nitrificazione. L'incremento della concentrazione di azoto ammoniacale al termine della fase aerobica si ipotizza sia dovuto al venir meno dei fenomeni di desorbimento causati dal flusso di aria ascendente ed in parte a fenomeni di

ammonificazione dell'azoto organico nel momento in cui il substrato ammoniacale diventi limitante.

La conversione biologica dell'azoto da un certo stato di ossidazione ad un altro maggiore, non è ristretta all'opera dei batteri autotrofi; numerosi dati di letteratura affermano che i microrganismi eterotrofi producono sostanze contenenti azoto ad un più alto numero di ossidazione rispetto a quello posseduto nel substrato azotato iniziale.

La nitrificazione autotrofa viene fortemente inibita dalle temperature elevate ed in particolare dopo i 40°C; la crescita dei nitrificanti ed in particolare dei *Nitrobacter*, può essere inoltre inibita da quantità eccessive di ione ammonio. La nitrificazione eterotrofa, esplicita da altri batteri e funghi, è meno sensibile a questi fattori e quindi la letteratura ritiene che la produzione di nitrati durante le prime fasi del processo, sembri essere opera principalmente degli eterotrofi. I nitriti vengono formati a spese dello ione ammonio grazie ad una molteplicità di microrganismi che richiedono carbonio organico come sorgente di energia e rappresentano l'intermedio di reazione nel processo di nitrificazione. Al contrario, la formazione dei nitrati avviene principalmente ad opera di alcuni gruppi dell'*Aspergillus*, che sembra essere il più comune eterotrofo responsabile di tale conversione.

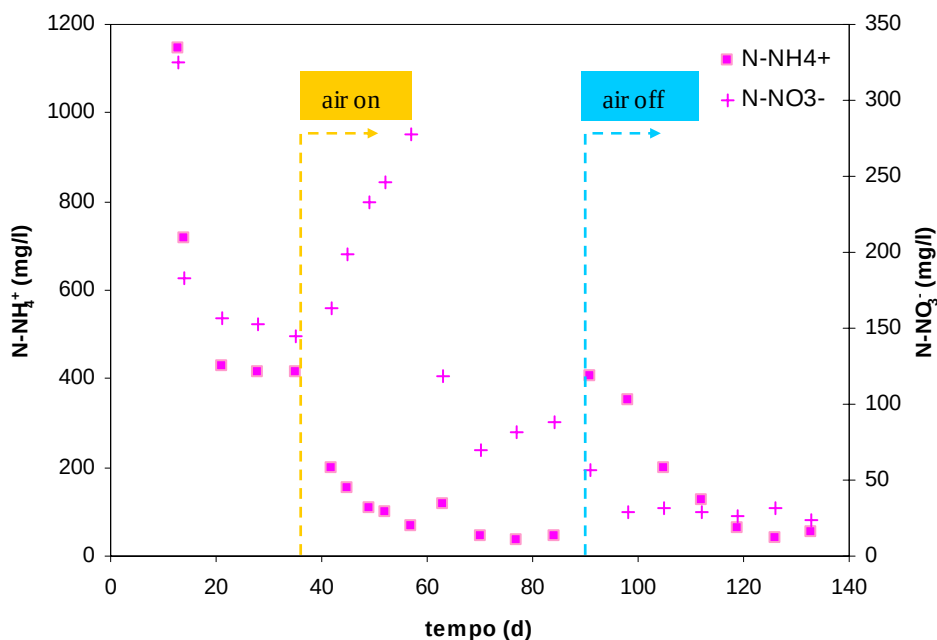


Figura 9.48 – Profilo temporale dell'azoto ammoniacale e dell'azoto nitrico nel percolato del reattore Dma

Nel grafico di figura 9.49 si relaziona l'andamento dell'azoto nitrico a quello dell'azoto nitroso; è possibile osservare che durante la fase aerobica la produzione di azoto nitroso compensa, in parte, sia la quota dilavata dalle acque di percolazione che quella consumata nel secondo stadio della nitrificazione, facendo sì che la sua concentrazione si mantenga all'incirca costante nonostante la variazione di N-NH_4^+ e N-NO_3^- .

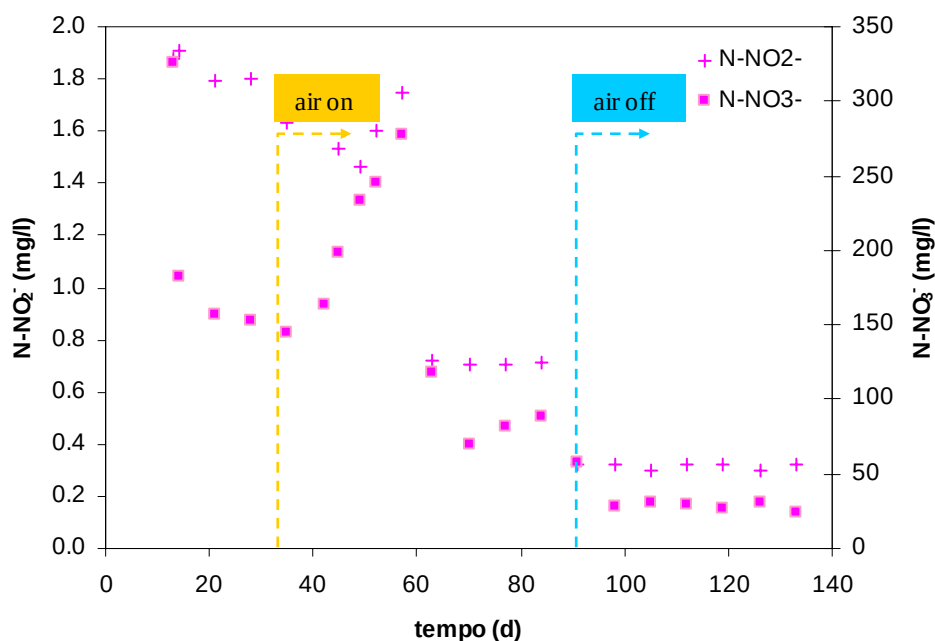


Figura 9.49 – Profilo temporale dell'azoto nitroso e dell'azoto nitrico nel percolato del reattore Dma

L'azoto totale (figura 9.50) presenta valori iniziali prossimi a 3000 mg/l e valori finali di circa 380 mg/l; la riduzione totale di concentrazione è stata dell'ordine del 90% in 140 giorni.

L'evoluzione temporale del TKN indica che la rimozione avviene secondo una cinetica del primo ordine con due diverse velocità (figura 9.51), che rispecchiano le considerazioni fatte precedentemente in riferimento alla nitrificazione.

L'azoto organico ottenuto dall'equazione di bilancio:

$$\text{TKN} = \text{N} - \text{NH}_4^+ + \text{N}_{\text{org}}$$

è caratterizzato da concentrazioni iniziali prossime a 2000 mg/l; tale valore iniziale tende a decrescere rapidamente ed al termine della fase aerobica raggiunge il valore di circa 300 mg/l, come mostrato in figura 9.52. Successivamente la concentrazione si

mantiene prossima a questo livello di concentrazione, indicando un rallentamento nel consumo di azoto organico da parte dei batteri.

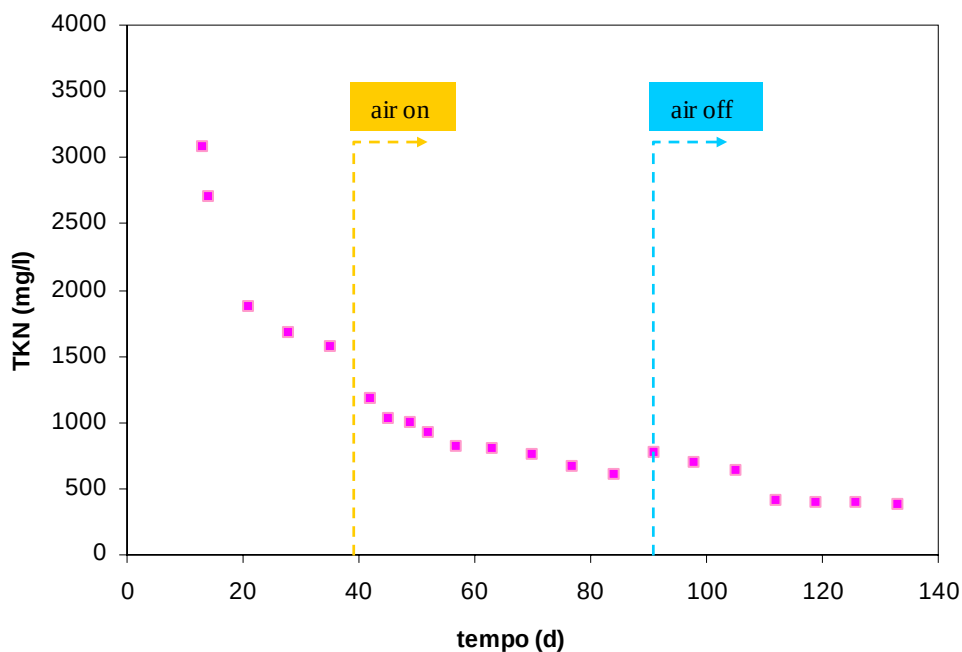


Figura 9.50 – Profilo temporale del TKN nel percolato del reattore Dma

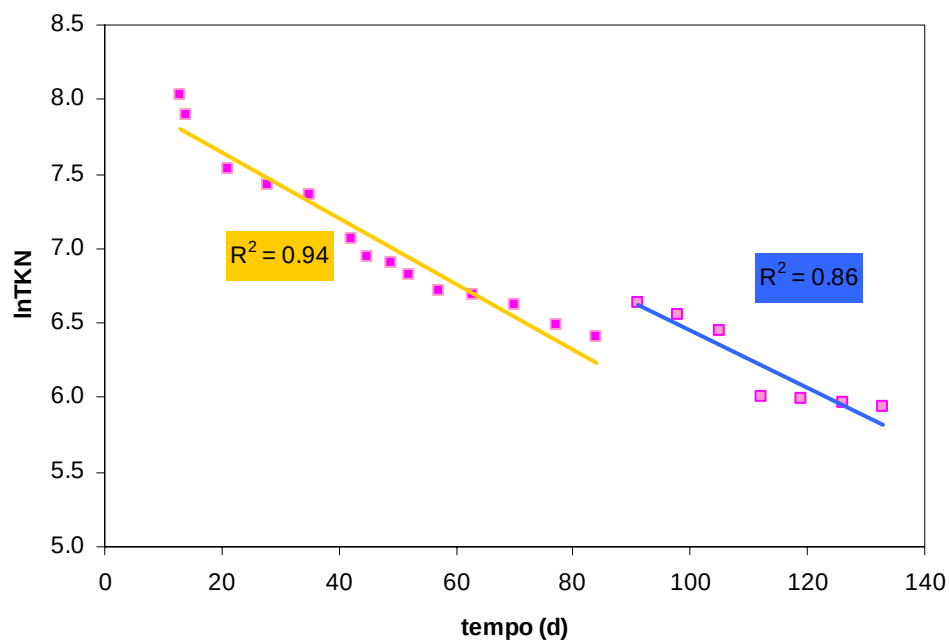


Figura 9.51 – Cinetica di reazione del TKN per il reattore Dma

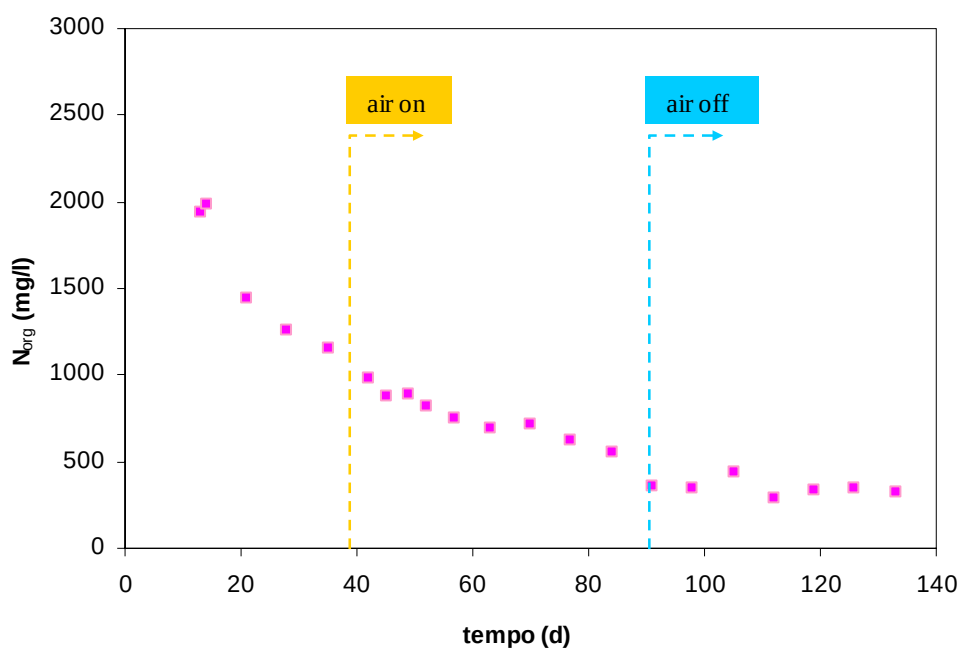


Figura 9.52 – Profilo temporale dell'azoto organico nel percolato del reattore Dma

In figura 9.53 ed in figura 9.54 sono mostrati rispettivamente la percentuale di azoto ammoniacale e azoto organico rispetto al TKN ed il profilo temporale del rapporto tra le due forme di azoto in forma ridotta; l' N_{org} aumenta percentualmente nel tempo fino a circa il 90% del TKN, durante la fase di gestione aerobica a causa del progressivo consumo dell' $N-NH_4^+$; al termine dell'aerazione (circa 90 giorni) si assiste, probabilmente a seguito di trasformazioni di ammonificazione, ad un brusco aumento della componente ammoniacale (circa 50%), che poi in tempi brevissimi decresce fino a valori prossimi a quelli ottenuti in corrispondenza dello spegnimento dell'aerazione.

Il rapporto tra azoto ammoniacale ed azoto organico, che può essere assunto come un indice dell'età della discarica, presenta un valore iniziale di circa 0.6 e decresce durante la fase aerobica fino a valori minori di 0.1 come conseguenza del processo di nitrificazione. In corrispondenza dello spegnimento dell'aerazione si registra un incremento dovuto, come sopra detto, ad una riduzione di N_{org} ed un aumento di $N-NH_4^+$ per ammonificazione.

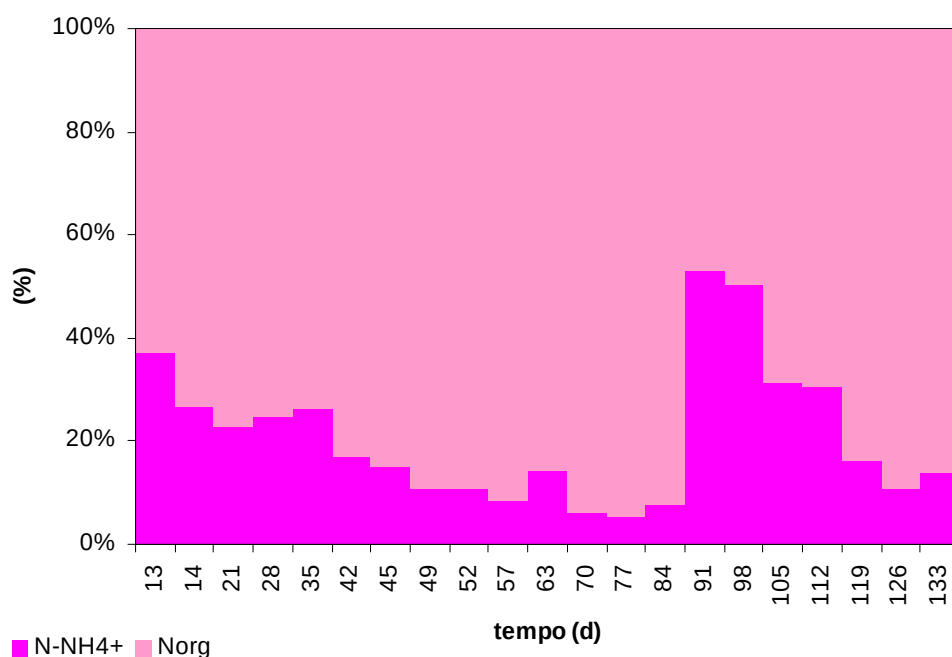


Figura 9.53 – Profilo temporale della percentuale di azoto ammoniacale ed organico rispetto al TKN nel percolato del reattore Dma

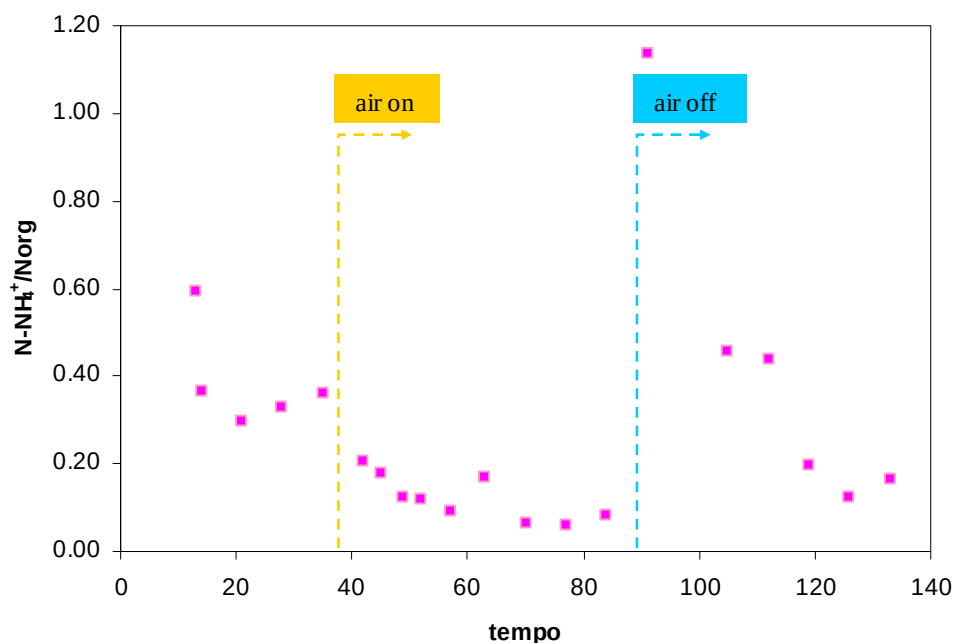


Figura 9.54 – Profilo temporale del rapporto $N-NH_4^+/Norg$ nel percolato del reattore Dma

La concentrazione dei solfati in ambiente aerobico si riduce principalmente a causa del dilavamento; si passa da concentrazioni iniziali di circa 12000 mg/l fino a circa 4000 mg/l, la riduzione è stata prossima al 66% in 140 giorni (figura 9.55); la cinetica di rimozione dei solfati è di ordine 1 con due diverse velocità (figura 9.56).

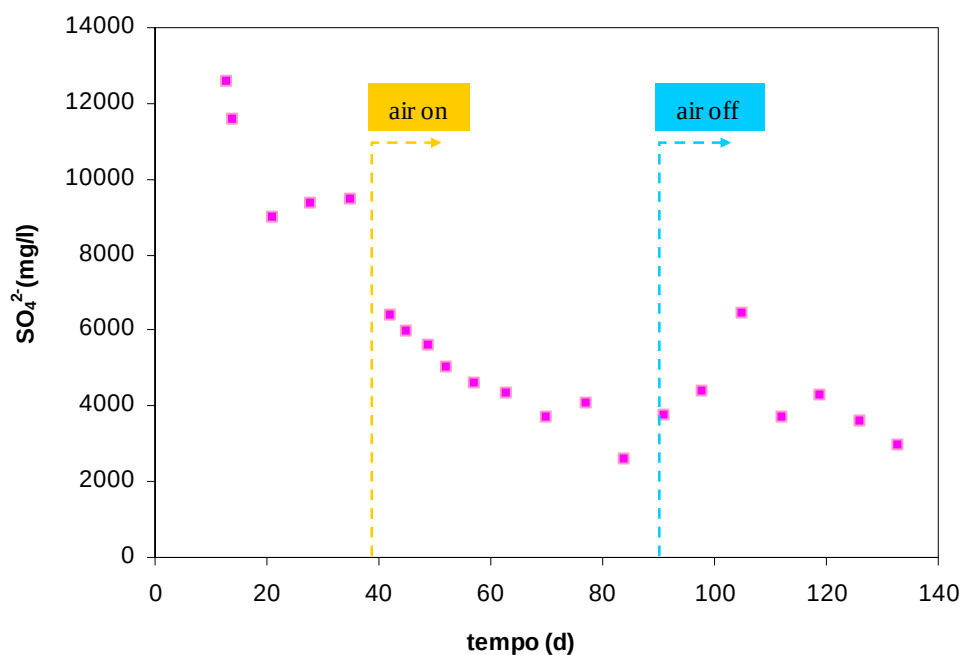


Figura 9.55 – Profilo temporale dei solfati nel percolato del reattore Dma

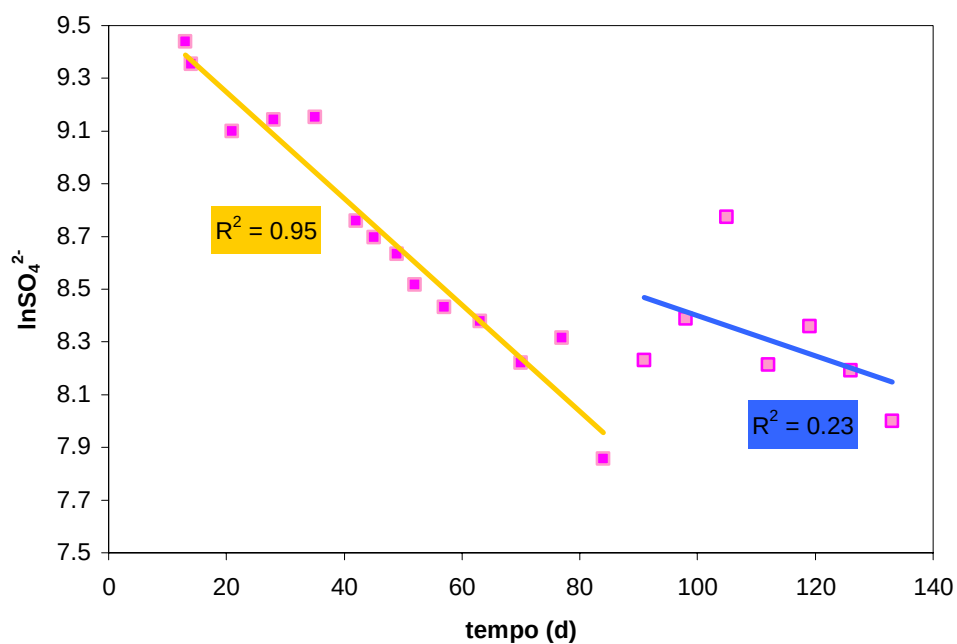


Figura 9.56 – Cinetica di reazione dei solfati nel reattore Dma

Per quanto riguarda i metalli pesanti, la figura 9.57 riassume le curve di rilascio ottenute per ciascun metallo nel tempo; Zn e Cu, come verificato per il reattore Dm3, sono i metalli con le maggiori concentrazioni, come prevedibile dallo studio del loro contenuto

iniziale nel rifiuto utilizzato. Nelle figure 9.58-9.62 sono invece mostrate con maggiore dettaglio le concentrazioni di ogni metallo, relazionate al pH misurato nel percolato.

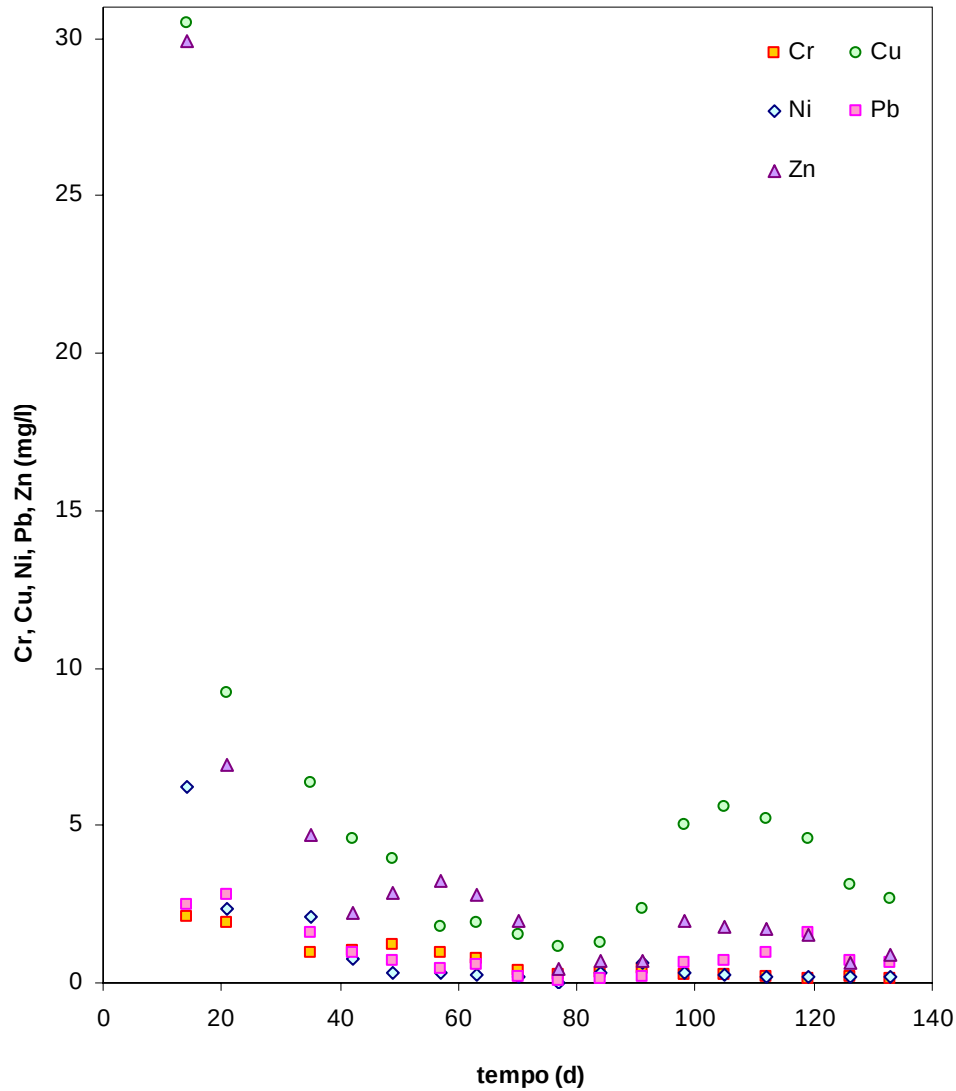


Figura 9.57 – Profilo temporale dei metalli nel percolato del reattore Dma

- il Cd è stato rilevato in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità dello strumento di misura, in accordo con le previsioni fatte, data la scarsa presenza di tale metallo nelle matrici solide utilizzate;
- il Cr (figura 9.58) ha un valore iniziale intorno a 2 mg/l; tale valore decresce rapidamente per stabilizzarsi tra il giorno 35 ed il giorno 57 a circa 1 mg/l. Successivamente tale metallo subisce un rapido decremento che, al giorno 77, porta il livello di concentrazione a livelli inferiori a 0.5 mg/l. Il decadimento di tale metallo non sembra essere influenzato dalla fase di gestione aerobica. Il valore

elevato delle concentrazioni iniziali potrebbe essere determinato dal notevole apporto di acqua che ha caratterizzato la fase di gestione iniziale determinando un accentuato effetto di dilavamento; a sostegno di tale ipotesi è stato possibile osservare come un comportamento di questo tipo caratterizzi tutti i metalli considerati;

- il Cu (figura 9.59), caratterizzato da concentrazioni iniziali non superiori a 9 mg/l, se si esclude il primo valore di circa 30 mg/l, subisce un rapido decremento che porta il livello di concentrazione a circa 1.5 mg/l al giorno 57. L'attivazione del sistema di aerazione avviene al giorno 37 e la fase iniziale della gestione aerobica è caratterizzata da un rapido decremento; successivamente al giorno 57 le concentrazioni si stabilizzano su valori prossimi ad 1 mg/l fino al giorno 84; al termine della fase aerobica la concentrazione subisce un rapido incremento fino a 5.6 mg/l al giorno 105. Successivamente è stato possibile osservare un nuovo decremento che porta al termine della sperimentazione a 2.64 mg/l;
- il Ni (figura 9.60) ha un valore iniziale di 6.2 mg/l, che decresce per stabilizzarsi intorno al giorno 50 su valori intorno ad 1 mg/l; il decadimento di tale metallo non sembra essere influenzato dalla fase di gestione aerobica;
- il Pb (figura 9.61) è caratterizzato da concentrazioni iniziali prossime a 3 mg/l per decrescere rapidamente fino a valori prossimi a zero al giorno 77. Successivamente è stato possibile osservare un incremento fino a 1.56 mg/l al giorno 119; dal giorno 120, quindi nella fase successiva al periodo di gestione aerobica, la concentrazione riprende a decrescere fino a 0.62 mg/l;
- lo Zn (figura 9.62) è presente inizialmente in concentrazioni prossime a 7 mg/l e decresce gradualmente nel tempo fino a concentrazioni inferiori ad 1 mg/l; tale decadimento non sembra essere influenzato dalla fase di gestione aerobica.

Per tutti i metalli studiati, la solubilità sembra influenzata dunque, più che dalle condizioni redox, dal valore del pH, in accordo anche con i risultati mostrati nel capitolo 8: le concentrazioni minime di metalli nel percolato si riscontrano infatti in corrispondenza del campo di pH 7÷8 per cui si ottiene il minimo di solubilità, con concentrazioni maggiori all'inizio ed al termine della sperimentazione per valori di pH inferiori.

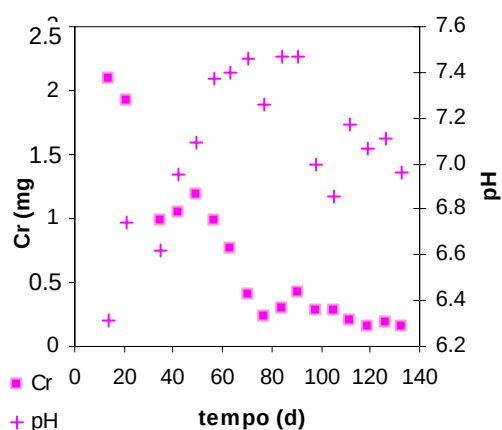


Figura 9.58 – Profilo temporale del Cr e del pH nel percolato del reattore Dma

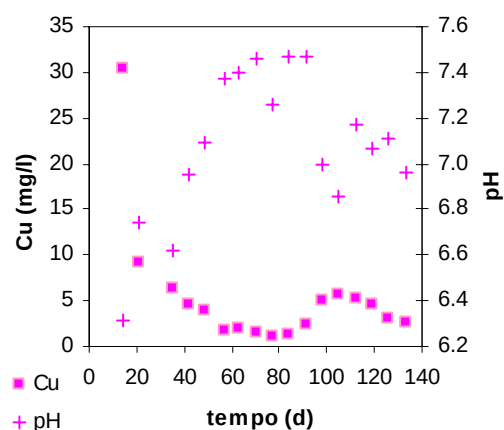


Figura 9.59 – Profilo temporale del Cu e del pH nel percolato del reattore Dma

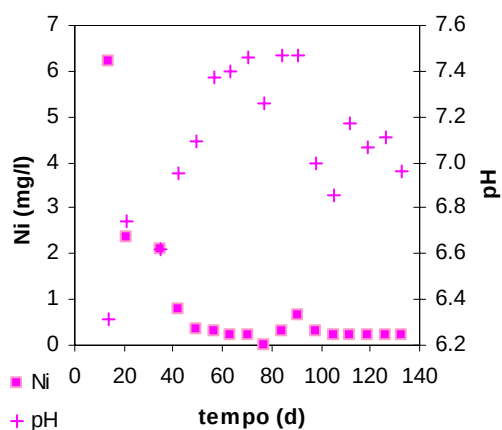


Figura 9.60 – Profilo temporale del Ni e del pH nel percolato del reattore Dma

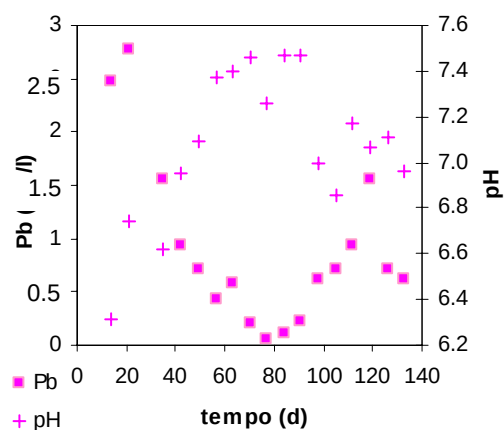


Figura 9.61 – Profilo temporale del Pb e del pH nel percolato del reattore Dma

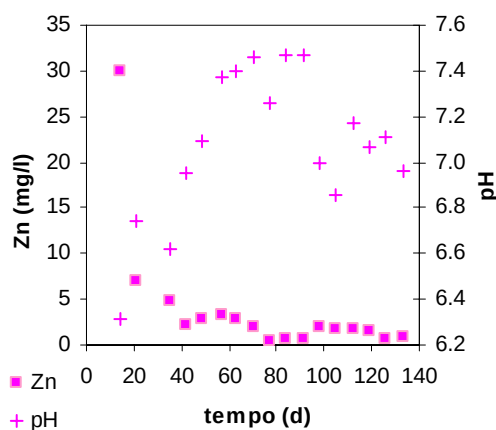


Figura 9.62 – Profilo temporale dello Zn e del pH nel percolato del reattore Dma

In figura 9.63 è mostrato il risultato del bilancio di massa dei metalli: più del 99% del contenuto iniziale dei metalli rimane intrappolato all'interno del reattore, legato sotto forma di solfuri insolubili o alla sostanza organica umificata; il Ni è il metallo rilasciato in quantitativi più alti, ma comunque ampiamente al di sotto del 3% del totale.

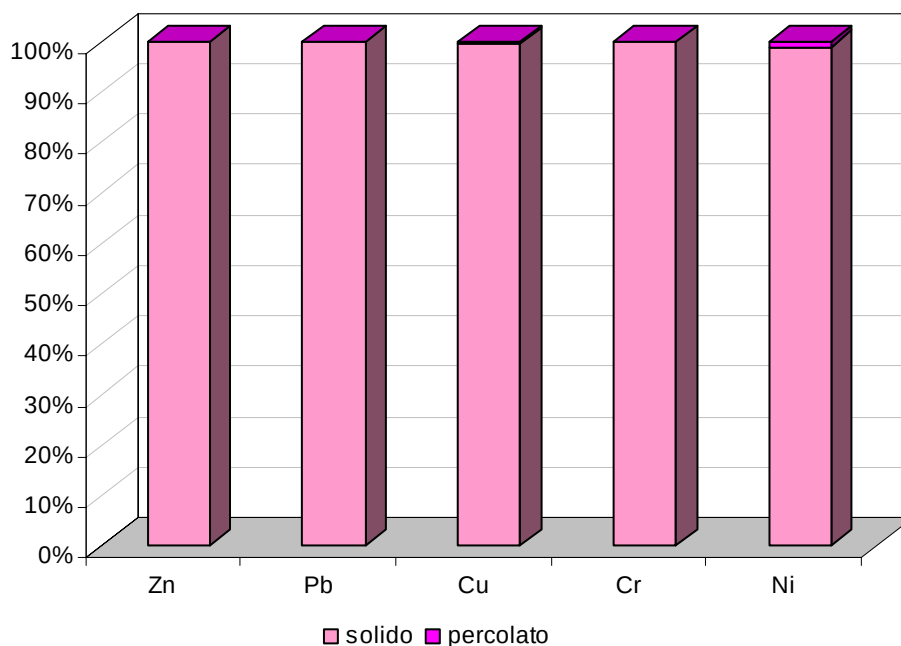


Figura 9.63 – Bilancio dei metalli pesanti per il reattore Dma

9.2.4. Caratterizzazione fisica e prove di laboratorio

In questo paragrafo vengono riportati i risultati della caratterizzazione geotecnica delle matrici solide impiegate nell’allestimento del reattore semi-aerobico

9.2.4.1. Caratteristiche fisiche

I rifiuti introdotti nel reattore avevano un peso complessivo di 34.40 kg, con un volume occupato di 0.042 m^3 . il contenuto d’acqua naturale dei rifiuti (w) era del 57%. Questi dati hanno consentito la successiva determinazione di alcune caratteristiche fisiche riportate nella tabella 9.21. Il peso di volume ottenuto per la miscela nel reattore Dma è stato 8.0 kN/m^3 . In tabella 9.21 vengono mostrati anche i valori calcolati per γ_d , n ed S .

$w\%$	$\gamma \text{ (kN/m}^3\text{)}$	$\gamma_d \text{ (kN/m}^3\text{)}$	$n \text{ (%)}$	$S \text{ (%)}$
57	8.0	5,1	77.8	38.2

Tabella 9. 21 – Caratteristiche fisiche

9.2.4.2. Analisi granulometrica

Di seguito vengono riportate la tabella 9.22 relativa all'analisi granulometrica e le curve cumulate (figura 9.63), ottenute mediante setacciatura, per la FORSU e le scorie.

Distribuzione granulometrica FORSU		Distribuzione granulometrica scorie	
Diametro (mm)	Passante cumulado (%)	Diametro (mm)	Passante cumulado (%)
100	100	50.000	93.63
76	100	32.000	88.67
60	98	20.000	84.50
30	92.296	13.000	80.34
20	76.888	8.000	67.17
7	38.675	5.000	46.20
1.68	34.052	3.000	25.32
0.81	25.578	2.000	10.25
0.42	20.031	1.500	6.53
0.297	17.673	0.800	1.70
0.149	13.035	0.500	1.12
0.105	11.048	0.420	0.52
0.074	9.861	0.297	0.40
		0.149	0.18
		0.105	0.14
		0.074	0.10

Tabella 9. 22 – Analisi granulometrica FORSU e scorie

9.2.4.3. Prova Proctor

La prova Proctor standard è stata effettuata secondo i criteri indicati nel capitolo 6; tale prova di costipamento ha consentito la determinazione della “massa volumica (apparente) del secco”, comunemente chiamata “densità del secco”, ottenuta mediante costipamento meccanico effettuato secondo modalità normalizzate; l'umidità corrispondente viene definita “umidità ottima”.

Vengono di seguito riportati i risultati relativi alla prova Proctor condotta sulla FORSU e sulla miscela utilizzata nell'allestimento del reattore Dma (tabella 9.23 e figura 9.65).

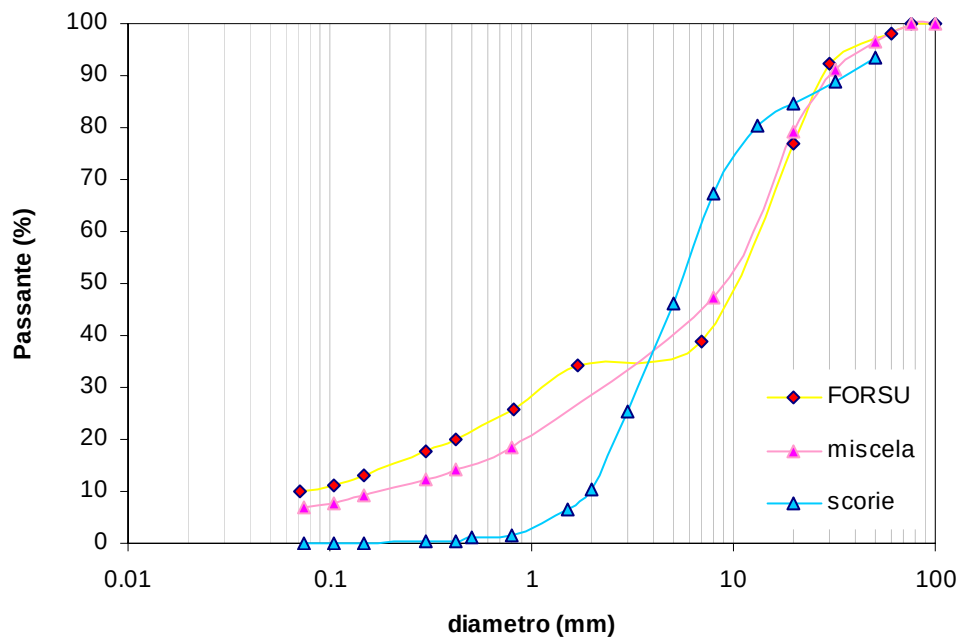


Figura 9.64 - Curve granulometriche

Guardando al contenuto di acqua della miscela utilizzata (57%), è possibile osservare come la curva relativa alla miscela sia caratterizzata da una maggiore lavorabilità nel campo umido rispetto alla curva relativa alla sola FORSU. Questo consente, a parità di variazione del contenuto naturale di acqua, di ottenere delle variazioni maggiori della densità secca.

Miscela FORSU+scorie		FORSU	
w (%)	γ_d (kN/m ³)	w (%)	γ_d (kN/m ³)
31,1	8,1	31,9	6,4
42,3	8,2	50,0	6,6
51,1	8,1	60,0	6,7
76,4	7,3	72,7	6,5
79,6	7,1	97,7	6,0

Tabella 9.23 – Prova Proctor standard per la miscela FORSU+scorie e per la FORSU

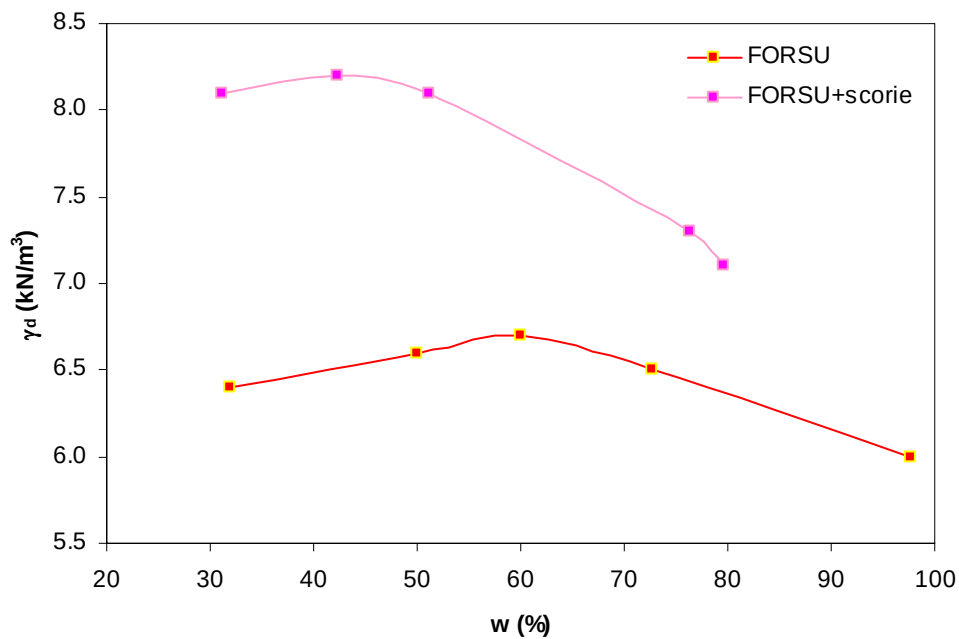


Figura 9.65 – Peso di volume del secco (γ_d) – contenuto di acqua (w) della FORSU e della miscela FORSU+scorie

9.2.4.4. Studio dei cedimenti della matrice solida nel tempo

In figura 9.66 sono mostrati i cedimenti cumulati del reattore Dma nel tempo; non sono stati osservati cedimenti iniziali in assenza di apporti idrici esterni. Il primo cedimento di 0.5 mm è avvenuto il giorno 4 a seguito dell'aggiunta di 1 l di acqua per due giorni consecutivi. Un ulteriore cedimento di 0.5 mm è avvenuto il giorno successivo; il giorno 37, istante in cui è avvenuta l'accensione dell'impianto di aerazione, il cedimento complessivo era di 3 mm. L'accelerazione del processo di degradazione determinata dalle condizioni aerobiche avrebbe dovuto causare un rapido e marcato incremento dei cedimenti, che non è stato osservato a causa dell'espansione del cumulo determinata dal flusso di aria ascendente che ha causato il sollevamento della piastra di carico e la perdita della possibilità di stimare i cedimenti. Inoltre, la presenza di aria in pressione (qualche atmosfera) ha impedito l'aumento delle tensioni efficaci e la conseguente riduzione dell'indice dei vuoti. La disconnessione dell'aria, avvenuta il giorno 89, ha determinato un rapido incremento dei cedimenti che dopo soli 48 giorni (termine della sperimentazione) ammontavano complessivamente a 14 mm.

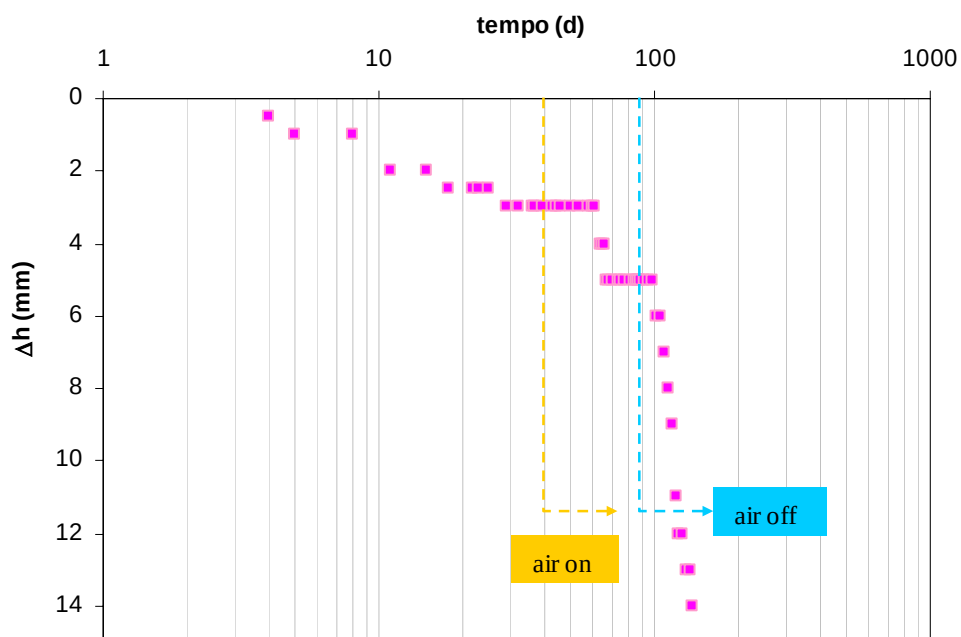


Figura 9.66 – Profilo temporale dei cedimenti per il reattore Dma

Nelle figura 9.67 e 9.68 sono mostrati i profili dei cedimenti in relazione a quelli del pH e del COD, rispettivamente. A causa dell'influenza sopra descritta operata dal flusso di aria sull'espansione e sui successivi cedimenti dei rifiuti, non è possibile individuare una relazione chiara tra questi parametri.

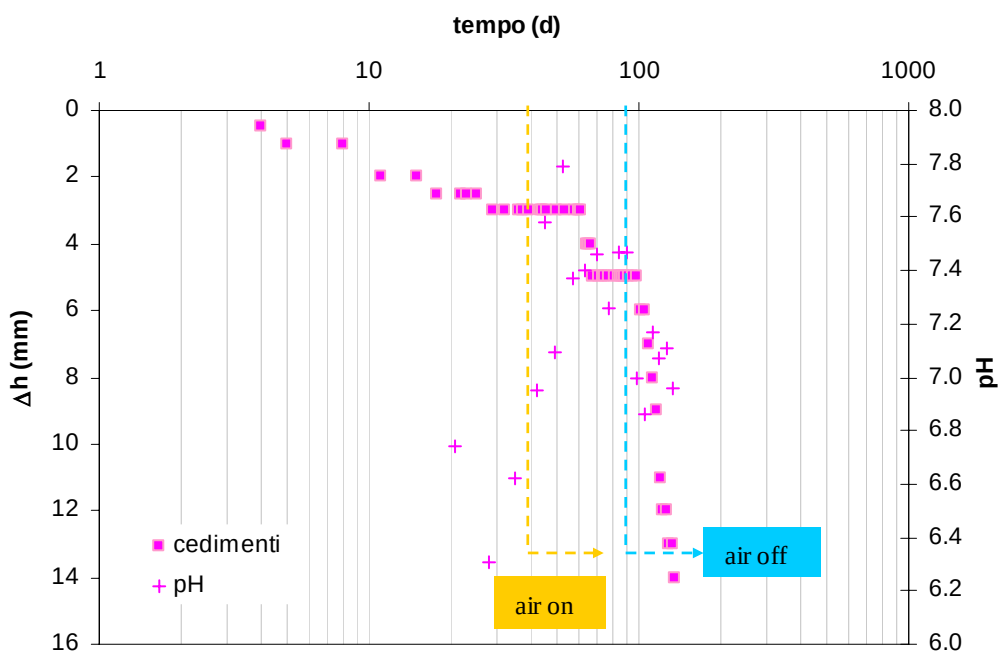


Figura 9.67 – Profilo temporale dei cedimenti e del pH per il reattore Dma

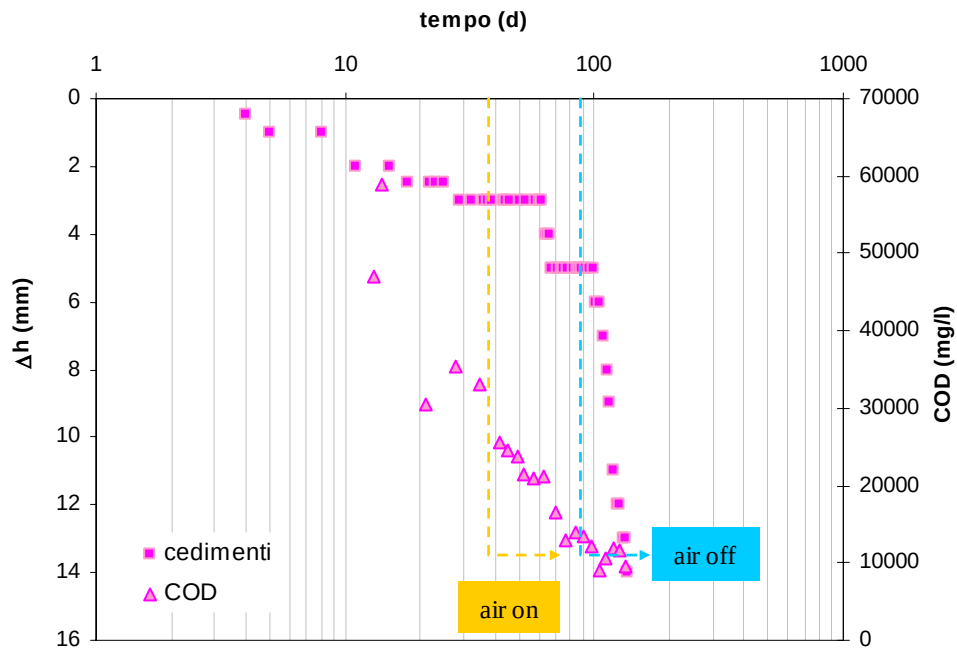


Figura 9.68 – Profilo temporale dei cedimenti e del COD per il reattore Dma

9.3. Reattore anaerobico con FORSU e scorie da incenerimento disposte secondo strati

Il reattore anaerobico, denominato Dms, è stato allestito il giorno 11/12/03; a seguito del riempimento, il reattore è stato chiuso ermeticamente per consentire l'instaurarsi delle condizioni anaerobiche. Per i primi cinque giorni di gestione non è stata prevista l'aggiunta di acqua dall'esterno al fine di valutare il possibile verificarsi di cedimenti immediati della matrice solida. Successivamente si è provveduto alla periodica fornitura di acqua distillata per simulare le precipitazioni meteoriche che in condizioni reali insistono sull'ammasso di rifiuti: il volume di acqua è stato determinato tenendo conto del valore di pioggia giornaliera. Calcolato che tale apporto era circa 0.2 l/d (tabella 9.1), si è deciso di alimentare il reattore due volte a settimana (lunedì e giovedì, 0.7 l) per un totale di 1.4 l a settimana. E' importante osservare che durante la fase iniziale è stato previsto un apporto di acqua maggiore per accelerare il raggiungimento della capacità di campo (tabella 9.24). L'apporto di acqua esterno è stato regolarmente

preceduto dall'estrazione del percolato accumulato nel dreno e una frazione di questo è stata settimanalmente campionata e destinata alle analisi di laboratorio.

Al termine della fase sperimentale (01/07/04), il volume totale di acqua apportata all'impianto è stato 43.90 litri; il percolato prodotto invece 32.19 litri.

Il rapporto liquido/solido finale è stato $L/S = 1.05 \text{ l/kg}$.

Nella tabella 9.24 vengono riportati i dati relativi agli apporti di acqua distillata e al percolato prodotto dal reattore Dms nel corso della sperimentazione.

Data	Acqua immessa (l)	Percolato prodotto (l)	Data	Acqua immessa (l)	Percolato prodotto (l)	Data	Acqua immessa (l)	Percolato prodotto (l)
11/12/03	-	-	16/02/04	0.70	0.65	26/04/04	0.70	0.90
12/12/03	-	-	19/02/04	0.70	0.62	29/04/04	0.70	0.70
16/12/03	1.20	-	23/02/04	0.70	0.74	03/05/04	0.70	0.76
19/12/03	1.20	-	26/02/04	0.70	0.62	06/05/04	0.70	0.45
23/12/03	1.20	-	01/03/04	0.70	0.74	10/05/04	0.70	0.51
26/12/03	1.00	-	04/03/04	0.70	0.63	13/05/04	0.70	0.35
30/12/03	1.00	-	08/03/04	0.70	0.70	17/05/04	0.70	0.36
02/01/04	1.00	-	11/03/04	0.70	0.65	20/05/04	0.70	0.49
05/01/04	1.00	-	15/03/04	0.70	0.73	24/05/04	0.70	0.56
08/01/04	1.00	1.20	18/03/04	0.70	0.64	27/05/04	0.70	0.86
12/01/04	1.00	2.30	22/03/04	0.70	0.73	31/05/04	0.70	1.15
15/01/04	0.70	0.50	25/03/04	0.70	0.63	03/06/04	0.70	0.57
19/01/04	0.70	0.50	29/03/04	0.70	0.67	07/06/04	0.70	0.94
22/01/04	0.70	0.50	01/04/04	0.70	0.60	10/06/04	0.70	0.63
26/01/04	0.70	0.52	05/04/04	0.70	0.52	14/06/04	0.70	0.78
29/01/04	0.70	0.55	08/04/04	0.70	0.21	17/06/04	0.70	0.53
02/02/04	0.70	0.60	13/04/04	0.70	0.40	21/06/04	0.70	0.42
05/02/04	0.70	0.60	15/04/04	0.70	0.22	24/06/04	0.70	0.24
09/02/04	0.70	0.70	19/04/04	0.70	0.72	28/06/04	0.70	0.27
12/02/04	0.70	0.62	22/04/04	0.70	0.52	01/07/04	0.70	0.20

Tabella 9. 24 - Acqua fornita giornalmente al reattore e percolato prodotto

La capacità di campo, che rappresenta l'acqua trattenuta dal campione dopo immersione e sgocciolamento, può essere determinata trascurando il volume di acqua consumato dalle reazioni biochimiche e quello perso a causa dell'evapotraspirazione; questa approssimazione è possibile in quanto inizialmente l'attività batterica è scarsa e

l'evapotraspirazione praticamente nulla. Il calcolo della stessa può essere semplicemente ricondotto alla differenza tra il volume di acqua fornita fino al momento della prima produzione di percolato e il volume dello stesso percolato prodotto. Durante la fase sperimentale può accadere che la capacità di campo non vari con il tempo, oppure si può osservare un incremento della capacità di campo all'aumentare dell'età del rifiuto, associato all'evoluzione del processo di degradazione e all'assestamento strutturale del cumulo (Hojem *et al.*, 1989). La capacità di campo iniziale del reattore Dms è stata circa 7.4 litri (ipotizzando l'assenza di percorsi preferenziali all'interno del reattore).

Viene di seguito riportato l'andamento del rapporto V_{in}/V_{out} nel tempo (figura 9.69). È possibile notare come a partire dal giorno 100 si abbia un aumento della capacità di campo associato all'evoluzione dell'assetto strutturale dei rifiuti, che porta ad un incremento della densità e ad una conseguente diminuzione della permeabilità dell'ammasso. A sostegno di questa ipotesi viene riportato successivamente un grafico che associa tale comportamento all'andamento dei cedimenti nel tempo (figura 9.70).

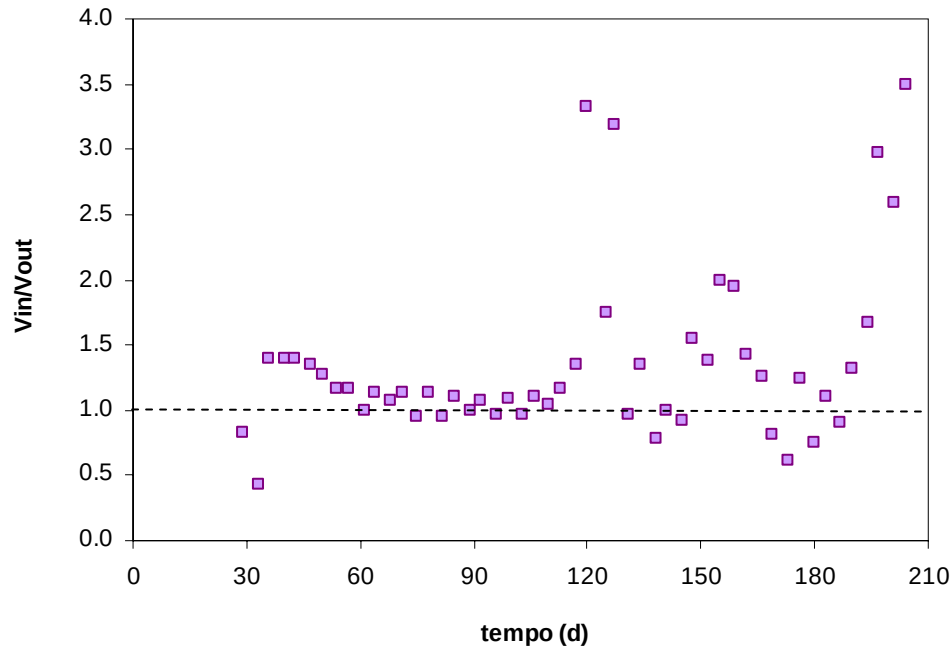


Figura 9. 69 – Profilo temporale del rapporto V_{in}/V_{out} nel reattore Dms

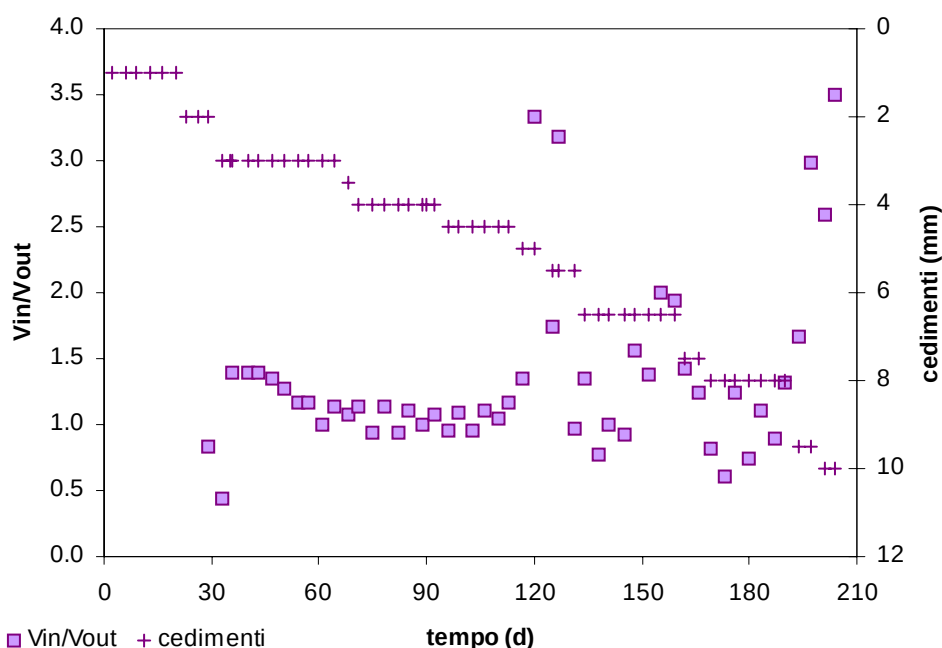


Figura 9.70 – Profilo temporale del rapporto V_{in}/V_{out} e dei cedimenti nel reattore Dms

9.3.1. Caratterizzazione delle matrici solide impiegate nel reattore Dms

I rifiuti utilizzati per l'allestimento del reattore Dms sono stati caratterizzati secondo i seguenti parametri:

- pH;
- contenuto di Umidità totale (U);
- contenuto di Umidità residua (U_r);
- Solidi Totali Volatili (STV);
- Contenuto totale in plastica e vetro;
- Carbonio Organico Totale (TOC);
- Carbonio Organico Estraiibile (TEC) e Carbonio Umico (HA+FA);
- Azoto Totale (Total Kjeldahl Nitrogen, TKN);
- Cloruri (Cl^-);
- Vetro (V) e plastica (Pt);
- Metalli Pesanti (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn);
- Indice di Respirazione Dinamico (IRD);
- TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).

I risultati della caratterizzazione iniziale vengono riportati schematicamente nelle tabelle 9.25 e 9.26; tutte le analisi sono state effettuate in triplo e il risultato riportato viene espresso come valore medio.

Parametro	FORSU	Scorie	FORSU+scorie
pH	8.74	11.35	9.52
U (%)	33.60	33.56	33.59
Ur (%)	0.93	8.44	3.18
STV (%)	69.58	10.20	51.77
TOC (%)	34.41	11.73	27.61
TKN (%)	2.17	1.76	2.05
Cl ⁻ (mg/kg)	5521	3899	5034.40
TEC (%)	5.02	n.r.	3.51
HA (%)	1.84	n.r.	1.29
FA (%)	0.27	n.r.	0.19
V (%)	7.21	n.r.	-
PI (%)	3.38	n.r.	-
IRD (mgO ₂ ·kgSV ⁻¹ ·h ⁻¹)	4193	n.r.	2935

Tabella 9. 25 - Caratterizzazione iniziale delle matrici solide

Metallo pesante (mg/kgSS)	FORSU	Scorie	FORSU+scorie
Cd	1.45	4.20	2.27
Cr	56.70	894.00	307.89
Cu	163.62	4310.00	1407.53
Hg	< 0.04	1.34	1.34
Ni	38.20	182.00	81.34
Pb	212.63	4430.00	1477.84
Zn	478.49	5662.00	2033.54

Tabella 9. 26 - Concentrazione iniziale dei metalli pesanti

Le scorie utilizzate per il reattore Dms sono le stesse utilizzate per il Dma; la FORSU proviene dal medesimo impianto di biostabilizzazione da cui è stata campionata quella utilizzata per Dm1, Dm2, Dm3 e Dms, ma è stata prelevata in tempi differenti; nonostante ciò presenta comunque dei valori per i parametri analizzati molto simili, consentendo un confronto con i risultati ottenuti dalla sperimentazione.

