



**SCUOLA DI DOTTORATO**  
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI *MEDITERRANEA* DI REGGIO CALABRIA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE DELL'ENERGIA E DEI MATERIALI  
(DICEAM)  
DOTTORATO DI RICERCA IN  
INGEGNERIA CIVILE, ENERGIA, AMBIENTE E MATERIALI  
S.S.D. ICAR/07  
XXVIII CICLO

## **TECNOLOGIE E MATERIALI INNOVATIVI PER IL TRATTAMENTO IN-SITU DEL PERCOLATO DI DISCARICHE CONTROLLATE**

DOTTORANDA:  
Rosa Greco

TUTOR:  
Prof. Ing. Nicola Moraci

Prof. Ing. Paolo S. Calabrò

COORDINATORE:  
Prof. Ing. Felice Arena

REGGIO CALABRIA, GENNAIO 2016



ROSA GRECO

**TECNOLOGIE E MATERIALI INNOVATIVI PER IL  
TRATTAMENTO IN-SITU DEL PERCOLATO  
DI DISCARICHE CONTROLLATE**

Il Collegio dei docenti del Dottorato di Ricerca in  
*Ingegneria Civile, Energia, Ambiente e Materiali* è composto da:

Felice Marco Maria ARENA (Coordinatore)  
Camillo AIRÒ FARULLA  
Pier Luigi ANTONUCCI  
Giuseppe BARBARO  
Giuseppina BARLETTA  
Guido BENASSAI  
Paolo BOCCOTTI  
Vittoria BONAZINGA  
Michele BUONSANTI  
Paolo Salvatore CALABRÒ  
Pasquale CANDITO  
Ernesto CASCONI  
Enrico CONTE  
Felice D'ALESSANDRO  
Vincenzo D'AMORE  
Giovanni DENTE  
Andrea DONATO  
Giuseppe FAILLA  
Vincenzo FIAMMA  
Patrizia FRONTERA  
Paolo FUSCHI  
Pasquale GIOVINE  
Giovanni LEONARDI  
Roberto LIVREA  
Giovanni MOLICA BISCI  
Nicola MORACI  
Giuseppe MORTARA  
Maria Grazia MUSOLINO  
Antonina PIRROTTA  
Aurora Angela PISANO  
Daniela Dominica PORCINO  
Alessandra ROMOLO  
Saveria SANTANGELO  
Adolfo SANTINI  
Francesco Antonio Giovanni SCOPELLITI  
Alba SOFI  
Calogero VALORE  
Maurizio ZICCARELLI

Ringraziamenti:

Desidero ringraziare profondamente i miei tutor, il Prof. Nicola Moraci e il Prof. Paolo S. Calabrò, per avermi guidata con pazienza e professionalità.

Un ringraziamento particolare va all'Ing. Stefania Bilardi per il costante supporto sia scientifico che morale.

Ringrazio il dott. Giuseppe Panzera e il Sig. Michelangelo Malara per la loro disponibilità nel corso delle attività sperimentali presso i laboratori di chimica e di geotecnica.

Ringrazio tutti i colleghi per i tanti momenti condivisi durante questi tre anni di Dottorato di ricerca.

Ringrazio di cuore tutti gli amici, vecchi e nuovi, per essermi stati accanto anche nei momenti più faticosi, in particolare Marilene, per avermi sempre incitata e per il grande affetto che ci unisce.

Infine, ringrazio le persone più importanti della mia vita: i miei genitori, mia sorella e il mio fidanzato per avermi sostenuta e incoraggiata con amore in ogni mia scelta.

In copertina:

Impianto pilota per il trattamento in situ del percolato di discarica



## INDICE DEI CONTENUTI

Introduzione .....	13
1 La Discarica Controllata .....	16
1.1 Progettazione di una discarica controllata .....	16
1.2 Localizzazione del sito .....	17
1.3 Caratterizzazione geotecnica .....	18
1.4 La progettazione secondo la normativa .....	19
1.4.1 Quadro Normativo .....	19
1.4.2 Definizione della geometria .....	27
1.4.3 Sistemi barriera .....	28
1.4.4 Considerazioni geotecniche .....	37
2 Il percolato di discarica .....	39
2.1 Il processo di stabilizzazione .....	40
2.1.1 Fase Aerobica .....	41
2.1.2 Fase Anaerobica .....	41
2.2 Composizione del percolato .....	43
2.2.1 Sostanza organica disciolta .....	45
2.2.2 Macrocomponenti inorganiche .....	45
2.2.3 Metalli pesanti e composti xenobiotici .....	46
2.3 Trattamento del percolato .....	47
2.4 Trattamenti Biologici .....	48
2.5 Trattamenti chimico – fisici .....	52
3 Materiali reattivi per la decontaminazione del percolato .....	58
3.1 Ferro Zero Valente .....	58
3.1.1 Processi di ossidazione del ferro zerovalente .....	59
3.1.2 Meccanismi di rimozione .....	61
3.2 Pomice .....	64
3.3 Miscela Fe <sup>0</sup> – Pomice .....	65
3.4 Carbone Attivo Granulare .....	66
3.5 Zeoliti .....	68

4	Materiali e metodi usati nella ricerca .....	70
4.1	Ferro zerovalente.....	70
4.2	Carbone attivo granulare.....	73
4.3	Pomice.....	75
4.4	Zeolite.....	77
4.5	Soluzioni contaminate .....	78
4.6	Batch test.....	80
4.7	Prove in colonna.....	81
4.8	Strumentazione per l'analisi dei contaminanti.....	84
4.8.1	Multimetro .....	85
4.8.2	Fotometro .....	85
4.8.3	ICP/OES .....	86
4.8.4	Cromatografo a scambio ionico .....	88
5	Batch test e programma sperimentale.....	90
5.1	Interpretazione dei risultati .....	91
5.2	Prima serie di prove: batch test con percolato acido organico .....	91
5.3	Seconda serie di prove: batch test con percolato acido organico con acidi umici.....	94
5.4	Terza serie di prove: Batch test con soluzioni monocontaminate.....	97
5.5	Rimozione dei contaminanti .....	98
5.6	Conclusioni Batch test.....	99
6	Prove di interazione in colonna .....	100
6.1	Prove di permeabilità.....	101
6.2	Programma sperimentale .....	102
6.3	Prima serie di prove: prove in colonna con percolato acido organico .....	103
6.4	Risultati prova in colonna effettuata utilizzando il Ferro zero valente .....	104
6.4.1	Risultati prova in colonna utilizzando CAG ( $v=0,027$ cm/min) .....	108
6.4.2	Risultati prova in colonna CAG ( $v=0,0054$ cm/min).....	112
6.5	Bilancio di massa.....	116
6.6	Seconda serie di prove: prove in colonna con percolato acido organico con acidi umici .....	117

6.6.1	Risultati prova in colonna sul Ferro zerovalente permeato con percolato acido organico con acidi umici .....	118
6.6.2	Risultati prova in colonna sulla miscela Fe <sup>0</sup> -CAG .....	120
6.6.3	Bilancio di massa .....	124
6.6.4	Risultati prova in colonna effettuate utilizzando Zeolite .....	126
6.7	Terza serie di prove: prove in colonna in serie .....	128
6.7.1	Risultati della prova in colonna in serie .....	131
6.7.2	Bilancio di massa .....	144
6.7.3	Analisi condotte sui materiali esausti .....	150
6.8	Conclusioni .....	156
7	Progettazione di un impianto pilota per il trattamento in situ del percolato .....	160
7.1	Progettazione dell'impianto .....	160
7.2	Realizzazione impianto pilota .....	165
8	Conclusioni .....	172

## Indice delle Figure

Figura 1 Evoluzione delle discariche (Cossu, 2004).....	14
Figura 1.1: Geometria delle discariche: a) in trincea; b) in rilevato; c) in pendio (cisaweb, 2015).....	27
Figura 1.2: Sistema di copertura superficiale (Discariche di rifiuti e bonifiche di siti inquinati - (Harpo Seic, 2015).....	29
Figura 1.3: Sistema di impermeabilizzazione di fondo (Discariche di rifiuti e bonifiche di siti inquinati (Harpo Seic, 2015).....	30
Figura 1.4: Apporti e perdite al bilancio idrologico di una discarica (Raga, 2006).....	36
Figura 2.1: Composizione del biogas e del percolato durante la vita di una discarica (Christensen & Kjeldsen, 1989).....	40
Figura 3.1: Struttura tetraedrica cristallina delle zeoliti.....	69
Figura 4.1 Ferro zerovalente FERBLAST RI 850/3.5.....	70
Figura 4.2 Analisi granulometrica del ferro zero cavalente FERBLAST RI 850/3.5.....	71
Figura 4.3 Immagini SEM del Fe <sup>0</sup> .....	72
Figura 4.4: Analisi granulometrica del carbone attivo granulare.....	74
Figura 4.5: Immagine SEM del CAG.....	75
Figura 4.6: Analisi granulometrica della pomice.....	76
Figura 4.7: Immagine SEM della pomice.....	76
Figura 4.8: Analisi granulometrica della pomice.....	78
Figura 4.9: Immagine SEM della zeolite.....	78
Figura 4.10: Percolato organico in fase acida senza acidi umici (a) e con acidi umici (b).....	79
Figura 4.11: schema di funzionamento di un reattore batch.....	81
Figura 4.12: Apparecchiatura per le prove di interazione in colonna.....	82
Figura 4.13: Pompa peristaltica.....	83
Figura 4.14: a) Posizionamento piastra e o-ring sul dado inferiore; b) Posizionamento carta filtro sul dado inferiore.....	83
Figura 4.15: Posizionamento piastra, o-ring a) e carta filtro sul dado superiore b).....	84
Figura 4.16: Immagine multimetro.....	85
Figura 4.17 – Termoreattore(dx), Fotometro a filtro PhotoLab S12.....	86
Figura 4.18: Spettrofotometro ad assorbimento atomico.....	87
Figura 4.19: Esempio di cromatogramma.....	88

Figura 4.20: Cromatografo a scambio ionico.....	89
Figura 5.1: Concentrazione relativa di rame, nichel e zinco per i batch test con: a) CAG b) Fe <sup>0</sup> .....	92
Figura 5.2: Variazione della concentrazione relativa di anioni e cationi nel tempo, per i batch test con: a) CAG, b) Fe <sup>0</sup> , c) 50%Fe <sup>0</sup> - 50%CAG d) 30%Fe <sup>0</sup> - 70%CAG.....	93
Figura 5.3: Variazione delle concentrazioni nel tempo di metalli pesanti, relative all'utilizzo di zeolite granulare. ....	95
Figura 5.4: Andamento della concentrazione relativa (C/C <sub>0</sub> ) di ammonio nel tempo per batch test eseguiti sulla zeolite. ....	96
Figura 5.5: Variazione della concentrazione di ammonio nel tempo per la pomice, la miscela Fe <sup>0</sup> /pomice (r.p. 30:70), il CAG ed il Fe <sup>0</sup> in prove batch.....	97
Figura 5.6: Variazione di sostanza organica (CH <sub>3</sub> COOH) nel tempo per il CAG, la pomice, la miscela Fe <sup>0</sup> /pomice (r.p. 30:70) e per il Fe <sup>0</sup> .....	98
Figura 6.1:Foto delle prove in colonna condotte con percolato acido organico .....	104
Figura 6.2: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	105
Figura 6.3: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	105
Figura 6.4: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	105
Figura 6.5: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	106
Figura 6.6: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	107
Figura 6.7: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	107
Figura 6.8: Variazione del pH nel tempo.....	107
Figura 6.9: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo per la prova in colonna condotta con il Fe <sup>0</sup> utilizzando percolato acido organico .....	108
Figura 6.10: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	109
Figura 6.11: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	109
Figura 6.12: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	109

Figura 6.13: Variazione del pH nel tempo per la prova in colonna condotta con CAG ( $v=0,027$ cm/s) .	111
Figura 6.14: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo per il CAG ( $v=0,027$ cm/s).....	112
Figura 6.15: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	112
Figura 6.16: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	113
Figura 6.17: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	113
Figura 6.18: Concentrazione relativa di ammonio in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	114
Figura 6.19: Concentrazione relativa di solfati in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	114
Figura 6.20: Concentrazione relativa di cloruri in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	115
Figura 6.21: Variazione del pH nel tempo per la prova in colonna condotta con CAG ( $v=0,0054$ cm/s)	115
Figura 6.22: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo per il CAG ( $v=0,0054$ cm/min) .....	116
Figura 6.23: Bilancio di massa per il rame .....	116
Figura 6.24: Bilancio di massa per il nichel.....	117
Figura 6.25: Bilancio di massa per lo zinco .....	117
Figura 6.26: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	118
Figura 6.27: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	119
Figura 6.28: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	119
Figura 6.29: Variazione del pH nel tempo per il Fe <sup>0</sup> permeato con percolato acido organico con acidi umici .....	120
Figura 6.30: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo per il Fe <sup>0</sup> permeato con percolato acido organico con acidi umici .....	120
Figura 6.31: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	121
Figura 6.32: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento .....	121

Figura 6.33: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	122
Figura 6.34: Concentrazione relativa di ammonio in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	122
Figura 6.35: Variazione del pH nel tempo per la miscela Fe <sup>0</sup> -CAG permeata da percolato acido organico in presenza di acidi umici.....	123
Figura 6.36: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo per la miscela Fe <sup>0</sup> -CAG permeata da un percolato acido organico in presenza di acidi umici .....	124
Figura 6.37: Bilancio di massa per il rame .....	125
Figura 6.38: Bilancio di massa per il nichel .....	125
Figura 6.39: Bilancio di massa per il rame .....	125
Figura 6.40: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	126
Figura 6.41: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	126
Figura 6.42: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	127
Figura 6.43: Concentrazione relativa della sostanza organica in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.....	127
Figura 6.44: Variazione del pH nel tempo ella zeolite .....	128
Figura 6.45: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo della zeolite .....	128
Figura 6.46: Schema di flusso colonne in serie. ....	129
Figura 6.47: Prova in colonna con quattro mezzi reattivi posti in serie.....	130
Figura 6.48: Centralina di acquisizione dei valori di pressione. ....	130
Figura 6.49: Trasduttori di pressione. ....	131
Figura 6.50: Andamento delle concentrazioni relative di Cu in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 56 alle 840 ore ). ....	132
Figura 6.51: Andamento delle concentrazioni relative di Cu in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 1008 alle 2184 ore). ....	132
Figura 6.52: Andamento delle concentrazioni relative di Ni in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 56 alle 840 ore ). ....	133
Figura 6.53: Andamento delle concentrazioni relative di Ni in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 1008 alle 2184 ore). ....	133

Figura 6.54: Andamento delle concentrazioni –relative di Zn in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 56 alle 840 ore). .....	134
Figura 6.55: Andamento delle concentrazioni relative di Zn in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 1008 alle 2184 ore). .....	134
Figura 6.56: Andamento delle concentrazioni relative di Cu in funzione del tempo per alcune porte di campionamento. ....	135
Figura 6.57: Andamento delle concentrazioni relative del Ni in funzione del tempo per alcune porte di campionamento. ....	135
Figura 6.58: Andamento delle concentrazioni relative di Zn in funzione del tempo per alcune porte di campionamento. ....	136
Figura 6.59: Andamento delle concentrazioni relative di Cu, Ni e Zn in funzione del tempo per la porta di campionamento posta a 48,5 (cm) dalla base della colonna. ....	136
Figura 6.60: Andamento delle concentrazioni relative di Cu, Ni e Zn in funzione del tempo per la porta di campionamento posta a 148,5 (cm) dalla base della colonna. ....	137
Figura 6.61: Andamento delle concentrazioni di Fe in funzione della lunghezza della colonna, (da 56 a 2184 840). ....	137
Figura 6.62: Andamento delle concentrazioni di Fe in funzione della lunghezza della colonna, (da 1008 a 2184 ore). ....	138
Figura 6.63: Andamento delle concentrazioni di Fe in funzione del tempo per alcune porte di campionamento. ....	138
Figura 6.64: Concentrazione relativa di ammonio in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento. ....	138
Figura 6.65: Andamento del pH in funzione del tempo per alcune porte di campionamento. ....	139
Figura 6.66: Andamento del pH in funzione della lunghezza della colonna, (da 192 a 1344 ore). ....	140
Figura 6.67: Andamento del pH in funzione della lunghezza della colonna, (da 1512 a 2568 ore). ....	140
Figura 6.68: Andamento dell’Eh in funzione del tempo per alcune porte di campionamento. ....	141
Figura 6.69: Andamento dell’Eh in funzione della lunghezza della colonna, (da 192 a 1344 ore). ....	141
Figura 6.70: Andamento dell’Eh in funzione della lunghezza della colonna, (da 1512 a 2568 ore). ....	141
Figura 6.71: Concentrazione relativa di COD in funzione della lunghezza della colonna per alcuni tempi di campionamento .....	142
Figura 6.72: Variazione della conducibilità idraulica nel tempo per i 4 mezzi reattivi disposti in serie. .	143
Figura 6.73: Immagini della colonna contenente la miscela Fe <sup>0</sup> -Pom (Percolato acido organico con acidi umici – v=0,027 cm/min). ....	151

Figura 6.74: Immagini della colonna contenente la miscela Fe <sup>0</sup> -CAG (Percolato acido organico con acidi umici – v=0,027 cm/min).....	151
Figura 6.75: Immagini della colonna contenente CAG (Percolato acido organico con acidi umici – v=0,027 cm/min).....	152
Figura 6.76: Immagini della colonna contenente CAG (Percolato acido organico con acidi umici – v=0,027 cm/min).....	152
Figura 6.77: Risultati analisi SEM-EDX sul campione di miscela Fe <sup>0</sup> -Pom esausta .....	153
Figura 6.78: Risultati analisi SEM-EDX sul campione di miscela Fe <sup>0</sup> -CAG esausta .....	153
Figura 6.79: Risultati analisi SEM-EDX sul campione di Zeolite esausta .....	154
Figura 6.80: Risultati analisi SEM-EDX sul campione di CAG esausto .....	154
Figura 6.81: Risultati XRD per il campione di CAG prima della prova .....	155
Figura 6.82: Risultati XRD per il campione di CAG esausto .....	155
Figura 6.83: Figura 6.84: Risultati XRD per il campione di Zeolite .....	155
Figura 6.85: Figura 6.86: Risultati XRD per il campione di Zeolite esausta .....	156
Figura 7.1: Schema dell'impianto pilota.....	160
Figura 7.2: Particolare del cestello .....	162
Figura 7.3: Pianta (a) e sezione longitudinale (b) della piastra d'appoggio .....	162
Figura 7.4: Pianta dell'impianto pilota (tutte le dimensioni sono in metri) .....	163
Figura 7.5: Particolare dei deflettori e della copertura (tutte le dimensioni sono in millimetri) .....	163
Figura 7.6: Percorso di flusso del contaminante .....	164
Figura 7.7: Particolare della raccorderia.....	165
Figura 7.8: Fase di esecuzione dei lavori.....	165
Figura 7.9: Completamento delle opere in cemento armato .....	166
Figura 7.10: a) Deflettori b) scatolare.....	166
Figura 7.11: Controvasca in acciaio .....	167
Figura 7.12: a) impermeabilizzazione e b) copertura della controvasca. ....	167
Figura 7.13: Assemblaggio dei cestelli reattivi.....	168
Figura 7.14: a) Collegamenti del serbatoio di monte b) pompa di alimentazione del serbatoio di monte da 300 l .....	168
Figura 7.15: Centralina per montacarichi a) pulsanti di comando b) sistema di sollevamento .....	169
Figura 7.16: Centralina per montacarichi a) pulsanti di comando b) sistema di sollevamento .....	169

Figura 7.17: Collegamenti tra i cestelli della vasca .....	170
Figura 7.18: Particolare dei collegamenti tra i cestelli della vasca a) in entrata b) in uscita .....	170
Figura 7.19: Installazione sistema di controllo del carico idraulico.....	171

## Indice delle Tabelle

Tabella 1.1: Geosintetici e materiali naturali: Vantaggi e Svantaggi .....	32
Tabella 2.1 Composizione del percolato di discarica (Valori in mg/l) (Kjeldsen, et al., 2002).....	44
Tabella 2.2: Variazione della composizione tra fase Acida e Metanogenica (Kjeldsen, et al., 2002).....	45
Tabella 3.1: Processo di corrosione (Noubactep, 2009) .....	60
Tabella 3.2: Contaminati trattabili mediante Fe <sup>0</sup> (Di Molfetta & Sethi, 2005). .....	61
Tabella 3.3: Contaminati non trattabili mediante barriere reattive permeabili a Ferro zero valente (Di Molfetta & Sethi, 2005).....	62
Tabella 3.4: Potenziale elettrico standard.....	62
Tabella 3.5: Ordine di preferenza per le specie cationiche.....	68
Tabella 3.6: Ordine di preferenza per le specie anioniche. ....	68
Tabella 4.1: Caratteristiche fisiche FERBLAST RI 850/3.5.....	71
Tabella 4.2: Specifica prodotto FERBLAST RI 850/3.5 .....	71
Tabella 4.3: Microanalisi .....	72
Tabella 4.4: Specifiche di fornitura e caratteristiche generali del CAG .....	74
Tabella 4.5: Composizione chimica della pomice (Pumex).....	75
Tabella 4.6: Microanalisi .....	77
Tabella 4.7: Caratteristiche fisiche MOLSIVTM AW-500 Adsorbent (1/16").....	77
Tabella 4.8: Composizione percolato organico in fase acida .....	79
Tabella 4.9: Composizione percolato organico in fase acida con acidi umici.....	79
Tabella 4.10: Soluzioni monocontaminate.....	80
Tabella 4.11– Concentrazioni sostanze estranee [mg/l ] o[ %] .....	85
Tabella 5.1: Programma sperimentale delle prove batch.....	90
Tabella 5.2: Risultati batch test con percolato acido organico .....	93
Tabella 5.3: Determinazione di pH e Eh .....	94
Tabella 5.4: Specifiche dei batch test condotti utilizzando la zeolite .....	95
Tabella 5.5: Valori di pH/Eh ottenuti da batch test eseguiti utilizzando zeolite come mezzo reattivo.....	95
Tabella 5.6: Risultati analisi anioni e cationi .....	96
Tabella 6.1: Programma sperimentale di prove in colonna .....	103
Tabella 6.2: Prove in colonna – Prima serie di prove.....	104

Tabella 6.3: Prove in colonna – Seconda serie di prove.....	118
Tabella 6.4: Prove in colonna – Terza serie di prove .....	129
Tabella 6.5: Bilancio di massa per la rimozione del Cu per la prima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -Pom.....	144
Tabella 6.6: Bilancio di massa per rimozione del Cu per l'ultima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -Pom .....	144
Tabella 6.7: Bilancio di massa per la rimozione del Cu per la prima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -CAG.....	145
Tabella 6.8: Bilancio di massa per la rimozione del Cu per l'ultima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -CAG .....	145
Tabella 6.9: Bilancio di massa per la rimozione del Ni per la prima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -Pom .....	146
Tabella 6.10: Bilancio di massa per la rimozione del Ni per l'ultima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -Pom.....	146
Tabella 6.11: Bilancio di massa per la rimozione del Ni per la prima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -CAG ...	147
Tabella 6.12: Bilancio di massa per la rimozione del Ni per l'ultima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -CAG....	147
Tabella 6.13: Bilancio di massa per la rimozione dello Zn per la prima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -Pom.	148
Tabella 6.14: Bilancio di massa per la rimozione dello Zn per l'ultima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -Pom..	148
Tabella 6.15: Bilancio di massa per la rimozione dello Zn per la prima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -CAG	149
Tabella 6.16: Bilancio di massa per la rimozione dello Zn per l'ultima porta del settore Mix Fe <sup>0</sup> -CAG	149
Tabella 6.17: Bilancio di massa per la rimozione del NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> per l'ultima porta del settore Zeolite.....	150
Tabella 6.18: Bilancio di massa per la rimozione della sostanza organica per l'ultima porta del settore CAG .....	150
Tabella 6.19: Volumi di percolato da trattare.....	157
Tabella 6.20: Volumi di percolato da trattare.....	158
Tabella 6.21: Volumi di percolato da trattare.....	159
Tabella 8.1: Costi di trattamento ed efficienze di rimozione.....	174

## Introduzione

Negli ultimi decenni si è assistito ad una crescente produzione di rifiuti solidi urbani a causa di numerosi fattori, tra i quali la crescita della popolazione mondiale, lo sviluppo delle società, il miglioramento del tenore di vita e il conseguente aumento dei consumi. Tale condizione, soprattutto in alcuni paesi ha assunto aspetti preoccupanti tanto da sollecitare gli organi legislatori ed emanare una serie di normative in campo ambientale volte alla riduzione, al recupero e al riutilizzo dei rifiuti.

Nonostante tali sforzi, in Italia vi è un forte divario tra le regioni che già da tempo hanno ridotto la produzione procapite di rifiuti e quelle che hanno da poco intrapreso questo percorso virtuoso. Oggi, malgrado le tecnologie di smaltimento siano diverse e adattabili alle varie tipologie di rifiuto, le discariche continuano ad assumere un ruolo cardine nella gestione dei rifiuti. Una discarica controllata rappresenta un sistema di smaltimento in cui i rifiuti solidi vengono accumulati in siti adeguatamente attrezzati in maniera da minimizzare le interazioni con l'ambiente circostante e limitare gli impatti ambientali. La riduzione dei possibili impatti ambientali generati da una discarica per rifiuti su scala locale, è possibile mediante l'adozione di un sistema multibarriera, rappresentato sia dalla riduzione della produzione di rifiuti e dal loro pretrattamento, sia da particolari costruttivi quali la realizzazione di opportune barriere per l'impermeabilizzazione del fondo e delle sponde e la copertura della discarica, sia dalla corretta gestione del biogas e del percolato prodotti. L'insieme di queste misure rende una discarica sostenibile, cioè che non lede i diritti delle generazioni future di fruire dei beni ambientali nelle stesse condizioni in cui ne fruiscono le generazioni presenti. Una discarica sostenibile, alla fine del periodo di garanzia economica di post-gestione, che dovrebbe essere di circa 30 anni, deve presentare un accumulo di contaminanti tollerabile dall'ambiente. Tuttavia, se grazie all'impegno dell'Unione Europea e degli Stati Membri sarà verosimilmente possibile ridurre gli impatti ambientali delle moderne discariche, resta da affrontare l'enorme problema delle vecchie discariche per RSU.

Le discariche hanno subito continue evoluzioni, passando dal gettito incontrollato (veri e propri mondezzeai), ovvero discariche prive di sistemi di impermeabilizzazione, allo scarico controllato (Figura 1.1). Successivamente lo sviluppo economico e industriale ha introdotto l'utilizzo dei geosintetici (materiali polimerici) che possono svolgere diverse funzioni nella realizzazione delle discariche. Questo ha portato alla nascita delle discariche a contenimento delle emissioni, con drenaggio del percolato e captazione del biogas successivamente destinati al trattamento. L'utilizzo di materiali e tecnologie avanzate, ritenuti spesso erroneamente infallibili, ha portato alla realizzazione di queste discariche in siti impensabili per lo smaltimento di RSU, quali cave di

ghiaia, valli sorgive e quant'altro. Tutto ciò ha comportato veri e propri disastri ambientali. Solo in seguito a tali danni sono state emanate le Direttive Europee e la normativa italiana.

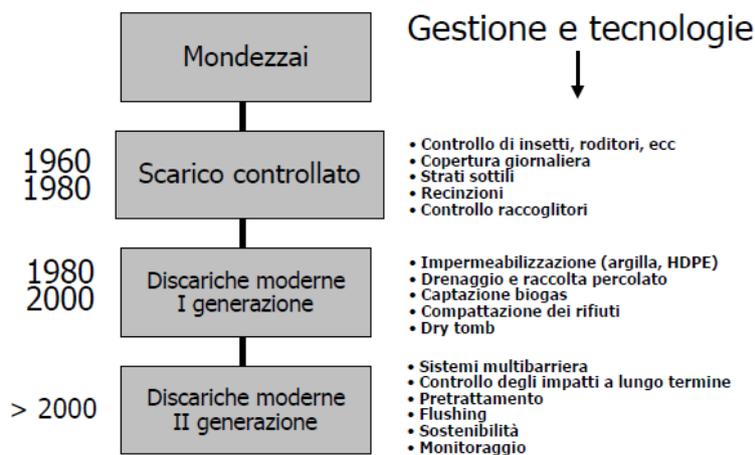


Figura 1 Evoluzione delle discariche (Cossu, 2004)

Una discarica per RSU può essere vista come un bioreattore, in cui in ingresso si hanno RSU, acqua ed aria, mentre in uscita biogas e percolato. Il biogas si forma per effetto della degradazione anaerobica delle sostanze organiche contenute nei rifiuti ed è costituito principalmente da CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Una volta estratto mediante opportuni pozzi di captazione, il biogas può essere utilizzato per scopi cogenerativi o combusto in torce di combustione.

Il percolato è l'effluente acquoso prodotto nelle discariche dal rilascio del contenuto di umidità dei rifiuti e, soprattutto, dalla infiltrazione delle acque meteoriche nell'ammasso che dilavano i materiali accumulati. Nel deflusso attraverso i cumuli, si instaura un processo di lisciviazione per cui le acque piovane percolanti si inquinano per effetto delle reazioni chimiche e biochimiche in cui sono coinvolte. Il grado di inquinamento del percolato dipende dallo stato di decomposizione dei rifiuti in discarica e quindi dalla sua età. In ogni caso, le concentrazioni di diverse sostanze inquinanti (materie organiche, azoto ammoniacale, cloruri, metalli) sono di gran lunga superiori ai limiti di scarico disposti dalle norme per ogni tipo di corpo recettore (fognatura, corso d'acqua superficiale, suolo). La sua natura fortemente contaminante rende indispensabile la presenza di un sistema barriera, che isoli la discarica dall'ambiente circostante, e di un sistema di drenaggio e allontanamento del percolato evitando possibili interazioni con i terreni di fondazione e la falda. Una volta estratto il percolato, si rendono necessari trattamenti di depurazione che, nella maggior parte dei casi, avvengono presso impianti ex situ. Tale attività, svolta mediante il trasporto su gomma risulta non solo economicamente dispendiosa ma, soprattutto ecologicamente contestabile a causa delle emissioni dovute alla tipologia di trasporto e all'elevato rischio di possibili sversamenti. Molto più conveniente sarebbe, come già in molti casi avviene, il trattamento in situ. La presente ricerca nasce dall'esigenza di sviluppare nuove tecnologie per il trattamento del percolato di discarica in situ ricorrendo all'utilizzo di materiali parimenti innovativi.

In particolare, lo studio si è rivolto all'individuazione, mediante prove di laboratorio, di materiali granulari reattivi nei confronti di percolati sintetici, caratteristici di diverse fasi di invecchiamento della discarica. Tali materiali saranno testati presso un impianto pilota progettato nell'ambito del progetto PON01\_01869 "TECNOLOGIE E MATERIALI INNOVATIVI PER LA DIFESA DEL TERRITORIO E LA TUTELA DELL'AMBIENTE - TEMADITUTELA".

## 1 La Discarica Controllata

Le discariche di ultima generazione sono sistemi di contenimento dei rifiuti ideati per isolare il rifiuto dall'ambiente circostante limitandone i possibili impatti ambientali. Il principio generale è quello di sistemazione dei rifiuti, con eliminazione dei contatti diretti con il suolo grazie all'utilizzo di sistemi di impermeabilizzazione, e con l'estrazione di percolato e biogas derivanti dalla degradazione dei rifiuti. La progettazione di tali impianti concerne diversi aspetti che vanno dalla localizzazione alla gestione durante il periodo post-operativo.

### 1.1 Progettazione di una discarica controllata

La progettazione di una discarica controllata è un problema interdisciplinare che richiede l'approfondita valutazione di problemi non soltanto geotecnici e idrologici ma anche normativi. Dal punto di vista strettamente ingegneristico una discarica è un sistema progettato e costruito per contenere rifiuti così da minimizzare il rilascio di contaminanti nell'ambiente. L'entità dei possibili impatti ambientali è tale da rendere necessario che gli elementi strutturali si mantengano integri non soltanto durante la vita utile ma anche nella fase post chiusura, è inoltre indispensabile anche pianificare un efficiente sistema di monitoraggio. La corretta funzionalità del sistema di protezione di una discarica controllata è garantita sia dalla presenza di barriere a bassa conducibilità idraulica, che impediscono il contatto tra terreno e percolato e la contaminazione della falda, sia da idonei sistemi di drenaggio del liquido percolante. Infatti, la filtrazione di percolato attraverso la barriera impermeabile è proporzionale sia alla conducibilità idraulica di quest'ultima sia al battente idraulico sul fondo della discarica. Una volta terminata la fase di coltivazione della discarica è necessario realizzare un sistema di copertura multistrato, per isolare i rifiuti dall'ambiente e ridurre l'infiltrazione delle acque meteoriche, assicurando comunque il mantenimento di livelli di umidità compatibili con il metabolismo delle popolazioni microbiche responsabili delle attività degradative. L'efficienza della copertura può essere seriamente compromessa a seguito degli assestamenti della massa dei rifiuti.

Un altro aspetto progettuale di primaria importanza nella funzionalità della discarica è il comportamento meccanico dei rifiuti, infatti le modalità di abbancamento dei rifiuti esercitano un'azione determinante, sin dalla fase attiva di gestione, sia sulla stabilità della stessa massa di rifiuti sia sul sistema di rivestimento. Tenuto conto di tali aspetti è possibile individuare le fasi fondamentali, in cui si articola la progettazione di una discarica secondo quanto segue (Facciorusso, 2003):

- localizzazione del sito (screening dei probabili siti, indagine a grande scala, indagine di dettaglio, valutazione di impatto ambientale e richiesta e concessione dei permessi);
- caratterizzazione geotecnica di dettaglio (caratteristiche di resistenza e deformabilità del terreno di fondazione, regime idraulico sotterraneo e caratteristiche di permeabilità microscopiche e macroscopiche);
- progettazione (definizione del tipo, volume, geometria della discarica, tipologie e numero di barriere, tipologia e dimensioni della copertura, presenza e caratteristiche del sistema di raccolta e rimozione del percolato, modalità di messa in opera dei materiali e particolari esecutivi)
- controlli in corso di realizzazione mediante campi prova;
- piano di monitoraggio durante la fase attiva della discarica e dopo la chiusura.

## 1.2 Localizzazione del sito

La scelta del sito è una delle fasi più delicate; essa richiede un approfondito studio non soltanto delle caratteristiche geologiche, geotecniche, idrogeologiche e climatiche, ma anche della logistica del territorio, al fine valutare la rete infrastrutturale a servizio della zona, e la presenza di insediamenti umani in qualità di recettori sensibili ai potenziali impatti ambientali.

Affinché un sito sia idoneo alla realizzazione di una discarica è necessario che:

- la distanza rispetto al luogo di produzione dei rifiuti non sia eccessiva, al fine di contenere i costi di trasporto e i relativi impatti ambientali;
- la rete infrastrutturale sia funzionale;
- non si trovi in un'area morfologicamente depressa o in un deposito alluvionale;
- le caratteristiche dei terreni di fondazione siano idonee a garantire la stabilità dell'opera e il contenimento di emissioni liquide;
- la situazione idrogeologica e climatica sia favorevole.

La scelta del sito consiste in una prima fase di screening, seguita da un'indagine dei siti selezionati e per concludere da un'indagine dettagliata dei siti vagliati.

La fase di screening è condotta su larga scala, coinvolgendo inizialmente un numero considerevole di siti e restringendo il campo di ricerca. Per tale motivo, lo studio si basa sull'acquisizione di informazioni semplici ottenibili da mappe, foto, osservazioni raccolte nel corso di sopralluoghi oppure da dati di letteratura.

Gli aspetti più importanti da considerare in questa fase riguardano

- le condizioni climatiche;

- la sismicità della zona;
- la stratigrafia dei terreni di fondazione: la presenza di layers di terreni a bassa permeabilità interposti tra il fondo della discarica e il massimo livello della falda costituisce un'ulteriore barriera protettiva contro la possibile contaminazione della stessa;
- la presenza di falde ed in particolare informazioni riguardo la tipologia di acquifero, il livello di escursione e la presenza di altre fonti idriche potabili;
- la disponibilità in sito o nelle vicinanze di materiali utilizzabili nella realizzazione dei rivestimenti e delle coperture.

Attraverso questa prima procedura, il numero di siti viene ridotto, restringendo il campo su cui eseguire analisi più dettagliate. La fase di indagine iniziale, da eseguire solo sui siti selezionati, ha lo scopo di fornire un aggiornamento quantitativo dei dati utilizzati per le valutazioni in fase di screening, consentendo una ulteriore e più precisa individuazione dei siti su cui approfondire l'indagine per la scelta finale del miglior sito. Le indagini della fase iniziale e di quella successiva seguono di fatto le stesse procedure e finalità differenziandosi principalmente per la quantità e il dettaglio dei dati concernenti principalmente la stratigrafia del terreno, le caratteristiche degli acquiferi superficiali e profondi e le caratteristiche fisiche e mineralogiche dei materiali utilizzabili per la realizzazione della copertura e dei rivestimenti.

### **1.3 Caratterizzazione geotecnica**

Una volta individuato il sito idoneo ad accogliere la discarica, è necessario conoscere approfonditamente le caratteristiche geotecniche del terreno di fondazione, al fine di verificare che siano idonee ad evitare problemi di stabilità e/o di cedimenti tali da compromettere l'integrità dei rivestimenti e garantire l'isolamento dei rifiuti dalle matrici circostanti evitando la dispersione dei contaminanti.

È importante che già dalla precedente fase di individuazione del sito, siano noti alcuni aspetti:

- Presenza di cavità
- Esistenza di faglie attive o potenzialmente attive
- Fenomeni di subsidenza
- Episodi di instabilità di pendii

L'estensione dell'area da considerare ai fini della caratterizzazione geotecnica sono strettamente vincolate alle condizioni geologiche, litologiche e strutturali del territorio.

Le indagini condotte in questo stadio devono consentire l'individuazione delle caratteristiche di resistenza al taglio del terreno, indispensabili per le analisi di stabilità dell'insieme terreno-

discarica e di stabilità delle pareti laterali della discarica e le caratteristiche di deformabilità del terreno, per la valutazione dei cedimenti totali e differenziali che si avranno sotto il carico rappresentato dalla massa dei rifiuti, che potrebbero influenzare l'efficienza dei rivestimenti. Particolare attenzione, va prestata alle acque sotterranee per quanto riguarda le caratteristiche chimico-fisiche, e alla macrostruttura dei terreni di fondazione, quali la presenza di giunti, fessurazioni da essiccamento e lenti di materiale grossolano, che determinano una conducibilità idraulica del terreno di fondazione nel suo insieme di alcuni ordini di grandezza superiore a quella dell'elemento di terreno sottoposto alla determinazione della conducibilità idraulica in laboratorio. I risultati di tali indagini rappresentano anche la base per una corretta progettazione e realizzazione di un sistema di monitoraggio dell'opera sia durante la fase attiva che dopo la chiusura.

## 1.4 La progettazione secondo la normativa

### 1.4.1 Quadro Normativo

#### *D.P.R. 10 settembre 1982 n. 915*

Fino al 1982 la disciplina della gestione dei rifiuti era ricondotta a norme generali di carattere sanitario, contenute nel Regio Decreto 27 luglio 1934, n. 1265, "Testo unico delle leggi sanitarie", oppure nei regolamenti locali di polizia urbana.

Il D.P.R. n. 915/1982 segna la prima decisiva svolta della politica della gestione dei rifiuti da parte del legislatore italiano.

Il decreto dà attuazione contemporaneamente a tre direttive della Comunità Economica Europea: la Direttiva 74/442/CEE, sui rifiuti; la Direttiva 76/403/CEE, sullo smaltimento dei policlorodifenili e dei policlorotrifenili; e la Direttiva 78/319/CEE, sullo smaltimento dei rifiuti tossici e nocivi.

Esso persegue finalità sia di carattere ecologico ed igienico - sanitario che economico, nel difficile tentativo di contemperare le esigenze indotte dallo sviluppo socio economico con i problemi ambientali.

Secondo il DPR i rifiuti, definiti come sostanze derivate dalle attività umane o dai cicli naturali, vengono distinti in:

- rifiuti urbani, cioè rifiuti provenienti da insediamenti civili e giacenti su suolo pubblico
- rifiuti speciali, cioè residui di lavorazioni, rifiuti ospedalieri ecc., non assimilabili a rifiuti urbani
- rifiuti tossici e nocivi, ovvero contaminati da sostanze tossiche, materiali radioattivi, carogne di animali, esplosivi ecc..