9.3.2. Monitoraggio della temperatura interna del reattore Dms

La misura della temperatura interna del reattore (T_i) è avvenuta con frequenza bisettimanale. Con la stessa frequenza è stata monitorata la temperatura dell'ambiente nel quale il reattore è stato allestito (T_e); per tale ambiente non è stato previsto alcun sistema di termoregolazione a differenza di altre esperienze condotte da alcuni autori (Cossu *et al.*, 2003), nelle quali i reattori sono stati mantenuti in un ambiente alla temperatura costante di 33°C al fine di accelerare il processo di degradazione. Inoltre, l'assenza di un rivestimento termoisolante per il reattore ha determinato, per la temperatura interna, un andamento simile a quello della temperatura esterna, con oscillazioni di circa 1-1.5 °C (figura 9.71).

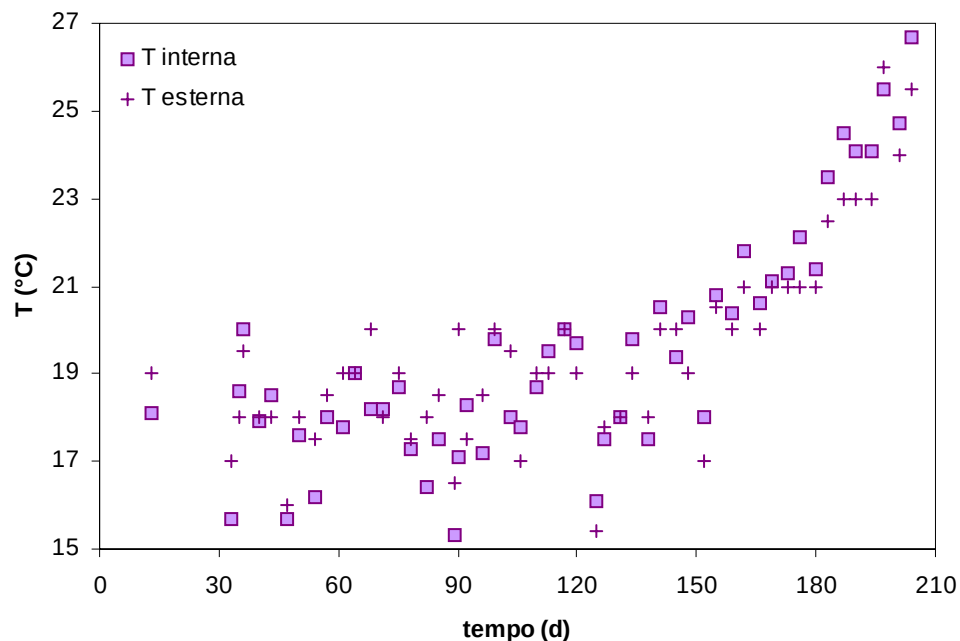


Figura 9. 71 – Profilo temporale della temperatura interna ed esterna nel reattore Dms

9.3.3. Monitoraggio del percolato prodotto dalla discarica Dms

Le analisi di laboratorio condotte sul percolato periodicamente estratto dal reattore, hanno consentito di monitorare il processo di degradazione della frazione organica, di valutare le caratteristiche qualitative del percolato stesso e la loro evoluzione temporale. La sperimentazione ha previsto la determinazione dei seguenti parametri:

- pH;
- domanda chimica di ossigeno (COD);
- domanda biochimica di ossigeno (BOD₅);
- Cloruri (Cl⁻);
- Solfati (SO₄²⁻);
- Azoto Totale (TKN);
- Azoto Ammoniacale (N-NH₄⁺);
- Azoto Nitrico (N-NO₃⁻);
- Metalli Pesanti (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn).

Il pH, mostrato in figura 9.72 assume inizialmente il valore di 6.8, mantenendosi su valori simili durante i primi 60 giorni di sperimentazione, decresce successivamente con un minimo pari a 5.93; a partire dal giorno 100 il campione si riporta a valori prossimi alla neutralità. L'andamento evidenzia come le scorie siano in grado di tamponare la fase acida iniziale, riducendone sia l'intensità che la durata; questo consente un potenziale anticipo della fase metanigena, così come verificato anche per i reattori Dm2 e Dm3.

L'andamento temporale del COD (figura 9.73) evidenzia come, a dispetto dell'effetto di diluizione operato dalle scorie, si possono registrare livelli iniziali di COD anche molto elevati, valori comunque destinati a declinare rapidamente nel tempo. I primi campioni analizzati sono stati caratterizzati da valori di COD prossimi a 56000 mg/l per assestarsi poi, tra il giorno 40 e il giorno 100, a valori compresi tra 30000 e 40000 mg/l. E' possibile dunque ipotizzare che gli elevati valori iniziali possano essere stati causati da un lato, dall'elevata quantità di percolato prodotto che, al suo aumentare, comporta un incremento del carico di COD per effetto del dilavamento, dall'altro, da un solo parziale effetto di diluizione dovuto al non trascurabile contenuto in sostanza organica che caratterizza le scorie (TOC = 11.73%).

A partire dal giorno 100 è stato possibile osservare un rapido decremento del COD, che al termine della sperimentazione ha raggiunto il valore di circa 4500 mg/l. La riduzione totale del COD conseguita nell'arco di 200 giorni è stata del 92% circa.

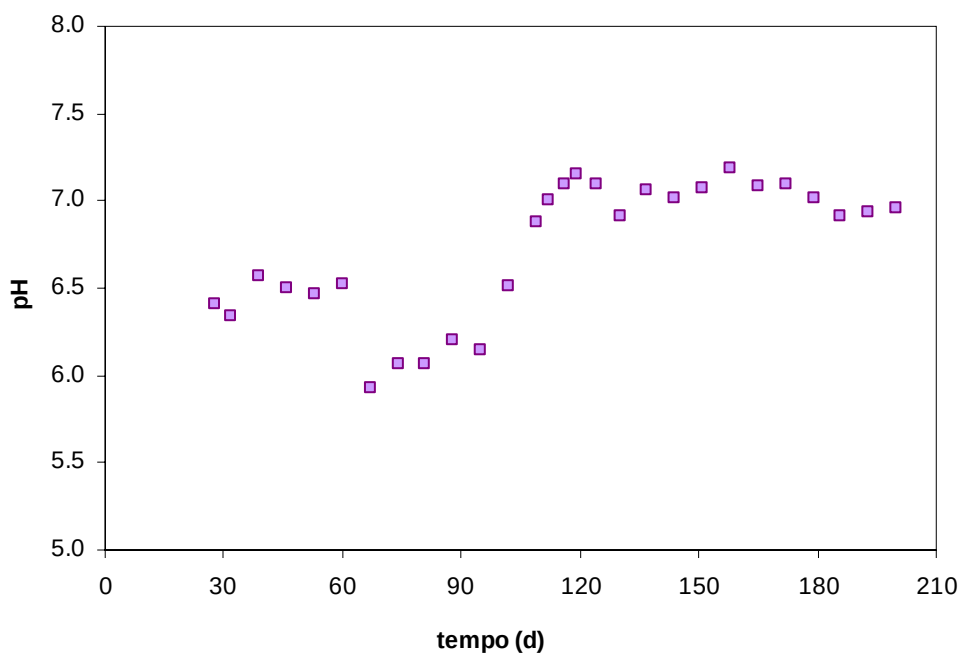


Figura 9.72 – Profilo temporale del pH nel percolato del reattore Dms

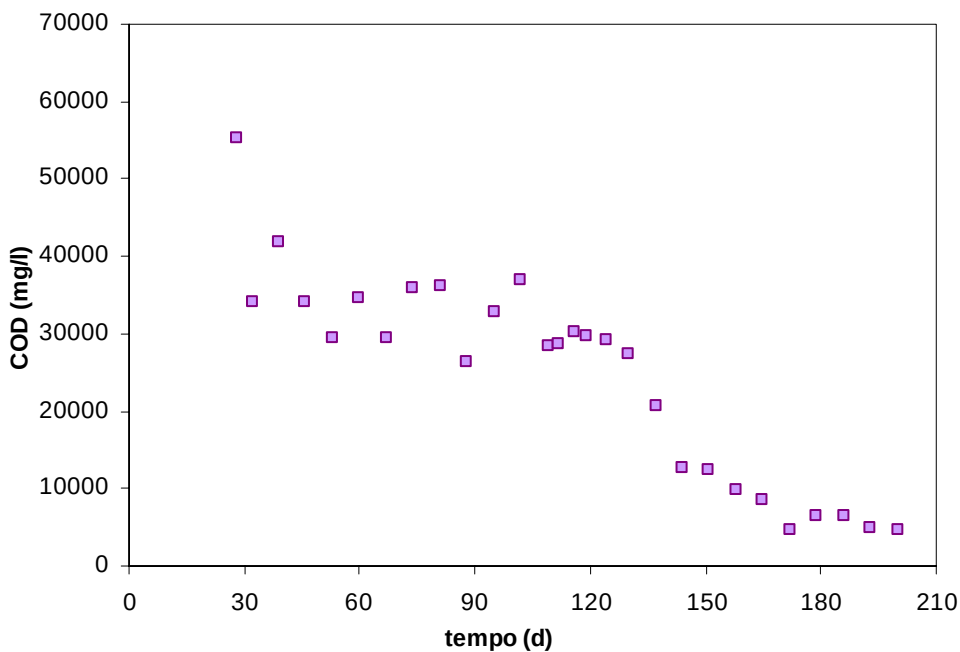


Figura 9.73 – Profilo temporale del COD nel percolato del reattore Dms

Dall'osservazione dei livelli di COD e delle curve cumulate di rilascio, è possibile osservare l'esistenza di due meccanismi di rimozione della sostanza organica:

- degradazione biologica della sostanza organica;
- dilavamento della sostanza organica (wash out).

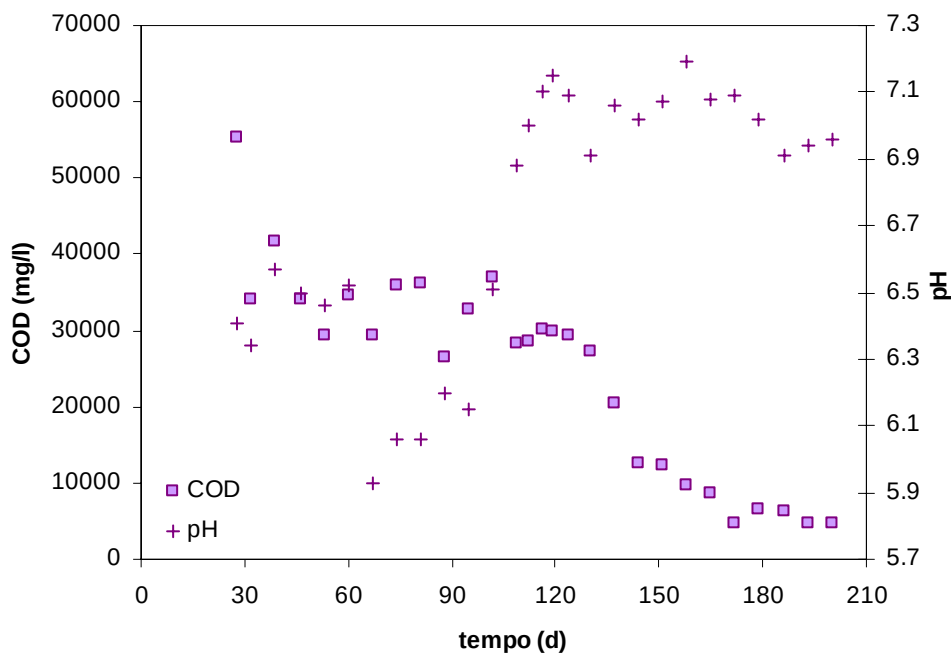


Figura 9.74 – Profilo temporale del COD e del pH nel percolato del reattore Dms

Rappresentando sullo stesso grafico il COD ed il pH nel tempo, è stato possibile osservare come quest'ultimo sia caratterizzato da un trend quasi speculare al primo (figura 9.74): la fase di accelerazione nella riduzione del COD corrisponde alla fase di crescita del pH, cioè a quella che si è interpretata come fase metanigena.

L'evoluzione temporale del COD indica che la degradazione segue una cinetica di ordine zero durante la fase iniziale fino al giorno 140 circa e una cinetica di ordine uno nel periodo successivo, come mostrato in figura 9.75. I due diversi aspetti cinetici sono probabilmente associati al passaggio dalla fase acida a quella metanigena, ipotesi rafforzata dall'andamento del pH precedentemente descritto.

Il BOD₅ presenta un valore iniziale di circa 12500 mg/l ed uno finale di circa 2000 mg/l, con una riduzione di circa 84% (figura 9.76). E' stato possibile osservare che l'evoluzione temporale di tale parametro è lentamente decrescente e molto irregolare; questo comportamento non sembra correlabile all'andamento di altri parametri; anche in

questo caso è comunque possibile osservare una rapida riduzione nella seconda parte del processo di degradazione. Di seguito viene riportato il trend del BOD₅ ed un confronto con l'andamento del COD (figura 9.77).

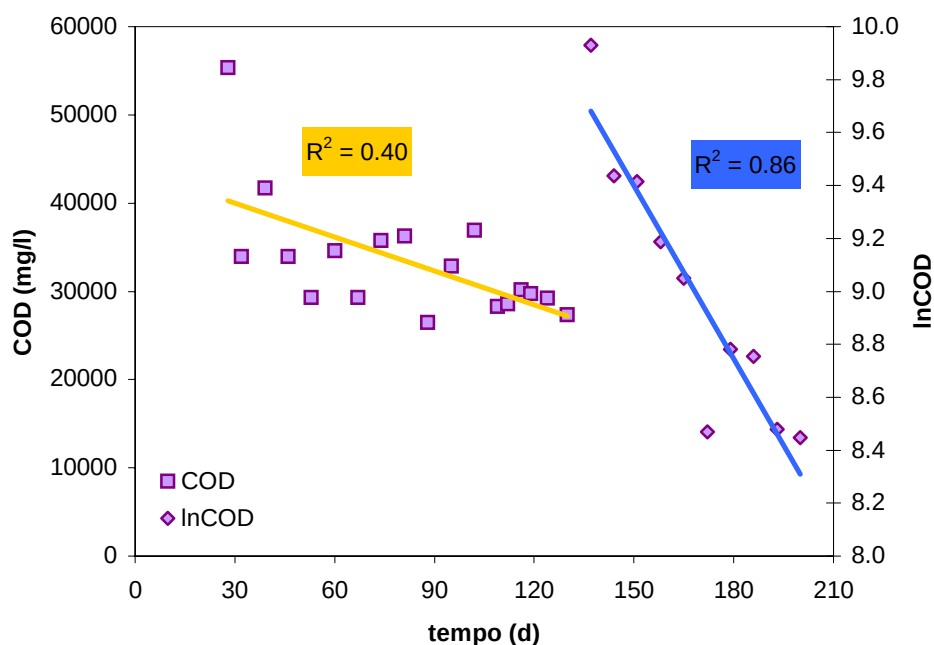


Figura 9. 75 - Cinetiche di rimozione del COD nel reattore Dms

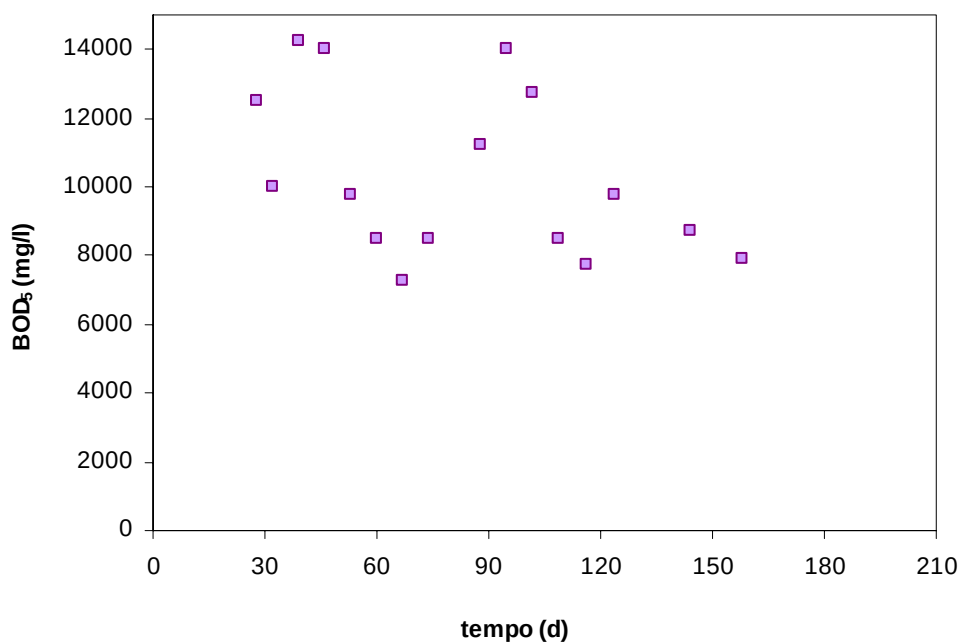


Figura 9. 76 – Profilo temporale del BOD5 nel percolato del reattore Dms

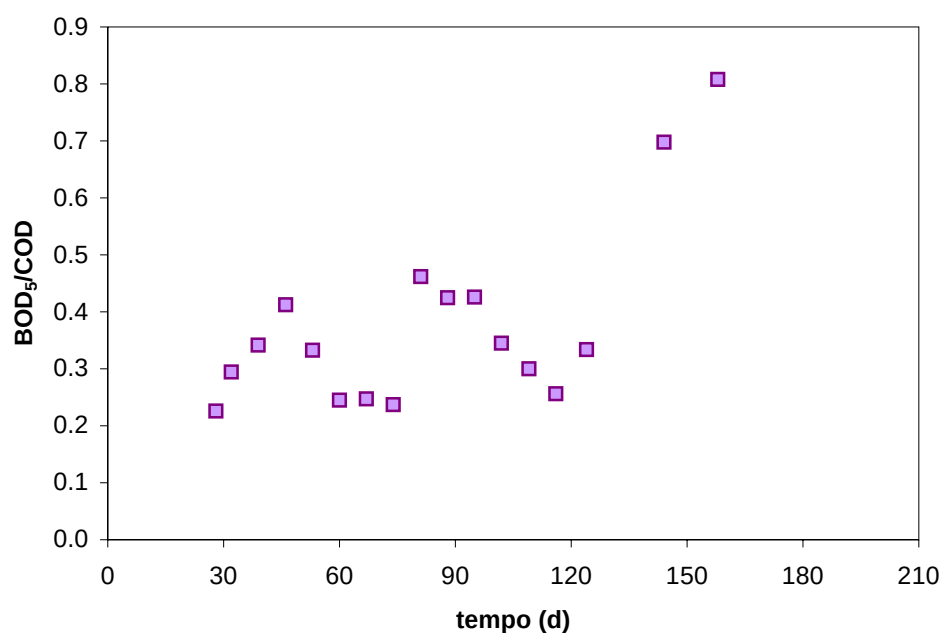


Figura 9. 77 – Profilo temporale del rapporto BOD₅/COD nel percolato del reattore Dms

I cloruri sono presenti nei campioni iniziali con concentrazioni prossime a 6500 mg/l, per decrescere nel tempo fino a circa 900 mg/l, con una riduzione di circa 87%, come mostrato in figura 9.78. La loro concentrazione non risente delle variazioni di pH (van der Sloot *et al.*, 1999a; van der Sloot *et al.*, 1999b) e il decadimento di tale parametro è principalmente attribuibile al dilavamento operato dalle acque di percolazione.

Le cinetiche di reazione (figura 9.79) mostrano che, dopo una fase iniziale di rilascio più marcato, il decadimento è approssimabile con cinetica di ordine 1.

L'azoto presente nella frazione organica dei rifiuti tende, durante il processo di degradazione in condizioni anaerobiche, ad essere rilasciato sotto forma di ammoniaca; in genere la concentrazione di azoto ammoniacale è quella che comporta i maggiori problemi nel raggiungimento dei valori limite, infatti, mentre il carbonio viene principalmente trasferito nel biogas, il trasferimento dell'azoto dipende esclusivamente dal trasporto tramite percolato; Stegmann e Heyer (2001) ritengono che l'azoto persista nel percolato in concentrazioni significative anche dopo centinaia di anni. L'azoto ammoniacale presenta concentrazioni iniziali prossime a 1200 mg/l per decrescere, principalmente ad opera del dilavamento, fino a concentrazioni inferiori a 100 mg/l (figura 9.80); l'abbattimento subito è del 93%.

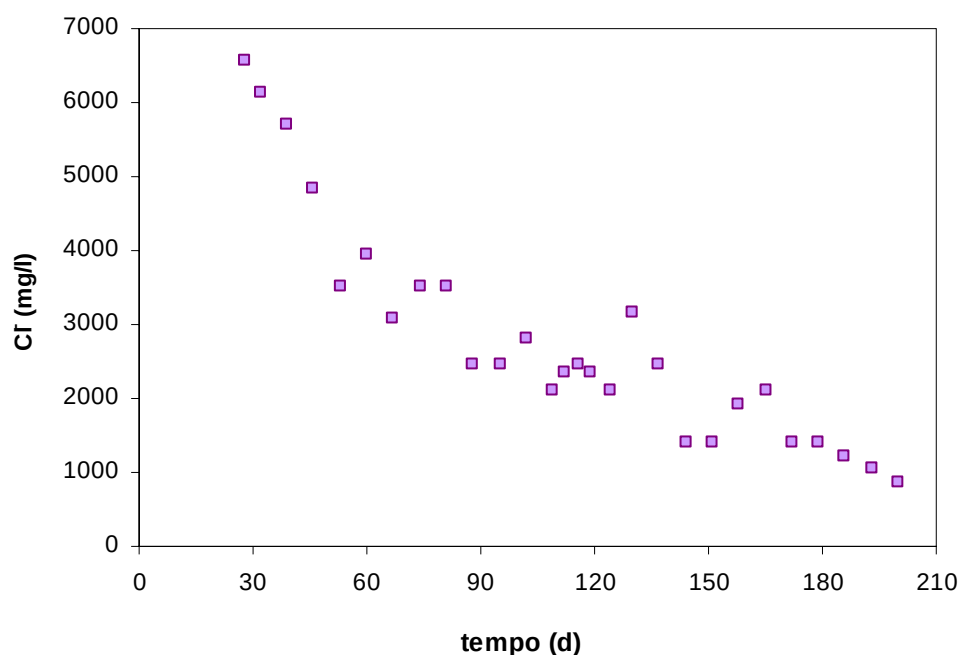


Figura 9. 78 – Profilo temporale dei cloruri nel percolato del reattore Dms

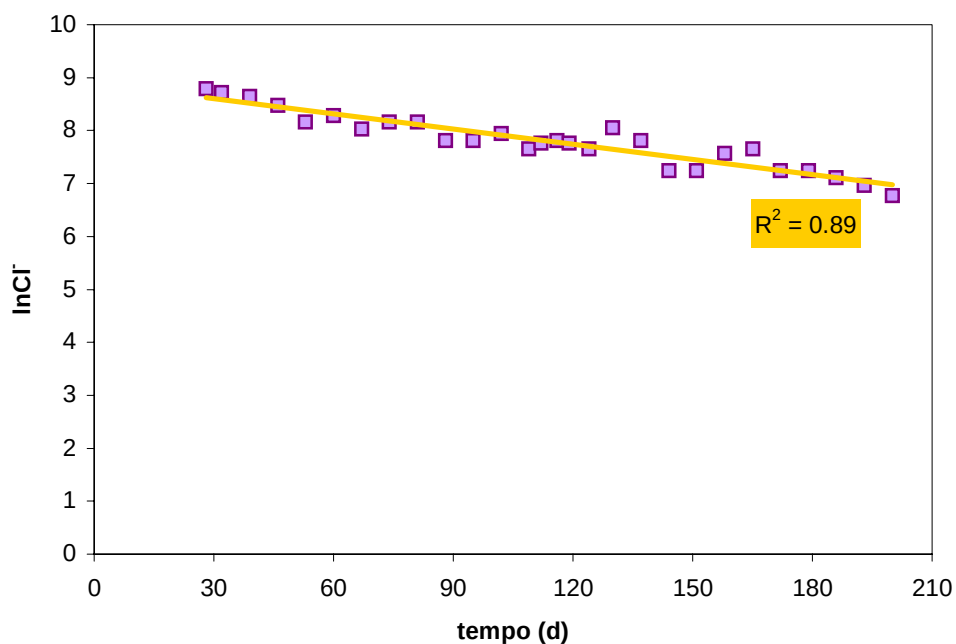


Figura 9. 79 - Cinetica di reazione dei cloruri per il reattore Dms

Le concentrazioni iniziali sono elevate in relazione all'idrolisi e alla fermentazione delle proteine della sostanza organica biodegradabile durante la fase acida; la diminuzione che caratterizza la fase metanigena può essere causata da un più cospicuo consumo da parte della biomassa per una sua accelerata azione biodegradativa del substrato

organico. Di conseguenza il trend di questo parametro risente, come accade per pH e COD, dell'evoluzione del processo di degradazione.

L'evoluzione temporale dell'azoto ammoniacale indica che la degradazione segue una cinetica di ordine zero durante la fase iniziale fino al giorno 140 circa e una cinetica di ordine uno nel periodo successivo (figura 9.81). I due diversi aspetti cinetici sono probabilmente associati al passaggio dalla fase acida a quella metanigena.

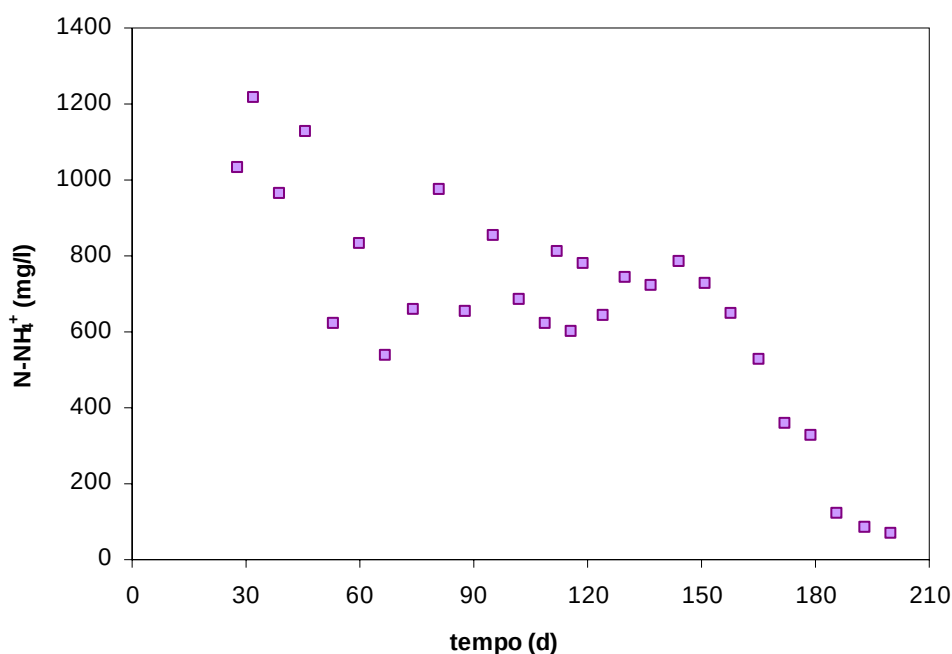


Figura 9. 80 – Profilo temporale dell'azoto ammoniacale nel percolato del reattore Dms

L'azoto totale (figura 9.82), presenta valori iniziali superiori a 2000 mg/l e valori finali di circa 150 mg/l; la riduzione finale di concentrazione è stata dell'ordine del 92%.

Anche per l'azoto totale è stato possibile osservare che la rimozione avviene secondo una cinetica del primo ordine con due velocità che rispecchiano le considerazioni fatte per il COD e l'ammoniaca (figura 9.83).

L'azoto organico, ottenuto dall'equazione di bilancio $TKN = N-NH_4^+ + N_{org}$, è caratterizzato da concentrazioni iniziali prossime a 1000 mg/l; tale valore iniziale tende a subire un incremento fino al giorno 100 per poi ridursi durante la sperimentazione fino a concentrazioni inferiori a 50 mg/l.

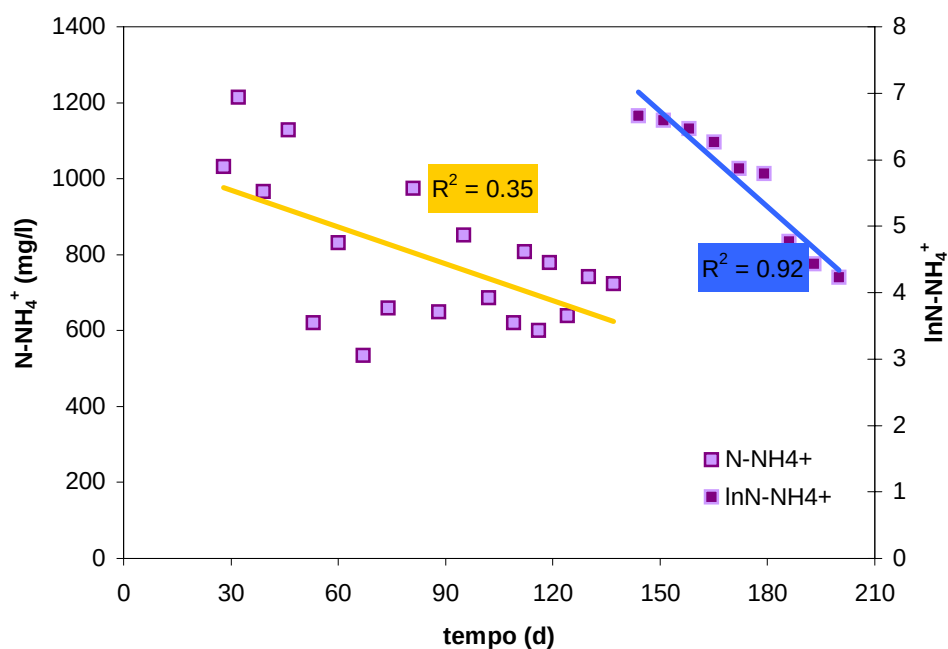


Figura 9. 81 - Cinetica di reazione dell'azoto ammoniacale per il reattore Dms

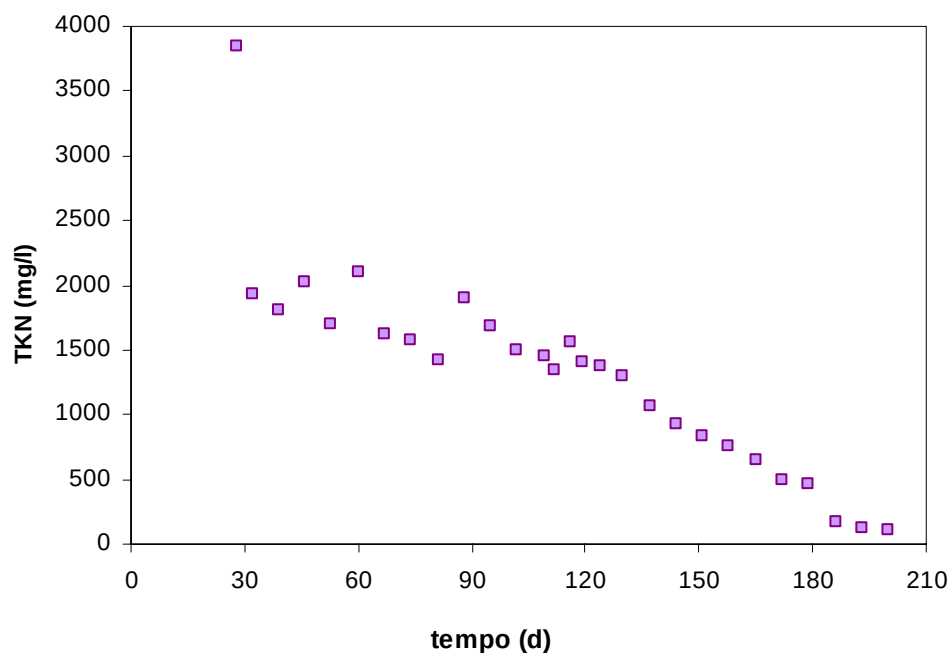


Figura 9. 82 – Profilo temporale dell'azoto totale nel percolato del reattore Dms

Si ricorda che, poiché l'azoto viene trasformato nel tempo dai batteri nella forma ammoniacale, il rapporto $N-NH_4^+/N_{org}$ tende ad aumentare nel tempo e può essere utilizzato come un indice dell'età della discarica; il valore, inizialmente di 0.37, dopo 200 giorni è prossimo a 2.5 (figura 9.84), con un picco di circa 6. Medesime

osservazioni possono essere elaborate anche dal profilo temporale della percentuale di azoto ammoniacale ed organico rispetto al TKN (figura 9.85): il contenuto di N_{org} si riduce progressivamente per ammonificazione, passando da 70% a circa 30%.

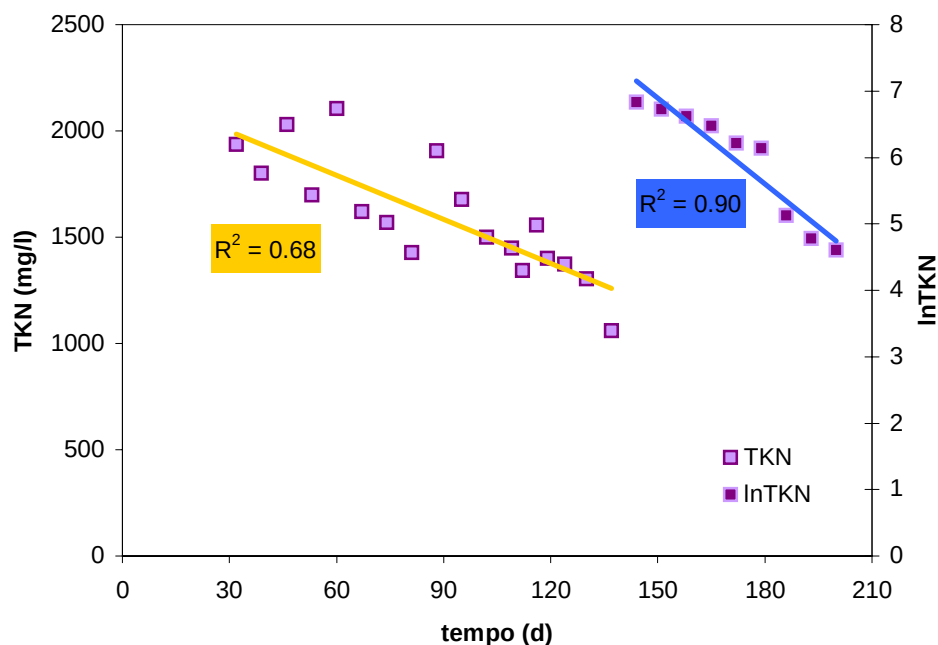


Figura 9. 83 - Cinetica di reazione dell'azoto totale per il reattore Dms

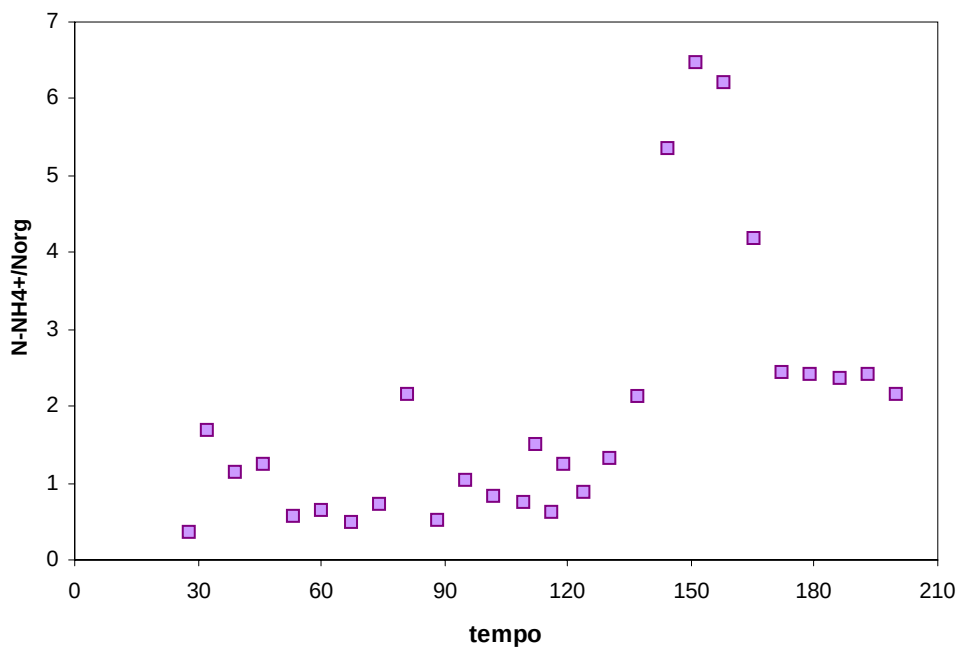


Figura 9. 84 – Profilo temporale del rapporto $N_{ammoniacale}/N_{organico}$ nel percolato del reattore Dms

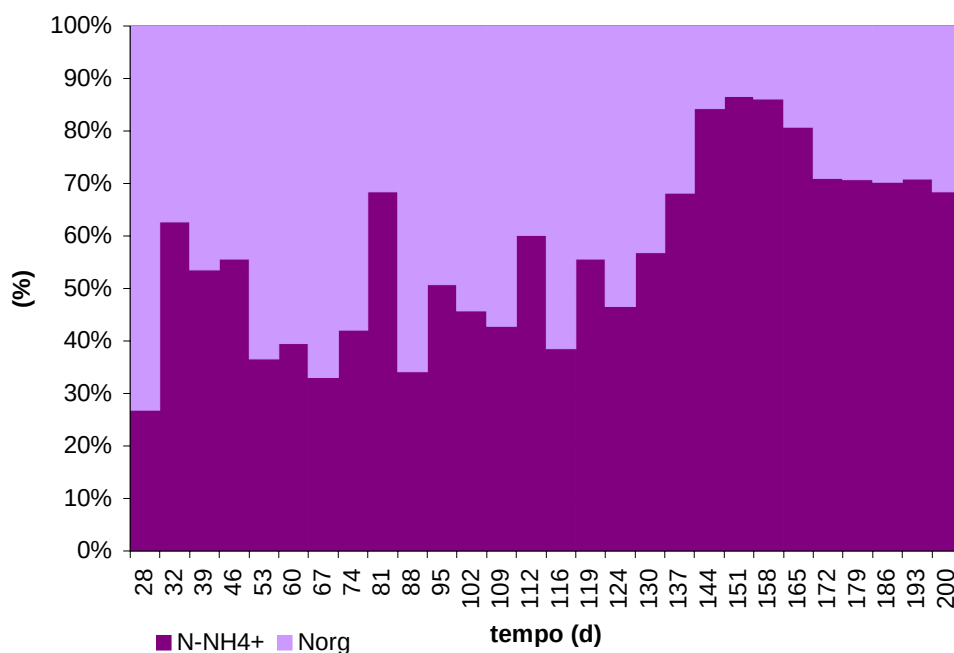


Figura 9.85 – Profilo temporale della percentuale di azoto ammoniacale e di azoto organico nel percolato del reattore Dms

I solfati in ambiente anaerobico vengono ridotti a solfuri e pertanto decrescono; è stato possibile osservare concentrazioni iniziali di circa 9000 mg/l e concentrazioni finali di circa 2500 mg/l, con una riduzione prossima al 72% (figura 9.86).

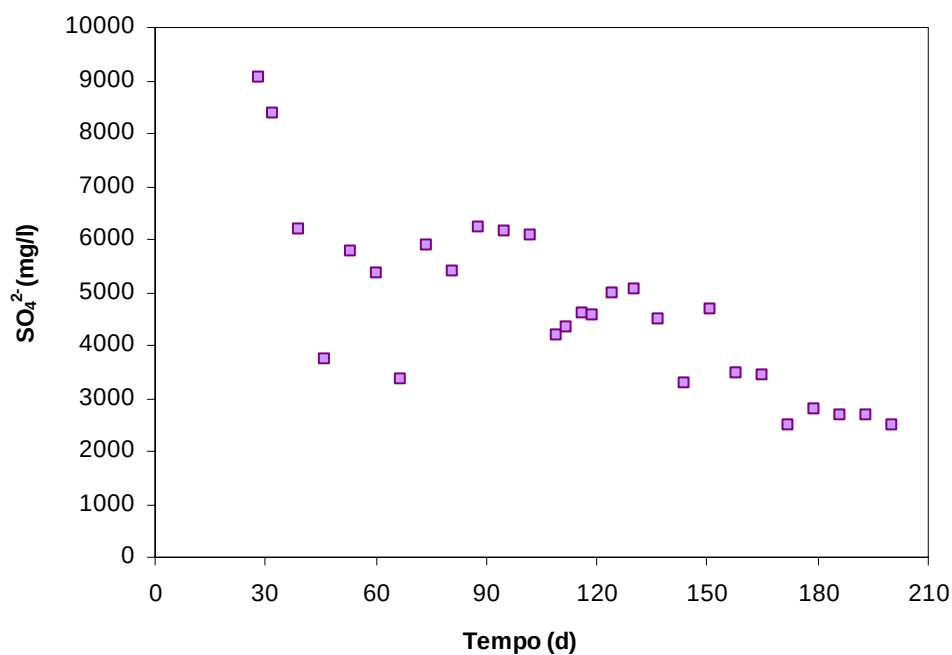


Figura 9. 86 – Profilo temporale dei solfati nel percolato del reattore Dms

In termini di cinetica di reazione è possibile individuare un unico andamento di ordine uno (figura 9.87).

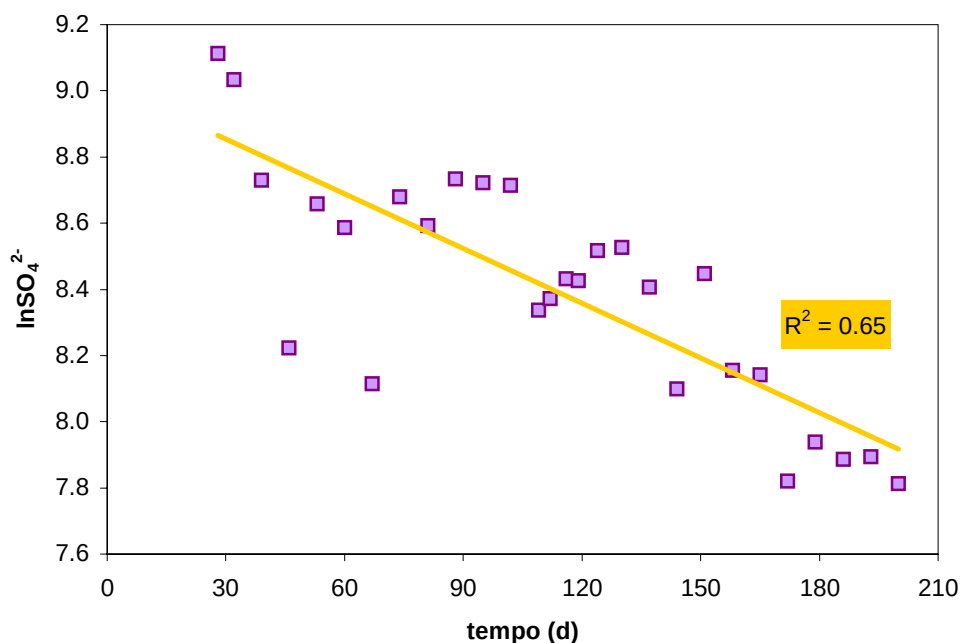


Figura 9. 87 - Cinetica di reazione dei solfati per il reattore Dms

Per quanto riguarda l'analisi dei principali metalli pesanti, in figura 9.88 vengono rappresentati i profili temporali di tutti i metalli; anche in questo caso Zn e Cu hanno concentrazioni maggiori, come ci si aspettava studiando i dati della caratterizzazione iniziale.

Nelle figure 9.89÷9.93 sono invece mostrati con maggiore dettaglio le concentrazioni di ogni singolo metallo ed il pH del percolato:

- il Cd è stato rilevato in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità dello strumento di misura (<0.1 mg/l), in accordo con le previsioni fatte, data la scarsa presenza di tale metallo nelle matrici solide utilizzate;
- il Cr (figura 9.89) ha un valore iniziale di 2.3 mg/l; tale valore decresce rapidamente per stabilizzarsi tra il giorno 40 e il giorno 80 a circa 1.0 mg/l. Successivamente tale metallo subisce un graduale decremento che porta il livello di concentrazione a circa 0.15 mg/l nell'arco di 200 giorni. Il valore elevato delle concentrazioni iniziali potrebbe essere determinato dal notevole apporto di acqua che ha caratterizzato la

fase di gestione iniziale determinando un accentuato effetto di dilavamento; a sostegno di tale ipotesi è stato possibile osservare come un comportamento di questo tipo caratterizzi tutti i metalli considerati.

- il Cu (figura 9.90) è caratterizzato da valori di concentrazione variabili tra 1.2 e 0.5 mg/l durante il corso dell'intera sperimentazione.

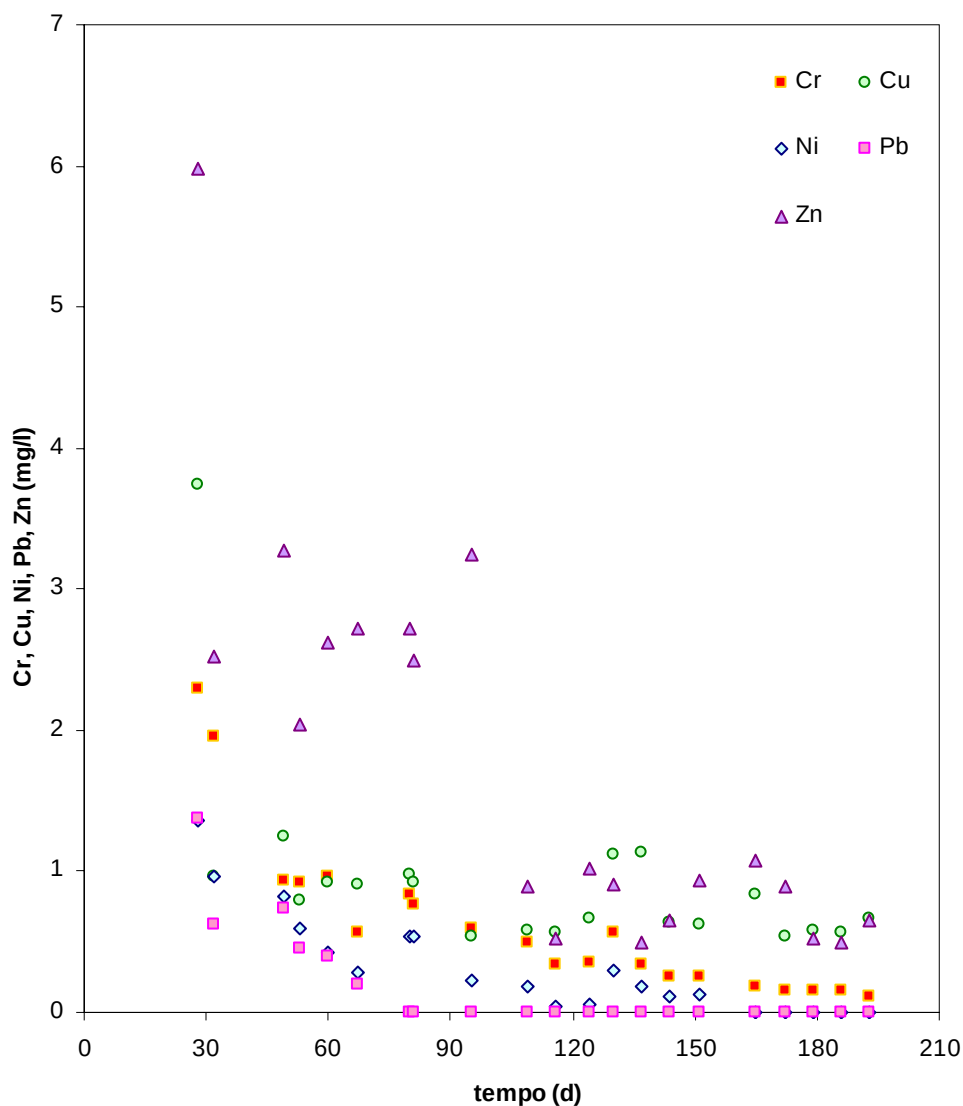


Figura 9. 88 – Profilo temporale dei metalli pesanti nel percolato del reattore Dms

- il Ni (figura 9.91) è caratterizzato da valori iniziali prossimi a 1.4 mg/l; tale metallo subisce un rapido decremento nei primi 100 giorni per portarsi alla concentrazione di circa 0.2–0.3 mg/l fino al giorno 150 circa. Successivamente un rapido decremento porta il nichel a valori inferiori al limite di rilevabilità dello strumento.

- i valori iniziali del Pb (figura 9.92) sono circa 1.4 mg/l; a seguito del giorno 50 il metallo subisce un rapido decremento che lo porta a valori inferiori al limite di rilevabilità dopo 80 giorni.
- lo Zn (figura 9.93) mostra valori iniziali più elevati rispetto agli altri metalli; la concentrazione si mantiene prossima a 3.0 mg/l nel corso dei primi 100 giorni di sperimentazione e successivamente subisce un rapido decremento fino a circa 1.0 mg/l mantenendosi quasi costante fino al giorno 200.

Le concentrazioni dei metalli pesanti nel percolato sono fortemente dipendenti dal valore del pH, mostrando valori minimi in corrispondenza di pH maggiori di 7, campo nel quale la solubilità dei metalli per la miscela risulta minima, come riportato con maggiore dettaglio nel precedente capitolo 8.

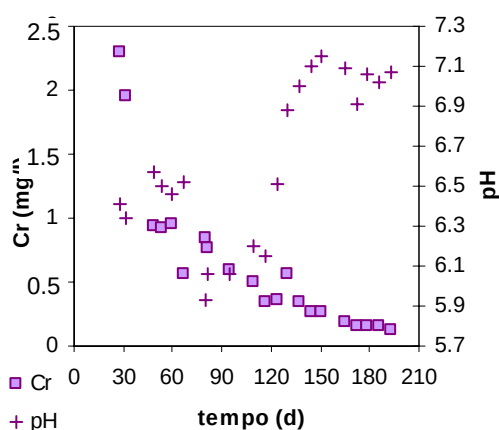


Figura 9.89 – Profilo temporale del Cr e del pH nel percolato del reattore Dms

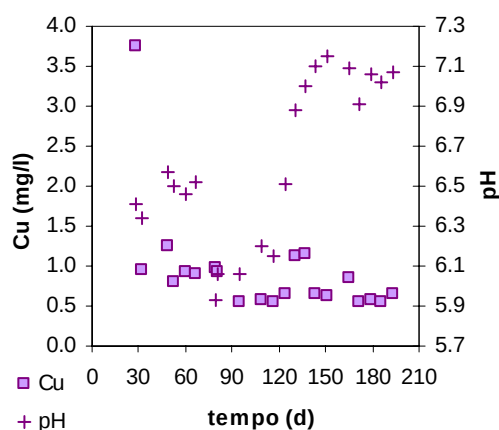


Figura 9.90 - Profilo temporale del Cu e del pH nel percolato del reattore Dms

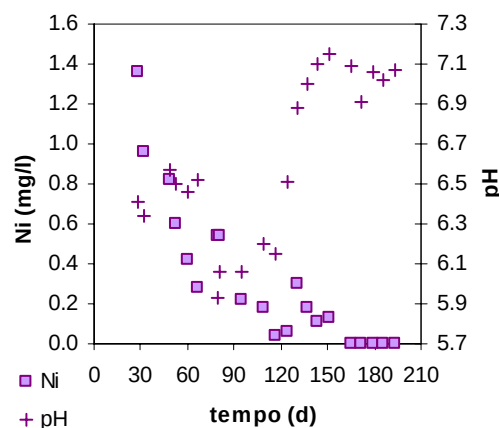


Figura 9.91 - Profilo temporale del Ni e del pH nel percolato del reattore Dms

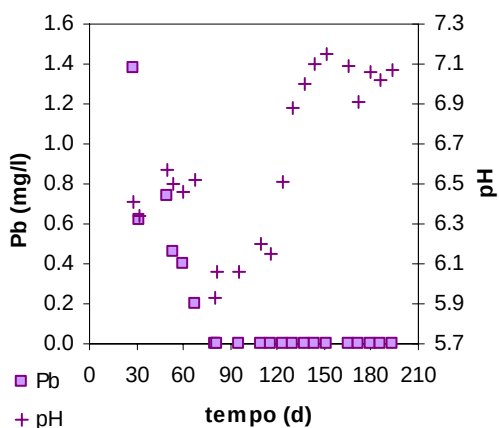


Figura 9.92 - Profilo temporale del Pb e del pH nel percolato del reattore Dms

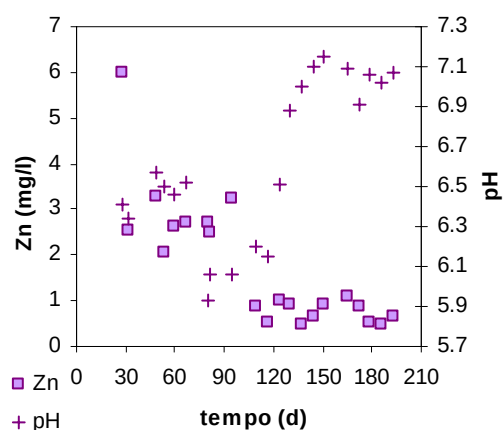


Figura 9.93 - Profilo temporale dello Zn e del pH nel percolato del reattore Dms

In figura 9.94 viene mostrato il risultato del bilancio di massa dei metalli pesanti, cioè la percentuale di metallo trattenuta all'interno del reattore a quella rilasciata nel percolato, rispetto al contenuto iniziale nei rifiuti; è possibile notare che per tutti i metalli la prima risulta maggiore del 99%, risultando la quota parte solubilizzata inferiore all'1%.

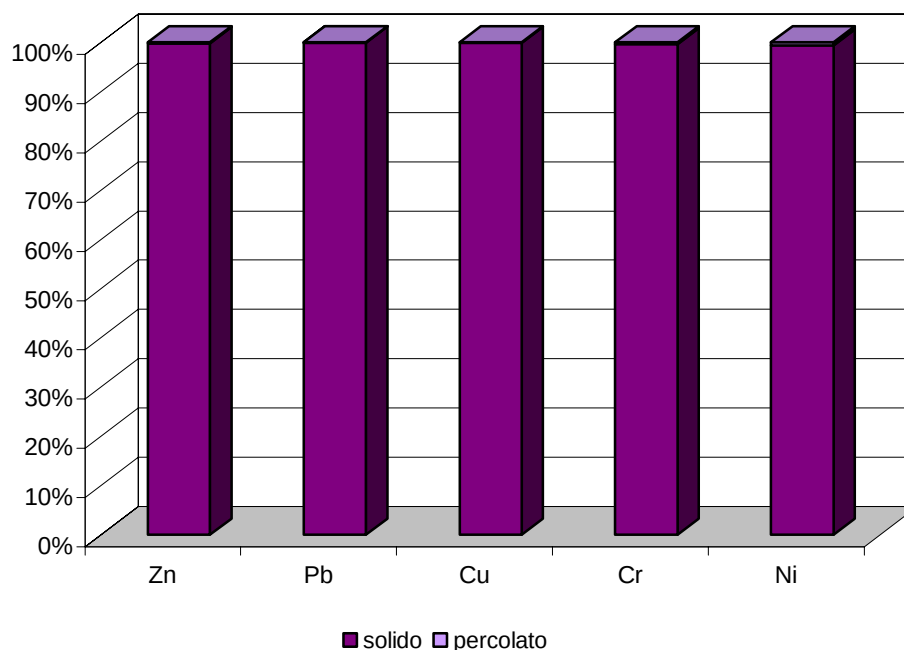


Figura 9.94 – Percentuale di metalli pesanti trattenuti all'interno del reattore Dms e rilasciati nel percolato rispetto al contenuto iniziale del rifiuto

9.3.4. Caratterizzazione fisica e prove di laboratorio

In questo paragrafo vengono riportati i risultati della caratterizzazione geotecnica delle matrici solide impiegate nell’allestimento del reattore anaerobico Dms.

9.3.4.1. Caratteristiche fisiche

I rifiuti introdotti nel reattore avevano un peso complessivo di 32.5 kg, per un volume occupato di 0.041 m^3 , con un contenuto d’acqua naturale dei rifiuti (w%) era del 51%. Questi dati hanno consentito la successiva determinazione di alcune caratteristiche fisiche riportate nella tabella 9.27. Il peso di volume ottenuto è di 6.0 kN/m^3 per la FORSU e 22.0 kN/m^3 per le Scorie. Il peso di volume γ , riportato nella tabella è quello complessivo del reattore Dms.

w%	$\gamma \text{ (kN/m}^3\text{)}$	$\gamma_d \text{ (kN/m}^3\text{)}$	n (%)	S (%)
51	7.9	5.3	77.5	34.5

Tabella 9. 27 - Principali caratteristiche fisiche

9.3.4.2. Analisi granulometrica

Di seguito vengono riportate la tabella 9.28 relativa all’analisi granulometrica e le curve cumulate, ottenute mediante setacciatura, per la FORSU e le scorie (figura 9.95).

9.3.4.3. Prova Proctor

La prova Proctor standard è stata effettuata secondo i criteri indicati nel capitolo 6. Tale prova di costipamento ha consentito la determinazione della “massa volumica (apparente) del secco”, comunemente chiamata “densità del secco”, ottenuta mediante costipamento meccanico effettuato secondo modalità normalizzate; l’umidità corrispondente viene definita “umidità ottima”.

Vengono di seguito riportati i risultati relativi alla prova Proctor condotta sulla FORSU e sulla FORSU addizionata delle scorie utilizzata nell’allestimento dell’impianto (tabella 9.29 e figura 9.96). E’ possibile osservare un miglioramento delle caratteristiche di lavorabilità, soprattutto nel tratto umido, grazie all’aggiunta delle scorie, come visto precedentemente.

Distribuzione granulometrica FORSU		Distribuzione granulometrica scorie	
Diametro (mm)	Passante cumulo (%)	Diametro (mm)	Passante cumulo (%)
100	100	50.000	93.63
76	100	32.000	88.67
60	98	20.000	84.50
30	92.296	13.000	80.34
20	76.888	8.000	67.17
7	38.675	5.000	46.20
1.68	34.052	3.000	25.32
0.81	25.578	2.000	10.25
0.42	20.031	1.500	6.53
0.297	17.673	0.800	1.70
0.149	13.035	0.500	1.12
0.105	11.048	0.420	0.52
0.074	9.861	0.297	0.40
		0.149	0.18
		0.105	0.14
		0.074	0.10

Tabella 9. 28 – Analisi granulometrica FORSU e scorie

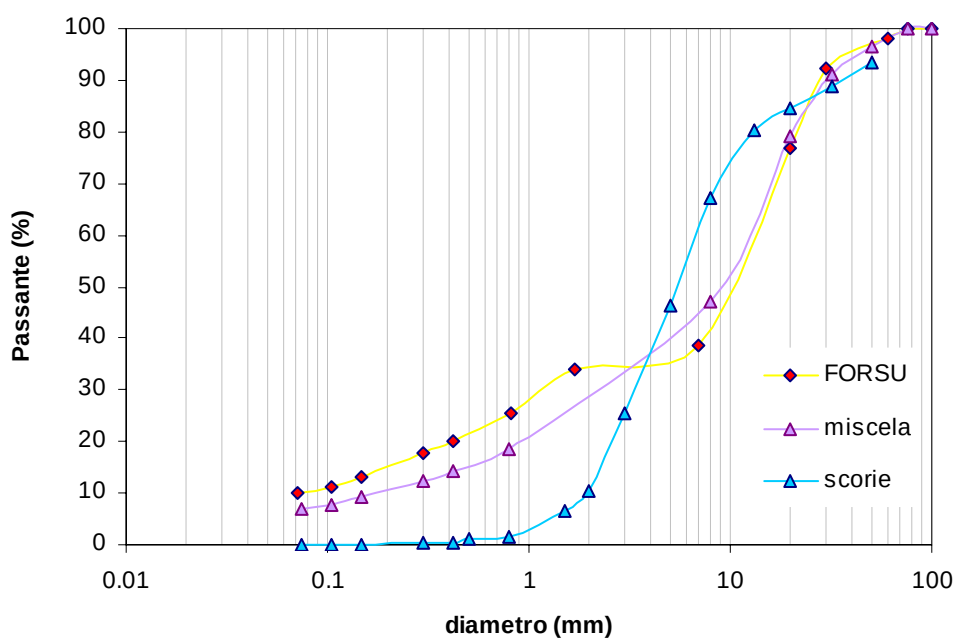
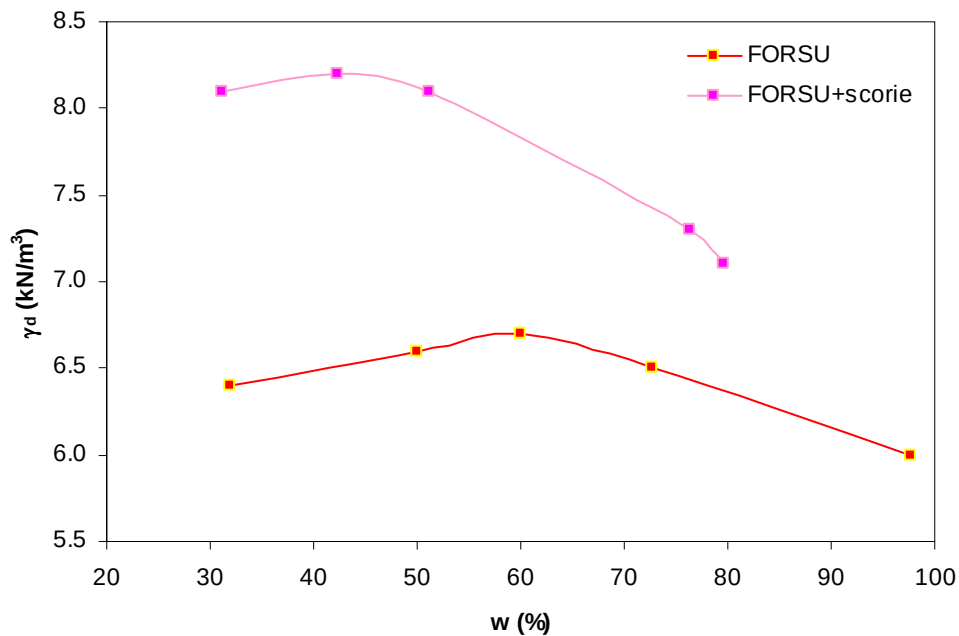


Figura 9. 95 - Curve granulometriche

Miscela FORSU+scorie		FORSU	
w (%)	γ_d (kN/m ³)	w (%)	γ_d (kN/m ³)
31,1	8,1	31,9	6,4
42,3	8,2	50,0	6,6
51,1	8,1	60,0	6,7
76,4	7,3	72,7	6,5
79,6	7,1	97,7	6,0

Tabella 9.29 – Prova Proctor standard per la miscela FORSU+scorie e per la FORSU


 Figura 9.96 – Peso di volume del secco (γ_d) – contenuto di acqua (w) della FORSU e della miscela FORSU+scorie

9.3.4.4. Prova di costipamento non standardizzata

La fase di costipamento in discariche reali mira al raggiungimento del peso di volume del secco stabilito in fase di progetto. Le strade che possono essere percorse per raggiungere tale valore sono diverse e principalmente possiamo considerare le seguenti due possibilità:

- incrementare il contenuto naturale d'acqua del materiale per un determinato livello di energia di costipamento;
- incrementare l'energia di costipamento mantenendo il contenuto naturale d'acqua del materiale.