Inoltre il decreto stabilisce la ripartizione delle competenze tra Stato, Regioni e Comuni, tuttavia è piuttosto approssimativo riguardo lo smaltimento, poiché tale aspetto è affrontato poco dettagliatamente.

***D.Lgs. 5 febbraio 1997 n. 22 “Decreto Ronchi”***

Con il recepimento delle direttive CEE 91/156/CEE, 91/689/CEE e 94/62/CEE l'Italia si trova costretta ad emanare il D.Lgs. 22/97 dal titolo “Attuazione delle direttive 91/156 CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CEE sugli imballaggi e sui rifiuti da imballaggio”, meglio noto come Decreto Ronchi. Esso, abrogando quasi completamente le precedenti Normative in materia, si propone di disciplinare la gestione dei rifiuti al fine di assicurare un'elevata protezione dell'ambiente e della salute dell'uomo, introducendo il principio di responsabilizzazione e di cooperazione di tutti i soggetti coinvolti nella produzione, nella distribuzione, nell'utilizzo e nel consumo di beni da cui si originano i rifiuti, in conformità con la filosofia del “chi inquina, paga”. Tale decreto modifica completamente i presupposti e gli obiettivi alla base della gestione dei rifiuti individuando il seguente ordine gerarchico:

- prevenzione e riduzione della produzione di rifiuti
- minimizzazione dello smaltimento finale
- riduzione della pericolosità.

Per promuovere il raggiungimento di tali obiettivi le autorità competenti devono favorire le attività di:

- reimpiego e riciclaggio
- recupero di materia prima dai rifiuti
- riutilizzo dei materiali riciclati
- recupero energetico
- smaltimento in discarica solo in condizioni di sicurezza e dei soli materiali non ulteriormente valorizzabili.

Il decreto prevede che la gestione dei rifiuti debba essere effettuata privilegiando la tutela dell'ambiente e della salute umana. A tal proposito è necessaria l'adozione di iniziative finalizzate alla prevenzione ed alla riduzione della produzione di rifiuti, nonché della pericolosità dei rifiuti medesimi. Inoltre, vanno privilegiate le attività di recupero, riciclo e riutilizzo dei rifiuti, lasciando lo smaltimento in discarica come fase finale della gestione.

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.

Ai fini dell'attuazione del decreto i rifiuti sono classificati, secondo l'origine, in rifiuti urbani e rifiuti speciali, e, secondo le caratteristiche di pericolosità, in rifiuti pericolosi e rifiuti non pericolosi.

Una delle questioni più innovative introdotte dal decreto riguarda il raggiungimento di obiettivi minimi di raccolta differenziata da raggiungere in tre step temporali:

- 15% entro il 1999;
- 25% entro il 2001;
- 35% entro il 2003.

***Linee guida per le discariche controllate di rifiuti solidi urbani (redatte dal Comitato Tecnico Discariche (CTD))***

Le linee guida del Comitato Tecnico Discariche (CTD) si basano sugli stessi principi del Decreto Ronchi. Pur non avendo valore legislativo, forniscono importanti dettagli tecnici riguardo la pianificazione, la progettazione, la gestione, i sistemi multi barriera intesi sia come barriere fisiche che come pretrattamenti prima del conferimento dei rifiuti e processi di controllo del percolato e del biogas.

***D.M. del 11 marzo 1998, n. 141***

Il D. M. 141/1998 regola lo smaltimento in discarica dei rifiuti. Per prima cosa stabilisce che i rifiuti possono essere smaltiti in discarica solo se accompagnati da formulario di identificazione. Inoltre, fornisce indicazioni riguardo le caratteristiche di pericolosità e impedisce lo smaltimento delle seguenti tipologie di rifiuti:

- rifiuti allo stato liquido;
- rifiuti classificati come Esplosivi (H1) e/o Comburenti (H2);
- rifiuti con un punto di infiammabilità < 55° C.
- rifiuti che contengono una o più sostanze corrosive classificate come R35 (provocano gravi ustioni) in concentrazione totale > 1%;
- rifiuti che contengono una o più sostanze corrosive classificate come R34 (provocano ustioni) in concentrazione totale > 5%;
- rifiuti sanitari a rischio infettivo;

- rifiuti della produzione di principi attivi per presidi medicochirurgici e prodotti fitosanitari;
- rifiuti che contengono o sono contaminati da poli-cloro-difenili, poli-cloro-trifenili, mono-metil-tetra-cloro-difenil-metano, mono-metil-dicloro-difenil-metano, mono-metil-dibromo-difenil-metano in quantità superiore a 25 ppm;
- rifiuti che contengono o sono contaminati da diossine e/o furani in quantità superiore a 10 ppb;
- rifiuti che contengono sostanze lesive dello strato di ozono stratosferico presenti tal quali nel rifiuto o che si possano generare a seguito di processi di degradazione;
- rifiuti che contengono sostanze chimiche nuove provenienti da attività di ricerca, di sviluppo i cui effetti sull'uomo e/o sull'ambiente non siano noti.

***D.M. del 1 aprile 1998, n. 145 e n. 148***

I DD.MM. 145/1998 e 148/1998 riportano i regolamenti recanti l'approvazione dei modelli dei formulari identificativi e dei registri di carico e scarico dei rifiuti. In particolare, forniscono indicazioni sulla compilazione di tali documenti sia per quanto attiene la strutturazione che il contenuto.

***Direttiva Europea del 26 aprile 1999, n.31***

Mira a prevenire, o ridurre il più possibile, qualsiasi impatto negativo delle discariche sulle acque superficiali, sulle acque freatiche, sul suolo, sull'atmosfera e sulla salute umana, introducendo rigidi requisiti tecnici.

La direttiva suddivide le discariche in tre categorie:

- discariche per rifiuti pericolosi
- discariche per rifiuti non pericolosi
- discariche per rifiuti inerti (rifiuti che non si decompongono o bruciano, quali ghiaia, sabbia e roccia).

Inoltre, prevede che gli Stati Membri attuino strategie nazionali per ridurre progressivamente la quantità di rifiuti biodegradabili da conferire in discarica, mediante il riciclo, il compostaggio, la produzione di biogas o il recupero di materiali/energia.

In base a tale strategia:

- non oltre il 2006 i rifiuti urbani biodegradabili da collocare a discarica devono essere ridotti al 75% del totale (in peso) dei rifiuti urbani biodegradabili prodotti nel 1995;
- non oltre il 2009 questa percentuale deve scendere al 50%;
- non oltre il 2016 la percentuale fissata è del 35%.

Secondo l'art. 6 è possibile conferire in discarica soltanto rifiuti che abbiano subito un processo di trattamento. Tale vincolo non si applica nel caso di rifiuti inerti o rifiuti il cui trattamento non contribuisca agli obiettivi di cui all'art. 1 della presente direttiva, riducendo la quantità dei rifiuti o i rischi per la salute umana o l'ambiente.

***D.M. del 15 ottobre 1999, n. 471***

Il D.M. 471/1999 stabilisce criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale di siti contaminati. A tal fine individua:

- i limiti di accettabilità della contaminazione dei suoli, delle acque superficiali e delle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti;
- le procedure di riferimento per il prelievo e l'analisi dei campioni;
- i criteri generali per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati, nonché per la redazione dei relativi progetti;
- i criteri per le operazioni di bonifica di suoli e falde acquifere che facciano ricorso a batteri, a ceppi batterici mutanti, a stimolanti di batteri naturalmente presenti nel suolo;
- il censimento dei siti potenzialmente inquinati, l'anagrafe dei siti da bonificare e interventi di bonifica e ripristino ambientale effettuati da parte della pubblica amministrazione;
- i criteri per l'individuazione dei siti inquinati di interesse nazionale.

***Decisione n. 532 del 2000 da parte della Comunità Europea (2000/532/CE)***

La decisione è stata concepita allo scopo di unificare il catalogo europeo dei rifiuti e l'elenco dei rifiuti pericolosi, con l'introduzione di alcune modifiche sostanziali.

In particolare, prevede una serie di rifiuti classificati già all'origine come pericolosi o non pericolosi ed un numero considerevole di rifiuti identificati con voci speculari (codice pericoloso e non pericoloso), in funzione della concentrazione di sostanze pericolose in essi presenti, la cui classificazione deve essere attribuita, previa verifica analitica, secondo le disposizioni dell'art. 2 della medesima decisione.

Ai fini della decisione 2000/532/CE, si intende, per:

- sostanza pericolosa: qualsiasi sostanza che è o sarà classificata come pericolosa ai sensi della direttiva 67/548/CEE e successive modifiche;
- metallo pesante: qualunque composto di antimonio, arsenico, cadmio, cromo (VI), rame, piombo, mercurio, nichel, selenio, tellurio, tallio e stagno anche quando tali metalli siano in forme metalliche classificate come pericolose.

Inoltre, viene specificato che, se un rifiuto è identificato come pericoloso mediante riferimento, specifico o generico, a sostanze pericolose, esso è classificato come pericoloso, solo se tali sostanze raggiungono determinate concentrazioni (ad esempio percentuale rispetto al peso), tali da conferire al rifiuto una o più delle proprietà di cui all'allegato III della Direttiva 91/689/CEE. Il criterio della concentrazione limite si applica esclusivamente nei casi in cui i rifiuti sono classificati con voci "speculari", una riferita al rifiuto pericoloso e una al rifiuto non pericoloso, in funzione del contenuto di sostanze pericolose.

#### ***D.Lgs. del 13 gennaio 2003 n. 36***

Con il D.Lgs. del 13 gennaio 2003 n. 36 e con il D.M del 13 Marzo 2003 è stata recepita la direttiva 1999/31/CE in materia di discariche di rifiuti. Il D.Lgs. 36/2003, stabilisce requisiti tecnici e operativi al fine di ridurre gli effetti negativi sull'ambiente, in particolare l'inquinamento dell'atmosfera, delle acque superficiali, delle acque sotterranee e del suolo, dell'ambiente globale, compreso l'effetto serra, nonché i rischi sulla salute umana dovuti alle discariche durante il loro intero ciclo di vita.

L'aspetto innovativo introdotto riguarda, anche la necessità, per il richiedente l'autorizzazione per la realizzazione di una discarica, di presentare cinque piani gestionali. Tra questi il piano Finanziario prevede che tutti i costi derivanti dalla realizzazione dell'impianto e dall'esercizio della discarica, i costi dovuti alla prestazione della garanzia finanziaria, i costi stimati di chiusura e di gestione post operativa per un periodo di almeno trent'anni siano coperti dal prezzo applicato al gestore per lo smaltimento.

#### ***D.Lgs. del 3 aprile 2006 n. 152***

Il D.Lgs. 152/2006 "Testo Unico Ambientale" ha sostituito la quasi totalità della precedente normativa a partire dal Decreto Ronchi. Esso comprende sei sezioni che riguardano: disposizioni comuni riguardo l'ambito di applicazione, le finalità e i criteri per l'adozione dei provvedimenti del decreto; procedure per valutazione di impatto ambientale e strategica (VIA e VAS) e per l'autorizzazione integrata ambientale; norme in materia di difesa del suolo, di tutela delle acque e di gestione delle risorse idriche; norme in materia di rifiuti e di gestione dei siti contaminati; norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera; norme in materia di tutela

risarcitoria contro i danni all'ambiente. Nello specifico della gestione dei rifiuti, basandosi sugli stessi principi del Decreto Ronchi, stabilisce che questa sia effettuata secondo i principi precauzione, prevenzione, sostenibilità, proporzionalità, responsabilità e cooperazione tra tutti i soggetti coinvolti nella produzione, nella distribuzione, nell'utilizzo e nel consumo di beni dai quali originano i rifiuti. Prevede inoltre una gerarchia ben precisa nella gestione dei rifiuti:

- prevenzione
- riutilizzo
- riciclaggio
- recupero di materia ed energia
- smaltimento.

Inoltre la gestione dei rifiuti deve essere effettuata nel rispetto dei seguenti principi:

- efficienza
- efficacia
- economicità
- trasparenza
- fattibilità tecnica ed economica.

Il decreto 152/2006 quindi, mantiene la linea già definita dal Decreto Ronchi, riguardo la priorità della prevenzione e della riduzione della produzione e della pericolosità dei rifiuti, a cui seguono solo successivamente il recupero (di materia e di energia) e quindi, come fase residuale dell'intera gestione, lo smaltimento (messa in discarica ed incenerimento).

#### ***D.Lgs. del 16 gennaio 2008, n. 4***

Tale decreto apporta modifiche alle parti I, II, III e IV del Testo Unico Ambientale (D.Lgs. 152/2006) riguardanti rispettivamente i principi generali, la valutazione ambientale strategica (VAS) e la valutazione di impatto ambientale (VIA), i rifiuti e le acque reflue urbane e industriali. In merito alla gestione dei rifiuti, il D.Lgs. 4/2008 individua azioni da intraprendere per la riduzione dello smaltimento finale dei rifiuti, definisce quali siano le materie, le sostanze ed i prodotti secondari, specifica i limiti al campo d'applicazione della parte quarto dello stesso.

#### ***D.M. del 17 dicembre 2009 (Supplemento ordinario n.10 alla G.U)***

Il presente decreto riguarda l'istituzione del sistema di controllo della tracciabilità dei rifiuti (SISTRI), in riferimento al D.Lgs. n. 152 del 2006 ed al Decreto Legge n. 78 del 2009 convertito,

con modificazioni, dalla Legge n. 102 del 2009. In particolare, indica e differenzia i limiti temporali di applicazione delle procedure di tracciabilità, in base alla tipologia e alle dimensioni aziendali. Il D.M. del 17 dicembre 2009 specifica le modalità di iscrizione al SISTRI, i dispositivi elettronici di cui devono essere forniti gli automezzi utilizzati per il trasporto dei rifiuti e l'installazione, presso gli impianti di discarica, di apparecchiature elettroniche per il monitoraggio degli automezzi in ingresso ed in uscita dai predetti impianti.

***D.M del 27 settembre 2010 (G.U. n. 281 del 1/12/2010)***

Definisce le procedure da seguire in ogni fase dello smaltimento dei rifiuti in discarica e le relative responsabilità del produttore e dello smaltitore quali principali soggetti coinvolti. Inoltre, prevede anche l'obbligo per il produttore di accertare l'ammissibilità dei rifiuti in discarica attraverso la loro caratterizzazione di base.

Il DM 27.09.2010 introduce alcune "sottocategorie di discariche", alle tre categorie già previste dal D.Lgs 36/2003:

- inorganici a basso contenuto organico o biodegradabile
- in gran parte organici
- misti non pericolosi con elevato contenuto di organico e inorganico

Come già previsto dal D.Lgs 36/2003 viene ribadito che i rifiuti possono essere ammessi in discarica solo dopo trattamento.

Rimane l'obbligo di caratterizzare il rifiuto da parte del produttore mentre per il gestore dell'impianto rimane l'obbligo di verifica della conformità del rifiuto conferito; sui i dati relativi alla verifica rimane l'obbligo di conservazione per 5 anni.

Per quanto concerne le discariche per rifiuti non pericolosi possono essere conferiti senza caratterizzazione analitica i rifiuti urbani definiti nel decreto legislativo 13 gennaio 2003, n. 36 classificati come non pericolosi, le frazioni non pericolose dei rifiuti domestici raccolti separatamente e i rifiuti non pericolosi assimilati per qualità e quantità ai rifiuti urbani. Nelle discariche per rifiuti non pericolosi sono anche smaltiti rifiuti pericolosi stabili non reattivi (ad esempio, sottoposti a processo di solidificazione/stabilizzazione, vetrificati).

***D.Lgs. del 3 dicembre 2010 n. 205***

Corregge il Titolo IV del D.Lgs. 152/2006 coordinandolo con il nuovo sistema di tracciabilità dei rifiuti SISTRI del quale è stato definito anche il regime sanzionatorio, restringe il campo di applicazione della disciplina sui rifiuti, grazie alle nuove definizioni delle principali figure coinvolte, quali: rifiuto, deposito temporaneo, produttore e detentore, combustibile solido

secondario, materia prima secondaria. Tale decreto ribadisce che "La gestione dei rifiuti costituisce attività di pubblico interesse".

#### 1.4.2 Definizione della geometria

La configurazione geometrica di una discarica deve essere tale da garantire il massimo volume di stoccaggio dei rifiuti a fronte della minima estensione superficiale preservando la sicurezza e la stabilità dell'opera. La scelta necessita di considerazioni riguardo il profilo altimetrico, le caratteristiche geotecniche, le modalità di coltivazione e di accesso ai lotti. In particolare, le possibili tipologie generali sono le seguenti:

- In trincea (a)
- In rilevato (b)
- In pendio (c)

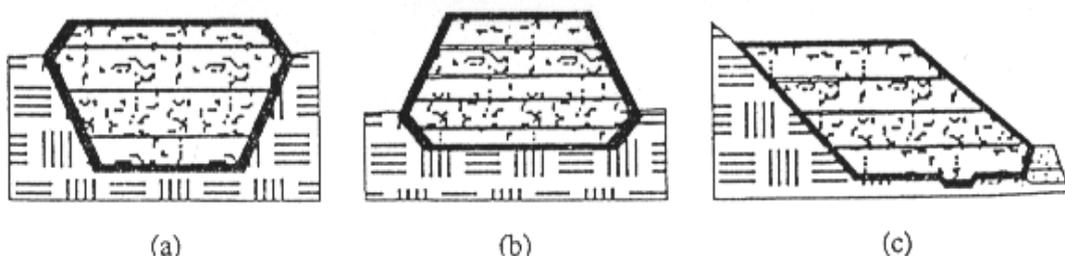


Figura 1.1: Geometria delle discariche: a) in trincea; b) in rilevato; c) in pendio (cisaweb, 2015)

La figura 1.1 mostra le tre possibili configurazioni geometriche.

Le discariche in trincea, solitamente vengono realizzate nel caso di terreni pianeggianti e comportano rilevanti movimentazioni di terra per la realizzazione delle trincee in cui verranno allocati i rifiuti. Le operazioni di abbancamento prevedono la compattazione dei rifiuti, disposti in strati di circa 60 cm, fino al raggiungimento di una densità che renda più uniforme il cumulo. Nel caso di siti depressi è preferibile una sistemazione per strati adiacenti tra di loro, in seguito alla scarico al piede del fronte di scarico. Anche in questo caso i rifiuti vengono compattati per strati di altezza di circa 60 cm. Al termine di ogni giornata si procede alla copertura della superficie con strati di terreno di scavo o con materiali di scarto derivanti dai rifiuti di circa 15-20 cm (Favaretti & Mastrini, 1998).

La scelta della configurazione solitamente è subordinata all'orografia del sito e alla quota della falda sotterranea. Ad ogni modo, frequentemente per ovviare tali problemi si definisce una geometria intermedia tra le summenzionate. Dalla configurazione geometrica dipendono a loro volta altri aspetti tecnici, quali le reti di drenaggio del percolato e captazione del biogas e le caratteristiche di stabilità sia del corpo rifiuti che dell'intera discarica.

### 1.4.3 Sistemi barriera

La progettazione geotecnica di una discarica è finalizzata al perseguimento dei seguenti obiettivi:

- limitazione delle infiltrazioni di acque meteoriche nel corpo rifiuti;
- drenaggio e captazione del percolato e del biogas prodotti;
- minimizzazione di perdite di percolato nel sottosuolo

A tal proposito è necessario provvedere alla realizzazione dei seguenti elementi:

- sistema di regimazione e convogliamento delle acque meteoriche
- sistema di copertura della discarica
- sistema barriera di fondo e delle sponde
- sistema di raccolta del percolato ed, eventualmente, del biogas.

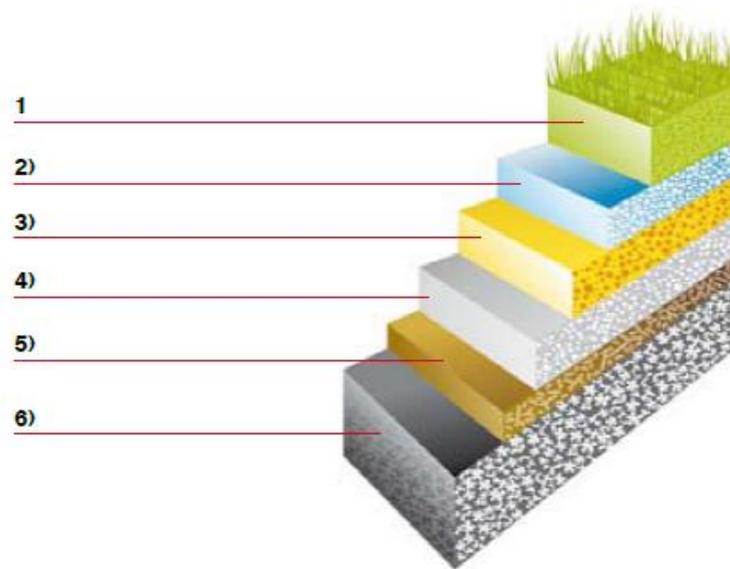
#### *Sistema di regimazione e convogliamento delle acque meteoriche*

Il sistema di regimazione e convogliamento delle acque superficiali serve ad allontanare in tempi brevi le acque piovane, minimizzando il loro ingresso all'interno del corpo dei rifiuti e pertanto la produzione di percolato. Per la progettazione è necessario fare riferimento ad un periodo di ritorno di almeno dieci anni.

#### *Sistema di copertura*

Secondo il D. Lgs. 36/2003 sistema di copertura di una discarica per rifiuti non pericolosi dovrebbe essere realizzato mediante una struttura multistrato, costituita dall'alto verso il basso dai seguenti strati:

- strato di copertura superficiale di spessore  $\geq 1$  m che favorisca lo sviluppo di specie vegetali per il ripristino ambientale e protegga gli strati sottostanti dai fenomeni erosivi e dalle escursioni termiche;
- strato di materiale granulare per il drenaggio di spessore  $s \geq 0,5$  m che impedisca la formazione di un battente idraulico sopra le barriere successive;
- strato minerale compatto con spessore  $s \geq 0,5$  m e permeabilità  $k \leq 10^{-8}$  m/s o di caratteristiche equivalenti;
- strato drenante del biogas e di rottura capillare, protetto da eventuali intasamenti con spessore  $\geq 0,5$  m;
- strato di regolarizzazione che permetta la corretta messa in opera degli strati sovrastanti.



- 1) Terreno di copertura  $\geq 1$  m
- 2) Strato di drenaggio acqua di infiltrazione  $\geq 50$  cm
- 3) Strato minerale  $k < 10^{-8}$  m/s  $\geq 50$  cm
- 4) Strato drenaggio biogas  $\geq 50$  cm
- 5) Strato di regolarizzazione
- 6) Rifiuti

Figura 1.2: Sistema di copertura superficiale (Discariche di rifiuti e bonifiche di siti inquinati - (Harpo Seic, 2015)

Tale sistema deve garantire le seguenti funzioni:

- isolamento dei rifiuti dall'ambiente esterno;
- minimizzazione delle infiltrazioni d'acqua;
- minimizzazione degli interventi di manutenzione;
- minimizzazione dei fenomeni erosivi;
- resistenza agli assestamenti ed ai fenomeni di subsidenza localizzata.

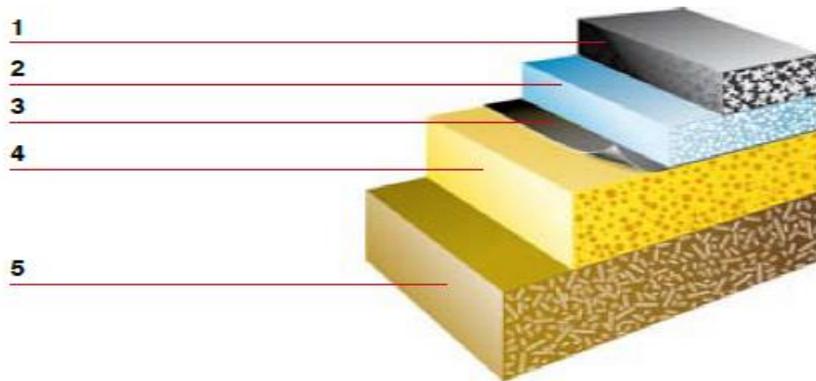
Nei tratti inclinati, per evitare possibili fenomeni di instabilità (dei quali si parlerà nei paragrafi successivi), dovuti alla pendenza delle sponde, al peso proprio, ad eventi sismici ecc., è possibile ricorrere all'utilizzo di materiali geosintetici alternativi a quelli naturali, purché ne sia dimostrata l'equivalenza. Tra questi sarà possibile utilizzare geocompositi drenanti per biogas e acque meteoriche, geocompositi bentonitici o geosintetici di rinforzo.

Al di sotto della barriera impermeabile occorre realizzare uno strato in materiale granulare per la captazione del biogas. Il gas che fluisce attraverso di esso viene convogliato attraverso un sistema di condotte fino alla torcia di combustione. Poiché la formazione di gas può avvenire per un periodo da 70 a 90 anni, occorre che il sistema sia tale da mantenersi efficiente per tutto questo periodo.

### ***Sistema barriera di fondo e delle sponde***

È costituito dai seguenti strati:

- barriera geologica naturale
- sistema di impermeabilizzazione artificiale
- sistema di drenaggio e convogliamento del percolato



- 1) Corpo rifiuti
- 2) Strato drenante  $s \geq 50$  cm
- 3) Geomebrana accoppiata al geotessile di protezione
- 4) Barriera di confinamento artificiale  $k \leq 10^{-9}$  m/s
- 5) Barriera geologica naturale

Figura 1.3: Sistema di impermeabilizzazione di fondo (Discariche di rifiuti e bonifiche di siti inquinati)  
(Harpo Seic, 2015)

Secondo il D. Lgs. 36/2003, tale barriera di confinamento deve distare almeno 1,5 m dal tetto di acquiferi confinati e 2 m dal livello di massima escursione della falda nel caso di acquiferi non confinati.

Le caratteristiche del sistema barriera sono garantite normalmente dall'accoppiamento di uno strato minerale, con spessore  $s \geq 1$  m e permeabilità  $k \leq 10^{-9}$  m/s, compattato in strati di spessore massimo 20 cm, con una geomebrana, idonea a resistere all'attacco biochimico e alle sollecitazioni meccaniche, posta direttamente a contatto con il materiale minerale compattato.

La misura della permeabilità e della continuità di una barriera di impermeabilizzazione, rappresentano una delle fasi più critiche. Infatti, la permeabilità globale della barriera può aumentare notevolmente in caso di discontinuità macroscopiche o eventuali imperfezioni. Le indagini, prevedono inizialmente la conduzione di prove di permeabilità in laboratorio che, a causa della scarsa rappresentatività della macrostruttura del deposito, forniscono valori della permeabilità generalmente inferiori a quelli effettivamente presenti in sito. Successivamente si procede alla conduzione di prove in sito (a carico variabile e costante) per caratterizzare accuratamente la permeabilità del rivestimento e soprattutto la sua continuità (campi prova).

Per la valutazione dell'efficacia di attenuazione della barriera geologica è raccomandabile fare riferimento anche a modelli di propagazione che tengano conto dei fenomeni di convezione, diffusione, dispersione, assorbimento e decadimento degli inquinanti nel sottosuolo (Di Bartolo, 2007). Inoltre, considerata la complessità della determinazione della conducibilità idraulica di uno strato di terreno o di roccia naturali, è opportuno che tale barriera non venga mai utilizzata da sola.

### ***Sistema di raccolta e rimozione del percolato***

L'accumulo di percolato sul fondo della discarica potrebbe comportare numerosi problemi, come ad esempio fenomeni di instabilità globale e locale, maggiore velocità di infiltrazione nel sottosuolo in caso di inefficienza del sistema barriera di fondo. A tal proposito il sistema di raccolta e rimozione del percolato deve garantirne la rapida intercettazione e il drenaggio. Come già anticipato durante la vita attiva della discarica, e in minor misura dopo la chiusura, parte delle acque meteoriche attraversano i rifiuti dando origine ad un fluido che per effetto dei fenomeni di lisciviazione contiene inquinanti di varia natura e pericolosità rilasciati dai rifiuti. La quantità di percolato che si forma dipende dal sito in cui la discarica è localizzata (caratteristiche idrogeologiche e meteo-climatiche).

Un inadeguato sistema di raccolta del percolato potrebbe provocare numerosi inconvenienti (Cossu, 2004):

- aumento della velocità di infiltrazione in falda.
- distribuzione irregolare della depressione attraverso i pozzi del biogas, con formazione di zone di sovrappressione ed emissioni odorogene incontrollate a causa di un elevato battente di percolato
- aumento delle pressioni interstiziali nel corpo dei rifiuti con aumento del rischio di instabilità (diminuisce la resistenza al taglio)
- fuoriuscite incontrollate di percolato.

Il sistema di raccolta e rimozione del percolato di una discarica dovrebbe consentire di mantenere l'altezza del percolato sul rivestimento al di sotto di un prefissato limite massimo (pari a 30 cm secondo l'U.S. Environmental Protection Agency, 1989). Nel caso di discariche per rifiuti tossici o nocivi, l'U.S. Environmental Protection Agency, (1987) individua due sistemi di raccolta, uno primario ed uno secondario come controllo di quello primario. Nonostante il secondario dovrebbe ricevere quantità di percolato minime, o addirittura nulle, è bene progettarlo nell'ipotesi che debba sostituirsi completamente a quello primario in caso di completa rottura di questo.

Le tubazioni di raccolta devono essere realizzate in modo da non compromettere l'impermeabilizzazione del fondo e delle sponde della discarica. Il sistema di drenaggio consiste

in tubi sub orizzontali ammortati dentro lo strato drenante minimo di 50 cm sul fondo della discarica, e pozzi verticali. Inoltre, è necessario che:

- la configurazione della discarica sia a denti di sega in maniera tale che non ci siano dei ristagni possibili di percolato
- la pendenza longitudinale sia  $> 2\%$  in per garantire delle velocità tali da permettere il trascinarsi delle particelle fini evitando così l'intasamento delle condotte
- la pendenza trasversale minima sia  $1\%$  ma è auspicabile che sia  $> 2-3\%$
- lo spessore dello strato di drenaggio sia  $> 50$  cm con uso di materiale granulare di buona qualità, pezzatura omogenea e forma arrotondata
- le trincee per la deposizione del materiale fine siano realizzate a distanza di 15 - 20 m l'una dall'altra e con larghezza minima 2 m
- sia evitato l'uso di materiali inadatti per la realizzazione dello strato (geotessili per la protezione dall'intasamento che abbassino la permeabilità)
- le condotte di drenaggio abbiano un diametro minimo 200 mm in HDPE e che siano distanziate di 50 - 60 m al massimo.
- i tracciati siano lineari e paralleli
- sia garantita l'accessibilità dall'esterno per la pulizia e l'ispezione con videocamera per verificare e riparare eventuali danni (prima della messa in esercizio della discarica).

Il sistema di raccolta e rimozione del percolato può essere realizzato impiegando materiali naturali, come sabbie e ghiaie, oppure geosintetici. In quest'ultimo caso è possibile impiegare le seguenti tipologie:

- geotessili, con funzione di protezione, filtro e separazione di componenti strutturali;
- georeti o geocompositi, con funzione di drenaggio;
- tubi plastici, per la raccolta e la rimozione.

In tabella 1.1 si riassumono vantaggi e svantaggi legati all'utilizzo di materiali naturali e artificiali

Tabella 1.1: Geosintetici e materiali naturali: Vantaggi e Svantaggi

<b>Drenaggio artificiale: Geosintetici</b>	<b>Drenaggio naturale: Sabbie e Ghiaie</b>
Riduzione dello spessore	Spessori maggiori
Minori problemi di instabilità	Maggiori spostamenti sotto carico
Intasamento biologico	Intasamento

Le georeti sono molto utili quando sia necessario garantire un'elevata trasmissività e ingombri minimi. A differenza dei geotessili e dei materiali naturali, presenta maglie più grandi e minori rischi di intasamento.

La penetrazione di terreno o rifiuti nelle maglie della georete potrebbe ridurre l'efficienza, pertanto spesso si associano geotessili su uno o entrambi i lati. Nel lungo termine, per effetto di carichi, deformazioni per creep e occlusioni dei vuoti le capacità drenanti possono però essere compromesse.

I geocompositi, che combinano le caratteristiche del geotessile e della georete, non sono generalmente usati nei sistemi di raccolta del percolato sul fondo delle discariche a causa della loro resistenza alla rottura relativamente modesta. Possono invece risultare utili nei sistemi di drenaggio delle acque meteoriche superficiali, dove le pressioni normalmente applicate risultano basse.

I tubi in plastica sono usati per raccogliere il percolato e rimuoverlo rapidamente e sono progettati per funzionare sia con i drenaggi naturali che con i geosinteci.

Al fine di determinare la quantità di percolato drenato è opportuno sviluppare alcune considerazioni, inerenti agli aspetti che influenzano la produzione del percolato, ed applicare un modello che simula il comportamento idrologico di uno scarico controllato.

La potenziale formazione del percolato all'interno di un ammasso di rifiuti può essere stimata attraverso un bilancio idrologico della discarica, quantificando l'acqua in eccesso rispetto alla capacità di campo del materiale conferito (rifiuti e coperture).

Il valore del contenuto d'acqua all'interno della massa di rifiuti e l'entità del flusso idrico che lo attraversa variano, per una determinata discarica, in funzione di diversi fattori, quali:

- il tipo di copertura finale (impermeabilità, pendenza, eventuale piantumazione);
- l'impermeabilità del rifiuto e degli strati di copertura intermedia;
- la capacità di assorbimento dei rifiuti (capacità di campo FC);
- la qualità, in termini di umidità contenuta, del rifiuto in conferimento;
- le eventuali tecniche di ricircolo del percolato;
- le modalità di drenaggio del percolato.

L'influenza che questi fattori hanno sulla qualità del percolato è difficile da stabilire, in quanto la medesima causa può avere effetti contrapposti; in altre parole, se, da una parte, l'incremento di umidità provoca, entro certi limiti, una maggiore intensità dei fenomeni di lisciviazione e degradazione della sostanza organica, dall'altra determina un effetto di diluizione delle sostanze inquinanti.

Così, ad esempio, una copertura superficiale impermeabile, che limita le infiltrazioni di acqua, fa in modo che il percolato sia quantitativamente ridotto e quindi potenzialmente più concentrato; dall'altra parte però, il minor apporto idrico rallenta i fenomeni di degradazione e lisciviazione del rifiuto, con un minor trasferimento degli inquinanti in fase liquida.

La produzione di percolato può essere attribuita essenzialmente a tre contributi:

- apporti esterni (infiltrazione di acque meteoriche, superficiali e di falda);
- apporti/consumi interni (umidità iniziale del rifiuto, produzione/consumo durante le reazioni biochimiche che avvengono nella discarica, capacità di campo);
- apporti/consumi di acqua per i flussi di gas prodotti (umidità del flusso, condensa del biogas).

In particolare, secondo Manassero, et al., 1996 il quantitativo d'acqua in discarica dipende:

- dalle condizioni ambientali, quali la stagione dell'anno, l'umidità dell'aria, le condizioni meteorologiche;
- dalla presenza e dalla funzionalità dei sistemi di drenaggio del percolato;
- dalla composizione merceologica iniziale, con particolare riguardo al contenuto organico;
- dalla capacità di campo;
- dalla profondità e dal metodo di scarico dei rifiuti e, pertanto, dal peso di volume;
- dalla quota di umidità generata dai processi biologici;
- dalla quota di umidità rimossa dai gas della discarica (aria, biogas).

Per quanto riguarda i primi due punti, dipendenti dalle caratteristiche climatiche e costruttive della discarica, le soluzioni adottabili sono riconducibili a:

- rete di raccolta e drenaggio, perimetrale alla discarica, per il controllo delle acque superficiali che potrebbero confluire da zone limitrofe;
- sistemi di impermeabilizzazione di pareti e fondo della discarica;
- isolamento della discarica da falde eventualmente presenti;
- realizzazione della copertura finale della discarica al fine di favorire l'allontanamento delle acque meteoriche ed evitare infiltrazioni nel corpo della discarica.

Con riferimento alle caratteristiche merceologiche dei rifiuti, il contenuto di umidità aumenta con il contenuto organico dei materiali di rifiuto. Secondo Landva & Clarck, (1990) rifiuti giovani e non compattati presentano generalmente un contenuto di umidità più alto rispetto a rifiuti più vecchi di analoga merceologia.

La capacità di campo del rifiuto e dei materiali di copertura (FC) è da intendere come massimo contenuto d'acqua che può essere trattenuta dai rifiuti senza che si verifichi il percolamento per gravità. La FC è un parametro fondamentale per la valutazione della formazione di percolato (Safari & Baronian, 2002) ed, in genere, dipende dalla pressione applicata e dallo stato di decomposizione dei rifiuti (Tchobanoglous, 1993).

### ***Bilancio idrologico***

La quantità di percolato prodotta nel tempo da una discarica può essere stimata mediante un modello idrologico bidimensionale, che considera il movimento dell'acqua dentro, fuori e attraverso la discarica. Il modello dipende dai dati meteorologici, dalle caratteristiche della copertura, dalla tipologia di conferimento e dalla forma della discarica.

L'espressione analitica del bilancio idrologico può essere espressa nella seguente forma:

$$P + J + R^* + S + G \pm K - R - ET - \Delta U_s - \Delta U_w = L_r + L_i \quad \text{Eq. 1.1}$$

Il contributo principale è dato dalle precipitazioni meteoriche,  $P$ . Di queste una parte si allontana per ruscellamento sulla superficie ( $R$ ), mentre un'altra parte ritorna all'atmosfera attraverso i fenomeni di evaporazione ( $E$ ) e traspirazione ( $T$ ). Altri contributi positivi possono essere rappresentati dalle infiltrazioni all'interno di acque superficiali ( $S$ ) o sotterranee ( $G$ ), dal ruscellamento di acqua piovana caduta nelle aree circostanti ( $R^*$ ) e da eventuale percolato ricircolato ( $J$ ). Bisogna anche tenere conto della produzione o consumo idrico dovuto alle reazioni biochimiche di degradazione aerobica ed anaerobica della sostanza organica contenuta nei rifiuti. Accanto ai flussi fin qui considerati si deve tenere conto anche delle variazioni del contenuto d'acqua del materiale di copertura ( $\Delta U_s$ ) e dei rifiuti depositati ( $\Delta U_w$ ). Nella fase iniziale della percolazione dovuta agli eventi piovosi, infatti, né il materiale di copertura né i rifiuti si trovano generalmente in condizione di saturazione, per cui sono in grado di assorbire anche notevoli quantità di acqua, ritardando la comparsa del percolato sul fondo dei settori di conferimento. L'acqua così assorbita può essere rilasciata successivamente, negli strati superficiali per evapotraspirazione e negli strati più bassi per azione della compressione. Un contributo alla formazione di percolato, positivo o negativo, si ha in corrispondenza della produzione o del consumo di acqua di volta in volta associabile alle diverse reazioni biochimiche di degradazione aerobica ed anaerobica della sostanza organica contenuta nei rifiuti ( $K$ ). Tale contributo è comunque trascurabile in confronto all'entità degli altri flussi almeno nelle condizioni climatiche tipiche del continente europeo.

L'acqua percolante ( $P_e$ ) negli strati di rifiuto è costituita essenzialmente dall'acqua piovana di infiltrazione ( $P_i$ ) superficiale e sotterranea ( $S+G$ ) che interessa effettivamente lo strato di rifiuti, cui va sottratta l'acqua eventualmente accumulata o rilasciata nel terreno di copertura ( $\Delta U_s$ ). Essa pertanto risulta così esprimibile:

$$P_e = P_i + f(S+G) - \Delta U_s \quad \text{Eq. 1.2}$$

La figura 1.4 rappresenta uno schema del bilancio di una discarica in trincea evidenziando i parametri espressi dall'equazione 1.1:

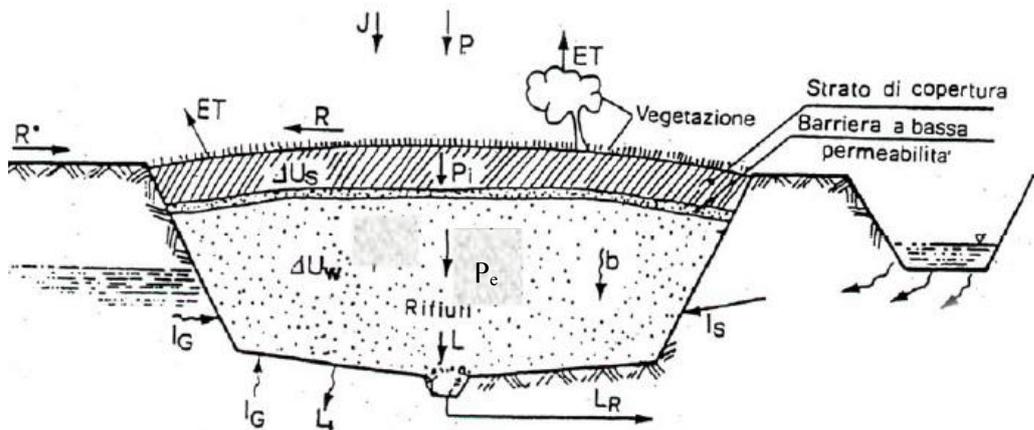


Figura 1.4: Apporti e perdite al bilancio idrologico di una discarica (Raga, 2006)

$P$ = precipitazioni meteoriche

$J$ = irrigazioni e/o riciccolo del percolato

$R$ = ruscellamento superficiale

$R^*$ = ruscellamento superficiale da aree esterne alla discarica

$ET$ = perdite per evapotraspirazione

$\Delta U_s$ = variazione del contenuto d'acqua nel terreno di copertura

$\Delta U_w$ = variazione del contenuto d'acqua nei rifiuti

$b$ = produzione o consumo idrico dovuto alle reazioni di degradazione biologica

$I_s$ = apporti da falde idriche superficiali

$I_g$ = apporti da falde profonde

$L_i$ = percolazione in falda

$L_r$ = percolato raccolto dalla rete di drenaggio

La risoluzione dell'equazione di bilancio porta alla definizione della quantità di percolato prodotto dalla discarica durante la sua gestione.

#### 1.4.4 Considerazioni geotecniche

Le discariche per rifiuti solidi urbani, sia vecchie che nuove, possono presentare problemi dovuti a gestioni inappropriate, alla scarsa conoscenza del comportamento bio-idro-meccanico dei rifiuti e ad una carente valutazione delle caratteristiche geotecniche dei terreni (Conte & Carrubba, 2013). Durante la progettazione, è necessaria un'accurata scelta dei materiali e della loro posa in opera. La complessità di tale fase è dovuta al fatto che, le prestazioni richieste devono essere garantite per tempi molto lunghi e in condizioni ambientali estreme, in maniera tale che la discarica sia stabile. Poiché le discariche sono strutture composite, in cui terreni, barriere, rifiuti e fluidi interagiscono tra di loro, una verifica preliminare delle condizioni di stabilità d'insieme è alla base di una corretta progettazione. Gli aspetti da considerare sono:

- problemi di stabilità locale;
- problemi di stabilità globale;
- cedimenti delle fondazioni;
- cedimenti del corpo dei rifiuti;
- interazioni con le condizioni idrogeologiche del sito.

I problemi di stabilità locale si verificano sia in condizioni statiche che sismiche e sono dovuti al basso attrito all'interfaccia tra gli strati (Grisolia & Luciani, 1995). Infatti poiché le barriere sono costituite da diversi materiali, naturali e artificiali, a contatto fra di loro, possono manifestarsi delicati problemi di interfaccia. La difficoltà risiede dunque, nel valutare la resistenza allo scorrimento che si verifica sia all'interno dello strato considerato, che a contatto con gli altri materiali. Qualora i rifiuti siano posti su terreni con scarse proprietà meccaniche, i fenomeni di instabilità possono essere dovuti a rotture che si verificano nei terreni di fondazione. La stabilità globale può essere influenzata dagli strati di materiale naturale qualora fossero utilizzati giornalmente per la copertura dei rifiuti. La presenza della copertura giornaliera può portare il cumulo di rifiuti a deformarsi e a cedere maggiormente rispetto a quello di un sito senza copertura intermedia, inoltre, a seconda delle modalità di posa in opera, dello spessore degli strati e delle caratteristiche meccaniche dei materiali impiegati, possono insorgere fenomeni di instabilità d'insieme. Questi fenomeni richiedono un'attenta analisi delle resistenze nei rifiuti in funzione del regime delle pressioni interstiziali (Dixon & Jones, 2005). A tal proposito le resistenze dei rifiuti dipendono dalle tensioni residue dopo compattazione e dalla dissipazione o generazione delle pressioni del biogas e/o del percolato prodotti (Manassero, et al., 1996).

Uno degli aspetti strutturali più importanti riguarda i cedimenti e le deformazioni in discarica, causati generalmente dall'elevata compressibilità dei rifiuti (Sowers, 1973).

Qualora la coltivazione della discarica avvenisse in maniera incontrollata, potrebbero verificarsi cedimenti delle fondazioni durante la fase di gestione operativa (Conte & Carrubba, 2012).

Il loro verificarsi può comportare distorsioni e rotture ai sistemi barriera (reti di drenaggio e barriere di impermeabilizzazione) con conseguente fuoriuscita di biogas e percolato (Jessebeger & Heibrock, 1995). A causa dei fenomeni di creep e della biodegradazione delle sostanze organiche, si verificano cedimenti nel corpo dei rifiuti (Conte & Carrubba, 2012).

Condizioni idrauliche sfavorevoli potrebbero comportare fenomeni di erosione, piping ed elevata produzione di percolato.

Pertanto, è fondamentale progettare valutando l'evoluzione nel tempo delle reti di drenaggio, la capacità del bacino, le caratteristiche idrogeologiche del suolo e la superficie drenante. Inoltre, la corretta caratterizzazione dei rifiuti, per quanto riguarda la loro conducibilità idraulica, e il corretto dimensionamento del sistema drenante sono essenziali per evitare ristagni eccessivi di percolato all'interno della discarica. Le condizioni idrauliche della discarica devono essere monitorate non solo durante la gestione operativa, ma anche e soprattutto per tutta la fase di gestione post chiusura.

A seconda del contenuto d'acqua le caratteristiche intrinseche dei materiali costituenti i rifiuti, come ad esempio quelli a base cellulosica, possono essere influenzate significativamente (Grisolia & Luciani, 1995). Inoltre, effetti consistenti si hanno anche sulla velocità di degradazione delle sostanze organiche. La stima dei cedimenti secondari permette di poter pianificare l'utilizzo del sito dopo la chiusura della discarica (Ivanova, et al., 2008). Per il calcolo dei cedimenti secondari è necessario considerare l'effetto combinato di effetti molteplici, come ad esempio il sovraccarico dei rifiuti, il creep e la biodegradazione. Il cedimento indotto dalla degradazione biologica della sostanza organica continua per molti anni, anche dopo la chiusura del sito, e può provocare rotture considerevoli nella copertura finale. Una corretta stima dei cedimenti è fondamentale anche per il dimensionamento del sistema di pozzi per la captazione del biogas e della rete per il drenaggio del percolato, in quanto errori nel calcolo della deformabilità potrebbero comprometterne la loro integrità e funzionalità.

## 2 Il percolato di discarica

Il percolato di discarica si genera in seguito all'infiltrazione delle acque meteoriche nel corpo dei rifiuti e attraverso una combinazione di processi fisici, chimici e biologici si ha il trasferimento dei contaminanti dai rifiuti alle acque di percolazione (Christensen & Kjeldsen, 1989). La biodegradazione delle sostanze organiche e la compattazione degli strati di rifiuti, rendono la discarica un ambiente anaerobico. Le similitudini tra la composizione iniziale dei rifiuti urbani nei Paesi sviluppati e le condizioni di degradazione simili, conferiscono ai percolati caratteristiche generali simili anche se, la concentrazione degli inquinanti può variare da discarica a discarica anche di diversi ordini di grandezza (Kjeldsen, et al., 2002). Considerando discariche che accettano rifiuti solidi urbani, commerciali o miscele di rifiuti industriali (ad esclusione di rifiuti chimici) il percolato può essere definito come una soluzione acquosa di quattro principali tipologie di contaminanti: sostanze organiche, macrocomponenti inorganiche, metalli pesanti, composti organici xenobiotici (Christensen, et al., 1994). Le discariche che accettano i rifiuti solidi urbani, si comportano come dei sistemi viventi nei quali la degradazione delle sostanze organiche avviene per effetto di processi in assenza o in concentrazioni molto limitate di ossigeno. La degradazione avviene in diversi stadi, caratterizzati ognuno da differenti microrganismi che utilizzano la materia organica come substrato per l'espletamento delle loro funzioni metaboliche. Secondo Christensen e Kjeldsen (1995) si susseguono le seguenti fasi:

- I Aerobica
- II Anaerobica Non Metanogenica
- III Anaerobica Metanogenica Instabile
- IV Anaerobica Metanogenica Stabile
- V Decadimento (Bozkurt, et al., 2000)

Poiché ogni fase è caratterizzata dalla presenza di differenti contaminanti in concentrazioni diverse, il percolato presenta una composizione fortemente variabile nel tempo anche all'interno di una stessa discarica. Pertanto, uno studio dettagliato dei processi che si sviluppano è fondamentale per comprendere e prevedere gli impatti a lungo termine, al fine di pianificare opportuni interventi che garantiscano idonee condizioni di sicurezza soprattutto nel periodo post-chiusura durante il quale la discarica deve essere monitorata. Tuttavia non avendo molte informazioni sul comportamento a lungo termine di una discarica e considerando gli innumerevoli cambiamenti che si sono avuti negli anni, sia nell'ambito delle tecnologie impiantistiche sia

riguardo la composizione merceologica dei rifiuti smaltiti, un periodo di 30 anni potrebbe non essere sufficiente al raggiungimento di una condizione priva di impatti che consenta il ripristino delle condizioni ambientali iniziali e la piena fruibilità del sito.

## 2.1 Il processo di stabilizzazione

Come precedentemente accennato, le discariche per RSU sono caratterizzate dal susseguirsi di fasi di decomposizione. Il grafico di figura 2.1, descrive la variazione della composizione del biogas e del percolato in funzione dell'età della discarica (Christensen & Kjeldsen, 1989). Le prime quattro fasi rappresentate si riferiscono rispettivamente alle fasi aerobica, anaerobica acida, metanigena instabile e metanigena stabile.

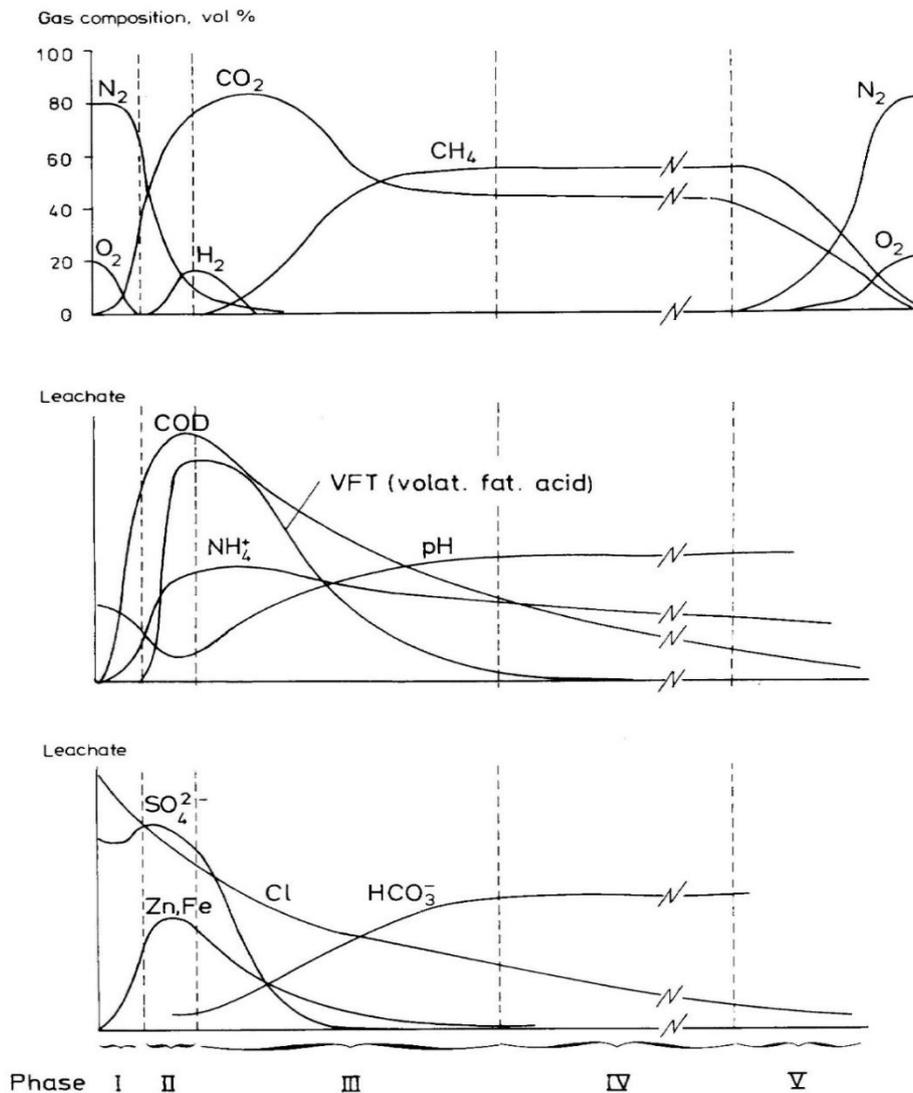


Figura 2.1: Composizione del biogas e del percolato durante la vita di una discarica (Christensen & Kjeldsen, 1989)

### 2.1.1 Fase Aerobica

La fase iniziale aerobica, è quella che segue la collocazione del rifiuto in discarica. È caratterizzata dalla presenza di microrganismi che utilizzano l'ossigeno libero come accettore di elettroni. Durante il processo le proteine vengono decomposte prima in amminoacidi e successivamente in anidride carbonica, acqua, solfati, nitrati e intermedi metabolici; la cellulosa viene convertita inizialmente in glucosio e dopo in anidride carbonica e acqua; i carboidrati vengono ridotti dapprima in monosaccaridi e poi in anidride carbonica e acqua; i grassi vengono prima idrolizzati in acidi grassi e glicerina e poi in anidride carbonica, acqua e intermedi volatili. Tali reazioni aerobiche sono fortemente esotermiche comportando un innalzamento delle temperature fino a raggiungere anche a 60 – 70 °C. Durante questa prima fase di vita della discarica l'ambiente diventa acido e si ha una intensa produzione di gas, costituito prevalentemente da anidride carbonica. Con l'esaurimento dell'ossigeno libero disponibile la fase aerobica termina.

### 2.1.2 Fase Anaerobica

Una volta che l'ossigeno intrappolato nei vuoti interstiziali è stato consumato, prende avvio la degradazione anaerobica, ad opera dei batteri che utilizzano come accettore di elettroni elementi diversi dall'ossigeno, quali C, N, S e ossigeno combinato. Tutto questo rende le reazioni abiologiche relativamente lente.

In questa fase la maggior parte del percolato prodotto è dovuta al rilascio di umidità durante la compattazione e alle acque meteoriche precipitate sui cumuli di rifiuti (Barlaz & Ham, 1993).

Il primo stadio della degradazione anaerobica è rappresentato dall'idrolisi della sostanza organica allo stato solido e di quella complessa in soluzione. Diversi composti organici sono rapidamente idrolizzati grazie alla capacità solvente dell'acqua (idrolisi chimica). I composti più semplici ottenuti per idrolisi chimica costituiscono inizialmente il substrato nutritivo dei microrganismi presenti nella fase acquosa. Successivamente i batteri fermentativi producono enzimi extracellulari che determinano un'idrolisi enzimatica. La degradazione in fase acida prosegue quindi, con la trasformazione degli acidi grassi volatili e degli alcoli da parte dei batteri acetogeni in acido acetico che rappresenta il principale substrato utilizzabile dai batteri metanigeni. Il percolato prodotto in questa fase è caratterizzato da elevate concentrazioni di acidi grassi, che danno luogo ad elevati valori di Domanda Biochimica di Ossigeno (BOD) e Domanda Chimica di Ossigeno (COD) (Barlaz & Ham, 1993; Reinhart & Grosh, 1998) e a rapporti BOD/COD compresi tra 0,4 e 0,7 (Ehrig, 1988).

Altre caratteristiche tipiche sono le elevate concentrazioni di azoto ammoniacale (prodotto dall'idrolisi e fermentazione dei composti organici azotati, in particolare proteine), ferro e metalli pesanti (figura 2.1). La presenza di acidi organici volatili, rende il pH acido, con valori compresi tra 5 e 6. La durata complessiva della fase acida può variare da un minimo di qualche mese a due-

tre anni. In particolari condizioni (legate alla composizione dei rifiuti e/o alle modalità di gestione della discarica), il processo di degradazione anaerobica dei rifiuti urbani si può, di fatto, arrestare alla fase acida, a causa di un eccesso di produzione di acidi organici, che inibiscono la flora batterica metanigena e quindi l'innesco della fase successiva.

Nella fase metanigena instabile la concentrazione di metano nel biogas aumenta (Christensen & Kjeldsen, 1989) (Barlaz, et al., 1989 a), mentre le concentrazioni di idrogeno e di anidride carbonica diminuiscono; il percolato prodotto presenta una riduzione di concentrazione degli acidi volatili, alla quale si accompagna un aumento di pH e dell'alcalinità, cui consegue una minore solubilizzazione di calcio, ferro, manganese e metalli pesanti. Questi ultimi precipitano in gran parte come solfuri. Si ha ancora rilascio di azoto ammoniacale nel percolato.

Il processo è accompagnato da una lenta crescita dei batteri metanigeni. Tali batteri, anaerobi obbligati, sono molto sensibili ai fattori ambientali, tra i quali pH, temperatura e potenziale redox, e sono caratterizzati da un tasso di crescita relativamente basso.

Durante tale fase cresce la produzione di  $\text{CH}_4$  fino ad arrivare ad una composizione tipica di circa 45%  $\text{CO}_2$  e 55%  $\text{CH}_4$ . Mediante la conversione di acetato e idrogeno in metano, i batteri metanigeni regolano l'ecosistema anaerobico, mantenendo un intervallo di pH ottimale per la crescita di batteri acetogeni produttori di idrogeno.

L'acido acetico è convertito in  $\text{CH}_4$  inerte e  $\text{CO}_2$  debolmente acida e la tendenza del sistema all'acidificazione è soppressa. Viene così mantenuto un pH adeguato alla crescita della popolazione batterica.

Mediante la conversione dell'idrogeno a  $\text{CH}_4$ , i batteri metanigeni permettono ai batteri acetogeni produttori d'idrogeno, di ossidare il materiale organico in condizioni anaerobiche e di ottenere l'energia per la crescita.

Durante la fase metanigena stabile, i gruppi acetogenici e metanigeni sono in equilibrio dinamico e la produzione di metano è pressoché costante, dando luogo a concentrazioni di metano pari al 50-65% in volume. La restante concentrazione è costituita in massima parte da anidride carbonica, più una piccola parte di composti solforati e microinquinanti. Durante tutta la fase anaerobica, è attivo in discarica un altro gruppo di batteri anaerobi obbligati, i solfato riduttori. Tali batteri riducono i solfati (fino a quando sono disponibili) ad acido solfidrico, utilizzando idrogeno, acido acetico ed altri acidi organici.

Il percolato prodotto in questa fase è "stabilizzato", ossia presenta bassi valori di  $\text{BOD}_5$  e bassi rapporti  $\text{BOD}_5/\text{COD}$ . Il pH si mantiene in un intervallo debolmente alcalino (7 - 8,5).

La fase metanigena ha una durata in genere di oltre 30 anni. Quando la frazione organica residua nell'ammasso di rifiuti è costituita prevalentemente da composti refrattari alla gassificazione, la produzione di metano si riduce a tal punto che si assiste ad un aumento della concentrazione di azoto nel gas, in seguito alla diffusione dell'aria.

Le zone più superficiali tornano aerobiche e in ogni caso assumono valori di potenziale redox non compatibile con l'attività dei batteri metanogeni.

## 2.2 Composizione del percolato

Come già detto i contaminanti presenti possono essere divisi in quattro categorie:

- Sostanza organica disciolta, espressa come domanda chimica di ossigeno (COD) o come carbonio organico totale (TOC), incluso metano ( $\text{CH}_4$ ), acidi grassi volatili e altri composti refrattari come acidi fulvici e umici (Christensen & Kjeldsen, 1989).
- Macrocomponenti inorganici, quali  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , Fe, Mn,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . I primi quattro elementi hanno concentrazioni inferiori nella fase metanigena, in quanto il pH è più alto e il contenuto di materia organica disciolta, che può complessare i cationi e tenerli in soluzione, è minore. In fase metanigena anche il contenuto in  $\text{SO}_4^{2-}$  è minore a causa della riduzione microbiologica a solfuri, contribuendo alla precipitazione di Fe e metalli quali il Pb, Zn, etc.. Per Na, Cl e K non ci sono differenze tra la concentrazione degli stessi in fase acida o in quella metanigena in quanto normalmente vengono coinvolti in fenomeni di assorbimento, complessazione o precipitazione.
- Metalli pesanti quali Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn. Dati di letteratura forniscono valori di concentrazione abbastanza bassi, ad eccezione di discariche in cui vengono smaltite ceneri pesanti da inceneritori, più alti nella fase acida a causa del valore più basso del pH.
- Composti organici xenobiotici (XOC) quali idrocarburi aromatici, fenoli e idrocarburi alifatici clorurati, derivano da prodotti chimici nei rifiuti urbani e industriali in cui sono contenuti in basse concentrazioni. Inoltre, la concentrazione dei XOC nel percolato tende a diminuire nel tempo in dipendenza della loro degradazione nei rifiuti e della loro volatilizzazione nel biogas di discarica.

Altri composti, quali borati, solfuri, arsenati, selenati, bario, litio, mercurio e cobalto possono essere presenti nel percolato di discarica, ma in concentrazioni molto basse e pertanto di secondaria importanza.

In tabella 2.1 è riportata la composizione del percolato secondo gli studi condotti da diversi autori. In generale i percolati di discarica possono contenere concentrazioni molto elevate di sostanza organica disciolta e macrocomponenti inorganici. Le concentrazioni di tali componenti possono essere fino a 1.000-5.000 volte superiori alle concentrazioni presenti nelle acque sotterranee.

Tabella 2.1 Composizione del percolato di discarica (Valori in mg/l) (Kjeldsen, et al., 2002)

Parametri	Range
pH	4,5 – 9
Conducibilità specifica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	2500 – 35000
Solidi totali	2000 – 60000
<i>Sostanza organica</i>	
Carbonio organico totale (TOC)	30 – 29000
Domanda biologica di ossigeno ( $\text{BOD}_5$ )	20 – 57000
Domanda chimica di ossigeno (COD)	140 – 152000
$\text{BOD}_5/\text{COD}$ (ratio)	0,02 – 0,80
Azoto organico	14 - 2500
<i>Macrocomponenti inorganiche</i>	
Fosforo totale	0,1 – 23
Cloruri	150 - 4500
Solfati	8 – 7750
Bicarbonati	610 - 7320
Sodio	70 – 7700
Potassio	50 – 3700
Ammonio - N	50 - 2200
Calcio	10 – 7200
Magnesio	30 – 15000
Ferro	3 – 5500
Manganese	0,03 - 1400
Silicio	4 – 70
<i>Metalli pesanti</i>	
Arsenico	0,01 – 1
Cadmio	0,0001 – 0,4
Cromo	0,02 – 1,5
Cobalto	0,005 – 1,5
Rame	0,005 – 10
Piombo	0,001 – 5
Mercurio	0,00005 – 0,16
Nichel	0,015 – 1,3
Zinco	0,03 - 1000

Come precedentemente accennato diversi parametri cambiano significativamente con la stabilizzazione della discarica. Per esempio, durante la fase acida, il percolato può mostrare bassi valori di pH ed elevate concentrazioni ad esempio di composti organici facilmente degradabili come gli acidi grassi volatili. Nella successiva fase metanogenica stabile, il pH aumenta e il rapporto  $\text{BOD}_5/\text{COD}$ , che riflette la biodegradabilità del carbonio organico, si riduce decisamente (Ehrig, 1988). Dalla tabella 2.2 si evince come le concentrazioni dei contaminanti varino tra la fase acida e quella metanigena, proprio in relazione alle variazioni di pH appena accennate. Variazioni della composizione sono state osservate anche in funzione della stagionalità, per effetto dei fenomeni di diluizione dovuti ad un maggiore apporto idrico nei periodi piovosi.

Tabella 2.2: Variazione della composizione tra fase Acida e Metanogenica (Kjeldsen, et al., 2002)

Parametri	Fase acida		Fase metanigena		Valore medio
	Valore medio	Range	Valore medio	Range	
pH	6,1	4,5 – 7,5	8	7,5 - 9	
Domanda biologica di ossigeno (BOD <sub>5</sub> )	13000	4000 - 40000	180		20 – 550
Domanda chimica di ossigeno (COD)	22000	6000 - 60000	3000	500 - 4500	
BOD <sub>5</sub> /COD (ratio)	0,58				
Solfati	500	70 - 1750	80	10 – 420	
Calcio	1200	10 - 2500	60	20 - 600	
Magnesio	470	50 - 1150	180	40 - 350	
Ferro	780	20 - 2100	15	3 - 280	
Manganese	25	0,3 - 65	0,7	0,03 - 45	
Ammonio - N					740
Cloruri					2120
Potassio					1085
Sodio					1340
Fosforo totale					6
Cadmio					0,005
Cromo					0,28
Cobalto					0,05
Rame					0,065
Piombo					0,09
Nichel					0,17
Zinco	5	0,1 – 120	0,6	0,03 – 4	

### 2.2.1 Sostanza organica disciolta

La sostanza organica disciolta è un parametro che copre una varietà di prodotti di degradazione biologica che vanno dai piccoli acidi volatili a quelli refrattari alla biodegradazione, come gli acidi umici e fulvici (Chian & DeWall, 1977). La presenza di costituenti inorganici può contribuire all'incremento dei valori del COD. Per esempio, studi di letteratura (Kylefors, et al., 1999) hanno riscontrato che Fe (II), Mn (II), e solfuri contribuiscono fino a un terzo del COD.

Harmsen (1983), ha analizzato un percolato in fase acida ed uno in fase metanogenica. Nel primo caso più del 95% del contenuto di carbonio organico disciolto (DOC) era costituito da acidi grassi volatili, mentre solo l'1,3% consisteva in composti ad alto peso molecolare. Nel percolato in fase metanogenica sono stati rilevati alcoli, acidi non volatili e ammine, inoltre circa il 32% del DOC era rappresentato da composti ad alto peso molecolare.

### 2.2.2 Macrocomponenti inorganiche

La concentrazione di alcune macrocomponenti inorganiche nel percolato dipende, come per la sostanza organica disciolta, dal grado di stabilizzazione della discarica. Le concentrazioni di calcio, magnesio, ferro e manganese sono molto basse nella fase metanigena a causa dei valori più alti

del pH. Basse concentrazioni si hanno anche per la sostanza organica disciolta, a causa della sua capacità di complessare i metalli. Grazie alla presenza di batteri solfato riduttori i solfati vengono ridotti a solfuri con la possibilità di precipitare sotto forma di solfuri metallici e ridurre anche la concentrazione di alcuni metalli in soluzione. Per altri macrocomponenti, quali cloruri, sodio e potassio, non si osservano variazioni di concentrazione tra la fase acida e quella metanigena, perché, come menzionato in precedenza, non sono coinvolti in reazioni di assorbimento, precipitazione e complessazione. Secondo Ehrig(1988), per questi contaminanti, eventuali variazioni di concentrazione nel tempo, potrebbero essere dovute alle azioni di dilavamento da parte del percolato.

Per effetto della decomposizione delle proteine, il percolato presenta concentrazioni variabili da 500 a 2000 mg/l di azoto ammoniacale. Secondo Ehrig (1988) le concentrazioni di ammoniaca non variano tra fase acida e metanigena, assumendo un valore medio pari a 740 mg/l. In fase metanigena non esiste alcun meccanismo di degradazione dell'ammoniaca, a parte la piccola necessità dovuta alla crescita della biomassa, pertanto l'unico modo per ridurre le concentrazioni è l'estrazione del percolato (Christensen & Kjeldsen, 1989; Robinson, 1995; Burton & Watson-Craik, 1998). Proprio per questa ragione molti autori hanno identificato l'ammoniaca come il contaminante più significativo a lungo termine (Robinson, 1995; Christensen, et al., 1994; Kruempelbeck & Ehrig, 1999).

### 2.2.3 Metalli pesanti e composti xenobiotici

I metalli pesanti sono presenti nel percolato di discarica, ma in basse concentrazioni (Reinhart & Grosh, 1998; Robinson, 1995; Christensen, et al., 1994; Revans, et al., 1999; Kjeldsen & Christophersen, 2001). Studi condotti da diversi autori (Flyhammer, 1995; Belevi & Baccini, 1989) hanno dimostrato che meno dello 0,02% dei metalli pesanti presenti in discarica dopo 30 anni percola. Durante la fase metanigena, per effetto degli elevati valori di pH, i metalli pesanti possono essere adsorbiti dalla sostanza organica (Bozkurt, et al., 1999). Grazie alla presenza dei batteri solfato riduttori, che riducono i solfati a solfuri, questi ultimi possono reagire con i metalli pesanti e precipitare. Pertanto, la formazione di solfuri metalli è una delle principali cause delle basse concentrazioni di metalli pesanti nel percolato (Christensen, et al., 1994). Sia i solfuri che i carbonati possono formare precipitati con Cd, Ni, Zn, Cu e Pb. Altri meccanismi responsabili delle basse concentrazioni di tali contaminanti nel percolato, riguardano la formazione di idrossidi insolubili, come nel caso del Cr (Christensen & Kjeldsen, 1989; Revans, et al., 1999).

I composti organici xenobiotici comprendono idrocarburi monoaromatici (benzene, toluene, etilbenzene e xilene) e idrocarburi alogenati come il tetracloroetilene ed il tricloroetilene, derivanti da prodotti chimici nei rifiuti urbani e industriali in cui sono contenuti in basse concentrazioni. Tali composti hanno effetti altamente tossici soprattutto sull'ecosistema acquatico. La loro

concentrazione nel percolato tende a diminuire nel tempo in dipendenza della loro degradazione nei rifiuti e della loro volatilizzazione nel biogas di discarica.

### 2.3 Trattamento del percolato

Il D.Lgs 36/2003 prevede che il percolato sia drenato e smaltito in impianti idonei alla depurazione, riducendo il carico di contaminanti secondo i limiti previsti dalla normativa. La forte variabilità qualitativa e quantitativa, anche all'interno di una stessa discarica, rende piuttosto problematica l'applicazione di trattamenti che siano efficaci per lunghi periodi. Le principali metodologie di trattamento a livello globale sono le seguenti:

- Sul terreno o fitodepurazione (applicato prevalentemente nei Paesi in via di sviluppo)
- Co-trattamento con liquami domestici in impianti di depurazione per le acque reflue
- Trattamento in impianti specifici

Il trattamento su terreno, pur consentendo una riduzione quantitativa per evaporazione e qualitativa per l'assorbimento di azoto e metalli pesanti da parte della vegetazione, è poco raccomandabile poiché può provocare la contaminazione delle falde acquifere sotterranee e danneggiare le coltivazioni per la presenza di composti fitotossici.

Il trattamento del percolato da discarica insieme ai reflui di origine civile è in genere sconsigliato, anche se normalmente adottato, poiché si ottiene un accumulo di sostanze pericolose come XOC (composti organici xenobiotici) e metalli pesanti all'interno dei fanghi, rendendo impossibile il loro successivo utilizzo come ammendante in agricoltura.

I trattamenti più indicati sono quelli specifici che consentono di integrare processi diversi a seconda delle caratteristiche del refluo. Ad esempio nel caso di percolati giovani, con elevato carico organico, l'efficienza di rimozione può essere garantita dall'accoppiamento di processi biologici aerobici e anaerobici, mentre per percolati vecchi, con rapporto  $BOD_5/COD < 0,1$  è consigliabile ricorrere a trattamenti chimici o chimico-fisici o anche alla combinazione di trattamenti biologici e chimico-fisici.

I trattamenti convenzionali come air-stripping, coagulazione, flocculazione e decantazione sono spesso costosi sia in termini di investimento iniziale per l'impiantistica, sia dal punto di vista gestionale per il consumo energetico e per l'utilizzo di reagenti chimici da dosare. I processi di ossidazione avanzata, basati sull'utilizzo di raggi UV, Fe (II),  $H_2O_2$  e  $TiO_2$  sono stati proposti con successo negli ultimi anni soprattutto per la mineralizzazione delle sostanze organiche recalcitranti ai trattamenti biologici. Tuttavia queste tecniche non sono applicabili su larga scala perché risultano essere troppo costose.

Altre opzioni riguardo al trattamento del percolato comprendono il ricircolo dello stesso all'interno del corpo della discarica dal quale è generato, purché, secondo la normativa vigente, ciò consenta di ridurre il battente idraulico sulla barriera di fondo.

Il metodo migliore per ottenere un'acqua di scarico con basso carico di inquinanti è quello di integrare metodi di trattamento di tipo biologico a metodi chimico-fisici.

## 2.4 Trattamenti Biologici

Questo tipo di trattamento richiede il controllo di vari parametri ambientali fondamentali per la crescita della microflora. I microrganismi convertono le sostanze organiche presenti prevalentemente in gas ( $\text{CO}_2$  e per i processi anaerobici  $\text{CH}_4$ ), acqua e biomassa. Gli obiettivi principali dei trattamenti biologici sono:

- Riduzione del carico organico
- Nitrificazione/Denitrificazione dell'azoto ammoniacale

In linea generale i trattamenti biologici risultano meno costosi di quelli chimico-fisici, per cui quando possibile è preferibile ricorrere a tali interventi. È necessario che il trattamento permetta di ottenere un refluo che risponda agli standard di legge, pertanto, nei casi in cui questo trattamento non consenta l'ottenimento di tale requisito occorre integrare il processo con ulteriori operazioni preliminari o successive. L'efficienza del metodo dipende dal rapporto  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  e dalla presenza più o meno significativa di sostanze che possono inibire l'attività batterica (metalli, solfuri, cloruri, fenoli, cianuri). Il trattamento presenta efficienze ottime nel caso di percolati con rapporto  $\text{BOD}_5/\text{COD} > 0,5$  caratteristici di discariche giovani (<5 anni), mentre per percolati provenienti da discariche mature (>10 anni e  $\text{BOD}_5/\text{COD} < 0,1$ ) l'efficienza è piuttosto scarsa. I processi biologici atti a trattare il percolato possono essere di natura aerobica o anaerobica.

### *Trattamenti aerobici*

Come già detto, questa tipologia di trattamenti è indicata nel caso di percolati giovani, contenenti elevate quantità di acidi grassi volatili, che possono essere rapidamente biodegradati. La presenza di ossigeno consente di velocizzare le reazioni biochimiche, ma allo stesso tempo, la necessità di mantenere una specifica concentrazione di ossigeno disciolto, comporta costi aggiuntivi. I batteri aerobici coinvolti nelle reazioni, permettono di ottenere efficienze di rimozione di BOD e COD, pari al 98-99%, e trasformazione dell'azoto ammoniacale in nitrati fino al 90%. Tuttavia le reazioni di nitrificazione, possono essere inibite dalla presenza di elevate concentrazioni di metalli pesanti, dalle basse temperature, dall'eccessiva acidità del refluo e dai possibili accumuli di nitriti (Welanders, et al., 1997). Tra i principali metodi di trattamento vi sono:

- Metodi a biomassa sospesa
  - Lagunaggi aerobici
  - Sistemi a fanghi attivi
- Metodi a biomassa adesa
  - Biodischi
  - Letti percolatori

### ***Lagunaggi aerobici***

Si tratta di un sistema semplice, economico e affidabile. Consiste in vasche o bacini di profondità 2-6 m, aerate attraverso pompe e turbine che mantengono il flusso in agitazione. Il sistema non prevede ricircolo di biomassa, pertanto è opportuno dimensionare i bacini in funzione di un adeguato tempo di ritenzione che consenta una crescita batterica tale da compensare le perdite di biomassa. Tale processo può portare a rendimenti del 98-99% per BOD<sub>5</sub> e COD e > 90% per NH<sub>3</sub>. L'efficienza di rimozione dipende dalla temperatura, dal carico volumetrico e dal tempo di ritenzione. Infatti carichi eccessivi possono ridurre il rendimento di rimozione del BOD e del COD, mentre basse temperature o ridotti tempi di residenza non permettono di ottenere il completamento delle reazioni di nitrificazione. Ad esempio lunghi tempi di ritenzione (dai 15 ai 30 giorni) garantiscono uno sviluppo batterico anche a basse temperature e la rimozione anche di sostanze difficilmente biodegradabili.

In questi impianti, si favorisce lo sviluppo di una biomassa, all'interno del reattore, in grado di biodegradare in condizioni aerobiche il refluo in ingresso che viene ad essa miscelato dando luogo alla cosiddetta miscela aerata. L'ambiente aerobico viene assicurato da opportuni sistemi di aerazione, che devono anche garantire la miscelazione in vasca. All'uscita dal reattore aerato la miscela viene inviata allo stadio di sedimentazione dove il fango viene separato dal refluo trattato; una porzione di fango sedimentato viene ricircolata nel reattore per mantenere la desiderata concentrazione di microrganismi, mentre la rimanente parte viene inviata alla linea trattamento fanghi, ove si provvede alla sua stabilizzazione.

Il tempo di ritenzione è minore che nei lagunaggi aerati, in quanto il ricircolo permette il mantenimento della biomassa in concentrazioni maggiori di 3-5 volte rispetto a quelle di un lagunaggio. Anche in questo caso il metabolismo batterico risente delle condizioni di temperatura e del tempo di residenza. Tuttavia in condizioni ottimali è possibile ottenere rendimenti di rimozione compresi tra il 96 ed il 99%.

### ***Biodischi***

Il sistema consiste in una serie di dischi di materiale plastico di grande diametro (circa 3 m) montati a distanza di 2-3 cm uno dall'altro, per evitare il contatto tra le biomasse, su un asse orizzontale. I dischi ruotano lentamente (da 0,5 a 10 rpm) e sono immersi per il 30-40% in una vasca orizzontale aperta, nella quale scorre il percolato. I biodischi funzionano grazie a microrganismi che aderiscono e crescono sulla superficie dei dischi, assimilando i nutrienti presenti nel refluo in ingresso. La crescita della biomassa dei microrganismi è responsabile della diminuzione del carico inquinante all'interno dello scarico. I dischi ruotando e fuoriuscendo dalla vasca entrano in contatto con l'aria permettendo al sistema di rimanere in condizioni di aerobiosi.

### ***Letti percolatori***

Si tratta di vasche profonde diversi metri, contenenti materiale drenante sulla cui superficie aderiscono le colonie batteriche. Il fluido contaminato viene irrorato sul materiale particellare, e per effetti della gravità percola dall'alto verso il basso. Durante tale filtrazione, mediante il contatto con la biomassa adesa al materiale granulare, hanno luogo le reazioni biochimiche che consentono la decontaminazione del percolato. Questo sistema è particolarmente indicato per la nitrificazione dei vecchi percolati, in quanto il trattamento di percolati giovani, potrebbe provocare l'intasamento del drenaggio per effetto della precipitazione dei metalli e dei carbonati contenuti. Il rendimento di rimozione dell'azoto ammoniacale in condizioni ottimali può raggiungere il 95%.

### **Trattamenti anaerobici**

Questi trattamenti solitamente sono utilizzati per percolati giovani e come pretrattamento prima dei successivi processi aerobici. Consentono di ridurre smorzare il carico di contaminanti sia qualitativamente che quantitativamente. Dal punto di vista energetico il processo è vantaggioso sia grazie alla produzione di metano, utilizzabile per scopi cogenerativi, sia per l'assenza di aerazione. Inoltre la ridotta quantità di biomassa comporta minore produzione di fanghi da smaltire. Per quanto riguarda gli svantaggi, i processi anaerobici, sono molto sensibili alle variazioni di pH e possono essere inibiti dalla presenza di elevate concentrazioni di metalli, fenoli e solventi. Al termine del trattamento solitamente, il refluo presenta ancora elevate concentrazioni di BOD, COD e azoto ammoniacale, rendendo necessari ulteriori trattamenti aerobici o chimico-fisici. Le principali metodologie sono:

- lagunaggi
- digestori

- sistemi UASB (upflow anaerobic sludge blande)

### ***Lagunaggi anaerobici***

Consistono in bacini di contenimento che garantiscono una buona rimozione del COD (80-90%), ma sono completamente inefficaci nella rimozione dell'azoto ammoniacale. Il processo di depurazione è favorito da reazioni chimico-fisiche, quali flocculazione, sedimentazione e precipitazione, che si innescano in assenza di aerazione. Tale metodologia è caratterizzata da emissioni odorigene, dovute alla formazione di solfuri, ammoniaca e altri composti derivanti dai processi anaerobici, e dalla presenza di una crosta superficiale causata dalla risalita di biogas.