Sulla base di questa seconda possibilità si è pensato di eseguire una prova su provini che simulassero la stratificazione FORSU-Scorie realizzata nel reattore Dms, prevedendo quindi il 30% in peso di scorie e il 70% di FORSU.

La prova è stata eseguita su 4 provini costituiti da strati alternati di scorie e FORSU nel rispetto delle percentuali in peso presenti nel reattore; il peso di ciascun strato di FORSU è stato circa 450 grammi, quello di ciascun strato di scorie 195 grammi.

L'energia di costipamento è stata variata modificando il numero di colpi per strato secondo quanto riportato nella tabella 9.30.

Provino	N.colpi
1	25
2	41
3	56
4	71

Tabella 9. 30 – Condizioni operative per la prova di costipamento non standardizzata

In tabella 9.31 ed in figura 9.97 vengono riportati i risultati di tale prova.

n.colpi	E (kJ/m ³)	γ (kN/m ³)
25	207.25	12.3
41	339.89	13.3
56	464.24	13.7
71	588.59	14.9

Tabella 9. 31 - Prova di costipamento

La retta ottenuta consente di fare delle considerazioni sul peso di volume ottenibile nella realtà in caso di conferimento di materiale tal quale, utilizzando un certo livello di energia di costipamento ovvero un determinato rullo a piede di pecora oppure un certo numero di passaggi dello stesso.

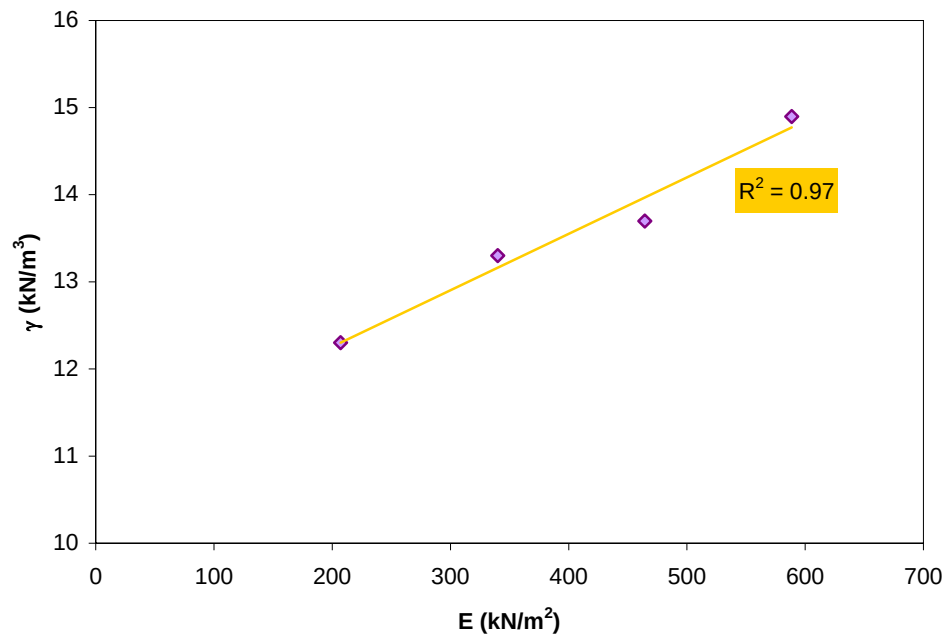


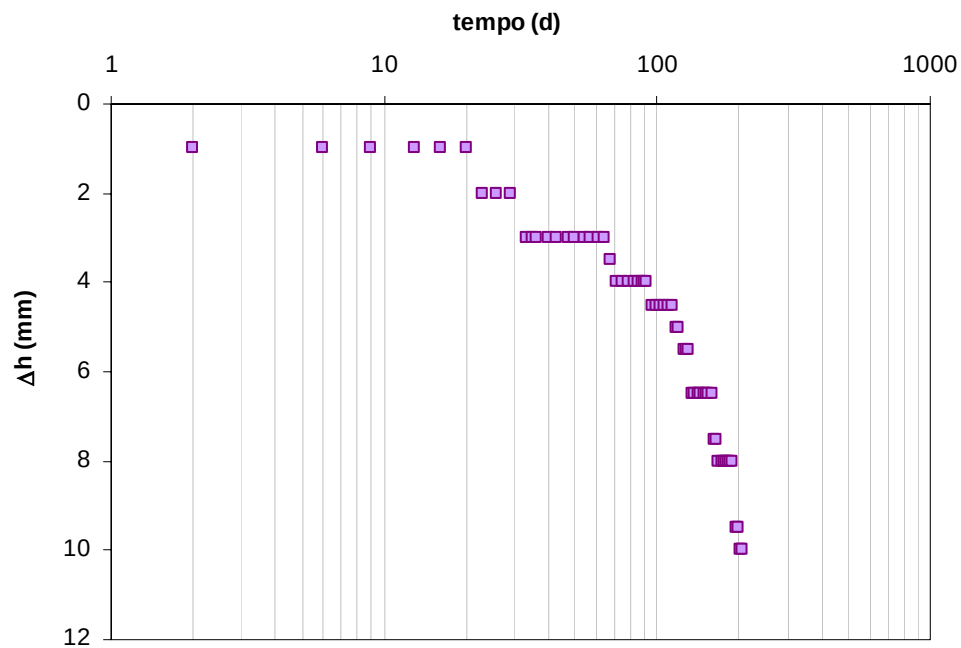
Figura 9. 97 - Peso di volume (γ) – Energia di costipamento

È importante osservare che i risultati di tale prova non consentono di fare delle considerazioni riguardo le modalità di costipamento e il peso di volume ottenuto nel reattore Dms per i seguenti motivi:

- il peso e l'altezza di caduta del pestello manuale utilizzato nel costipamento degli strati di materiale disposti nel reattore sono diversi da quelli dell'apparecchiatura meccanica utilizzata nella prova di costipamento;
- influenza del fattore di forma date le ridotte dimensioni dei provini;
- l'acciaio, che costituisce gli stampi cilindrici utilizzati per i provini, possiede un coefficiente di attrito maggiore di quello del plexiglass con cui è stato realizzato il reattore e determina un'azione di contenimento maggiore. In questo modo la superficie interna del reattore non consente al materiale costipato di permanere nell'assetto strutturale che segue il costipamento;
- il fondo della fustella è rigido, quello del reattore è invece flessibile e il dreno di ghiaia realizzato per il drenaggio del percolato è deformabile. In questo modo, parte dell'energia di costipamento viene dissipata a causa della deformabilità del reattore.

9.3.4.5. Studio dei cedimenti della matrice solida nel tempo

È stato osservato un cedimento immediato di 1 mm a partire dal secondo giorno in assenza di apporti idrici esterni; l'abbassamento è proseguito molto lentamente fino al giorno 100 in cui il cedimento misurato era 4.5 mm. Tale andamento è dovuto principalmente alla lentezza della degradazione della frazione organica presente durante la fase iniziale del processo, fase di acclimatazione dei microrganismi (figura 9.98).



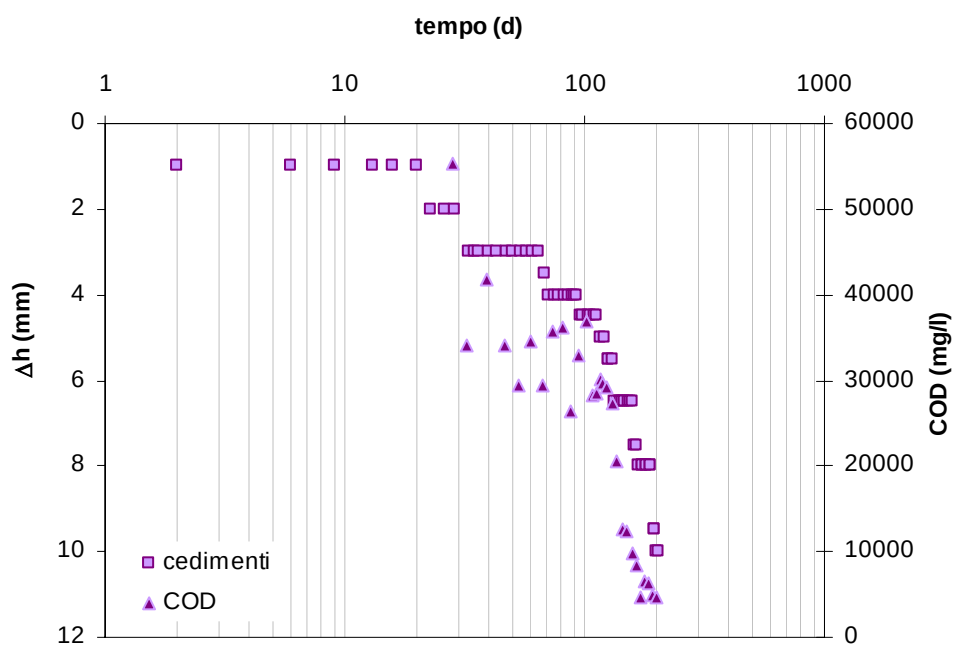


Figura 9. 99 – Profilo temporale dei cedimenti e del COD per il reattore Dms

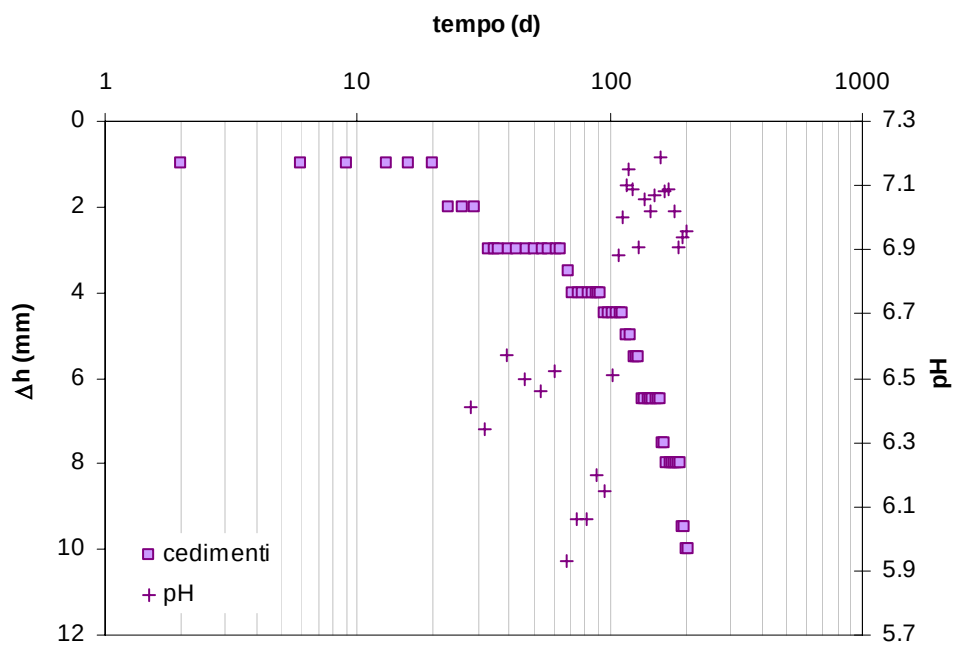


Figura 9. 100 – Profilo temporale dei cedimenti e del pH per il reattore Dms

9.4. Reattore anaerobico con FORSU biostabilizzata aerobicamente per 15 giorni

Per ciò che riguarda il reattore di sola FORSU biostabilizzata aerobicamente per 15 giorni (Df15) è stata aggiunta un'aliquota fissata d'acqua distillata due volte la settimana per simulare le precipitazioni meteoriche. Inizialmente si è fornita un'aliquota d'acqua maggiore per favorire il raggiungimento della capacità di campo, poi il regime pluviometrico simulato è stato ridotto (tabella 9.32).

Il quantitativo totale d'acqua distillata apportata al reattore Df15 durante la sperimentazione è stato di 36 l e la produzione di percolato complessivo è stata di 30 l. Anche per questo impianto l'acqua trattenuta dal corpo discarica è andata aumentando nel tempo, causa la diminuzione della permeabilità, dovuta principalmente al trascinamento della frazione solida più fine, come mostrato dal rapporto V_{in}/V_{out} in figura 9.101, oscillando tuttavia nei primi 400 giorni di sperimentazione intorno ad 1. Alla fine del test il rapporto liquido/solido è risultato pari a 0.84 l/kg. La capacità di campo è stata raggiunta dopo circa 20 giorni ed è circa di 5.5 l.

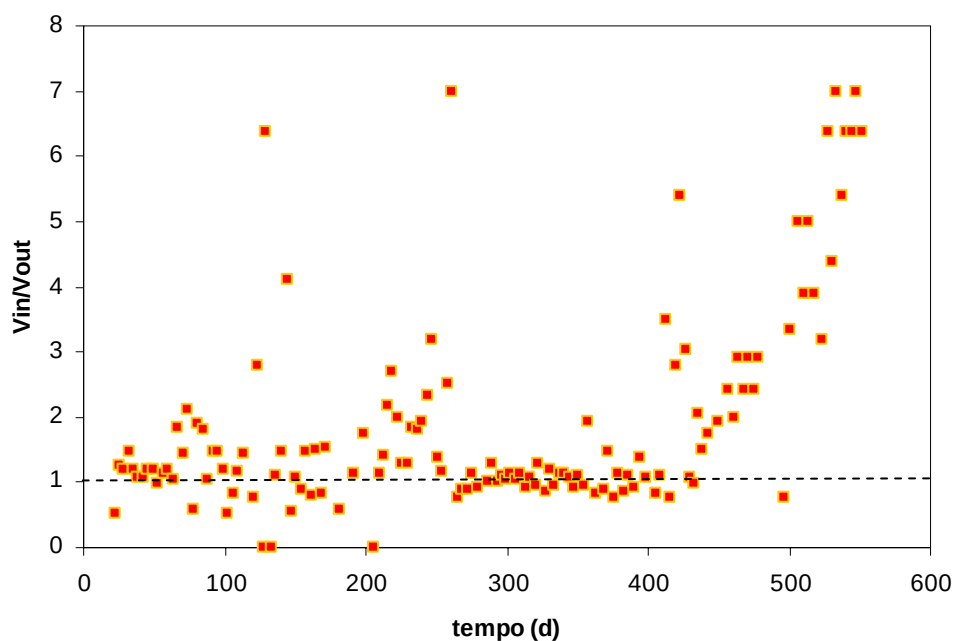
Data	Acqua fornita (l)	Percolato prodotto (l)
22/04	1.0	
23/04	0.5	
26/04	1.0	
30/04	1.0	
03/05	1.0	
07/05	0.5	
10/05	1.0	
14/05	1.0	1.93
17/05	0.7	0.56
21/05	0.7	0.58
24/05	0.7	0.48
28/05	0.7	0.59
31/05	0.7	0.65
04/06	0.7	0.65
07/06	0.7	0.59
11/06	0.7	0.58
14/06	0.7	0.71
18/06	0.7	0.61
21/06	0.7	0.58
25/06	0.7	0.68
28/06	0.7	0.38
02/07	0.7	0.49

Data	Acqua fornita (l)	Percolato prodotto (l)
08/10	0.7	0.86
10/10	0.7	0.46
20/10	0.7	1.20
30/10	0.7	0.62
08/11	0.7	0.40
15/11	0.7	0.61
19/11	0.7	0.61
22/11	0.7	0.50
26/11	0.7	0.32
29/11	0.7	0.26
03/12	0.7	0.35
06/12	0.7	0.55
10/12	0.7	0.55
13/12	0.7	0.38
17/12	0.7	0.39
20/12	0.7	0.36
24/12	0.7	0.30
27/12	0.7	0.22
31/12	0.7	0.51
03/01	0.7	0.60
07/01	0.7	0.28
10/01	0.7	0.10

Data	Acqua fornita (l)	Percolato prodotto (l)
17/04	0.7	0.36
22/04	0.7	0.86
28/04	0.7	0.78
30/04	0.7	0.48
05/05	0.7	0.92
08/05	0.7	0.62
12/05	0.7	0.83
15/05	0.7	0.63
19/05	0.7	0.77
22/05	0.7	0.51
26/05	0.7	0.66
03/06	0.7	0.84
05/06	0.7	0.64
10/06	0.7	0.20
12/06	0.7	0.90
17/06	0.7	0.25
20/06	0.7	0.13
24/06	0.7	0.23
27/06	0.7	0.65
30/06	0.7	0.72
03/06	0.7	0.34
06/07	0.7	0.47

Data	Acqua fornita (l)	Percolato prodotto (l)	Data	Acqua fornita (l)	Percolato prodotto (l)	Data	Acqua fornita (l)	Percolato prodotto (l)
05/07	0.7	0.33	14/01	0.7	0.92	10/07	0.7	0.40
09/07	0.7	1.2	17/01	0.7	0.79	17/07	0.7	0.36
12/07	0.7	0.37	21/01	0.7	0.80	24/07	0.7	0.29
16/07	0.7	0.39	24/01	0.7	0.62	28/07	0.7	0.35
19/07	0.7	0.67	28/01	0.7	0.75	31/07	0.7	0.24
23/07	0.7	0.48	04/02	0.7	0.69	04/08	0.7	0.29
26/07	0.7	0.48	07/02	0.7	0.55	07/08	0.7	0.24
30/07	0.7	0.58	11/02	0.7	0.70	11/08	0.7	0.29
02/08	0.7	1.35	14/02	0.7	0.63	14/08	0.7	0.24
06/08	0.7	0.85	17/02	0.7	0.68	01/09	0.7	0.91
09/08	0.7	0.60	20/02	0.7	0.62	05/09	0.7	0.21
13/08	1.0	0.70	24/02	0.7	0.68	12/09	0.7	0.14
20/08	0.7	0.90	27/02	0.7	0.61	16/09	0.7	0.18
23/08	0.7	0.25	03/03	0.7	0.76	19/09	0.7	0.14
27/08		0.27	06/03	0.7	0.66	23/09	0.7	0.18
29/08	0.7	0.11	10/03	0.7	0.73	29/09	0.7	0.22
03/09		0.28	12/03	0.7	0.55	02/10	0.7	0.11
05/09	0.7	0.64	17/03	0.7	0.82	06/10	0.7	0.16
10/09	0.7	0.48	20/03	0.7	0.59	09/10	0.7	0.10
13/09	0.7	0.17	24/03	0.7	0.73	13/10	0.7	0.13
17/09	0.7	1.3	27/03	0.7	0.62	16/10	0.7	0.11
20/09	0.7	0.66	31/03	0.7	0.62	20/10	0.7	0.11
24/09	0.7	0.78	03/04	0.7	0.65	23/10	0.7	0.10
26/09	0.7	0.48	07/04	0.7	0.75	27/10	0.7	0.11
01/10	0.7	0.89	10/04	0.7	0.63			
03/10	0.7	0.47	14/04	0.7	0.74			

Tabella 9. 32 - Acqua fornita giornalmente al reattore Df15 e relativi prelievi

Figura 9. 101 - Profilo temporale del rapporto V_{in}/V_{out} per il reattore Df15

9.4.1. Caratterizzazione delle matrici solide utilizzate

Il materiale usato nella sperimentazione è stato caratterizzato inizialmente determinando i seguenti parametri:

- pH;
- contenuto di umidità totale (U);
- contenuto di umidità residua (Ur);
- Solidi Totali Volatili (STV);
- Carbonio Organico Totale (TOC);
- azoto totale (TKN);
- cloruri (Cl⁻).
- metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn).

La caratterizzazione iniziale e finale ottenuta per la FORSU è riportata schematicamente nelle tabelle 9.33 e 9.34. Tutte le analisi sono state effettuate in triplo e il risultato finale mostrato è la media delle singole tre repliche.

Parametro	valore	
	iniziale	Finale
pH	6.8	7.2
U (%)	36.5	61.8
Ur (%)	3.5	36.4
STV (%)	68.9	81.2
V (%)	1.51	n.r.
PI (%)	1.46	n.r.
TOC (%)	35.0	37.45
TKN (%)	2.0	n.r.
Cl⁻ (mg/kg)	6300	n.r.
TEC (%)	1.69	n.r.
HA (%)	1.1	4.2
FA (%)	0.18	0.05

Tabella 9. 33 - Caratterizzazione iniziale e finale della FORSU utilizzata per il reattore Df15

La FORSU utilizzata in questa sperimentazione proviene dal medesimo impianto di quella utilizzata per i reattori Dm3, Dma e Dms, ma è stata prelevata in tempi diversi, presentando tuttavia valori dei parametri analizzati piuttosto simili, consentendo quindi di confrontare i risultati ottenuti nelle differenti sperimentazioni.

Metalli	Valore (mg/kgSS)
Cd	1.5
Cr	45.0
Cu	148.0
Hg	1.9
Ni	29.0
Pb	278.0
Zn	321.0

Tabella 9. 34 - Concentrazione iniziale dei metalli pesanti nella FORSU utilizzata per il reattore Df15

9.4.2. La stabilità biologica

Si riportano di seguito i dati ottenuti con la misura dell'IRD, che è stato determinato valutando il consumo di ossigeno richiesto per la biodegradazione delle frazioni fermentescibili contenute nella massa, per unità di tempo.

Le condizioni operative della prova sono state:

- ✿ campione di FORSU tal quale introdotto nel reattore: 8.9 kg;
- ✿ durata della prova: 96 ore;
- ✿ intervallo di acquisizione: 120 minuti;
- ✿ ST = 52.06%;
- ✿ SV = 45.22%;
- ✿ U_r = 47.94%;
- ✿ feedback da O_2 : aumentare aria se $O_2 < 15$, ridurre aria se $O_2 > 20.5$.

Nelle tabelle 9.35 e 9.36 sono mostrati i risultati ottenuti.

ore	T1 (°C) (temperatura aria in)	T2 (°C) (temperatura aria out)	T3 (°C) (temperatura materiale)	O₂ (%) (ossigeno consumato)	Flow (l/h) (portata aria immessa)	IR ric. SV (indice di respirazione dinamico)
2	24.9	22.6	25.4	19.6	57	496.2
4	26.2	23.4	32.2	16.9	90	2284.4
6	26.3	23.4	40.4	14.6	95	3762.8
8	25.8	22.8	47.9	14.9	112	4235.3
10	25.5	22.4	52.6	15.0	115	4281.7
12	25.4	22.2	57.0	14.6	126	5005.7
14	25.3	22.2	60.7	14.9	140	5303.0
16	25.2	22.2	62.2	15.0	147	5478.7
18	25.2	22.2	62.5	15.2	150	5404.1
20	25.1	22.1	62.3	15.4	150	5219.5
22	25.8	22.7	61.9	15.6	150	5021.3
24	26.7	23.6	61.6	15.8	150	4820.8
26	27.1	24.1	61.5	15.9	150	4721.8
28	27.1	24.1	61.7	16.0	150	4629.2
30	26.3	23.4	62.0	16.0	150	4641.6
32	26.4	23.4	62.2	16.1	150	4547.3
34	26.1	23.0	62.1	16.2	150	4458.9
36	25.9	22.6	61.6	16.4	150	4276.0
38	25.5	22.3	60.9	16.6	150	4095.6
40	25.0	21.9	59.8	16.9	150	3822.7
42	24.7	21.6	58.5	17.2	150	3546.6
44	24.4	21.3	56.8	17.5	150	3269.9
46	24.9	21.8	54.9	17.8	150	2984.6
48	26.2	23.2	53.0	18.2	148	2565.5
50	26.5	23.7	51.2	18.2	138	2389.8
52	27.2	24.5	49.6	18.3	127	2115.8
54	26.1	23.4	48.2	18.3	117	1956.4
56	25.9	23.1	46.8	18.3	108	1807.1
58	25.8	22.9	45.4	18.3	98	1640.3
60	25.5	22.6	44.1	18.3	88	1474.4
62	25.2	22.4	42.8	18.2	78	1356.6
64	24.9	22.2	41.5	18.1	68	1226.2
66	24.6	21.9	40.3	18.0	60	1120.3

ore	T1 (°C) (temperatura aria in)	T2 (°C) (temperatura aria out)	T3 (°C) (temperatura materiale)	O ₂ (%) (ossigeno consumato)	Flow (l/h) (portata aria immessa)	IR ric. SV (indice di respirazione dinamico)
68	24.4	21.7	39.1	18.0	55	1027.7
70	25.0	22.4	38.0	18.1	53	955.4
72	25.9	23.2	37.1	18.0	45	836.6
74	26.2	23.7	36.4	18.0	42	780.1
76	26.2	23.7	35.8	17.9	40	767.7
78	25.6	23.0	35.4	18.0	40	744.4
80	24.3	22.1	34.9	18.0	40	747.7
82						0.0
84						0.0
86						0.0
88						0.0
90						0.0
92						0.0
94						0.0
96						0.0

Tabella 9. 35 - Dati per il calcolo dell'IRD della FORSU utilizzata per il reattore Df15

IRD SV fin											
5441.4	5261.2	5013.5	4771.3	4635.4	4503.1	4278.9	4165.4	3792.8	3408.2	2775.0	2337.1

Tabella 9. 36 - Valori massimi dell'IRD ($\text{mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Valore max IRD ricavato da SV% = $5479 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Valore IRD finale = $4938 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

9.4.3. Monitoraggio del percolato prodotto dal reattore Df15

Nel corso della sperimentazione sono stati prelevati, con frequenza bisettimanale, campioni di percolato dal fondo del reattore e successivamente sono stati sottoposti ad una serie di analisi chimiche al fine di poter seguire l'andamento nel tempo del processo di stabilizzazione biologica dei rifiuti e la conseguente evoluzione delle caratteristiche del percolato prodotto. Sul percolato sono stati determinati i seguenti parametri di controllo:

- pH;
- COD;
- cloruri;
- azoto ammoniacale (N-NH_4^+);
- azoto totale (TKN);
- metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn).

Il pH iniziale del percolato è di circa 6 e tende a diminuire progressivamente fino ad un minimo di 5.4 dopo 240 giorni, dopo i quali si registra un incremento progressivo che conduce ad un valore massimo di 8.2 dopo circa 500 giorni. Al termine della sperimentazione, il pH mostra valori più bassi lievemente inferiori alla neutralità (figura 9.102)

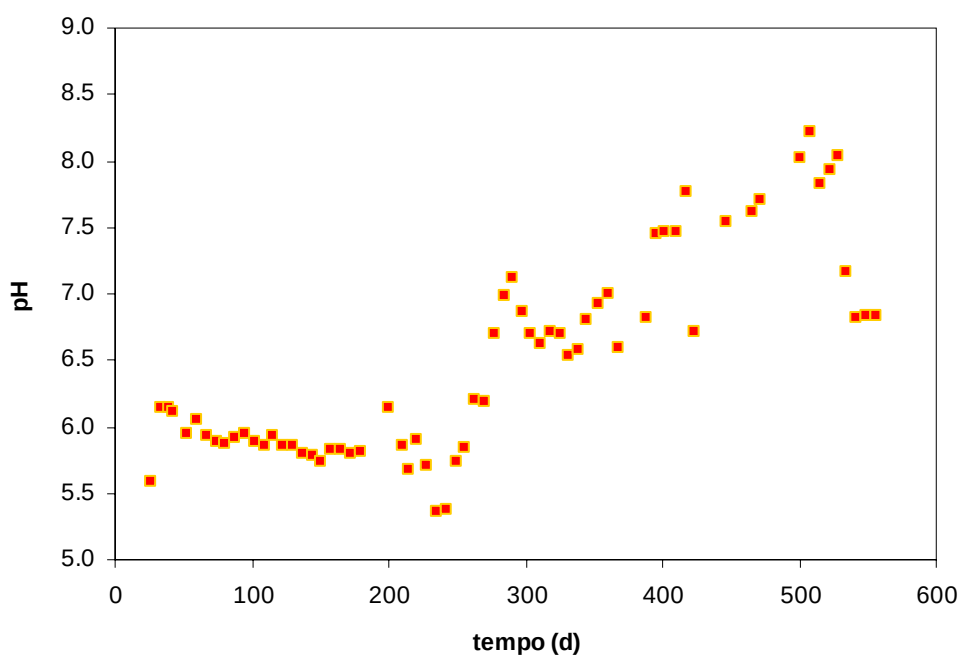


Figura 9. 102 - Profilo temporale del pH nel percolato del reattore Df15

Il COD si presenta con concentrazioni iniziali molto elevate, dell'ordine di 120000 mg/l, a causa dell'elevata presenza di sostanza organica facilmente biodegradabile, come confermato dall'alto valore di IRD ottenuto; segue inizialmente un andamento lineare decrescente per poi raggiungere concentrazioni inferiori a 1000 mg/l; la rimozione totale ottenuta è di circa il 99% (figura 9.103). I livelli così elevati all'inizio del test confermano la solo parziale stabilizzazione della FORSU utilizzata e sono

indicativi della fase acida della digestione anaerobica che porta alla formazione di acidi organici solubili caratterizzati da elevata richiesta chimica di ossigeno.

La riduzione di tale parametro è dovuta sia all'evoluzione del processo biodegradativo che alla lisciviazione della sostanza organica, operata dalle piogge simulate.

Inizialmente si è provveduto a verificare se i cloruri interferissero oppure no con la misura del COD; si è constatato che, anche in questo caso, i valori risultano corretti dell'interferenza.

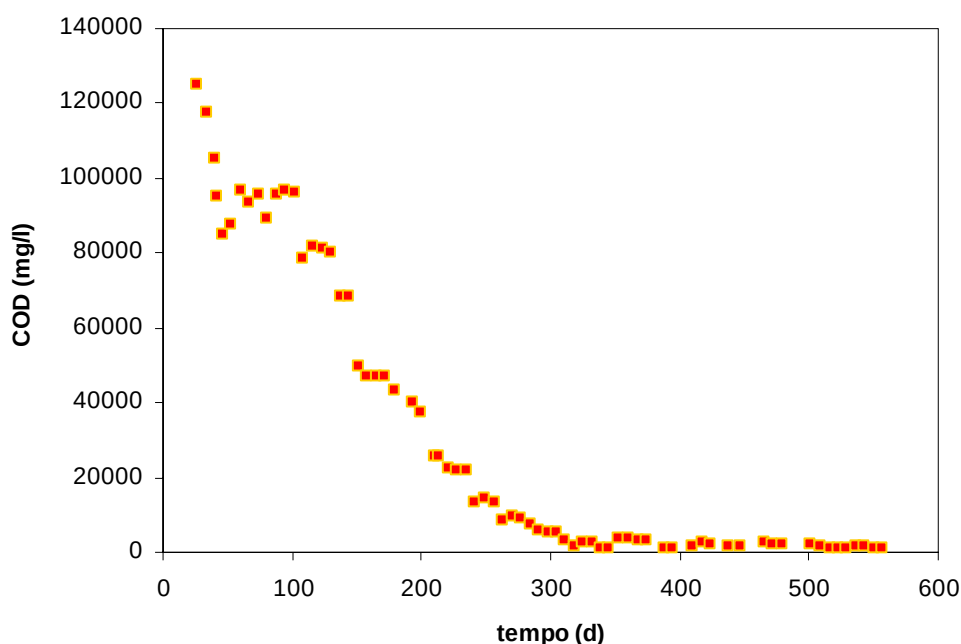


Figura 9. 103 – Profilo temporale del COD nel percolato del reattore Df15

Dal grafico che riporta la cinetica di rimozione del COD (figura 9.104), si può evidenziare come la degradazione segua un andamento unico con cinetica di ordine zero fino a circa 240 giorni (fase acidogena) e successivamente una cinetica di ordine uno (fase metanigena).

In figura 9.105 è mostrato il grafico del COD e del pH: le condizioni di pH elevato corrispondono alla riduzione più marcata del COD durante la fase metanigena ed alla sua stabilizzazione su valori inferiori a 1000 mg/l.

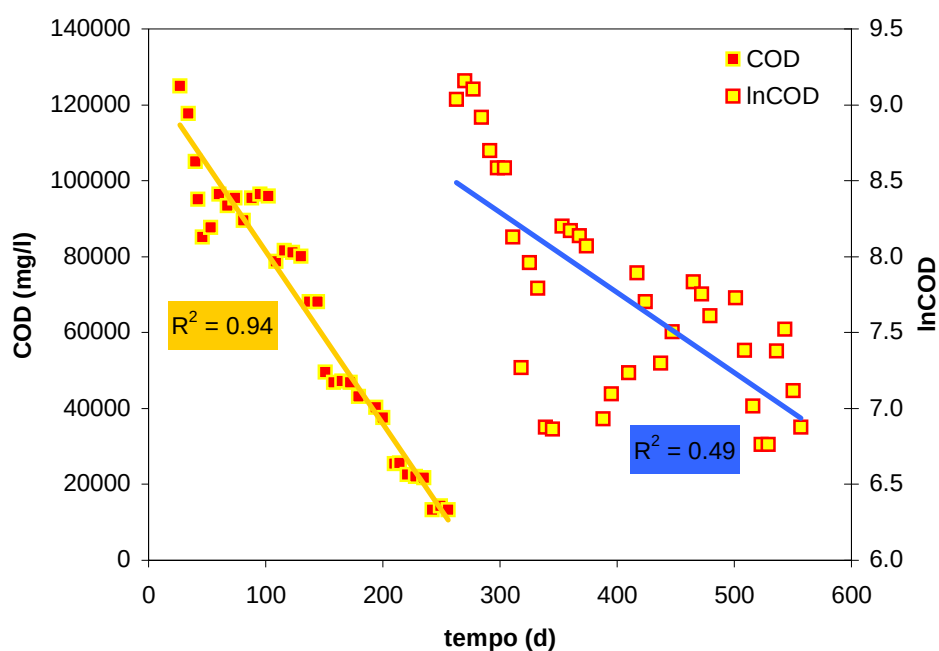


Figura 9. 104 - Cinetica di rimozione del COD per il reattore Df15

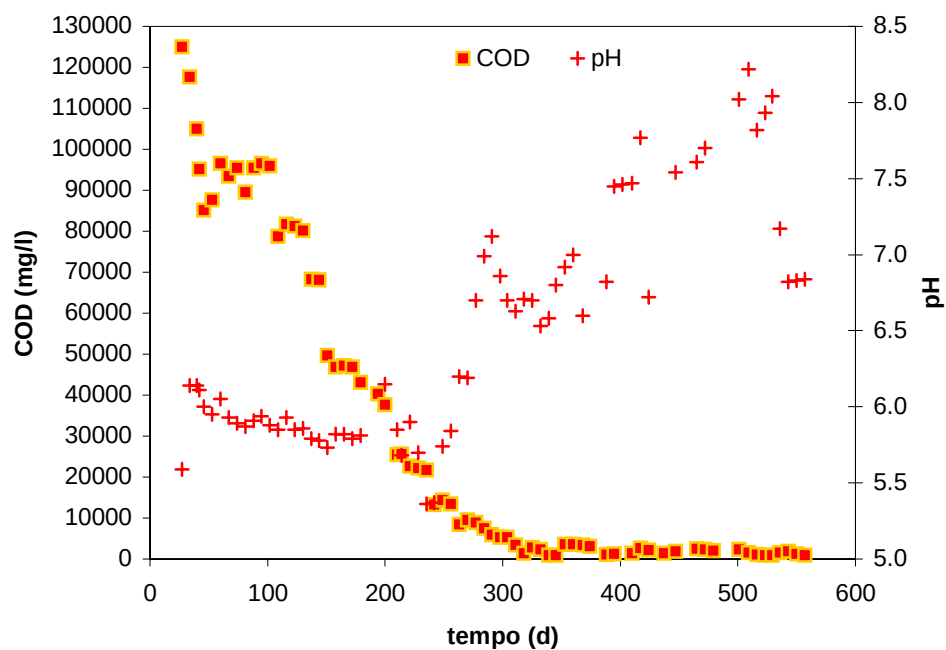


Figura 9. 105 – Profilo temporale del COD e del pH nel percolato del reattore Df15

I cloruri mostrano un andamento inizialmente crescente, poi decrescente nel tempo, con valori iniziali intorno a 9000 mg/l fino a concentrazioni di circa 2 mg/l (figura 9.106). La riduzione dei cloruri nel tempo è dovuta essenzialmente al loro dilavamento ad opera

delle piogge e segue una cinetica del primo ordine con un'unica velocità di rilascio (figura 9.107).

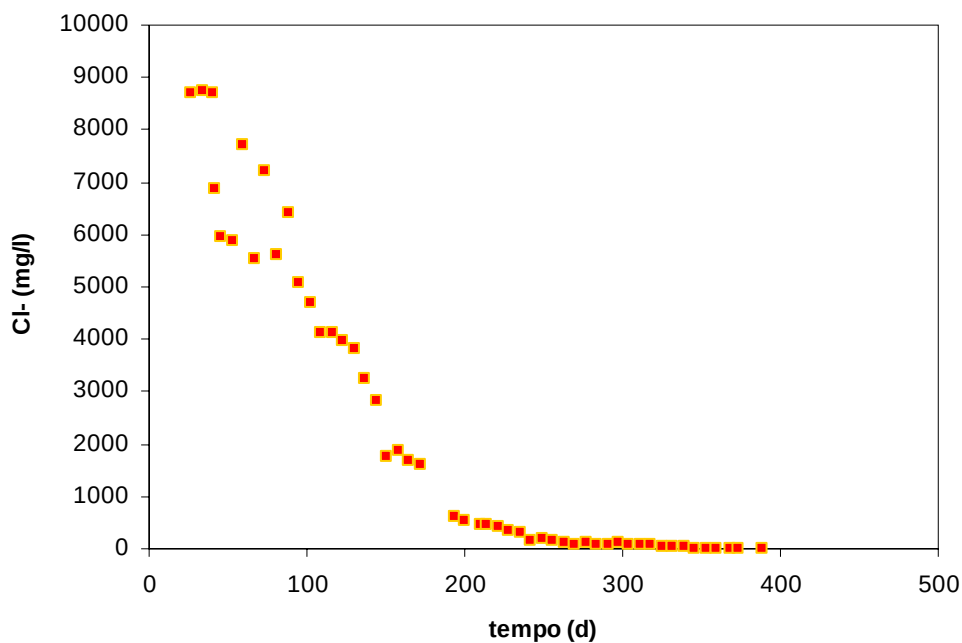


Figura 9. 106 - Profilo temporale dei cloruri nel percolato del reattore Df15

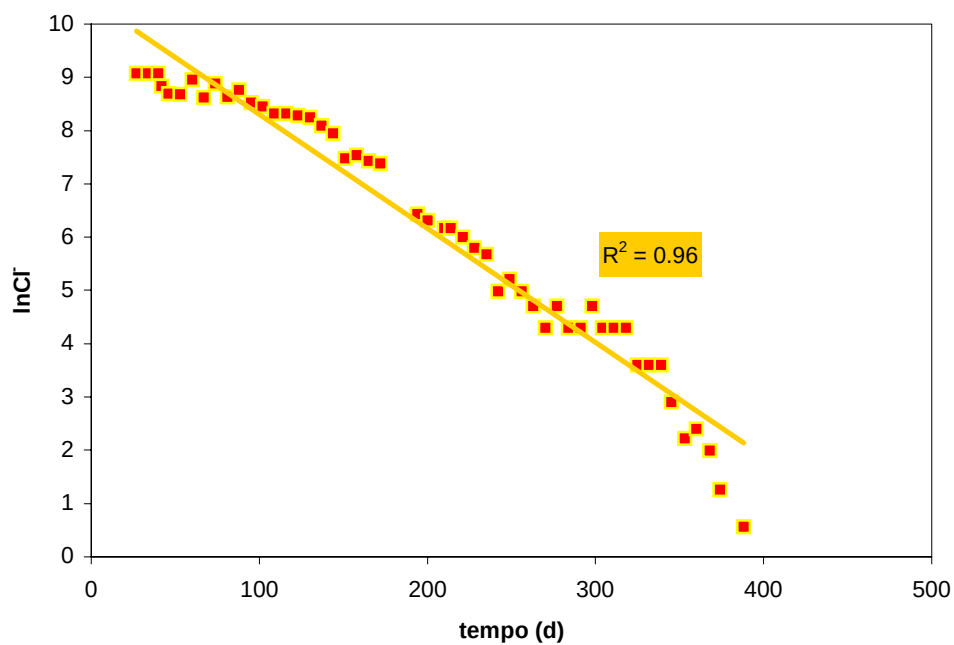


Figura 9. 107 - Cinetica di rimozione dei cloruri per il reattore Df15

L'azoto ammoniacale da valori di concentrazione iniziali di circa 3500 mg/l, subisce un incremento nella primissima fase, dovuto probabilmente alla frazione prontamente rilasciabile in acqua, e poi un decremento, fino a 5 mg/l (figura 9.108). Si può ipotizzare una cinetica del primo ordine con velocità di rimozione costante (figura 9.109).

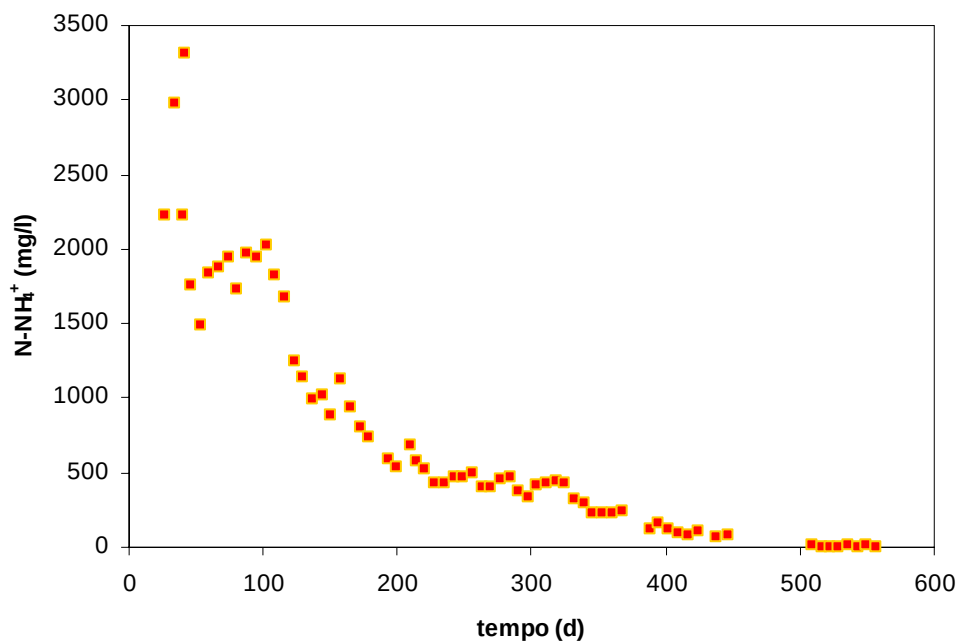


Figura 9. 108 - Profilo temporale dell'azoto ammoniacale nel percolato del reattore Df15

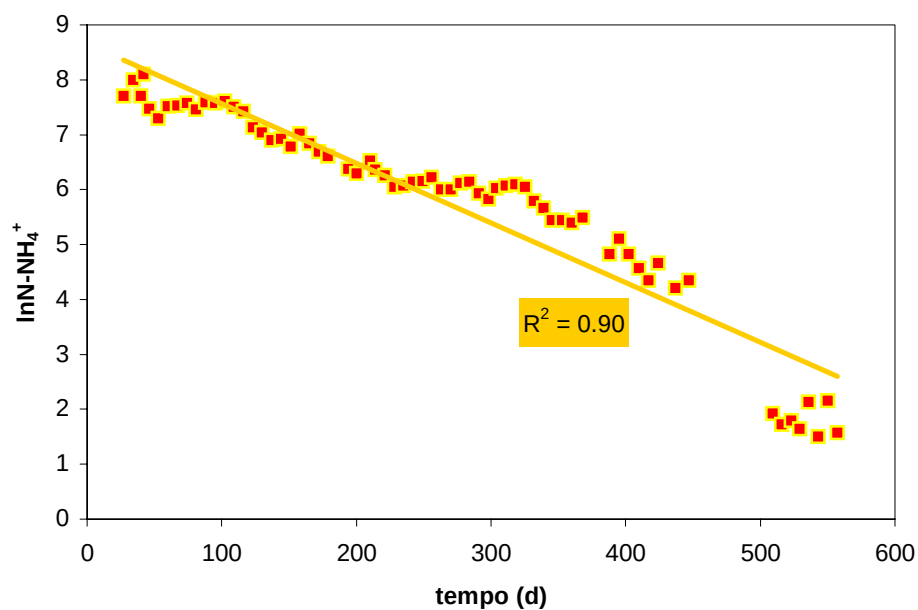


Figura 9. 109 - Cinetica di rimozione dell'azoto ammoniacale per il reattore Df15

Il TKN mostra un andamento decrescente da un valore massimo prossimo a 9000 mg/l fino a circa 80 mg/l. La curva rappresentativa è mostrata in figura 9.110.

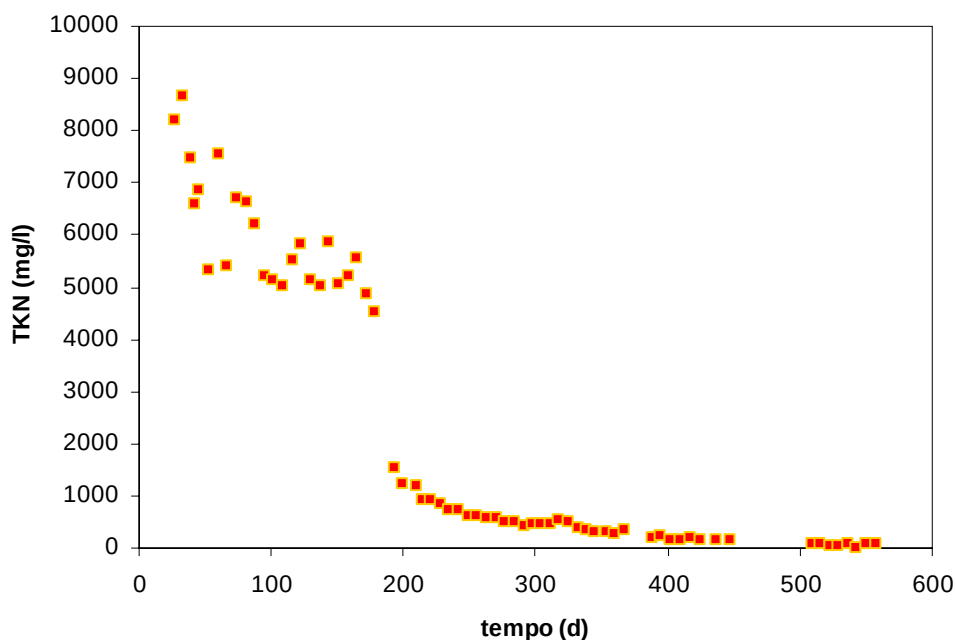


Figura 9. 110 - Profilo temporale dell'azoto totale nel percolato della discarica Df15

Dall'equazione di bilancio $TKN = N-NH_4^+ + N_{org}$ è possibile calcolare la concentrazione di azoto organico e ricostruire la distribuzione percentuale delle due forme di azoto non ossidato all'interno del TKN (figura 9.111); nei primi 200 giorni la percentuale di azoto organico varia tra il 70 ed il 90% del totale, per poi diminuire bruscamente, fino a valori minimi del 10%, probabilmente a seguito di un processo di progressiva ammonificazione del substrato azotato: dopo 200 giorni le concentrazioni di azoto ammoniacale si sono infatti molto ridotte a causa del dilavamento.

Come per l'azoto ammoniacale, si osserva la linearizzazione dell'andamento temporale del TKN secondo una cinetica del primo ordine (figura 9.112).

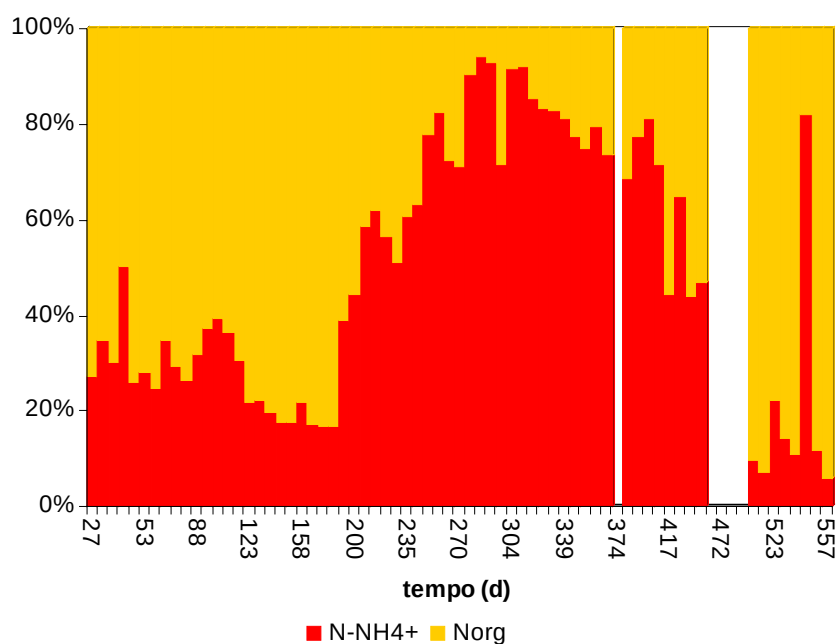


Figura 9. 111 - Bilancio dell'azoto totale per il reattore Df15

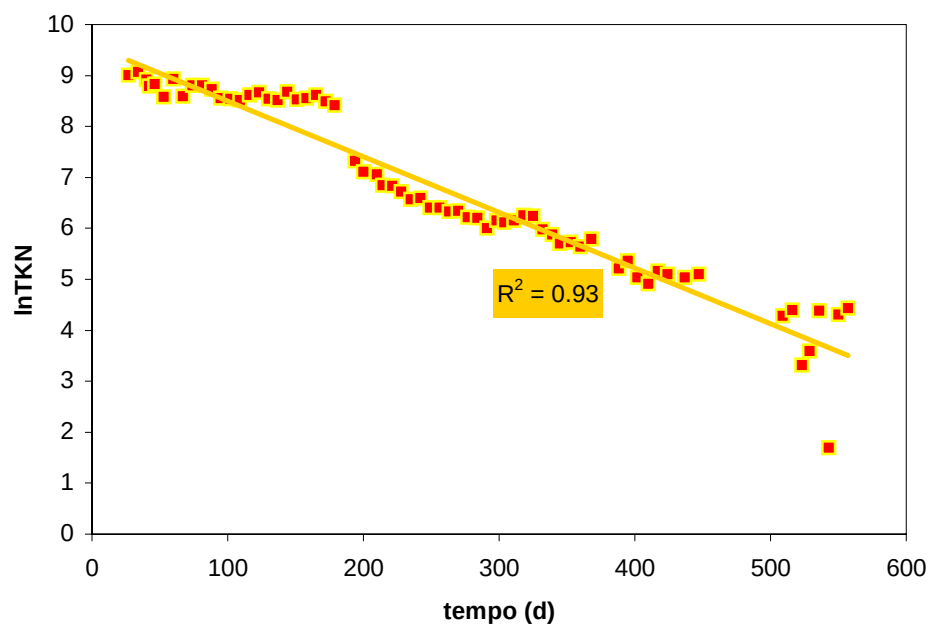


Figura 9. 112 - Cinetica di rimozione del TKN per il reattore Df15

Le concentrazioni dei metalli pesanti nel tempo all'interno del percolato prodotto dal reattore Df15 sono riportati in figura 9.113.

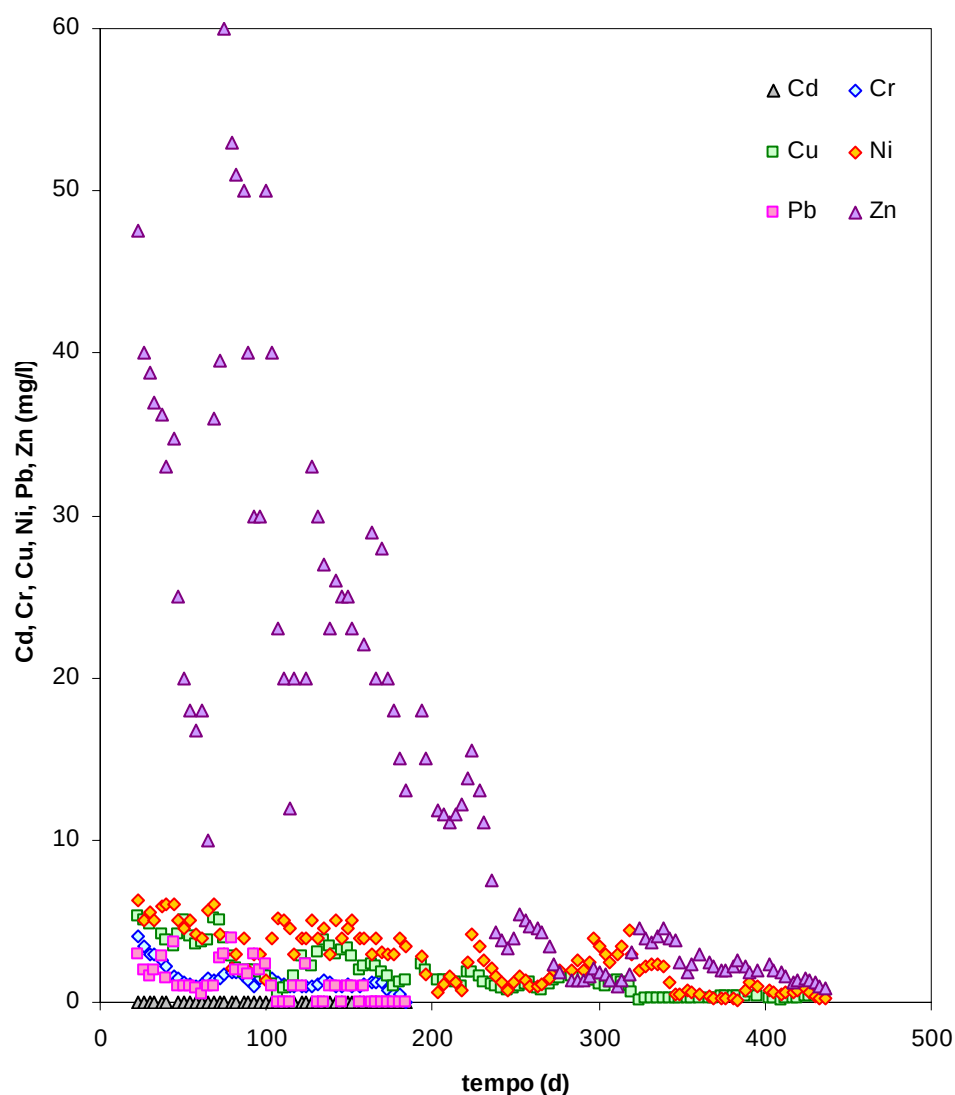


Figura 9. 113 - Profilo temporale dei principali metalli pesanti nel percolato del reattore Df15

Nelle figure 9.114÷9.118 sono mostrati con maggiore dettaglio i profili di ciascun metallo e del pH.

- il Cd anche in questo caso presenta sempre concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento;
- il Cr decresce, quasi linearmente, da circa 4 mg/l a valori inferiori al limite di rilevabilità dopo soli 300 giorni (figura 9.114);
- il Cu presenta un andamento variabile (figura 9.115) ma decrescente da 5 mg/l a valori inferiori a 0.5 mg/l;
- il Ni (figura 9.116) ha un andamento molto variabile con valori oscillanti intorno a 4 mg/l per i primi 200 giorni e con concentrazione finale di circa 0.2 mg/l;

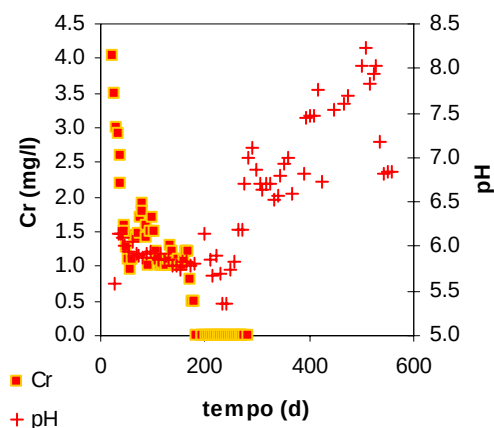


Figura 9. 114 - Profilo temporale del Cr e del pH nel percolato del reattore Df15

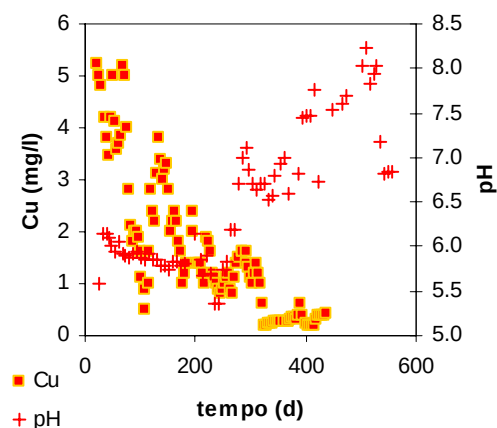


Figura 9. 115 - Profilo temporale del Cu e del pH nel percolato del reattore Df15

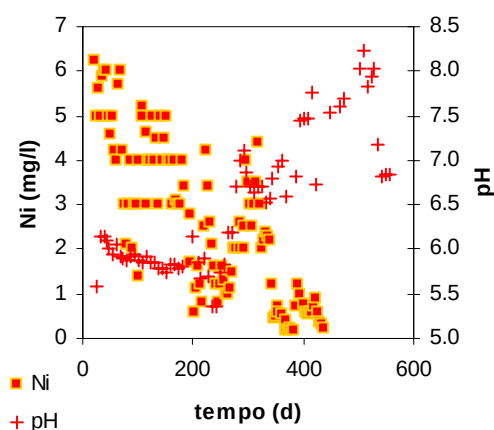


Figura 9. 116 - Profilo temporale del Ni e del pH nel percolato del reattore Df15

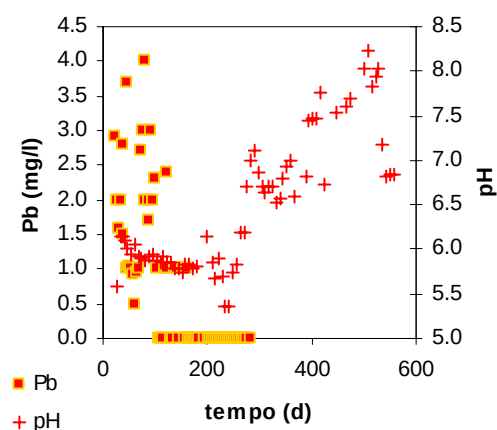


Figura 9. 117 - Profilo temporale del Pb e del pH nel percolato del reattore Df15

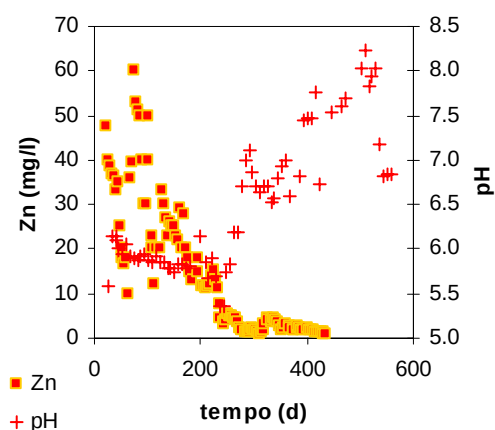


Figura 9. 118 - Profilo temporale dello Zn e del pH nel percolato del reattore Df15

- il Pb decresce da valori di circa 3 mg/l fino a valori al di sotto del limite di rilevabilità (figura 9.117);

- lo Zn (figura 9.118) presenta un trend inizialmente instabile, con valori di concentrazione molto alti (> 50 mg/l) e superiori di un ordine di grandezza rispetto agli altri metalli presi in considerazione; al termine della sperimentazione si rilevano concentrazioni inferiori ad 1 mg/l.

La progressiva riduzione della concentrazione di metalli pesanti nel percolato può essere spiegata secondo tre possibili motivazioni:

- l'aumento se pur lieve del pH comporta una minore solubilità dei metalli e quindi una minore concentrazione nel percolato: il minimo di solubilità dei metalli in matrici organiche come la FORSU si verifica infatti per valori di pH compresi tra 6 e 7, come mostrato nel capitolo 8; questo comportamento risulta evidente soprattutto per Cr, Cu e Zn;
- a seguito della progressiva stabilizzazione biologica del rifiuto, la sostanza organica presente è costituita principalmente da frazione umica, che forma con i metalli complessi stabili poco solubili, riducendone il rilascio in soluzione nel percolato;
- la riduzione dei cloruri per dilavamento, che costituiscono una delle principali forme di trasporto per i metalli.

In figura 9.119 è mostrato il risultato del bilancio di massa dei metalli, calcolato a partire dal contenuto iniziale del rifiuto e dalle quantità complessivamente rilasciate nel percolato durante la sperimentazione; tutti i metalli vengono trattenuti all'interno del reattore in percentuali abbastanza significative da circa 68% del Ni fino ad oltre il 99% per il Pb.

9.4.4. Caratterizzazione fisica e prove di laboratorio

9.4.4.1. Caratteristiche fisiche

I rifiuti all'interno del reattore avevano un peso complessivo di 35 kg, per un volume complessivo di $0,043\text{m}^3$, la percentuale d'acqua naturale presente w% del 74%. Da questi dati si sono potuti calcolare i valori presenti in tabella 9.37.

9.4.4.2. Analisi granulometrica

Di seguito viene riportata la distribuzione granulometrica ottenuta per setacciatura e sedimentazione, su campioni di FORSU (tabella 9.38 e figura 9.120).

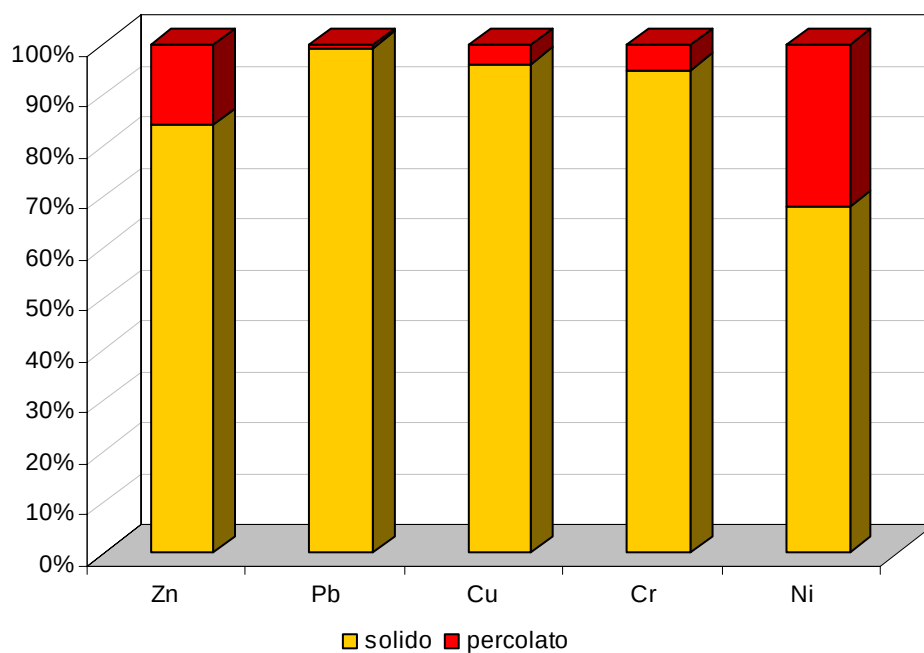


Figura 9. 119 – Percentuale di metalli pesanti trattenuti all'interno del reattore Df15 e rilasciati nel percolato rispetto al contenuto iniziale del rifiuto

w (%)	γ (kN/m ³)	γ_d (t/m ³)	n (%)	S (%)
74	8.2	5.2	78.1	42.8

Tabella 9. 37 - Caratteristiche fisiche

Distribuzione granulometrica FORSU	
Diametro (mm)	Passante cumulato (%)
100	100.00
76	100.00
60	98.00
30	92.30
20	76.90
7	38.68
1.68	34.05
0.81	25.58
0.42	20.03
0.297	17.67
0.149	13.04
0.105	11.05
0.074	9.86

Tabella 9. 38 – Analisi granulometrica della FORSU

9.4.4.3. Prova Proctor

Di seguito viene riportato il digramma $w\%-\gamma_d$, dal quale si evidenzia il $w\%$ optimum e il γ_{d-max} (tabella 9.39 e figura 9.121), pari rispettivamente a 60% e 6.7 kN/m³.

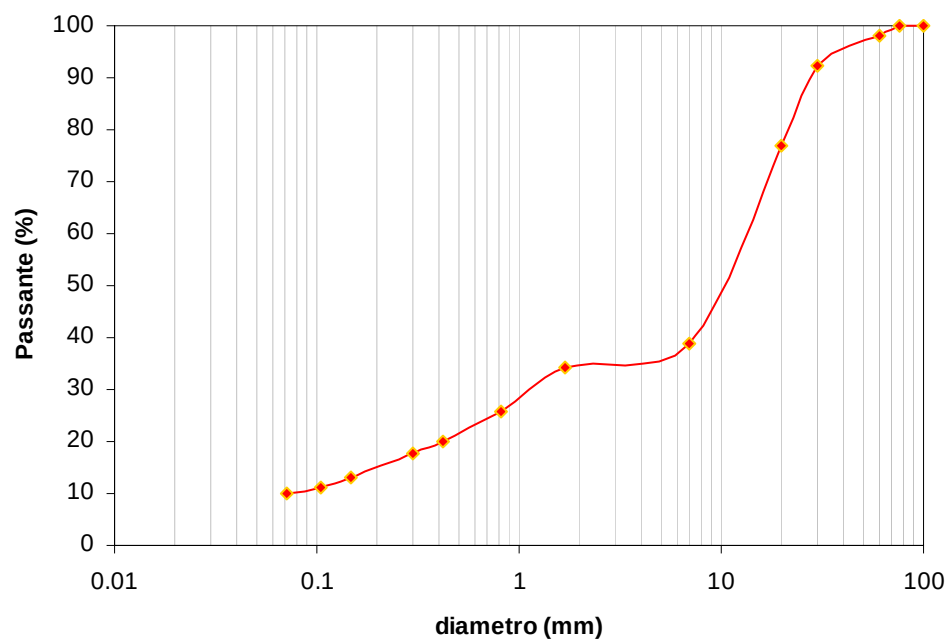


Figura 9.120 - Curva granulometrica della FORSU utilizzata per il reattore Df15

w (%)	γ_d (kN/m ³)
31.9	6.4
50.0	6.6
60.0	6.7
72.7	6.5
97.7	6.0

Tabella 9.39 - Prova Proctor standard

9.4.4.4. Permeabilità

La prova di permeabilità a carico costante in cella edometrica è stata effettuata su campioni di FORSU costipati secondo la prova Proctor standard e su campioni costipati con energia pari a quella della sperimentazione (tabella 9.40).

Il provino cilindrico per la prova con $E_{\text{cost}}=600 \text{ kJ/m}^3$ aveva diametro $d=10\text{cm}$, altezza $h=4\text{cm}$, altezza di caduta del carico $H=11\text{m}$, mentre per la prova con $E_{\text{cost}}= 61 \text{ kJ/m}^3$, le caratteristiche del provino erano: $d=10\text{cm}$, $h=4\text{cm}$ e $H=11\text{m}$.

I risultati ottenuti sono mostrati in tabella 9.41.

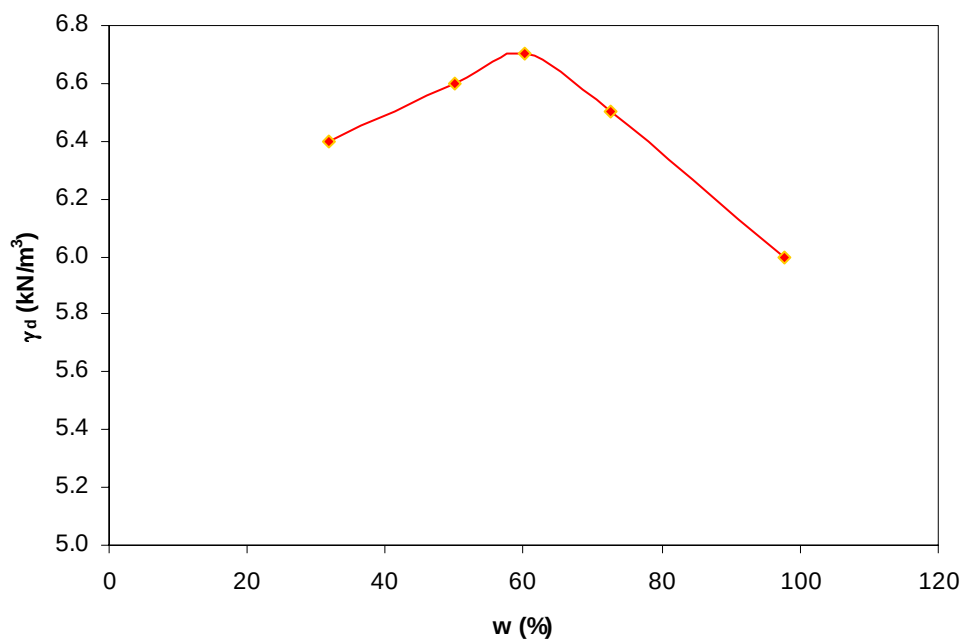


Figura 9. 121 - Curva di Proctor standard per la FORSU utilizzata per il reattore Df15

	Data [d] Ora	Q (cm³)	t (s)
Forsu-Proctor	27/4,10:00	1.20	600
	28/4,10.00	1.20	600
	29/4,10:00	1.20	600
Forsu-Df15	3/5,10:00	45.0	30
		44.0	30
		43.0	30

Tabella 9. 40 - Prova di permeabilità sulla FORSU utilizzata nel reattore Df15

Campione	Energia di costipamento (kJ/m³)	w (%)	γd (kN/m³)	k (cm/s)
FORSU iniziale	600	60	6,7	$9,2 \cdot 10^{-8}$
FORSU iniziale	61	74	4,4	$6,5 \cdot 10^{-4}$

Tabella 9. 41 - Risultati della prova di permeabilità sulla FORSU utilizzata nel reattore Df15

9.4.5. Studio dei cedimenti della matrice solida nel tempo

Si può facilmente osservare come il reattore Df15 sia molto deformabile e come il corpo rifiuti sia inizialmente lontano da una situazione di stabilità (figura 9.122); i cedimenti iniziano dopo poco meno di un mese dall'inizio della sperimentazione e proseguono con una velocità costante fino a circa 200 giorni, dopodichè si verifica un'accelerazione dei cedimenti, ad indicare l'inizio della fase metanigena, in cui si verifica un più rapido consumo della sostanza organica biodegradabile; il profilo temporale dei cedimenti si correla piuttosto bene con quello del pH (figura 9.123) e del COD (figura 9.124) nel percolato: alla fase di aumento della velocità di cedimento corrispondono, infatti, la fase di incremento del pH e quella di rapida riduzione del COD.

Dopo quasi 600 giorni, l'abbassamento complessivo dei rifiuti è stato di 95 mm (circa il 15% dell'altezza complessiva originaria), di cui 75 mm negli ultimi 350 giorni; al termine della sperimentazione la stabilizzazione dei cedimenti non è stata ancora raggiunta, nonostante sia stata raggiunta invece la stabilizzazione del COD, quindi del consumo di sostanza organica: gli abbassamenti in questa fase sono dovuti probabilmente a fenomeni di creep e di ridistribuzione delle particelle solide.

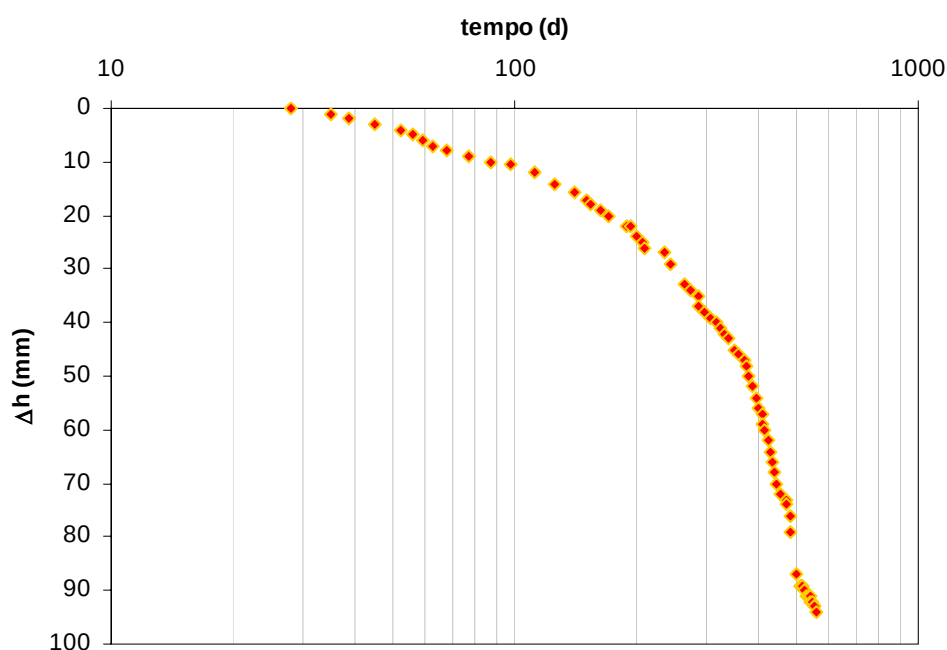


Figura 9. 122 - Profilo temporale dei cedimenti nel reattore Df15

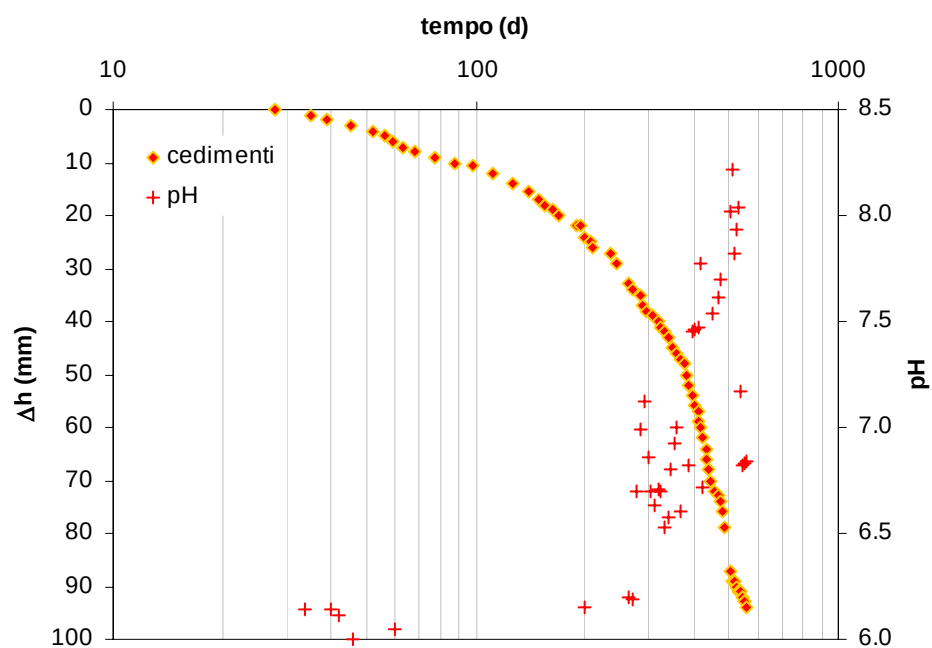


Figura 9.123 – Profilo temporale dei cedimenti e del pH per il reattore Df15

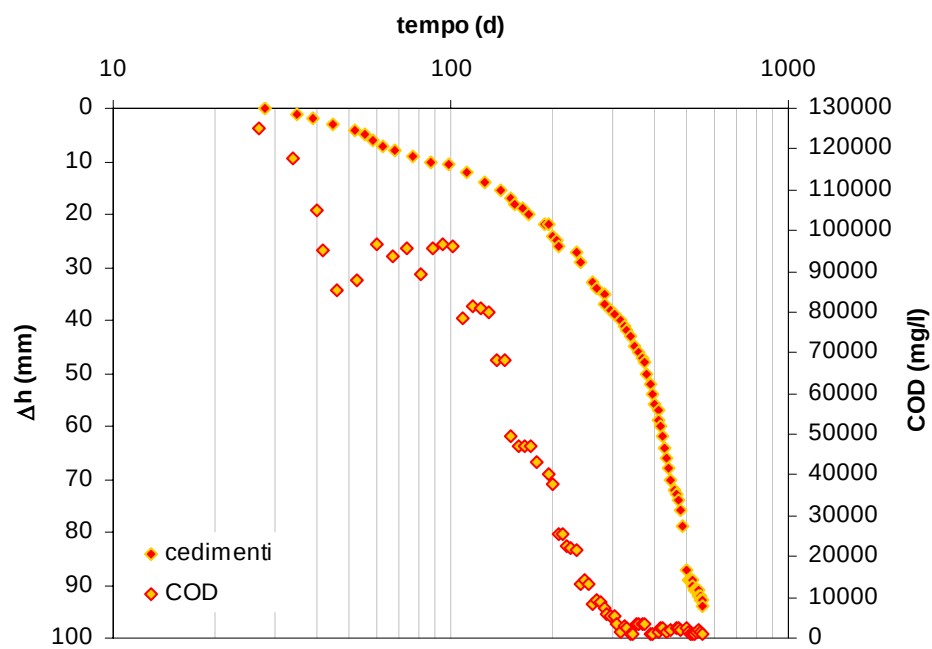


Figura 9.124 – Profilo temporale dei cedimenti e del COD per il reattore Df15

9.5. Reattore anaerobico con FORSU biostabilizzata aerobicamente per 90 giorni

I due reattori contenenti la FORSU stabilizzata a 90 giorni (di seguito indicate con le sigle Df90 e Df90') sono state allestite il giorno 16/01/2003; tali apparati sperimentali sono stati alimentati per la prima volta con acqua distillata soltanto cinque giorni dopo il montaggio, in quanto si sono voluti osservare eventuali cedimenti in assenza di alimentazione. Quindi è stata aggiunta un'aliquota fissata di acqua distillata con una frequenza di due volte la settimana (lunedì e giovedì) per simulare le precipitazioni meteoriche, secondo le modalità viste precedentemente (tabella 9.1): 0.7 l per volta per un totale di 1.4 l a settimana. Inizialmente è stata fornita ad entrambi i reattori un'aliquota di acqua maggiore per favorire il raggiungimento della capacità di campo, poi il regime pluviometrico simulato è stato ridotto (tabella 9.42).

Data	Acqua fornita (l)		Percolato prodotto (l)	
	Df90'	Df90	Df90'	Df90
21/01	1.0	1.0	-	-
28/01	1.0	1.0	-	-
03/02	1.0	1.0	-	-
04/02	1.0	1.0	-	-
07/02	1.0	1.0	-	-
10/02	1.0	1.0	-	-
13/02	1.0	1.0	-	-
17/02	1.0	1.0	-	-
20/02	1.0	1.0	-	-
24/02	0.7	0.7	0.13	0.44
27/02	0.7	0.7	0.09	0.19
03/03	0.7	0.7	0.16	0.46
06/03	0.7	0.7	0.11	0.31
10/03	0.7	0.7	0.31	0.36
12/03	0.7	0.7	0.14	0.33
17/03	0.7	0.7	0.20	0.76
20/03	0.7	0.7	0.10	0.55
24/03	0.7	0.7	0.29	0.57
27/03	0.7	0.7	0.34	0.52
31/03	0.7	0.7	0.57	0.57
03/04	0.7	0.7	0.91	0.54
07/04	0.7	0.7	0.68	0.67
10/04	0.7	0.7	0.46	0.53
14/04	0.7	0.7	0.67	0.77
17/04	0.7	0.7	0.24	0.36
22/04	0.7	0.7	1.02	0.37
24/04	0.7	0.7	0.62	0.41

Data	Acqua fornita (l)		Percolato prodotto (l)	
	Df90'	Df90	Df90'	Df90
24/06	0.7	0.7	0.76	0.71
27/06	0.7	0.7	0.55	0.46
30/06	0.7	0.7	0.74	0.72
03/07	0.7	0.7	0.33	0.25
06/07	0.7	0.7	0.91	0.57
10/07	0.7	0.7	0.50	0.40
14/07	0.7	0.7	0.75	0.79
19/07	0.7	0.7	0.66	0.66
21/07	0.7	0.7	0.57	0.59
24/07	0.7	0.7	0.64	0.60
28/07	0.7	0.7	0.79	0.74
31/07	0.7	0.7	0.52	0.55
04/08	0.7	0.7	0.70	0.68
11/08	0.7	0.7	0.77	0.78
14/08	0.7	0.7	0.54	0.54
01/09	0.7	0.7	1.50	0.96
05/09	0.7	0.7	0.15	0.09
09/09	0.7	0.7	0.63	0.33
12/09	0.7	0.7	0.54	0.89
16/09	0.7	0.7	0.74	1.20
19/09	0.7	0.7	0.61	0.62
23/09	0.7	0.7	0.75	0.32
29/09	0.7	0.7	0.81	0.21
02/10	0.7	0.7	0.41	0.50
06/10	0.7	0.7	0.77	0.25
09/10	0.7	0.7	0.53	0.48
13/10	0.7	0.7	0.76	0.49

Data	Acqua fornita (l)		Percolato prodotto (l)	
	Df90'	Df90	Df90'	Df90
28/04	0.7	0.7	0.68	0.55
30/04	0.7	0.7	0.30	0.30
05/05	0.7	0.7	1.15	0.87
09/05	0.7	0.7	0.25	0.34
12/05	0.7	0.7	0.98	0.79
15/05	0.7	0.7	0.48	0.44
19/05	0.7	0.7	0.85	0.68
22/05	0.7	0.7	0.59	0.45
26/05	0.7	0.7	0.88	0.64
28/05	0.7	0.7	0.42	0.38
03/06	0.7	0.7	1.30	0.84
05/06	0.7	0.7	0.40	0.28
10/06	0.7	0.7	0.98	0.65
12/06	0.7	0.7	0.41	0.26
17/06	0.7	0.7	1.06	0.40
20/06	0.7	0.7	0.50	0.89

Data	Acqua fornita (l)		Percolato prodotto (l)	
	Df90'	Df90	Df90'	Df90
16/10	0.7	0.7	0.59	0.48
20/10	0.7	0.7	0.75	0.49
23/10	0.7	0.7	0.59	0.44
27/10	0.7	0.7	0.76	0.46
30/10	0.7	0.7	0.69	0.82
03/11	0.7	0.7	0.79	0.98
06/11	0.7	0.7	0.61	0.72
10/11	0.7	0.7	0.81	0.63
13/11	0.7	0.7	0.67	0.48
17/11	0.7	0.7	0.81	0.67
20/11	0.7	0.7		0.67
24/11	0.7	0.7		0.56
27/11	0.7	0.7		0.76
01/12	0.7	0.7		0.72
04/12	0.7	0.7		0.60
09/12	0.7	0.7		0.48

Tabella 9. 42 – Acqua fornita e percolato prodotto dai reattori Df90 e Df90'

Il quantitativo totale di acqua distillata apportato a ciascun reattore durante la sperimentazione è stato di 58 l e di 62.9 l, mentre la produzione di percolato complessiva è stata 43.27 l e 42.82 l per il reattore Df90' e Df90 rispettivamente. Per questi impianti l'acqua trattenuta dal corpo discarica è andata progressivamente aumentando nel tempo a causa della diminuzione della permeabilità dovuta alla diminuzione dell'indice dei vuoti all'interno dell'ammasso ed all'aumento del consumo da parte della biomassa.

In figura 9.125 è riportato l'andamento del rapporto V_{in}/V_{out} per il reattore Df90.

La capacità di campo, che rappresenta l'acqua trattenuta dal campione dopo immersione e sgocciolamento, può essere considerata senza tener conto di quella consumata nelle reazioni biochimiche e quella persa per evapotraspirazione; queste approssimazioni sono possibili in quanto inizialmente l'attività batterica è scarsa e l'evapotraspirazione praticamente nulla; la capacità di campo iniziale è di 8.8 e 8.5 l per il reattore Df90' e Df90 rispettivamente; per quest'ultimo, il rapporto L/S finale è di 0.98 l/kg.

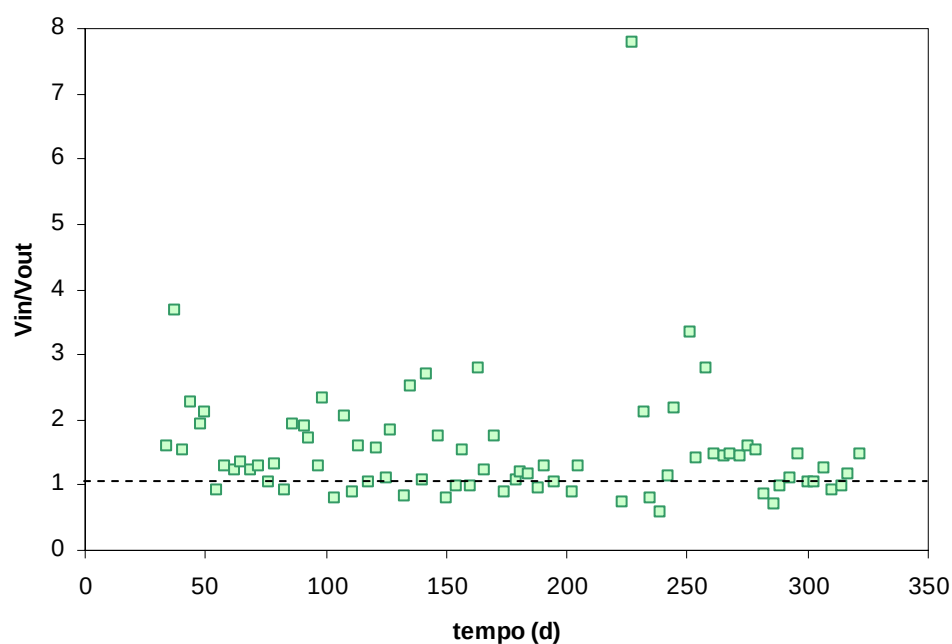


Figura 9.125 – Profilo temporale del rapporto V_{in}/V_{out} nel reattore Df90

9.5.1. Caratterizzazione della matrice solida impiegata nei reattori Df90' e Df90

Il campione di rifiuto usato nella sperimentazione è stato caratterizzato al momento dell'allestimento dei due reattori. Sono stati determinati i seguenti parametri:

- pH;
- contenuto di umidità totale (U);
- Contenuto di umidità residua (U_r);
- Residuo secco (D_r);
- Solidi totali volatili (STV);
- Solidi totali fissi (STF);
- Contenuto totale in plastica e vetro (P_l e V_t);
- Carbonio Organico Totale (TOC);
- Carbonio Organico Estraibile (TEC);
- Carbonio umico, sotto forma di acidi umici (HA) e fulvici (FA);
- Azoto totale (TKN);
- Cloruri (Cl^-);
- Fosforo totale (P);
- Metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn);

- Indice di Respirazione Dinamico;
- Analisi microbiologiche.

La caratterizzazione iniziale ottenuta per la FORSU è riportata schematicamente in tabella 9.43 e in tabella 9.44; tutte le analisi sono state effettuate in triplo ed il risultato riportato viene espresso come valore medio.

Parametro	valore	
	iniziale	finale
pH	7.82	8.3
U (%)	18.54	42.93
Ur (%)	3.40	2.23
STV (%)	33.55	27.16
V_T (%)	9.79	n.r.
Pl_T (%)	2.97	n.r.
TOC (%)	17.65	13.51
TKN (%)	0343	n.r.
Cl⁻ (mg/kg)	5243	n.r.
TEC (%)	9.79	n.r.
HA (%)	2.97	4.58
FA (%)	0.43	0.27
P (%)	0.053	0.025
IRD (mgO₂·kgSV⁻¹·h⁻¹)	1237	260

Tabella 9. 43 - Caratterizzazione iniziale e nel tempo dei materiali.

Nella tabella 9.45 si riportano i valori di concentrazione relativi ai microrganismi ricercati nella matrice di alimentazione, tra cui i microrganismi anaerobici facoltativi e anaerobici obbligati, quali i Clostridi Solfito Riduttori (CSR) ricercati in forma di spore. Tutti gli indicatori di contaminazione fecale, riportati in indice MPN/gSS, mostrano identici valori, piuttosto elevati e non trascurabili da un punto di vista igienico-sanitario, anche se è risultato completamente assente il patogeno primario *Salmonella* sp.

Anche le spore dei CSR, espresse come UFC/gSS, sono risultate dello stesso ordine di grandezza di quella già riscontrata per gli indicatori sopra citati, ma in concentrazione

maggiore, confermando una possibile contaminazione con materiale fecale della matrice.

Metalli	Concentrazione (mg/kgSS)
Cd	1.6
Cr	74
Cu	211
Hg	0.8
Ni	37
Pb	270
Zn	620

Tabella 9. 44 - Concentrazione iniziale dei metalli pesanti

Parametro	Valore
Coliformi totali (MPN/gSS)	1.20E+0.3
Coliformi fecali (MPN/gSS)	1.20E+03
Escherichia Coli (MPN/gSS)	1.20E+03
Streptococchi fecali (MPN/gSS)	1.20E+03
Salmonella sp. (MPN/gSS)	<1
CSR sp. (UFC/gSS)	2.20E+03
CBT 37°C (UFC/gSS)	2.20E+09
CBT 22°C (UFC/gSS)	5.50E+08
Pseudomonas sp. (UFC/gSS)	4.40E+05
Muffe (UFC/gSS)	9.90E+06
Lieviti (UFC/gSS)	3.30E+06
Attinomiceti (UFC/gSS)	2.30E+08

Tabella 9. 45 – Caratterizzazione microbiologica della FORSU utilizzata per il reattore Df90

Le concentrazioni dei mesofili e dei tellurici, rilevati mediante i parametri CBT a 37 e 22°C, come quelle degli Attinomiceti, sono risultate molto elevate; anche i valori rilevati per il parametro fungino, distinto in Muffe e Lieviti, sono considerevolmente elevati, sebbene di due ordini di grandezza inferiori rispetto alla biomassa batterica.

Anche per quanto riguarda il parametro *Pseudomonas* sp., si evidenzia una concentrazione elevata e non trascurabile.

Pertanto il campione in indagine è risultato molto ricco in flora batterica e fungina.

9.5.2. Monitoraggio della matrice solida del reattore Df90'

Nel reattore Df90' sono stati eseguiti prelievi della FORSU con frequenza bisettimanale a partire dal giorno 40, ossia da quando è stata raggiunta la capacità di campo. Sul singolo prelievo, pari a circa 100 g, sono state effettuate le stesse analisi eseguite per la caratterizzazione iniziale.

L'umidità totale ha subito un incremento di circa 25 punti percentuali a causa della tendenza alla saturazione del corpo discarica e della diminuzione di permeabilità (figura 9.126), attestandosi ad un valore finale di circa 42%.

Il valore iniziale del pH è 7.4 per giungere, dopo una lieve iniziale diminuzione a circa 7, alla fine dell'attività di monitoraggio, ad un valore di finale di 8.3. Il lento e debole incremento del pH (0.9 unità) è giustificato dal fatto che la FORSU utilizzata è biologicamente stabile, avendo già subito una buona degradazione della sostanza organica durante il pretrattamento biologico (figura 9.127); tale fatto limita molto la fase idrolitica e la fase acida, favorendo una rapida instaurazione delle condizioni metanigene, dopo circa 50 giorni.

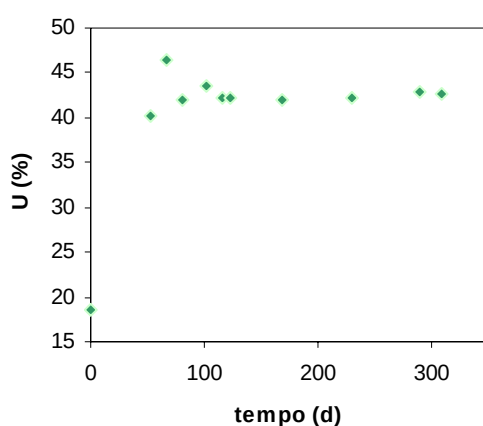


Figura 9.126 – Profilo temporale dell'umidità totale nel reattore Df90'

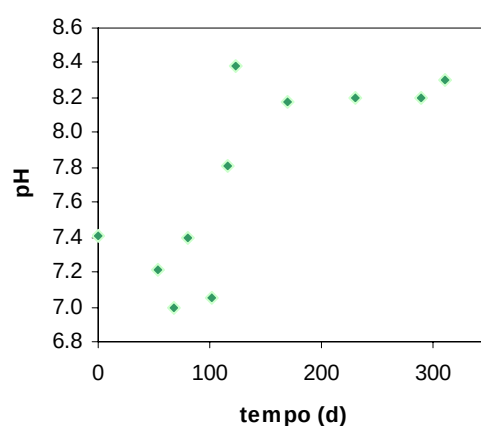


Figura 9.127 – Profilo temporale del pH nel reattore Df90'

Il TOC, come mostrato in figura 9.128, oscilla tra il 16 ed il 13% e non subisce un significativo abbattimento; non presenta un trend netto, probabilmente a causa della

eterogeneità della matrice ed alla ridotta quantità di campione su cui sono state effettuate le analisi. Alla luce di ciò, tale parametro risulta di scarsa rappresentatività ai fini del presente studio.

I solidi totali volatili (figura 9.129) subiscono un abbattimento di circa 8 punti percentuali; nei primi 40 giorni il contenuto di STV si mantiene pressoché costante, per poi decrescere dapprima con una cinetica del primo ordine e poi con una cinetica del secondo ordine, come mostrato in figura 9.130. Tenuto conto che cinetiche del secondo ordine indicano il raggiungimento della stabilità biologica (Adani *et al.*, 1997; Genevini *et al.*, 1997), si può ragionevolmente supporre che il materiale sia biologicamente stabile e che il processo di degradazione tenderà a procedere lentamente.

Le diverse fasi della degradazione possono anche essere lette attraverso il confronto degli andamenti dei STV e del pH (figura 9.131): entrambi rimangono pressoché costanti nei primi 40 giorni a causa della fase di acclimatazione dei microrganismi alle nuove condizioni ambientali; in seguito, dopo una lieve diminuzione, il pH sale a valori maggior di 8, in corrispondenza di un rapido decremento dei solidi volatili, dovuto sia all'attività dei batteri strettamente anaerobici che consumano il substrato producendo biogas, sia alla scarsa disponibilità di sostanza organica facilmente biodegradabile; al termine del monitoraggio il pH si mantiene su valori pressoché costanti, come pure la diminuzione dei solidi volatili diventa molto lenta.

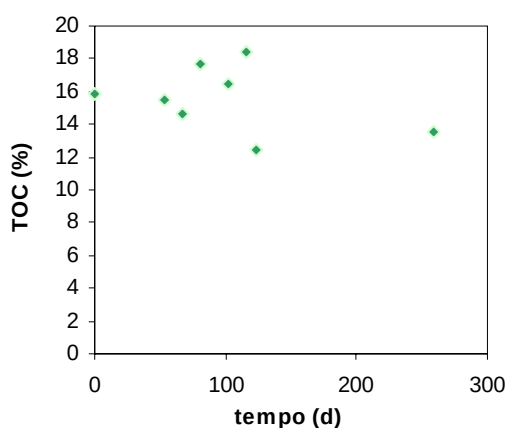


Figura 9.128 – Profilo temporale del TOC nel reattore Df90'

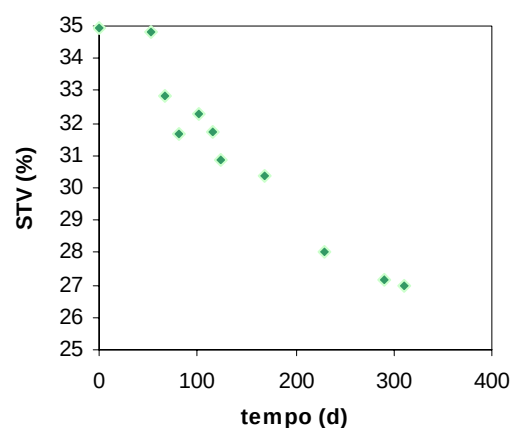


Figura 9.129 – Profilo temporale dei STV nel reattore Df90'

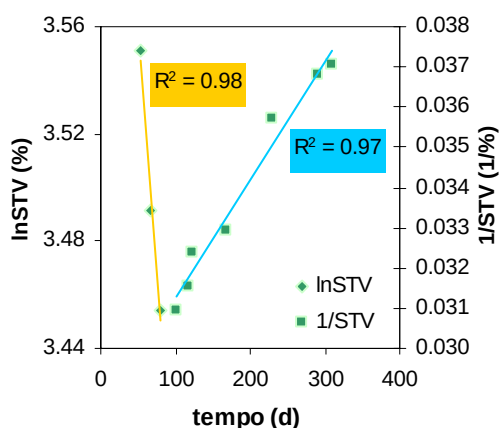


Figura 9.130 – Cinetiche di reazione dei STV nella discarica Df90'

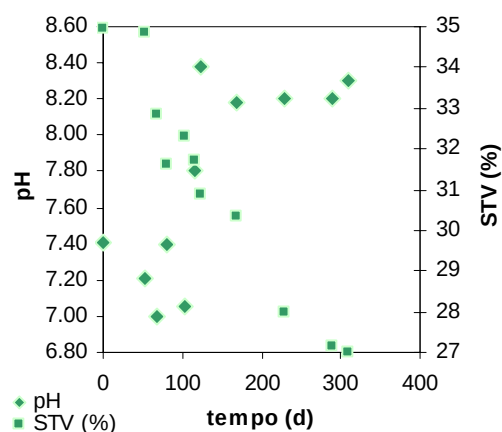


Figura 9.131 – Profilo temporale dei STV nel reattore Df90'

Il fosforo totale, comprendente cioè ortofosfati, polifosfati e fosforo organico, subisce un abbattimento del 50% circa. A partire dal giorno 53 diminuisce rapidamente fino al giorno 102, dopodiché rimane pressoché costante in quanto il processo di degradazione, come confermato anche dai profili temporali degli altri parametri analizzati, ha subito un rallentamento considerevole (figura 9.132). Inoltre bisogna considerare che l'ortofostato è un composto prontamente disponibile come nutriente per l'attività metabolica dei batteri, mentre sia i polifosfati che il fosforo organico possono essere utilizzati solo dopo essere stati trasformati in ortofostato.

Gli acidi umici, presentati in figura 9.133, subiscono un incremento di 14 punti percentuali. Il contenuto di sostanze umiche nel biostabilizzato ha una duplice provenienza: vi è infatti la presenza di sostanze umiche "ereditate", ovvero di un nucleo umico già presente nella biomassa di partenza, che si conserva durante il processo di degradazione, al quale si somma la frazione umica di nuova formazione. Il loro aumento segue dapprima una cinetica del primo ordine e dal giorno 100 segue invece una cinetica di ordine due (figura 9.134). Si ha dunque, sin dall'inizio, la degradazione delle frazioni più difficilmente aggregabili: la lignina subisce una parziale depolimerizzazione con formazione di sostanze umiche a basso peso molecolare e poi una fase di polimerizzazione di tali residui per dare sostanze umiche ad elevato peso molecolare.

Gli acidi fulvici subiscono invece un abbattimento di circa 0.3 punti percentuali (figura 9.133); parte di essi vengono complessati in acidi umici, anche se un'aliquota non trascurabile viene dilavata dall'acqua.

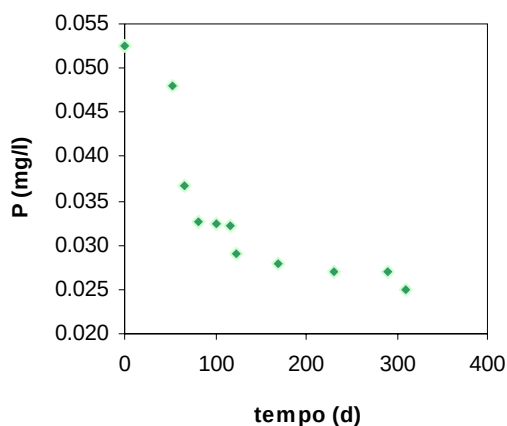


Figura 9.132 – Profilo temporale del fosforo nel reattore Df90'

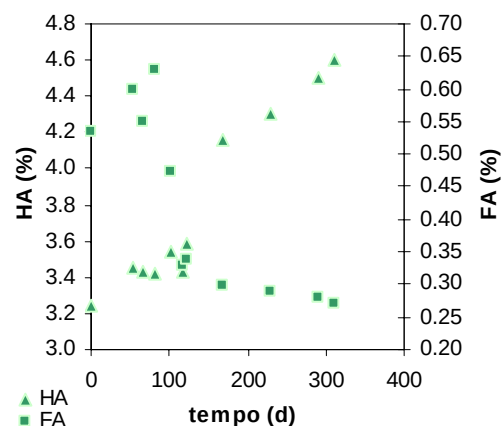


Figura 9.133 – Profilo temporale degli acidi umici e fulvici nel reattore Df90'

	DH (%)	HI (%)
Compost maturo	≥ 70	≤ 0.5
FORSU del reattore Df90' al giorno 310	68.18	0.47

Tabella 9. 46 – Parametri di umificazione per la FORSU utilizzata e per un compost maturo

Col procedere del processo di stabilizzazione, gli acidi umici tendono a prevalere sugli acidi fulvici, come mostrato in figura 9.135: il loro rapporto può essere assunto come un indicatore del grado di maturità del materiale, passando nel corso della sperimentazione da 6 a 18. Alla fine dell'attività di monitoraggio i valori di DH ed HI, invece, sono prossimi rispettivamente al 70% ed a 0.5 (figura 9.136), valori questi ultimi ritenuti indicativi di una matrice organica matura, come evidenziato in tabella 9.46 (Ciavatta *et al.*, 1990; Inbar *et al.*, 1990).

In figura 9.137 viene presentato l'andamento dell'Indice Respirometrico Dinamico della matrice solida, che da valori iniziali poco superiori a $1200 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, raggiunge alla fine della sperimentazione valori che si stabilizzano al di sotto di $300 \text{ mgO}_2 \cdot \text{kgSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, ad indicare una pressoché completa stabilizzazione biologica del rifiuto utilizzato; la riduzione dell'IRD è dovuta sia allo sviluppo di biomassa strettamente anaerobica, come di seguito mostrato, sia al progressivo consumo della sostanza organica biodegradabile.

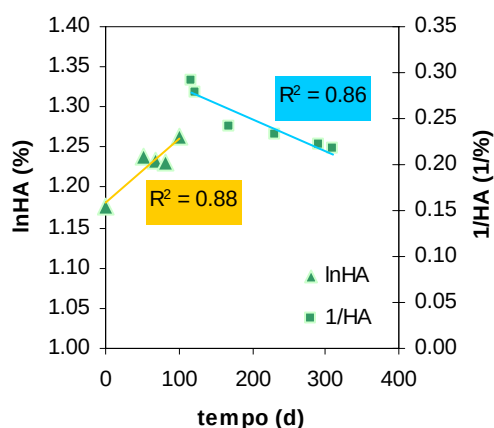


Figura 9.134 – Cinetiche di reazione degli acidi umici nel reattore Df90'

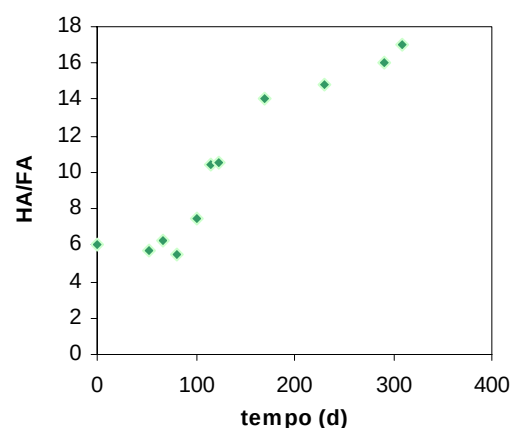


Figura 9.135 – Profilo temporale del rapporto HA/FA nel reattore Df90'

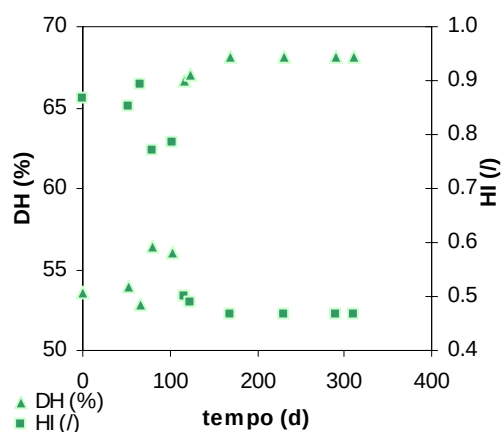


Figura 9.136 – Profilo temporale dei parametri di umificazione nel reattore Df90'

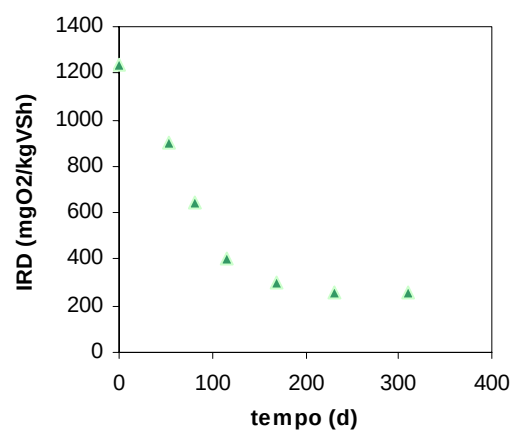


Figura 9.137 – Profilo temporale dell'IRD nel reattore Df90'

Nelle figure 9.138÷9.141 si illustra l'andamento dei parametri microbiologici discussi in tabella 9.45 e rilevati durante il periodo di osservazione.

La riduzione iniziale della CBT è probabilmente dovuta al periodo di acclimatazione durante il quale avviene la selezione e lo sviluppo di microrganismi adatti alle condizioni anaerobiche; di seguito si registra un aumento di CBT ed una riduzione per *Pseudomonas*, alghe, funghi ed Attinomiceti. Solo i microrganismi anaerobi obbligati, quali i CSR in forma sporale, mostrano un incremento nella fase finale, come conseguenza dell'instaurarsi delle condizioni metanigene che presenatno, peraltro, valori elevati di pH particolarmente favorevoli allo sviluppo dei batteri solfato riduttori.

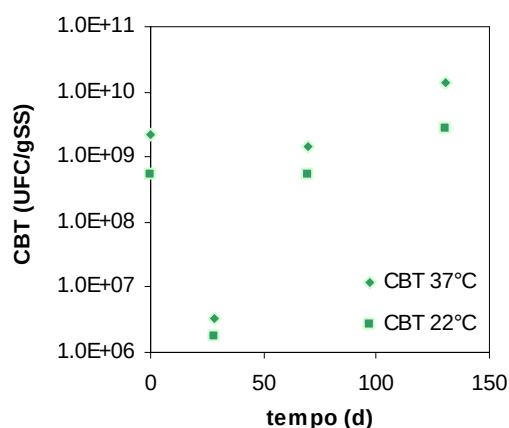


Figura 9.138 – Profilo temporale della conta batterica totale a 37 e a 22°C nel reattore Df90'

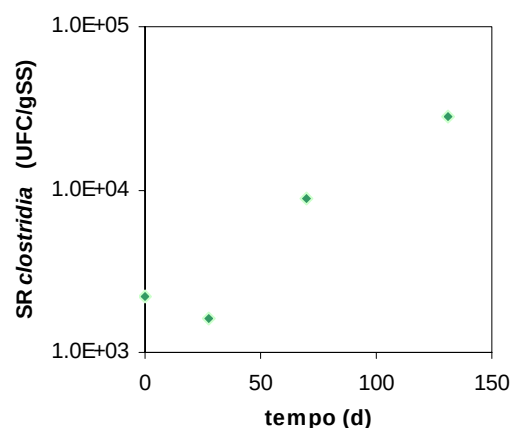


Figura 9.139 – Profilo temporale dei CSR nel reattore Df90'

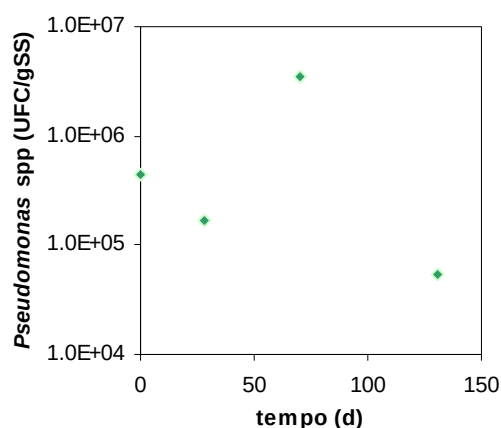


Figura 9.140 – Profilo temporale di Pseudomonas spp. nel reattore Df90'

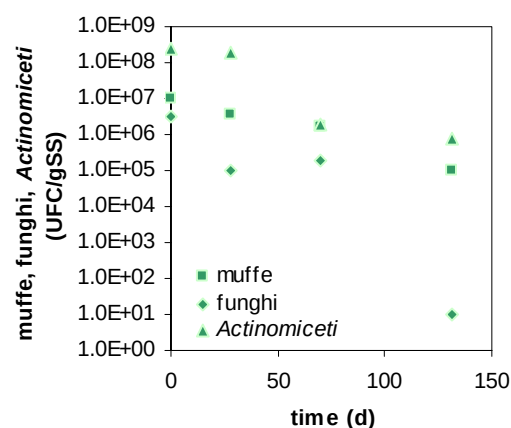


Figura 9.141 – Profilo temporale di muffe, funghi e attinomiceti nel reattore Df90'

9.5.3. Monitoraggio del percolato prodotto dal reattore Df90

Nel corso della sperimentazione sono stati prelevati, con la frequenza di due giorni a settimana, campioni di percolato dal fondo dei due reattori Df90' e Df90, sottoposti ad una serie di analisi, al fine di seguire l'andamento nel tempo del processo di stabilizzazione biologica dei rifiuti e la conseguente evoluzione delle caratteristiche del percolato prodotto. Sui campioni di percolato sono stati determinati i seguenti parametri di controllo:

- pH;
- fosforo totale (P);
- potenziale redox;
- COD;

- BOD₅;
- Cloruri (Cl⁻);
- Azoto ammoniacale (N-NH₄⁺);
- Azoto totale (TKN);
- Metalli pesanti (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn).

I dati ottenuti per i parametri chimici analizzati sono commentati di seguito; per semplicità espositiva, vengono qui mostrati solamente i risultati sui campioni di percolato del reattore Df90, in quanto i risultati ottenuti dal reattore Df90', che è stato utilizzato come controllo e da cui periodicamente sono stati prelevati campioni di rifiuto, hanno fornito valori dotati di buona sovrapponibilità con quelli di Df90, dato fondamentale in termini di riproducibilità del comportamento delle discariche; nel reattore DF90' inoltre, a causa dei periodici prelievi di solido, non è stato possibile effettuare un controllo dei cedimenti.

Il pH, mostrato in figura 9.142, assume inizialmente il valore di 6.8 ed un valore finale medio maggiore di 8; si nota inizialmente un abbassamento del pH fino a circa 6.4 e poi un aumento, prima graduale con valore medio attorno alla neutralità, poi più evidente dopo circa 130 giorni, per raggiungere valori superiori ad 8, con un massimo di 8.7; tale ultima fase può essere interpretata come la fase metanigena della biodegradazione.

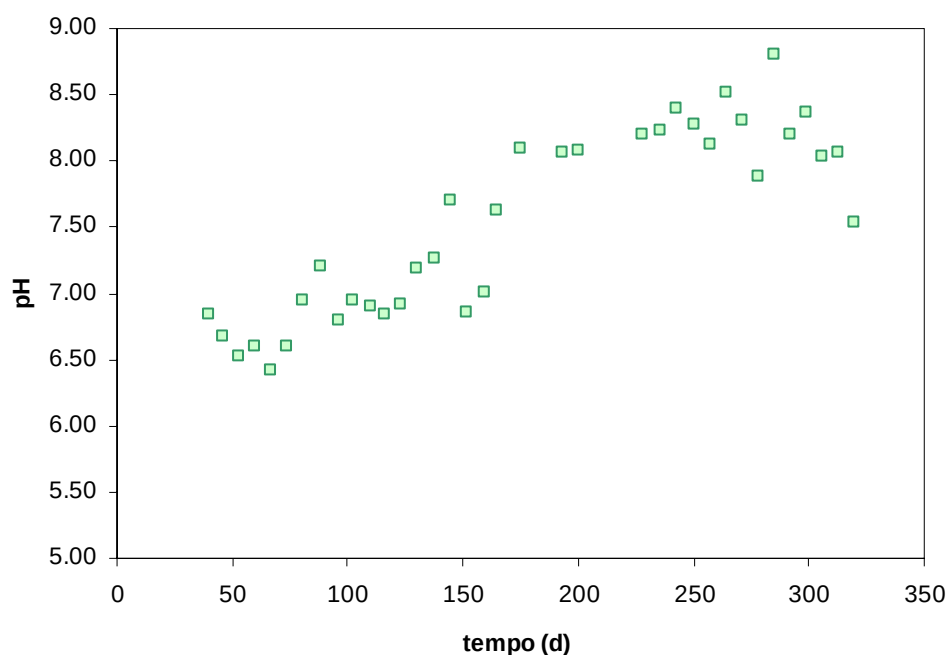


Figura 9. 142 – Profilo temporale del pH nel percolato del reattore Df90

Il fosforo totale (figura 9.143) presenta una concentrazione iniziale di circa 9 mg/l ed una finale di circa 1.8 mg/l subendo un abbattimento di circa l'84%. Poiché i microrganismi utilizzano gli ortofosfati come nutriente, si può presumere che nei primi 80 giorni circa la marcata diminuzione del fosforo sia dovuta principalmente al consumo di questi ultimi; le analisi del fosforo totale sono state interrotte prima della fine del monitoraggio del reattore, in quanto il valore ottenuto era ormai molto basso e tendente alla stabilizzazione. La figura 9.144, che mostra le cinetiche di rimozione del fosforo, conferma l'instaurarsi di condizioni limitanti per i microrganismi in termini di fosforo, presentando il passaggio da una cinetica di ordine zero ad una di ordine due nell'ultima fase della sperimentazione.

Il consumo di fosforo si ha principalmente nei primi 80 giorni, in condizioni di pH vicino alla neutralità; il raggiungimento del plateau corrisponde all'innalzamento del pH, al raggiungimento di una fase prossima alla stabilità, come confermato anche dai profili degli altri parametri studiati.

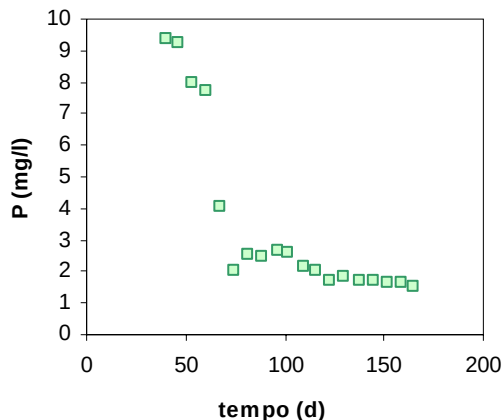


Figura 9. 143 – Profilo temporale del fosforo totale nel percolato del reattore Df90

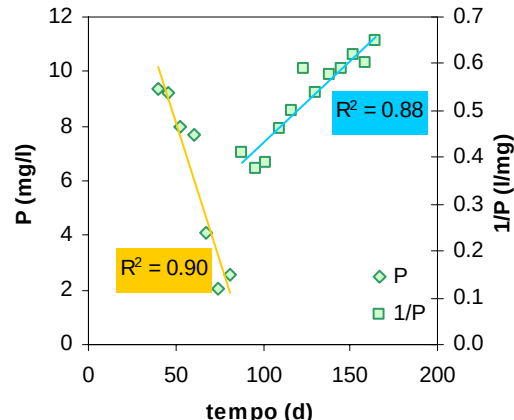


Figura 9. 144 – Cinetiche di reazione del fosforo totale per il reattore Df90

Il COD, riportato in figura 9.145, mostra dei valori iniziali piuttosto bassi intorno a 32000 mg/l ed un andamento decrescente che porta ad un abbattimento delle concentrazioni fino a valori di circa 2000 mg/l nell'arco di 320 giorni. La riduzione del COD è come sempre dovuta all'evoluzione del processo degradativo, sia in parte alla lisciviazione operata dalle piogge simulate; nella prima fase di sperimentazione è preponderante la conversione degli acidi grassi volatili in acido acetico e la

degradazione della cellulosa. A causa del consumo degli acidi organici si ha una diminuzione graduale dei composti inorganici a causa dell'influenza del pH sulla loro solubilità; nella seconda fase della sperimentazione si ha il rilascio degli acidi umici e fulvici. I valori assunti dalla richiesta chimica di ossigeno non sono decrescenti in maniera costante e regolare, a causa anche della presenza di materiale particolato in concentrazioni diverse nei vari campioni. La riduzione totale del COD conseguita è di circa il 92%.

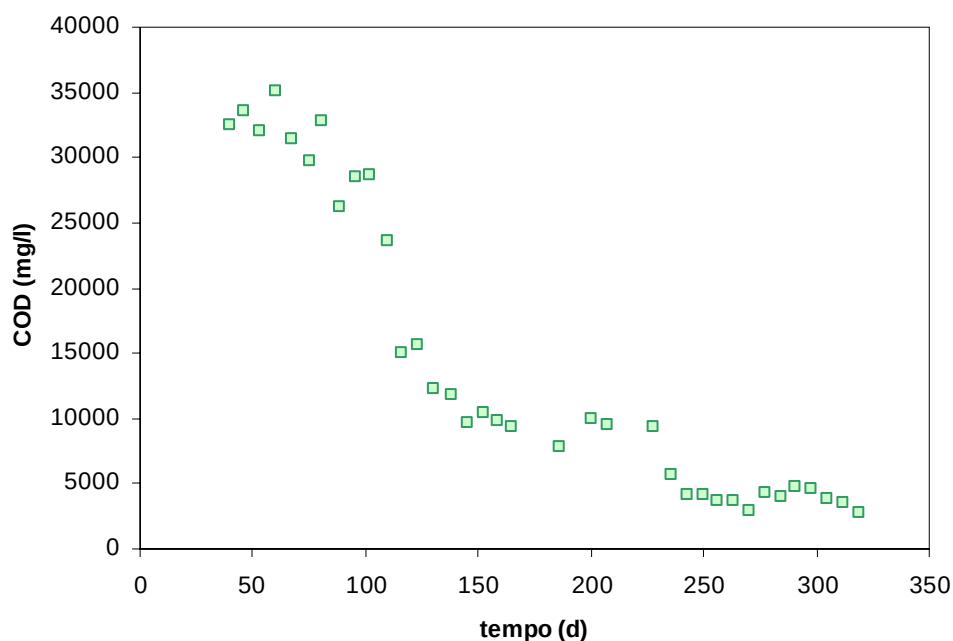


Figura 9. 145 – Profilo temporale del COD nel percolato del reattore Df90

Il profilo del COD ben si accorda con quello del pH (figura 9.146), con una rapida riduzione in corrispondenza dell'aumento del pH a valori superiori alla neutralità. La degradazione del COD segue una cinetica di ordine 1, come mostrato in figura 9.147.

Il BOD₅ presenta un valore iniziale di circa 13700 mg/l ed uno finale di circa 200 mg/l con un abbattimento di circa il 99% (figura 9.148), con un profilo che, come per il COD, ben si correla a quello del pH (figura 9.149).

Il decremento del BOD₅ segue dapprima una cinetica di ordine 0; dal giorno 145 si ha una cinetica di ordine 1 (figura 9.150) durante la fase metanigena stabile. Per i valori

successivi non è stato possibile individuare una cinetica che si adattasse con buona approssimazione ed in modo univoco ai dati sperimentali.

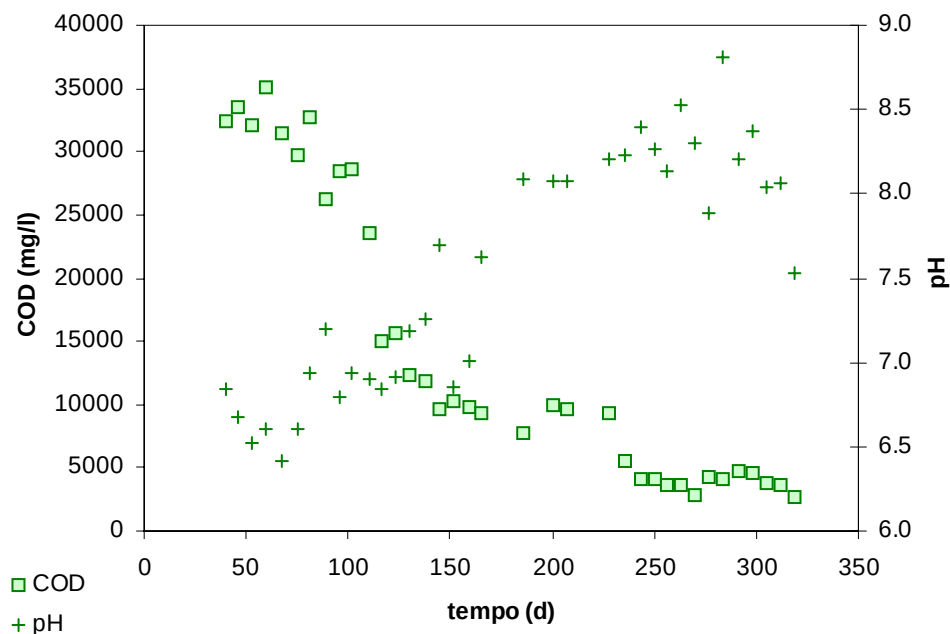


Figura 9. 146 – Profilo temporale del COD e del pH nel percolato del reattore Df90

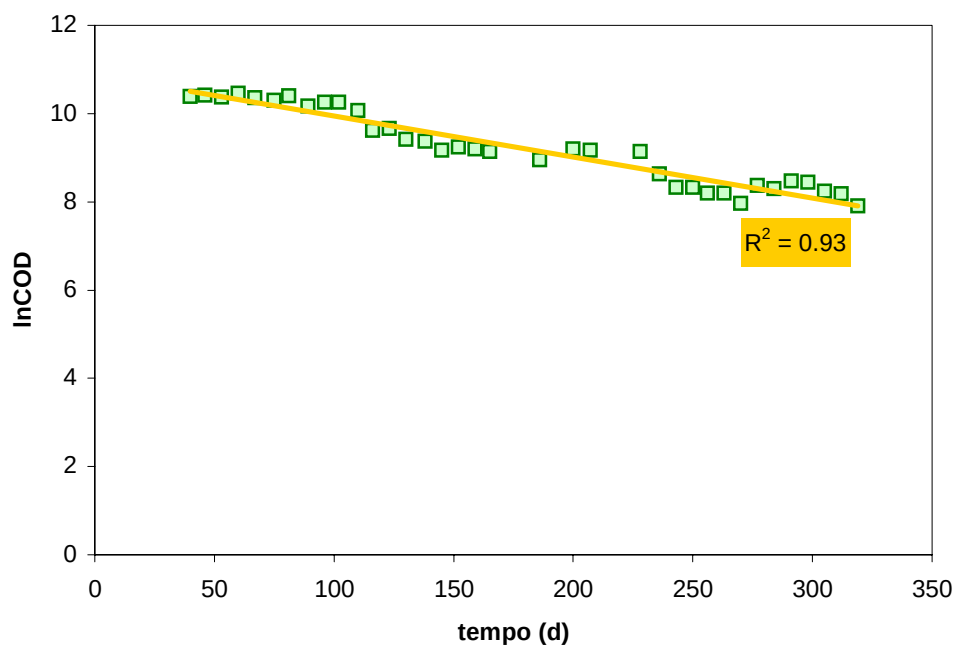


Figura 9. 147 – Cinetica di rimozione del COD nel reattore Df90

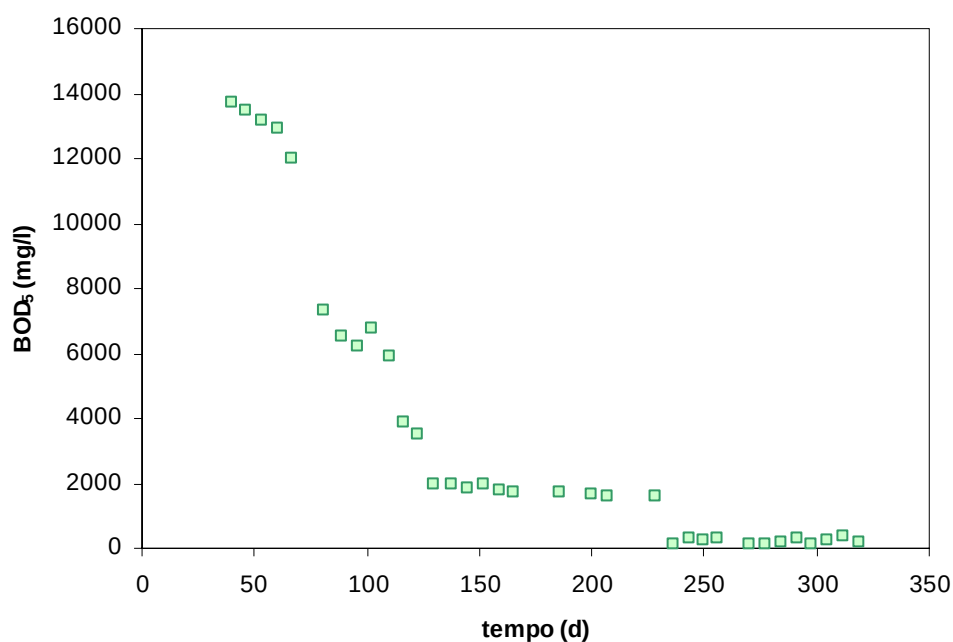


Figura 9.148 – Profilo temporale del BOD₅ nel percolato del reattore Df90

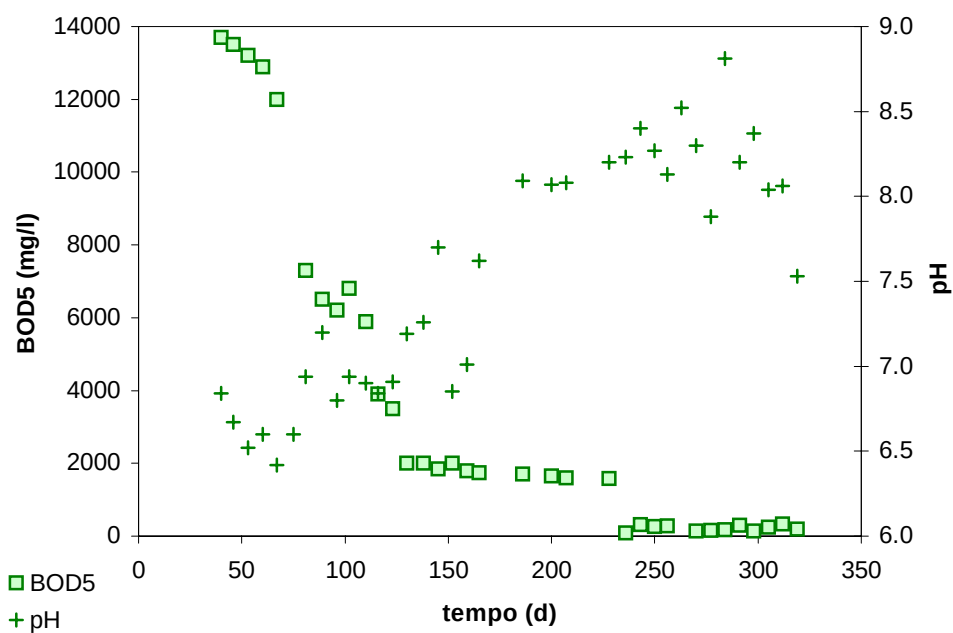


Figura 9.149 – Profilo temporale del BOD₅ e del pH nel percolato del reattore Df90

E' interessante osservare anche l'andamento del rapporto BOD₅/COD, come riportato in figura 9.151; inizialmente assume valori intorno a 0.4, indice di un medio grado di biodegradabilità del percolato, mentre dal giorno 120 si nota un notevole decremento fino a valori inferiori a 0.1 al termine della sperimentazione, ad indicare un bassissimo

grado di biodegradabilità: la sostanza organica facilmente biodegradabile è stata quasi completamente ossidata e si rimane in presenza esclusivamente di sostanza inorganica e organica difficilmente biodegradabile; i profili di COD e BOD₅ tendono a congiungersi dopo circa 120 giorni, per valori comunque molto bassi (figura 9.152).