### ***Digestori anaerobici***

Si tratta di reattori chiusi in cui viene garantita una continua agitazione e nei quali la temperatura deve essere mantenuta a valori non inferiori a 20 °C. Tali sistemi permettono rendimenti di abbattimento del COD intorno al 90% con percolati giovani in ingresso aventi 10000-20000 mg COD/l. Il vantaggio principale di un trattamento anaerobico è la bassa richiesta di energia. L'effluente di questi processi ha comunque residui ancora troppo elevati di BOD<sub>5</sub>/COD (> 0,3) e COD (1000-4000 mg/l) che spesso richiedono un successivo trattamento.

### ***Sistemi UASB (upflow anaerobic sludge blande)***

Il sistema consiste in un reattore, realizzato in maniera tale da ottenere elevate concentrazioni di biomassa, disaccoppiando il tempo di ritenzione dei solidi dal tempo di residenza idraulico, senza la necessità di un sedimentatore esterno. All'interno del reattore, alimentato continuamente, lo sviluppo di fanghi granulari, favorisce la ritenzione della biomassa, senza l'utilizzo di materiali di supporto inerti per intrappolare o far aderire la biomassa. Il fenomeno della granulazione è un processo in cui la biomassa flocculante forma dei granuli ben definiti garantendo elevate concentrazioni di fango nel reattore.

Il liquame viene alimentato dalla parte bassa del reattore e attraversa, in senso ascendente, un letto di fango biologico. Durante questo moto avviene la degradazione anaerobica della frazione biodegradabile, con conseguente produzione di biogas; la sua risalita attraverso il letto determina il trascinarsi delle particelle di fango che quindi si ritrovano nell'effluente superficiale e rendono necessaria una fase di separazione a valle. Qui i granuli di fango, liberati dalle bolle di gas che ne hanno favorito la risalita, sedimentano, il biogas invece giunge in superficie e viene raccolto in un'apposita zona di accumulo posta superiormente, mentre l'effluente, relativamente chiarificato, viene scaricato.

L'UASB ha dimostrato buone prestazioni ed elevata affidabilità in diversi impianti in piena scala (Lettinga, et al., 1980), ma anche notevoli problemi legati ad una eccessiva espansione del letto o ad una scarsa granulazione della biomassa, con il risultato di provocare un eccessivo dilavamento di solidi.

## 2.5 Trattamenti chimico – fisici

Ai trattamenti biologici si aggiungono altri processi di natura chimico-fisica, agenti principalmente sulla separazione e concentrazione degli inquinanti. A differenza dei metodi biologici permettono il raggiungimento dei limiti normativi relativamente alle concentrazioni di metalli, azoto ammoniacale e composti organici alogenati. Il concentrato che si ottiene al termine di tali operazioni deve essere ulteriormente trattato. Qui di seguito si citano i più importanti processi chimico-fisici attualmente in uso:

- Coagulazione, flocculazione precipitazione
- Adsorbimento su carboni attivi
- Ossidazione chimica
- Filtrazione con membrane
- Evaporazione
- Stripping

### *Coagulazione e Flocculazione*

Il sistema è impiegato per la rimozione delle particelle colloidali, che avendo una dimensione caratteristica molto piccola (da 1  $\mu\text{m}$  a 1 nm), presenterebbero tempi di sedimentazione molto lunghi. Le sospensioni colloidali sono caratterizzate dalla presenza di cariche dello stesso segno sulla loro superficie. Tali cariche comportano la prevalenza di forze repulsive che ostacolano l'agglomerazione delle particelle e la conseguente precipitazione. L'aggiunta di agenti chimici quali sali di ferro trivalente ( $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e sali di alluminio ( $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) modifica la struttura del doppio strato elettrico delle particelle e riduce le forze repulsive. In queste condizioni prevalgono le forze attrattive di Van der Waals e le particelle collidano tra di loro. La stessa capacità di agglomerazione è posseduta dai flocculanti, cioè sostanze polimeriche che dopo essere state adsorbite dalle particelle riescono a creare dei legami particella – particella, con relativa formazione di fiocchi. Gli agenti flocculanti sono composti idrofilici ad alto peso molecolare solubili in acqua. La tipologia più importante è quella dei polielettroliti, cioè molecole organiche a lunga catena, lungo la quale possono essere distribuiti gruppi ionizzanti. La formazione di questi agglomerati insolubili, permette che questi ultimi possano precipitare insieme agli elementi da eliminare. Il trattamento è molto indicato sia per la rimozione di metalli

pesanti, che precipitano sotto forma di idrossidi o solfati, sia per il fosforo mediante la formazione di composti insolubili con cationi metallici. La rimozione di COD risulta scarsa in presenza di sostanze organiche a basso peso molecolare (in linea approssimativa, inferiore a 5000 g/mol) quindi, nello specifico, in presenza di percolati in fase acida (con conseguente presenza di acidi organici, aventi appunto basso peso molecolare). Risulta migliore il trattamento di percolati vecchi (COD ridotto del 40-60%), ma non si ha comunque un trattamento efficace della componente ammoniacale. Tutto questo porta alla conclusione che la flocculazione debba essere utilizzata in combinazione con altri trattamenti.

### ***Adsorbimento***

Il meccanismo dell'adsorbimento si distingue a seconda delle forze predominanti che lo determinano. Queste forze possono essere di natura elettrica oppure di Van der Waals. Le prime consentono l'adsorbimento di ioni, mentre le seconde sono rivolte alle molecole. Il processo di adsorbimento, essendo un fenomeno di superficie, richiede l'utilizzo di particelle ad elevata superficie specifica. Uno degli adsorbenti più utilizzati è il carbone attivo, ovvero carbone attivato a temperature molto alte, fino a far volatilizzare molti composti, con conseguente aumento della porosità e della superficie specifica. La capacità adsorbente dipende dalla concentrazione del soluto e dalla temperatura di processo. Tale processo è stato indicato come il più idoneo nel trattare il percolato, garantendo rimozioni del COD e di metalli pesanti superiori all'85%. In realtà ciò è effettivamente possibile per percolati vecchi e precedentemente trattati. Il processo di adsorbimento è strettamente legato alle dimensioni delle molecole. Se troppo piccole (acidi grassi volatili) non vengono intrappolate, se troppo grandi (acidi umici) ostruiscono i pori diminuendo la capacità adsorbente. Sono quindi necessarie combinazioni con trattamenti biologici o di precipitazione chimica per diminuire il carico di acidi volatili e composti umici contenuti nel refluo.

### ***Ossidazione chimica:***

Tale sistema permette di eliminare i contaminanti senza produrre residui concentrati. I principali reagenti utilizzati sono:

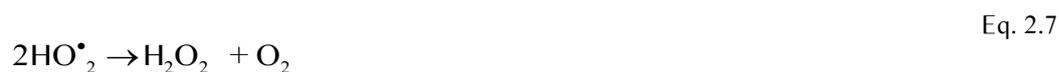
- Ozono (O<sub>3</sub>)
- Permanganato di potassio (KMnO<sub>4</sub>)
- Perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- Cloro e suoi composti

Tra questi, gli ossidanti più adatti sono il perossido d'idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e l'ozono (O<sub>3</sub>). Il processo, estremamente efficace per la rimozione del COD, non raggiunge comunque l'ossidazione

completa, ma riduce notevolmente la frazione biorefrattaria, favorendo un successivo trattamento biologico. In generale l'efficienza di rimozione degli ossidanti aumenta se questi vengono accoppiati ad alcuni agenti catalizzanti. In particolare la rimozione del COD può raggiungere rendimenti dell'80-95% e nel caso di AOX efficienze dell'85-90%, utilizzando:

- Ozono in associazione con raggi UV e pH elevati;
- Perossido di idrogeno con raggi UV e ioni  $Fe^{2+}$ .

Il trattamento con  $H_2O_2$  e sali ferrosi, genera specie altamente ossidanti nei confronti di composti organici (Fenton, 1894). Gli ioni ossidrilici sono ritenuti le specie chiave nei processi Fenton (Barb, et al., 1951; Yamazaki & Piette, 1991), insieme agli ioni di ferro e gruppi alcossilici (Sheldon & Kochi, 1980; Rahhal & Richter, 1988; Bossmann, et al., 1988; Buda, et al., 2001). In assenza di sostanze organiche il processo avviene secondo le seguenti reazioni:



Il  $Fe^{2+}$  catalizza la decomposizione dell' $H_2O_2$  (equazione 2.1), e dà il via alla complessa sequenza di reazioni radicaliche (iniziazione) in cui il ferro passa ciclicamente dallo stato di ossidazione 2 a 3, e viceversa. In generale l'acqua ossigenata ( $H_2O_2$ ) funge sia da iniziatore sia da limitatore della formazione del radicale idrossilico. I substrati organici eventualmente presenti (RH) vengono attaccati dai radicali ossidrilici (SES, 1994). Ciò comporta la formazione di radicali organici (R) che sono molto reattivi e che si possono ulteriormente ossidare (catene di ossidazioni radicaliche) per dare origine a forme più stabili (generalmente meno reattive, meno complesse e meno pericolose).





I radicali organici prodotti secondo l'equazione 2.8 possono a loro volta essere ossidati (dal  $Fe^{3+}$ ), ridotti (dal  $Fe^{2+}$ ) secondo le seguenti reazioni.



### ***Filtrazione con membrane***

Il processo di filtrazione si basa sul principio di separazione fisica che consente la separazione del materiale particolato e colloidale da un liquido. Nei processi di filtrazione a membrana le dimensioni dei pori di queste ultime sono tali da consentire di rimuovere anche le sostanze disciolte (dimensioni comprese tra 0,0001-1  $\mu m$ ). Le membrane agiscono come barriere selettive in grado di trattenere determinati costituenti presenti nel liquido e consentire invece il passaggio di altri. Tra questi processi si citano la microfiltrazione, l'ultrafiltrazione e l'osmosi inversa. Il principale svantaggio di questa tipologia di trattamento è rappresentato dall'elevata tossicità del concentrato prodotto dalla filtrazione, che rende necessario il ricorso a particolari tipologie di smaltimento.

### ***Microfiltrazione e ultrafiltrazione***

Le membrane utilizzate in questi processi hanno dimensioni dei pori di 0,1-10  $\mu m$  nella microfiltrazione e di 0,001-0,1  $\mu m$  nell'ultrafiltrazione. A seconda della direzione del flusso che attraversa la loro superficie, si possono avere diverse configurazioni: a flusso tangenziale o a flusso ortogonale. Sono processi che dipendono strettamente dalla pressione e il funzionamento del processo può essere controllato adottando tre diverse modalità operative. Tali modalità sono rappresentate da: funzionamento a flusso costante e pressione transmembrana variabile nel tempo (crescente); funzionamento a flusso variabile nel tempo (decrescente) e pressione transmembrana costante; funzionamento a flusso e pressione transmembrana variabili nel tempo. Solitamente la più utilizzata è quella a flusso costante, anche se è risultato che la modalità operativa più efficace ai fini del trattamento è quella nella quale sia il flusso che la pressione variano nel tempo.

### ***Osmosi inversa***

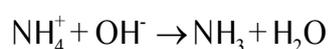
Il processo prevede l'utilizzo di membrane semi-permeabili, ovvero permeabili all'acqua ed ad alcune sostanze e impermeabili ad altre. La forza motrice del procedimento è la pressione operativa. Tale pressione deve essere mantenuta più alta di quella osmotica. La pressione osmotica dipende dal totale dei solidi disciolti (TDS) contenuti nel percolato. In queste condizioni la membrana trattiene gli elettroliti e le sostanze organiche disciolte e lascia passare il solvente. Il processo continua fino a quando la pressione operativa non eguaglia il carico osmotico. Con tale processo sono stati ottenuti buoni rendimenti di rimozione del COD (fino al 98%) e dell'azoto ammoniacale (circa 80%) su percolati in fase metanigena. Tuttavia, le molecole organiche di piccole dimensioni non riescono ad essere trattenute; ciò richiede l'applicazione di processi di filtrazione a due stadi oppure un successivo trattamento biologico. L'accoppiamento di un pre o post trattamento all'osmosi inversa permette di ottenere un refluo con caratteristiche tali da poter essere scaricato in corsi idrici superficiali (Stevens, et al., 1995). Tuttavia la necessità di applicare pre o post-trattamenti rende il processo molto costoso.

### ***Evaporazione***

Processo usato per la separazione della fase liquida dalle sostanze solide e delle sostanze organiche e inorganiche. È un processo estremamente interessante per la compattezza e l'indipendenza dalle caratteristiche del percolato. Tuttavia, a causa degli ingenti costi derivanti da tale procedura, nel corso degli anni sono stati sviluppati processi all'insegna del risparmio energetico. Questo è stato possibile trovandosi in presenza di impianti di cogenerazione che utilizzano ad esempio il biogas prodotto dalla discarica per produrre energia elettrica, la quale viene ceduta in rete. In pratica per ogni kW messo in rete c'è la necessità di smaltire circa 1,5-1,8 kW termici che si recuperano dal raffreddamento dei motori a biogas e della torcia e possono essere convertiti in acqua calda da utilizzare come fluido intermedio per l'evaporazione (sotto vuoto) del percolato, con un recupero che può essere molto significativo sui costi di esercizio.

### ***Stripping***

Lo stripping o degasazione dell'ammoniaca è un processo di tipo fisico attraverso il quale l'azoto ammoniacale viene rimosso dalle acque reflue. Il processo consiste nella rimozione dell'ammonio attraverso il trasferimento di tale composto dallo stato liquido allo stato gassoso. Il processo si basa sul passaggio dell'ammoniaca dalla fase liquida a quella gassosa secondo la seguente reazione:



Eq. 2.14

Per evitare la dissociazione dell'ammoniaca in ione ammonio e acqua viene aggiunto un agente carbonatante (calce) che consente di innalzare il pH. In questo modo l'equilibrio chimico tende ad spostarsi verso l'ammoniaca nella forma libera che pertanto può essere strippata attraverso l'invio di una corrente di aria. L'efficienza di rimozione dipende dal valore del pH, che deve essere mantenuto intorno a 10,5÷11,5, dalla temperatura e dal flusso d'aria ascensionale. In genere, poiché la corrente di aria è inquinata dall'ammoniaca passata in fase gassosa, essa viene assorbita in una soluzione di acido solforico  $H_2SO_4$  al 30-35 %, ottenendo una soluzione di solfato d'ammonio  $(NH_4)_2SO_4$ , oppure viene distrutta termicamente. Il refluo viene quindi immesso in una torre di aerazione riempita con un materiale di contatto; l'aria, o il vapore, insufflati dal basso viaggiano lungo la superficie del materiale di contatto, trascinando i gas volatili e l'ammoniaca. Questa tecnica è spesso utilizzata dopo la digestione anaerobica dei fanghi; le efficienze di rimozione raggiungibili sono molto elevate (80÷90%), così come i costi, dovuti al dosaggio dei reagenti per la modulazione del pH, ai consumi energetici per il riscaldamento e l'aerazione, al trattamento e smaltimento dei residui.

### 3 Materiali reattivi per la decontaminazione del percolato

Il presente capitolo ed i successivi costituiscono la seconda parte di questa tesi. Dopo avere inquadrato le principali problematiche legate alle discariche per rifiuti solidi urbani, alla produzione del percolato ed al suo successivo trattamento, in questa seconda parte si passerà alla presentazione dello studio sperimentale condotto sul trattamento del percolato da discarica. In particolare, in questo capitolo e nei successivi, saranno descritti materiali e metodi usati nelle prove di laboratorio.

Gli studi sperimentali condotti da Robertson, et al., (2000), Park, et al., (2002), Dong, et al., (2003), Di Nardo, et al., (2010), Zhou, et al., (2014) hanno rivelato le capacità reattive di molti materiali nei confronti delle principali classi di contaminanti presenti nel percolato. In campo sperimentale, le ricerche sviluppate sulle barriere permeabili reattive (BPR), hanno fornito numerosi risultati riguardo alla bonifica di acque di falda contaminate (in molti casi anche da percolato di discarica) mediante l'utilizzo di materiali granulari reattivi (Di Molfetta & Sethi, 2005; Jun, et al., 2009; Di Nardo, et al., 2010; Erto, et al., 2011).

Numerose applicazioni, con particolare riferimento alla decontaminazione di acque di falda contaminata, ma anche per il trattamento delle acque di prima pioggia, o delle acque potabili, hanno previsto l'impiego di Ferro zero valente ( $Fe^0$ ), carbone attivo granulare (CAG), Zeoliti naturali, Pomice e miscele  $Fe^0$ -CAG o  $Fe^0$ -Pomice (Kovalick & Kingscott, 1995; Erto, et al., 2011; Bortone, et al., 2012).

I successivi paragrafi hanno l'intento di approfondire le caratteristiche di tali materiali e le loro capacità reattive.

#### 3.1 Ferro Zero Valente

I primi studi per determinare la potenzialità di questo materiale, sono stati condotti presso l'Università di Waterloo in Canada agli inizi degli anni Novanta (Gillham & O'Hannesin, 1994) con riferimento alla bonifica in situ delle acque di falda, utilizzando la tecnologia delle barriere permeabili reattive.

Il ferro granulare zero valente ( $Fe^0$ ) commercializzato deriva generalmente dalla macinazione del proler ovvero da carcasse di automobili e apparecchiature meccaniche attentamente selezionate. Un'altra procedura per la sua produzione è sottoporre il ferro fuso a getti d'acqua ad alta pressione ottenendo particelle granulari. Le caratteristiche principali del ferro che devono essere rispettate per garantirne la funzionalità di impiego sono:

- superficie dei granuli priva di strati ossidati;
- composizione in peso superiore al 90% di ferro elementare, carbonio contenuto <3%;
- fuso granulometrico compreso tra 0,25 - 2 mm;
- assenza di oli o altre sostanze.

L'area superficiale è di fondamentale importanza, poiché le reazioni avvengono all'interfaccia tra ferro e fluido contaminato. Un'alternativa all'impiego di ferro granulare, meno diffusa ma molto efficace con particolari contaminanti quali ammoniaca, arsenico, cadmio, cromo, manganese, molibdeno, selenio, uranio, vanadio, radon e zinco, è la schiuma di ferro (iron foam) brevettata da una società americana. La schiuma si ottiene mediante il congelamento di miscele di silicati solubili e alluminosilicati; a questa base, utilizzata come legante, viene aggiunto un materiale reattivo costituito da ferro metallico, ossidi di ferro, zeoliti, argille e materiali ceramici che va a formare una miscela schiumosa iniettabile (Di Molfetta & Sethi, 2005).

Un altro materiale alternativo al ferro zero valente è il ferro colloidale, caratterizzato da particelle di ferro di diametro compreso tra 1- 3  $\mu\text{m}$ . Il costo, rispetto al ferro granulare, è più elevato ma possiede alcuni vantaggi quali l'iniettabilità direttamente in falda, in prossimità della sorgente di contaminazione, la possibilità di raggiungere profondità elevate e una maggiore reattività dovuta all'elevata superficie specifica. Tuttavia il materiale è caratterizzato da una breve vita utile.

Il ferro zero valente è stato utilizzato con successo per la rimozione di composti organici clorurati (Gillham & O'Hannesin, 1994; Cundy, et al., 2008) e metalli pesanti (Cantrell, et al., 1995; Blowes & Ptacek, 1992; Blowes, et al., 2000) presenti nelle acque di falde, ma permette anche un'efficiente rimozione di composti organici e inorganici contenuti nel percolato (Zhou, et al., 2014).

### 3.1.1 Processi di ossidazione del ferro zerovalente

Il ferro può essere presente principalmente sotto tre stadi di ossidazione, 0, +2 e +3. L'ossidazione dallo stato elementare ai successivi +2 e +3 è una reazione elettrochimica spontanea dal punto di vista termodinamico, che comporta la riduzione di specie chimiche con stato d'ossidazione maggiore, mediante la cessione di elettroni da parte del ferro. Come già detto la reazione è spontanea poiché il potenziale standard redox della specie ossidante è maggiore di quello del ferro ( $E_h = -0,44$ ). A contatto con un fluido contaminato il  $\text{Fe}^0$  può essere ossidato sia dalle specie contaminanti, sia dall'acqua presente come solvente, in condizioni anossiche o aerobiche. In tabella 3.1 sono riportate le reazioni del processo ossidativo:

Tabella 3.1: Processo di corrosione (Noubactep, 2009)

Reazioni ossidative	
$Fe^0 + Ox \leftrightarrow Fe^{2+} + Red$	Eq. 3.1
$Fe^0 + H_2O \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2OH^-$	Eq. 3.2
$Fe^0 + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow Fe^{2+} + 4OH^-$	Eq. 3.3
$Fe_{aq}^{II} + O_{x1} \leftrightarrow Fe_{aq}^{III} + Red_1$	Eq. 3.4
$Fe_s^{II} + O_{x1} \leftrightarrow Fe_s^{III} + Red_1$	Eq. 3.5
$H_2 + OH \leftrightarrow H^+ + Red$	Eq. 3.6
$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2$	Eq. 3.7
$Fe^{2+} + 3OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_3$	Eq. 3.8
$Fe(OH)_2, Fe(OH)_3 \leftrightarrow FeOOH, Fe_2O_3, Fe_3O_4$	Eq. 3.9
$Fe_xO_y + O_x \leftrightarrow Fe_xO_y - OH$	Eq. 3.10
$Ox + nFe_x(OH)_y^{(3x-y)} \leftrightarrow Ox[Fe_x(OH)_y^{(3x-y)}]_n$	Eq. 3.11

Secondo l'equazione 3.1 il  $Fe^0$  può essere ossidato da contaminanti presenti in forma ossidativa (Ox), ottenendo una riduzione strettamente dipendente dalla specie ridotta prodotta (Red). L'equazione 3.2 descrive la reazione ossidativa in presenza di acqua e in condizioni anossiche; in questo caso si ha la formazione di idrogeno che può ulteriormente ridurre i contaminanti presenti (equazione 3.6). Il  $Fe^{2+}$  derivante dalle precedenti reazioni (dall'equazione 3.1 alla 3.3) può essere ossidato a  $Fe^{3+}$  dall'ossigeno molecolare  $O_2$ , oppure da forme ossidanti disponibili (equazioni 3.4 e 3.5). Le reazioni finora descritte aumentano la concentrazione di ioni ossidrili ( $OH^-$ ) e pertanto si verifica un incremento di pH, che favorisce la formazione di idrossidi di ferro (equazioni 3.7 e 3.8). A seconda della condizioni geochimiche, questi ultimi attraverso reazioni di disidratazione e ricristallizzazione, vengono trasformati in goethite, ematite o magnetite (equazione 3.9). Grazie alle ottime proprietà adsorbenti gli ossidi e gli idrossidi di ferro possono precipitare inglobando molti contaminanti (equazioni 3.10 e 3.11) (Noubactep, 2009).

Dall'analisi del potenziale di ossido riduzione delle coppie redox di ferro (-0,44 mV per  $Fe^{II} - Fe^0$  e -0,35÷-0,65 mV per  $Fe_{(s)}^{III} - Fe_{(s)}^{II}$ ) si evince come in particolari circostanze, da un punto di vista termodinamico, la riduzione dei contaminanti da parte del  $Fe^{II}$  sia maggiormente favorita rispetto alla riduzione da parte del  $Fe^0$ . Alcune specie di ossidi e idrossidi di ferro che si formano, ricoprendo i grani di  $Fe^0$ , causano la passivazione del materiale riducendo la capacità di reazione dello stesso.

### 3.1.2 Meccanismi di rimozione

Le ricerche condotte a livello internazionale hanno consentito l'individuazione di contaminanti, organici ed inorganici, trattabili mediante l'utilizzo del ferro zero valente. In applicazioni su scala reale il ferro zero valente è stato utilizzato principalmente per la decontaminazione tramite barriere permeabili reattive di falde inquinate da solventi clorurati e solo secondariamente per bonificare acquiferi contaminati da sostanze inorganiche (tabella 3.2). Il trattamento si è rivelato inefficace nei confronti di contaminanti appartenenti alla classe dei BTEX e alcuni composti alifatici clorurati (tabella 3.3). Inoltre, allo stato attuale, non sono ancora stati ottenuti dati sufficienti per valutare l'efficacia di tale materiale nel trattamento di clorofenoli, benzeni, pesticidi e PCB.

Tabella 3.2: Contaminati trattabili mediante Fe<sup>0</sup> (Di Molfetta & Sethi, 2005).

Composti organici		Composti inorganici	
Metani	Tetraclorometano Triclorometano Tribromometano	Metalli in traccia	Cromo Nichel Uranio Ferro Manganese Zinco Tecnezio Selenio Rame Cobalto Cadmio
Etani	Esacloretano 1,1,2,2-tetracloroetano 1,1,1,2-tetracloroetano 1,1,1-tricloroetano 1,1,2-tricloroetano 1,1-dicloroetano 1,2-dibromoetano	Contaminanti anionici	Solfati Nitrati Fosfati Arsenico
Eteni	Tetracloroetene Tricloroetene Cis-1,2-dicloroetene 1,1-dicloroetene Cloruro di vinile		
Propani	1,2,3-tricloropropano 1,2-dicloropropano		
Altri	Esaclorobotadiene Freon 11 Freon 113 Lindano		

Tabella 3.3: Contaminati non trattabili mediante barriere reattive permeabili a Ferro zero valente (Di Molfetta & Sethi, 2005).

Composti Organici	Composti inorganici
Diclorometano	Cloro
1,2-dicloroetano Cloroetano BTEX Idrocarburi petroliferi	Perclorato

Nel caso dei metalli, i processi di riduzione sono governati dal potenziale standard di ossido riduzione. In particolare, nel caso di metalli con un potenziale minore di quello del  $Fe^0$ , come ad esempio zinco e cadmio, non si ha la formazione di ioni metallici e i fenomeni di rimozione possono essere dovuti ad assorbimento o formazione di complessi. Mentre, nel caso di metalli con potenziale di ossido riduzione maggiore di quello del  $Fe^0$ , quali ad esempio rame, mercurio e argento, la rimozione è dovuta ai fenomeni di precipitazione del metallo dopo riduzione.

Tabella 3.4: Potenziale elettrico standard

E <sup>0</sup> (V)		
Bario (Ba)	$Ba^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ba$	-2.9
Zinco (Zn)	$Zn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Zn$	-0.76
Ferro (Fe)	$Fe^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Fe$	-0.41
Cadmio (Cd)	$Cd^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cd$	-0.40
Nickel (Ni)	$Ni^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ni$	-0.24
Piombo (Pb)	$Pb^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Pb$	-0.13
Rame (Cu)	$Cu^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu$	0.34
Argento (Ag)	$Ag^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ag$	0.80
Mercurio (Hg)	$Hg^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Hg$	0.86
Cromo (Cr)	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36

I prodotti di corrosione del ferro rivestono un ruolo importantissimo nei processi di rimozione dei contaminanti, in quanto questi ultimi possono essere immobilizzati attraverso processi di precipitazione e coprecipitazione. Gli idrossidi di ferro, hanno elevate capacità adsorbenti grazie alla loro superficie specifica (Cundy, et al., 2008). I fenomeni di coprecipitazione, consistono nell'inglobamento dei contaminanti, durante la precipitazione dei prodotti di corrosione del ferro (Crawford, et al., 1993; Sridharan & Lee, 1972). Poiché, come già detto, gli idrossidi si formano in ambiente alcalino, i fenomeni appena descritti, precipitazione e coprecipitazione, sono favoriti da pH elevati.

L'impiego di  $Fe^0$  per l'applicazione di sistemi per la bonifica degli acquiferi contaminati, ha consentito di individuare due fattori fondamentali per il loro buon funzionamento, ovvero la sua reattività e la conducibilità idraulica richiesta per l'intervento (Moraci, et al., 2015).

La progressiva riduzione della reattività del ferro è legata a diverse cause quali:

- la riduzione della massa e della superficie reagente disponibile a causa della dissoluzione macroscopica del metallo nel tempo;

- la precipitazione di ossidi quali goethite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ed ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sulla superficie del ferro che, essendo incapaci di condurre gli elettroni, limitano il loro trasferimento e quindi i processi di riduzione e precipitazione dei contaminanti (Gu, et al., 2002; Jeen, et al., 2006; Komnitsas, et al., 2007; Bilardi, et al., 2013);
- la riduzione della capacità del ferro di generare nuovi prodotti di corrosione e quindi potenziali siti di adsorbimento per gli inquinanti (Kohn, et al., 2005).

Uno dei principali problemi dei sistemi a base di  $\text{Fe}^0$  è il mantenimento della conducibilità idraulica soprattutto a lungo termine. La progressiva riduzione della conducibilità idraulica di una BPR realizzata con  $\text{Fe}^0$  è legata ai seguenti fattori (Moraci, et al., 2015):

- la natura espansiva dei prodotti di corrosione del ferro che occludono progressivamente i pori (Caré, et al., 2008; Zhao, et al., 2011; Noubactep, 2010);
- la formazione e accumulo di gas, ad esempio  $\text{H}_2$  derivato dall'ossidazione del ferro in ambiente acquoso e in condizioni anaerobiche (Henderson & Demond, 2012);
- la formazione di precipitati minerali ad esempio carbonati, idrossidi, solfuri di ferro che causano l'occlusione dei pori (Phillips, et al., 2003; Liang, et al., 2003; Henderson & Demond, 2012; Jeen, et al., 2011; Indraratna, et al., 2014);
- la formazione di biofilm (Gu, et al., 1999) in presenza di processi biologici all'interno della barriera;
- Il processo di intasamento dei pori del mezzo reattivo dovuto al trascinarsi delle particelle fini del terreno costituente l'acquifero;

Mentre l'ultima causa può essere evitata attraverso una corretta progettazione geotecnica della barriera, che deve essere progettata per assolvere alla funzione di filtro nei confronti del terreno costituente l'acquifero (Moraci, et al., 2014), la formazione di precipitati, di gas o dei prodotti di corrosione del ferro è inevitabile. In particolare, la formazione di precipitati e gas dipende da differenti fattori quali il grado di corrosione del ferro (O, et al., 2009), il contenuto di sostanze disciolte nell'acqua (carbonati, solfati, cloruri ecc.) (Liang, et al., 2000) e la velocità di flusso (Kamolpornwijit, et al., 2003; Kamolpornwijit & Liang, 2006; Ruhl, et al., 2012). Al fine di estendere la durata di vita di una barriera reattiva realizzata con  $\text{Fe}^0$  e, specialmente, di limitare la riduzione della conducibilità idraulica nel lungo periodo, il  $\text{Fe}^0$  può essere miscelato ad un materiale granulare inerte (es. sabbia o ghiaia) e/o granulare reattivo a doppia porosità, quale ad esempio la pomice o il lapillo (Komnitsas, et al., 2007; Moraci, et al., 2010; Bilardi, et al., 2013; Bilardi, et al., 2013; Ruhl, et al., 2014).

## 3.2 Pomice

La pomice è una roccia magmatica che si forma da eruzioni vulcaniche di tipo esplosivo, quindi da magmi acidi, silicatici o felsici. Questa è leggerissima per l'elevata porosità dovuta all'espansione dei gas presenti nel magma da cui si origina. La massa solida è costituita da silice ( $\text{SiO}_2$ ), con disciolti ossidi di diversi elementi: dell'alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), del titanio ( $\text{TiO}_2$ ), del ferro ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), del manganese ( $\text{MnO}$ ), del sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), del potassio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). La pomice non è solubile in acqua, né in acidi o alcali (eccetto l'acido fluoridrico); data la presenza di gruppi  $-\text{OH}$  e di ioni mono e polivalenti è in grado di legare chimicamente sostanze organiche ed inorganiche. Inoltre non subisce alcuna degradazione nel tempo né tantomeno rilascia o forma sostanze chimiche inquinanti; non dà luogo a reazioni chimiche indesiderate ed è caratterizzata da un'elevata superficie specifica rispetto altri materiali come le sabbie. Anche se non solubile in acqua la pomice viene idrolizzata; in particolare, l'idrolisi dei legami  $\text{Si-O-Me}$  (Me: metallo alcalino o alcalino-terroso) provoca la formazione di gruppi  $\text{Si-OH}$  e di idrossidi ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ , ecc.) formando una gelatina superficiale. Se i prodotti formatosi con l'idrolisi non vengono allontanati essa viene repressa e segue l'attacco alcalino al reticolo silossanico. In soluzioni acide si presenta uno scambio ionico tra i metalli della pomice e i protoni  $\text{H}^+$  della soluzione. In soluzioni basiche si ha un attacco al reticolo silossanico che porta alla formazione di gruppi  $\text{Si-O-Me}$  e  $\text{Si-OH}^-$ .

La pomice assume comportamenti diversi a seconda che si trovi a contatto con soluzioni acide oppure basiche. In condizioni acide avviene lo scambio ionico tra i metalli alcalini e/o alcalinoterrosi della pomice ed i protoni della soluzione; in condizioni basiche invece si verifica un attacco dei legami dei reticoli silossanici  $-\text{Si-O-Si-SiO}-$  e la successiva formazione di gruppi  $-\text{Si-O-Me}$  e  $\text{Si-OH}$  (Rigano, 2007). La pomice è inoltre facilmente reperibile ed ha un costo relativamente basso e, grazie alla sua struttura chimica, è dotata di capacità adsorbenti e reattività superficiale (Rigano, 2007; Bilardi, 2012).

In Italia i più grandi giacimenti sono localizzati sull'isola di Lipari. La pomice di tali giacimenti è rinomata in tutto il mondo in virtù dell'elevato contenuto di silice superiore al 70% (g/100g) e per essere totalmente amorfa (assenza di quarzo ed altre fasi cristalline significative). Diversamente la pomice proveniente da altri giacimenti contiene non più del 50-60% (g/100g) di silice. L'elevato tenore di  $\text{SiO}_2$  conferisce maggiore durezza e resistenza agli agenti chimici in quanto le catene silossaniche ( $-\text{Si-O-Si-O-Si}$ ), dotate di bassa reattività e elevata inerzia, risultano più lunghe e possono schermare i centri più attaccabili rappresentati da ioni alcalini sodio e potassio. Una proprietà importante della pomice di Lipari è l'attitudine ad assorbire acqua, con potere di assorbimento variabile a seconda delle diverse granulometrie. La sua struttura fisica presenta infatti un'elevata macroporosità in granulometrie superiori a 1500 ( $\mu\text{m}$ ), ma con un'alta percentuale di pori chiusi che, impedendo il passaggio dell'acqua, tengono la pietra galleggiante.

La pomice viene classificata in pomice bianca o *pearless* e pomice nera o *lapillo*; ciò che le contraddistingue riguarda la lieve differenza nella loro composizione chimica elementare. La pomice bianca appare caratterizzata dalla presenza di un maggiore quantitativo di silicio, sodio e potassio, e meno ferro, calcio e magnesio della pomice nera. Inoltre presenta un maggior grado di assorbimento nelle frazioni comprese tra i 150 e i 1500  $\mu\text{m}$ , granulometrie superiori assorbono meno acqua per unità di peso perché è presente un gran numero di pori chiusi. La pomice se trattata con sostanze idrofobe, può assorbire liquidi apolari, come lubrificanti e carburanti. Il pH di estratti acquosi della pomice è leggermente alcalino nonostante la roccia provenga da un magma acido.

### 3.3 Miscela $\text{Fe}^0$ – Pomice

Numerosi studi di letteratura (Li, et al., 2005; Li, et al., 2006; Liang, et al., 2005; Vikesland, et al., 2003; Vogan, et al., 1999; Mackenzie, et al., 1999) hanno evidenziato problemi di intasamento di sistemi basati sul  $\text{Fe}^0$ , a contatto con soluzioni contaminate sia da composti organici sia da metalli pesanti. Per ovviare a tali inconvenienti è stata da tempo avviata una ricerca sullo studio del comportamento idraulico e reattivo del  $\text{Fe}^0$  e di miscele granulari costituite da  $\text{Fe}^0$  e pomice in differenti rapporti ponderali (Moraci, et al., 2010; Moraci, et al., 2011; Calabrò, et al., 2012; Rigano, 2007; Suraci, 2011; Bilardi, 2012). Il ruolo della pomice è disperdere la massa di  $\text{Fe}^0$  all'interno di un volume maggiore, limitando il processo di intasamento del mezzo reattivo dovuto ai fenomeni di corrosione del  $\text{Fe}^0$ , precedentemente menzionati. Prove in colonna condotte su miscele  $\text{Fe}^0$  – Pomice con rapporto ponderale 50:50 e 30:70, hanno dimostrato l'ottima efficienza di rimozione nei confronti di rame e nichel, presenti inizialmente in concentrazioni pari rispettivamente a 50 e 5 mg/l (Rigano, 2007). Per valutare l'effetto del rapporto ponderale sia sull'efficienza di rimozione che sul comportamento idraulico sono state condotte delle prove in colonna a tre differenti rapporti ponderali (pari a 10:90, 30:70 e 50:50) utilizzando soluzioni contaminate da nichel a concentrazione iniziale di 50, 5 e 0,5 mg/l (Moraci, et al., 2010). La reattività della miscela granulare aumenta per rapporti in peso  $\text{Fe}^0$  – Pomice alti, invece bassi rapporti favoriscono una migliore conservazione della conducibilità idraulica. Il miglior compromesso tra la reattività e la conservazione a lungo termine della conducibilità idraulica, nei confronti di una soluzione contaminata da nichel a concentrazione iniziale di 50 mg/l, è stato ottenuto per una miscela granulare a rapporto ponderale 30:70 (Calabrò, et al., 2011).

Sono state inoltre condotte prove in colonna utilizzando tre differenti configurazioni di materiale reattivo ( $\text{Fe}^0$ , miscela granulare  $\text{Fe}^0$  – pomice e pomice e  $\text{Fe}^0$  disposti in serie), per valutare il comportamento (Suraci, 2011) della miscela. Le prove sono state condotte utilizzando soluzioni contenenti nichel e rame a concentrazione iniziale di 50 e 500 mg / l rispettivamente. Nella configurazione in serie la pomice è stata posta a valle del ferro per poter valutare la sua capacità

di rimozione. Al fine di facilitare il confronto dei risultati, le prove sono state condotte utilizzando la medesima quantità di  $Fe^0$ , pari a 240 gr., e di pomice, 560 gr. (Moraci & Calabrò, 2010). Dai risultati si è osservato per la miscela  $Fe^0$  – pomice, un comportamento migliore sia in termini di rimozione dei contaminanti che di conservazione di conduttività idraulica, rispetto alle altre due configurazioni studiate.

### 3.4 Carbone Attivo Granulare

I carboni attivi sono materiali carboniosi con superfici chimicamente eterogenee, la cui composizione e struttura dipendono dal materiale di partenza e dal metodo di produzione. Tuttavia le superfici hanno un'alta densità di gruppi fenolici e carbossilici ed un'elevata capacità di rimozione nei confronti di una vasta gamma di contaminanti, sia organici che inorganici (Dong, et al., 2009; Thiruvengkatachari, et al., 2008) come i metalli pesanti (Di Nardo, et al., 2010; Köber, et al., 2002; Nakagawa, et al., 2003; Panturu, et al., 2009; Scherer, et al., 2000; Environmental Protection Agency U.S., 1998). I carboni attivi sono ottenuti attraverso il processo di combustione detto anche carbonizzazione, associato al processo di decomposizione termica di più sostanze solide “chars” ad alto contenuto di carbonio (torba, lignite, litantrace, antracite, noci di cocco, mallo di cocco, noccioli di oliva, gusci di mandorle, segatura, legni di essenze varie, carbone vegetale e carbone minerale). Tale processo avviene ad una temperatura inferiore a 700 °C, in difetto di ossigeno, al fine di impedire la combustione del materiale organico interno e consentire quindi la perdita dei composti volatili e dell'acqua. Le particelle del materiale solido ottenuto con suddetto processo pirolitico, sono successivamente attivate mediante diversi processi, ad esempio attraverso il contatto con un gas ossidante costituito da vapore acqueo e  $CO_2$  ad elevate temperature, inferiori a 900 °C, in modo da farne aumentare la porosità. Il carbone granulare così trattato viene definito “carbone attivo” e si presenta come uno dei materiali più efficaci per operare sinergiche filtrazioni volumetrico-adsorbenti.

Il carbone attivo per lo più in forma granulare (CAG), è stato il materiale comunemente usato nelle prime fasi della tecnologia delle barriere permeabili reattive. La sua capacità di assorbimento è fortemente influenzata dal pH della soluzione. Alti valori di pH provocano la ionizzazione dei gruppi carbossilici e ossidrilici presenti sulle superfici del materiale (Peng, et al., 2003), aumentando le interazioni delle molecole di acqua con le superfici, e diminuendo l'assorbimento di contaminanti particolarmente idrofobici. A tale proposito, (Liu & Pinto, 1997) hanno segnalato una diminuzione dell'assorbimento del fenolo quando il pH è stato ridotto da 6.3 a 3.07. Tale efficacia può essere influenzata dalle componenti della falda, infatti la materia organica naturale può competere con i contaminanti per i siti di legame e di conseguenza ridurre i loro tassi di assorbimento. (Cornelissen, et al., 2005).

Obiri-Nyarko, et al., (2014) evidenziano che sarebbe necessaria un'attenta caratterizzazione dell'acquifero nel momento in cui il carbone attivo granulare venisse utilizzato come un materiale di riempimento della barriera.

### ***La rimozione degli inquinanti organici***

L'efficacia del carbone attivo nell'adsorbimento del residuo inquinante organico è inversamente collegata con la solubilità del residuo in acqua, che è funzione della polarità dei residui. Una sostanza polare (cioè che è ben solubile in acqua) non può essere rimossa dal carbone attivo o se rimossa lo sarebbe in maniera minima, al contrario di una sostanza non polare che invece può essere rimossa in maniera pressoché completa. L'affinità aumenta all'aumentare delle dimensioni del residuo e, per di più, all'aumentare dei gruppi funzionali delle molecole adsorbite.

Sostanze organiche, non polari, facilmente adsorbite dal carbone attivo granulare sono:

- Oli minerali e idrocarburi ad elevato peso molecolare (gasolio, idrocarburi in composti umici ed amminici)
- Solventi aromatici (benzene, toluene, nitrobenzeni, fenoli)
- Composti aromatici polinucleari (benzopireni, acenaftene)
- Composti clorurati non aromatici (tetracloruro di carbonio, eteri cloroalochilici, tricloroetano, cloroformio, bromoformio)
- Composti aromatici clorurati (PCB, clorofenoli)
- Pesticidi ed erbicidi (DDT, atrazina, aldrin, clordano)
- Composti attivi (tensioattivi cationici, anionici, non ionici)
- Composti organo alogenati (trielina, dibenzofurani, diossine)

### ***La rimozione degli inquinanti inorganici***

Il carbone attivo granulare è efficace anche nella rimozione delle sostanze inorganiche e alogenate (I, Br, Cl, H e F). Pur rimuovendo dalle acque sia gli anioni che i cationi, è stato rilevato che esibisce un adsorbimento preferenziale per la specie cationica. Nelle tabelle 3.1 e 3.2 si riporta rispettivamente l'ordine della preferenza delle specie cationiche ed anioniche (Licciulli et al., 2005):

Tabella 3.5: Ordine di preferenza per le specie cationiche.

<b>Cationi</b>
H <sup>+</sup> (Idrogeno)
Al <sup>3+</sup> (Alluminio)
Ca <sup>2+</sup> (Calcio)
Li <sup>+</sup> (Litio)
Na <sup>+</sup> (Sodio)
K <sup>+</sup> (Potassio)

Tabella 3.6: Ordine di preferenza per le specie anioniche.

<b>Anioni</b>
I <sup>3-</sup> (Iodio)
NO <sup>3-</sup> (Nitrato)

Nei processi di trattamento dei liquami la funzione del carbone attivo è triplice:

- meccanica (le particelle sospese sono filtrate e trattenute dal granulato);
- elettrostatica (le sostanze disciolte sono attratte elettrostaticamente e quindi adsorbite);
- biologica (nei micropori del granulato si insediano colonie batteriche che degradano biologicamente le sostanze adsorbite).

La distribuzione della dimensione dei pori mostra che il maggiore contributo all'area superficiale di un carbone attivo è data dai pori di dimensione < 50 (nm).

Una molecola di inquinante può quindi penetrare solo in un poro con diametro superiore alle sue dimensioni critiche e tanto più la dimensione della molecola è piccola rispetto alla dimensione del poro, tanto più velocemente penetra nel poro stesso. L'effetto adsorbente del carbone attivo è rapidissimo: basta un tempo di contatto effettivo di pochi minuti (2,5 minuti-15 minuti). L'adsorbimento è anche facilitato quanto più simili sono le dimensioni della molecola e del poro. Non tutte le sostanze disciolte, però, sono adsorbite e non tutte allo stesso grado. Infatti, secondo una regola generale, a parità di ogni altra condizione sono adsorbite, preferenzialmente, le sostanze a più alto peso molecolare.

### 3.5 Zeoliti

Le zeoliti naturali sono una famiglia di minerali di origine vulcanica, con una struttura cristallina regolare e microporosa, caratterizzate da una enorme quantità di volumi vuoti interni ai cristalli. La parola zeolite deriva dal greco zein, "bollire" e lithos, "pietra", da "pietra che bolle", perché quando viene scaldata libera acqua senza modificare la struttura dell'alluminio silicato idrato. Le zeoliti sono degli alluminosilicati idrati cristallini, con struttura tridimensionale tetraedrica cristallina, formata da SiO<sub>4</sub> e di AlO<sub>4</sub> (figura 3.1) all'interno della quale si posizionano H<sub>2</sub>O e cationi quali Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc.. La loro capacità di adsorbimento è fortemente influenzata dal rapporto silicio-alluminio.

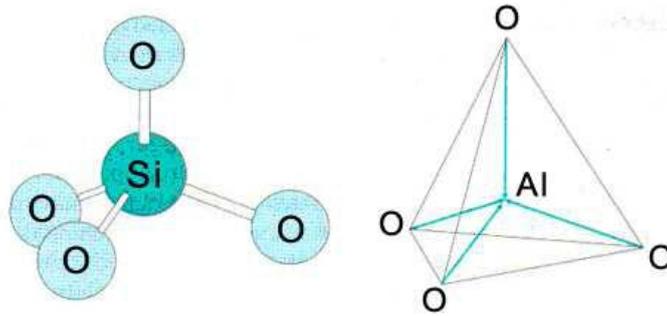


Figura 3.1: Struttura tetraedrica cristallina delle zeoliti

Le zeoliti sono comunemente utilizzate per trattenere metalli pesanti e radionuclidi da soluzioni acquose (Kovalick & Kingscott, 1995). Esperimenti in merito sono stati condotti da (Fuhrmann, et al., 1995) utilizzando acqua di falda e valutando la capacità di assorbimento e la stabilità dei materiali nel tempo. Le zeoliti sono caratterizzate da un'elevata capacità di scambio ionico (200-400 meq/100g), e aree superficiali specifiche molto estese (fino a 145 m<sup>2</sup>/g), catalizzando reazioni benefiche, e setacciatura molecolare (Interstate Technology & Regulatory Council & (ITRC), 2011; Roehl, et al., 2005). La diversità delle loro strutture porose permette l'adsorbimento selettivo dei contaminanti. Le elevate capacità di scambio ionico di zeoliti sono attribuite alle loro cariche negative permanenti. Tali cariche non sono dipendenti dal pH e di solito sono bilanciate da metalli alcalini e alcalino terrosi quali Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> (Peric', et al., 2004). Le zeoliti naturali hanno generalmente dimensioni delle particelle relativamente grandi che li rende adatti per l'uso come supporti reattivi. Tuttavia il loro basso contenuto di carbonio organico limita l'assorbimento di composti organici. Esempi di zeoliti naturali comprendono analcime, chabzite, clinoptilolite, heulandite, natrolite, philipsite, mordenite e stilbite (Coombs, et al., 1997). La clinoptilolite è stata ampiamente utilizzata per la rimozione di contaminanti cationici come Pb, Cu e Cd (Peric', et al., 2004). Tuttavia la zeolite modificata da tensioattivi (SMZ) ha la capacità di rimuovere una vasta gamma di contaminanti tra cui metalli pesanti, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, radionuclidi, percloroetilene (PCE) e benzene, toluene, etilbenzene, xileni (BTEX) con un'efficienza compresa tra l'80 e il 100% (Bowman, et al., 1995; Katz, et al., 2006; Li, et al., 1999; Park, et al., 2002; Peric', et al., 2004; Ranck, et al., 2005; Vidic & Pohland, 1996). La SMZ è stata testata con successo in un impianto pilota per l'assorbimento di CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> e PCE, contenuti in un percolato simulato (Bowman, et al., 1995). La modifica della zeolite comporta una superficie a due strati caricata positivamente dove possono essere scambiati gli anioni. Il processo non modifica la capacità del materiale di scambiare cationi ed aumenta il contenuto di carbonio organico permettendo di trattenere anche composti organici.

## 4 Materiali e metodi usati nella ricerca

I materiali testati durante la presente ricerca sono  $\text{Fe}^0$ , CAG, Pomice e Zeolite. Tali materiali, insieme a due miscele, contenenti rispettivamente  $\text{Fe}^0$ -Pomice e  $\text{Fe}^0$ -CAG, sono stati testati mediante batch test e prove in colonna, per valutare la loro efficienza di rimozione di alcuni tipologie di contaminanti presenti nel percolato di discarica.

### 4.1 Ferro zerovalente

Il Ferro utilizzato è una polvere di ferro ridotta, tipo FERBLAST RI 850/3.5, distribuita dalla Pometon S.p.A. di Mestre (Figura 4.1). Esso è ottenuto dall'atomizzazione in acqua, riduzione e setacciatura (<http://www.pometon.com>).

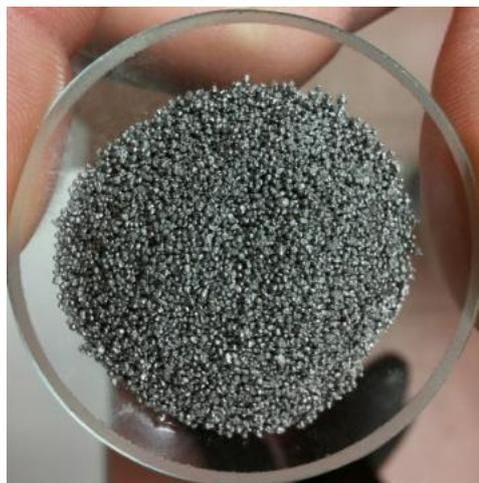


Figura 4.1 Ferro zerovalente FERBLAST RI 850/3.5

È un ferro puro al 99,74% in peso, con impurezze costituite principalmente da manganese in percentuale pari a 0,26 e da tracce di ossigeno, zolfo e carbonio presenti percentuale inferiore a 0,01.

Le caratteristiche fisiche e le specifiche del prodotto fornite dalla casa produttrice Pometon sono riportate nelle Tabelle 4.1 e 4.2.

Tabella 4.1: Caratteristiche fisiche FERBLAST RI 850/3.5

Caratteristiche fisiche	
Peso specifico	7,87 (g/cm <sup>3</sup> a 20 °C)
Temperatura di fusione	1530 °C
Concentrazione minima di esplosione in aria	120 g/cm <sup>3</sup>
Solubilità in acqua	No
Stabilità alle condizioni normali	Stabile
Possibilità di decomposizione:	
in acqua	No
in acidi	Si
materiali da evitare	Alogenuri, alogenati, acidi forti concentrati, ossidi alcalini

Tabella 4.2: Specifica prodotto FERBLAST RI 850/3.5

Specifiche tecniche					
Caratteristiche	Metodi	Unità di misura	Limiti		
Proprietà fisiche					
Granulometria	ASTM B 214	µm %	>1.000	>850 10 max	>300 95 min
Densità apparente	ASTM B 212	g/cm <sup>3</sup>	3.40 ± 0.2		
Proprietà chimiche					
Ot	ISO 4491-4	%	0.25 max		
C	ISO 9556	%	0.010 max		
S	ISO 4935	%	0.010 max		

Sul Fe<sup>0</sup> è stata effettuata l'analisi granulometrica a secco del materiale tal quale. La curva granulometrica è riportata in Figura 4.2.

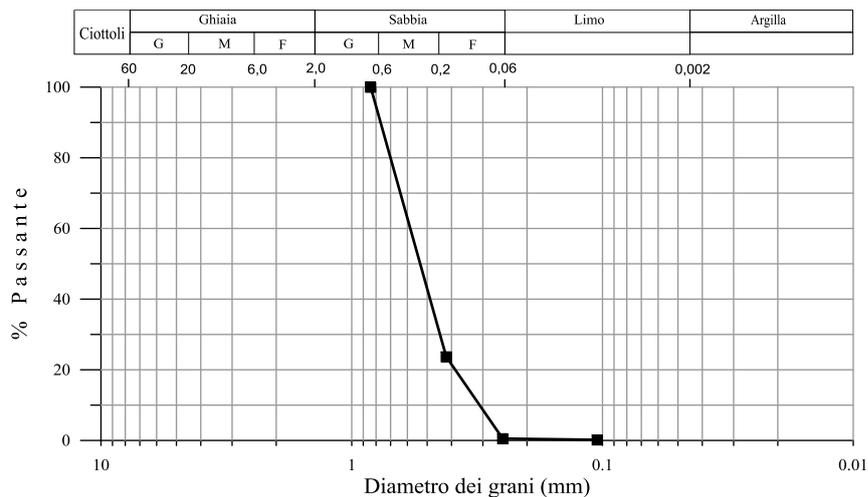


Figura 4.2 Analisi granulometrica del ferro zero cavalente FERBLAST RI 850/3.5

L'uniformità del materiale è espressa dal coefficiente di uniformità (U), dato dal rapporto tra il diametro dei grani corrispondente al 60% di passante ed il diametro dei grani corrispondente al

10% di passante. Il coefficiente di uniformità, per il Fe<sup>0</sup> utilizzato, risulta pari a 2.00, mentre il diametro medio dei grani (d<sub>50</sub>) è pari a 0.5 mm.

Le misure di densità, ρ<sub>s</sub>, effettuate con picnometro hanno fornito un valore pari a 7,87 g/cm<sup>3</sup>.

### Analisi SEM-EDX

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è un microscopio in grado di fornire informazioni principalmente sulla morfologia e composizione del campione. Le immagini SEM del Ferro Zero Valente sono riportate in Figura 4.3. La tecnica SEM-EDX (Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy) permette di studiare non solo la morfologia del campione ma anche la composizione ai fini della determinazione nel seguente caso della purezza del metallo. La composizione derivante dalla microanalisi (Tabella 4.3) rivela come il Ferro zero valente sia composto principalmente da Ferro.

Tabella 4.3: Microanalisi

Sample	O	Fe	Si	Al	Na	K	Altri elementi in traccia
Ferro		100					

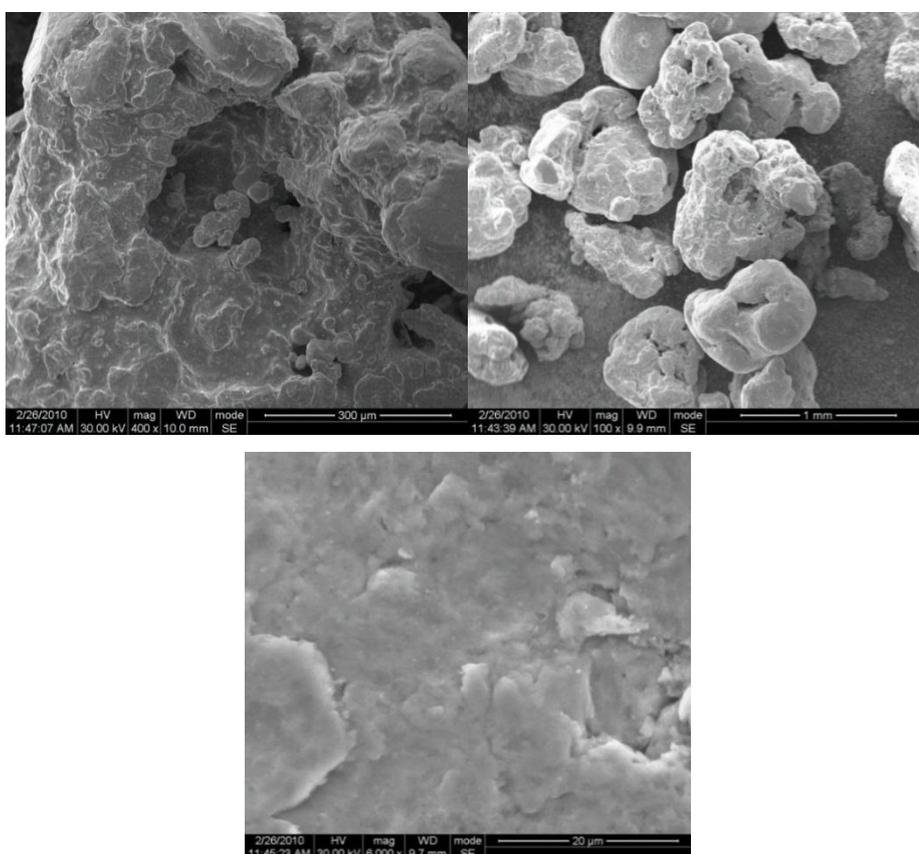


Figura 4.3 Immagini SEM del Fe<sup>0</sup>

## 4.2 Carbone attivo granulare

Il carbone attivo granulare (CAG) è stato fornito dalla Comelt srl (Milano) ed è denominato CARBOSORB 2040. È un carbone attivo granulare di elevata qualità prodotto tramite attivazione fisica di materia prima selezionata di origine minerale. È particolarmente efficace per la rimozione di inquinanti organici, coloranti, pesticidi, solventi clorurati ed aromatici, fenoli, tannini, cloro derivati e composti che causano cattivi odori e sapori nelle acque potabili. Il CARBOSORB 2040 è idoneo per differenti applicazioni quali la purificazioni di acque destinate al consumo umano, la depurazione di acque reflue, di processo e dei condensati. Trova inoltre applicazione nei processi di purificazione e decolorazione di intermedi chimici e prodotti alimentari. Il CARBOSORB 2040 è conforme allo standard UNI ISO EN 12915 “Carboni Attivi Granulari destinati all’utilizzo per il trattamento delle acque destinate al consumo umano”. Il CARBOSORB 2040 può essere riattivato termicamente una volta esaurita la propria capacità adsorbente.

Le specifiche di fornitura e le caratteristiche generali del carbone attivo granulare sono riportate in Tabella 4.4.

Un carbone attivo granulare può essere presente in diverse dimensioni, di solito lo si produce in un range di dimensioni di cui le più comuni sono 12x40 mesh (1,7 -0.425 mm), 8x30 mesh (2.36 -0.6 mm), 10x20 mesh (2.0 – 0.85 mm), 4x8 mesh (4.75- 2.36 mm). La granulometria utilizzata, 20x40 mesh (0.85 -0.425 mm), è la dimensione più piccola in cui può essere prodotto il CAG ed è stata scelta in quanto più vicina alle dimensioni dei grani del Fe<sup>0</sup> utilizzato nella ricerca.

Le altre caratteristiche fornite dal produttore sono:

- la superficie specifica rappresenta la superficie totale (tutti i pori compresi) per unità di volume.
- la densità apparente è la densità del materiale determinata senza contare il volume dei pori contenuti nel singolo grano e dei vuoti lasciati liberi fra grano e grano.
- la capacità adsorbente, è la capacità di trattenere sostanze inquinanti all’interno della capacità del CAG grazie a legami di natura elettrostatica. Generalmente si ricorre ad alcuni indici, come indice di Iodio e indice Blu di Metilene, di cui viene valutata la quantità adsorbita per grammo di CAG. In particolare l’indice di Iodio è indicativo delle proprietà del CAG di adsorbire composti organici a basso peso molecolare. L’indice blu di metilene è indicativo dell’attività del carbone con particolare riferimento alla sua microporosità.
- l’adsorbimento CCl<sub>4</sub> (tetracloruro di carbonio) fornisce indicazioni sul grado di attivazione.
- la durezza è la percentuale in peso del CAG che viene trattenuta da un particolare setaccio dopo un tempo di contatto con sfere d’acciaio abrasive.
- il contenuto in ceneri rappresenta la percentuale di materiale inorganico presente all’interno del carbone.

Tabella 4.4: Specifiche di fornitura e caratteristiche generali del CAG

SPECIFICHE DI FORNITURA			
Indice di Iodio	Astm 4607	mg/g	950 min
Umidità all'imballo	Astm 2867	%	2 max
Granulometria	Astm 2862	Mesh	20 x 40
Granulometria	> 20 Mesh	%	5 max
	20 – 40 Mesh		90 min
	< 40 Mesh		5 max
CARATTERISTICHE GENERALI			
Indice di Iodio	Astm 4607	mg/g	1000 min
Indice Blu di Metilene	Cefic Dab VI	ml	16
Adsorbimento CCl <sub>4</sub>	Astm 3467	%	60
Superficie Specifica (BET)	Astm 3663	m <sup>2</sup> /g	1.100
Densità apparente	Astm 2854	Kg/m <sup>3</sup>	480 ± 20
Densità dopo lavaggio e drenaggio		Kg/m <sup>3</sup>	430 ± 20
Durezza	Astm 3802	%	95
Ceneri	Astm 2866	%	10
pH	Astm 2866	-	alcalino

Il carbone attivo esibisce l'adsorbimento preferenziale per la specie cationica ed è stato definito un ordine della preferenza:  $H^+ > Al^{+3} > Ca^{+2} > Li^+ > Na^+ > K^+$ . Per gli anioni, è  $NO_3^-$  lo ione preferito. Il pH svolge quindi un ruolo importante nell'assorbimento di questi ioni, perché il pH basso (indice di grandi quantità dello ione  $H^+$ ), limita l'assorbimento di cationi

La curva granulometrica è riportata in Figura 4.4.

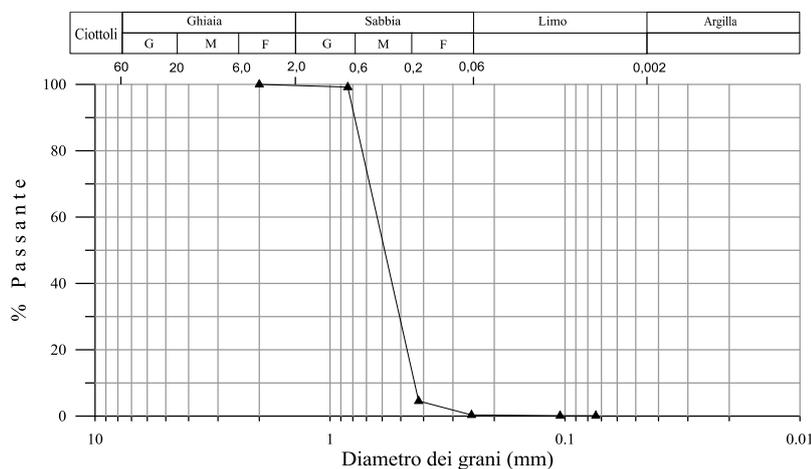


Figura 4.4: Analisi granulometrica del carbone attivo granulare

Il coefficiente di uniformità è pari 1.45, mentre il diametro medio dei grani ( $d_{50}$ ) è pari a 0.4 mm.

## Analisi SEM-EDX

In Figura 4.5 è riportata l'immagine SEM del campione di CAG. Il campione analizzato è costituito da carbonio grafittico ortorombico ed esagonale.

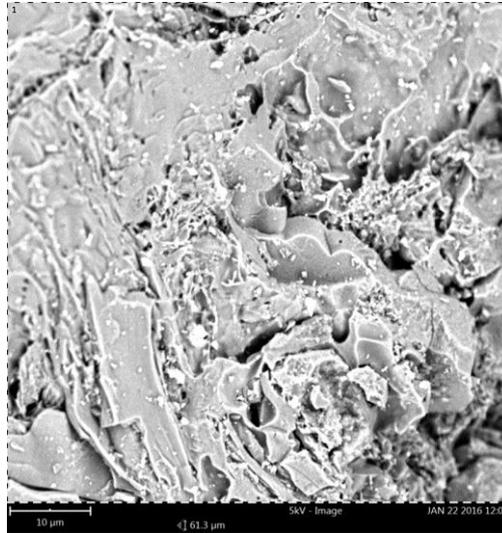


Figura 4.5: Immagine SEM del CAG

## 4.3 Pomice

La pomice acquistata è denominata pomice 2B e proviene dalle cave di Lipari. Si tratta di un silicato naturale complesso costituito prevalentemente da silice ( $\text{SiO}_2$ ) in cui si trovano sciolti gli ossidi di diversi elementi: dell'alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), del titanio ( $\text{TiO}$ ), del ferro ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), del manganese ( $\text{MnO}$ ), del sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), del potassio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). La composizione chimica fornita dalla casa produttrice è indicata in Tabella 4.5.

Tabella 4.5: Composizione chimica della pomice (Pumex)

Composizione chimica della pomice (gr./100 gr.)	
$\text{SiO}_2$	72,04
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,88
$\text{TiO}_2$	0,092
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,065
$\text{FeO}$	0,03
$\text{MnO}$	0,077
$\text{CaO}$	0,636
$\text{MgO}$	0,056
$\text{Na}_2\text{O}$	3,538
$\text{K}_2\text{O}$	5,096
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,015
$\text{CO}_2$	0,10

La granulometria della pomice è compresa nel fuso granulometrico 0-0.5mm. L'analisi granulometrica a umido effettuata sul materiale tal quale è riportata in Figura 4.6.

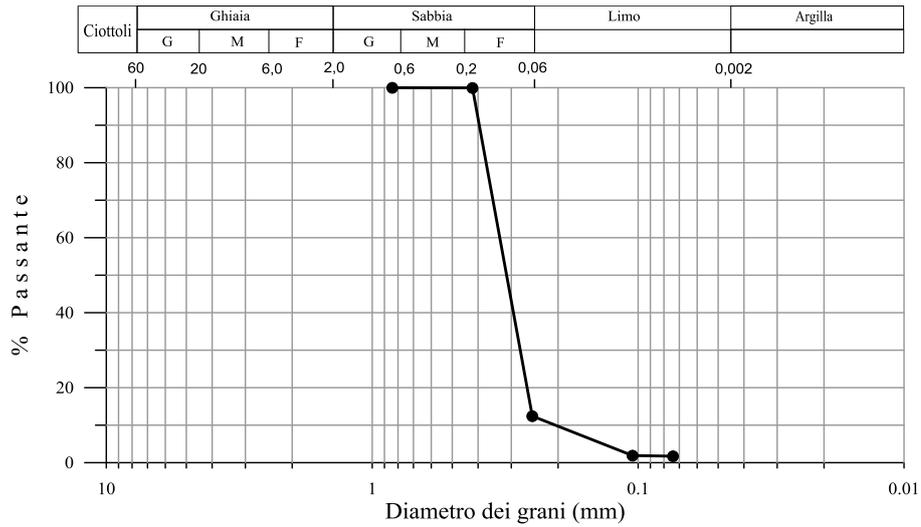


Figura 4.6: Analisi granulometrica della pomice

La pomice utilizzata presenta coefficiente di uniformità pari a 1.4 e diametro medio dei grani pari a 0.3 mm

Inoltre è caratterizzata da una densità pari a 2,00 g/cm<sup>3</sup>.

#### Analisi SEM-EDX

L'immagine SEM del campione di pomice è riportata in Figura 4.7, si può osservare la struttura porosa dei grani evidenziata da cavità ovali e fibrose. La composizione derivante dalla microanalisi è riportata in tabella 4.6.

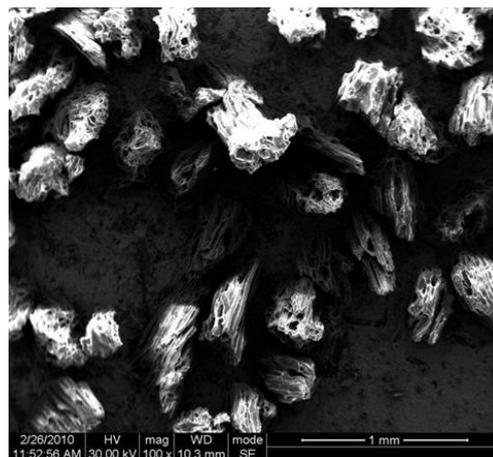


Figura 4.7: Immagine SEM della pomice

Tabella 4.6: Microanalisi

Sample	O	Fe	Si	Al	Na	K	Altri elementi in traccia
Pomice	55,20	0,37	30,83	7,3	3,71	2,57	

#### 4.4 Zeolite

La zeolite utilizzata per la ricerca è la UOP MOLSIVTM AW-500 Adsorbent fornita dalla UOP MS S.p.A.. Si tratta di un setaccio molecolare resistente agli acidi, in grado di adsorbire molecole con diametro critico fino a 5 Å.

In tabella 4.7 sono riportate le caratteristiche fisiche del prodotto.

Tabella 4.7: Caratteristiche fisiche MOLSIVTM AW-500 Adsorbent (1/16")

Formula chimica	$M_{x/a} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot z H_2O$ [Ma <sup>+</sup> = Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ]
Diametro nominale dei pori (Å)	5
Densità specifica (lbs/ft <sup>3</sup> )	43
(kgs/m <sup>3</sup> )	689
Calore di adsorbimento (Btu/lb H <sub>2</sub> O)	1450
(kJ/kg H <sub>2</sub> O)	3372
Contenuto d'acqua (Wt%)	<2,5
*Capacità d'equilibrio H <sub>2</sub> O (Wt%)	20
Resistenza a compressione ((lbs) (kgs))	8
	4
* Misure a 17.5 mm Hg e 25 °C	

La AW-500 è stata formulata per la disidratazione e purificazione di gas e liquidi industriali, risultando particolarmente efficace di contaminanti fortemente acidi come ad esempio acido cloridrico, anidride solforica e ossidi di azoto.

La zeolite prima di essere utilizzata nella sperimentazione è stata ridotta dimensionalmente, presso il laboratorio di Geotecnica del Dipartimento DICEAM dell'Università Mediterranea di Reggio Calabria, fino ad ottenere una granulometria simile a quella del Fe<sup>0</sup>.

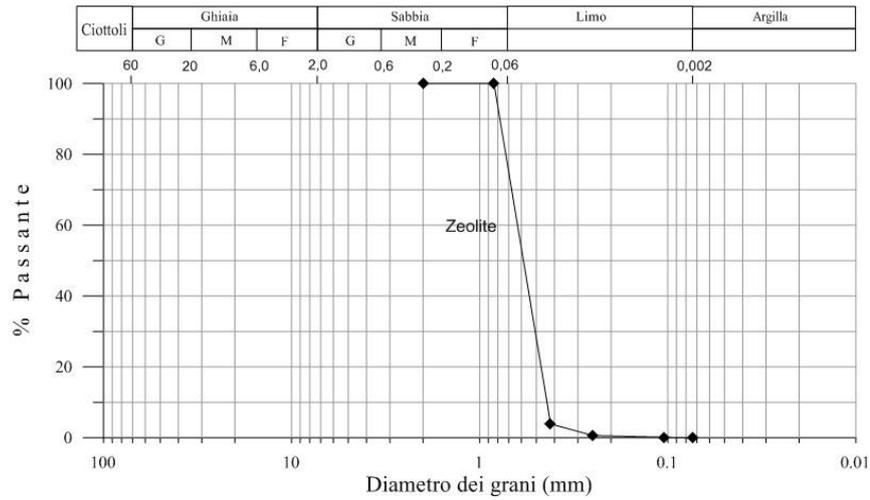


Figura 4.8: Analisi granulometrica della pomice

Il coefficiente di uniformità è pari a 1,34, mentre il diametro medio dei grani è pari a 0,5 (mm).  
 Le misure di densità con picnometro hanno fornito un valore di 2,17 g/cm<sup>3</sup>.

#### Analisi SEM-EDX

Nel campione non si ravvisa la tipica morfologia della zeolite

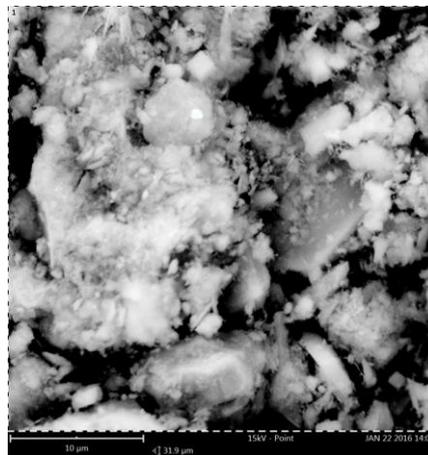


Figura 4.9: Immagine SEM della zeolite

#### 4.5 Soluzioni contaminate

La ricerca è stata condotta utilizzando percolati sintetici, contenenti contaminanti in concentrazioni tipiche della fase acida delle discariche. Le due composizioni riprodotte in laboratorio, differiscono l'una dall'altra per la presenza di acidi umici, i quali sono stati aggiunti

per valutare eventuali fenomeni di complessazione dei metalli pesanti e interferenze nei processi di decontaminazione. Le tabelle 4.8 e 4.9 descrivono le composizioni delle due soluzioni ed i reagenti utilizzati.

Tabella 4.8: Composizione percolato organico in fase acida

Contaminante	C(mg/l)	Reagente	Produttore	Purezza [%]
Rame: Cu	2	Cl <sub>2</sub> Cu	Fluka	97,0
Nichel: Ni	2	Cl <sub>2</sub> Ni*6H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	99,95
Zinco: Zn	10	Cl <sub>2</sub> Zn	Alfa Aesar	98+
Ammonio: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	750	NH <sub>4</sub> Cl	Carlo Erba	99,5
Cloruri: Cl <sup>-</sup>	1500	Cl <sub>2</sub> Cu Cl <sub>2</sub> Ni*6H <sub>2</sub> O Cl <sub>2</sub> Zn NH <sub>4</sub> Cl	Fluka Alfa Aesar Alfa Aesar Carlo Erba	97,0 99,95 98+ 99,5
Solfati: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	300	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		99,0
Bicarbonati: CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1500	NaHCO <sub>3</sub>		
Sostanza organica biodegradabile	2500	CH <sub>3</sub> COOH	Carlo Erba	99,8

Tabella 4.9: Composizione percolato organico in fase acida con acidi umici

Contaminante	C(mg/l)	Reagente	Produttore	Purezza [%]
Rame: Cu	2	Cl <sub>2</sub> Cu	Fluka	97,0
Nichel: Ni	2	Cl <sub>2</sub> Ni*6H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	99,95
Zinco: Zn	10	Cl <sub>2</sub> Zn	Alfa Aesar	98+
Ammonio: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	750	NH <sub>4</sub> Cl	Carlo Erba	99,5
Cloruri: Cl <sup>-</sup>	1500	Cl <sub>2</sub> Cu Cl <sub>2</sub> Ni*6H <sub>2</sub> O Cl <sub>2</sub> Zn NH <sub>4</sub> Cl	Fluka Alfa Aesar Alfa Aesar Carlo Erba	97,0 99,95 98+ 99,5
Solfati: SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	300	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		99,0
Bicarbonati: CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1500	NaHCO <sub>3</sub>		
Sostanza organica biodegradabile	2500	CH <sub>3</sub> COOH Acidi Umici	Carlo Erba Aldrich	99,8 99,0%

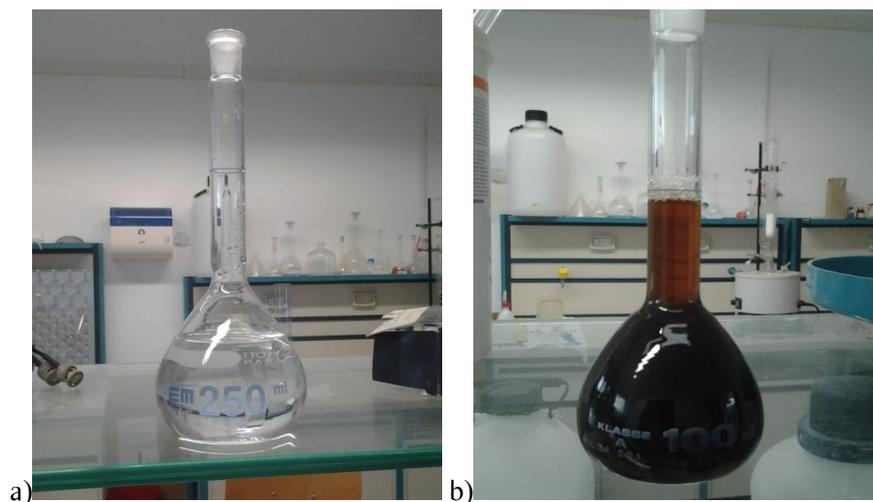


Figura 4.10: Percolato organico in fase acida senza acidi umici (a) e con acidi umici (b)

I suddetti metalli pesanti sono stati scelti poiché ampiamente diffusi in quasi tutte le discariche e sufficientemente rappresentativi. La scelta dei suddetti metalli pesanti è stata determinata

principalmente dalla semplicità d'analisi in laboratorio, mentre per quanto concerne la sostanza organica è stato scelto l'acido acetico perché rapidamente biodegradabile.

Per valutare la selettività di rimozione dei vari materiali reattivi attraverso prove batch test, sono state impiegate delle soluzioni monocontaminanti, la cui composizione è riportata in tabella 4.10.

Tabella 4.10: Soluzioni monocontaminate

Contaminante	C(mg/l)	Reagente	Produttore	Purezza [%]
Ammonio: $\text{NH}_4^+$	750	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Carlo Erba	99,5
Cloruri: $\text{Cl}^-$	1500	$\text{Cl}_2\text{Cu}$	Fluka	97,0
		$\text{Cl}_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99,95
		$\text{Cl}_2\text{Zn}$	Alfa Aesar	98,0
		$\text{NH}_4\text{Cl}$	Carlo Erba	99,5
Solfati: $\text{SO}_4^{2-}$	300	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Fluka	99,5
Sostanza organica	2500	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Carlo Erba	99,8
		Acidi umici	Aldrich	99,0

#### 4.6 Batch test

I batch test sono prove semplici, speditive ed economiche, che consentono di scegliere il materiale reattivo da utilizzare nei confronti della rimozione di determinate specie inquinanti.

La prova consiste nel porre in contatto il materiale reattivo con la soluzione contaminata secondo un determinato rapporto solido/liquido (S/L) e porli in agitazione attraverso un agitatore rotativo, per favorire il contatto tra contaminante e mezzo reattivo (figura 4.11). Dopo il mescolamento, ad intervalli di tempo stabiliti, si procede alla misura delle concentrazioni di uno o più inquinanti.

I batch test presentano delle limitazioni, poiché la fase di agitazione elimina molti degli effetti diffusivi e di trasporto di massa che agiscono invece, in un sistema di filtrazione reale di una soluzione attraverso il mezzo reattivo. Inoltre, i rapporti tra materiale reagente e soluzione utilizzati nelle prove batch sono molto inferiori a quelli che possono, di contro, essere raggiunti attraverso prove in colonna o nelle applicazioni pratiche.



Figura 4.11: schema di funzionamento di un reattore batch

#### 4.7 Prove in colonna

La prova consiste nel far fluire la soluzione contaminata di interesse all'interno di una colonna contenente il mezzo reattivo granulare selezionato. Il flusso idraulico, mantenuto solitamente a velocità di filtrazione costante, è alimentato con flusso diretto dal basso verso l'alto, mediante l'utilizzo di pompe peristaltiche. La colonna è provvista per tutta la sua lunghezza, di porte di campionamento dalle quali è possibile prelevare la soluzione contaminata, da analizzare, in corrispondenza di differenti spessori del mezzo reattivo. Durante l'esecuzione delle prove di interazione in colonna ai fini del dimensionamento di un sistema di trattamento di acque contaminate è importante considerare i seguenti aspetti:

- la concentrazione in entrata dei contaminanti deve essere rappresentativa dei valori in situ, ed i valori residui raggiunti in laboratorio devono essere compatibili con gli obiettivi che si vogliono raggiungere in situ;
- la possibile interazione o competizione tra i diversi contaminanti presenti;
- la velocità del flusso all'interno del mezzo reattivo deve essere rappresentativa della velocità di filtrazione che si vuole raggiungere nel sistema reale;
- la durata della prova e lo spessore del mezzo reattivo devono essere sufficienti per dimostrare l'efficienza del trattamento, al contempo le prove devono poter consentire la determinazione della massima massa di contaminante rimovibile da una specifica massa di mezzo reattivo (break-through);
- l'eventuale rilascio del mezzo reattivo o dei contaminanti durante l'esercizio.