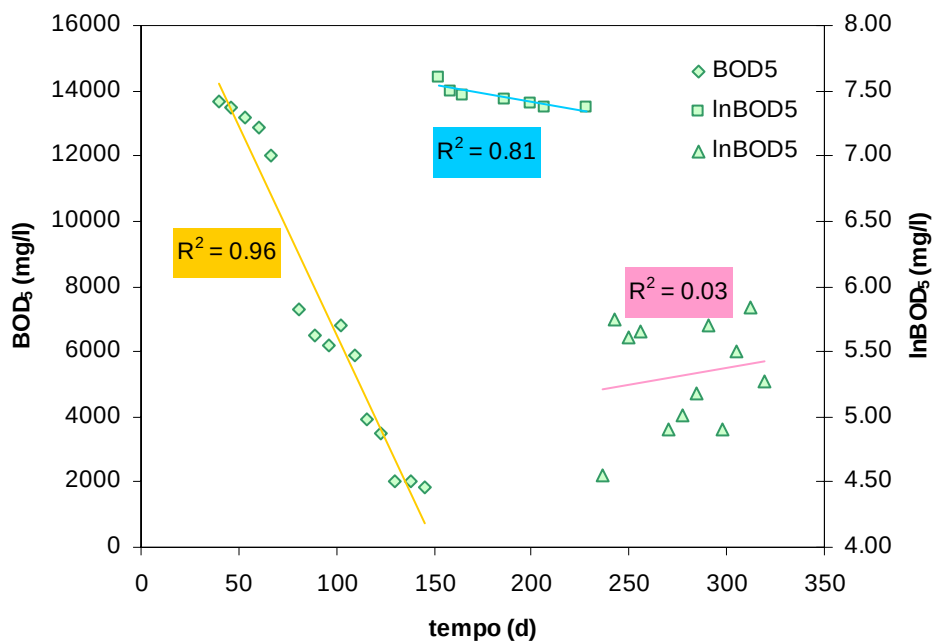


Figura 9. 150 – Cinetiche di rimozione del BOD₅ nel reattore Df90

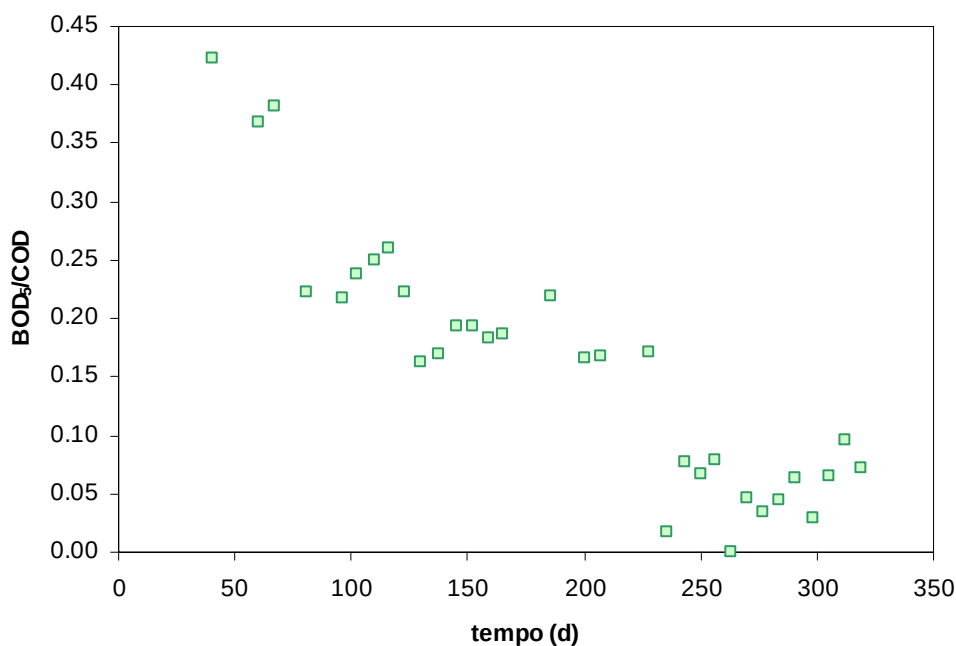


Figura 9. 151 – Profilo temporale del rapporto BOD₅/COD nel percolato del reattore Df90

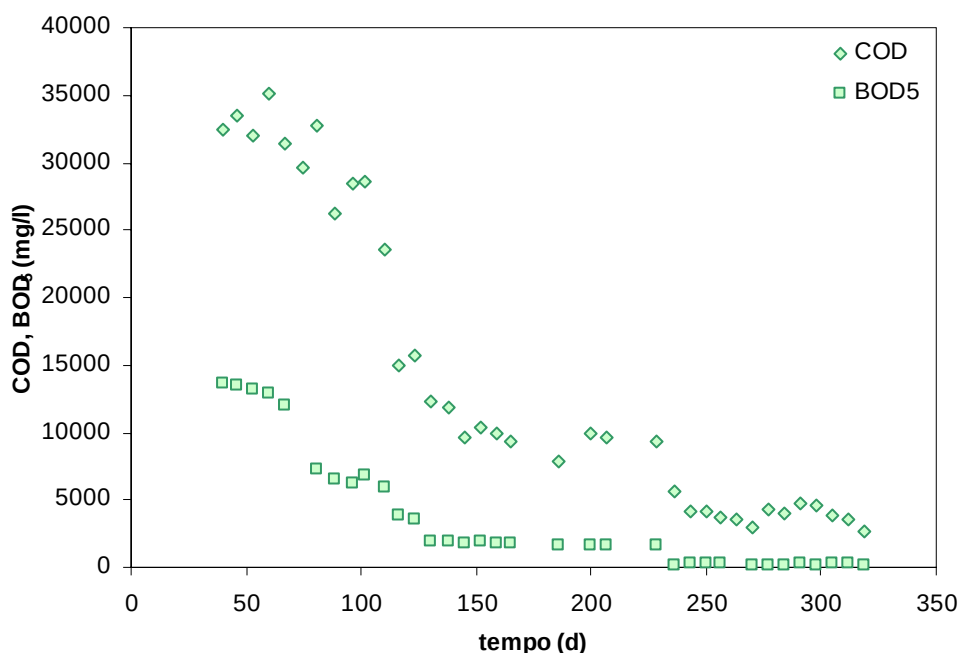


Figura 9. 152 – Profilo temporale di BOD₅ e COD nel percolato del reattore Df90

Per alcuni campioni di percolato sono stati misurati anche valori di BOD fino a 20 giorni di incubazione, al fine di ricavare la velocità di consumo della sostanza organica biodegradabile (k) e la concentrazione di substrato organico biodegradabile presente in alcuni campioni, come BOD ultimo (BOD_u); tali parametri sono stati calcolati applicando ai dati sperimentali il metodo di Thomas (Sirini, 2002); i valori di k e di BOD_u ottenuti sono riportati in tabella 9.47. La costante di velocità tende a diminuire, a causa del consumo progressivo della sostanza organica facilmente biodegradabile ed alla conseguente diminuzione dell'attività metabolica dei microrganismi.

Parametri	Giorno			
	63	77	92	106
k (d ⁻¹)	0.155	0.183	0.096	0.116
BOD _u (mgO ₂ /l)	19114	9914	12521	16662

Tabella 9. 47 – Costante di velocità e BOD_u per alcuni campioni di percolato del reattore Df90

I cloruri mostrano un profilo decrescente, da valori intorno a 7000 mg/l fino a concentrazioni di circa 1300 mg/l con una riduzione di circa 82%, dovuta principalmente al dilavamento (figura 9.153).

Per quanto riguarda la cinetica di rimozione, i cloruri seguono con buona approssimazione una cinetica di ordine 1 (figura 9.154).

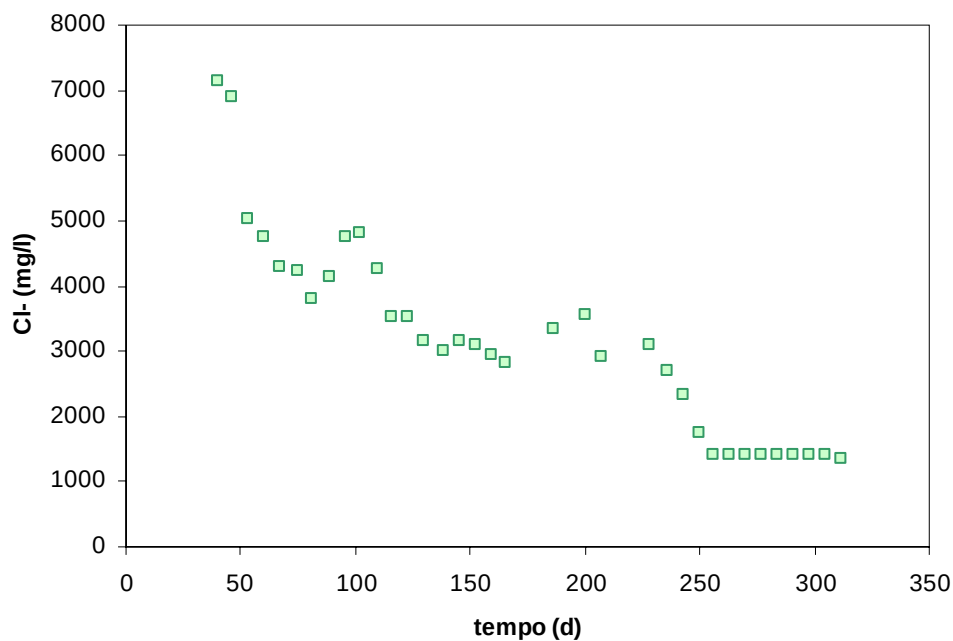


Figura 9. 153 – Profilo temporale dei cloruri nel percolato del reattore Df90

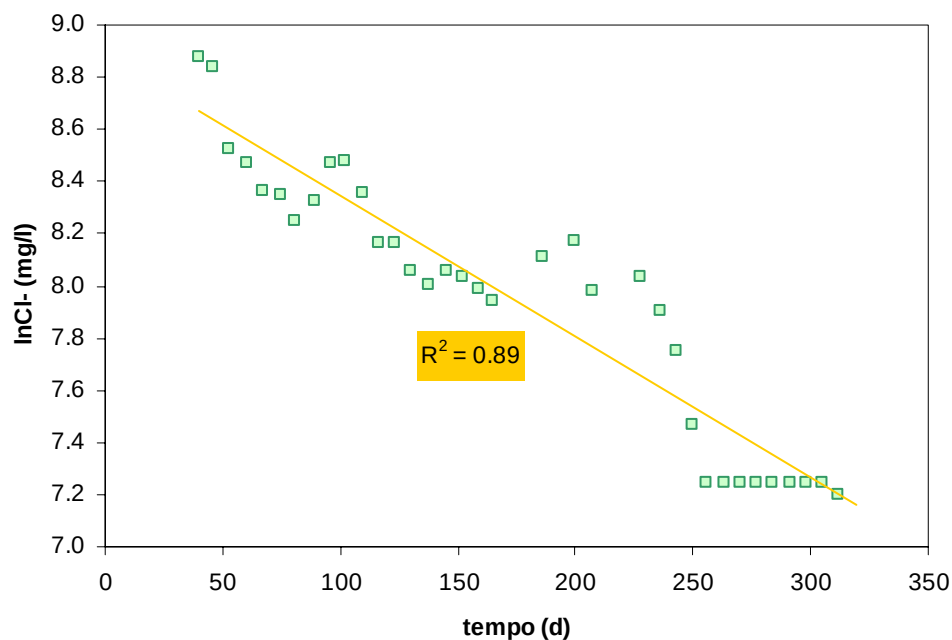


Figura 9. 154 – Cinetica di rimozione dei cloruri per il reattore Df90

L'azoto ammoniacale presenta una concentrazione iniziale pari a circa 375 mg/l e subisce un abbattimento di circa 42% con una concentrazione finale che oscilla intorno ai 200 mg/l (figura 9.155). In termini di cinetica di reazione si può notare un unico andamento a velocità costante con una cinetica di ordine uno; per i dati posteriori a 200 giorni non è stato possibile individuare con certezza una cinetica che interpolasse con buona approssimazione i dati sperimentali (figura 9.156).

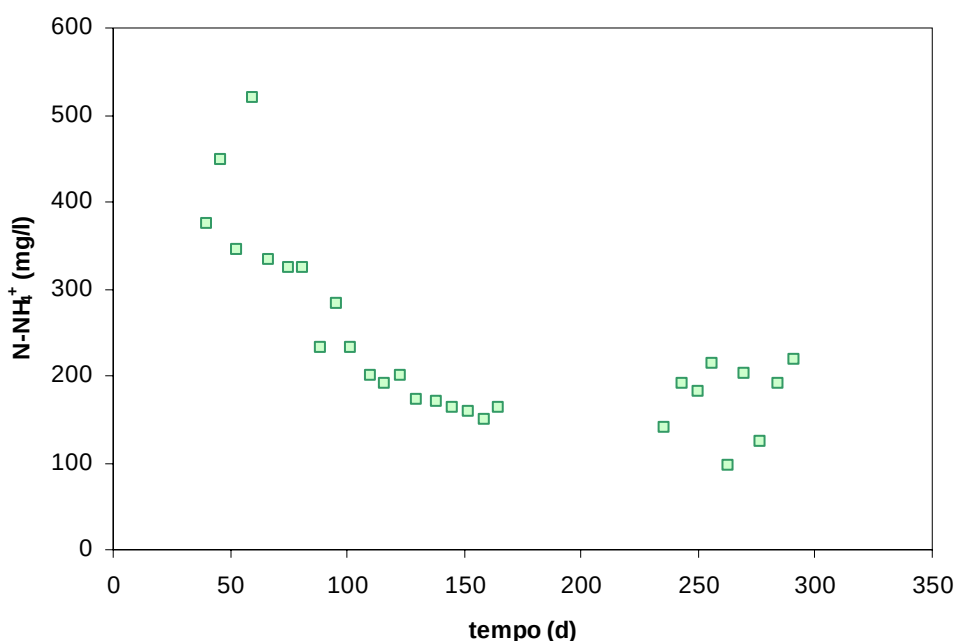


Figura 9. 155 – Profilo temporale dell'azoto ammoniacale nel percolato del reattore Df90

L'azoto totale, mostrato in figura 9.157, presenta valori iniziali di circa 1500 mg/l e valori finali di poco superiori ai 200 mg/l, con un abbattimento complessivo dell'84%; la cinetica di reazione (figura 9.158) è di ordine uno con un andamento che presenta due diverse velocità di consumo.

Le diverse fasi di degradazione possono essere individuate anche confrontando l'andamento dell'azoto organico ottenuto per differenza tra i valori di TKN e di N-NH₄⁺; la concentrazione iniziale, pari a circa 1000 mg/l, si riduce al termine della sperimentazione a poche decine di mg/l con un abbattimento di circa il 99%.

Poiché l'azoto organico viene trasformato nel tempo dai batteri nella forma ammoniacale, il rapporto tra la forma ammoniacale e quella organica dell'azoto tende ad aumentare ed il rapporto $N-NH_4^+/N_{org}$ può essere utilizzato come un indice

dell'età della discarica; nel reattore Df90 tale rapporto, inizialmente pari a 0.34, alla fine della sperimentazione assume un valore maggiore di 14 (figura 9.159).

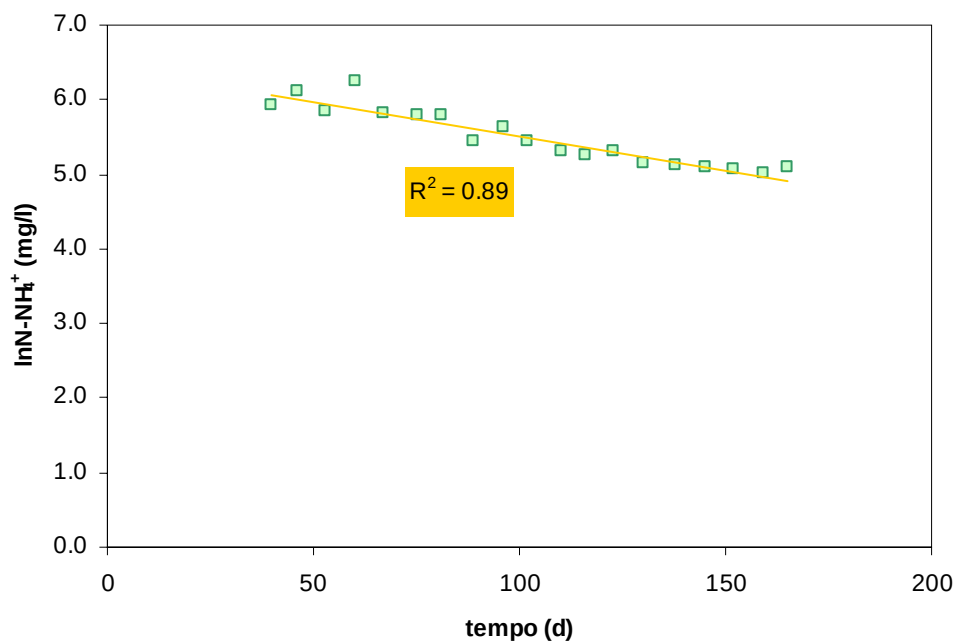


Figura 9. 156 – Cinetica di reazione dell'azoto ammoniacale per il reattore Df90

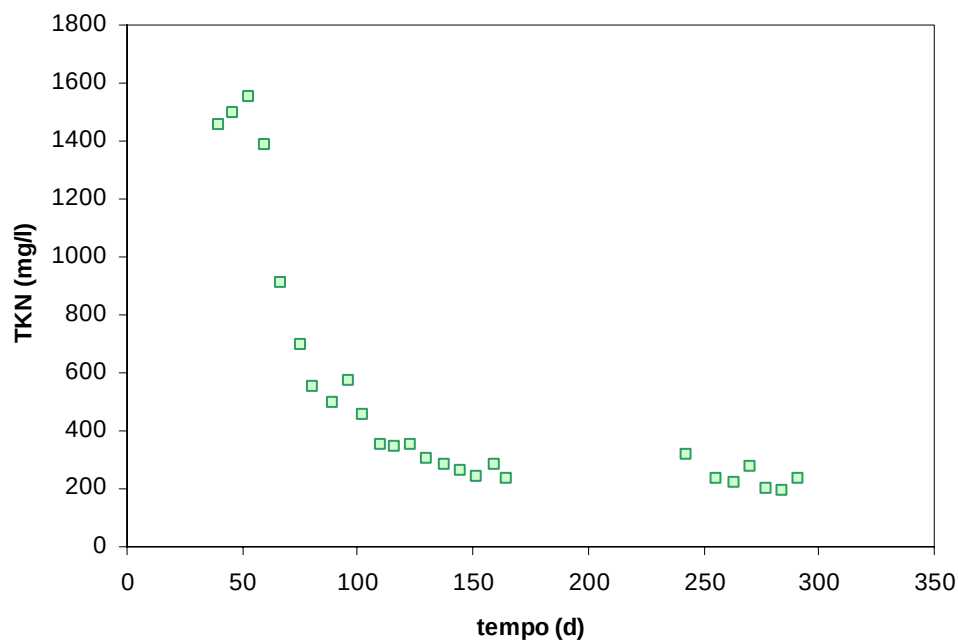


Figura 9. 157 – Profilo temporale del TKN nel percolato del reattore Df90

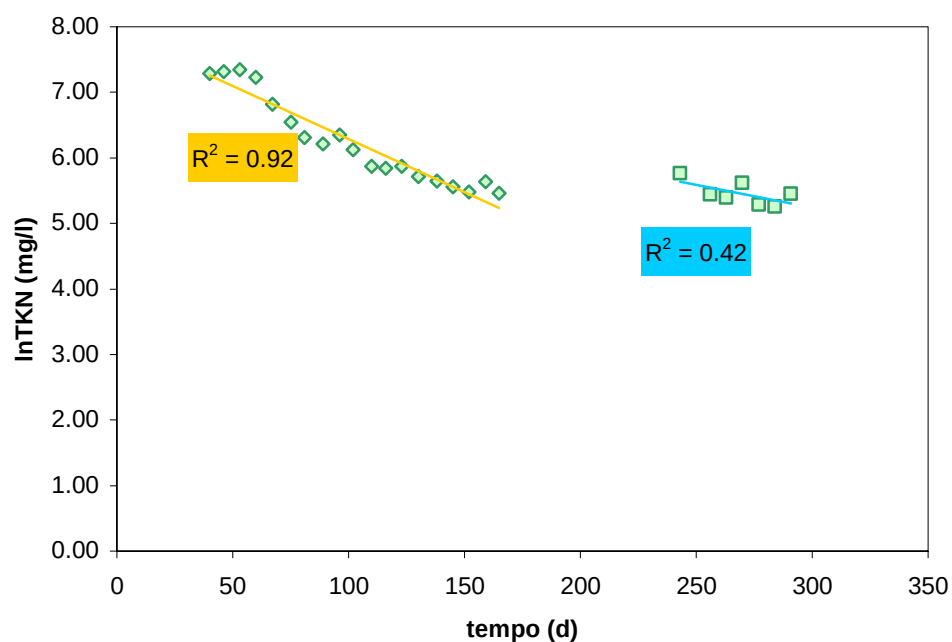


Figura 9.158 – Cinetica di reazione dell'azoto totale per il reattore Df90

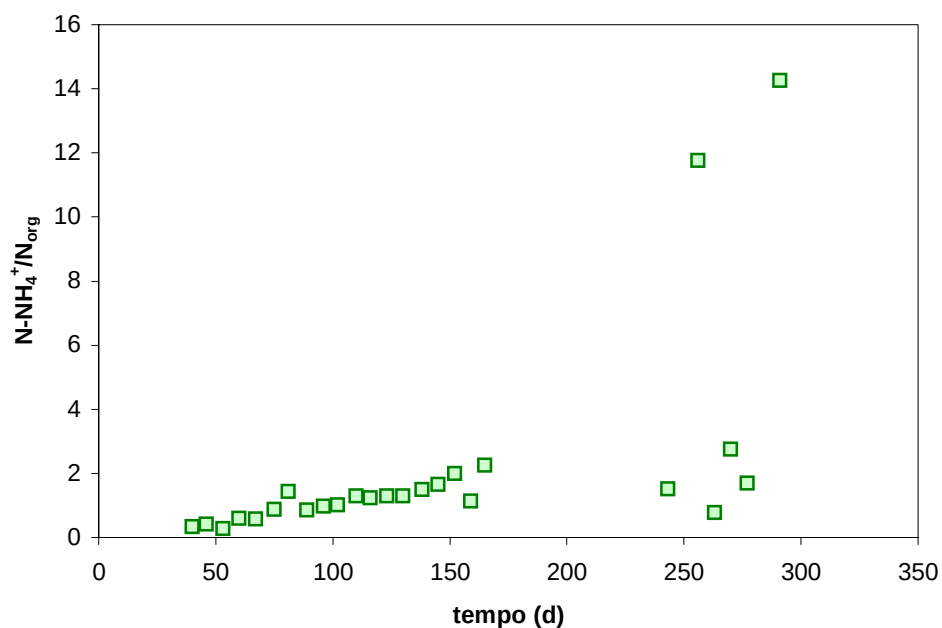


Figura 9.159 – Profilo temporale del rapporto $N-NH_4^+/N_{org}$ nel percolato del reattore Df90

In figura 9.160 viene mostrata l'evoluzione della percentuale di azoto organico e di quello ammoniacale, calcolata rispetto al TKN; il grafico mostra un trend crescente del contenuto di azoto ammoniacale rispetto al totale, a causa di una progressiva ammonificazione dell'azoto organico.

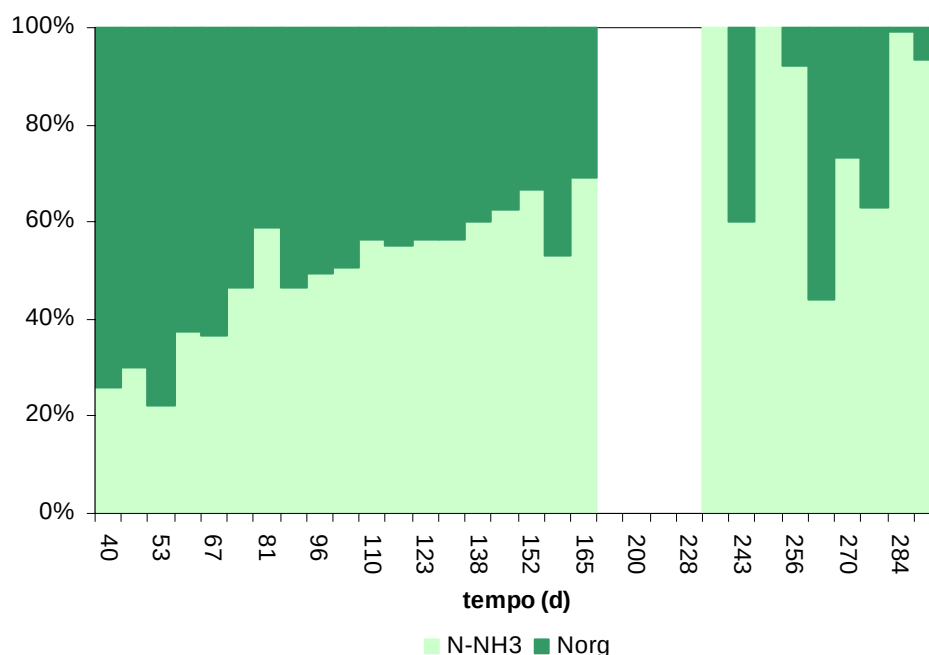


Figura 9.160 – Profilo temporale della percentuale di $N-NH_4^+$ e Norg rispetto al TKN nel percolato del reattore Df90

Per quanto riguarda l'analisi dei principali metalli pesanti, in figura 9.161 viene mostrato l'andamento delle concentrazioni nel tempo: anche in questo caso Zn e Cu sono quelli rilasciati con concentrazioni maggiori rispetto agli altri metalli pesanti; nelle figure 9.162-9.166 sono mostrati in maggior dettaglio i profili temporali delle concentrazioni di ogni singolo metallo, confrontati con i valori di pH rilevati nel percolato.

- il Cd non è stato rilevato nei campioni, presentando concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento, in accordo con le bassissime concentrazioni presenti nel rifiuto di partenza;
- il Cr (figura 9.162) presenta un valore iniziale di 0.42 mg/l e, dopo 150 giorni le concentrazioni oscillano intorno ad un valore costante pari a circa 0.1 mg/l;
- la concentrazione del Cu (figura 9.163) presenta un andamento variabile nel reattore Df90 a partire da concentrazioni di 7 mg/l; le concentrazioni finali, seppur oscillando, si mantengono vicino a 0.8 mg/l, risalendo negli ultimi 100 giorni di sperimentazione fino a circa 1.5 mg/l;
- il Ni (figura 9.164) presenta valori iniziali di circa 2.5 mg/l e decresce fino a concentrazioni oscillanti intorno a 0.5 mg/l;

- i valori iniziali del Pb sono pari a circa 3 mg/l; le concentrazioni finali oscillano intorno a 0.5 mg/l (figura 9.165);

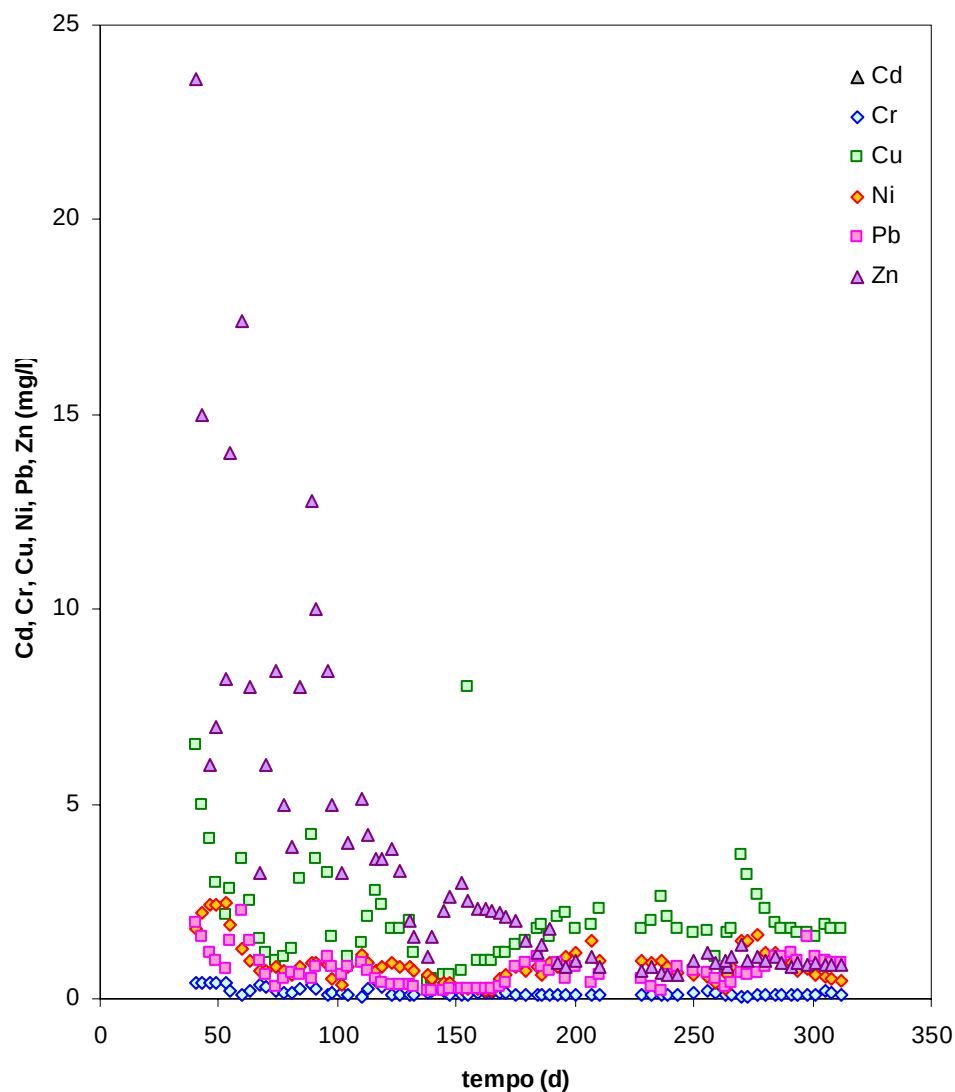


Figura 9. 161 – Profilo temporale dei metalli pesanti nel percolato del reattore Df90

- lo Zn, mostrato in figura 9.166, è l'unico metallo a non presentare evidenti oscillazioni della concentrazioni intorno ad una valore medio; la concentrazione, da circa 25 mg/l iniziali, si riduce alla fine della sperimentazione a valori inferiori ad 1 mg/l.

Le concentrazioni dei metalli pesanti al termine della sperimentazione, eccetto per Cu e Pb, sono tutte inferiori ai limiti fissati dalla normativa (D. Lgs. 152/99) per lo scarico in fognatura.

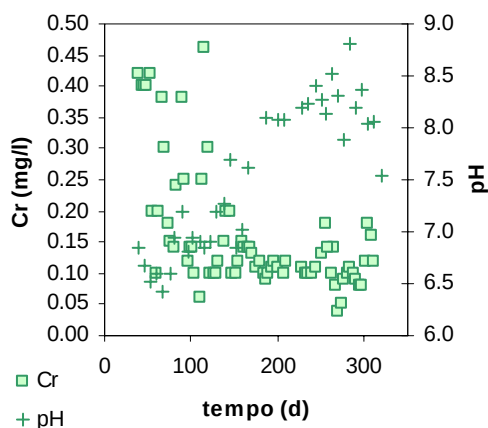


Figura 9. 162 – Profilo temporale del Cr e del pH nel percolato del reattore Df90

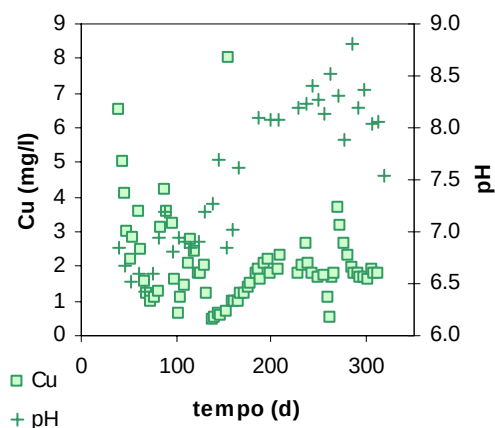


Figura 9. 163 – Profilo temporale del Cu e del pH nel percolato del reattore Df90

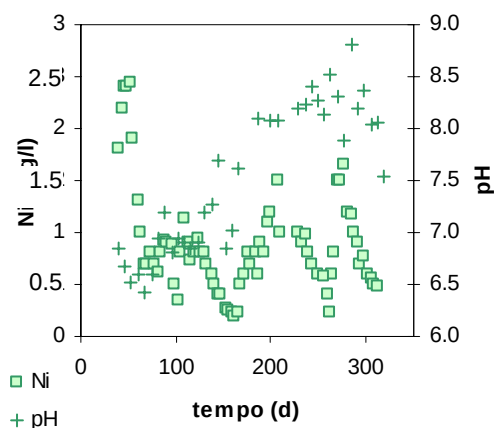


Figura 9. 164 – Profilo temporale del Ni e del pH nel percolato del reattore Df90

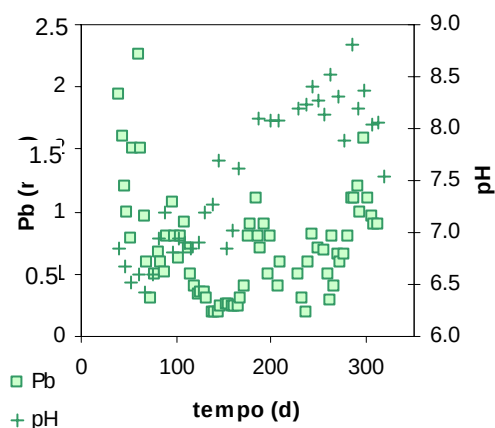


Figura 9. 165 – Profilo temporale del Pb e del pH nel percolato del reattore Df90

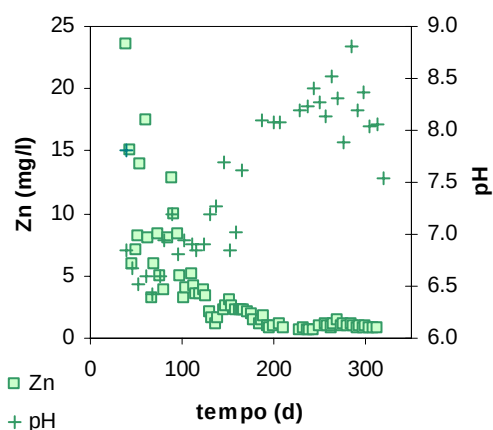


Figura 9. 166 – Profilo temporale dello Zn e del pH nel percolato del reattore Df90

Dal bilancio tra il contenuto iniziale di metalli nella matrice solida ed il quantitativo complessivo rilasciato nel percolato, si osserva che il quantitativo trattenuto nel reattore è molto elevato, sempre superiore al 97%, come mostrato in figura 9.167.

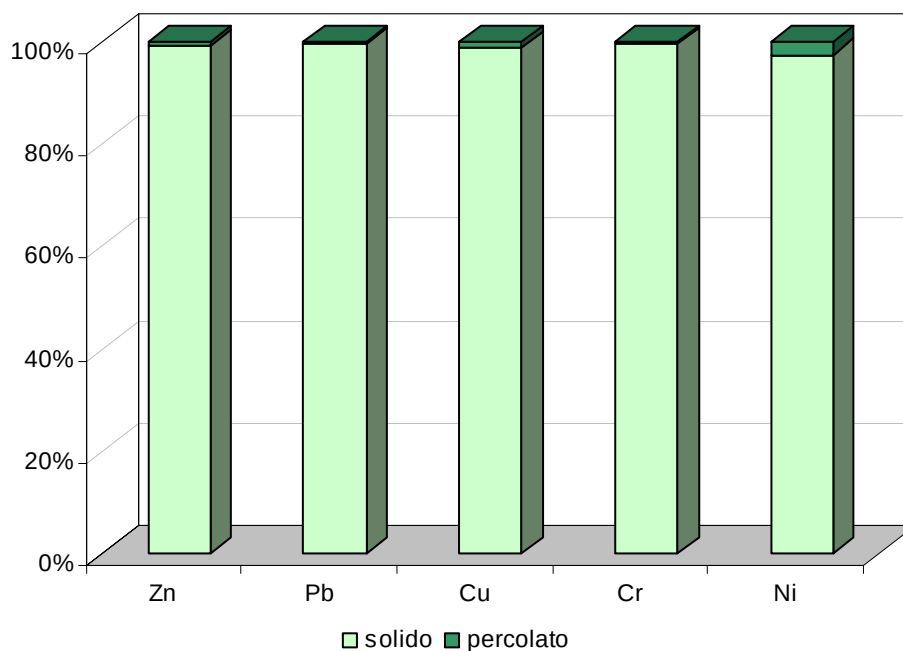


Figura 9. 167 – Percentuale di metalli pesanti trattenuti all'interno del reattore Df90 e rilasciati nel percolato rispetto al contenuto iniziale del rifiuto

Si può concludere che i metalli lisciviati dal percolato sono complessivamente in quantità minime rispetto a quelle presenti inizialmente nella matrice solida; tale fenomeno è strettamente legato alle dinamiche di lisciviazione ed al fatto che l'aliquota dei microinquinanti inorganici non prontamente disponibili rimane fortemente legata e complessata a siti attivi della frazione organica, a conferma dell'elevato grado di stabilizzazione del rifiuto; inoltre, essendo in presenza di pH basici, risultano pressoché assenti i processi di solubilizzazione dei metalli stessi.

9.5.4. Caratterizzazione fisica e prove di laboratorio

9.5.4.1. Caratteristiche fisiche

I rifiuti abbancati in discarica avevano un peso complessivo di 32.65 kg, per un volume occupato di 0,043 m³; da questi dati si sono potuti calcolare i valori presenti in tabella 9.48.

9.5.4.2. Analisi granulometrica

Di seguito viene riportata l'analisi granulometrica in tabella 9.49 e le rispettive curve, ottenute per setacciatura e sedimentazione, su due campioni della FORSU (figura 9.168).

Si osserva che il rifiuto è composto prevalentemente da frazioni assimilabili, per dimensioni, alla sabbia ed al limo+argilla; secondo la classifica A.G.I. il rifiuto viene classificato come una sabbia limosa con frazione fine non plastica (tabella 9.50).

w (%)	γ (kN/m ³)	γ_d (kN/m ³)	n (%)	Sr (%)
22.8	7.6	6.1	69	20.4

Tabella 9. 48 - Parametri fisici

Distribuzione granulometrica FORSU		
Diametro (mm)	Passante cumulato (%)	Passante cumulato (%)
	Campione 1	Campione 2
100.00	100	100
76.20	100	100
63.50	100	100
38.10	100	100
25.40	100	100
19.05	100	100
12.70	100	100
9.51	100	99.77
4.76	97.67	98.50
2.00	85.45	87.27
1.19	71.79	73.78
0,50	54.16	55.09
0,42	50.49	51.85
0,25	42.61	43.40
0,149	34.96	35.94
0,074	30.01	31.54

Tabella 9. 49 – Analisi granulometrica della FORSU utilizzata per il reattore Df90

9.5.4.3. Prova Proctor

Di seguito viene riportato il digramma $w\%-\gamma_d$, dal quale si evidenzia il $w\%$ *optimum* e il γ_{d-max} (tabella 9.51 e figura 9.169). Il γ_d massimo è pari a 9.5 kN/m^3 ed il contenuto di acqua corrispondente è pari al 45%.

Diametro vaglio	Passante cumulado (%)	Frazione granulometrica (%)	
3 in (75 mm)	100	ghiaia	2
No. 4 (4.75 mm)	97.7	Sabbia	68
No. 200 (0.075 mm)	30.0	Limo+argilla	30

Tabella 9. 50 – Caratteristiche granulometriche della FORSU utilizzata per il reattore Df90

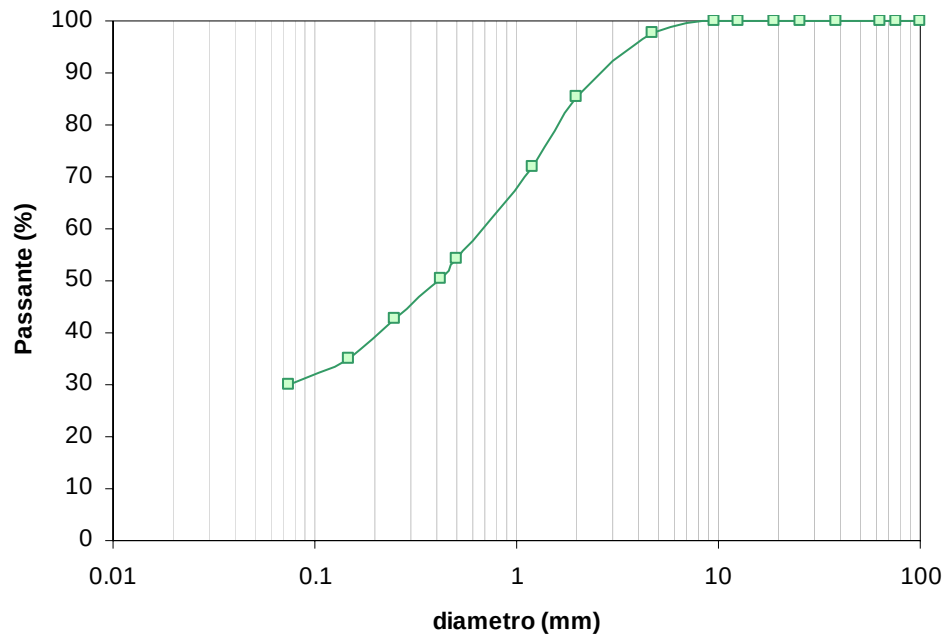


Figura 9. 168 - Curva granulometrica della FORSU utilizzata per il reattore Df90

w (%)	γ_d (kN/m ³)
22.2	8.51
31.3	9.11
40.0	9.46
48.4	9.38
61.4	8.39

Tabella 9. 51 - Prova Proctor standard

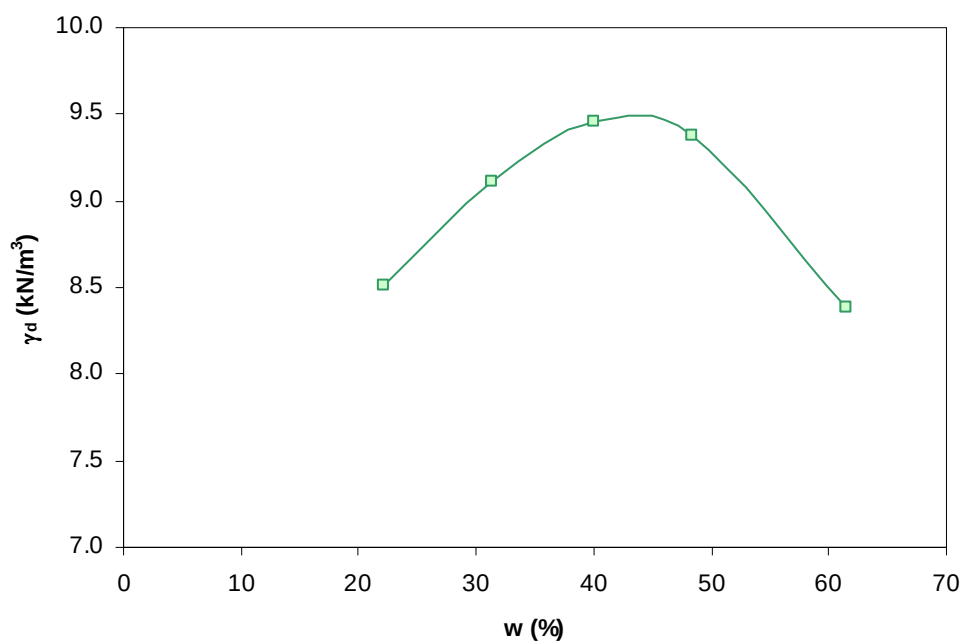


Figura 9.169 - Curva di Proctor standard

9.5.4.4. Prova triassiale

Nel grafico di figura 9.170 sono riportate le curve sforzi-deformazioni di tre provini di FORSU consolidati con pressioni di cella σ_3 pari a 50, 100 e 200 kPa rispettivamente.

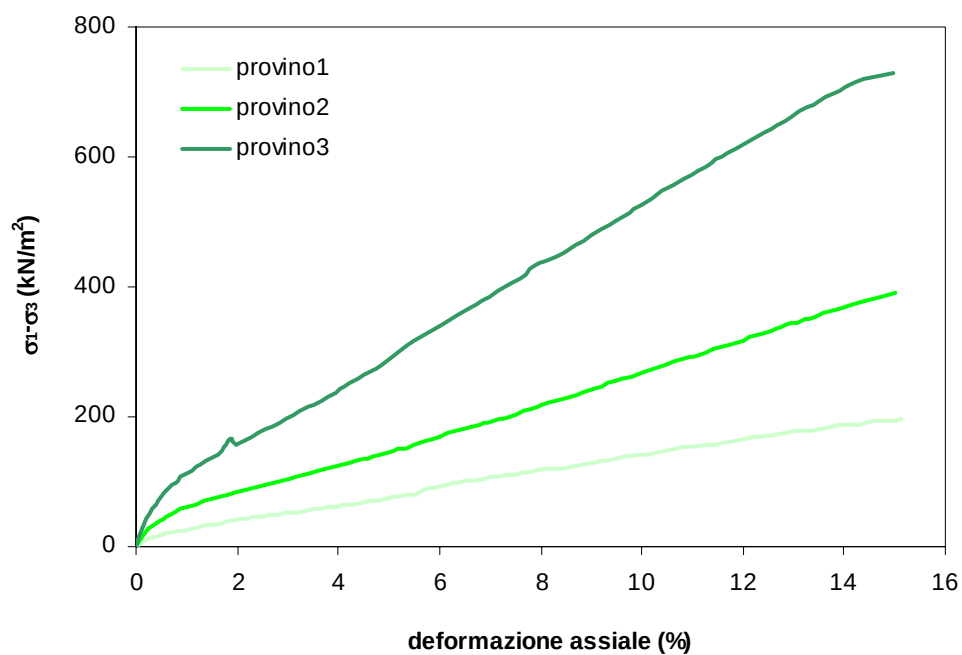


Figura 9.170 – Prove triassiali su tre provini della FORSU

Dai risultati ottenuti è possibile trarre alcune conclusioni:

- tutte le curve presentano un andamento simile, nel quale è possibile riconoscere una sola fase ad andamento pressoché lineare;
- la consolidazione iniziale a cui i campioni sono soggetti all'inizio ha un effetto visibile nella “fase preliminare” del processo; la deformazione iniziale diminuisce all'aumentare della pressione di consolidazione;
- in nessuno dei tre campioni è riconoscibile un dominio di plasticizzazione del materiale.

E' possibile attribuire ai rifiuti parametri di resistenza al taglio “fittizi”, scelti in funzione del livello di deformazione che si intende tollerare. Nelle figure 9.171-9.173 sono riportati i diagrammi di Mohr per diversi livelli di deformazione e nella tabella 9.52 i parametri di resistenza al taglio corrispondenti.

Deformazione (%)	c' (kN/m ²)	ϕ (°)
2	3.9	13
5	4	21
10	10.2	33
15	8.3	39

Tabella 9. 52 – Parametri di resistenza al taglio “fittizi”

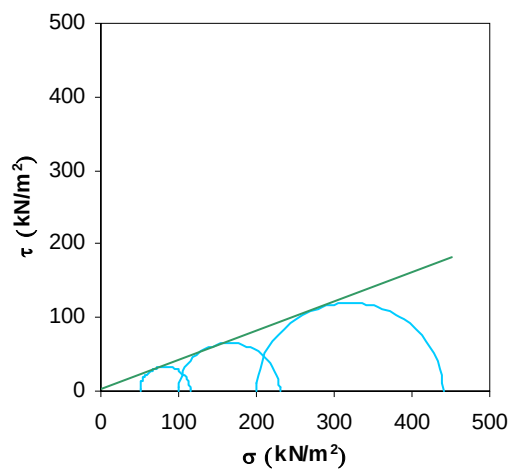


Figura 9. 171 – Diagramma di Mohr per $\epsilon_a(\%)=5$

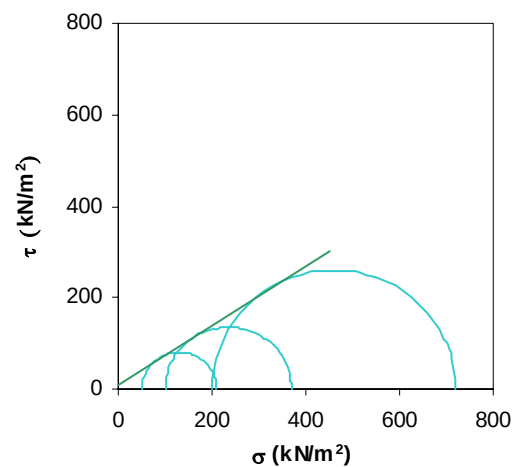


Figura 9.172 – Diagramma di Mohr per $\epsilon_a(\%)=10$

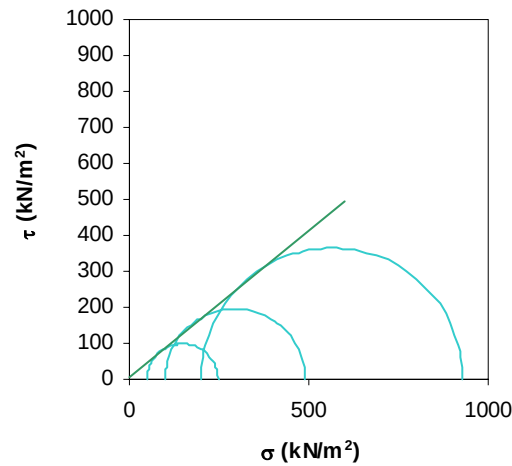


Figura 9. 173 – Diagramma di Mohr per $\varepsilon_a(\%)=15$

In figura 9.174 si osserva come il comportamento del corpo rifiuti segua le leggi del modello rigido plastico: ad elevati valori dei parametri di resistenza corrispondono deformazioni elevate; di conseguenza, in sede di progetto di una discarica, occorrerà prendere in considerazione parametri di resistenza fittizi bassi. Infatti ad essi corrispondono basse deformazioni e si presuppone, quindi, che il corpo discarica, progettato in base a tali parametri, assuma una condizione di stabilità.

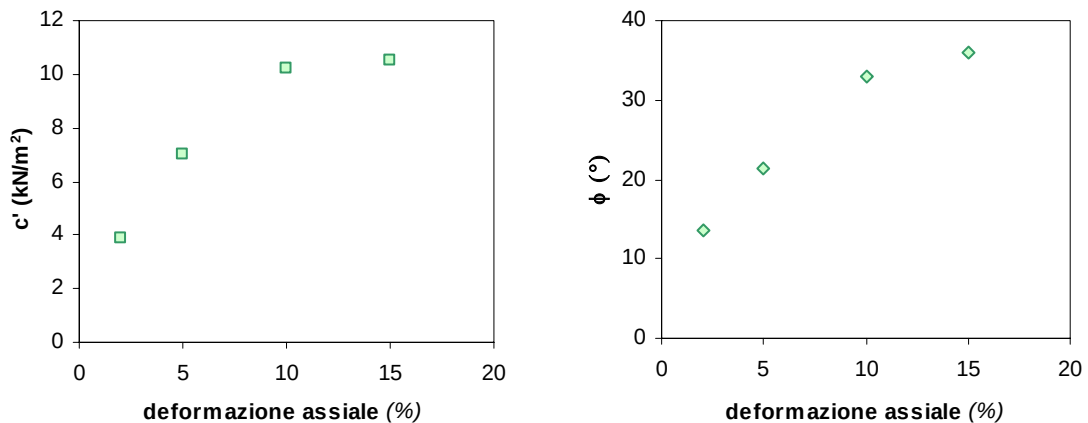


Figura 9. 174 – Coesione (c') e angolo di attrito (ϕ) per la FORSU utilizzata nel reattore Df90

9.5.5. Studio dei cedimenti della matrice solida nel tempo

I cedimenti hanno inizio a partire dal giorno 12 ed il cedimento complessivo raggiunto al termine della sperimentazione è stato di 19 mm (circa 3% dell'altezza iniziale dei rifiuti), come mostrato in figura 9.175. E' possibile individuare due diversi profili:

durante i primi 80 giorni la ridotta attività di biodegradazione, che causa un ridotto consumo di sostanza organica, produce anche limitati cedimenti; a seguito dell'acclimatazione dei microrganismi, con l'instaurarsi delle condizioni metanigene, si assiste ad un più rapido incremento dei cedimenti.

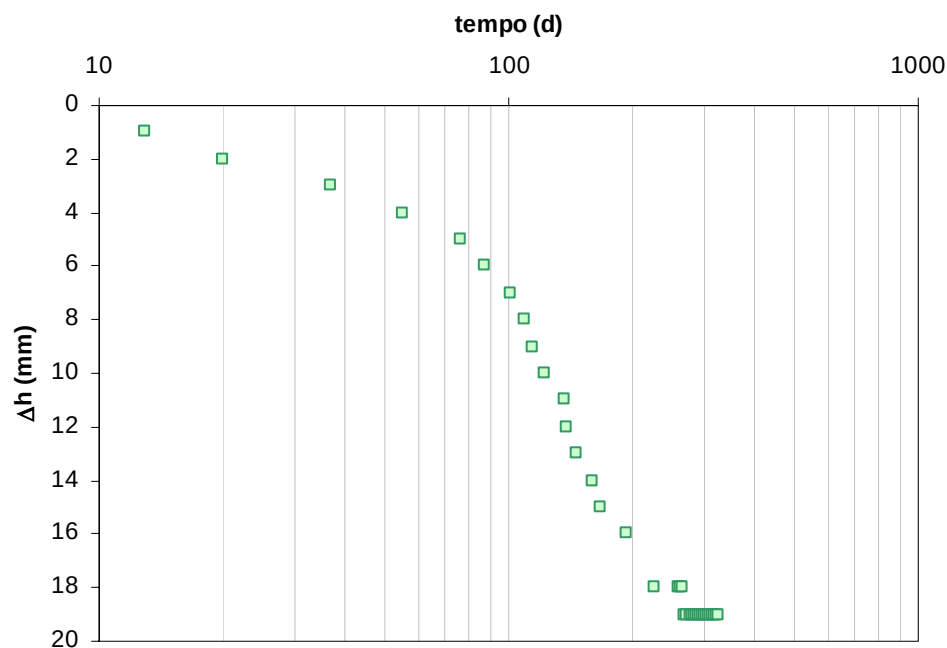


Figura 9.175 – Profilo temporale dei cedimenti nel reattore Df90

La ridotta entità dell'abbassamento dei rifiuti è dovuta principalmente alla lenta velocità di biodegradazione della frazione organica non prontamente biodegradabile presente inizialmente nella matrice solida.

I cedimenti sono molto ben correlabili con COD, BOD₅ (figura 9.176) e pH (figura 9.177): dopo 100 giorni circa il cedimento aumenta in maniera più evidente con un aumento della velocità, dovuto all'instaurarsi delle condizioni metanigene ed alla conseguente aumentata attività di biodegradazione della sostanza organica da parte dei microrganismi; la fase di accelerazione dei cedimenti corrisponde infatti alla fase di maggiore consumo della sostanza organica (rapida diminuzione del BOD₅ e del COD) ed all'aumento del pH.

Simili correlazioni (Boni *et al.*, 2003; Boni *et al.*, 2004) possono essere effettuate tra i cedimenti, i STV, l'IRD, il grado di umificazione ed il contenuto di CSR nel rifiuto, come mostrato nelle figure 9.178, 9.179, 9.180 e 9.181 rispettivamente; la fase di

accelerazione dei cedimenti (giorni 100-230) corrisponde infatti alla fase di riduzione massima dei STV, dell'IRD ed alla fase di crescita massima del grado di umificazione e del contenuto di batteri strettamente anaerobi, come i solfato riduttori.

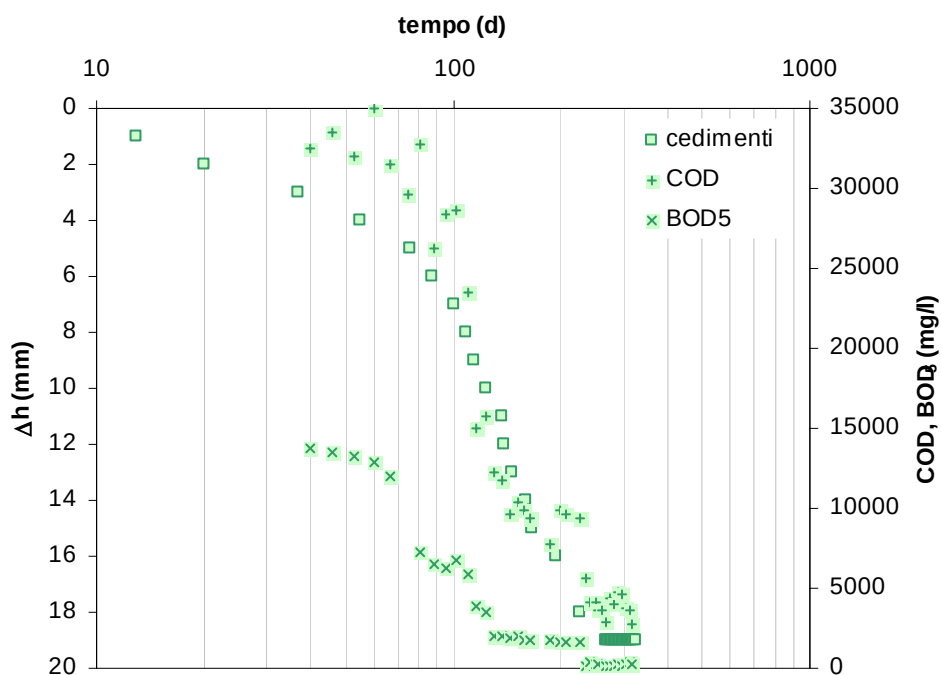


Figura 9. 176 – Profilo temporale dei cedimenti, del COD e del BOD₅ nel reattore Df90

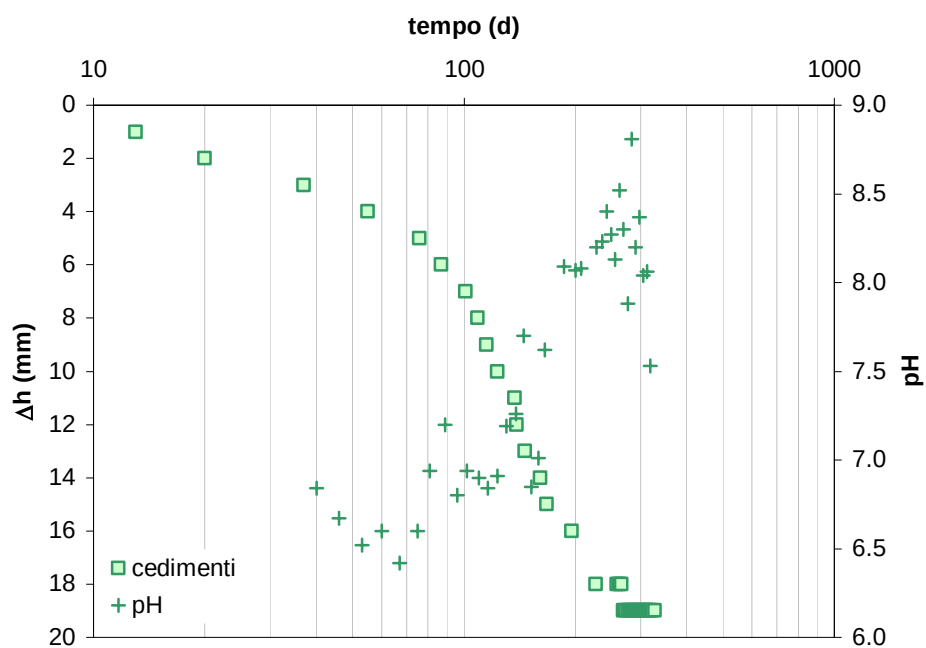


Figura 9. 177 – Profilo temporale dei cedimenti e del pH nel reattore Df90

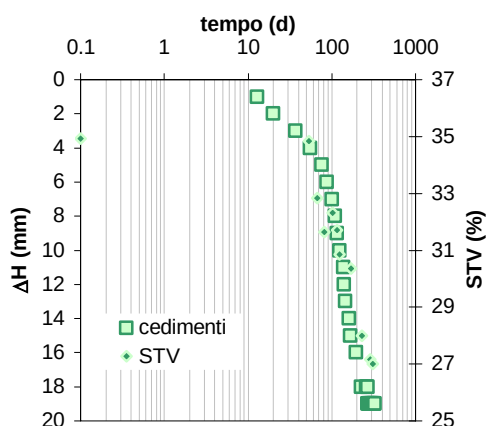


Figura 9.178 – Profilo temporale dei cedimenti nella discarica Df90 e dei STV nel reattore Df90'

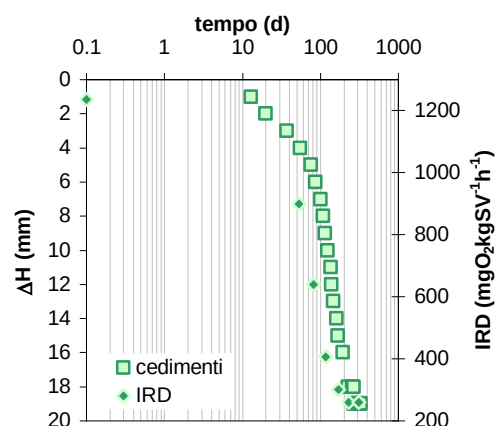


Figura 9.179 – Profilo temporale dei cedimenti nella discarica Df90 e dell'IRD nel reattore Df90'

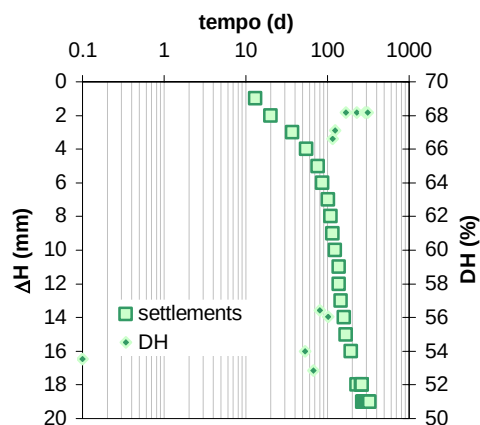


Figura 9.180 – Profilo temporale dei cedimenti nella discarica Df90 e del DH nel reattore Df90'

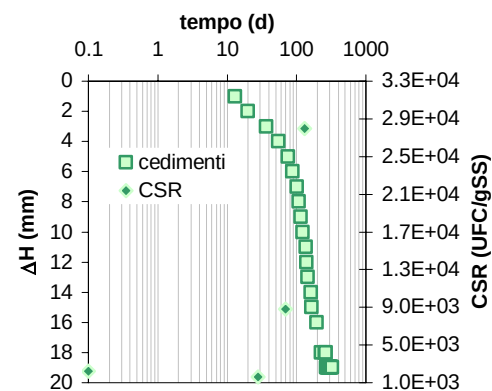


Figura 9.181 – Profilo temporale dei cedimenti nella discarica Df90 e dei CSR nel reattore Df90'

9.6. Co-smaltimento FORSU e scorie da incenerimento: confronto tra gestione anaerobica gestione semiaerobica

La discarica tradizionale, sede di processi di conversione della frazione organica dei rifiuti in biogas in condizioni anaerobiche, sembra essere diventata non adatta allo smaltimento finale e rappresenta un rilevante pericolo per l'ambiente. I principali rischi sono associati alla tossicità del percolato prodotto e alla lentezza del processo di degradazione che determina serie problematiche ambientali anche dopo centinaia di anni; Stegmann e Heyer (2001) ritengono l'azoto presente nel percolato in

concentrazioni significative anche dopo centinaia di anni; Kylefors e Lagerkvist (1997) hanno valutato la necessità di circa 800 anni affinché la concentrazione di cloruri nel percolato raggiunga valori prossimi a 10 mg/l. Una gestione in condizioni aerobiche o semi-aerobiche invece, consente la degradazione delle sostanze putrescibili in tempi relativamente brevi, accelerando il processo mediante un corretto apporto di aria e di acqua.