L'apparecchiatura necessaria per le prove di interazione in colonna consiste in elementi in Plexiglass (figura 4.12), di altezza pari a 50 cm o 100 cm, diametro di 5 cm e volume rispettivamente di 981,25 cm<sup>3</sup> e 1963,49 cm<sup>3</sup>, in cui sono posizionate le porte di campionamento,

dalle quali è possibile prelevare la soluzione che attraversa il materiale di riempimento della colonna.



Figura 4.12: Apparecchiatura per le prove di interazione in colonna

Queste ultime sono realizzate tramite un raccordo in acciaio, in cui è alloggiato un setto di neoprene, perforabile da un ago necessario per l'esecuzione del campionamento. L'ago in acciaio inox viene inserito all'interno dell'elemento in corrispondenza dell'asse medio della colonna, in modo da poter prelevare campioni più rappresentativi. Il campionamento è stato effettuato con siringhe.

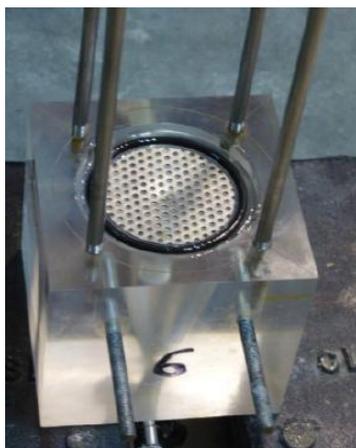
La colonna è completata da due dadi in plexiglas posti alla base e alla testa e collegati tra loro mediante quattro tiranti in acciaio inox che, posti in trazione, garantiscono la perfetta tenuta idraulica. Tale funzione del collegamento dado - colonna è assicurata dal posizionamento, durante l'assemblaggio, di un o-ring inserito in un apposito alloggiamento, creato tra l'interno del dado e l'estremità della colonna, e lubrificato con grasso al silicone (figura 4.14 a). Alla base di entrambi i dadi è sistemata una piastra forata circolare in acciaio inox avente diametro pari a quello interno della colonna e con la funzione di sostegno del materiale reagente (figura 4.14 a). Un geotessile, posto a contatto tra il mezzo reattivo e la piastra forata, ha la funzione di trattenere il materiale, in modo che non passi attraverso i fori della piastra (figura 4.14 b). Due rubinetti sono posizionati in corrispondenza dell'entrata e dell'uscita dalla colonna ed hanno la funzione di isolare idraulicamente l'elemento per lo smontaggio e la manutenzione. Il dado all'estremità superiore è dotato di un raccordo con funzione di supporto per la porta dell'outlet e di collegamento al serbatoio di raccolta dell'effluente.

Una pompa peristaltica multicanale ISMATEC IP, del tipo riportato nella figura 4.13, alimenta le colonne in parallelo imponendo un flusso dal basso verso l'alto, eliminando gli effetti della forza di gravità sul flusso idraulico altrimenti presenti. Tale pompa funziona facendo ruotare dei rulli che, schiacciando dei tubicini in Tygon, fanno avanzare il flusso dal contenitore di alimentazione alla colonna. I tubicini che consentono i diversi collegamenti sono tutti in Tygon, materiale molto flessibile e trasparente.

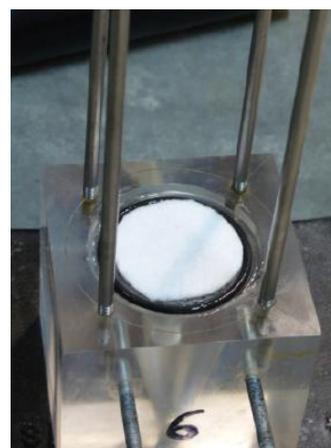


Figura 4.13: Pompa peristaltica

Il procedimento di riempimento della colonna consiste in una successione di fasi. In primo luogo, si procede alla pesatura del materiale, nelle quantità desiderate e all'eventuale miscelazione di mezzi diversi, per omogeneizzare il tutto.



a)



b)

Figura 4.14: a) Posizionamento piastra e o-ring sul dado inferiore; b) Posizionamento carta filtro sul dado inferiore.

A questo punto il materiale precedentemente pesato è inserito all'interno della colonna, per piccoli strati, compattati impartendo un prefissato numero di colpi. La procedura prosegue fino ad ottenere il riempimento della colonna con il massimo costipamento.

Sul dado superiore, visibile nelle figure 4.15 a) e b), sono stati posizionati la piastra forata, l'o-ring opportunamente lubrificato con il grasso al silicone e la carta filtro, avendo avuto quest'ultima la funzione di evitare intasamenti del rubinetto in uscita.

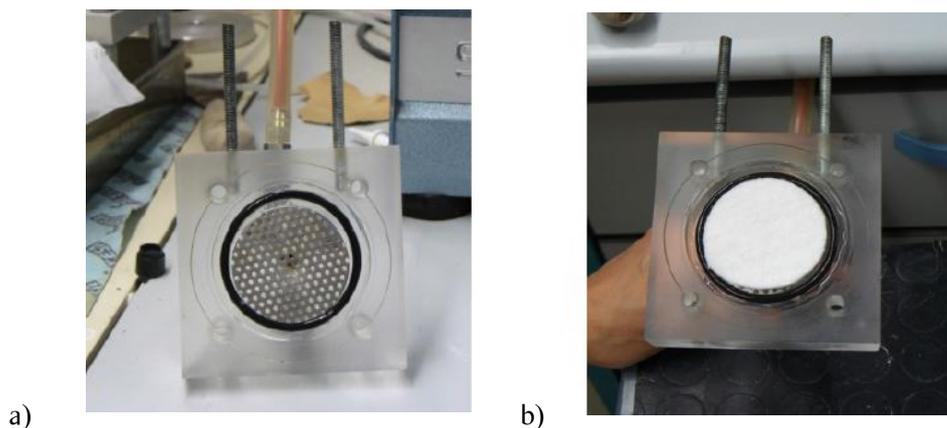


Figura 4.15: Posizionamento piastra, o-ring a) e carta filtro sul dado superiore b).

I prelievi per il campionamento della soluzione contaminata sono effettuati dall'alto verso il basso della colonna, in modo da evitare che la quota della soluzione possa scendere al di sotto della porta di campionamento successiva.

A tempi prestabiliti, sono stati prelevati 10 ml di soluzione per ogni porta di campionamento. Il campione prelevato è iniettato in appositi contenitori precedentemente etichettati e successivamente sigillati. Per avere un riscontro sulla concentrazione iniziale della soluzione contaminante viene campionata anche la soluzione in ingresso.

Durante tali prove viene determinata la conducibilità idraulica per studiarne l'eventuale variazione nel tempo.

#### 4.8 Strumentazione per l'analisi dei contaminanti

Per valutare l'efficienza di rimozione dei mezzi reattivi e la loro interazione con le soluzioni contaminate, sono stati utilizzati i seguenti strumenti: un multimetro, un fotometro, un ICP/OES e un cromatografo a scambio ionico.

#### 4.8.1 Multimetro

Il multimetro utilizzato è un Multiparametro portatile modello PCD65 (figura 4.16). La strumentazione consente la determinazione di: pH, potenziale di ossido riduzione (mV) (ORP-Redox), ISE (ioni selettivi), Conducibilità, TDS, Salinità, Resistività, Ossigeno disciolto e temperatura.



Figura 4.16: Immagine multimetro

#### 4.8.2 Fotometro

Il fotometro impiegato (WTW Photolab S12) permette la misura del COD (Chemical Oxygen Demand) usando specifici reagenti in forma liquida o in polvere (figura 4.17). Lo strumento è in grado di determinare la concentrazione di una certa sostanza in soluzione acquosa attraverso la colorazione della stessa da parte di un apposito reagente. Il campione da analizzare viene ossidato con una soluzione solforica calda di bicromato potassico e solfato d'argento come catalizzatore. Dallo spettro di assorbimento del colore componente il fotometro “filtra” una certa lunghezza d'onda: da questa viene calcolato il valore di misura.

Il test in questione rileva composti organici ed inorganici ossidabili con bicromato, ad eccezione di alcuni eterocicli (p. es. piridina), composti di azoto quaternario e idrocarburi facilmente volatili. Per concentrazioni di sostanze estranee superiori a quelle riportate in tabella 4.11, vi possono essere delle possibili interferenze.

Tabella 4.11– Concentrazioni sostanze estranee [mg/l ] o[ %]

Cl <sup>-</sup>	Cr <sup>3+</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
2500	100	10	25	50	10	20 %	20 %	20 %

Nel caso in cui le concentrazioni siano maggiori, è necessario diluire i campioni con acqua distillata prima della determinazione del COD.

Nell'ambito della presente ricerca, il test è stato effettuato diluendo i campioni con acqua distillata in un rapporto 1/10 per l'eccessiva concentrazione dei solfati e cloruri. La soluzione contaminata

è stata iniettata all'interno della cuvetta di reazione, mantenuta successivamente, all'interno di un termoreattore preriscaldato, ad una temperatura di 148 °C per 2 ore. Una volta raffreddata la cuvetta è stata inserita nel fotometro a filtro "pHotoLab S12", ed è stato letto il valore del COD (figura 4.17).



Figura 4.17: Fotometro a filtro PhotoLab S12

### 4.8.3 ICP/OES

La spettrometria ad emissione atomica accoppiata induttivamente al plasma d'argon (Inductively Coupled Plasma) con rivelatore ottico (ICP-OES) è una tecnica utilizzata per la determinazione di elementi inorganici presenti in matrici diverse, ed è attualmente una delle metodologie analitiche frequentemente utilizzate nella determinazione dei metalli pesanti a concentrazioni dell'ordine dei  $\mu\text{g/l}$  (ad esempio Cu, Zn, Pb, Al). Questa tecnica analitica è molto diffusa anche per la determinazione di macro elementi come Ca, Mg, Na, K, S e Si a concentrazioni dell'ordine dei  $\text{mg/l}$ .

Lo strumento è costituito dalla torcia per ICP dove viene generato il plasma ed introdotto il campione nebulizzato in argon, e dalla parte ottica che raccoglie e quantifica l'intensità luminosa emessa dagli elementi analizzati (figura 4.18). Lo stato di plasma viene generato all'interno della torcia per scarica priva di elettrodi nel gas argon ed è mantenuto dall'energia accoppiata ad esso da parte di un generatore di radiofrequenza (27,12 o 40,68 MHz). In queste condizioni si possono raggiungere temperature comprese tra 7000 e 10000 K, condizione in cui tutti gli elementi presenti nel campione nebulizzato in argon raggiungono un livello energetico superiore al loro stato fondamentale. Gli elettroni dell'atomo, eccitati, tornano poi allo stato fondamentale per via diretta oppure attraverso livelli energetici intermedi. In questi passaggi avviene l'emissione di quanti di energia luminosa che genera uno spettro di emissione a diverse lunghezze d'onda (righe). Ciascuna riga dello spettro è originata da una particolare transizione elettronica tra due differenti livelli energetici, e poiché ciascuna specie atomica è caratterizzata da una serie di possibili stati o livelli energetici, gli atomi producono un proprio spettro di emissione caratteristico. L'intensità

di una riga spettrale dipende sia dalla probabilità della transizione sia dal numero di atomi che sono in grado di effettuarla. Poiché il numero di atomi eccitati è rapportabile al numero complessivo di atomi presenti è possibile stabilire una buona relazione lineare tra l'intensità della radiazione elettromagnetica emessa e la concentrazione degli atomi presenti.

A causa dei fenomeni di emissione contemporanea da parte di tutti gli elementi presenti, con questa metodologia vi sono molte interferenze spettrali con sovrapposizioni di righe di emissione provenienti da elementi diversi. Pertanto, con tale tecnica analitica è necessario attuare un attento controllo degli elementi interferenti e determinare ogni analita ad almeno due linee di emissione diverse, confrontando tra loro i valori attenuati. Tutte le radiazioni luminose emesse, vengono raccolte da uno spettrometro normalmente operante nella regione spettrale compresa dall'ultravioletto al vicino infrarosso (170 a 800 nm), ed al fine di separare al meglio le linee di emissione dei diversi elementi (analiti ed interferenti), questi spettrometri devono avere una elevata risoluzione spettrale. Tale risoluzione è tipicamente compresa tra 0,006 e 0,012 nm per lunghezze d'onda comprese tra 170 e 280 nm, 0,012 e 0,030 nm tra 250 e 500 nm e 0,030 e 0,080 nm per le lunghezze d'onda superiori a 500 nm.

Per effettuare la determinazione analitica il campione viene prelevato in modo automatico e trasportato al nebulizzatore pneumatico tramite una pompa peristaltica. L'aerosol prodotto dal nebulizzatore pneumatico o ultrasonico (rispettivamente circa 1-3 % o 4-6 % del campione prelevato) attraversa una camera di espansione e poi raggiunge il plasma. Qui in seguito a fenomeni di eccitazione termica, avviene la produzione dello spettro di emissione luminosa composto dalle linee caratteristiche degli elementi presenti. La determinazione quantitativa degli analiti presenti nel campione avviene per confronto delle intensità dei segnali ottenuti sul campione, rispetto a soluzioni di riferimento multielemento a concentrazione nota.

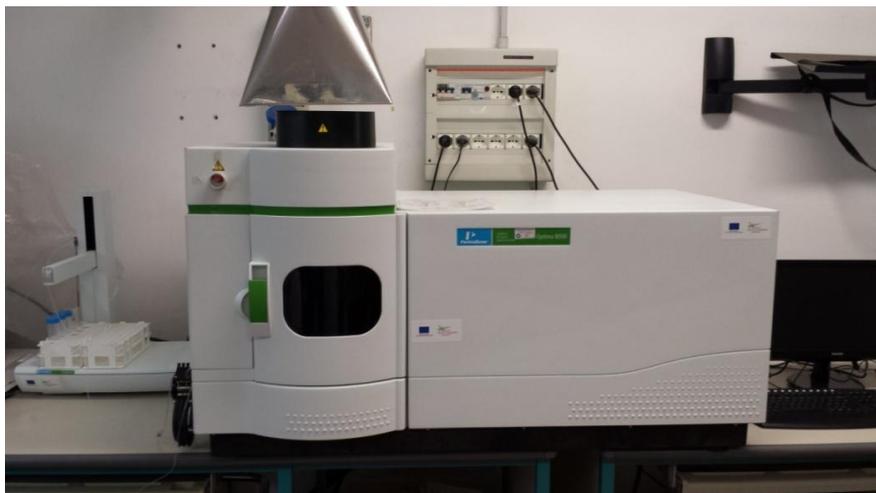


Figura 4.18: Spettrofotometro ad assorbimento atomico.

#### 4.8.4 Cromatografo a scambio ionico

Il cromatografo a scambio ionico impiegato (Metrohm 883 basic IC plus) consente le analisi di anioni e cationi (ad esempio ammonio, nitriti, nitrati, solfati, cloruri). La cromatografia è un metodo di analisi che, in generale, sfrutta la diversa affinità delle molecole nei confronti di due fasi diverse, quella fissa e quella mobile. Questa tecnica di analisi permette di riconoscere e separare gli ioni di un campione attraverso uno scambio ionico che avviene tra la fase mobile (o eluente) che contiene il campione e la fase stazionaria (o fissa) che si trova all'interno della colonna. La cromatografia di scambio ionico utilizza come fasi fisse solidi impaccati ai quali sono fissati gruppi ionizzati, imbevuti di solvente; la struttura solida a cui possono essere legati questi gruppi è nella maggior parte dei casi un copolimero reticolato (polistirene - divinilbenzene). Il campione è introdotto nella fase mobile, che può essere un gas, un liquido o un fluido supercritico; la fase mobile viene fatta eluire in continuo attraverso la fase stazionaria che si trova all'interno di una colonna. Ponendo all'uscita della colonna un rivelatore che misuri la concentrazione del soluto nell'eluente (cioè la fase mobile che esce dalla colonna) e riportando il segnale in funzione del tempo si può ottenere un cromatogramma.

La posizione dei picchi sull'asse dei tempi, o tempo di ritenzione, serve per identificare i componenti del campione (figura 4.19)

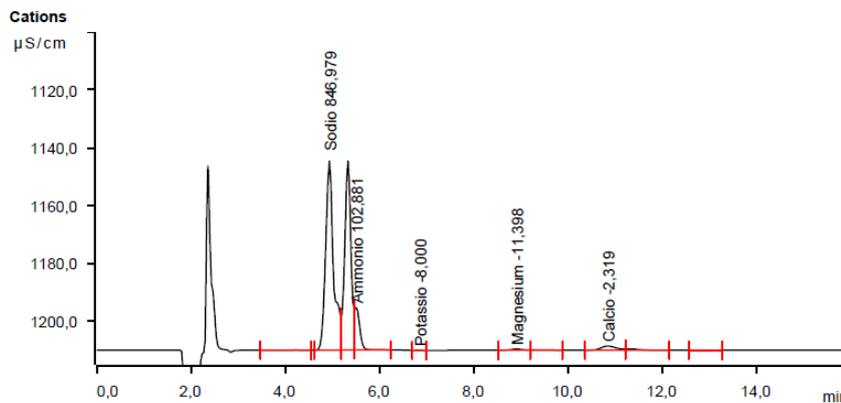


Figura 4.19: Esempio di cromatogramma

Il tempo di ritenzione  $t_R$  è il tempo che impiega un componente della miscela iniettata ad uscire dalla colonna o, tecnicamente, ad essere rivelato come picco dal detector. L'area sottesa dai picchi è proporzionale alla quantità di ogni singolo componente e può essere utilizzata a scopo quantitativo. Si riporta, di seguito, un immagine dell'apparecchiatura utilizzata (figura 4.20)



Figura 4.20: Cromatografo a scambio ionico.

## 5 Batch test e programma sperimentale

Durante lo svolgimento della presente ricerca, al fine di eseguire una prima selezione di materiali reattivi nei confronti del percolato, sono state condotte prove in batch, mediante l'utilizzo dell'apparecchiatura descritta nel precedente capitolo. I materiali reattivi testati sono stati il  $\text{Fe}^0$ , il CAG, la pomice, la zeolite A, le miscele  $\text{Fe}^0$ -CAG e  $\text{Fe}^0$ -pomice. Tali materiali sono stati posti in contatto con due percolati sintetici e con soluzioni monocontaminate. Il programma sperimentale seguito è riportato in tabella 5.1:

Tabella 5.1: Programma sperimentale delle prove batch

<b>Materiale reattivo</b>	<b>Soluzione contaminata</b>
$\text{Fe}^0$	Percolato acido organico
CAG	Percolato acido organico
Mix $\text{Fe}^0$ -CAG r. p. 50:50	Percolato acido organico
Mix $\text{Fe}^0$ -CAG r. p. 30:70	Percolato acido organico
Zeolite A	Percolato acido organico con acidi umici
$\text{Fe}^0$	$\text{NH}_4^+$
CAG	$\text{NH}_4^+$
Pomice	$\text{NH}_4^+$
Mix $\text{Fe}^0$ -Pom r. p. 30:750	$\text{NH}_4^+$
Mix $\text{Fe}^0$ -CAG r. p. 30:70	$\text{NH}_4^+$
$\text{Fe}^0$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
CAG	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Pomice	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Mix $\text{Fe}^0$ -Pom r. p. 30:70	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Mix $\text{Fe}^0$ -CAG r. p. 30:70	$\text{CH}_3\text{COOH}$

Le prove sono state condotte utilizzando vials da 60 ml, contenenti 54 ml di soluzione a contatto con 5,4 gr di mezzo reattivo, mantenendo un rapporto solido-liquido di 1:10. Le provette, sigillate mediante opportuni tappi, sono state mantenute in agitazione per prefissati periodi di tempo. Il prelievo delle soluzioni è stato effettuato, sacrificando i campioni, a intervalli di tempi prefissati e sono state eseguite misure di pH e potenziale elettrico (Eh). Tali campioni, dopo essere stati centrifugati, per rimuovere il particolato presente sono stati diluiti ed analizzati, per valutare l'efficienza di rimozione di metalli pesanti, anioni, cationi e sostanza organica. Per valutare l'efficienza di rimozione nei confronti di anioni e cationi i campioni sono stati sottoposti ad analisi in cromatografia ionica mediante un cromatografo a scambio ionico (Metrohm 883 basic IC plus). Per via della composizione del percolato oggetto di studio, prima di avviare le analisi, è stato

necessario non solo centrifugare i campioni, ma in seguito filtrare gli stessi attraverso un filtro in nylon da 0,45  $\mu\text{m}$  e successivamente attraverso un filtro, attivato con metanolo, per eliminare la sostanza organica. Le fasi di centrifugazione e filtrazione sono di fondamentale importanza, al fine di non compromettere l'integrità dello strumento e commettere errori di misura. Per la misura delle concentrazioni dei metalli pesanti, i campioni sono stati analizzati mediante uno spettrometro ad emissione atomica accoppiata induttivamente al plasma (ICP-OES). In questo caso i campioni sono stati preventivamente centrifugati.

### 5.1 Interpretazione dei risultati

I risultati ottenuti dalle prove batch sono stati interpretati considerando la concentrazione relativa  $C/C_0$ , in cui  $C$  è la concentrazione rilevata in un generico istante di tempo  $t$  e  $C_0$  la concentrazione iniziale, in funzione della durata della prova. Per valutare la capacità di rimozione del mezzo reattivo è stata definita la rimozione specifica (SR) attraverso la seguente equazione:

$$SR = \frac{m_{\text{rim}}}{m_{\text{mez.rea}}} \quad \text{Eq. 5.1}$$

in cui  $m_{\text{rim}}$  è la massa di contaminante rimossa, mentre  $m_{\text{mez.rea}}$  è la massa di mezzo reattivo impiegata.

L'efficienza di rimozione è stata determinata attraverso l'equazione 5.2:

$$E = \frac{m_{\text{rim}}}{m_{\text{imm}}} \times 100 \quad \text{Eq. 5.2}$$

con  $m_{\text{imm}}$  pari alla massa di contaminante iniziale.

### 5.2 Prima serie di prove: batch test con percolato acido organico

La prima serie di prove, è stata condotta utilizzando come soluzione contaminata percolato acido organico, la cui composizione è riportata in tabella 4.8.

Le analisi effettuate per mezzo dello strumento ICP/OES (Perkin Elmer OPTIMA 8000) hanno fornito le concentrazioni residue dei metalli pesanti. Nota la concentrazione iniziale dei vari contaminanti, è stato possibile calcolare la concentrazione relativa ( $C/C_0$ ) e diagrammarla in funzione del tempo (figura 5.1). Dai grafici si evince come sia il CAG che il  $\text{Fe}^0$  rimuovano

efficientemente rame, nichel e zinco. Il rame viene completamente rimosso in tutti i casi osservati, mentre nichel e zinco sono rimossi con efficienze minori utilizzando, rispettivamente, CAG e  $Fe^0$ . L'utilizzo delle miscele  $Fe^0$ -CAG, grazie alla sinergia dei differenti meccanismi di reazione, caratteristici dei due materiali, permette una migliore rimozione dello zinco, nel caso di impiego della miscela a r.p. 30:70, e la totale e simultanea rimozione di tutti e tre i contaminanti (nel caso della miscela a r.p. 50:50) (figura 5.1 c).

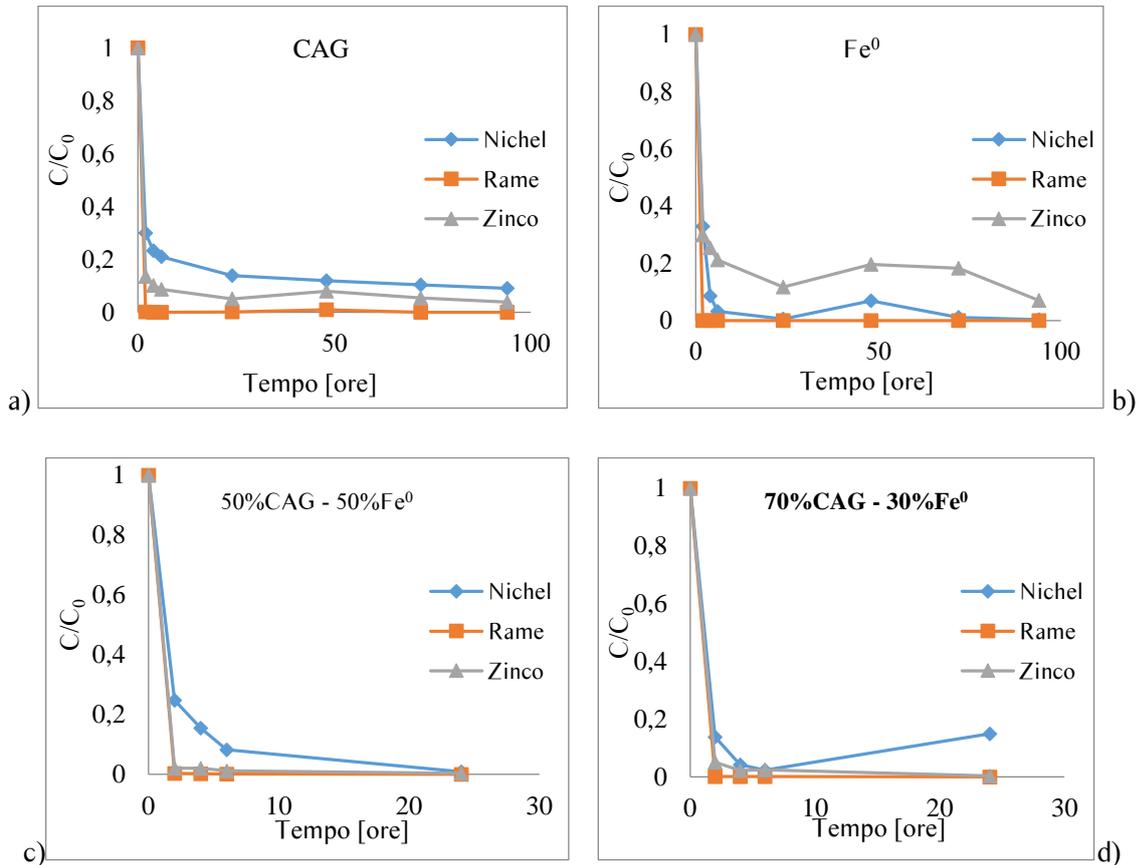


Figura 5.1: Concentrazione relativa di rame, nichel e zinco per i batch test con: a) CAG b)  $Fe^0$  c)  $Fe^0$ -CAG (50:50) d)  $Fe^0$ -CAG (30:70).

Il miglioramento dell'efficienza di rimozione è dovuto alla presenza del  $Fe^0$ , che grazie alla sua reattività, riduce l'esaurimento dei siti di adsorbimento, incrementando la vita utile del CAG (Zhou, et al., 2014). Le prove condotte hanno dimostrato, in accordo agli autori Hao, et al., (2005), una più rapida e maggiore efficienza di rimozione del rame rispetto al nichel.

Tabella 5.2: Risultati batch test con percolato acido organico

Mezzo reattivo	Contaminanti	Rim. % Cu	Rim. specifica Cu [g/g]	Rim. % Ni	Rim. Specifica Ni [g/g]	Rim. % Zn	Rim. specifica Zn [g/g]
CAG	Cu 2 [mg/l]	99,8	2,00E-05				
Fe <sup>0</sup>	Cu 2 [mg/l]	100	2,00E-05				
Fe <sup>0</sup> - CAG (50:50)	Cu 2 [mg/l]	99,7	1,99E-05				
Fe <sup>0</sup> - CAG (30:70)	Cu 2 [mg/l]	99,7	1,99E-05				
CAG	Ni 2 [mg/l]			86,1	1,72E-05		
Fe <sup>0</sup>	Ni 2 [mg/l]			99,5	1,99E-05		
Fe <sup>0</sup> - CAG (50:50)	Ni 2 [mg/l]			99,2	1,98E-05		
Fe <sup>0</sup> - CAG (30:70)	Ni 2 [mg/l]			85	1,70E-05		
CAG	Zn 2 [mg/l]					94,9	9,49E-05
Fe <sup>0</sup>	Zn 2 [mg/l]					88,4	8,84E-05
Fe <sup>0</sup> - CAG (50:50)	Zn 10[mg/l]					99,7	9,97E-05
Fe <sup>0</sup> - CAG (30:70)	Zn 10 [mg/l]					99,7	9,97E-05

Le analisi in cromatografia ionica, hanno permesso di verificare la rimozione di cloruri, solfati e ammonio. In figura 5.2 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni relative nel tempo.

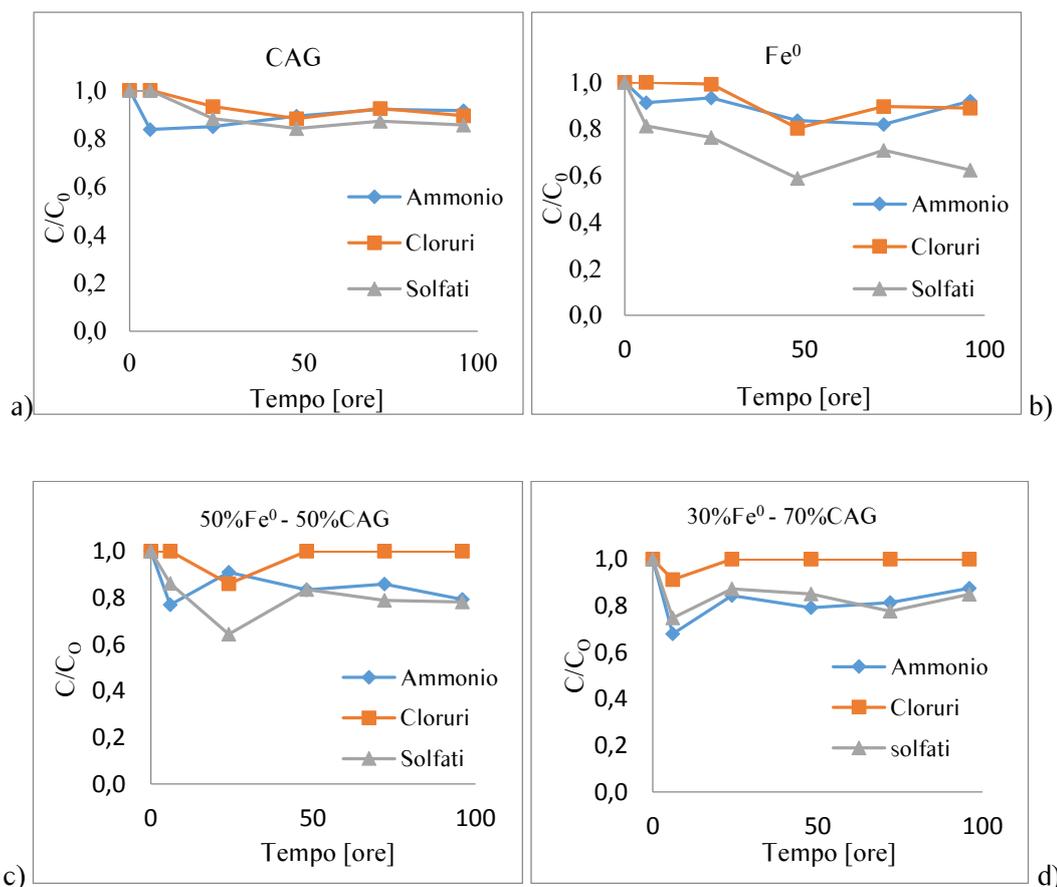


Figura 5.2: Variazione della concentrazione relativa di anioni e cationi nel tempo, per i batch test con: a) CAG, b) Fe<sup>0</sup>, c) 50%Fe<sup>0</sup> - 50%CAG d) 30%Fe<sup>0</sup> - 70%CAG

In questo caso i risultati ottenuti, hanno dimostrato una scarsa efficienza di rimozione dei suddetti contaminanti. In particolare il mezzo reattivo con minore efficacia è risultato essere il CAG, mentre il  $\text{Fe}^0$  consente la rimozione di oltre il 40% per i solfati e di circa il 20-30% per cloruri e ammonio. Dai grafici si evince una migliore efficienza di rimozione delle miscele  $\text{Fe}^0$ -CAG rispetto al CAG utilizzato singolarmente. La miscela a r.p. 50:50 sembra consentire performance migliori rispetto a quello con un minor contenuto di  $\text{Fe}^0$ . Ciò sembrerebbe essere in perfetto accordo con gli studi condotti dagli autori Zhou, et al., (2014), secondo i quali quantitativi maggiori di  $\text{Fe}^0$  migliorano la reattività del CAG. Il grafico di figura 5.2 b) evidenzia una riduzione dei solfati di circa il 50% verso le 48 ore di interazione. Tale riduzione è dovuta alla probabile precipitazione sotto forma di solfuri metallici.

In tabella 5.3 sono riportati i valori di pH e Eh misurati nel corso delle prove:

Tabella 5.3: Determinazione di pH e Eh

Tempo di prova [ore]	CAG		$\text{Fe}^0$		50% $\text{Fe}^0$ -50%CAG		30% $\text{Fe}^0$ -70%CAG	
	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh
0	5	93,1	5	93,1	5	93,1	5	93,1
2	7,23	-16	7,19	-13,7	7,5	-30	7,53	-31,5
4	7,37	-25	7,59	-26,7	7,92	-48,3	7,63	-36,8
6	7,46	-28,1	7,63	-37,2	7,93	-55,2	7,62	-36,3
24	7,52	-31,1	7,92	-45,5	7,92	-56,5	7,9	-50,3
48	7,48	-30,4	7,95	-47,5	7,97	-55,2	7,93	-52,3
72	7,74	-42,2	7,96	-29,8	7,95	-54	7,97	-54,8
94	7,7	-40	7,9	-50,8	7,95	-54,8	8	-59,3

Dai dati si evince un rapido incremento del pH in corrispondenza della massima efficienza di rimozione dei contaminanti. Successivamente i valori si mantengono costanti.

### 5.3 Seconda serie di prove: batch test con percolato acido organico con acidi umici

La seconda serie di prove è stata condotta per valutare l'efficienza di trattamento della zeolite verso il percolato sintetico, la cui composizione (identica al precedente, ma con l'aggiunta di acidi umici) è riportata in tabella 4.8. I campioni, preparati secondo un rapporto S/L pari a 1/10 (tabella 5.4), sono stati prelevati dopo 2, 4, 6, 24, 48, 72 e 96 ore di agitazione.

Tabella 5.4: Specifiche dei batch test condotti utilizzando la zeolite

solido (gr)	liquido (ml)	S/L
5,2	52	1/10

I valori di pH ed Eh misurati nei campioni prelevati durante il corso della prova, e riassunti in tabella 5.5, hanno evidenziato un leggero incremento del pH ed una lieve riduzione dell'Eh.

Tabella 5.5: Valori di pH/Eh ottenuti da batch test eseguiti utilizzando zeolite come mezzo reattivo

Tempo trascorso [ore]	pH	Eh
2	5,26	62
4	5,27	56,7
6	5,38	51,7
24	5,57	41,2
48	5,72	33,7
72	5,81	28,7
94	5,87	25,3

I campioni prelevati sono stati analizzati per determinare le concentrazioni di metalli pesanti anioni e cationi. Le analisi nei confronti dei metalli pesanti hanno fornito i risultati riportati in figura 5.3.

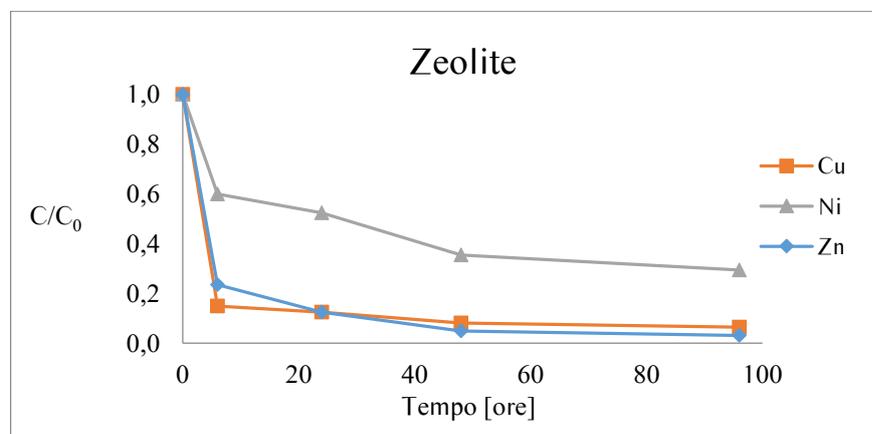


Figura 5.3: Variazione delle concentrazioni nel tempo di metalli pesanti, relative all'utilizzo di zeolite granulare

Dal grafico si evince come il rame e lo zinco vengano rapidamente rimossi già a partire dall'inizio della prova, mentre per il nichel la rimozione avviene più lentamente e con efficienze minori. Nella tabella 5.6 si riportano i risultati acquisiti dalle analisi con cromatografo a scambio ionico (cationi e anioni).

Tabella 5.6: Risultati analisi anioni e cationi

Tempo trascorso [ore]	Cloruri [mg/l]	Solfati [mg/l]	Ammonio [mg/l]
0	1765,58	261,17	615
6	1765,58	261,17	117
24	1765,58	261,17	128
48	1765,58	261,17	248
96	1765,58	261,17	119

Come si può osservare in Figura 5.4 (in cui è riportata la concentrazione relativa di ammonio in funzione della durata della prova) la zeolite riesce a rimuovere significativamente l'ammonio con efficienza pari a circa l'80%, mentre risulta del tutto inefficiente per cloruri e solfati.

La zeolite, grazie alla sua elevata superficie specifica e alle alte concentrazioni di ioni, consente la rimozione dell'ammonio e di altri contaminanti, attraverso reazioni di scambio cationico (Dong, et al., 2009) (equazione 5.3).



Le capacità di scambio ionico della zeolite conferiscono a tale minerale ottime efficienze di rimozione di metalli pesanti, ammonio e molti altri contaminanti. Tuttavia, la presenza di alcuni metalli alcalini e alcalino-terrosi, solfati, carbonati e sostanza organica naturale, possono avere effetti negativi sulle sue capacità di rimozione. Questo potrebbe spiegare la non brillante performance nella rimozione del nichel, osservabile dal grafico di figura 5.3 (Dong, et al., 2009).

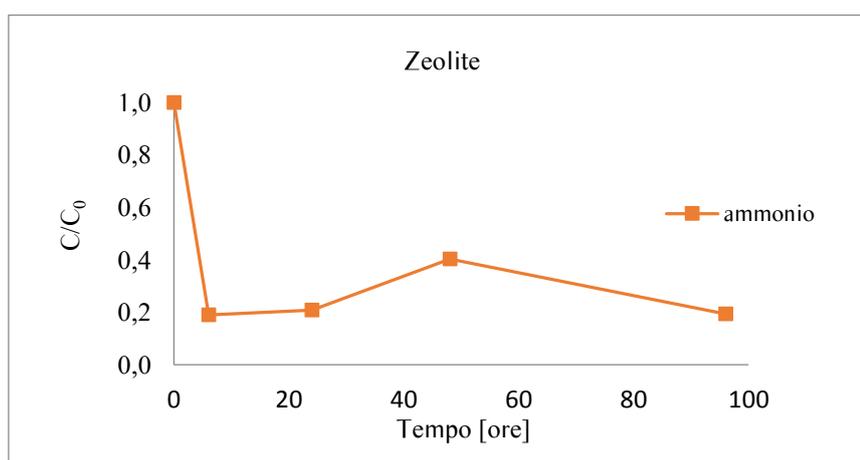


Figura 5.4: Andamento della concentrazione relativa ( $C/C_0$ ) di ammonio nel tempo per batch test eseguiti sulla zeolite

#### 5.4 Terza serie di prove: Batch test con soluzioni monocontaminate

I risultati ottenuti dalla prima e seconda serie di prove, hanno manifestato la complessità di trattamento del percolato, mediante i materiali reattivi utilizzati. Dati di letteratura, dimostrano la reattività di  $\text{Fe}^0$ , CAG e zeolite sia verso contaminanti inorganici (ad esempio  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) sia verso i metalli pesanti (Thiruvengkatachari, et al., 2008). Inoltre, zeolite e CAG consentono ottime efficienze di rimozione anche del COD (Zhou, et al., 2014). Dalle prove condotte impiegando gli stessi materiali sopraccitati, non è stato possibile osservare rimozioni significative dell'ammonio e della sostanza organica contenuti nei percolati sintetici utilizzati. Ciò deriva dalla possibile competizione tra i contaminanti quando questi sono presenti simultaneamente in soluzione (come in un percolato) e quindi dalla selettività di reazione dei mezzi granulari oggetto della sperimentazione. Pertanto, si è deciso di eseguire una terza serie di prove, impiegando soluzioni monocontaminate. In particolare, sono state utilizzate quattro soluzioni contenenti rispettivamente ammonio, cloruri, solfati e acido acetico (tabella 4.10). I materiali reattivi impiegati sono:  $\text{Fe}^0$ , CAG, Pomice e  $\text{Fe}^0$  – Pomice (r.p. 30:70).

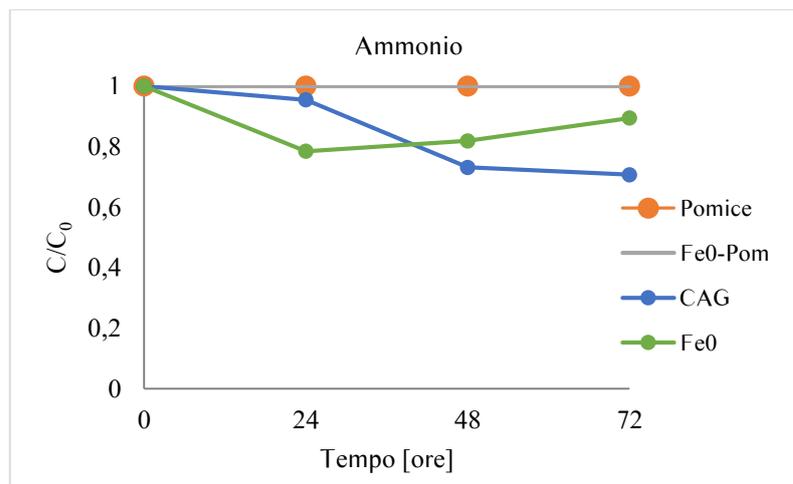


Figura 5.5: Variazione della concentrazione di ammonio nel tempo per la pomice, la miscela  $\text{Fe}^0$ /pomice (r.p. 30:70), il CAG ed il  $\text{Fe}^0$  in prove batch

Il grafico di figura 5.5 evidenzia la totale inefficienza della pomice e della miscela  $\text{Fe}^0$ -pomice, mentre per gli altri due materiali, si osserva una, seppur limitata, efficienza di rimozione che ad esempio, per il CAG si attesta fino a valori non superiori al 30%.

Le prove condotte tramite test rapidi per la misura del COD, si sono dimostrate poco attendibili nel caso dei campioni contenenti  $\text{Fe}^0$ , forse a causa dell'interferenza di questo con la soluzione ossidante contenuta nel kit.

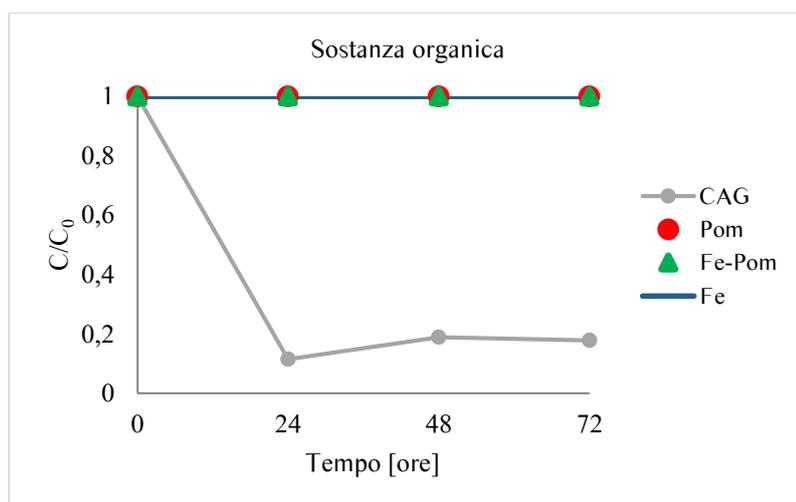


Figura 5.6: Variazione di sostanza organica ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) nel tempo per il CAG, la pomice, la miscela  $\text{Fe}^0$ /pomice (r.p. 30:70) e per il  $\text{Fe}^0$

Risultati interessanti sono stati osservati utilizzando il CAG. Dal grafico di figura 5.6 si evince infatti, come solo il CAG sia in grado di rimuovere la sostanza organica garantendo ottime efficienze di abbattimento.

## 5.5 Rimozione dei contaminanti

Dalle prove condotte è stato possibile osservare la completa rimozione dei metalli pesanti dopo poche ore di attività. I diversi contaminanti sono rimossi secondo differenti meccanismi di reazione.

Il ferro zerovalente, attraverso il processo di “cementazione”, fornisce rimozioni complete del rame. In assenza di ossigeno e ambiente acido, la cementazione induce alla riduzione del contaminante verso forme insolubili. Il processo può essere descritto come una cella galvanica, in cui la reazione chimica che comporta la cementazione del rame è la seguente (Diels et al., 2002; Bartzas et al., 2006; Komintasas et al., 2007):



Il processo avviene perché il potenziale di riduzione del rame è maggiore di quello del ferro ( $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$  and  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$ )

Anche il nichel, grazie al potenziale di riduzione maggiore di quello del ferro, può essere rimosso secondo lo stesso processo (Dries, et al., 2005).

La rimozione dello zinco può essere dovuta alla presenza di numerosi siti di adsorbimento presenti sulle superfici degli ossidi prodotti dalla corrosione del ferro (Dries, et al., 2005).

Per quanto concerne la rimozione mediante zeolite e CAG, si tratta di processi di adsorbimento il cui esito dipende dallo scambio ionico superficiale. L'efficienza di rimozione varia a seconda del contaminante. Inoltre alcune specie chimiche possono competere con gli altri contaminanti per i siti di adsorbimento. Questo fenomeno è stato osservato soprattutto per la sostanza organica naturale che, nel caso di ferro zerovalente, CAG e zeolite influenza significativamente la capacità di reazione verso gli altri contaminanti (Mak, et al., 2011; Dong, et al., 2009).

## 5.6 Conclusioni Batch test

Le prove in batch sono state condotte su  $Fe^0$ , CAG, miscele  $Fe^0$ -CAG a diverso rapporto ponderale, zeolite, miscele  $Fe^0$ -Pom e Pomice, utilizzando due differenti tipologie di percolato acido organico e soluzioni monocontaminate di ammonio, cloruri, solfati e sostanza organica.

Le prove eseguite hanno prodotto risultati soddisfacenti. In particolare dai risultati ottenuti si è evinto quanto segue:

Prima serie di prove:

- Elevata efficienza di rimozione di  $Fe^0$ , CAG, mix  $Fe^0$ -CAG e zeolite nei confronti di Cu, Ni e Zn;
- Il mezzo reattivo più efficiente è risultato essere la miscela  $Fe^0$ -CAG (r.p. 50:50);
- La sequenza di rimozione per il CAG e per le miscele  $Fe^0$ -CAG è  $Cu > Zn > Ni$ ;
- La sequenza di rimozione per il  $Fe^0$  è  $Cu > Ni > Zn$ ;

Seconda serie di prove:

- Elevata efficienza di rimozione dei metalli pesanti da parte della zeolite secondo la sequenza  $Zn > Cu > Ni$ ;
- Efficienze di rimozione dell'ammonio  $>80\%$  per la zeolite;

Terza serie di prove:

- Efficienze di rimozione della sostanza organica  $>80\%$  per il CAG.

## 6 Prove di interazione in colonna

Le prove in colonna possono essere descritte mediante diversi parametri che, possono essere riferiti al mezzo reattivo (volume occupato dal materiale, porosità, pore volume), alle condizioni di prova (tipologia di mezzo reattivo, soluzione contaminata, velocità di filtrazione) o a entrambi. Note la densità apparente e la densità delle particelle di materiale, è possibile determinare la porosità della colonna (equazione 6.1):

$$n = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad \text{Eq. 6.1}$$

dove  $\rho_b$  è la densità apparente ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), pari al rapporto tra il peso del mezzo reattivo presente in colonna (P) e il volume della colonna (V),  $\rho_s$  è la densità del mezzo in colonna ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

Qualora il mezzo reattivo sia una miscela di materiali, la porosità può essere calcolata attraverso le seguenti equazioni:

$$n = \frac{V_v}{V_t} = 1 - \frac{\sum_i \frac{P_i}{\rho_i}}{V_t} \quad \text{Eq. 6.2}$$

in cui  $V_v$  è il volume dei vuoti,  $V_t$  è il volume totale (dato dalla somma del volume dei vuoti e del volume dello scheletro solido)  $P_i$  e  $\rho_i$  sono rispettivamente i pesi e le densità dei materiali costituenti la miscela.

Un altro parametro molto importante è il pore volume (PV), ovvero il volume occupato dal fluido (equazione 6.3):

$$PV = n \cdot V_t \quad \text{Eq. 6.3}$$

Il rapporto tra il PV e la portata del flusso permette di determinare il tempo di residenza idraulica all'interno della colonna (equazione 5.4):

$$t_{\text{res}} = \frac{PV}{Q} \quad \text{Eq. 6.4}$$

Il numero di pore volume che fluiscono attraverso il mezzo reattivo nel tempo “t” è dato dalla seguente espressione:

$$n_{\text{porevolume}} = \frac{t}{t_{\text{res}}} \quad \text{Eq. 6.5}$$

## 6.1 Prove di permeabilità

Le prove di permeabilità permettono di monitorare nel tempo il comportamento idraulico del mezzo reattivo. Durante i test in colonna, sono state condotte prove di permeabilità a carico variabile. Questa tipologia di prove viene eseguita nel caso di materiali a media e bassa permeabilità, poiché, le caratteristiche dell'apparecchiatura consentono di eseguire facilmente le misure del carico idraulico per un esteso campo di valori del coefficiente di permeabilità. L'equazione che esprime la misura di carico variabile, deriva dalla legge di Darcy. La prova si esegue mediante una buretta graduata riempita con la soluzione di interesse. La buretta è collegata alla colonna mediante un tubicino di diametro noto. Indicati con L la lunghezza della colonna [cm], con a la sezione della buretta [cm<sup>2</sup>], con Δh<sub>1</sub> e Δh<sub>2</sub> rispettivamente il livello iniziale e finale del fluido nella buretta [cm] e con t<sub>1</sub> e t<sub>2</sub> rispettivamente il tempo iniziale e finale [s] della prova, il coefficiente di conducibilità idraulica k è dato dall'equazione 6.6:

$$k = \frac{La}{A} \ln \frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} \frac{1}{(t_2 - t_1)} \quad \text{Eq. 6.6}$$

In alcuni casi la conducibilità idraulica è stata determinata mediante l'utilizzo di trasduttori di pressione. Noti i valori di pressione in due punti u<sub>i</sub> è possibile ricavare la conducibilità idraulica. La differenza di carico idraulico ΔH in due punti è data dall'equazione 6.7:

$$\Delta H = \frac{u_1}{\gamma_w} + z_1 - \frac{u_2}{\gamma_w} - z_2 \quad \text{Eq. 6.7}$$

Dove γ<sub>w</sub> è la densità dell'acqua (9,81 KN/m<sup>3</sup>), z<sub>1</sub> – z<sub>2</sub> è la differenza di quota tra due punti.

La differenza di carico ΔH può essere espressa in funzione del gradiente idraulico i, dato dal rapporto tra la differenza di carico e lo spessore sul quale avviene la perdita del carico (L) tramite l'equazione 6.8:

$$\Delta H = i \cdot L \quad \text{Eq. 6.8}$$

Il gradiente idraulico può essere interpretato in funzione della conducibilità idraulica per mezzo della legge di Darcy,  $v=ki$ , in cui la velocità di Darcy  $v$  può essere espressa in funzione della portata  $Q$  di flusso in entrata alla colonna e dell'area  $A$  della colonna (equazione 6.9).

$$\Delta H = i \cdot L = \frac{v}{K} \cdot L = \frac{Q}{A \cdot K} \cdot L \quad \text{Eq. 6.9}$$

La conducibilità idraulica  $k$  può essere ricavata dall'equazione equazione 6.10:

$$k = \frac{\frac{L \cdot Q}{A}}{\left( z_1 - z_2 + \frac{u_1}{\gamma_w} - \frac{u_2}{\gamma_w} \right)} \quad \text{Eq. 6.10}$$

La conducibilità idraulica in cm/sec è data dall'equazione 6.11:

$$k = \left| \frac{L \cdot Q \cdot \gamma_w}{A \left[ \gamma_w (z_1 - z_2) + (u_1 - u_2) \right]} \right| \quad \text{Eq. 6.11}$$

dove  $L$  è la distanza [m] tra due trasduttori,  $Q$  è la portata di flusso erogata dalla pompa peristaltica [cm<sup>3</sup>/min],  $A$  è l'area della colonna [cm<sup>2</sup>],  $u_1 - u_2$  è la differenza di pressione tra punti [1kPa=kN/m<sup>2</sup>],  $z_1 - z_2$  è la distanza tra due trasduttori [m] e  $\gamma_w$  è la densità dell'acqua [kN/m<sup>3</sup>].

## 6.2 Programma sperimentale

Nel corso della presente ricerca sono state eseguite, presso il Laboratorio di Geotecnica del Dipartimento di Ingegneria Civile, dell'Energia, dell'Ambiente e dei Materiali dell'Università Mediterranea di Reggio Calabria, le prove in colonna sui drenaggi reattivi, utilizzando gli stessi percolati sintetici delle prove in batch, la cui composizione è stata descritta nel capitolo 4. Le prove sono state eseguite per testare la reattività di Fe<sup>0</sup>, di carbone attivo granulare (CAG), di una miscela Fe<sup>0</sup> – CAG, di zeolite e di una miscela Fe<sup>0</sup> – pomice. Nello specifico sono state condotte tre serie di prove. La prima serie è stata condotta per valutare l'efficienza di rimozione di Fe<sup>0</sup> e

CAG nei confronti del percolato acido organico. Successivamente si è deciso di utilizzare un percolato più completo dal punto di vista organico, pertanto nella seconda serie è stato utilizzato il percolato acido organico con acidi umici e i mezzi reattivi impiegati sono stati il Fe<sup>0</sup>, una miscela Fe<sup>0</sup>-CAG e la zeolite. Infine, la terza serie di prove, è stata condotta utilizzando 4 mezzi reattivi posti in serie (una miscela Fe<sup>0</sup>-pomice, una miscela Fe<sup>0</sup>-CAG, la zeolite ed il CAG) al fine di validare i risultati dei batch test condotti con soluzioni mono-contaminate, e valutare la rimozione selettiva dei diversi mezzi reattivi nei confronti dei contaminanti presenti in un percolato. In tabella 6.1 sono riassunte le specifiche delle prove in colonna condotte.

Tabella 6.1: Programma sperimentale di prove in colonna

Mezzo reattivo	Soluzione contaminata	Velocità di filtrazione [cm/min]	Velocità di filtrazione [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> *giorno]
Fe <sup>0</sup>	Percolato acido organico	0,027	3,93E-01
CAG	Percolato acido organico	0,027	3,93E-01
CAG	Percolato acido organico	0,0054	7,86E-02
Mix Fe <sup>0</sup> - CAG (30:70)	Percolato acido organico con acidi	0,0054	7,86E-02
Fe <sup>0</sup>	Percolato acido organico con acidi	0,027	3,93E-01
Zeolite	Percolato acido organico con acidi	0,027	3,93E-01
Fe <sup>0</sup> -Pom-Fe <sup>0</sup> -CAG-Zeolite-CAG	Percolato acido organico con acidi	0,027	3,93E-01

### 6.3 Prima serie di prove: prove in colonna con percolato acido organico

Durante questa prima serie sono state eseguite tre prove in colonna, delle quali due condotte ad una velocità di filtrazione pari a 0,027 cm/min e utilizzando, rispettivamente, Fe<sup>0</sup> e CAG ed una terza, sempre utilizzando CAG, ma utilizzando una minore velocità di filtrazione, pari a 0,0054 cm/min. Quest'ultima prova è stata eseguita per valutare gli effetti della riduzione della velocità di filtrazione (e quindi dell'aumento del tempo di residenza del contaminante all'interno della colonna), sull'efficienza di rimozione del contaminante.

Tabella 6.2: Prove in colonna – Prima serie di prove

Mezzo reattivo	CAG [g]	Fe <sup>0</sup> [g]	Soluzione contaminata	Velocità di filtrazione [cm/min]	Durata ore
Fe <sup>0</sup>	-	500	Percolato acido organico	0,027	4000
CAG	477	-	Percolato acido organico	0,027	3000
CAG	480		Percolato acido organico	0,0054	4000



Figura 6.1: Foto delle prove in colonna condotte con percolato acido organico

#### 6.4 Risultati prova in colonna effettuata utilizzando il Ferro zero valente

La prova è stata condotta inserendo 500 g di materiale reattivo all'interno della colonna, ottenendo uno spessore pari a circa 6 cm. La soluzione contaminata utilizzata è il percolato acido organico (tabella 4.8), mentre la velocità di filtrazione imposta è pari a 0,027 cm/min.

I grafici illustrati nelle figure 6.2, 6.3 e 6.4 rappresentano le variazioni della concentrazione relativa di Cu, Ni e Zn lungo lo spessore di mezzo reattivo, per fissati intervalli di tempo in corrispondenza dei quali sono stati eseguiti i campionamenti.

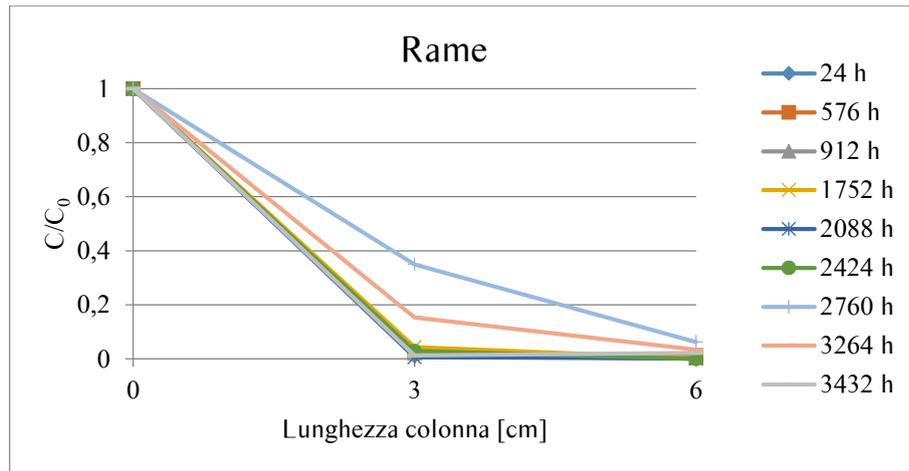


Figura 6.2: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

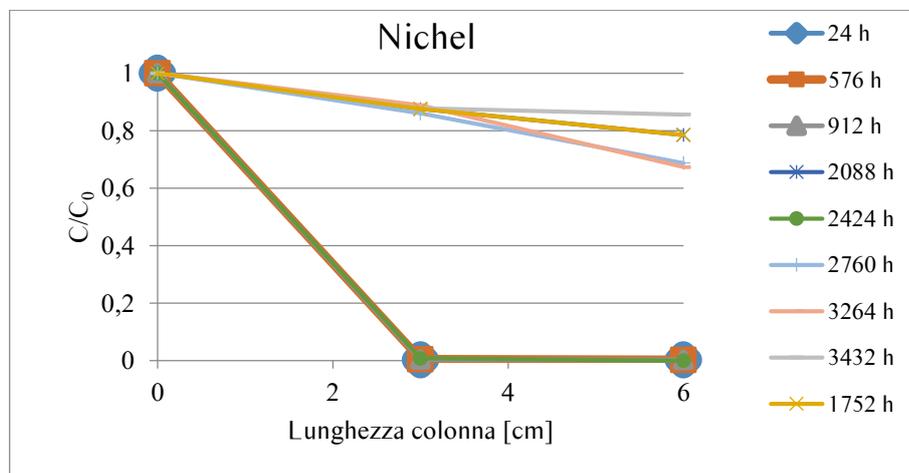


Figura 6.3: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

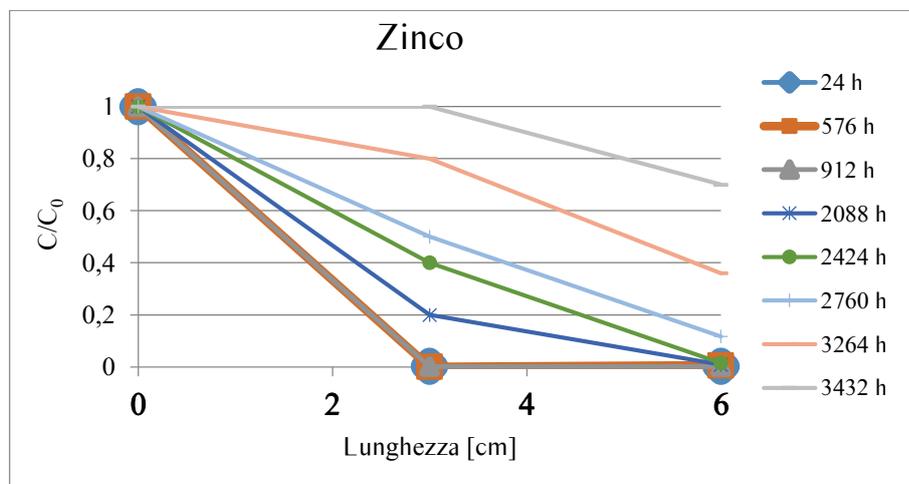


Figura 6.4: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

I risultati ottenuti evidenziano l'ottima efficienza di rimozione del  $\text{Fe}^0$  nei confronti del Cu e la buona efficienza nei confronti di Ni e Zn. In particolare, con riferimento al Cu (figura 6.2) è possibile osservare la sua totale rimozione, lungo lo spessore impiegato, per tutta la durata della prova. Tale rimozione potrebbe essere dovuta al processo di cementazione, che permette la riduzione del rame a forme insolubili (Diels et al., 2002; Bartzas et al., 2006; Komintas et al., 2007). Il nichel invece, è rimosso completamente per oltre 900 ore di prova (figura 6.3), successivamente si assiste ad una considerevole riduzione di efficienza, per poi ritornare, in maniera inspiegabile, a valori di efficienza ottimali a 2000 ore dall'inizio della prova. Oltre 2700 ore di prova l'efficienza di rimozione del mezzo è inferiore al 30%.

Lo zinco viene completamente rimosso per oltre 2000 ore di prova (figura 6.4). A partire da tale intervallo di tempo si assiste alla riduzione dell'efficienza di rimozione lungo la colonna. Superate le 3000 ore di prova, si ha l'esaurimento della reattività dei primi 3 cm di spessore, mentre all'outlet si riscontra un'efficienza di rimozione del 30%. Il processo di rimozione può essere dovuto alla formazione di idrossidi ( $\text{ZnOH}^+$ ) che possono essere adsorbiti dagli ossidi di ferro (Cornell & Schwertmann, 1996; Stumm & Morgan, 1996).

Le analisi in cromatografia ionica condotte sui campioni hanno permesso di valutare l'efficienza di rimozione di ammonio, solfati e cloruri (figure 6.5, 6.6 e 6.7).

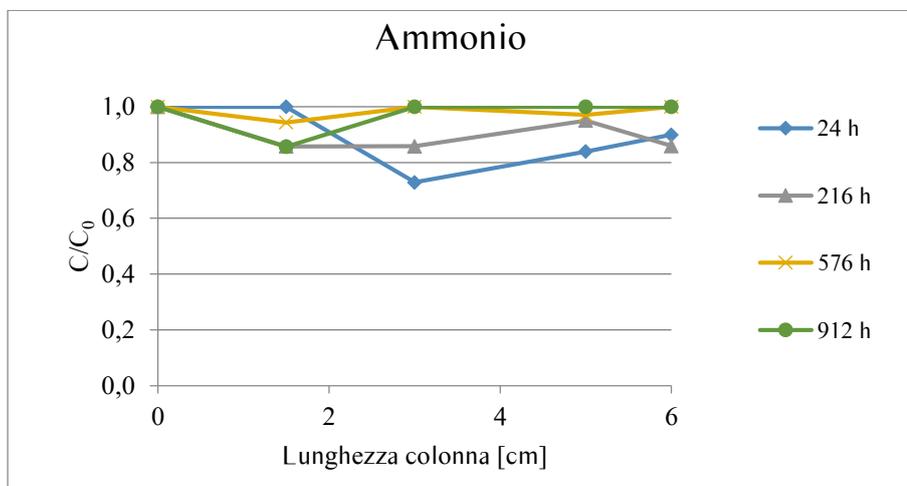


Figura 6.5: Concentrazione relativa di Ammonio in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

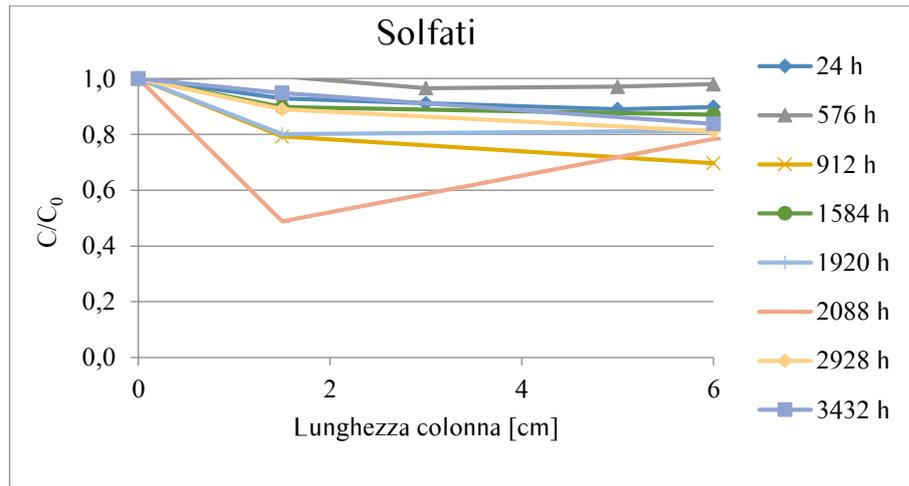


Figura 6.6: Concentrazione relativa di Solfati in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

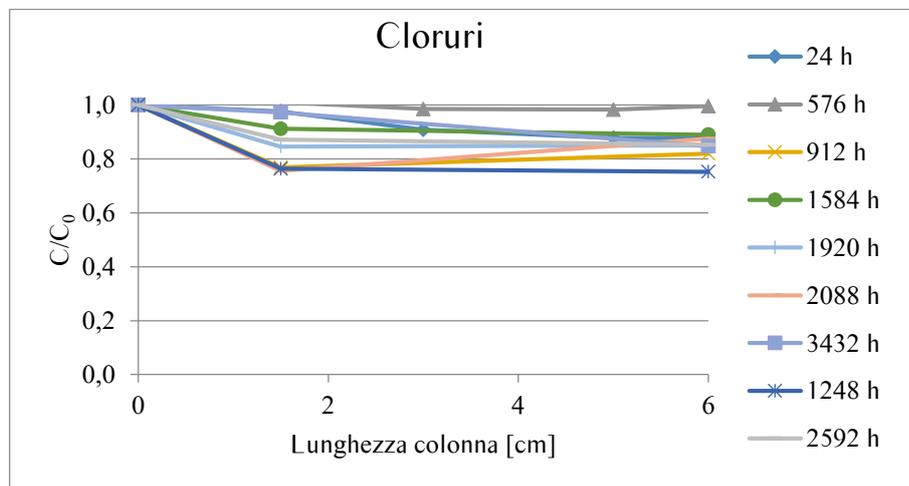


Figura 6.7: Concentrazione relativa di Cloruri in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

I risultati evidenziano una trascurabile rimozione dei contaminanti.

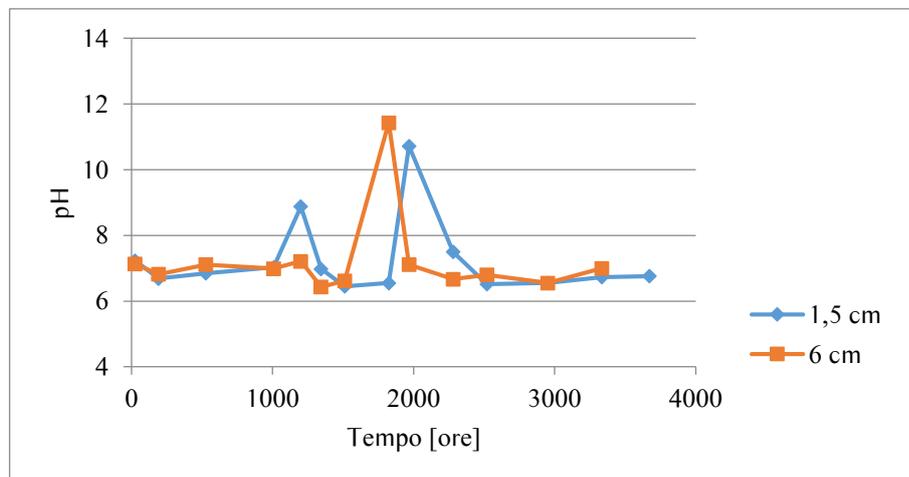


Figura 6.8: Variazione del pH nel tempo

In Figura 6.8 si osserva la variazione del pH nel tempo in corrispondenza di due porte di campionamento poste ad una distanza di 1,5 cm e 6 cm dall'ingresso della colonna. Il pH durante le prime 1000 ore di prova assume valori costanti pari a circa 7; tra le 1000 e le 2000 ore varia fino ad assumere valori in campo alcalino e successivamente si mantiene costante per il resto della sperimentazione.

Dai grafici di figura 6.3 e 6.8 si osserva in corrispondenza di un aumento del pH (figura 6.8) una maggiore efficienza di rimozione nei confronti del nichel (figura 6.3), in accordo a quanto descritto al Capitolo 3 (equazioni 3.7 e 3.8).

Durante la prova è stato valutato il comportamento idraulico del mezzo reattivo, in figura 6.9 si riporta l'andamento della conducibilità idraulica nel tempo.

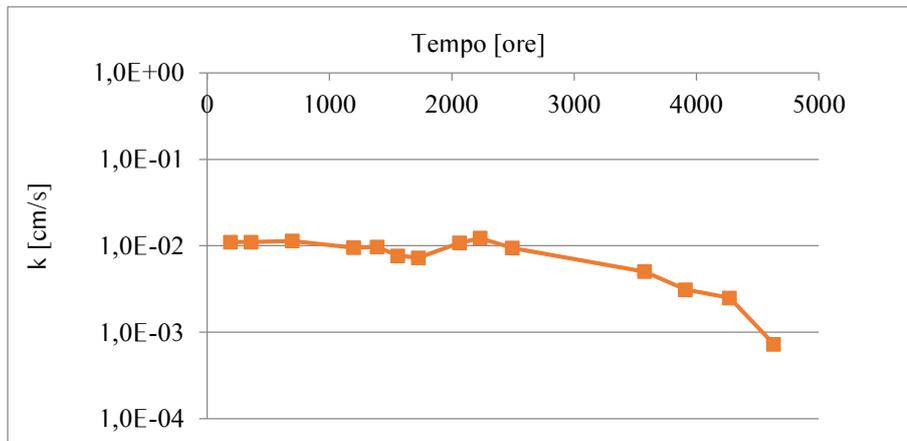


Figura 6.9: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo per la prova in colonna condotta con il Fe<sup>0</sup> utilizzando percolato acido organico

La conducibilità idraulica si mantiene costante durante le prime 2300 ore di prova, successivamente inizia a diminuire fino a raggiungere, al termine della sperimentazione, un valore di  $7,30 \cdot 10^{-4}$  cm/sec.

#### 6.4.1 Risultati prova in colonna utilizzando CAG ( $v=0,027$ cm/min)

Per la prova sono stati impiegati 477 gr di CAG, che una volta compattati all'interno della colonna hanno permesso di occupare l'intero volume. Anche in questo caso è stato utilizzato il percolato acido organico descritto nella tabella 4.8 ed è stata mantenuta una velocità di filtrazione di 0,027 cm/min.

I grafici illustrati nelle figure 6.10, 6.11 e 6.12 rappresentano la variazione della concentrazione relativa di Cu, Ni e Zn lungo lo spessore di mezzo reattivo, per fissati intervalli di tempo in corrispondenza dei quali sono stati eseguiti i campionamenti. Dai grafici si evince l'elevata efficienza di rimozione del CAG verso i metalli pesanti, in accordo ai dati di letteratura (Di Nardo

et al., 2010; Kober et al., 2002; Nakagawa et al., 2003; Panturu et al., 2009; Sherer et al., 2000; USEPA, 1998)

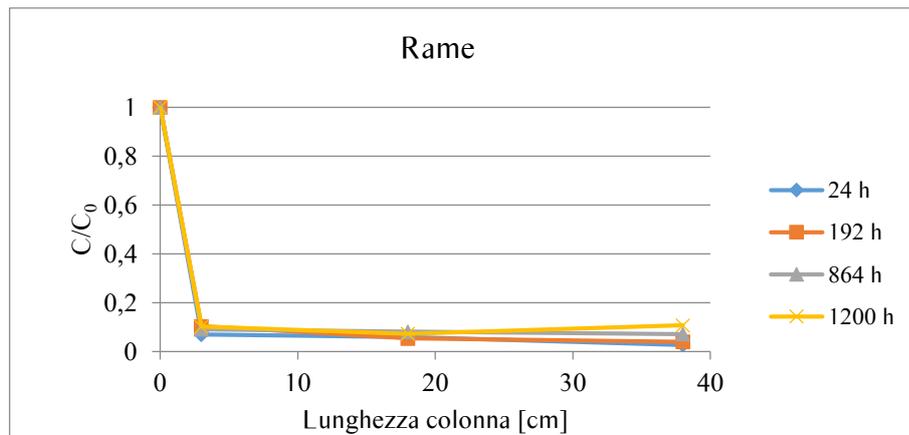


Figura 6.10: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

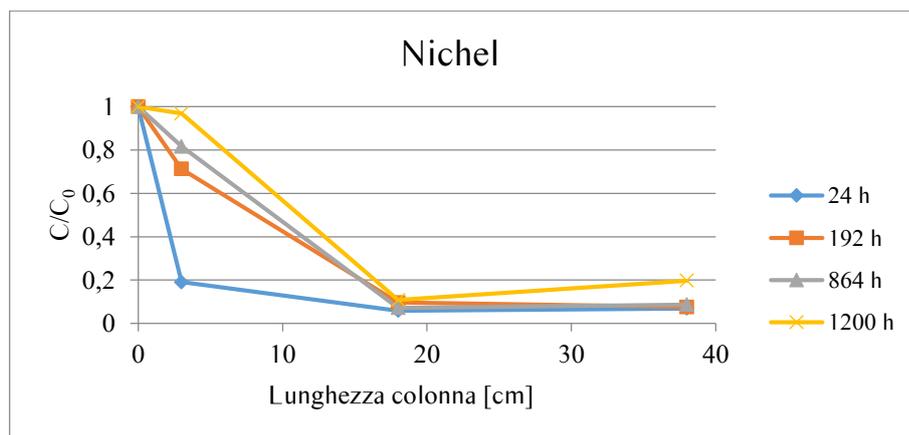


Figura 6.11: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

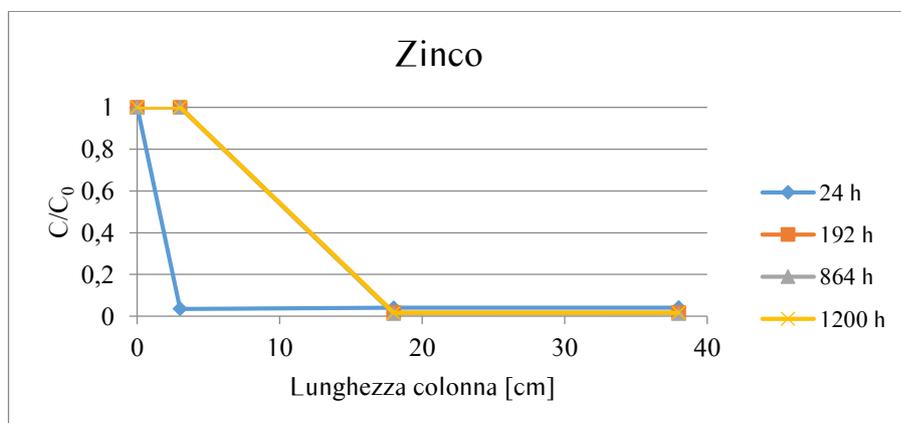


Figura 6.12: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

Il grafico di figura 6.10 mostra anche in questo caso la completa rimozione del rame lungo la colonna, per tutta la prova.

La rimozione del nichel e dello zinco (figure 6.11 e 6.12), si mantiene efficiente per tutta la durata della prova. Tuttavia dai grafici si osserva una perdita di reattività dei primi centimetri di spessore di mezzo reattivo dopo poche ore di prova. Tale problema si evince soprattutto nel caso dello zinco che dopo solo 192 ore di prova non viene più rimosso dai primi 3 cm di materiale.

Le analisi condotte in cromatografia ionica, hanno evidenziato l'inefficienza di trattamento del CAG verso ammonio, solfati e cloruri (figure 6.13, 6.14, 6.15).

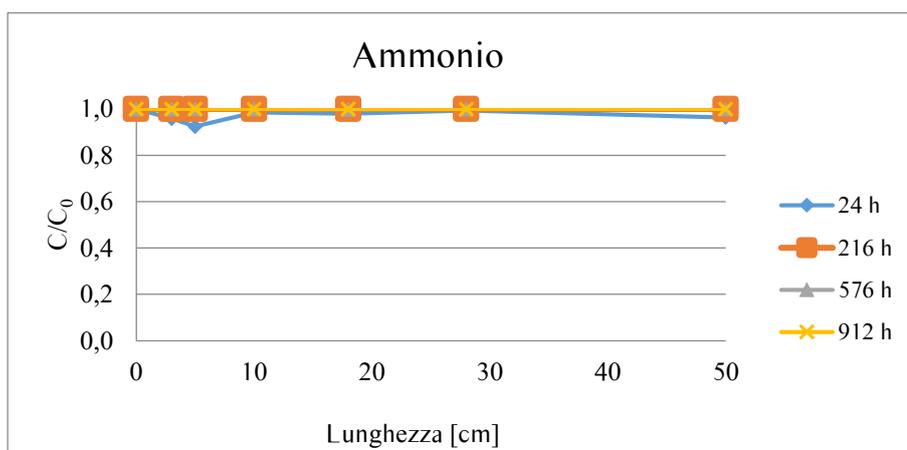


Figura 6.13: Concentrazione relativa di Ammonio in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

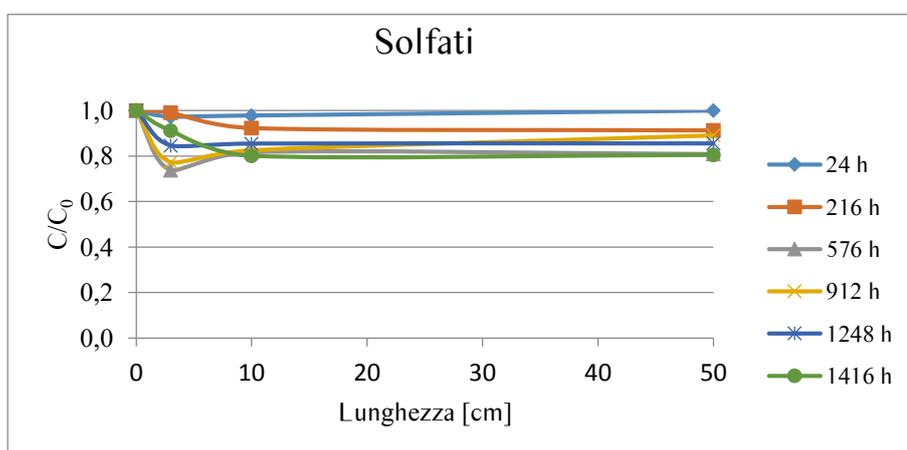


Figura 6.14: Concentrazione relativa di Solfati in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

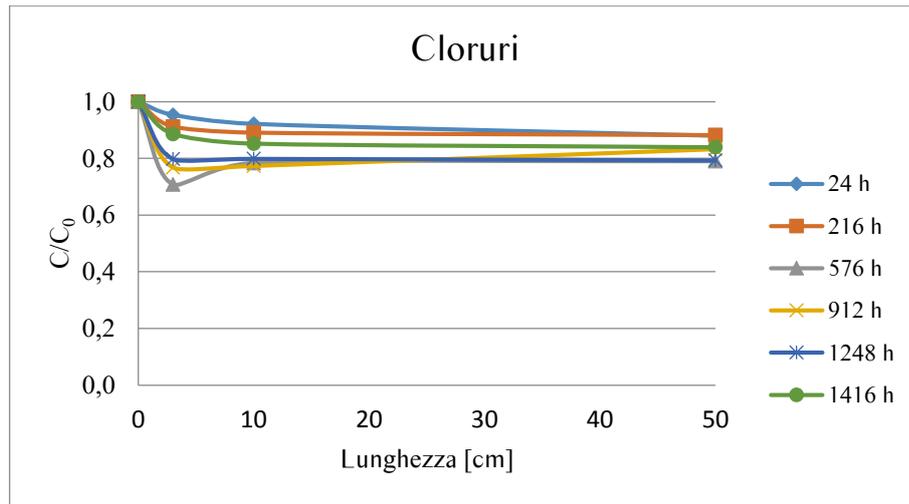


Figura 6.15: Concentrazione relativa di Cloruri in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

I valori di pH rilevati nel corso della prova e per tre porte di campionamento (poste a 1,5, 18 e 50 cm dalla sezione di ingresso della colonna) sono riportati nel grafico di figura 6.16.