L'esperienza di laboratorio svolta mira a determinare l'influenza delle condizioni ambientali (anaerobiche, semi-aerobiche) sul processo di degradazione dei rifiuti, sulla qualità del percolato prodotto, sul trasferimento dei metalli pesanti dalla fase solida a quella liquida e sul comportamento meccanico del cumulo durante l'evoluzione del processo.

Nella tabella 9.53 viene mostrata la caratterizzazione iniziale dei rifiuti utilizzati per i reattori Dms e Dma, che si dimostrano molto simili, rendendo confrontabili i risultati ottenuti dalle due sperimentazioni.

Parametro	Dma	Dms
pH	9.49	9.52
U (%)	36.29	33.59
Ur (%)	4.57	3.18
STV (%)	51.46	51.77
TOC (%)	29.09	27.61
TKN (%)	2.07	2.05
Cl⁻ (mg/kg)	5141	5034.40
TEC (%)	1.18	3.51
HA (%)	0.77	1.29
FA (%)	1.13	0.19
IRD_{FORSU} (mgO₂·kgSV⁻¹·h⁻¹)	2935	2935

Tabella 9. 53 – Caratterizzazione iniziale dei rifiuti utilizzati nei reattori Dms e Dma

9.6.1. Monitoraggio degli apporti idrici e produzione di percolato

Viene di seguito riportato in figura 9.182 l'andamento del rapporto V_{in}/V_{out} nel tempo per i due reattori; dal confronto è stato possibile osservare come nel reattore anaerobico

Dms il valore di tale parametro sia essenzialmente influenzato dall'evoluzione strutturale della matrice solida e dalla conseguente riduzione della permeabilità.

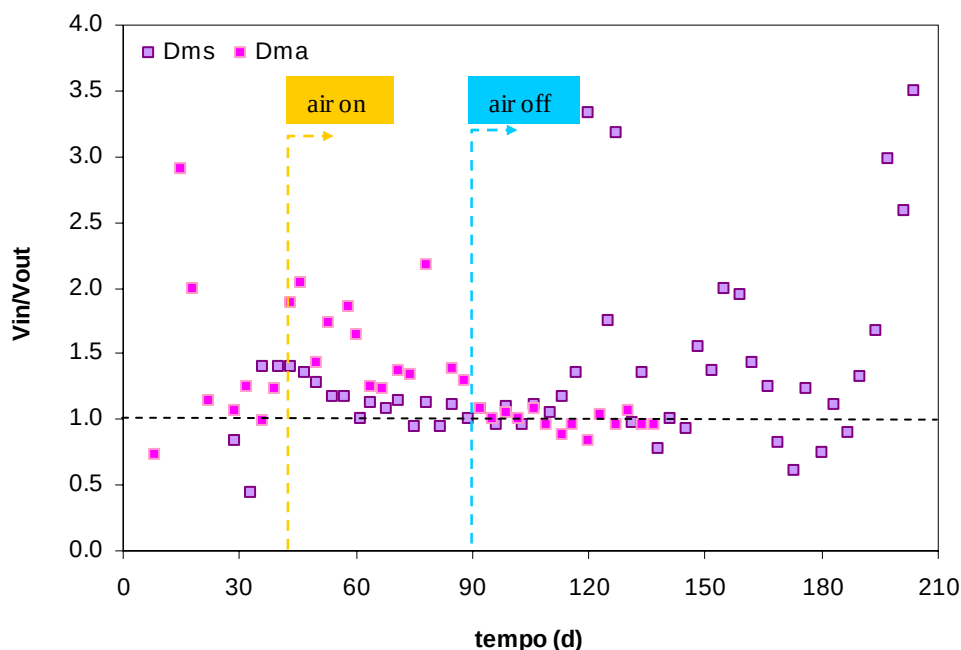


Figura 9.182 – Profilo temporale del rapporto V_{in}/V_{out} nei reattori Dms e Dma

A seguito del giorno 100 è possibile infatti osservare un'irregolare riduzione del volume di percolato prodotto, probabilmente associato alla difficoltà che l'acqua ha nel permeare all'interno dell'ammasso a causa della formazione di strati a bassa permeabilità. Nel reattore Dma invece, la variabilità del rapporto V_{in}/V_{out} sembra essere influenzata principalmente dall'attivazione del sistema di aerazione: a seguito del giorno 20 il rapporto sembra stabilizzarsi intorno all'unità; all'attivazione del sistema di aerazione, il giorno 37, il repentino incremento della temperatura interna del reattore determina la comparsa di fenomeni di evaporazione che portano alla riduzione del volume di percolato in uscita; tale riduzione probabilmente è associata anche a fenomeni di trascinamento indotti dal flusso di aria ascendente. A sostegno di tale ipotesi è possibile osservare come a partire dal giorno 60, malgrado la riduzione della temperatura interna dell'ammasso, il valore del rapporto V_{in}/V_{out} si sia stabilizzato su valori prossimi ad 1.5 fino al giorno 90. Successivamente, l'interruzione dell'aerazione, quindi la cessazione di fenomeni di evaporazione apprezzabili e dei fenomeni di trascinamento causati dal flusso di aria ascendente, ha consentito al parametro di

stabilizzarsi su valori prossimi all'unità fino al termine della sperimentazione. È possibile affermare, dunque, che la gestione semi-aerobica determina una riduzione della produzione di percolato.

9.6.2. Monitoraggio della temperatura interna dei reattori

È possibile osservare come nella fase precedente all'attivazione del sistema di aerazione, la temperatura interna, in entrambi i casi, segua l'andamento della temperatura ambiente con oscillazioni di circa 1-2°C (figura 9.183).

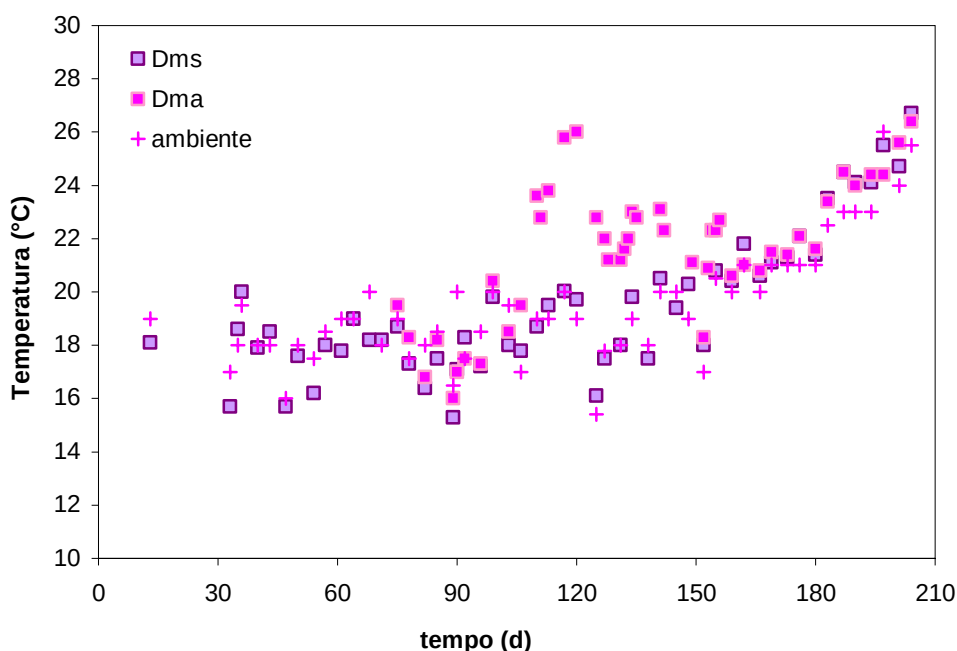


Figura 9. 183 – Profilo temporale della temperatura nei reattori Dms e Dma

Tale comportamento caratterizza il reattore anaerobico Dms durante tutta la sperimentazione; l'attivazione dell'aerazione per il reattore Dma, invece, determina un repentino incremento della temperatura interna, che indica l'attivazione delle condizioni aerobiche: l'energia ottenuta dalla bioossidazione della frazione prontamente degradabile della sostanza organica (sorgente di carbonio dei microrganismi), viene infatti in parte utilizzata nel metabolismo, mentre la rimanente quota viene convertita in calore, determinando un innalzamento della temperatura interna superiore a 7°C. La degradazione, proseguendo, consuma la frazione prontamente disponibile e rallenta il suo decorso a causa della presenza di sostanze biorefrattarie: la quantità di calore

prodotta si riduce e determina una progressiva riduzione della temperatura interna, fino a stabilizzarsi a circa 2°C sopra la temperatura esterna. Al termine della fase aerobica, la temperatura interna riprende l'andamento della temperatura esterna con oscillazioni di circa 0.5-1 °C.

9.6.3. Monitoraggio del percolato prodotto dai reattori Dms e Dma

Il monitoraggio dei principali parametri biochimici del percolato è stato condotto per circa 200 giorni nel caso del reattore Dms e 140 giorni circa per il reattore Dma, essendo stato allestito quest'ultimo circa due mesi dopo il primo.

Per quanto riguarda l'andamento del pH, mostrato in figura 9.184, entrambi i reattori presentano valori iniziali debolmente acidi e prossimi a 6.8; i valori successivi tendono a decrescere fino ad un minimo di 5.93 per il reattore anaerobico Dms intorno al giorno 60. Per quanto riguarda il reattore semi-aerobico Dma, l'attivazione dell'impianto di aerazione determina un rapido incremento, probabilmente a causa dello strippaggio della CO₂, che consente al pH di portarsi, dopo circa 15 giorni, al valore 7.79. Successivamente si stabilizza intorno a 7.5 fino alla fine della fase di gestione aerobica; interrotta la fornitura di aria, il valore del pH si riduce per mantenersi su valori prossimi alla neutralità fino alla fine della sperimentazione.

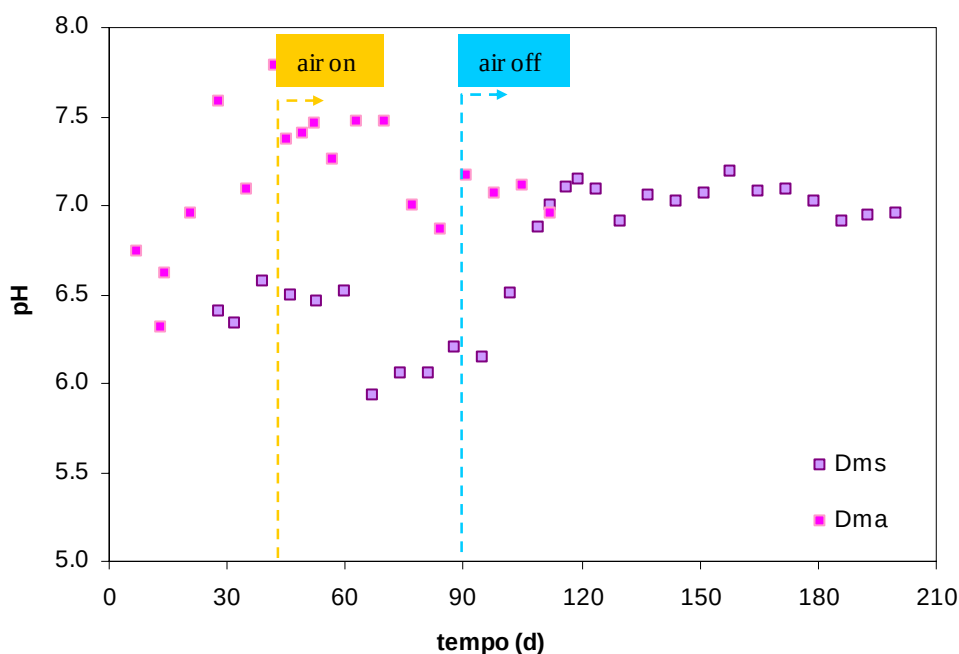


Figura 9.184 – Profilo temporale del pH nel percolato dei reattori Dma e Dms

Per il reattore Dms il ritorno a valori prossimi alla neutralità è stato invece osservato dopo circa 100 giorni. Da tale comportamento è possibile osservare che, all'effetto positivo che le scorie hanno nel limitare la durata e l'intensità della fase acida anticipando così la successiva fase metanigena, sia possibile, mediante una gestione aerobica del processo, mantenere il pH al di sopra dei valori di neutralità limitando ulteriormente la fase acida iniziale che caratterizza il processo anaerobico.

Le concentrazioni iniziali di COD che caratterizzano il percolato prodotto dai due reattori sono molto simili e compresi tra 55000 e 60000 mg/l (figura 9.185).

Dal confronto dei livelli di concentrazione del COD e delle curve cumulate di rilascio, è possibile osservare l'esistenza di due meccanismi di rimozione della sostanza organica:

- degradazione biologica della sostanza organica;
- dilavamento della sostanza organica (wash out).

Nei processi aerobici sono compresenti un'intensa fase catabolica, demolitiva, e una fase anabolica, costruttiva, nella quale i composti organici più semplici e reattivi (proteine, lipidi, carboidrati, emicellulose e parte delle cellulose) vanno incontro a trasformazioni più o meno intense; la restante parte delle cellulose, la lignina e la porzione minerale associata a quella organica, subiscono dei processi di riorganizzazione meno profondi.

È proprio la frazione prontamente degradabile, che viene rapidamente degradata all'attivazione del sistema di aerazione e determina un rapido decremento della concentrazione di COD nel percolato: è infatti possibile osservare al giorno 90 (giorno in cui è avvenuta l'interruzione dell'aerazione) dei valori di COD prossimi a 10000 mg/l per il reattore Dma; valori simili sono invece osservabili per il reattore Dms solo dopo circa 140 giorni nella fase metanigena stabile. A parità di intervallo temporale (140 giorni), l'abbattimento è stato del 50% circa per il reattore anaerobico Dms e dell'80% per il reattore semi-aerobico Dma.

Lo studio delle curve cumulate di rilascio, normalizzate rispetto al contenuto in solidi totali volatili, consente di osservare con maggior chiarezza l'effetto della degradazione della sostanza organica ad opera dei batteri aerobici. Infatti, per la discarica semi-aerobica è possibile osservare, a causa di un processo degradativo più intenso, un rilascio cumulato inferiore (figura 9.186).

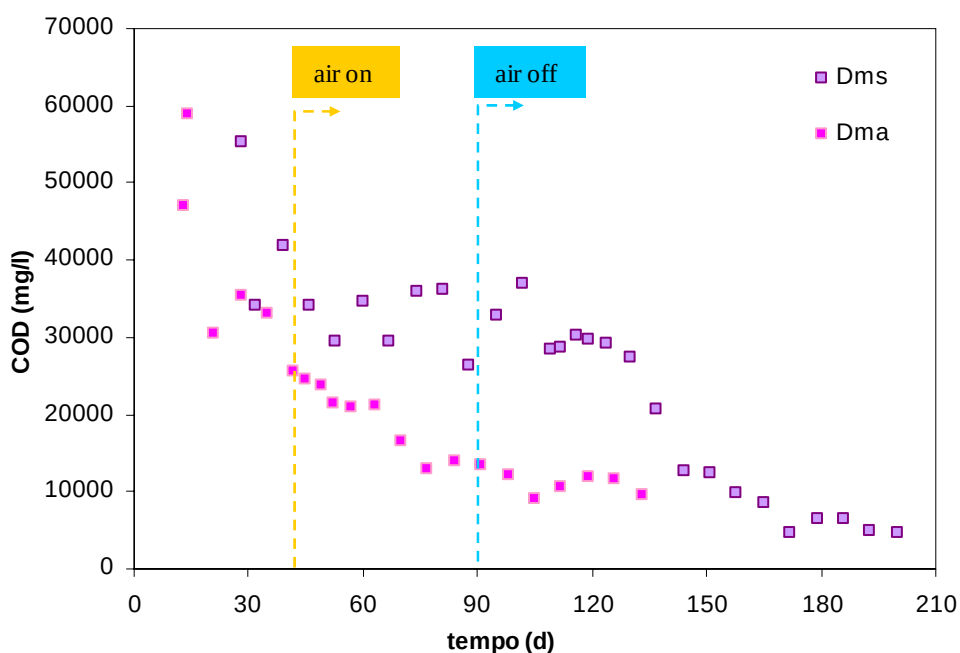


Figura 9.185 – Profilo temporale del COD nel percolato dei reattori Dms e Dma

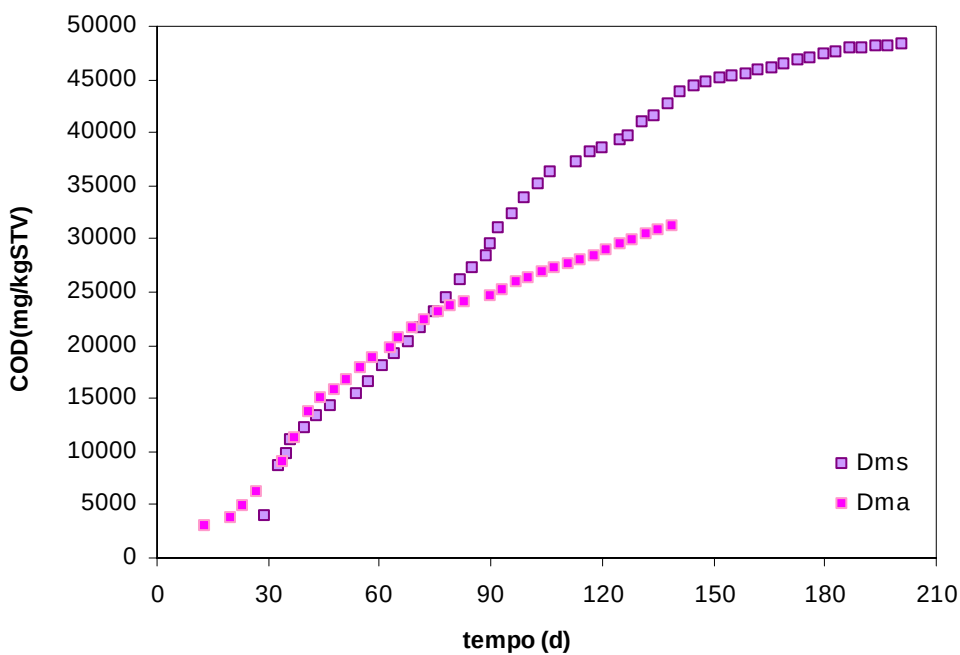


Figura 9.186 – Curve cumulate di rilascio del COD normalizzato rispetto ai STV per il percolato dei reattori Dms e Dma

I cloruri mostrano per entrambi i reattori concentrazioni ed andamenti molto simili (figura 9.187), essendo anche il contenuto di cloruri nella matrice solida pressoché uguale ed essendo sottoposti a semplice lisciviazione. Dal grafico di figura 9.188 è possibile comunque osservare come il rilascio dal reattore Dma sia leggermente

superiore, mentre nel reattore Dms sembra stabilizzarsi nella fase finale, dopo il giorno 180; a parità di intervallo temporale (140 giorni), nel reattore Dms è stato osservato un decremento pari al 63%, nel reattore Dma è stato invece del 72%.

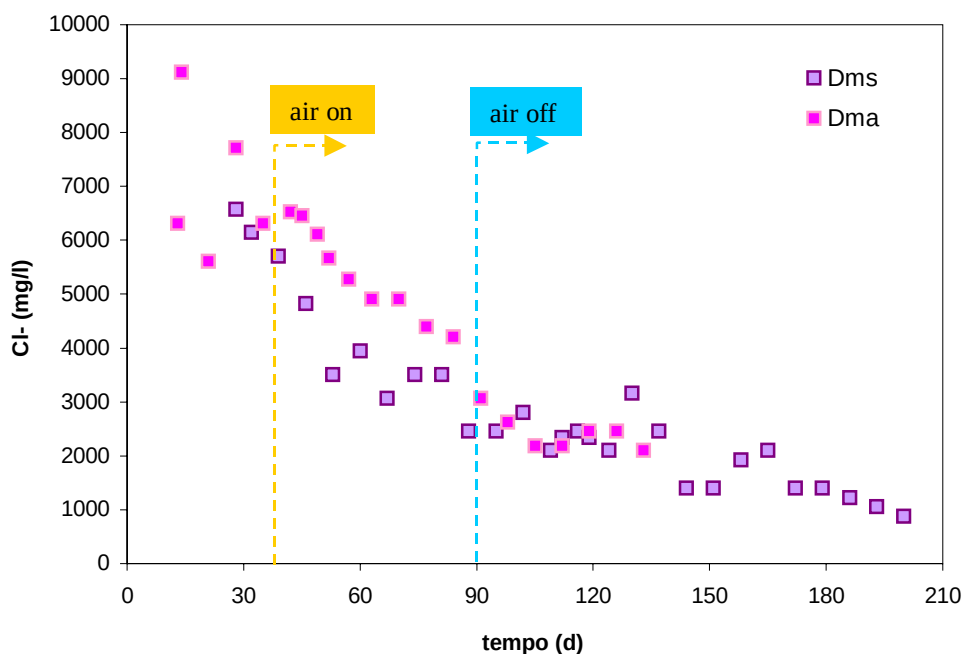


Figura 9.187 – Profilo temporale dei cloruri nel percolato dei reattori Dms e Dma

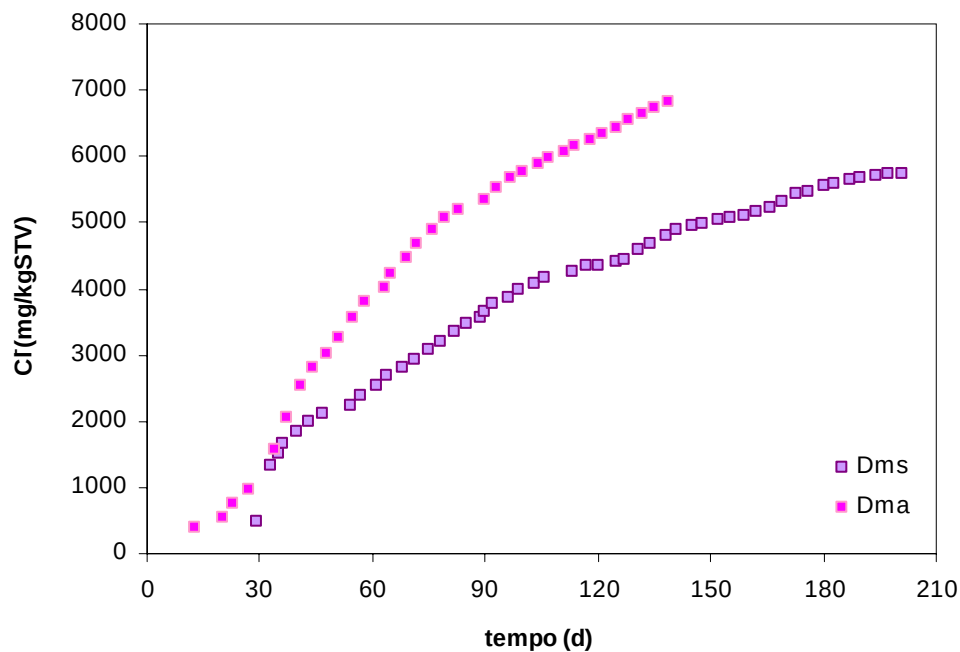


Figura 9.188 - Curve cumulate di rilascio dei cloruri nel percolato dei reattori Dms e Dma normalizzate rispetto ai STV

Per quanto riguarda l'azoto ammoniacale, i campioni iniziali erano caratterizzati da concentrazioni prossime a 1200 mg/l per entrambi i reattori. A seguito dell'accensione dell'impianto di aerazione nel reattore Dma, è stato possibile osservare un rapido decremento causato dall'ossidazione dell'ammoniaca, che ha portato, al termine della fase aerobica, ad una concentrazione di circa 50 mg/l. Nello stesso arco temporale la riduzione di tale parametro nel reattore anaerobico Dms, determinata principalmente dal dilavamento, ha prodotto campioni caratterizzati da concentrazioni prossime a 700 mg/l, come mostrato in figura 9.189. Dopo 140 giorni di sperimentazione, il decadimento è stato del 40% per il reattore anaerobico Dms, quasi del 95% per il reattore semi-aerobico.

Dallo studio delle curve cumulate di rilascio (figura 9.190), è possibile osservare come, nel caso di gestione semi-aerobica, al meccanismo di rimozione per dilavamento si affianchi un processo di rimozione dovuto alla nitrificazione dell'azoto ammoniacale, con un rilascio nettamente minore.

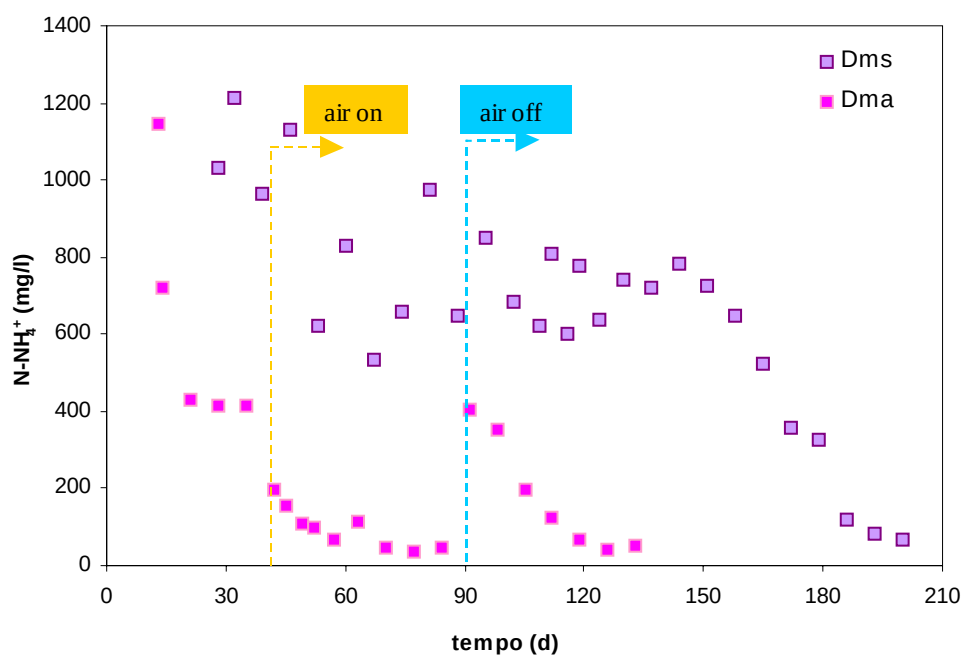


Figura 9.189 – Profilo temporale dell'azoto ammoniacale nel percolato dei reattori Dms e Dma

L'andamento dell'azoto totale risente ovviamente del processo di nitrificazione dell'ammoniaca durante la fase di gestione aerobica. Le concentrazioni iniziali di TKN, come mostrato in figura 9.191, sono confrontabili e comprese tra 3000 e 4000 mg/l per

entrambi i reattori; è possibile osservare che alla lentezza che caratterizza il decadimento nel reattore Dms con riduzione della concentrazione di azoto fino a circa 1000 mg/l durante i primi 140 giorni di sperimentazione a causa essenzialmente del dilavamento, si contrappone la rapida riduzione indotta dalla fase di gestione aerobica che, per il reattore Dma, porta dopo 140 giorni a concentrazioni di circa 400 mg/l. In termini di decremento percentuale, nell'arco di 140 giorni, è stato osservato un decadimento del 72% per il reattore Dms, dell'88% per Dma.

Le curve di rilascio cumulate normalizzate rispetto ai STV (figura 9.192), confermano tale comportamento ed evidenziano che la gestione semiaerobica consente di anticipare le condizioni di plateau di circa 60 giorni, con un rilascio nettamente minore.

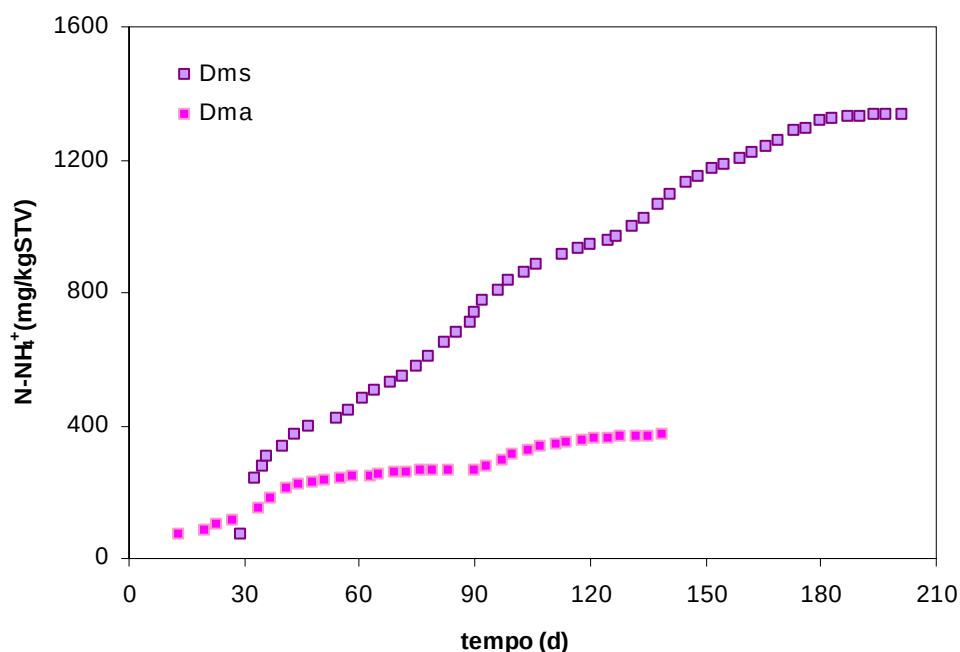


Figura 9.190 - Curve cumulate di rilascio dell'azoto ammoniacale nel percolato dei reattori Dms e Dma normalizzate rispetto ai STV

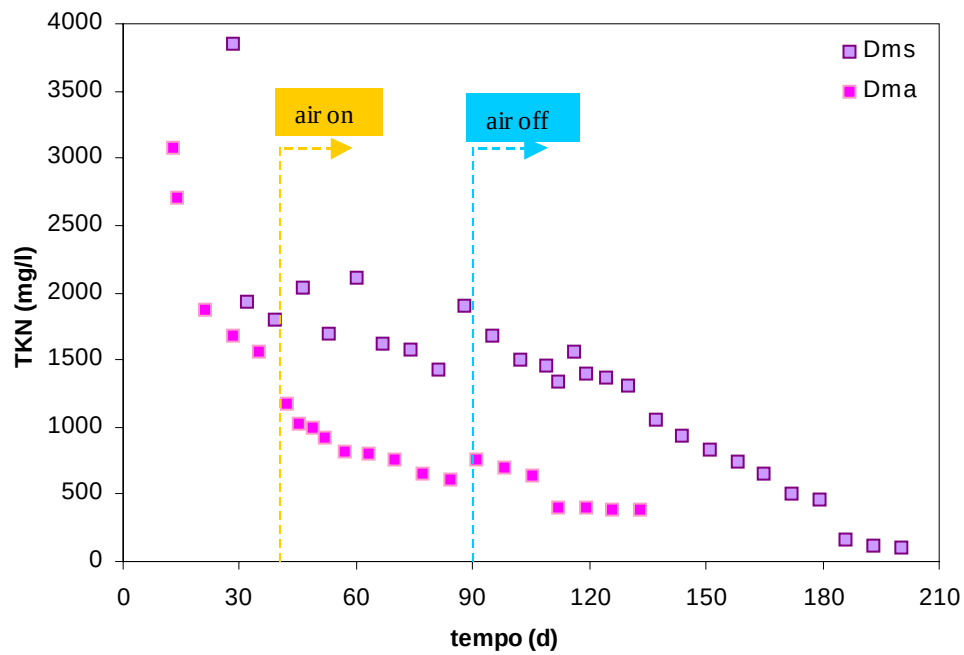


Figura 9.191 – Profilo temporale dell'azoto totale nel percolato dei reattori Dms e Dma

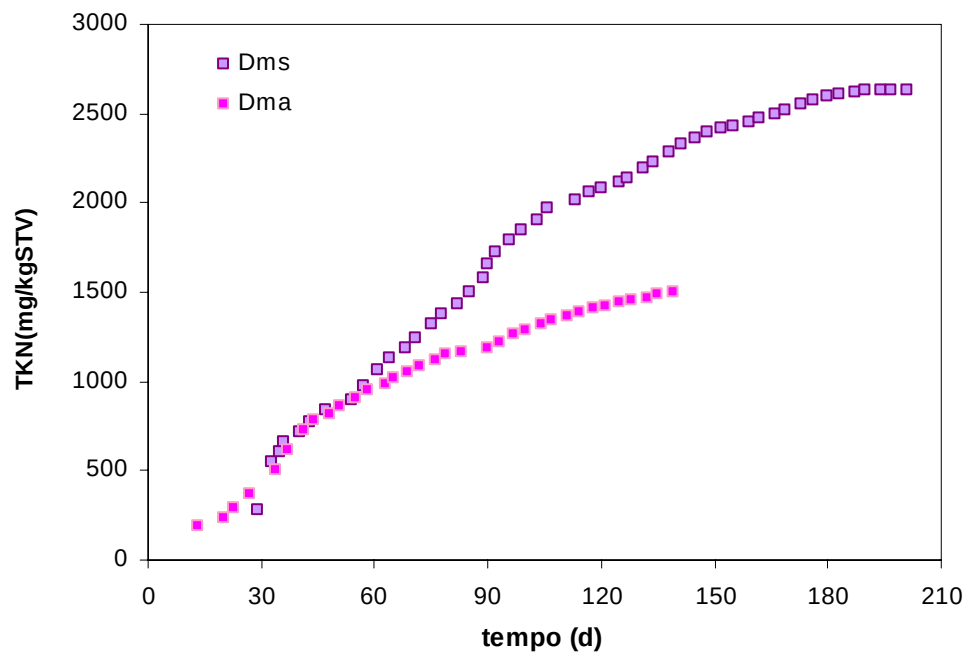


Figura 9.192 - Curve cumulate di rilascio dell'azoto totale nel percolato dei reattori Dms e Dma normalizzate rispetto ai STV

Per quanto riguarda i metalli pesanti:

- il Cd è stato rilevato in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità dello strumento di misura (0.1 mg/l), per entrambi i reattori in accordo con le previsioni fatte, data la scarsa presenza di tale metallo nelle matrici solide utilizzate;

- il rilascio del Cr non sembra essere particolarmente influenzato dalle diverse condizioni di gestione (figura 9.193). Le curve cumulate di rilascio normalizzate rispetto al peso del materiale nel reattore (figura 9.194) evidenzia invece un rilascio inferiore nel reattore semiaerobico;

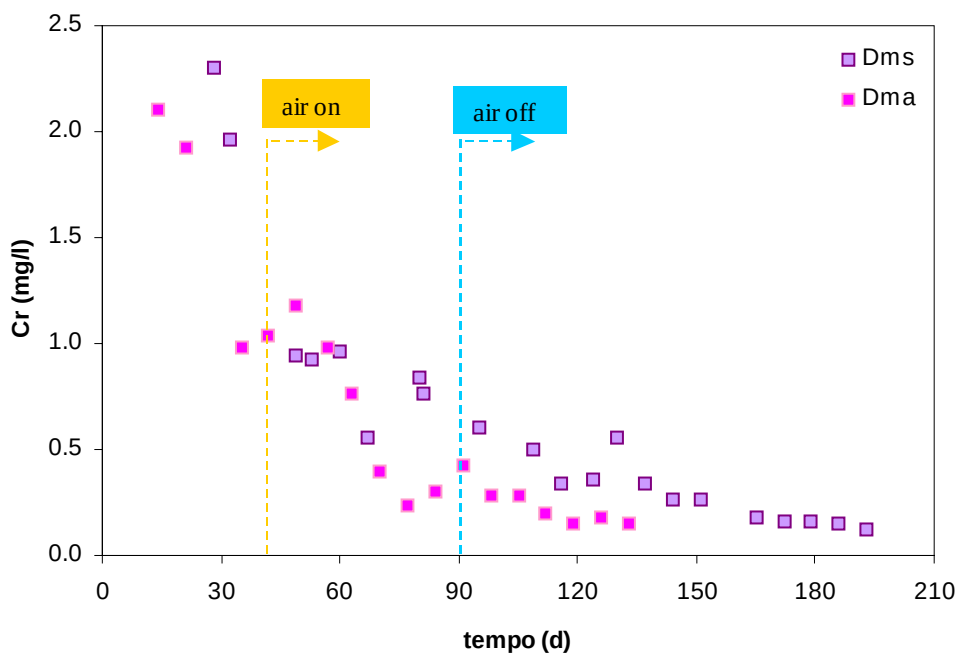


Figura 9.193 – Profilo temporale del Cr nel percolato dei reattori Dms e Dma

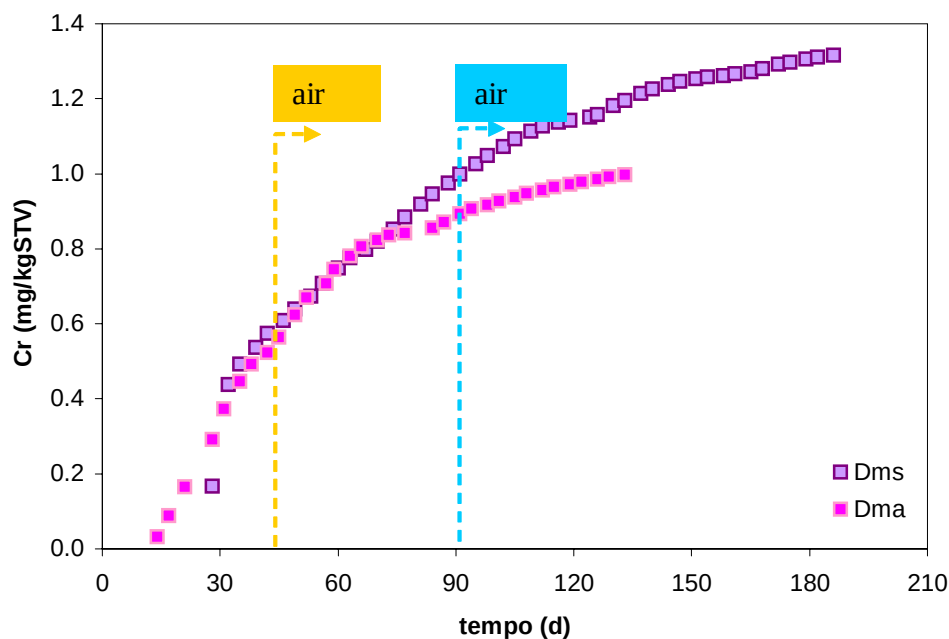


Figura 9.194 - Curva cumulata di rilascio del Cr nel percolato dei reattori Dms e Dma

- il Cu e il Pb sono i metalli maggiormente interessati dai fenomeni di complessazione ad opera della sostanza organica. I risultati sperimentali evidenziano un comportamento simile sia nell'andamento della concentrazione di tali metalli nei campioni di percolato analizzato (figure 9.195 e 9.196), sia nelle curve di rilascio cumulado (figure 9.197 e 9.198).

La variazione di concentrazione osservata per entrambi i metalli, consistente in un incremento delle concentrazioni immediatamente dopo l'interruzione dell'aerazione, potrebbe essere associata ad una variazione della capacità complessante dei composti organici al passaggio dalle condizioni aerobiche a quelle anaerobiche, a seguito dell'interruzione dell'aerazione ed alla conseguente variazione del pH. Anche le curve cumulate presentano un flesso, con un aumento del rilascio dopo lo spegnimento del sistema di aerazione per il reattore Dma, mentre si ha una condizione di plateau per il reattore Dms al termine della sperimentazione;

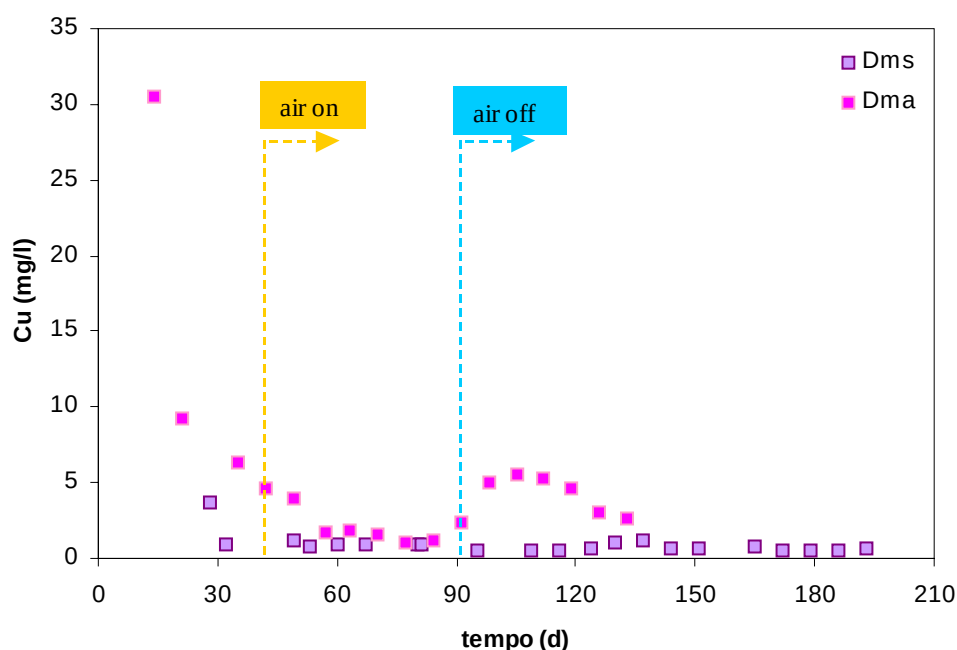


Figura 9. 195 – Profilo temporale del Cu nel percolato dei reattori Dms e Dma

- per quanto riguarda il rilascio del Ni e dello Zn, l'andamento delle concentrazioni nel tempo sembra indicare una scarsa influenza delle condizioni ambientali determinate dalle diverse gestioni (figure 9.199 e 9.200). Anche in questo caso le curve di rilascio cumulate indicano un rilascio più accentuato nel percolato prodotto

dalla discarica gestita in condizioni semi-aerobiche (figure 9.201 e 9.202), ma con curve comunque molto simili, che mostrano il raggiungimento di condizioni stabili di rilascio.

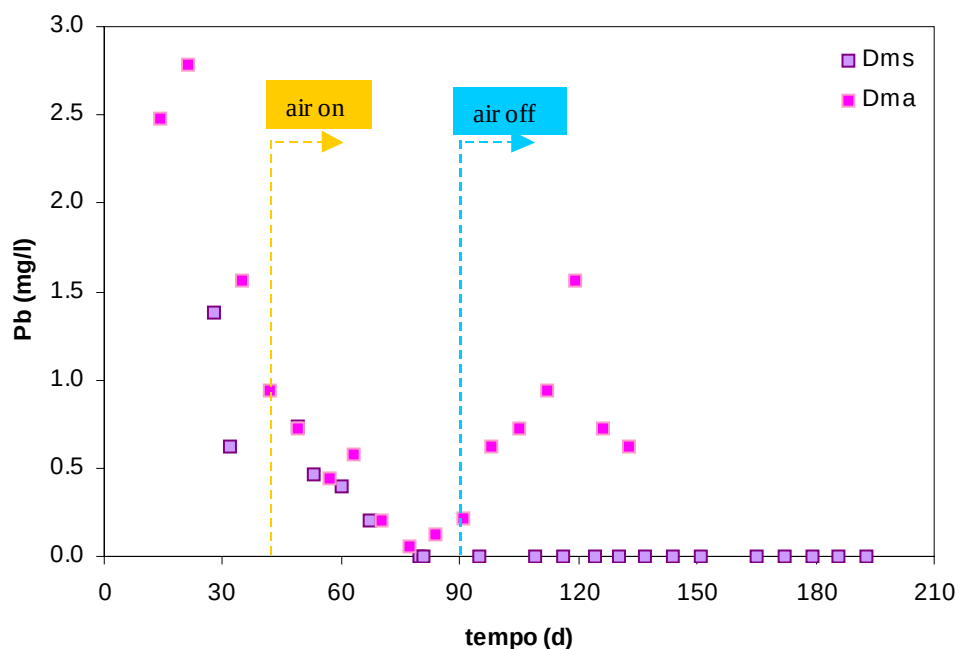


Figura 9.196 – Profilo temporale del Pb nel percolato dei reattori Dms e Dma

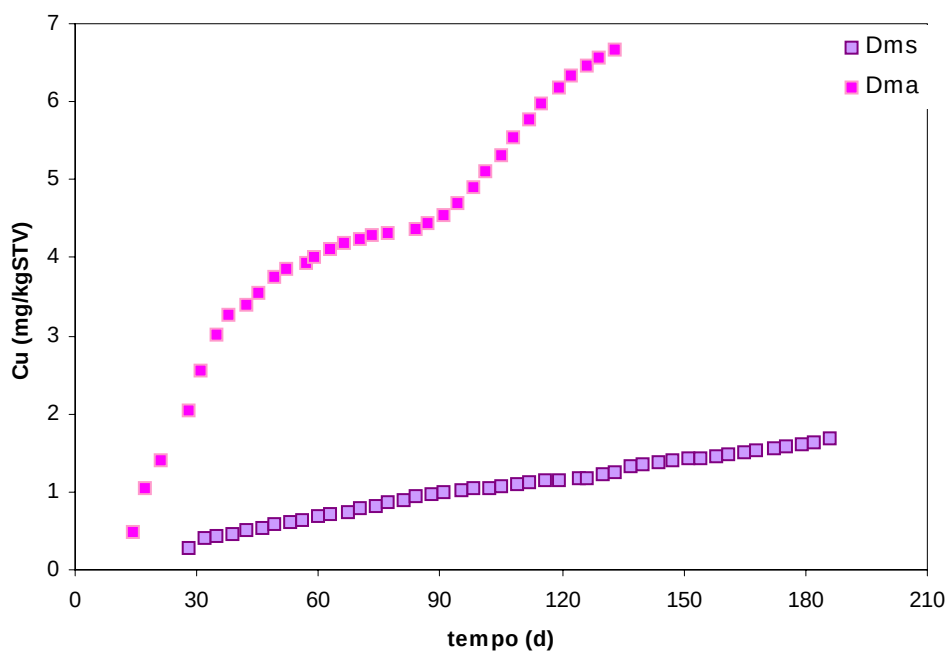


Figura 9.197 - Curva cumulata di rilascio del Cu nel percolato dei reattori Dms e Dma

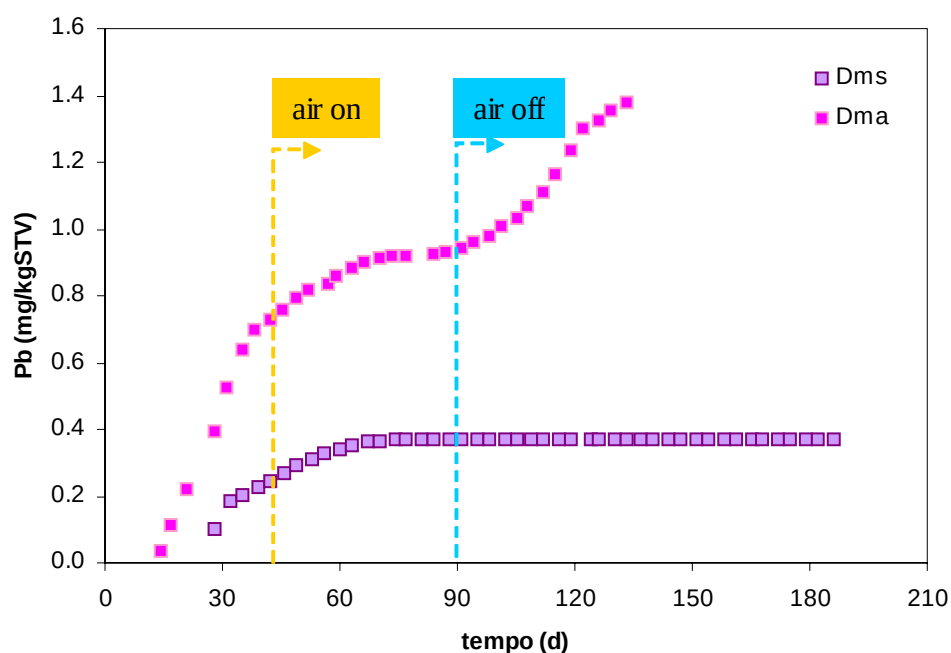


Figura 9.198 - Curva cumulata di rilascio del Pb nel percolato dei reattori Dms e Dma

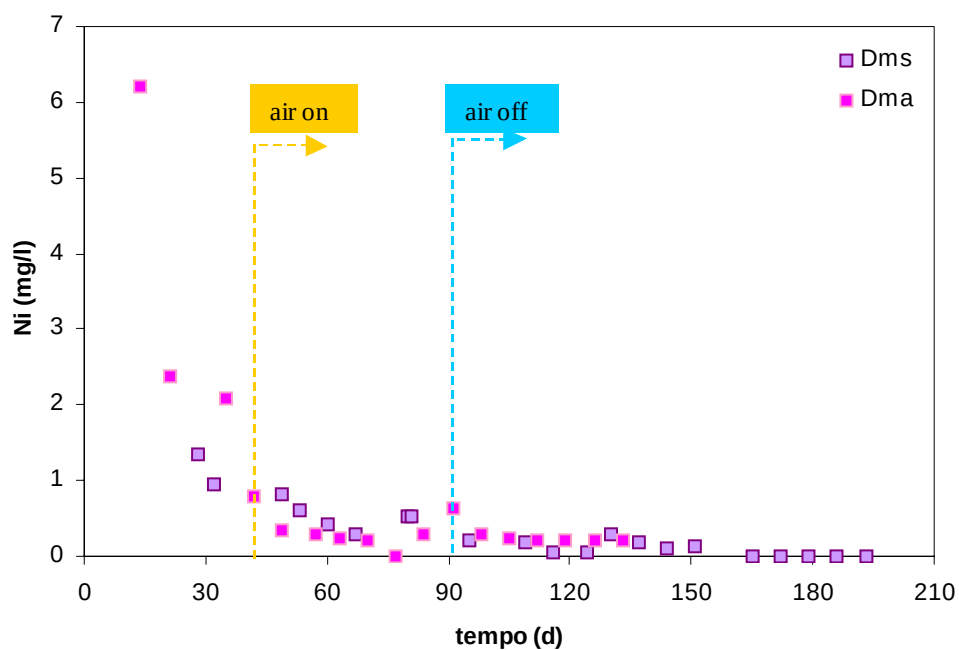


Figura 9.199 – Profilo temporale del Ni nel percolato dei reattori Dms e Dma

In figura 9.203 sono mostrate le percentuali di metalli trattenute nella fase solida al termine della sperimentazione, calcolate rispetto al contenuto iniziale di metalli nei rifiuti; per entrambi i reattori si ottengono valori prossimi al 100% e molto simili tra di loro, indicando un rilascio di quantità esigue rispetto a quelle potenzialmente

rilasciabili, probabilmente a causa delle condizioni di pH elevato che rapidamente si instaurano all'interno dei reattori grazie alla presenza delle scorie.

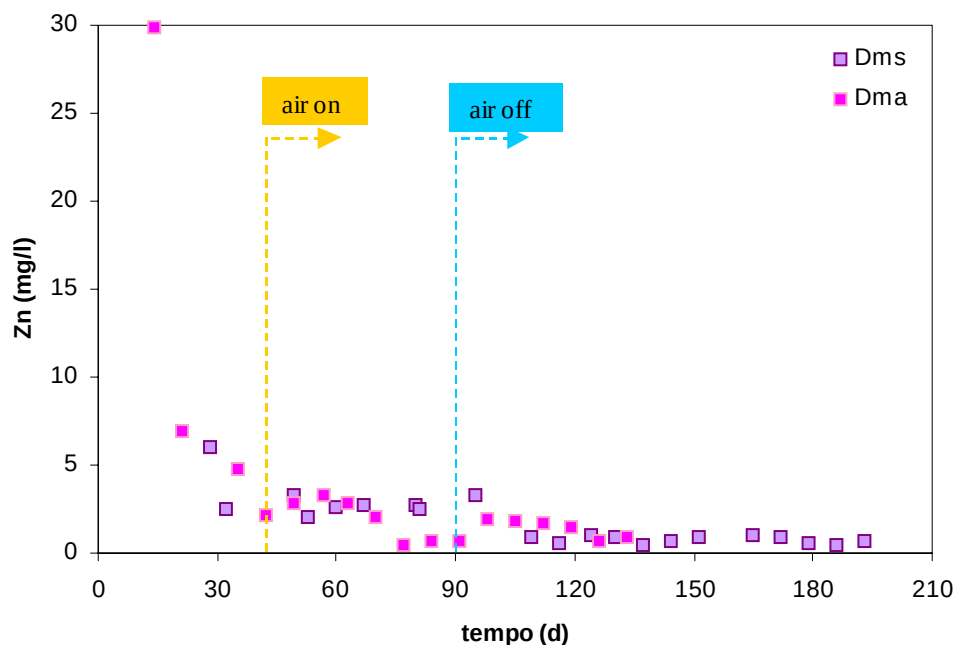


Figura 9. 200 – Profilo temporale dello Zn nel percolato dei reattori Dms e Dma

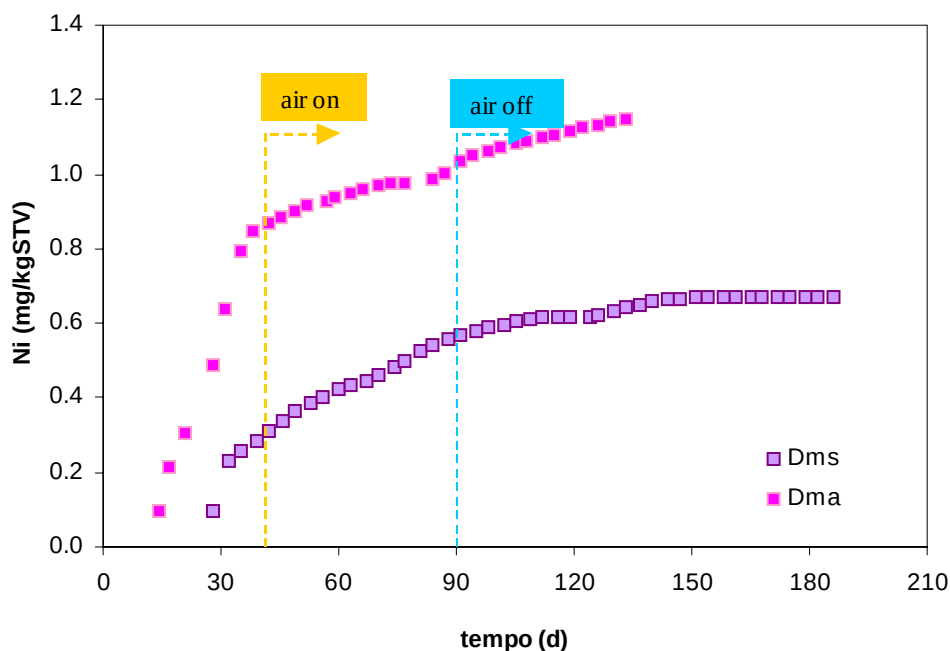


Figura 9. 201 - Curva cumulata di rilascio del Ni nel percolato dei reattori Dms e Dma

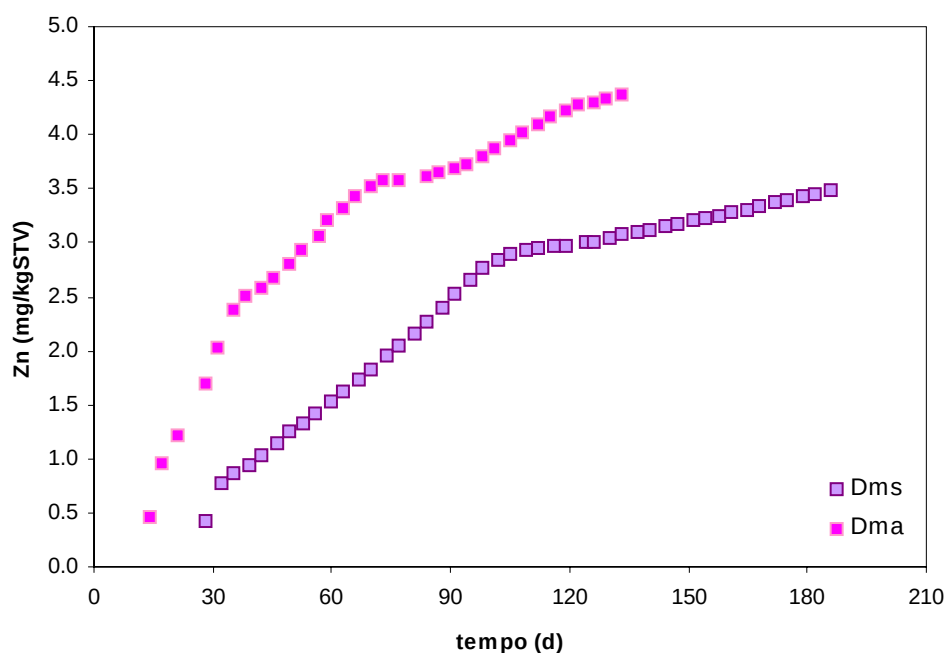


Figura 9.202 - Curva cumulata di rilascio dello Zn nel percolato dei reattori Dms e Dma

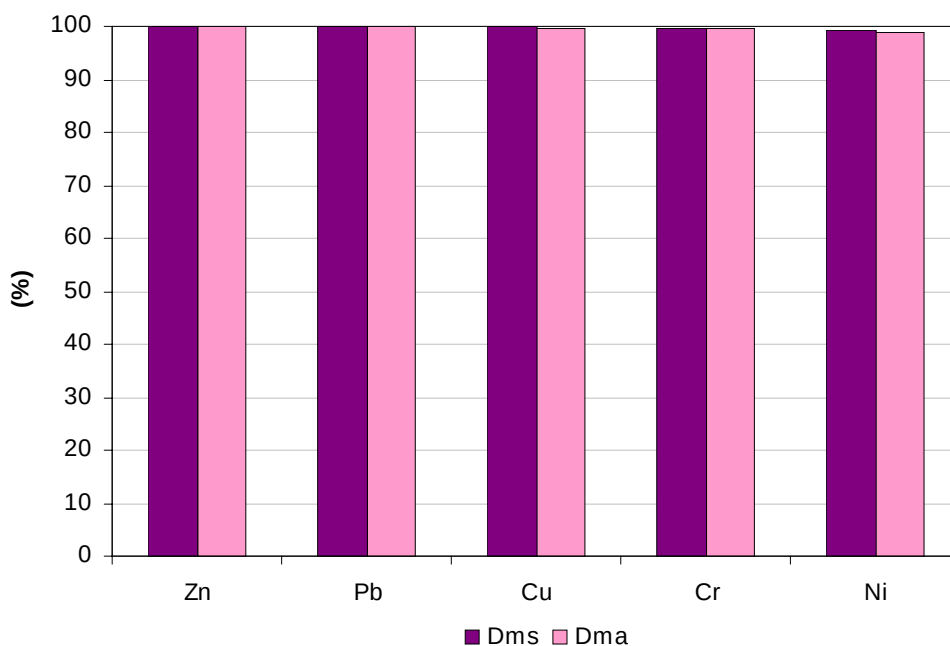


Figura 9.203 – Percentuale di metalli trattenuti all'interno dei reattori Dms e Dma alla fine del periodo di monitoraggio rispetto al contenuto iniziale nel rifiuto

9.6.4. Cedimenti

Per quanto riguarda l'andamento dei cedimenti nel tempo, mostrati in figura 9.204, il comportamento iniziale evidenzia delle condizioni di stabilità maggiori per quanto

riguarda il reattore stratificato Dms che, a seguito del cedimento iniziale di 1 mm, in assenza di apporti idrici esterni, si stabilizza su tale valore fino al giorno 20; successivi cedimenti portano al giorno 40 circa, ad un cedimento complessivo di 3 mm. Per il reattore miscelato aerobico Dma, invece, è stato possibile osservare dei cedimenti iniziali più rapidi e gradualmente, con un cedimento complessivo fino al giorno 39 pari a quello del reattore Dms, ossia 3 mm. Un apprezzabile incremento dei cedimenti per il reattore Dms è stato osservato a partire dal giorno 100, con l'instaurarsi delle condizioni metanigene. Per il reattore Dma, invece, l'accelerazione del processo di degradazione determinata dalle condizioni aerobiche avrebbe dovuto causare un rapido e marcato incremento dei cedimenti: in realtà non è stato possibile osservare un comportamento di questo tipo, a causa della presenza di aria in pressione nel cumulo. La disconnessione dell'aria, avvenuta il giorno 89, ha determinato un rapido incremento dei cedimenti che, in soli 48 giorni (termine della sperimentazione), ammontavano complessivamente a 14 mm. Per il reattore Dms, nello stesso arco temporale (140 giorni), il cedimento complessivo è stato 6.5 mm.

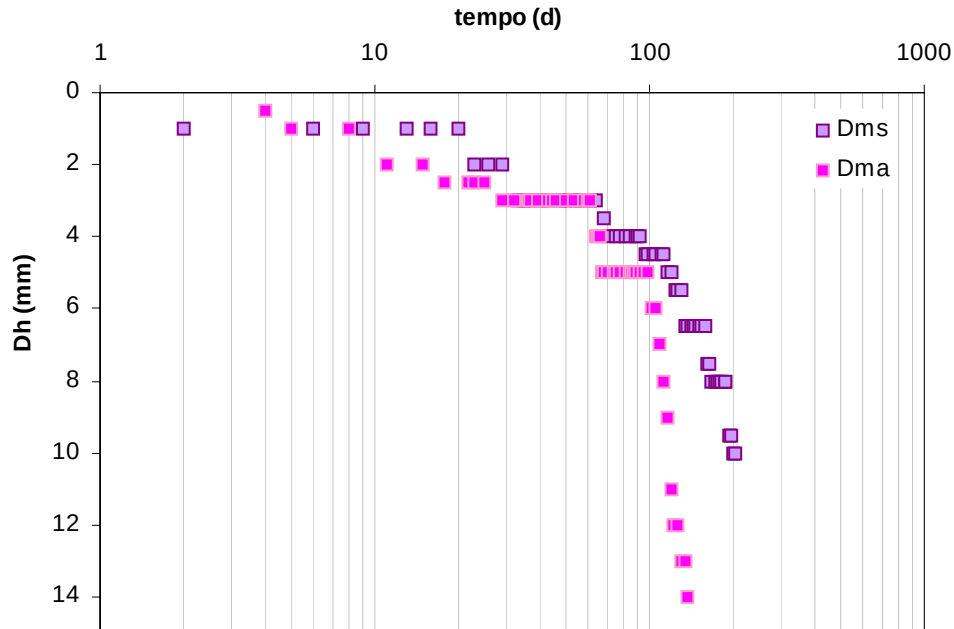


Figura 9. 204 – Profilo temporale dei cedimenti nei reattori Dms e Dma

Questo evidenzia la maggior rapidità nel raggiungimento delle condizioni di stabilità strutturali del cumulo indotta dalla fase di gestione aerobica del reattore Dma.

I cedimenti totali sono stati 14 mm per il reattore Dma e 10 mm per il reattore Dms, rappresentando rispettivamente il 2.2 e l'1.5% dell'intera altezza iniziale dei rifiuti.

I cedimenti nel reattore Dms iniziano qualche giorno prima rispetto al reattore Dma, a causa del maggiore grado di saturazione posseduto da quest'ultimo; è utile ricordare che nei primi giorni il reattore Dma è stata gestito in maniera anaerobica, cioè analogamente al Dms.

9.7. Co-smaltimento FORSU e scorie da incenerimento: valutazione della possibile influenza della diversa disposizione dei rifiuti

Per valutare la possibile influenza che la diversa disposizione delle due tipologie di rifiuti può avere sul processo di degradazione, il comportamento del reattore Dms è stato confrontato con quello del Dm3.

È importante osservare dalla caratterizzazione iniziale delle matrici impiegate, che i materiali utilizzati, provenienti dai medesimi impianti di trattamento e prelevati in tempi differenti, presentano caratteristiche molto simili tra di loro, come mostrato in tabella 9.54.

Parametro	Dms	Dm3
pH	9.52	8.3
U (%)	33.59	35.50
Ur (%)	3.18	2.90
STV (%)	51.77	52.70
TOC (%)	27.61	26.9
TKN (%)	2.05	1.4
Cl (mg/kg)	5034.40	7800
TEC (%)	3.51	n.r.
HA (%)	1.29	n.r.
FA (%)	0.19	n.r.
IRD _{FORSU} (mgO ₂ ·kgSV ⁻¹ ·h ⁻¹)	2935	3526

Tabella 9. 54 - Caratterizzazione iniziale delle miscele Dms e Dm3

Il parametro considerato per valutare l'evoluzione del processo di degradazione nelle due esperienze è stato il COD. I livelli di COD iniziali nel percolato del reattore Dms erano compresi tra 50000 e 60000 mg/l, quelli rilevati per Dm3 invece, erano prossimi a 130000 mg/l, nonostante il contenuto in carbonio organico (TOC) che caratterizzava le matrici utilizzate fosse molto simile. La disparità nei livelli iniziali di COD potrebbe essere spiegata osservando che la miscela Dm3, pur essendo caratterizzata da un TOC simile a quello di Dms, possiede un indice respirometrico dinamico superiore a quest'ultimo, indicativo di un grado di stabilizzazione inferiore.

Per il confronto tra i due reattori è stato così necessario utilizzare le concentrazioni normalizzate rispetto alla concentrazione iniziale di COD; il confronto ha messo in evidenza la scarsa influenza che la diversa disposizione dei rifiuti ha sul processo di degradazione (figura 9.205) (Catalani e Cossu, 1999).

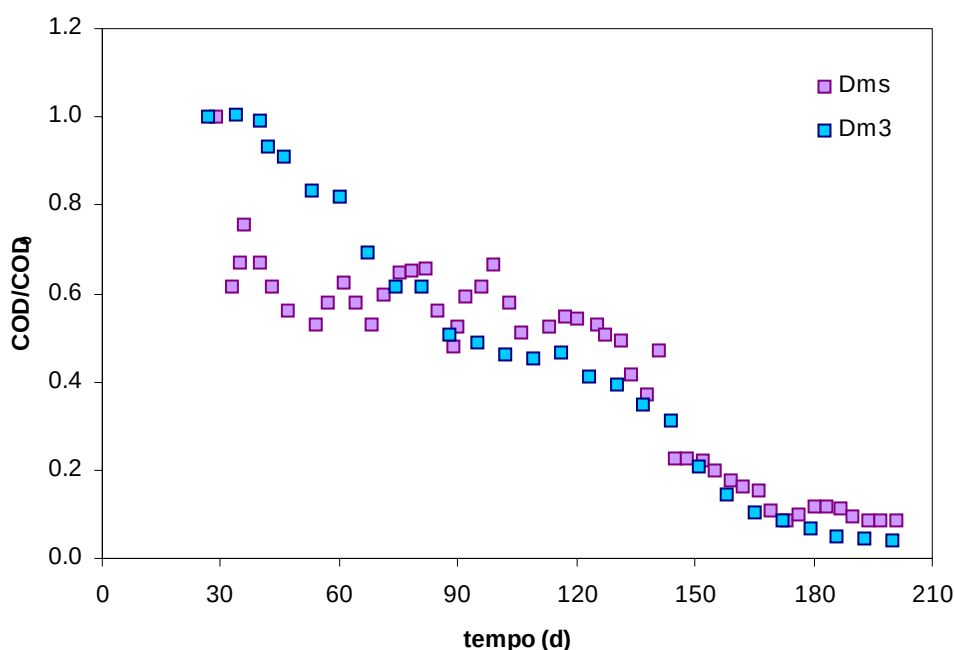


Figura 9. 205 – Profilo temporale del rapporto COD/COD_0 per il percolato dei reattori Dms e Dm3

Il medesimo confronto, normalizzando rispetto al valore iniziale, è stato operato per il pH (figura 9.206), evidenziando un comportamento sostanzialmente analogo dei due reattori, con un andamento del tutto sovrapponibile nei valori, anche se shiftato temporalmente di circa 50 giorni nella fase centrale della sperimentazione con

un'instaurazione apparentemente più rapida delle condizioni metanigene nel reattore Dms.

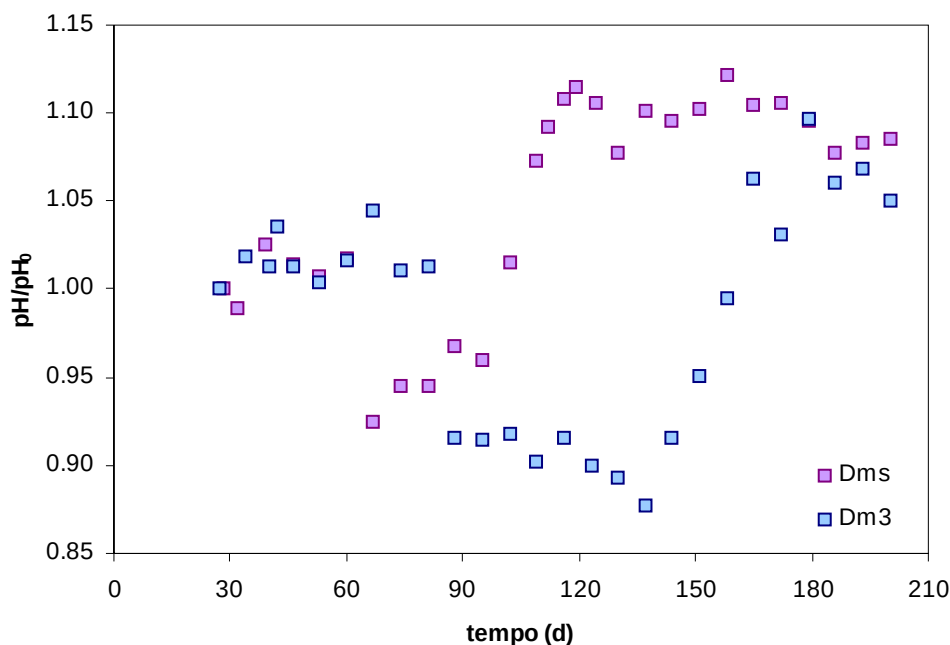


Figura 9.206 – Profilo temporale del rapporto pH/pH_0 nei reattori Dms e Dm3

Per quanto riguarda i cedimenti, mostrati in figura 9.207, è stato possibile osservare un anticipo della comparsa dei cedimenti per il reattore Dms; l'andamento mette comunque in evidenza un incremento dei cedimenti successivamente al giorno 100 per entrambi i reattori. In circa 200 giorni il cedimento misurato per Dms è stato 10 mm (1.5% dell'altezza iniziale), quello di Dm3 7 mm (1.1% dell'altezza iniziale). Questo sembrerebbe indicare che la disposizione dei rifiuti secondo degli strati consente un più rapido sviluppo dei cedimenti rispetto alla miscelazione degli stessi; di conseguenza, disporre FORSU e scorie secondo degli strati accelererebbe il processo di stabilizzazione strutturale del cumulo. È importante inoltre osservare che gli apporti idrici esterni sono stati gli stessi per entrambe le esperienze. Il differente comportamento iniziale potrebbe essere associato al differente grado di saturazione dei materiali, maggiore per Dm3, che infatti cede dopo circa 60 giorni rispetto a Dms.

In figura 9.208 è rappresentata la percentuale di metalli pesanti che rimane all'interno dei reattori al termine della sperimentazione, calcolata rispetto al quantitativo complessivo presente inizialmente nei rifiuti; è possibile evidenziare una sostanziale

sovrapponibilità dei dati, con percentuali molto elevate e comunque sempre superiori al 90%.

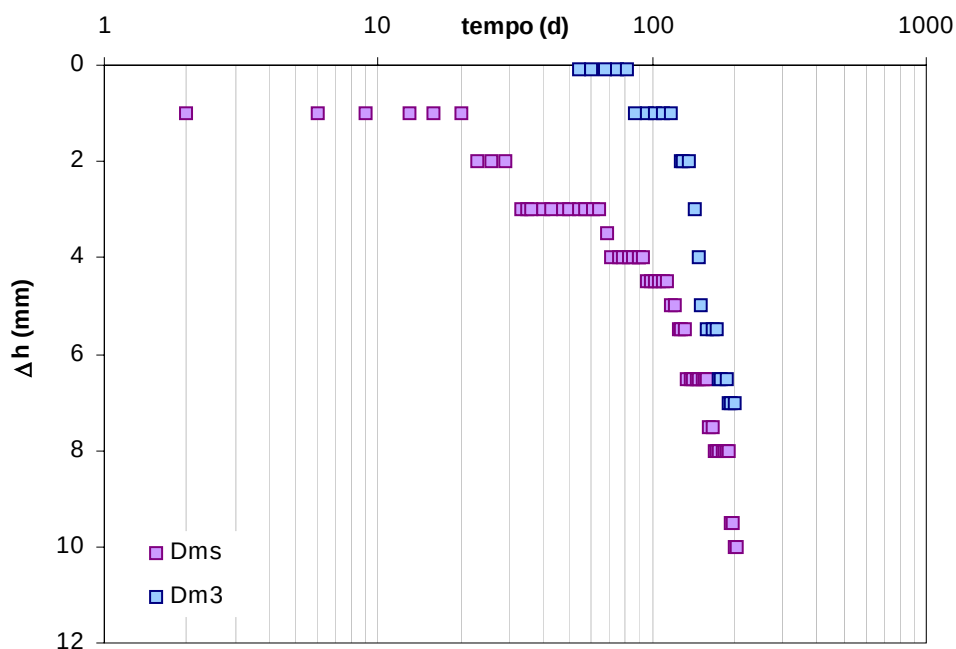


Figura 9. 207 – Profilo temporale dei cedimenti nei reattori Dms e Dm3

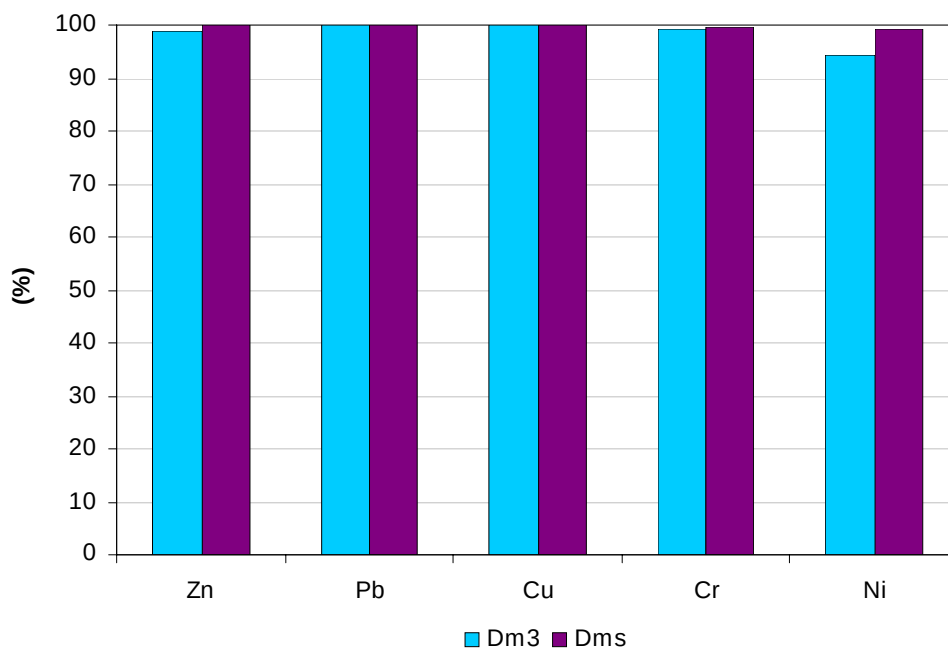


Figura 9. 208 – Percentuale di metalli pesanti trattenuti all'interno dei reattori Dm3 e Dms alla fine del periodo di monitoraggio rispetto al contenuto iniziale nel rifiuto

9.8. Effetti della durata del pretrattamento e dell'aggiunta delle scorie da incenerimento sulla qualità del percolato e sul comportamento meccanico

In questo paragrafo viene illustrato il confronto tra i risultati ottenuti dai due reattori contenenti FORSU a diverso grado di biostabilizzazione aerobica, Df15 e Df90 e dal reattore Dm3 contenente una miscela di FORSU e scorie.

9.8.1. Caratterizzazione delle matrici solide impiegate nei reattori Df15 e Df90

La FORSU biostabilizzata per 15 giorni presenta valori iniziali maggiori per tutti i parametri indice di una stabilizzazione biologica (TOC, STV, TKN e IRD) rispetto al rifiuto utilizzato per il reattore Df90, in quanto tale rifiuto ha subito un pretrattamento di durata maggiore e rispetto a quello del rifiuto utilizzato per il reattore Dm3, in cui si risente dell'effetto di diluizione delle scorie (tabella 9.55).

Parametro	valore		
	Df15	Df90	Dm3
pH	6.6	7.82	8.3
U (%)	42.60	18.54	35.5
Ur (%)	3.50	3.40	2.9
Dr (%)	57.40	81.46	64.5
STV (%)	69.0	33.55	52.7
STF (%)	31.0	66.45	47.3
TOC (%)	33.50	17.65	26.9
TKN (%)	0.6	0.343	0.4
Cl (mg/kg)	6800	5243	7800
IRD (mgO ₂ ·kgSV ⁻¹ ·h ⁻¹)	5037	1237	3526

Tabella 9.55 - Caratterizzazione iniziale e nel tempo dei materiali utilizzati per i reattori Df15, Df90 e Dm3

Per quanto riguarda i metalli, come mostrato in tabella 9.56, le concentrazioni sono generalmente maggiori nel reattore Dm3, a causa della presenza delle scorie, e nel reattore Df90 in quanto in generale, durante la biodegradazione biologica aerobica dei rifiuti, i metalli non subiscono alcuna rimozione, ma, diminuendo il quantitativo complessivo di sostanza solida consumata dall'attività batterica, le loro concentrazioni risultano generalmente crescenti durante il processo. Eccezioni sono rappresentate per i materiali esaminati solamente dal Hg e dal Ni, probabilmente a causa di una differenziazione nell'alimentazione all'impianto di trattamento.

Metalli	valore		
	Df15	Df90	Dm3
Cd (mg/kgSS)	1.5	1.6	3.3
Cr (mg/kgSS)	45.0	74.0	356.3
Cu (mg/kgSS)	148.0	211.0	2721.1
Hg (mg/kgSS)	19.0	0.8	4.6
Ni (mg/kgSS)	29.0	37.0	71.3
Pb (mg/kgSS)	278.0	270.0	1501.9
Zn (mg/kgSS)	321.0	620.0	1413.5

Tabella 9. 56 - Concentrazione iniziale dei metalli pesanti nei rifiuti utilizzati per i reattori Df15, Df90 e Dm3

9.8.2. Monitoraggio del percolato prodotto dai reattori Dm3, Df15 e Df90

Per quanto riguarda il pH, mentre nel reattore Df15 si mantiene costante con un valore intorno a 5.8 nei primi 230 giorni e cresce fino a valori prossimi ad 8, nel reattore Df90 i valori iniziali prossimi alla neutralità tendono a crescere con il tempo fino a raggiungere un valore di 8.5 circa, come mostrato in figura 9.209. In entrambi i casi al termine della sperimentazione si registra un lieve decremento del pH.

Tale comportamento si spiega con il diverso periodo di pretrattamento subito dal rifiuto: il carico organico fermentescibile è stato già degradato pressoché completamente nel caso della FORSU utilizzata per il reattore Df90; in conseguenza di ciò in quest'ultimo la fase acida iniziale ha una durata minore rispetto a quella registrata nel reattore Df15 (circa 250 giorni); dopo tale periodo si può evidenziare un andamento simile a quello

ottenuto per il reattore Df90, nelle cui condizioni operative la fase metanigena stabile risulta anticipata.

Il reattore Dm3 mostra un pH piuttosto simile a quello del reattore Df90, con una fase acida di breve durata (circa 50 giorni); tale comportamento è dovuto alla elevata capacità tampone posseduta dalle scorie, che consente alla miscela di presentare un profilo del pH decisamente differente rispetto a quello riscontrato per il reattore Df15, che utilizza la medesima FORSU, e di raggiungere in tempi più brevi le condizioni metanigene.

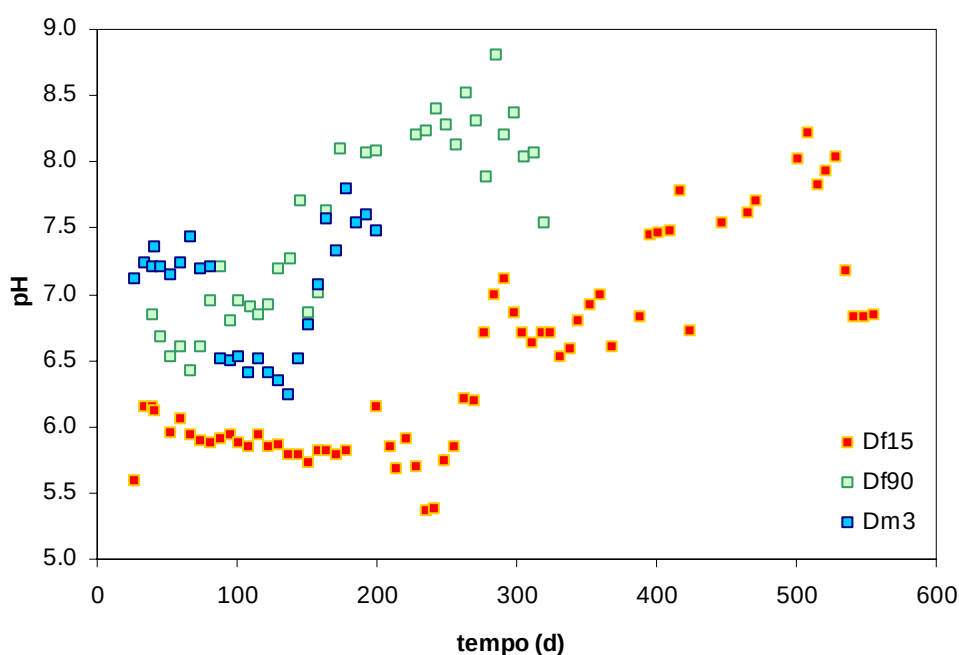


Figura 9.209 – Profilo temporale del pH nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

Il COD nel reattore Df90 presenta un valore iniziale pari a circa un quarto di quello rilevato nel reattore Df15, come mostrato in figura 9.210. Il rifiuto utilizzato per Df90 si decompone più lentamente, in quanto la sostanza organica è stata già degradata durante il processo di pretrattamento; a parità di intervallo temporale (320 giorni, cioè la fine del periodo di monitoraggio di Df90) l'abbattimento del COD è stato di 98.9% e 91.6% per Df15 e Df90 rispettivamente; per Df15 alla fine della sperimentazione l'abbattimento complessivo è stato del 99.2%. Le due curve risultano pressoché sovrapponibili con uno shift di circa 200 giorni

Confrontando il COD dei reattori Df15, Df90 e Dm3, l'abbattimento percentuale dopo 200 giorni è stato rispettivamente 69.4, 79.7 e 95.7%; l'elevata percentuale di rimozione ottenuta per la discarica mista rispetto alle altre due è dovuta sia alla presenza di materiale facilmente biodegradabile che alla anticipata fase metanigena, che consente una più rapida biodegradazione della sostanza organica nel metabolismo anaerobico.

Confrontando gli andamenti delle curve cumulate del COD (figura 9.211) normalizzate rispetto al contenuto di STV nel rifiuto, si osserva un rilascio nettamente maggiore per il reattore Df15, che peraltro tende a stabilizzarsi solo dopo più di 200 giorni (circa 150 per il reattore Df90 e circa 100 per il reattore Dm3) a causa dell'elevato contenuto di sostanza organica velocemente biodegradabile. Gli andamenti per Df15 e Dm3 sono piuttosto simili, almeno nel tratto iniziale, salvo un più rapido raggiungimento del plateau per gli stessi motivi sopra descritti.

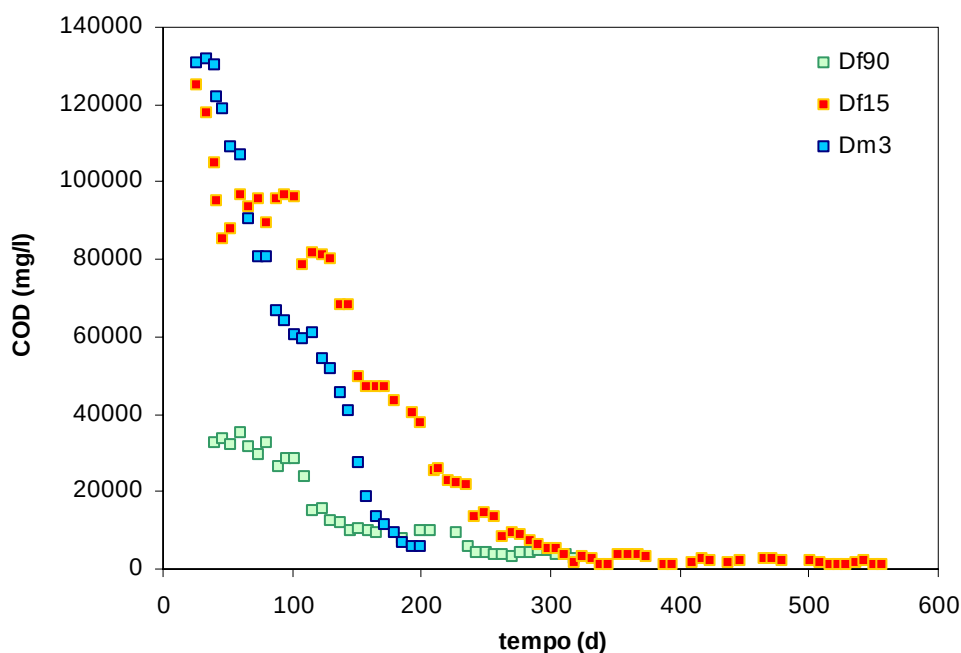


Figura 9. 210 – Profilo temporale del COD nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

Per quanto riguarda l'azoto ammoniacale ed il TKN, gli andamenti vengono presentati in figura 9.212; gli abbattimenti di TKN dopo 290 giorni sono di 95.3% e 83.9% per i reattori Df15 e Df90 rispettivamente; quelli dell'azoto ammoniacale sono stati invece dell'83.1% e del 41.8% per i medesimi reattori; nel percolato del reattore Df15, alla fine

della sperimentazione (circa 550 giorni) il TKN e l'azoto ammoniacale si sono ridotti del 99% e del 99.8% , rispettivamente.

Per quanto riguarda il confronto con il reattore misto Dm3, dopo 200 giorni di monitoraggio l'abbattimento di TKN e di N-NH_4^+ sono stati rispettivamente 73% (85% e 84% per i reattori Df15 e Df90 nello stesso arco temporale) e 99.8% (75.8% e 56.9% per i reattori Df15 e Df90 nello stesso arco temporale).

Come già verificato per il COD, le curve di N-NH_4^+ e di TKN per i reattori Df15 e Df90 sono pressoché sovrapponibili con uno scarto di circa 200 giorni.

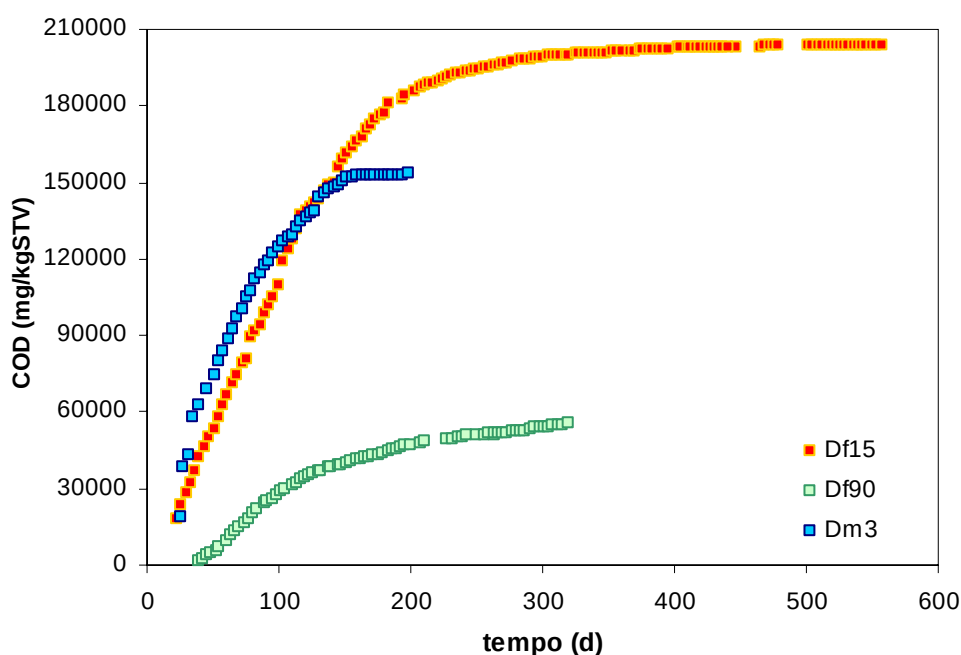


Figura 9.211 – Curve cumulative di rilascio del COD normalizzate rispetto ai STV per il percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

Le velocità di rilascio del TKN e dell'azoto ammoniacale (figure 9.213) sono più elevate per il reattore Df15, a causa della maggiore disponibilità iniziale; gran parte dell'azoto ammoniacale viene infatti consumato, come già ricordato, nella fase di pretrattamento aerobico della FORSU utilizzata per il reattore Df90. Entrambi i parametri suddetti raggiungono condizioni di plateau nel rilascio al termine di ciascuna sperimentazione; per l'azoto ammoniacale le condizioni di stabilità vengono raggiunte più tardi, probabilmente a causa della presenza di significative concentrazioni di azoto organico che viene progressivamente trasformato in azoto ammoniacale.

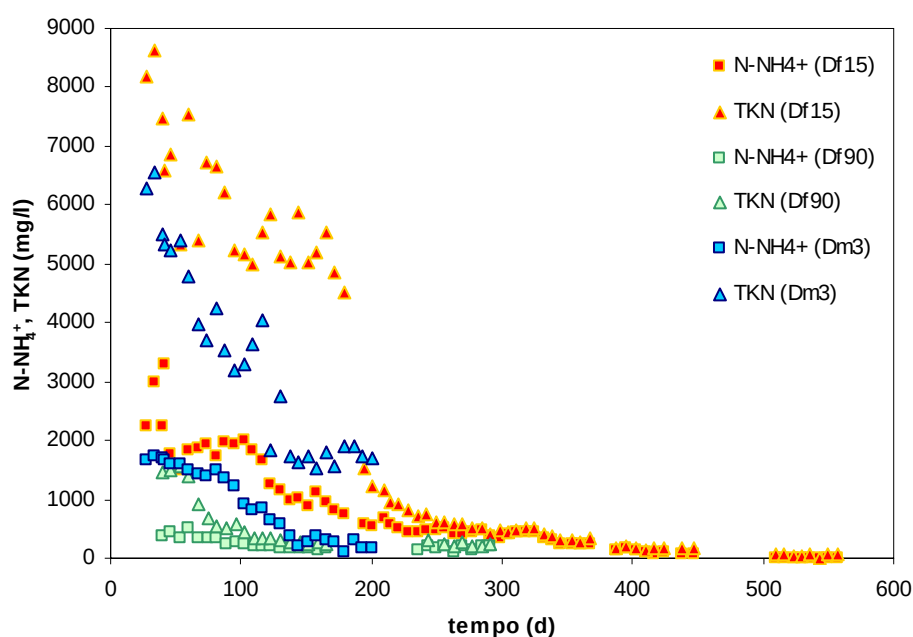


Figura 9. 212 – Profilo temporale dell'azoto ammoniacale e del TKN nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

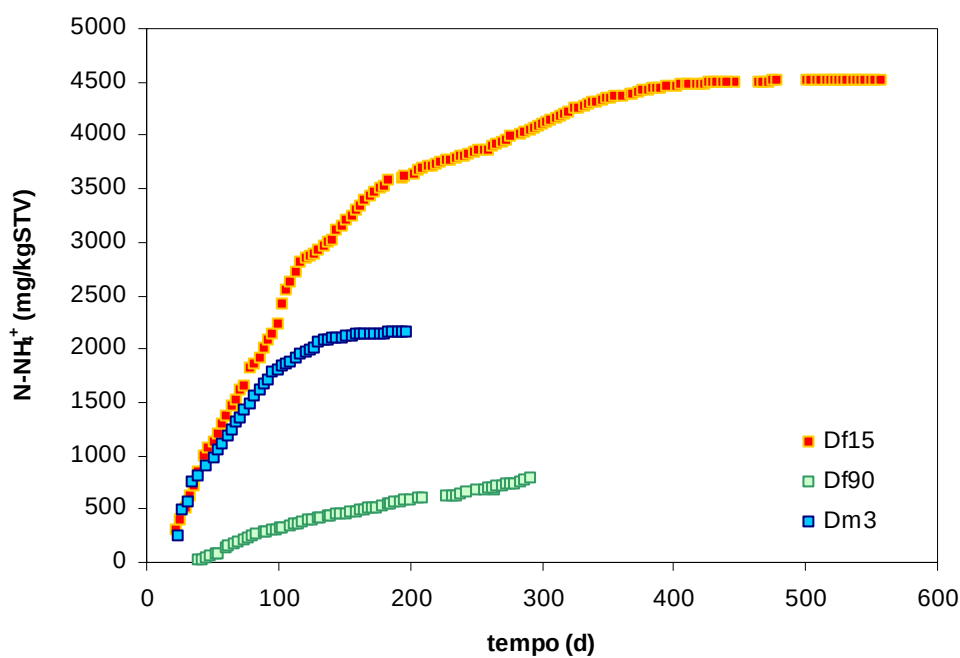


Figura 9. 213 – Curve cumulate dell'azoto ammoniacale nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90 normalizzate rispetto ai STV per le scariche Dm3, Df15 e Df90

Anche in questo caso le curve cumulate per i reattori Df15 e Dm3 sono sovrapponibili, con buona approssimazione, sia per il TKN che per l' N-NH_4^+ , nel tratto iniziale, seguito poi da una più rapida stabilizzazione per il reattore misto (figura 9.214).

In figura 9.215 viene rappresentata la percentuale di azoto organico rispetto all'azoto totale; tale percentuale diminuisce nel reattore Df90, mentre per Df15 diminuisce a partire da circa 200 giorni, per poi riaumentare dopo circa 300 giorni; tale aumento è dovuto principalmente alla stabilizzazione completa nei valori di N_{org} e nella riduzione ancora non completamente stabilizzata dell'azoto ammoniacale rilasciato nel percolato. Per il reattore Dm3 si osserva un andamento della percentuale di azoto organico pressoché sovrapponibile a quello del reattore Df15.

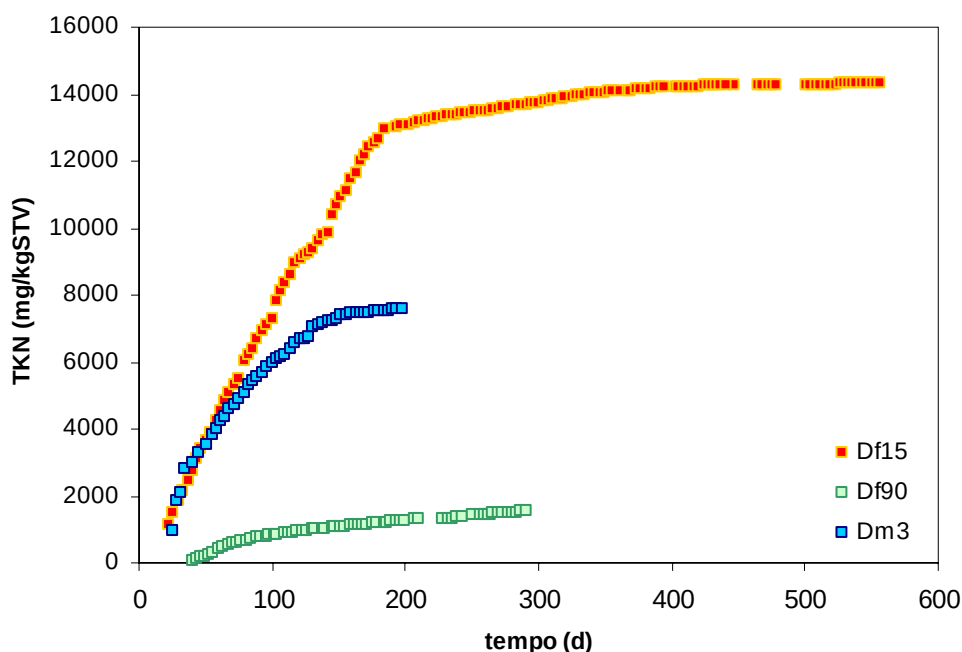


Figura 9.214 – Curve cumulate del TKN nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

Per tutti i parametri biochimici analizzati, si è riscontrato uno shift dei valori rilevati nel percolato di circa 200 giorni tra la discarica Df15 e la discarica Df90: vale a dire che gli andamenti nel tempo di tali parametri nel reattore Df90 si sovrappongono con buona approssimazione a quelli rilevati nel percolato della discarica Df15, ma misurati dopo circa 200 giorni dall'allestimento del reattore stesso.

Per quanto riguarda i metalli pesanti, si è preferito presentare per chiarezza di esposizione, a causa degli andamenti in alcuni casi oscillanti intorno ad un valore medio, solamente le curve cumulate del rilascio.

Per tutti i metalli analizzati si è riscontrato in generale un maggiore rilascio dei metalli dal reattore Df15 rispetto al Df90, nonostante la concentrazione iniziale più bassa nel

rifiuto di partenza; questo probabilmente dovuto alla minore umificazione del rifiuto ed alla minore presenza di ligandi organici che favoriscono la formazione di composti stabili ed insolubili con i metalli.

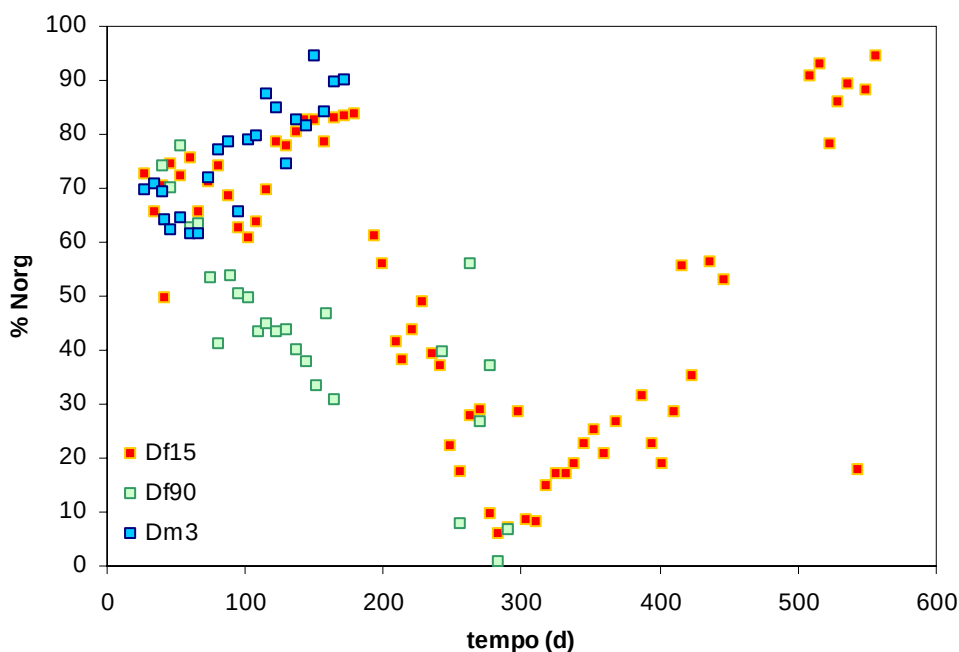


Figura 9. 215 – Percentuale di Norg rispetto al TKN nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

- Per il Cr (figura 9.216) si ha una stabilizzazione del rilascio, eccetto per il reattore Df90; il rilascio maggiore è relativo al reattore Dm3;
- il Cu, mostrato in figura 9.217, presenta condizioni di instabilità in entrambi i reattori Df15 e Df90, tuttavia con un rilascio più lento e tendente a condizioni di plateau al termine della sperimentazione per il reattore Df15; nel percolato del reattore Dm3 si nota invece una stabilizzazione più netta dopo circa 130 giorni della sperimentazione.
- il Ni (figura 9.218) mostra un andamento simile a quello del Cu nei reattori Df15 e Dm3, mentre presenta una buona stabilizzazione del rilascio per il reattore Df90; per questo metallo, a differenza di Cr e Cu, il rilascio cumulato maggiore si verifica per il reattore Df15;
- il Pb (figura 9.219) ha un comportamento simile a quello del Cr e del Cu, con un rilascio abbastanza stabile al termine della sperimentazione per i reattori Df15 e

Dm3 e con un rilascio invece ancora in atto e con velocità ancora significative per la Df90; il rilascio maggiore si verifica per il reattore Dm3;

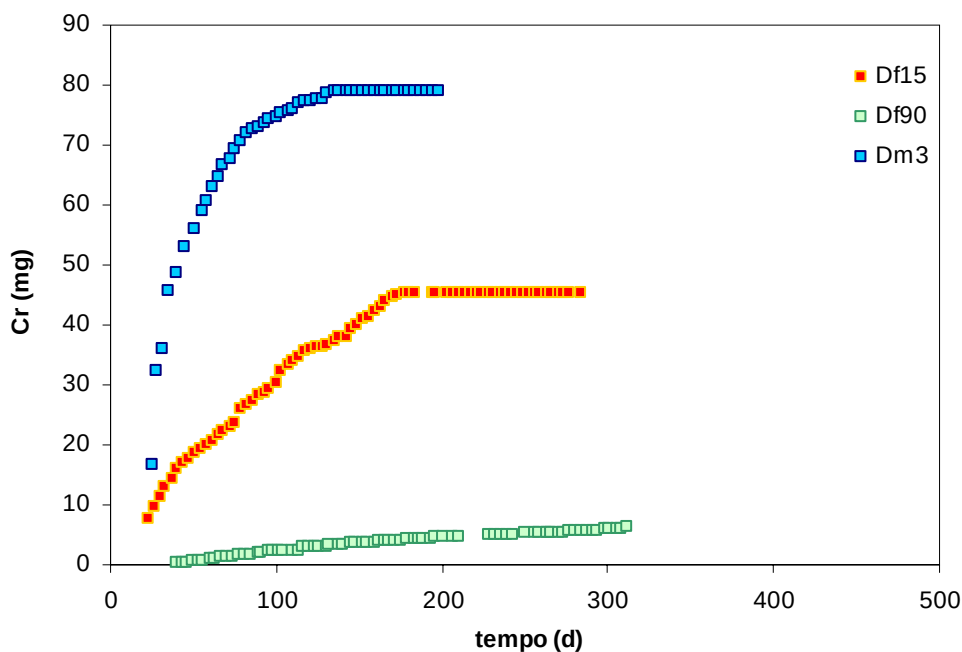


Figura 9. 216 – Curve cumulate di rilascio del Cr nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

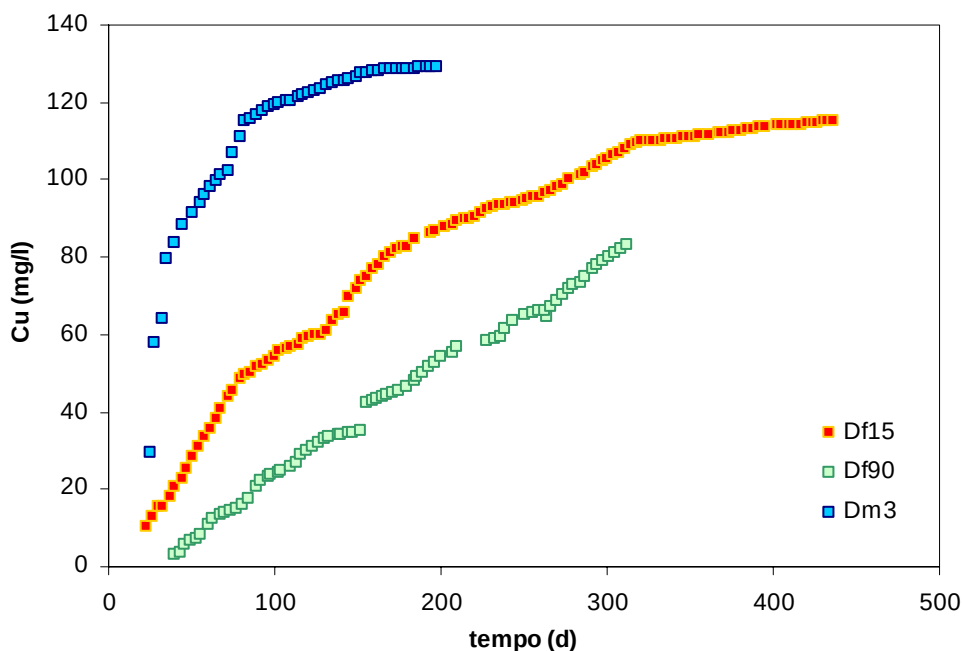


Figura 9. 217 – Curve cumulate di rilascio del Cu nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

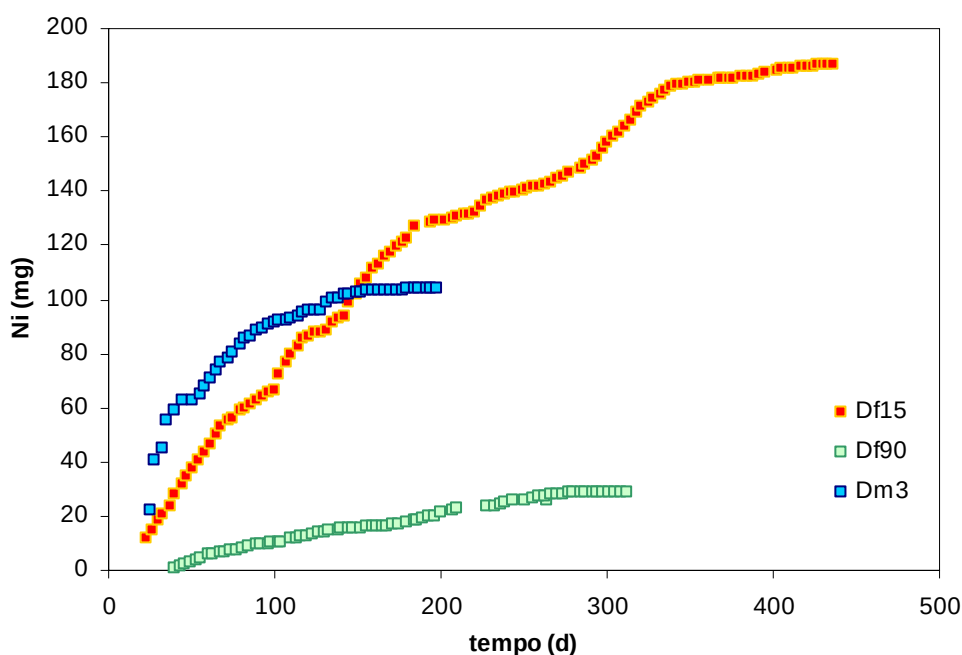


Figura 9.218 – Curve cumulative di rilascio del Ni nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

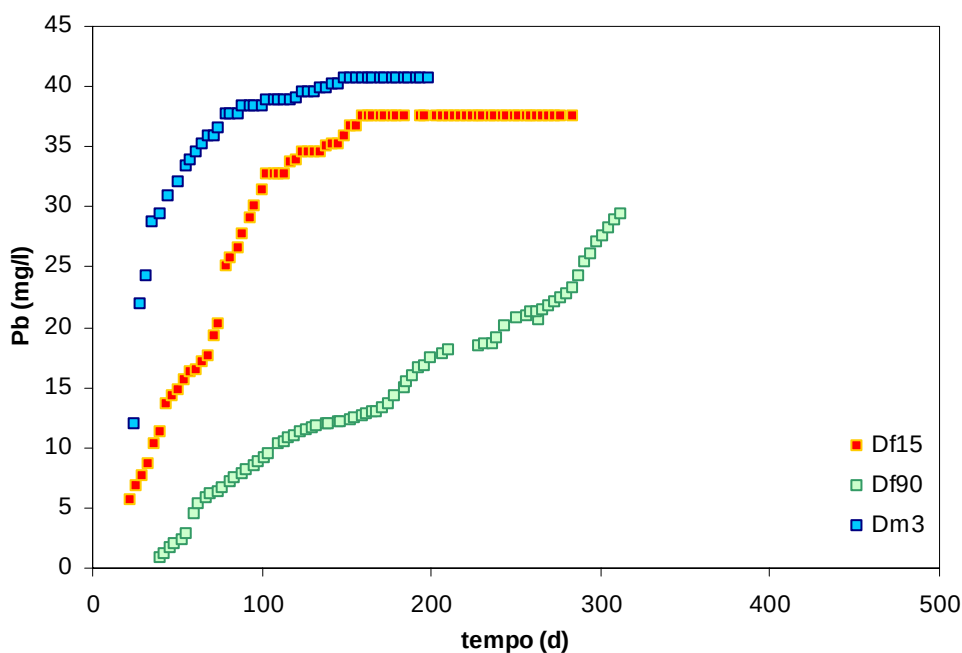


Figura 9.219 – Curve cumulative di rilascio del Pb nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

● nel caso dello Zn (figura 9.220) tutti e tre i reattori hanno mostrato condizioni di plateau, con un rilascio complessivo maggiore per il reattore Df15, come già verificato per il Ni.

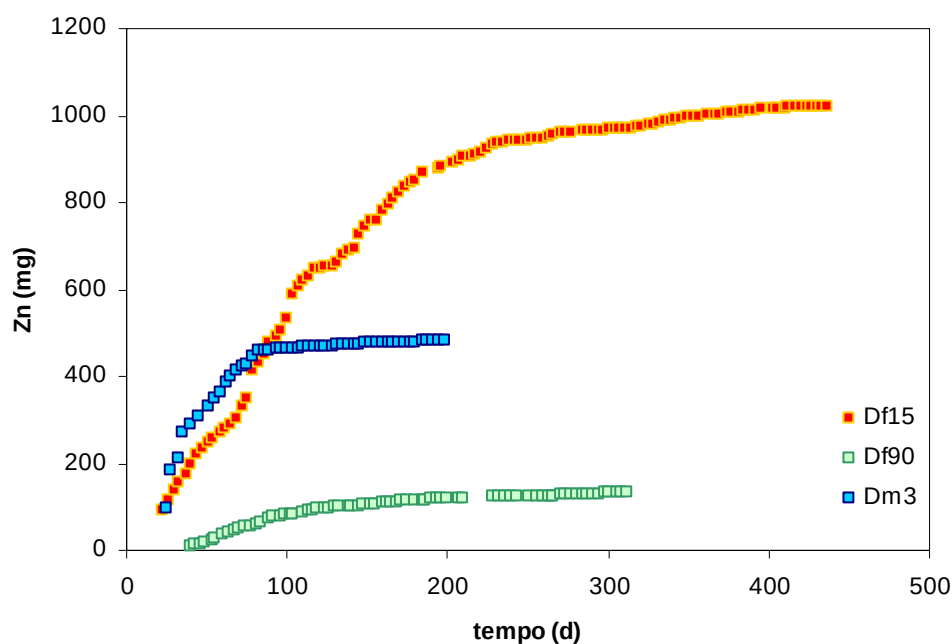


Figura 9. 220 – Curve cumulate di rilascio dello Zn nel percolato dei reattori Dm3, Df15 e Df90

Dalle concentrazioni cumulate dei metalli pesanti nel percolato e dal contenuto iniziale nei rifiuti utilizzati è stato possibile effettuare un bilancio di massa, che ha fornito i risultati mostrati in figura 9.221.

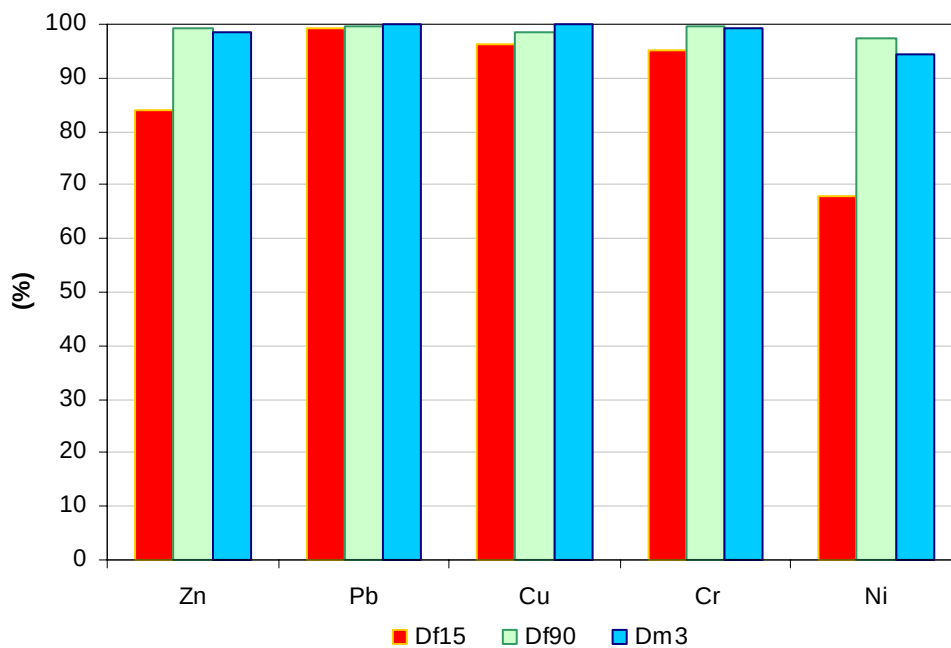


Figura 9. 221 – Percentuale di metalli pesanti trattenuti all'interno dei reattori Dm3, Df15 e Df90 alla fine del periodo di monitoraggio rispetto al contenuto iniziale nel rifiuto

Per tutti i metalli si riscontra un rilascio poco significativo nel percolato (sempre inferiore al 20% del contenuto iniziale, eccetto per il Ni nel reattore Df15 rilasciato per circa il 35% del totale); in particolare i rilasci inferiori sono quelli riscontrati per il reattore Df90, nonostante il contenuto maggiore nel rifiuto in confronto a Df15, a causa sia della ridotta durata del monitoraggio rispetto a quest'ultimo reattore che alla maggiore presenza di ligandi in forma organica (acidi umici e fulvici) che riducono la solubilità dei metalli. Anche il reattore Dm3 mostra elevate percentuali di trattenimento dei metalli all'interno del reattore, nonostante le concentrazioni nel rifiuto spesso più elevate di un ordine di grandezza rispetto alle due tipologie di FORSU; tale comportamento è ascrivibile sia alla minore durata del monitoraggio, che alle condizioni di pH sfavorevoli alla solubilizzazione dei metalli.

9.8.3. Caratterizzazione geotecnica

In figura 9.222 sono rappresentate le curva granulometriche per i rifiuti utilizzati nei reattori Dm3, Df15 e Df90; quest'ultima è costituita da frazioni granulometriche più fini, mentre la FORSU stabilizzata per 15 giorni e la sua miscela con le scorie da incenerimento presentano curve granulometriche molto simili.

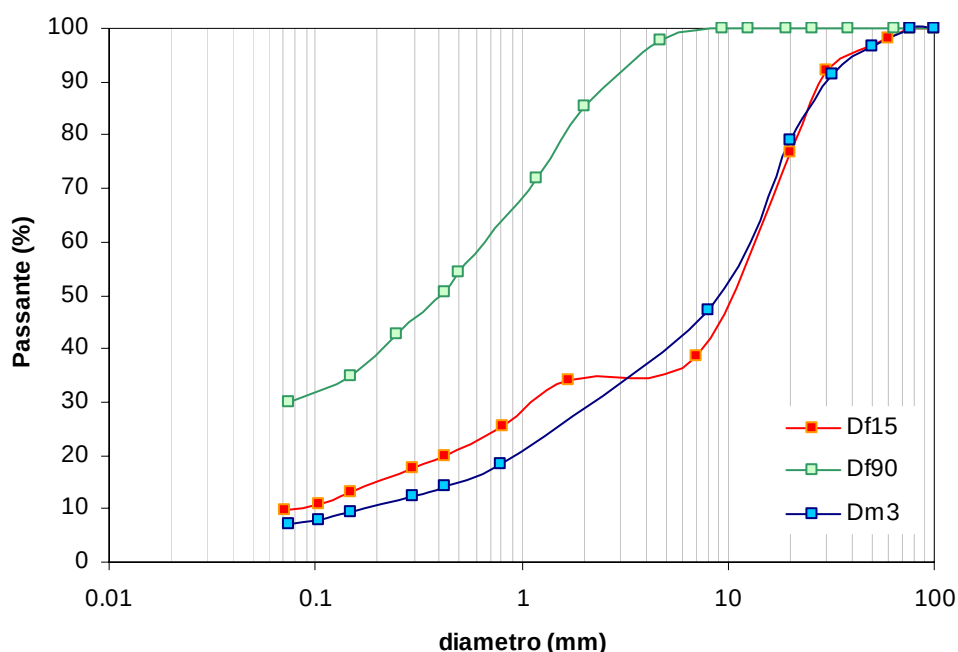


Figura 9.222 – Distribuzione granulometrica dei rifiuti utilizzati nei reattori Dm3, Df15 e Df90

Per quanto riguarda la prova di costipamento (figura 9.223), la risposta all'azione di compattazione dei rifiuti è fortemente influenzata dalla tipologia di pretrattamento da essi subita. La FORSU utilizzata nel reattore Df15 presenta un γ_d massimo minore rispetto all'altra; tale comportamento può essere dovuto alla presenza, nei rifiuti stabilizzati per soli 15 giorni, di un contenuto in plastica più alto, che potrebbe offrire una risposta elastica per tutta l'altezza del campione, dunque una bassa deformazione. Inoltre il contenuto di umidità ottimo, a cui corrisponde il γ_d massimo è differente, in relazione alla diversa densità e, quindi, al diverso valore di saturazione necessario ai materiali per raggiungere la densità di Proctor. Poiché il materiale pretrattato per 12 settimane mostra una densità maggiore e raggiunge densità di Proctor per valori più bassi di saturazione rispetto a quello pretrattato per 15 giorni, il contenuto ottimo di umidità del materiale a 12 settimane è più basso.

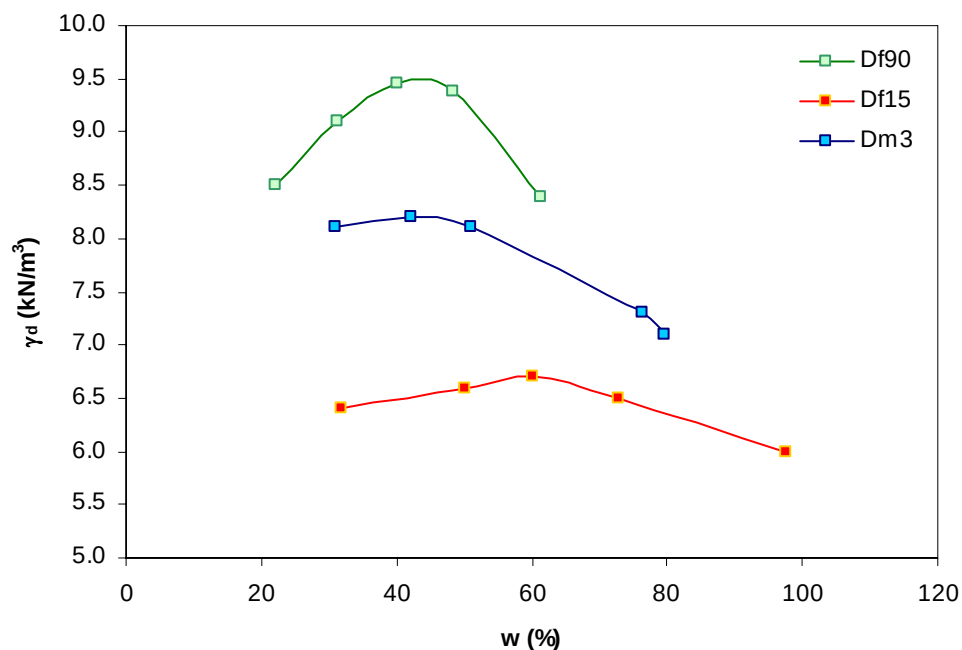


Figura 9. 223 – Curva di costipamento tipo Proctor dei rifiuti utilizzati nei reattori Dm3, Df15 e Df90

La FORSU stabilizzata per 90 giorni è più lavorabile rispetto a quella stabilizzata per 15 giorni: si possono infatti ottenere valori di densità secca più alti variando il contenuto di acqua ed ottenendo un materiale meccanicamente più stabile e che dà luogo a cedimenti di minore entità.

La miscela utilizzata nel reattore Dm3 presenta una curva di costipamento intermedia tra le due precedentemente descritte, con una densità di Proctor in corrispondenza di un'umidità prossima a quella individuata per la FORSU stabilizzata per 90 giorni e vicina a quella di esercizio iniziale del reattore. Anche la lavorabilità della miscela risulta abbastanza buona, soprattutto rispetto alla FORSU stabilizzata a 15 giorni.

Si può concludere che l'aggiunta delle scorie migliora le caratteristiche di lavorabilità della FORSU, consentendo di raggiungere risultati confrontabili con quelli ottenibili attraverso un prolungato processo di pretrattamento biologico della FORSU.

9.8.4. Cedimenti

In figura 9.224 si osserva che il reattore Df90 presenta un primo abbassamento soltanto dopo 12 giorni, mentre Df15 comincia a cedere dopo 28 giorni e Dm3 dopo 54 giorni.

Probabilmente la FORSU stabilizzata per 90 giorni cede prima in quanto presenta un grado di saturazione iniziale più basso, pari a 20.4%, rispetto a 42.8% dell'altra FORSU ed al 42.6% della miscela, in cui intervengono le forze interstiziali che inizialmente si oppongono alla compressione dei rifiuti.

La miscela e la FORSU in essa utilizzate presentano caratteristiche abbastanza simili in termini di curve granulometriche e di grado di saturazione iniziale, dunque lo shift temporale nell'inizio dei cedimenti per i reattori Dm3 e Dm15 può essere imputato alle differenti risposte dei materiali al costipamento (come evidenziato dalla prova Proctor) ed all'aggiunta delle scorie, che evidentemente conferiscono struttura e resistenza alla compressione al rifiuto.

Dopo 327 giorni di sperimentazione, il reattore Df90 ha ceduto 19 mm (circa il 3% dell'altezza iniziale dei rifiuti), mentre Df15 ha ceduto nello stesso periodo 41 mm (6.3% dell'altezza iniziale) e al termine del monitoraggio, cioè dopo 557 giorni, 94 mm (circa il 15% dell'altezza iniziale). Tale differenza nell'entità dei cedimenti è dovuta principalmente al diverso grado di biodegradabilità del rifiuto utilizzato; nella discarica Df90, inoltre, solo parte dei cedimenti sono imputabili alla degradazione della sostanza organica, essendo questa in gran parte difficilmente biodegradabile.

Nel reattore Dm3 i cedimenti rilevati al termine della sperimentazione sono stati pari a 7 mm (circa l'1% dell'altezza complessiva); nello stesso periodo di tempo i reattori Df90 e Df15 hanno ceduto rispettivamente 16 mm (2.5% dell'altezza iniziale) e 24 mm (3.7%

dell'altezza iniziale). Le scorie dunque conferiscono alla FORSU, come già precedentemente anticipato, una elevata stabilità meccanica: i cedimenti totali sono di minore entità (quasi un quarto dopo 200 giorni) e si raggiungono prima condizioni di plateau, grazie al più rapido consumo della sostanza organica reso possibile dall'instaurarsi anticipato della fase metanigena che si riscontra nel reattore Dm3.

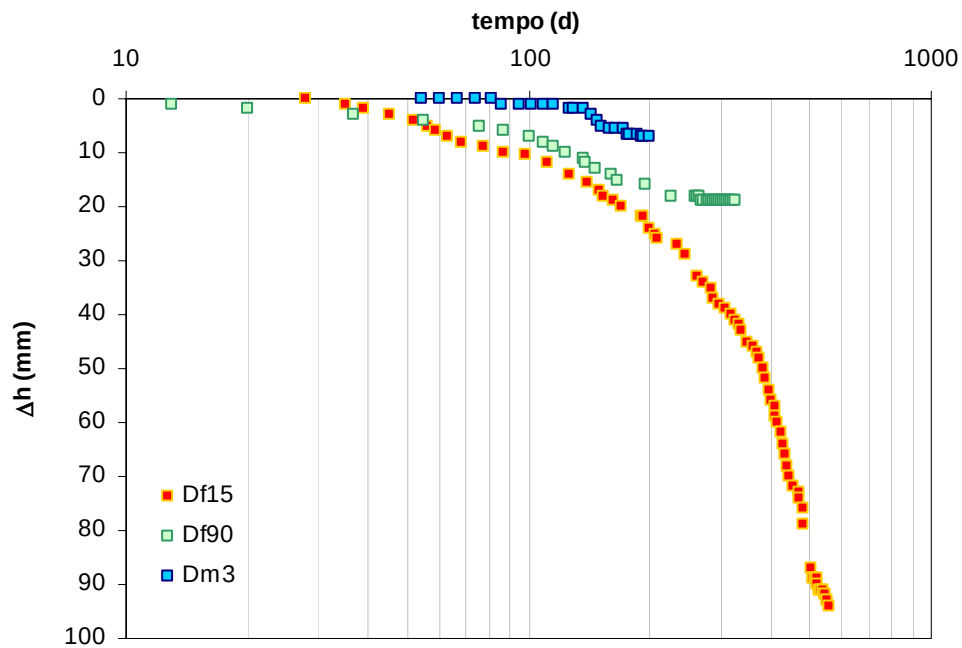


Figura 9.224 – Profilo temporale dei cedimenti dei reattori Dm3, Df15 e Df90

Nelle figure 9.225, 9.226 e 9.227 sono rappresentate le regressioni lineari dei cedimenti per i reattori Df15, Df90 e Dm3, rispettivamente; le rette di regressione, i cui coefficienti angolari rappresentano la velocità con cui si manifestano i cedimenti, mostrato ottimi valori di correlazione con i dati sperimentali. Le curve sperimentali dei cedimenti sono state suddivise in tre tratti, in corrispondenza delle diverse fasi di degradazione della sostanza organica da parte della biomassa presente nei rifiuti.

- **Tratto 1:** fase di acclimatazione dei microrganismi alle nuove condizioni ambientali anaerobiche e fase acida di biodegradazione della sostanza organica. In tale tratto il consumo della sostanza organica è piuttosto lento e la sua riduzione nel percolato è dovuta principalmente a dilavamento; la velocità di cedimento è abbastanza contenuta e pari a 0.13, 0.069 e 0.019 mm/d per i reattori Df15, Df90 e Dm3 rispettivamente;

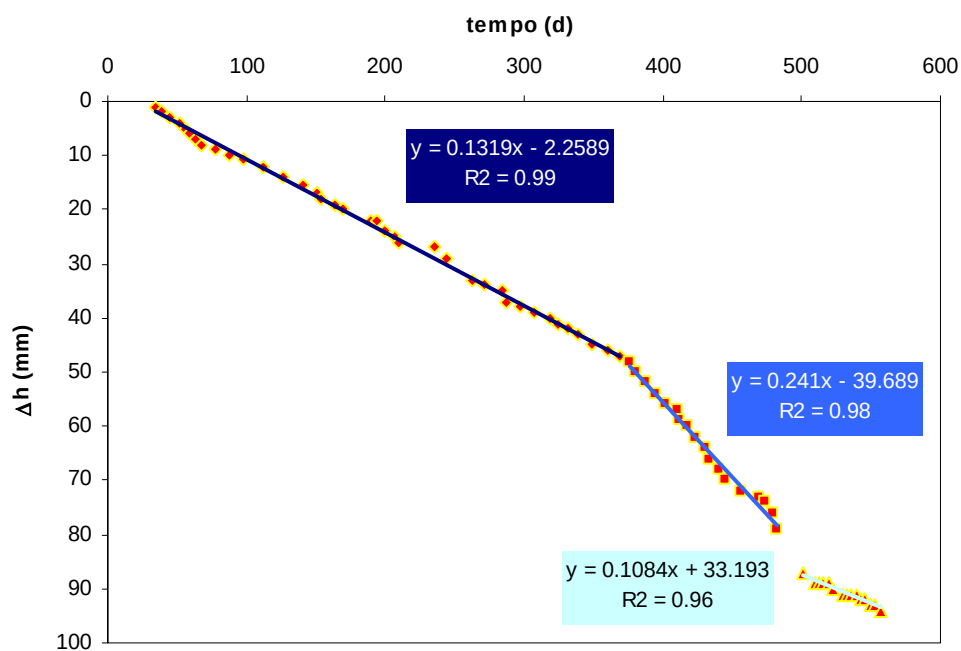


Figura 9. 225 – regressione lineare dei cedimenti nel reattore Df15

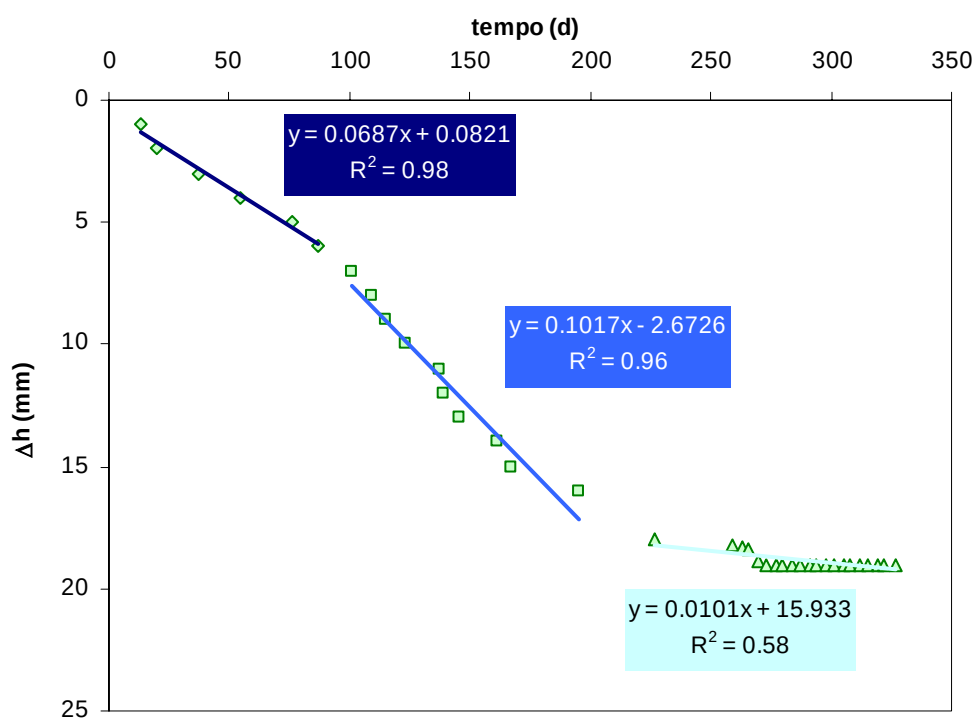
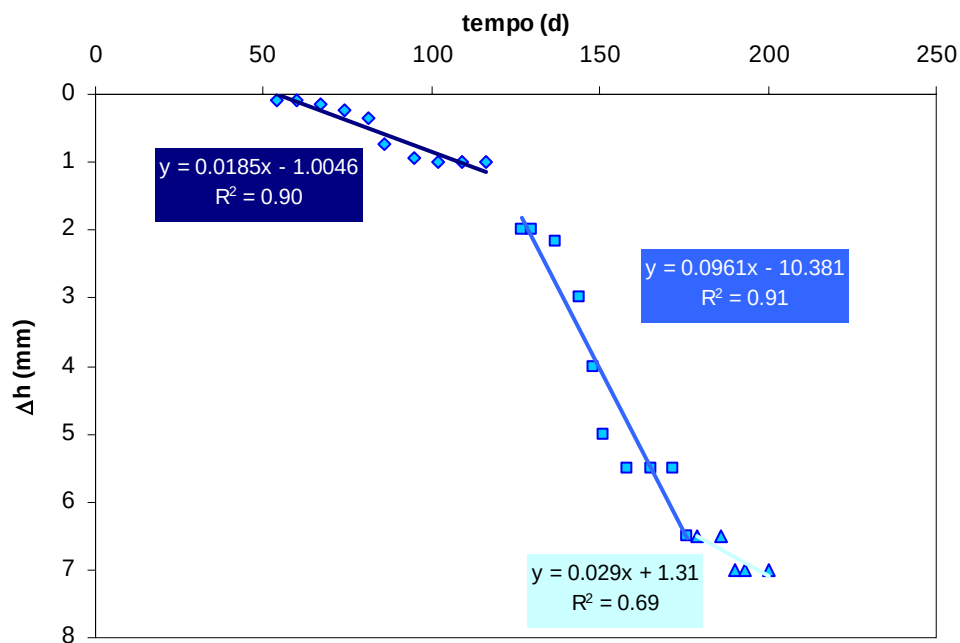


Figura 9. 226 – regressione lineare dei cedimenti nel reattore Df90

- Tratto 2: fase metanigena del metabolismo batterico. In tale fase è massima la velocità di consumo della sostanza organica presente nei rifiuti: risulta dunque

massima anche la velocità con cui avvengono i cedimenti: 0.24, 0.10 e 0.096 mm/d per i reattori Df15, Df90 e Dm3 rispettivamente;

- Tratto 3: fase in cui si è raggiunta la stabilità biologica dei rifiuti. In tale fase la sostanza organica rimasta nei rifiuti è pressoché tutta difficilmente biodegradabile, come mostrato precedentemente dai valori bassi di COD nel percolato e dell'IRD; non si assiste dunque ad ulteriori cedimenti, che non siano di assestamento e dovuti a fenomeni di creep: le velocità di abbassamento del cumulo sono pari a 0.11, 0.010 e 0.029 per i reattori Df15, Df90 e Dm3 rispettivamente.



- si raggiunge una più rapida stabilità meccanica, con cedimenti di entità minore e di più breve durata.

Entrambi tali aspetti possono contribuire alla più rapida conclusione della fase di gestione della discarica nel post-esercizio, con conseguenti minori costi e più veloce recupero del sito interessato.

CONCLUSIONI

Per quanto concerne lo studio delle caratteristiche di lisciviabilità dei metalli dai rifiuti studiati e delle loro miscele, le scorie presentano la maggiore capacità di neutralizzazione acida, parametro fondamentale nel caso di smaltimento in discarica, favorendo la rapida estinzione della fase acida e l'anticipo della fase metanigena, con conseguente minore solubilizzazione dei metalli e minore produzione di biogas.

Le curve di solubilità mostrano un andamento molto diverso per i vari metalli, a seconda del contenuto in organico del rifiuto analizzato; in particolare si riscontrano minimi nella solubilità per pH in campo lievemente alcalino (7-9) per matrici come le scorie ad elevato contenuto di inorganico, e per pH a cavallo della neutralità per rifiuti come la FORSU a prevalente carattere organico.

Tutti i rifiuti studiati risultano non pericolosi in base a quanto fissato dal D.M. 13 marzo 2003 in termini di ammissibilità in discarica, con unica eccezione rappresentata dai fanghi di depurazione per l'elevato rilascio di arsenico. Per la corrispondente Direttiva 2003/33/CE, invece, oltre all'arsenico nell'eluato dei fanghi di depurazione e dei solfati negli eluati delle matrici contenenti la FORSU, nel test con $L/S = 2$ l/kg si ottengono valori superiori ai limiti anche per Cu, Ni, Pb, Zn per la FORSU, Cr, Zn per FORSU+Fanghi: tali matrici risultano dunque pericolose. Si può concludere che la normativa italiana stabilisce dei limiti più permissivi, non in accordo con quelli stabiliti a livello comunitario: ne risulta conseguentemente che un rifiuto non pericoloso secondo la normativa italiana potrebbe non risultare tale per la normativa europea. Tale aspetto mostra la necessità di una armonizzazione delle due leggi.

Si sono rilevate anche notevoli differenze nella lisciviazione mediante l'utilizzo di test standardizzati di tipo diverso, a causa del diverso pH delle soluzioni estraenti utilizzate

e del rapporto L/S. Non risulta dunque facile interpretare il fenomeno del rilascio dei metalli, che varia al variare sia del test applicato che del rifiuto testato.

Per quanto riguarda lo studio dei reattori di discarica, la ricerca ha permesso di verificare che il cosmaltimento di FORSU e di scorie rappresenta una valida alternativa alle discariche monorifiuto, con vantaggi in termini di qualità del percolato e di un più rapido recupero finale del sito, grazie ad un più rapido sviluppo dei cedimenti, che peraltro risultano di entità minore; le scorie, infatti, ripristinano il materiale strutturale eliminato dal rifiuto durante il pretrattamento meccanico-biologico, consentendo una riduzione dei cedimenti del cumulo. Inoltre, le scorie, inerti al processo di biodegradazione, grazie alla loro elevata capacità tampone e alla diluizione che esercitano sul contenuto iniziale di sostanza organica, consentono, come mostrato dal profilo temporale del pH e del carico organico nel percolato del reattore misto, di raggiungere in tempi ridotti le condizioni metanigene, nelle quali il metabolismo dei batteri anaerobici risulta accelerato. In tal modo si raggiungono più velocemente le condizioni di stabilità biologica e meccanica dei rifiuti, si riduce significativamente la produzione di biogas e la durata della fase di gestione post-operativa.

Sempre nell'ambito del cosmaltimento, la gestione semi-aerobica, dà luogo ad una accelerazione del processo di degradazione dei rifiuti e ad una significativa differenza nel livello di emissioni liquide rispetto alla tradizionale gestione anaerobica. In particolare, TKN, azoto ammoniacale e COD subiscono una significativa riduzione dopo circa 40 giorni dall'attivazione dell'impianto di aerazione. L'aerazione dell'ammasso di rifiuti, accelerando il processo di degradazione, determina inoltre una maggior rapidità nel raggiungimento delle condizioni di stabilità strutturale del cumulo. Nonostante i vantaggi, la gestione semi-aerobica comporta, rispetto a quella tradizionale, alcune problematiche, quali:

- necessità di gestire in maniera opportuna gli apporti idrici e la portata di aria al fine di assicurare le condizioni ottimali al processo di biodegradazione dei rifiuti;
- incremento dei costi di esercizio, che possono tuttavia essere ridotti ricorrendo all'aerazione naturale, sfruttando il gradiente di temperatura tra interno discarica ed esterno;
- possibile intasamento e ostruzione degli impianti di aerazione;
- necessità di un'uniforme distribuzione e circolazione dell'acqua nell'ammasso.

Non sembrano influenzare invece il processo di stabilizzazione meccanica e biologica le differenti tipologie di disposizione di scorie e FORSU secondo strati o in miscela.

Per quanto riguarda lo studio di due diverse tipologie di discariche monorifiuto, contenenti rispettivamente FORSU biostabilizzata per 15 giorni (la stessa utilizzata per i reattori misti) e per 90 giorni in impianto di biostabilizzazione aerobica, a parità di intervallo temporale considerato, le analisi condotte sui percolati prodotti hanno dimostrato che le emissioni degli elementi inquinanti quali COD, TKN, azoto ammoniacale, BOD₅ sono ridotte di circa il 70-80% nella FORSU maggiormente stabilizzata. Utili informazioni sono state fornite dall'indagine geotecnica, i cui risultati hanno confermato che una stabilizzazione biologica pressoché totale della matrice solida, oltre a consentire alle condizioni metanogene di instaurarsi prima, conferisce maggior stabilità meccanica al corpo discarica.

Per tutti i reattori esiste un alto grado di correlazione tra caratteristiche del percolato e parametri microbiologici, chimici geotecnici dei rifiuti.

Per i metalli pesanti, per la cui separazione il migliore metodo individuato è stato quello di filtrazione a 0.45 μm , dal bilancio di massa effettuato tra il loro contenuto iniziale nella matrice solida e nel percolato in ciascun reattore al termine del periodo di monitoraggio, si osserva che il quantitativo totale di metalli trattenuto dai rifiuti è molto elevato, generalmente superiore al 90%, dovuto sia ai crescenti valori di pH, sia alla presenza e formazione di agenti complessanti organici (acidi umici) ed inorganici, che riducono drasticamente la solubilità dei metalli. Questo aspetto costituisce un vantaggio per la riduzione di pericolosità del percolato a breve termine, tuttavia, l'elevata quantità dei metalli trattenuti all'interno del corpo discarica può rappresentare un potenziale fattore di rischio: qualora dovessero cambiare determinate condizioni all'interno della discarica (pH, potenziale redox, ecc.), a seguito di intrusione di ossigeno ed acqua per esaurimento della produzione di biogas o per rottura del sistema di impermeabilizzazione, si potrebbe assistere ad un nuovo e considerevole rilascio dei metalli con conseguente contaminazione di eventuali corpi idrici sotterranei o superficiali ivi presenti.

Dal confronto tra i parametri di caratterizzazione del percolato ed i cedimenti misurati nel reattore di cosmaltimento ed in quello contenente FORSU ad elevato grado di stabilizzazione, si nota un comportamento sovrapponibile, evidenziando una possibile equivalenza di un trattamento biologico più spinto ad uno smaltimento congiunto di

sostanza organica a blando grado di biostabilizzazione e scorie da incenerimento. Alla luce di questi risultati si può confermare che, avviando in discarica controllata materiale già stabilizzato, oppure scarsamente stabilizzato, ma miscelato a scorie, si possono ottenere i seguenti vantaggi sia da un punto di vista gestionale che di minimizzazione di impatto ambientale, che consentono un più rapido recupero del sito:

- miglioramento della qualità del percolato;
- riduzione della produzione di biogas: questo fatto può rappresentare un fattore negativo in termini economici qualora sia previsto il recupero energetico, ma rappresenta un indubbio vantaggio in termini di costi nella fase di post-esercizio;
- miglioramento delle caratteristiche meccaniche dei rifiuti.

Le difficoltà che spesso si incontrano in esperienze di laboratorio di questo tipo sono associate principalmente alla difficile riproducibilità delle condizioni reali, causata dall'estensione temporale dei processi che coinvolgono i rifiuti in discarica reale. I risultati sono stati comunque impiegati nella determinazione dei principali parametri cinetici e nella formulazione di previsioni a breve-medio termine; è stato possibile così estrapolare delle considerazioni utili nella valutazione della fattibilità impiantistica, ed ai principali vantaggi e svantaggi di ogni configurazione.

Le valutazioni e le considerazioni conclusive fin qui prodotte sono necessariamente soggette ad un'attenta ed accurata valutazione preliminare degli oneri economici dei processi di pretrattamento, al fine di ottimizzare il rapporto costo/beneficio dell'intero sistema "trattamento - smaltimento".

BIBLIOGRAFIA

- AA.VV. (1998) *“Ambiente Italia 1998. Rapporto sulla stato del paese e analisi del ciclo delle acque”* Edizioni Ambiente
- Adani F. (2000a) *“Biological and chemical characterization of pretreated municipal solid waste”* Atti del seminario internazionale “La progettazione delle nuove discariche e la bonifica delle vecchie”, Padova, 25-27 Settembre, 2000
- Adani F. (2000b) *“Tecniche di stabilizzazione aerobica per il pre-trattamento dei rifiuti prima del deposito in discarica”* Atti del Corso di aggiornamento “La gestione dei rifiuti solidi a tre anni dal Decreto Ronchi”, Belluno 19-20 giugno 2000
- Adani F., Genevini P.L., Gasperi F., Zorzi G. (1997) *“Organic matter index (OMEI) as a measure of composting efficiency”*, Compost Science & Utilization, 5 (2), 25-37
- Adani F., Lozzi P., Genevini P. (2001a) *“Determination of Biological Stability by Oxygen Uptake on Municipal Solid Waste and Derived Products”*, Compost Science & Utilization, 9 (2)
- Adani F., Tambone F. (1998) *“Evoluzione della componente organica”*, Compost e agricoltura, cap.3
- Adani F., Tambone F., Scaglia B., Genevini P.L. (2001b) *“Biostabilization of municipal solid waste”* In: Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 1-5 ottobre 2001
- Adani F., Ubbiali C., Tambone F., Scaglia B., Centemero M., Genevini P.L. (2002) *“Static and dynamic respirometric indexes – Italian research and studies”*, In: Proceedings of “Biological treatment of biodegradable waste – Technical Aspects ”Brussels, 8-10 April 2002
- Adani. F, Genevini, P.L., Tambone, F. (1995) *“A new index of organic matter stability”*, Compost Science and Utilization, 3 (2), 25-37
- Andreottola G., Cannas P. (1992) *“Chemical and biological characteristic of landfill leachate”*, Landfilling of waste: leachate, ed. by Christensen, Cossu R., Stegmann R., Elsevier, London, 1992
- Andrews J.F. (1975) *“Control strategies for anaerobic digestion processes. Part II”* Water and Sewage Works, 74, 122
- Anon (1990) *“Compendium of waste leaching test”* Wastewater Tchnology Centre Canada, Report EPS 3/HA/7
- APAT (2003), Rapporto Rifiuti 2002
- APHA, AWWA, WEF (1998) *“Standard methods for the examination of water and wastewater”*, XX Edition (Washington, APHA)
- ASTM (1996) *“Standard test method for determining the stability of compost by measuring oxygen consumption”*, American Society for Testing and Materials, D 5975 - 96
- Atkinson D.E. (1968) *“The energy charge of the adenylate pool as a regulatory parameter: interaction with feedback modifiers”* Biochemistry pp. 4030-4034

- Augenstein D.C., Wise D.L., Wentworth R.L. (1976) "*Fuelgas recovery from controlled landfilling of municipal wastes*", Resource Recovery and Conservation, 2:103-117
- Baggio P., Fedrizzi S., Grigliante M., Ragazzi M. (2003) "*Analisi Energetica di processi Innovativi di termovalorizzazione*", Rifiuti Solidi, vol. XVII: 282-288
- Barlaz M.A., Ham R.K., Schaefer D.N. (1992) "*Chemical and methane production characteristics of anaerobically decomposed refuse with and without leachate recycling*", Waste Management and Research pp. 257-267
- Barlaz M.A., Milke M.W., Ham R.K. (1987) "Gas production parameters in sanitary landfill simulators", Waste Management and Research, 5: 27-44
- Barlaz M.A., Schaeffer D.M., Ham R.K. (1989) "Bacterial population development and chemical characteristics of refuse decomposition in a simulated sanitary landfill", Applied and Environmental Microbiology, 55: 55-65
- Beker D. (1987) "*Control of acid phase degradation*", In Proceedings of the International Symposium Process Technology and Environmental Impact of Sanitary Landfill, Cagliari 19-23 October
- Belevi H., Augustoni-Phan N., Baccini P. (1993) "*Influences of organic carbon on the long-term behavior of bottom ash monofills*", In: Proceedings of Sardinia 1993, 4th International Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Belevi H., Baccini P. (1989) "*Long-term behaviour of municipal solid waste landfills*" Waste Management and Research, 7: 43-56
- Belevi H., Stämpfi D.M., Baccini P. (1992) "*Chemical behaviour of municipal solid waste incineration bottom ash in monofills*" Waste Management and Research, 10: 153-167
- Bernal M.P., Paredes C., Sanchez-Modenero M.A., Cegarra J. (1998) "*Maturity and stability parameters of compost prepared with a wide range of organic wastes*", Bioresource Technology 63(1): 91-99
- Bertanza G. (1995) "*Formazione e qualità del percolato*", In: Il trattamento del percolato da discarica RSU. Situazioni e prospettive, 14-20, 1995
- Biala J., Muller W. (2001) "*Bio-Mechanical waste treatment as part of an integrated waste management strategy and a means of meeting UK and EU waste treatment process*", In: Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, 1-5 ottobre 2001
- Blackburn W.B., Show I., Taylor D.R., Marden P.J. (1988) "*Collaborative study of the Toxicity Characteristic Leaching procedure (TCLP)*", EPA/600/4-87/045, PB88-165691
- Bonadonna L., Brianco R., Chiaretti G., Coccia A.M., Della Libera S., Marini R., Semproni M. (2002) "*Microbiologia della trasformazione in compost*" Valutazione microbiologica di prodotti di compostaggio: aspetti normativi e igienico sanitari, Rapporto ISTISAN, 2002
- Boni M.R., Chiavola A., Lombardi F., Pomi R., Rotondi R. (2001) "*Co-disposal of bottom ash and mechanically biologically pre-treated MSW*", in: Proceedings of Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Boni M.R., Chiavola A., Napoleoni Q., Sbaffoni S., Stacul E. (2003) "*Biochemical and mechanical behaviour of different pre-treated waste*", In: Proceedings of Sardinia 2003, 9th International Waste Management and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy

- Boni M.R., Chiavola A., Sbaffoni S., Stacul E. (1994) "*Comportamento in discarica di RSU a diverso grado di biostabilizzazione*", In: Proceedings of International Symposium of SIDISA 2004, Taormina, Italy
- Boni M.R., Chiavola A., Viotti P., Lombardi F. (2000) "*Co-disposal of bottom ash and mechanically and biologically pre-treated MSW: effects on leachate quality and variation in specific volume*", in: Proceedings of the Sixteenth International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia P.A., U.S.A.
- Bonomo L., Higginson A.E. (1988) "*International overview on solid waste management*" Academic Press, London, UK, ISWA
- Bozkurt S., Aulin C., Moreno L., Neretnieks I. (1997) "*Long term release of toxic metals from waste deposits*", in: Proceedings of Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I. (1999) "*The long-term influence of a self sustained final cover on the fate and transport of heavy metals in waste deposits*", in: Proceedings of Sardinia 99, 7th International Waste Management and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I. (2000) "*Long-term processes in waste deposits*", The Science of the Total Environment, 250
- Bozkurt S., Neretnieks I. (1997) "*Peat as a natural analogue-Assessment of the long term behaviour of organic material*", KAT 97/15, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Division of Chemical Engineering, Sweden
- Bramryd T. (1988) "*Leaching of heavy metals from solid waste incinerator ashes*", in: Energy Recovery Through Waste Combustion (Brown, Evemy and Ferrero, eds.) pp. 326–29. London and New York: CEC.Elsevier
- Brune M., Ramke H.G., Collins H., Hanert H.H. (1991) "*Incrustations process in drainage systems of sanitary landfills*", In: Proceedings of the Third International Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Buivid M.G. (1980) "*Laboratory simulation of fuel gas production enhancement from municipal solid waste landfills*", Dynatech R & D Co., Cambridge, MA
- Buivid M.G., Wise D.L., Blanchet M.J. et al. (1981) "*Fuel gas enhancement by controlled landfilling of municipal solid waste*", Resources and conservation, 6 : 3-20
- Burge WD., Colacicco D, Cramer WN. (1981) "*Criteria for achieving pathogen destruction during composting*", Journal of Water Pollution Control Federation, 53, 1683-90
- Canditelli M. (1994) "*Stato e prospettive del compostaggio*", Rapporto ENEA, Dipartimento Ambiente
- Catalani S. and Cossu R. (1999) "*Flushing of mechanical-biological and thermal pre-treated waste. Lab scale tests*", in: Proceedings of Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula. Italy
- Cazzuffi D., Cossu R. (1992) "*Efficiency of geotextiles and geocomposites in landfill drainage systems*", in: Landfilling of waste. Lining, Elsevier Applied Science
- Cecchi F. Traverso P., Pavan P., Bolzonella D., Innocenti L. (2003) "*Characteristics of the OFMSW and behaviour of the anaerobic digestion process*", in: Biomethanization of the Organic Fraction on Municipal Solid Wastes, Ed. By Mata-Alvarez

- Cecchi F., Pavan P., Musacco A. Mata-Alvarez J., Vallini G. (1993) “*Digesting the organic fraction of municipal solid waste: moving from mesophilic to termophilic conditions*”, Waste Management and Research, 11: 403-414
- CEN/TC 292 (2001) “*Characterization of waste – Leaching behaviour test – Part 1: ANC test, TC enquiry*”
- CEN/TC 292/WG 2 draft prEN 12457-1 (1999) “*Characterisation of waste, leaching: Compliance test for leaching of granular waste materials and sludge – Part 1: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*”.
- CEN/TC 292/WG 2 draft prEN 12457-2 (1999) “*Characterisation of waste, leaching: Compliance test for leaching of granular waste materials and sludge – Part 1: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*”
- Chanyasak V. & Kubota H. (1981) “*Carbon/organic nitrogen ratio in water extract as measure of compost degradation*”, J.Ferment.Technol., 59, 215-219
- Chefetz B., Adani F., Genevini P., Tambone F., Hadar Y., Chen Y. (1998) “*Humic acid transformation during composting of municipal solid waste*”, Journal of Environmental Quality: 794-800
- Cheney A.C. (1983) “*Settlement of landfill*”, Landfill Completion, Symposium Proceedings, Hrwel, UK
- Chian E.S.K., DeWalle F.B., Hammergerg E. (1977) “*Effect of moisture regime and other factors on municipal solid waste stabilization*”, In: Proceedings of the 3rd Annual Municipal Solid Waste Research Symposium, EPA-600/9-77-026, Cincinnati, OH
- Christensen T.H., Kjeldsen P. (1989) “*Basic biochemical processes in landfills*”, in Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact, Academic Press, London, UK
- Christensen T.H., Tjell J.C. (1984) “*Leaching from land disposed municipal compost: 4. Heavy metals*”, Waste Management and Research, vol. 2:347-357
- Christiansen K., Prismo M., Skov C. (1985) “*Undersøgelse af lossepladser selvrensende effekt ved recirkulering af perkolat*”, Enviroplan A/S, Lyngby, Denmark
- Ciavatta C., Govi M., Vittori A., Antisari, L., Sequi P. (1990) “*Characterization of humified compounds by extraction and fractionation on solid polyvinylpyrrolidone*” Journal of chromatography, 509, 141-146
- Coduto D.P., Huitric R. (1990) “*Monitoring landfill movement using precise instruments*” Geotechnics of waste fills – Theory and practice, ASTM STP 1070 (A. Landva and G.D. Knovles eds.), Philadelphia, USA
- Colombo P. e Coleseselli F. (2000) “*Elementi di geotecnica*”
- Cossu R. (1984) “*Alternative di smaltimento del percolato negli impianti di scarico controllato del RSU*”, Atti del XXIX Corso di Aggiornamento in Ingegneria Sanitaria, Milano, Giugno 1984
- Cossu R. (1984) “*Studio sperimentale della degradazione anaerobica dei rifiuti solidi nello scarico controllato*” Ingegneria Ambientale, 13

- Cossu R., Raga R., Rocchetto E. (2003) "*Co-disposal in landfill of mechanical biological pretreated waste: lab scale test*", in: Proceedings of Sardinia 2003, Ninth International Waste and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 6-10 October 2003
- Cossu R., Raga R., Rossetti D. (2001) "*Reduction of Enviromental Impacts Based on Different Landill Concepts. The PAF model*" In: Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 1-5 ottobre 2001
- Cossu R., Raga R., Rossetti D. (2003) "*The PAF Model: an integrated approach for landfill sustainability*", Waste Managment, 23: 37-44
- Cross J.E., Haworth A., Neretnieks I., Sharland S.M., Tweed C.J. (1991) "*Modelling of redox front and uranium movement in a uranium mine at Pocos de Caldas*" Radiochimical Acta 52/53: 445-451
- Dach J., Krath U., Krampen H. (1999) "*Environmental impact of a 2-layer landfill with MSW and incineration residues in comparison with a 1-layer MSW-landfill*", in: Proceedings of Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Dijkstra J.J., van der Sloot H.A., Comans R.N.J. (2002) "*Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash*", Waste Management, 22: 531-541
- DIVAPRA, IPLA, ARPA (1998) "*Metodi di analisi del compost: determinazioni chimiche, fisiche, biologiche e microbiologiche; analisi merceologica dei rifiuti*", Collana Ambiente, Regione Piemonte, Assessorato all'Ambiente
- Dotd M.E., Sweatman M.B., Bergstrom W.R. (1987) "*Field measurement of landfill surface settlement*" Geotechnical practice for waste disposal '87, Geotechnical special publication, No.13 (R.D. Woods ed.), ASCE
- Doedens H., Cord-Landwehr K. (1984) "*Sickerwasserkreislaufführung auf Deponien – neue Erkenntnisse und betriebliche Varianten*", Müll und Abfall, 16: 68-77
- Doedens H., Cord-Landwehr K. (1989) "*Leachate ricirculation*" Sanitary landfilling: process, technology and enviromental impact
- Donnelly J.A., Scarpino P.V. (1984) "*Isolation, Characterization and identification of microorganisms from laboratory and full scale landfills*", Environmental Protection Agency, Municipal Environmental Research Laboratory. Office of Research and Development, EPA 600/2-84-119
- Dzombak D., Morel F.M.M. (1990) "*Surface complexation modelling Hydrous ferric Oxide*", Wiley Ed.
- Edgers L., Noble J.J., Williams E. (1992) "*A biological model for long term settlement in landfills*" Environmental Geotechnology, In: Proceedings of the Mediterranean Conference on Environmental Geotechnology, Cesme, Turkey
- Edil T.B., Ranguette V.J., Wuellner W.W. (1990) "*Settlement of municipal refuse*" Geotechnics of waste fills – Theory and practice, ASTM STP 1070 (A. Landva and G.D. Knovles eds.), Philandelfia, USA
- Ehrig H.G. (1983) "*Quality and quantity of sanitary landfill leachate*", Waste Management and Research, 1

- Ehrig H.J. (1984) "*Labratory scale tests for anaerobic degradation of municipal solid waste*", In: Proceedings of teh International Solid Wastes and Public Cleansing Association Congress, Philadelphia, 15-20 September, ISWA
- Ehrig H.J. (1989) "*Leachate quality*" in: T.H. Christensen, R. Cossu, P. Stegmann eds. *Sanitary Landfilling: process, technology and environmental impact*. Academic Press, Harcourt Brace, Jovanavich, London
- Eifert M.C. (1976), "*Variation in gas and leachate production from baled and non-baled refuse*", In Proceedings of Gas and Leachate from landfills: formation, collection and treatment, New Brunswick, NJ
- El-Fadel M., Findikakis A.N., Leckie J.O. (1996) "*Numerical modelling of generation and transport of gas and heat in landfills*", *Waste Management and Research* 14: 483–504
- El-Fadel M., Findikakis N., Leckie J.O. (1989) "*A numerical model for methane production in managed sanitary landfills*", *Waste Management and Research*, 7: 31-42
- Emberton J.R., Parker A. (1987) "*The problems associated with building on landfill sites*" *Waste Management and Research*, 5: 473-482
- EMCON Associates (1975) "*Sonoma County Solid Waste Stabilization Study*", EPA SW-65d.1, PB 239 778, Cincinnati, OH
- EPA (Environmental Protection Agency) Method 1311 (1992): "*Toxicity Characteristic lesching procedure*"
- European Committee for standardization: CEN/TC 292/WG 6 draft ANC test march 2001 "*Basic characterization tests for leaching behaviour*"
- European standard: CEN/TC 292/WG 2 draft prEN 12457-1 april 1999 "*Characterisation of waste, leaching: Compliance test for leaching of granular wste materials and sludge – Part 1: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg with particle size below 4 mm (whitout o with size reduction)*"
- European standard: CEN/TC 292/WG 2 draft prEN 12457-2 april 1999 "*Characterisation of waste, leaching: Compliance test for leaching of granular wste materials and sludge – Part 1: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg with particle size below 4 mm (whitout o with size reduction)*"
- Farquhar C.J., Rovers F.A. (1973) "*Gas production during refuse decomposition*", *Water, Air and Soil Pollution*, 2: 483-95
- Ferrari S., Belevi H., Baccini P. (2002) "*Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues*", *Waste Management* 22: 303-314
- Filip Z., Smed-Hildmann R. (1988) "*Microbial activity in sanitary landfills – a possible sorce of the humic substances in groundwater?*", *Water Science and Technology*, 20(3): 55-59
- Flyhammar P., Hakansonn K. (1999) "*The mobilization of heavy metals in MSW during oxidation*", In: Proceedings Sardinia 1999, 7th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 4-8 ottobre 1999
- Flyhammar P., Håkansson K. (1997) "*The release of heavy metals in stabilised MSW by oxidation*", *The Science of the Total Environment* 198: 123-133
- Förstner U. (1995) "*Non linear release of metals from aquatic sediments*", in: Salomons W., Stigliani A. Eds., *Biogeodynamics of pollutants in soil and sediments*, Springer Verlag, Berlin

- Garrabrants Andrew C., Kosson David S. (2000) "*Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes*" Waste management, 20: 155-165
- Gau S., Chow J. (1998) "*Landfill leachate characteristics and modelig of municipal solid wastes combined with incinerated residuals*", Journal of Hazardous Materials, 58
- Gau Sue-huai, Jeng Wen-chin (1998) "*Influence of ligands on metals leacheability from landfilling bottom ashes*", Journal of Hazardous Materials, 58: 59-71
- Genevini P.L., Adani F., Villa C. (1997), "*Rice hull degradation by co-composting with dairy cattle slurry*" Soil Science and Plant Nutrition, 43(19): 135-147
- Golueke C.G. (1975) "*Composting. A study of the process and principles*", Rodale Press, Emmaus
- Greenberg, R.R., Zoller, W.H., Gordon G.E. (1978) "*Composition and size distribution of particles released in the refuse incineration*", Environmental Science and Technology 12: 560-577
- Haartsard K. (1997) "*Methane in landfills: production, oxidation and emissions*", In: Proceedings Sardinia 1997, 6th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 13-17 ottobre 1997
- Ham K.R., Barlaz M.A. (1992) "*Measurement and prediction of landfill gas quality and quantity*", Sanitary Landfilling: process, technology and environmental impact, Academy press, London, 1992
- Ham R.K., Bookter T.J. (1982) "*Decomposition of solid waste in test lysimeters*", Journal of Environmental Engineering, 108: 1147-1170
- Hanashima M. (1999) "*Pollution control and stabilization process by semi-aerobic landfill type: the Fukuoka method*", in: Proceedings of Sardinia 1999, Seventh International Waste and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 4-8 October 1999
- Hanashima, M. (1999) "*Pollution control and stabilisation process by semi-aerobic landfill type: the fukuoka method*", in: Proceedings of Sardinia 99, Seventh International Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Hansson G., Molin N. (1981) "*End product inhibition in methane fermentations: effects of carbon dioxide and methane on methanogenic bacteria utilizing acetate*", European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology, 13: 236-241
- Haug (1993) "*The practical handbook of compost engineering*", Lewis publisher, Boca Raton, Florida, 1993
- Haug R.T. (1993) "*The Practical Handbook of Compost Engineering*", Lewis Publishers, Boca Raton, United States of America.
- Held W.M. (1990) "*Landfill gas pipe selection and installation*" In: Proceedings of the International Conference In pipieline design and installation, Las Vegas, Nevada, USA
- Heyer K.U., Stegmann R. (1997) "*The long-term behaviour of landfills: results of the joint research project „Landfill Body“*", in: Proceedings of Sardinia 1997, 6th International Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Cagliari, Italy
- Hjelmar O. (1996) "*Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues*", Journal of Hazardous Materials, 47: 345-368
- Hooper K., Iskander M., Sivia G., Hussein F., Hsu J., Deguzman M., Odion Z., Ilejay Z., Sy F., petreas M., Simmons B. (1998) "*Toxicity Characteristic Leaching Procedure fails to*

- extract oxoanion-forming elements that are extracted by municipal solid waste leachates*", Environmental Science and Technology, 32: 3825-3830
- Hudgins. M., Harper S. (1999) "*Operational characteristics of two aerobic landfill systems*", in: Proceedings of Sardinia 1999, Seventh International Waste and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Cagliari, Italy
- Hussong D., Burge W.D., Enkiri N.K. (1985) "*Occurrence, growth and suppression of Salmonellae in composted sewage sludge*", Applied and Environmental Microbiology, 50: 887-93
- Iannotti D.A., Pang T., Toth B.L., Elwell D.L., Keener H.M. e Hoitink H.A.J. (1993) "*A Quantitative Respirometric Method for Monitoring Compost Stability*", Compost Science & Utilization, vol.1, 3, 52-65
- IAWG (International Ash Working Group), 1998, cap.9 "Bottom Ash"
- Inbar, Y., Chen, Y., Hadar, Y (1990) "*Humic substances formed during the composting of organic matter*" pp. 1316-1323
- Jang Y., Townsend T., Ward M., Bitton G., (2002) "*Leaching of Arsenic, chromium, and copper in a contaminated soil at a wood preserving site*", Bull. Environ. Contam. Toxicol. 69: 808-816
- Jensen D., Christensen T.H. (1997) "*Speciation of heavy metals in landfill leachate*", In: Proceedings Sardinia 1997, 6th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 13-17 ottobre 1997
- Johnson Annette C., Brandenberger S., Baccini P. (1995) "*Acid Neutralizing Capacity of municipal waste incinerator bottom ash*", Environmental Science and Technology, 29: 142-147.
- Johnson L.D. (1981) "*Inhibition of anaerobic digestion by organic priority pollutants*", PhD Thesis, Iowa State University, Iowa U.S.A.
- Jones K.L., Grainger J.M. (1983) "*Application of enzyme activity measurement to a study of factors...in domestic refuse*" Appl. Microb. & Biotechn., 18, Springer-Verlag, pp.181-185
- Jones K.L., Rees J.F., Grainger J.M. (1983) "*Methane generation and microbial activity in a domestic refuse landfill site*", European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology, 18: 242-245
- Ki-Hoon Kang, Hyun Sang Shin, Heekiung Park (2002) "*Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications*" Water research
- Kinman R.N., Nutini D.L., Wansh J.J. et al. (1987) "*Gas enhancement techniques in landfill simulators*", Waste Management and Research, 5: 13-26
- Klink R.E., Ham R.K. (1982) "*Effects of moisture movement on methane production in solid waste landfill samples*", Resources and Conservation, 8: 29-41
- Kosson D.S., van der Sloot H.A., Eighmy T.T. (1996) "*An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues*", Journal of Hazardous Materials, 47: 43-75
- Köster R., Vehlow J. (1998) "*Organische und Anorganische Kontaminanten in Müllverbrennungsschlacken*", Forschungszentrum Karlsruhe Nachrichten 2/98, 139-152

- Kruempelbeck I., Ehrig R.K. (1999) "*Long term behaviour of municipal solid waste landfills in Germany*" In: Proceedings Sardinia 1999, 7th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, Italy
- Krug M.N., Ham R.K. (1997) "*Analysis of long-term leachate characteristics*" In: Proceedings Sardinia 1997, 6th International Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, Italy
- Kugelman I.J., Chin K.K. (1971) "*Toxicity, synergism and antagonism in anaerobic waste treatment processes*", Advances in Chemistry Series, 105: 55-90
- Kylefors K., Lagerkvist A. (1997) "*Changes of leachate quality with degradation phases and time*" In: Proceedings of Sardinia 1997, 6th International Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, Italy
- Lagier T., Feuilleade G., Matejka G. (2001) "*Influence of organic macromolecules, pH and oxidation on the solubility of heavy metals trapped in landfills*", In: Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 1-5 ottobre 2001
- Lagier T., Feuilleade G., Cathalifaud, Matejka G. (1999) "*Fate of heavy metals trapped in landfill under sulphur species: effects of oxidant and complexant macromolecules*", In: Proceedings Sardinia 2001, 7th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 4-8 ottobre 1999
- Langmuir A. (1997) "*Aqueous Environmental geochemistry*", Prentice Hall
- Lasaridi K., Stentiford E.I. (1996) "*Respirometric techniques in the context of compost stability assessment: principles and practice*", Science of Composting, 567-576, 1996
- Lechner, P., Huber H., Jaros M. (1997) "*Assessment of the long-term behaviour of MSW incinerator slag*", in: Proceedings of Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Leckie J.O., Pacey J.K., Halvadakis C. (1979) "*Landfill management with moisture control*", ASCE Journal of Environmental Engineering Division, 105: 337-355
- Lee G.F., Jones R.A., Ray C. (1986) "*Sanitary Landfill leachate recycle*", BioCycle, 27: 36-38
- Lee, G. F., Jones-Lee A. (1996) "*Dry-Tomb Landfills*" MSW Management, p. 84
- Leikam K., Stegmann R. (1997) "*Mechanical-biological pretreatment of residual municipal solid waste and the landfill behaviour of pretreated waste*", In: Proceedings Sardinia 1997, 6th International Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Cagliari, Italy
- Leuschner A.P. (1983) "*Feasibility study for recovering methane gas from the Greenwood Street sanitary landfill, Worcester, Mass, Vol. I. Task 1 – Laboratory feasibility*" Dynatech R & D Co., Cambridge, MA
- Leuschner A.P., Melden Jr. H.A. (1983) "*Landfill enhancement for improving methane production and leachate quality*", in: Proceedings of the 56th Annual Conference of the Water Pollution Control Federation, Atlanta, GA
- Lorber K.E., Nelles M., Ragossnig A., Raninger B., Schulik J. (2001) "*Long term comparison between mechanical biological pretreated and non pretreated landfill*", In: Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 1-5 ottobre 2001

- Mata-Alvarez J., Cecchi F., Pavan P., Llabres P. (1990) *"The performances of digesters treating the organic fraction of municipal solid waste differently sorted"*, Biological Wastes, 33: 181-199
- McCarty P.L. (1964) *"Anaerobic waste treatment fundamentals. Part I, II and III"*, Public Works 95, 9-10-11
- McCarty P.L. and McKinney R.E. (1961) *"Salt toxicity in anaerobic digestion"*, Water pollution Control Federation Journal, 33
- McInerney M.J., Bryant M.P. (1983) *"Review of methane fermentation fundamentals"*, in: Fuel Gas Production from Biomass, CRC Press, Boca Raton, FL
- Meima J.A., Comans R.N.J. (1998) *"Application of surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash"* Environmental Science and Technology, 32: 688-693
- Meima J.-A., van Zomeren A., Comans R.N.J. (1999) *"Complexation of Cu with dissolved organic carbon in municipal solid waste incineration bottom ash leachates"*, Environmental Science and Technology, 33: 1424-1429
- Merz, R.C., Stone, R. (1970) *"Special Studies of A Sanitary Landfill"*, United States Environmental Protection Agency, p. 51
- Miller P.A., Clesceri N.L. (2003) *"Waste sites as biological reactors"*, Lewis Publishers
- Müller W., Fricke K. and Vogtmann H. (1998) *"Biodegradation of organic matter during mechanical biological treatment of MSW"*, Compost Science & Utilization, 6 (3): 42-52
- Munnich K., Collins J. (2001) *"Evaluation of water balance of municipal waste landfills"*, In: Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 1-5 ottobre 2001
- Murphy R.J., Jones D.E. and Stessel R.I. (1995) *"Relationship of microbial mass and activity in biodegradation of solid waste"*, Waste Management and Research, 13: 485-497
- Murphy W.L., Gilbert P.A. (1985) *"Settlement and cover subsidence of hazardous waste landfills"* US EPA Technical report, Cincinnati, OHIO, USA, EPA-900/2-85-035
- Murphy, R.J., Brennan, T.J. (1992) *"Aerobic Degradation of Municipal Solid Waste"*
- NEN 7341 (1994) *Determination of the availability for leaching from granular and monolithic construction materials and waste materials*
- Nicoletti G., Anile F., Marandola C. (2003) *"Un Nuovo Approccio Chimico-Termodinamico per l'Impatto Ambientale nella Combustione dei Rifiuti Solidi Urbani"*, Rifiuti Solidi vol. 2
- Pahren H.R. (1987) *"Micro-organisms in municipal solid waste and public health implications"*, CRC Crit. Rev. Env. Control, 17: 187-228
- Palmisano A.C., Maruscik D.A., Schwab B.S. (1993) *"Enumeration of fermentative and hydrolytic microorganisms from three sanitary landfills"*, Journal of General Microbiology, 139: 387-391
- Paoletti F., Sirini P., Seifert H., Vehlouw J. (2001) *"Fate of antimony in municipal solid waste incineration"*, Chemosphere 42: 533-543
- Pfeffer J.T. (1980) *"Anaerobic digestion processes"* Anaerobic Digestion
- Pohland F.G. (1980) *"Leachate recycle as landfill management option"*, ASCE Journal of Environmental Engineering Division, 106: 1967-1069

- Pohland F.G., Kang S.J. (1974) "*Sanitary landfill stabilization with leachate recycle and residual treatment*", AIChE Symposium Series, 71(145): 308-318
- Postgate J.R. (1979) "*The Sulphate-reducing bacteria*", Cambridge University Press, Cambridge, UK
- Puura E., Neretnieks I. (1999) "*On the long-term environmental impact of waste co-disposal*", in: Proceedings of Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Rao S.K., Mouldon L.K., Seals R.K. (1977) "*Settlements of refuse landfills*" In: Proceedings of the Conference on Geotechnical practice for the disposal of solid waste materials, Ann Arbor, Michigan, New York, USA
- Rees J.F. (1980) "*Optimisation of methane production and refuse decomposition in landfills by temperature control*", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 30
- Rees J.F., Grainger J.M. (1982) "*Rubbish dump or fermenter? Prospects for the control of refuse fermentation to methane in landfills*", Process Biochemistry, 17(6): 41-44
- Revans A. et al. (1999) "*Long term fate of metals in landfill*", in: Proceedings of Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Revans A., Ross D., Gregory B., Meadows M., Harries C., Gronow J. (1999) "*Heavy metals in landfill*", In: Proceedings Sardinia 2001, 7th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 199-206, 1999
- Rohrs L., Fourie A.B., Blight G.E. (1995) "*Quantifying potential for leachate generation due to co-disposal of sewage sludge in a MSW landfill*", In: Proceedings of Sardinia '95, Fifth International Landfill Symposium, S.Margherita di Pula (CA), Ottobre 1995
- Sato S., Kubota H., Schultze (1978) "*A study on the mechanism of municipal solid waste converted into compost*", Technological Journal of Ishikawajima heavy Industries C., Ltd. Vol. 18, No. 3: 237-242
- Scaglia, B., Tambone F., Genevini P.L., Adani F. (2000) "*Respiration index determination: a dynamic and static approach*", Compost Science & Utilization, 8(2): 90-98.
- Scharf W. (1982) "*Untersuchungen zur gemeinsamen Ablagerung von Müll und Klarschlamm in Labormassstab*", in Gas-und Wasserhaushalt von Mülldeponien, Internationale Fachtagung, Braunschweig, Deutschland
- Scheelhaase T. (2001) "*Landfill behaviour of MBP-Waste and new landfill concepts for a low emission landfill*", In: Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, 1-5 ottobre 2001
- Scheelhaase T., Bidlingmaier W. (1997) "*Effects of mechanical-biological pretreatment on residual waste and landfilling*", In: Proceedings of Sardinia 1997, 6th International Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Cagliari, Italy
- Scheelhaase T., Bidlingmaier W. (1999) "*The landfill body itself as a barrier system*", In: Proceedings of Sardinia 1999, 7th International Waste Management and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Cagliari, Italy
- Scheelhaase T., Bidlingmaier W., Klumper A., Maile A. e Rechberger M.. (2001) "*Geotechnical behaviour of mechanically-biologically pretreated residual waste*", In: Proceedings Sardinia 2001, 7th International Waste Management and Landfill Symposium, S.Margherita di Pula, Cagliari, vol III, pp.445-453, ottobre 1999

- Senior E. (1990) *“Microbiology of landfill sites”* Boca Raton, Florida, CRC Press
- Senior E., Balba M.T.M. (1990) *“Refuse decomposition”* in: *Microbiology of Landfill Sites*, CRC Press, Boca Raton, FL
- Sheng Ge Y., Ito S., Tanaka T., Rikiishi H. (1997) *“Advanced treatment of landfill leachate by membrane filtration”* In: *Proceedings of Sardinia 1997, 6th International Landfill Symposium*, S.Margherita di Pula, Italy
- Sirini P. (2002) *“Ingegneria sanitaria-ambientale. Principi, teorie e metodi di rappresentazione”*, Mc-Graw Hill
- Sowers G.F. (1968) *“Foundation problems in sanitary landfills”* *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*, 94: 103-16
- Standards Committee 390 11 marzo 1995 *“Leaching characteristics of solid (earthy and stony) building and waste materials. Determination of the availability of inorganic components for leaching”*
- Stearns R.P., Wright T.D. (1981) *“Landfill Gas recovery at the Ascon disposal site – a case study”* In: *Fuels from biomassa and wastes* (D.L. Klass and G.S. Emert eds.), Ann Arbor, Michigan, USA
- Stegmann R. (1983) *“New aspects on enhancing biological processes in sanitary landfills”*, *Waste Management and Research*, 1: 201-211
- Stegmann R. (1993) *“Design and management of a dry landfill system (DLS)”*, In: *Proceedings of Sardinia 1993, 4th International Landfill Symposium*, S.Margherita di Pula, Italy
- Stegmann R., Ehrig H.J. (1989) *“Leachate production and quality-Results of Landfill processes and operation”*, In: *Proceedings of Sardinia 1989, 2nd International Waste Management and Landfill Symposium*, S.Margherita di Pula, Cagliari, ottobre 1989
- Stegmann R., Heyer U. (2001) *“Landfill concepts for Mechanical – Biologically Treated Residual Waste”*, In: *Proceedings Sardinia 2001, 8th International Waste Management and Landfill Symposium*, S.Margherita di Pula, Cagliari, 1-5 ottobre 2001
- Stegmann R., Spendlin H.H. (1985) *“Research activities in enhancement of biochemical processes in sanitary landfills”*, in: *Proceedings of the Conference New Directions and Research on Enhancement of Biochemical Processes in Sanitary Landfills*, 23-28 June, Vancouver, Canada
- Stegmann R., Spendlin H.H. (1986) *“Research activities in enhancement of biochemical processes in sanitary landfills”*, *Water Pollution Research Journal Canada*, 21(4): 572-591
- Stegmann R., Spendlin H.H. (1989) *“Enhancement of degradation: german experiences”* *Sanitary Landfilling: Process Technology and Environmental Impact*, Academic Press
- Stessel, R.I. & Murphy, R.J. (1992) *“A Lysimeter Study of The Aerobic Landfill Concept”* *Waste Management & Research* 10: 485-503
- Stigliani W.M. (1996) *“Buffering capacity: its relevance in soil and water pollution”*, *New Journal of Chemistry*, 20:205-210
- Stumm W., Morgan J.J. (1996) *“Aquatic Chemistry”*, John Wiley & Sons, Inc., Third Edition
- Tang W.H., Gilbert R.B., Angulo M., Williams R.S. (1984) *“Probabilistic observation methods for settlement-based design of a landfill cover”* In: *Proceedings of Settlement '94, Geotechnical Special Publication No.40*, ASCE

- Tchobanoglous G. (1993) *"Integrated Solid Waste Management: engineering, principles and management issues"*, Mc-Graw Hill, Second Edition
- Tchobanoglous G., Theilsen H., Vigil S.M. (1993) *"Integrated Solid Waste Management"*, Mc-Graw Hill Book Company, Inc, New York
- Tittlebaum M.E. (1982) *"Organic carbon content stabilization through landfill leachate recirculation"*, Journal, Water Pollution Control Federation, 54: 428-433
- Vallini G. (1998) *"Il compostaggio"* In: Atti della Scuola Nazionale Rifiuti, 27 settembre-3 ottobre 1998
- van der Sloot H.A. (1995a) *"Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification"* ECN-RX- -95-056
- van der Sloot H.A. (1995b) *"Leaching tests as a tool in waste management to evaluate the potential for utilization of waste materials"* ECN-R- -94-029
- van der Sloot H.A. (1996) *"Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification"*, Waste Management, 16: 65-81
- van der Sloot H.A. (2002) *"Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment"*, Waste Management, 22: 181-186
- van der Sloot H.A., Cnubben P.A.J.P., Scharff H. (1999a) *"Predominantly inorganic equilibrium disposal: part of the total concept sustainable recycling and storage of solid waste"* in: Proceedings of Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- van der Sloot H.A., Comans R.N.J., Hjelm O. (1994a) *"Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils"* ECN-RX- -94-070
- van der Sloot H.A., Gerritsen R. (1989) *"Uitloging reststoffen en reststofprodukten. Status rapport"*, ECN-PB-89-008
- van der Sloot H.A., Heasman L., Quevauviller P. (1997) *"Harmonisation of leaching/extraction tests"*, Elsevier.
- van der Sloot H.A., Hjelm O., Bjerre Hansen J., Woitke P., Lepom P., Leschber R., Bartet B., Debrucker N. (2001b) *"Validation of CEN/TC 292 Leaching Tests and Eluate Analysis Methods PrEN12457 part 1- 4, ENV 13370 and ENV 12506 in Co-operation with CEN/TC 308"* ECN-C-01-117
- van der Sloot H.A., Hoede D., Bonouvrie P. (1992) *"Comparison of different regulatory leach test procedures for waste materials and construction materials"*, ECN-C-91-082
- van der Sloot H.A., Kosson D.S., Eighmy T.T., Comans R.N.J., Hjelm O. (1994b) *"An approach towards international standardization: a concise scheme for testing of granular waste leachability"*, in: Environmental aspects of Construction with waste materials. Eds. J.J.J.M. Goumans, H.A. van der Sloot, Th.G. Aalbers, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 453-466.
- van der Sloot H.A., Kosson D.S., Hjelm O. (2001a) *"Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal Waste incineration"*, Waste Management, 21: 753-765

- van der Sloot H.A., Hjelmar O., Mehu J. And Blakey N. (1999b) *“Waste Characterization by means of leaching tests to assess treatment, reuse and disposal option”*, in: Proceedings of Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Santa Margherita di Pula, Italy
- Viel, M., Sayag D., Peyre A., and Andre L. (1987) *“Optimization of In-vessel Co-composting Through Heat Recovery”* Biological Wastes 20: 167-185
- Wall D.K., Zeiss C. (1995) *“Municipal landfill biodegradation and settlement”* Journal of Environmental Engineering, 121: 214-224
- Wolffson C. (1985) *“Untersuchungen über den Einfluss der Hausmüllzusammensetzung auf die Sickerwasser- und Gasemissionen – Untersuchungen im Labormasstab”*, in: Sickerwasser aus Mülldeponien – Einflüsse und Behandlung, Fachtagung März 1985, Braunschweig, Deutschland
- Yan Y. (1998) *“Major leaching processes of combustion residues characterisation, modelling and experimental investigation”* Ph.D. Thesis. Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, TRITA-KET R93, ISBN 91-7170-325-X
- Yen B.C., Scanlon B. (1975) *“Sanitary landfill settlement rates”* Journal of the Geotechnical Engineering Division, ASCE, 101 : 475-487
- Zehnder A.J.B. (1978) *“Ecology of methane formation”*, in: Water Pollution Microbiology, John Wiley, New York
- Zehnder A.J.B., Ingvorsen K., Marti T. (1982) *“Microbiology of methane bacteria”*, in: Proceedings of the 2nd International Symposium of Anaerobic Digestion, Travemünde
- Zhang S., Herbell J.D., Gaye-Haake B. (2004) *“Biodegradable organic matter in municipal solid waste incineration bottom ash”*, Waste Management 24: 673-679

Riferimenti normativi

- 2003/33/EC: *“Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC”*
- 99/31/CE: *“Direttiva del Consiglio 26 Aprile 1999 relativa alle discariche di rifiuti”* G.U.C.E. del 16 luglio 1999, n. L 182.
- Decreto Legislativo 13 Gennaio 2003, n. 36 *“Attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti”* G.U. 12 marzo 2003, n. 59
- Decreto Legislativo 5 febbraio 1997, n. 22 *“Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio”* Suppl. ord. alla GU Serie gen. - n. 38 del 15 febbraio 1997
- Decreto ministeriale 13 Marzo 2003 *“Criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica”* G.U. 21 marzo 2003, n. 67
- Decreto Presidente della Repubblica n.915, 10/09/1982. Gazzetta Ufficiale 15/12/1982, n° 343
- Delibera del 27/07/84 *“Disposizioni per la prima applicazione dell’articolo 4 del D.P.R. 10 settembre 1982, n. 915, concernente lo smaltimento dei rifiuti”*. GU n. 59 del 13-09-1984 Suppl. Ordinario n. 253
- European Commission: *“Biological treatment of biowaste”*, 2nd draft, 12 Febbraio 2001

Il primo ringraziamento è per **mamma e papà** che mi hanno permesso, peraltro con grande pazienza, di coltivare il mio “sogno universitario” e di portare a termine questi tre anni di attività di Dottorato di Ricerca, sostenendomi anche e soprattutto nei momenti di sconforto e di difficoltà. Tutto ciò che potrei scrivere risulterebbe comunque troppo poco: non esistono parole...

Ringrazio **Marco**, la persona che più conta nella mia vita e che ne farà sempre parte, per l'amore che mi ha donato e mi dona ogni giorno, per i sorrisi, per le carezze, per la gioia e la felicità di cui ha riempito i miei giorni, per le risate a crepapelle, per ogni istante trascorso insieme, per il sostegno nei momenti di profonda tristezza, per aver ascoltato tutte le mie lamentele, per aver consolato le mie disperazioni, per le lunghe attese alla metropolitana, per aver accontentato tutti i miei capricci e per mille altre piccole e grandi cose che lo rendono unico ed insostituibile.

Ringrazio naturalmente la Professoressa **Maria Rosaria Boni**, che mi ha seguito e guidato negli ultimi tre anni e mi ha concesso l'opportunità di vivere questa esperienza per me meravigliosa; il Professor **Paolo Viotti**, con cui è iniziata questa avventura e che per primo ha creduto in me; la Professoressa **Gabriella Bellante De Martiis** per il suo affetto fortemente ricambiato e per le sue lezioni di vita; il Professor **Renato Gavasei**, la persona più carina...; il Professor **Aurelio Misiti** per le pillole di cultura e saggezza e per la stima che mi dimostra; **Agostina “Alessandra” Chiavola**, a cui voglio veramente molto bene, per i numerosi consigli e l'appoggio umano e professionale, che non mi ha mai negato. Un ringraziamento anche a **Luigi Galzotti** e alla *new enter* **Gloria Carucci** per il supporto ed i preziosi consigli.

Grazie ai miei due colleghi, ma soprattutto amici sinceri **Laura D'Aprile** a cui va tutto il mio affetto, e **Michèle Leccese**, insostituibile amico e consigliere, rifugio sicuro nei momenti di tempesta e compagno di viaggio, che ha pazientemente sopportato tutti i miei sfoghi, la cui presenza mi è stata di grande conforto ed aiuto nei momenti bui della mia vita affettiva e che ha condiviso tutte le mie gioie; agli amici più cari - inconsapevoli collaboratori (**Clara, Francesca, Marco, Francesco**); al personale dell'Amministrazione del Dipartimento, che mi ha sempre dimostrato tanto affetto.

Un pensiero riconoscente ai ragazzi che hanno contribuito con il loro lavoro alla realizzazione di tutto questo, rigorosamente in ordine cronologico: **Fabio Sulpizi**, **Roberta Ercole**, **Andrea Lamonaca** (anche per i suoi buonissimi cioccolatini), **Matteo D'Alessio**, **Federica Bottini**, **Marco Vannacci** e **Simone Leoni**.