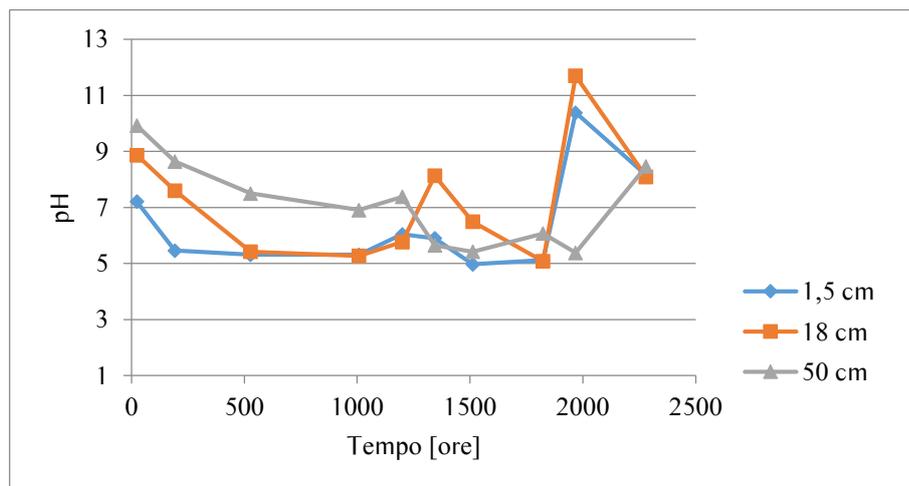


Figura 6.16: Variazione del pH nel tempo per la prova in colonna condotta con CAG ( $v=0,027$  cm/s)

Il processo di adsorbimento migliora all'aumentare del pH. In particolare l'efficienza massima si osserva per pH compresi tra 5 e 9 (Urbini, et al., 2001). In accordo a Urbini, et al., (2006) i valori di pH misurati si sono mantenuti in questo intervallo di variazione nel corso di tutta la prova e parimenti la rimozione di rame, nichel e zinco ha raggiunto efficienze di circa il 90%.

Dalla determinazione della conducibilità idraulica, non è stato riscontrato nel tempo alcun cambiamento del comportamento idraulico del mezzo reattivo (figura 6.17).

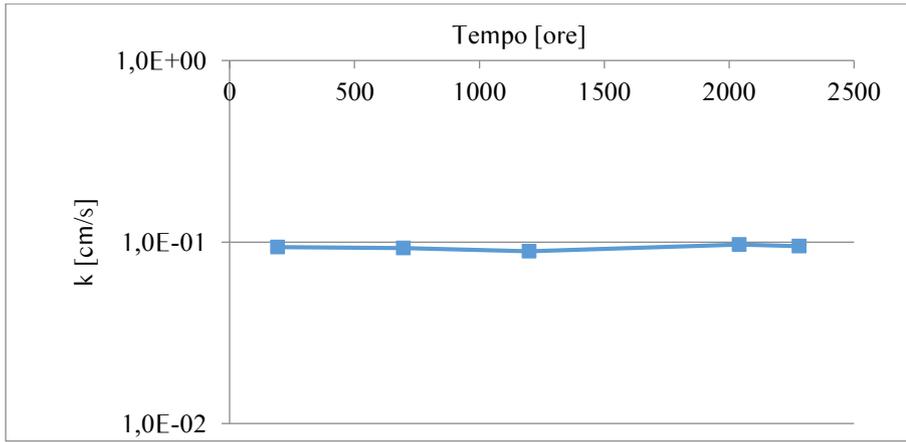


Figura 6.17: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo per il CAG ( $v=0,027$  cm/s)

### 6.4.2 Risultati prova in colonna CAG ( $v=0,0054$ cm/min)

Anche questa prova è stata condotta sfruttando tutto il volume della colonna, inserendo 480 gr di CAG, e utilizzando come soluzione contaminata percolato acido organico. A differenza della precedente prova, è stata imposta una minore velocità di filtrazione, al fine di valutare possibili miglioramenti dell'efficienza di rimozione dei contaminanti grazie all'incremento del tempo di contatto con il mezzo reattivo.

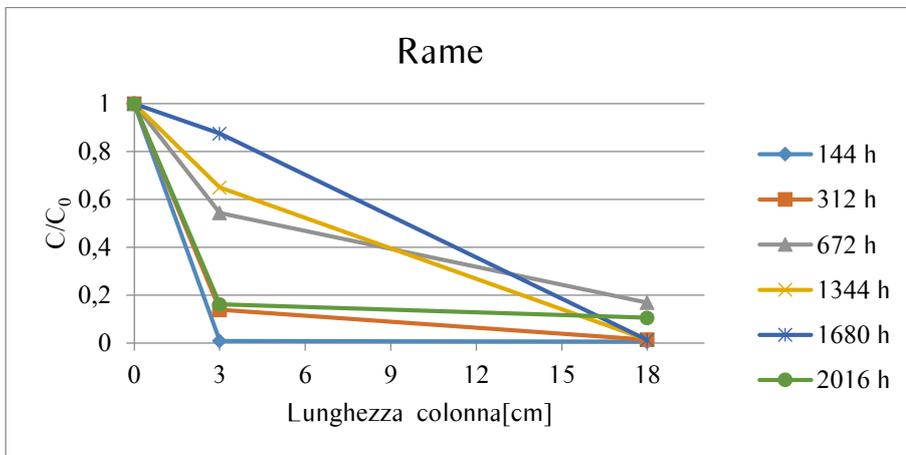


Figura 6.18: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

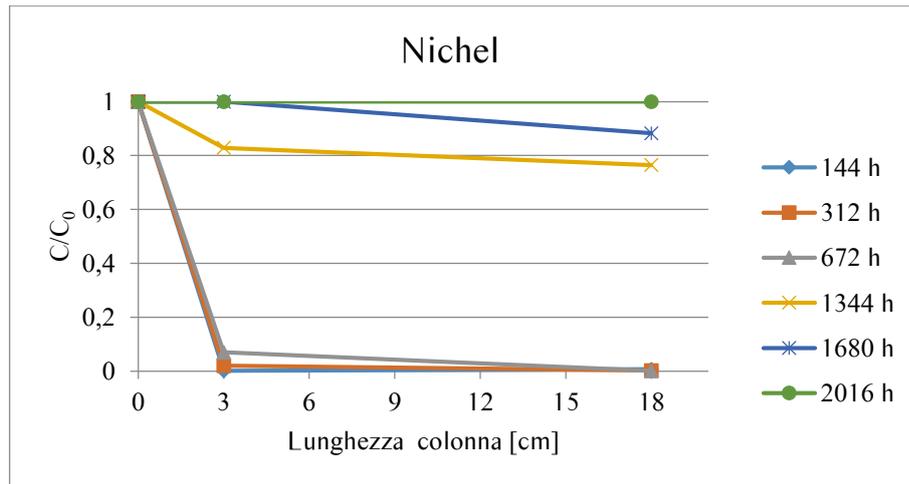


Figura 6.19: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

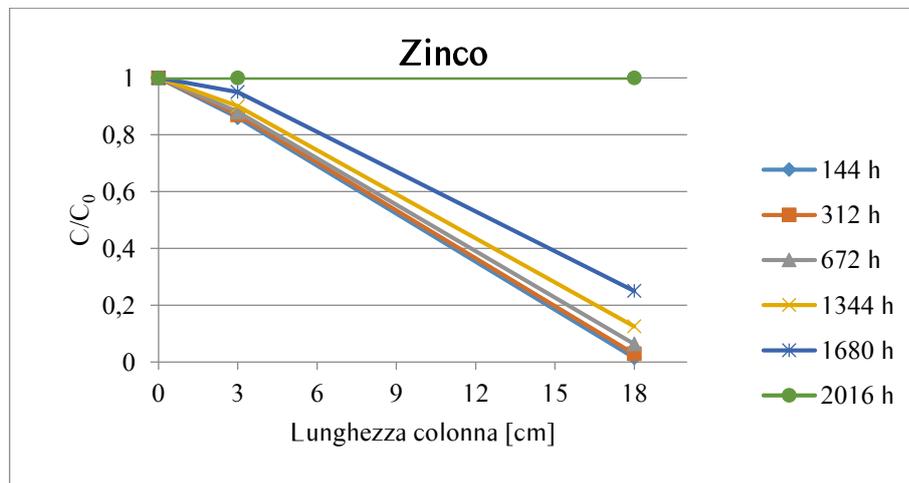


Figura 6.20: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

Il grafico di figura 6.18 evidenzia l'elevata efficienza di rimozione del rame, per quasi tutta la durata della prova. In particolare, si osserva la totale rimozione, in corrispondenza di tutte le porte di campionamento analizzate, durante le prime 144 ore di prova. Nelle ore successive, la reattività del materiale, diminuisce ma, in corrispondenza dell'ultima porta analizzata il contaminante continua ad essere rimosso completamente.

Un comportamento analogo si osserva per il nichel fino a 1680 ore di prova (figura 6.19). Oltre tale intervallo di tempo, a differenza del rame, il contaminante non è più rimosso a causa dell'esaurimento del mezzo reattivo (raggiungimento del breakthrough).

Dal grafico di figura 6.20 si evince come la rimozione dello zinco sia garantita solo in corrispondenza dell'ultima porta di campionamento considerata. Inoltre all'aumentare del tempo

di prova, si verifica una riduzione dell'efficienza di rimozione, anche in corrispondenza di quest'ultima, fino a raggiungere il breakthrough dopo circa 2000 ore di prova.

I grafici illustrati nelle figure 6.21, 6.22 e 6.23 rappresentano le concentrazioni relative rispettivamente di ammonio, solfati e cloruri lungo lo spessore del mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento.

Il carbone attivo granulare, come si evince dalla figura 6.21, è reattivo nei confronti dell'ammonio, soltanto durante le prime 144 ore di prova. Le analisi condotte sulle soluzioni prelevate nei successivi istanti di tempo, hanno evidenziato l'inefficienza del trattamento.

Nei confronti di solfati e cloruri, le efficienze di trattamento risultano minime già dalle prime ore di prova.

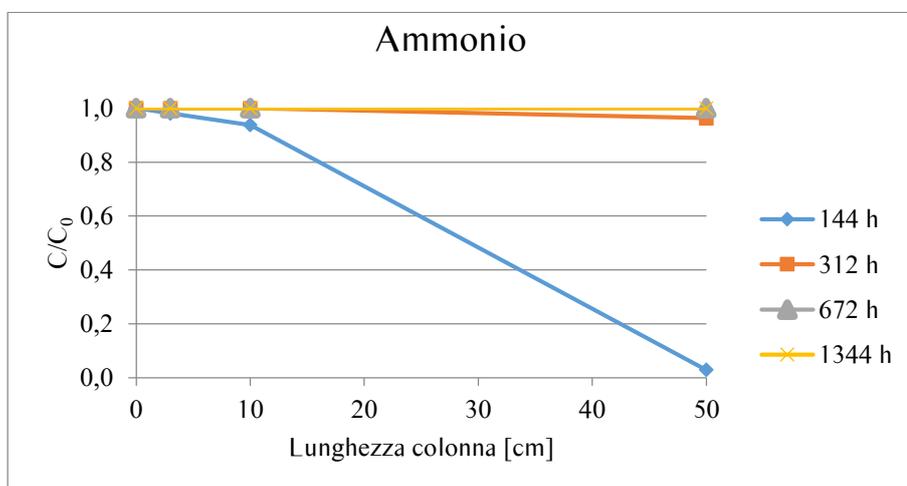


Figura 6.21: Concentrazione relativa di Ammonio in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

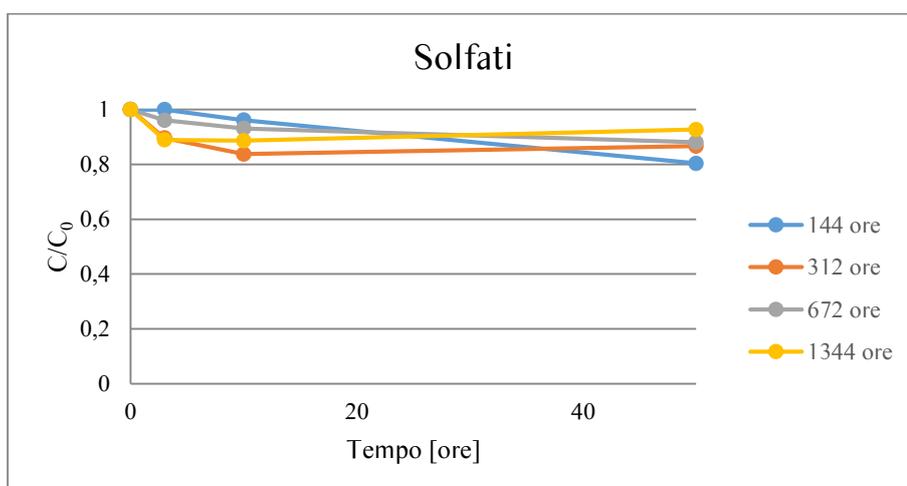


Figura 6.22: Concentrazione relativa di Solfati in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

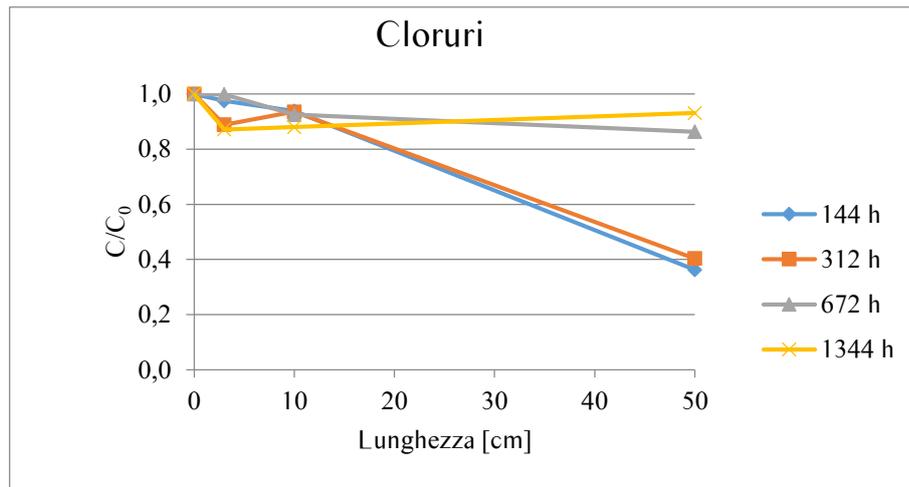


Figura 6.23: Concentrazione relativa di Cloruri in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

Il grafico di figura 6.24 riporta la variazione del pH lungo la colonna per diversi tempi di campionamento.

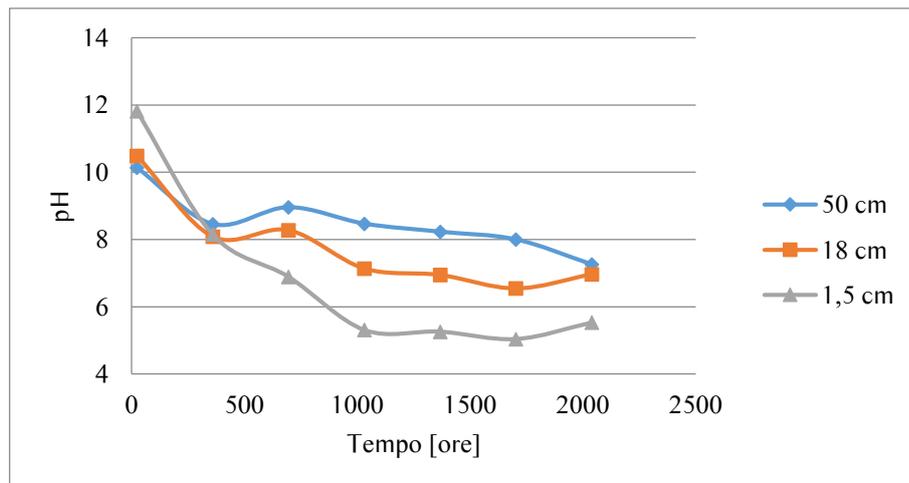


Figura 6.24: Variazione del pH nel tempo per la prova in colonna condotta con CAG ( $v=0,0054$  cm/s)

Analogamente alla prova descritta nel precedente paragrafo, anche in questo caso il pH ha assunto valori maggiori di 5 per tutta la prova, permettendo l'adsorbimento dei metalli pesanti.

Dal grafico di figura 6.25 si evince l'inalterabilità della conducibilità idraulica del CAG.

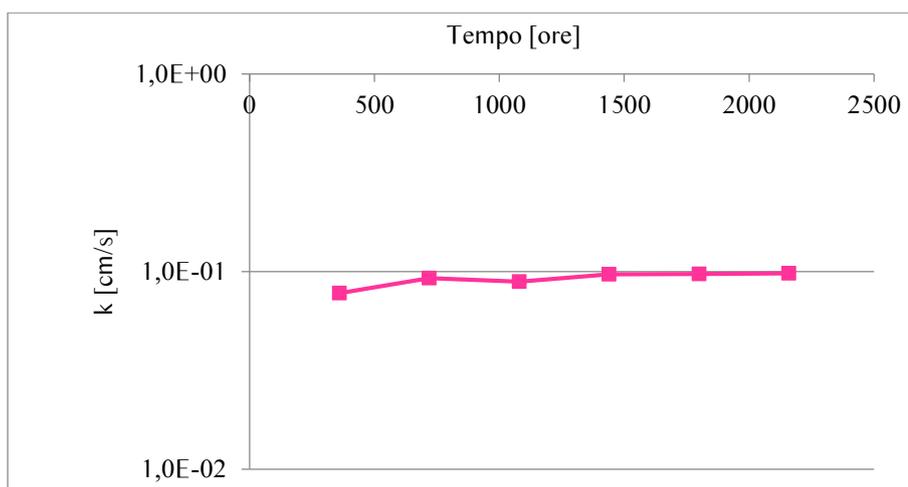


Figura 6.25: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo per il CAG ( $v=0,0054$  cm/min)

## 6.5 Bilancio di massa

I risultati relativi alla rimozione di rame, nichel e zinco ottenuti dalle prove condotte su CAG utilizzando due diversi valori della velocità di filtrazione, sono stati confrontati mediante un bilancio di massa. Nelle figure 6.26, 6.27 e 6.28 si riporta la massa di contaminante rimossa in funzione della massa di contaminante cumulata in ingresso alla colonna per le due prove. Negli stessi grafici si riporta la retta di completa rimozione.

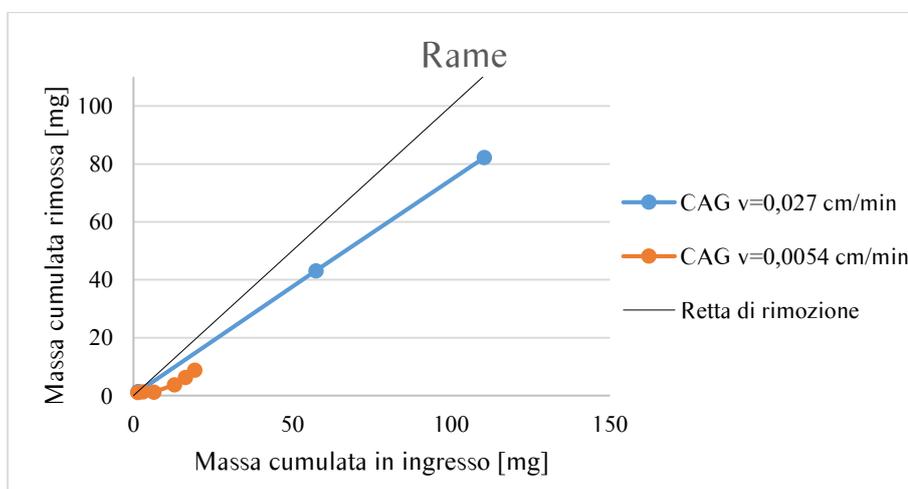


Figura 6.26: Bilancio di massa per il rame

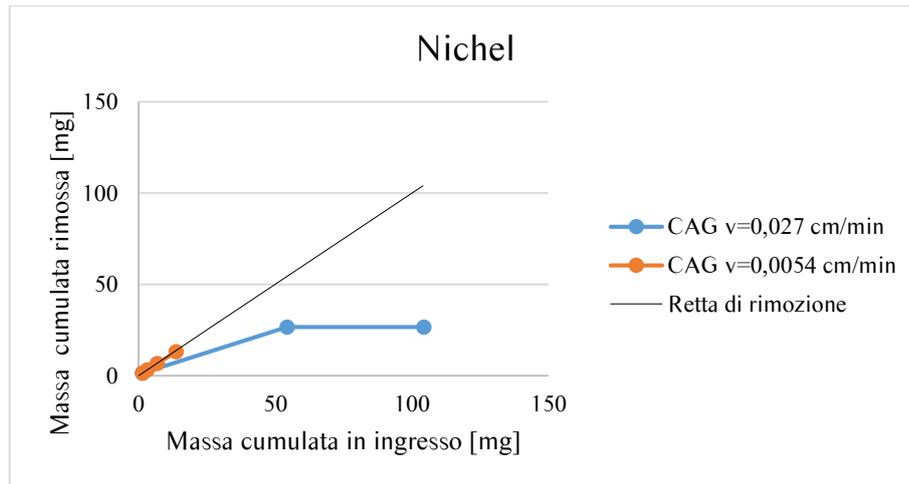


Figura 6.27: Bilancio di massa per il nichel

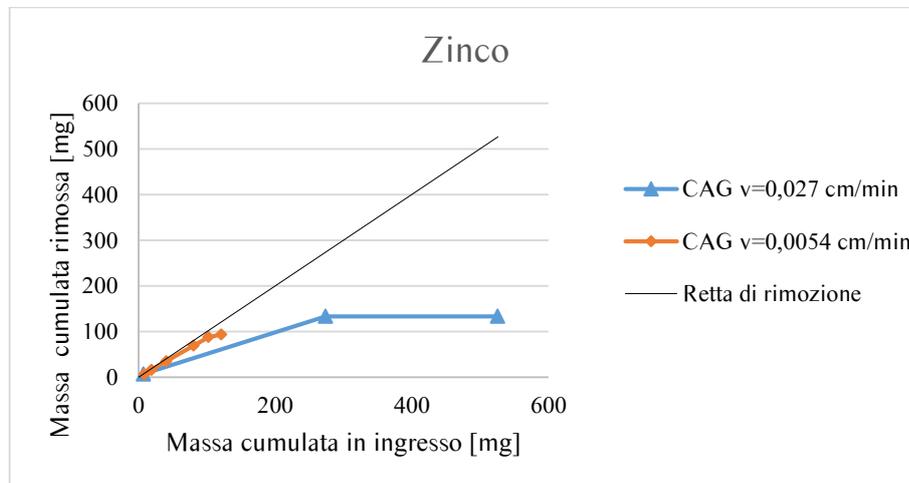


Figura 6.28: Bilancio di massa per lo zinco

Dati di letteratura (Komnitsas, et al., 2007; Prasad, et al., 2011) dimostrano il miglioramento dell'efficienza di rimozione di un materiale, all'aumentare del tempo di residenza e il raggiungimento del breakthrough per velocità di filtrazione maggiori. Nel caso in esame, tuttavia, i grafici mostrano come a differenza di quanto sopra, una minore velocità di filtrazione non migliori significativamente la rimozione nei confronti di rame, nichel e zinco.

## 6.6 Seconda serie di prove: prove in colonna con percolato acido organico con acidi umici

In questa seconda serie sono state eseguite tre prove in colonna, delle quali due condotte ad una velocità di filtrazione pari a 0,027 cm/min ed una a 0,054 cm/min. Le prime sono state eseguite per valutare la reattività del  $Fe^0$  e della zeolite, nei confronti del percolato acido organico con

acidi umici (tabella 4.9) mentre per la terza è stata impiegata una miscela Fe<sup>0</sup>-CAG a rapporto ponderale 30:70. Le specifiche delle prove sono riportate in tabella 6.3.

Tabella 6.3: Prove in colonna – Seconda serie di prove

Mezzo reattivo	CAG [g]	Fe <sup>0</sup> [g]	Zeolite [g]	Soluzione contaminata	Velocità di filtrazione [cm/min]	Durata [giorni]
1) Fe <sup>0</sup>	-	500	-	Percolato acido organico con acidi	0,027	2700
2) Zeolite	-	-	680	Percolato acido organico con acidi	0,027	2000
3) Mix Fe <sup>0</sup> -CAG (r.p. 30:70)	700	300	-	Percolato acido organico con acidi	0,0054	2600

### 6.6.1 Risultati prova in colonna sul Ferro zerovalente permeato con percolato acido organico con acidi umici

La prova è stata condotta inserendo 500 gr di materiale reattivo all'interno della colonna, per uno spessore di riempimento pari a 6 cm. La soluzione contaminata utilizzata è il percolato acido organico con acidi umici (tabella 4.9), mentre la velocità di filtrazione imposta è pari a 0,027 cm/min.

I grafici illustrati nelle figure 6.29, 6.30 e 6.31 rappresentano le variazioni della concentrazione relativa di Cu, Ni e Zn lungo lo spessore del mezzo reattivo, per fissati intervalli di tempo in corrispondenza dei quali sono stati eseguiti i campionamenti.

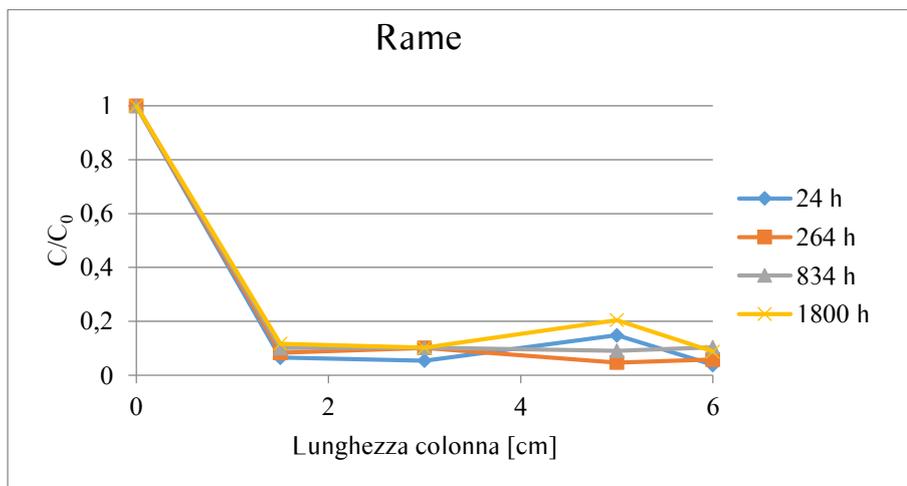


Figura 6.29: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

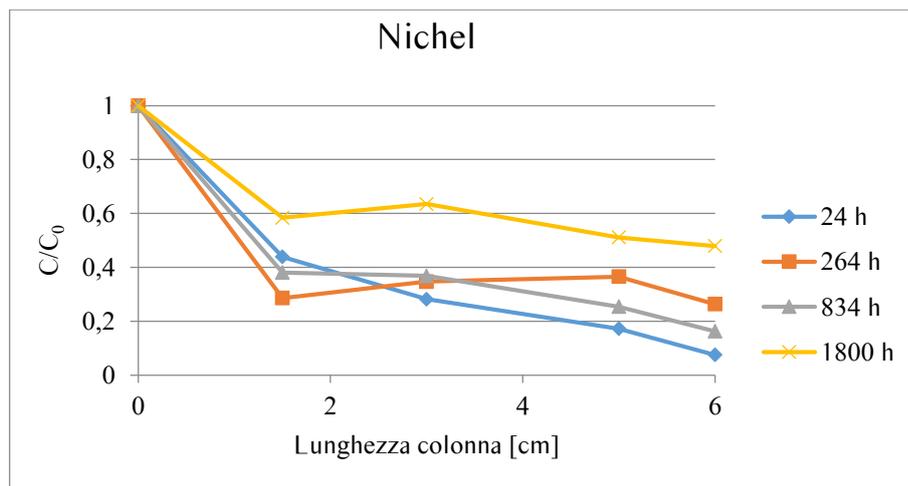


Figura 6.30: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

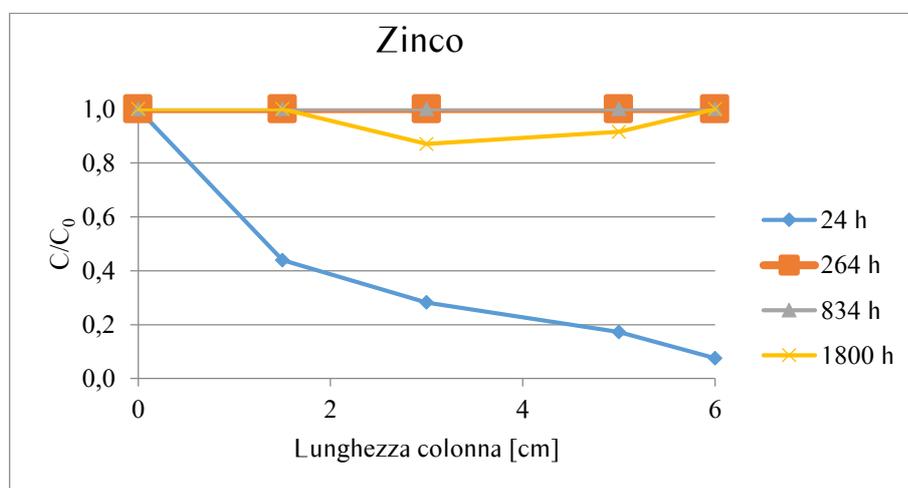


Figura 6.31: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

Dalla figura 6.29 si evince come il rame, anche in questo caso, sia sempre efficientemente rimosso lungo l'intero spessore di mezzo reattivo impiegato.

La rimozione di nichel e zinco, raggiunge efficienze elevate soltanto durante le prime 24 ore di prova (figure 6.30 e 6.31). Per istanti di tempo successivi, soprattutto nel caso dello zinco, il processo di rimozione si riduce notevolmente fino a raggiungere il breakthrough del mezzo reattivo.

Le analisi in cromatografia ionica hanno rivelato l'inefficienza del trattamento nei confronti di cloruri, solfati e ammonio. Pertanto, i risultati ottenuti non sono stati inseriti nella presente tesi.

Il grafico di figura 6.32 rappresenta le variazioni di pH nel tempo. Dall'analisi dei dati raffigurati è possibile osservare come per una data porta di campionamento, gli incrementi di pH

corrispondano ad efficienze di rimozione maggiori, in accordo a quanto riscontrato dalla prova condotta sullo stesso mezzo reattivo, permeato da percolato acido organico.

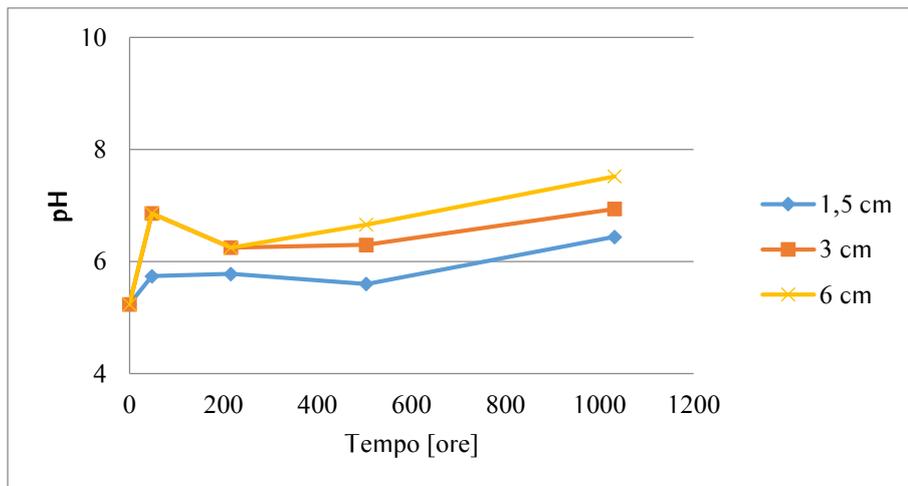


Figura 6.32: Variazione del pH nel tempo per il Fe<sup>0</sup> permeato con percolato acido organico con acidi umici

La presenza di acidi umici ha notevolmente influenzato il comportamento idraulico del mezzo reattivo. Come si osserva dal grafico di figura 6.33, la conducibilità idraulica ha subito una brusca riduzione già dopo poche ore dall'attivazione della prova. Tale riduzione, di importanza considerevole durante le prime 800 ore, si è ulteriormente aggravata al prolungarsi della prova.

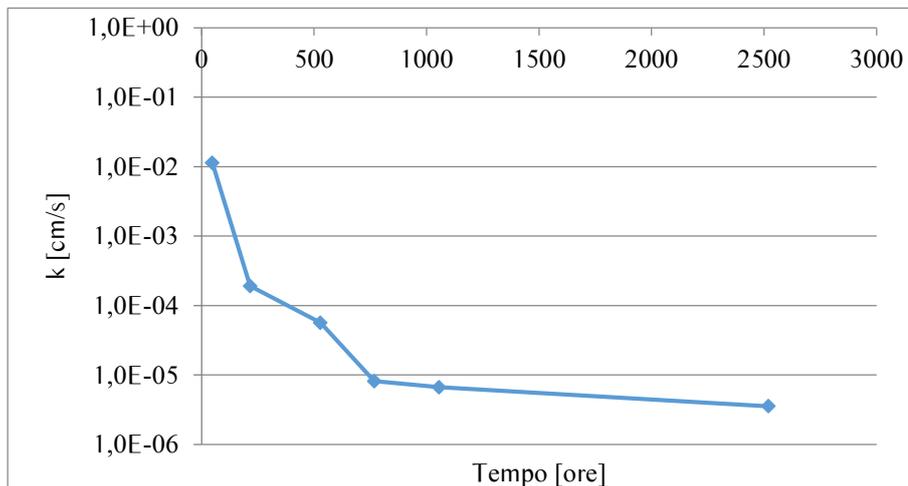


Figura 6.33: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo per il Fe<sup>0</sup> permeato con percolato acido organico con acidi umici

### 6.6.2 Risultati prova in colonna sulla miscela Fe<sup>0</sup>-CAG

Grazie all'analisi dei risultati delle precedenti prove, si è deciso di valutare l'efficienza di trattamento di una miscela contenente Ferro zerovalente e carbone attivo granulare, al fine di poter

associare l'efficienza di rimozione dei due materiali ed avere un più ampio spettro di rimozione degli inquinanti e anche per garantire l'efficienza idraulica. Per lo scopo è stata preparata una miscela dei due materiali, a rapporto ponderale 30:70. All'interno della colonna sono stati inseriti 750 gr di miscela, occupando l'intero volume disponibile. La prova è stata condotta imponendo una velocità di filtrazione di 0,0054 cm/min.

Le figure 6.34, 6.35 e 6.36 rappresentano le variazioni della contrazione relativa, rispettivamente di rame, nichel e zinco lungo la colonna e per diversi tempi di campionamento.

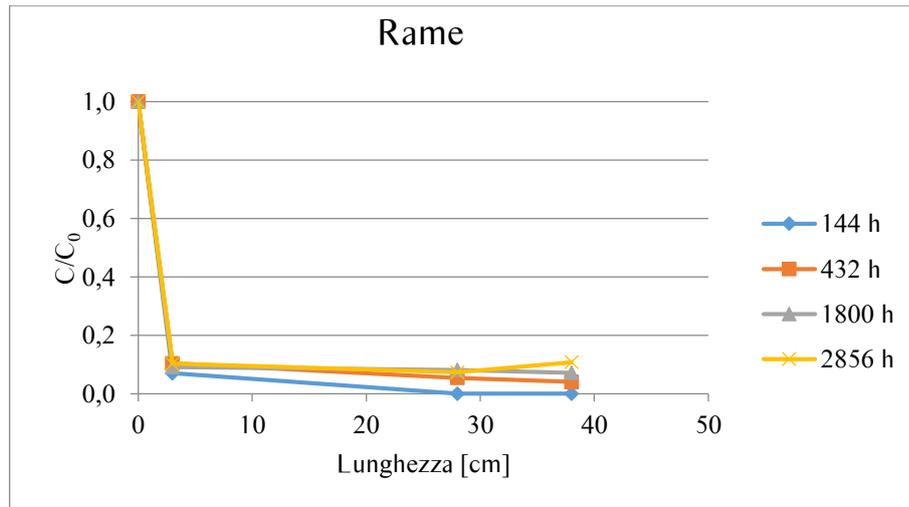


Figura 6.34: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

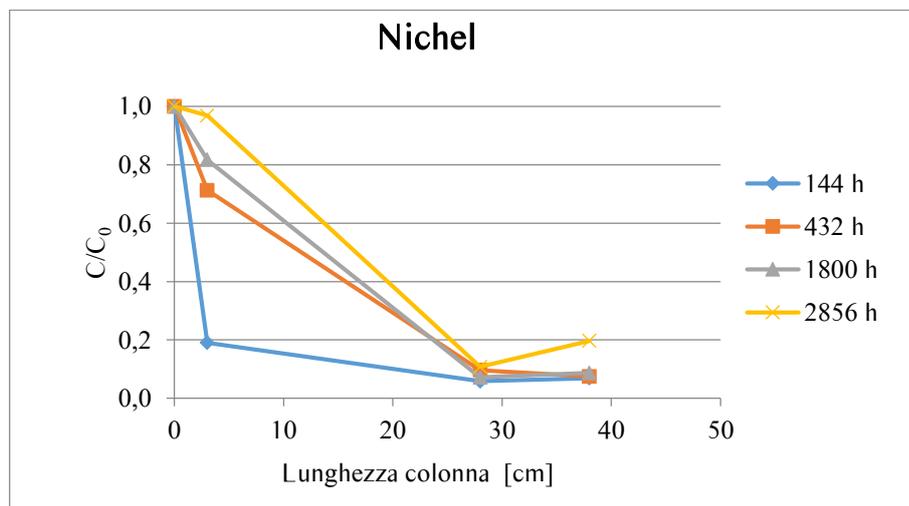


Figura 6.35: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

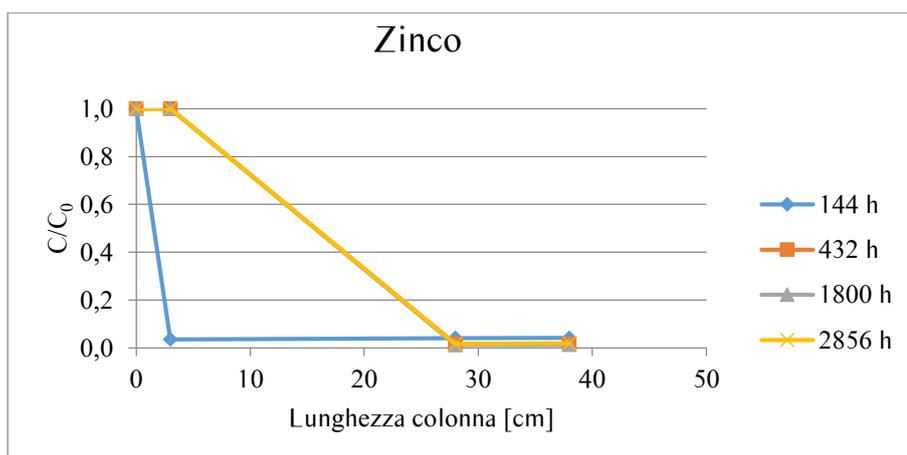


Figura 6.36: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

I grafici evidenziano l'ottima efficienza di rimozione di rame e zinco da parte della miscela. Tuttavia, mentre il rame continua ad essere rimosso da tutto lo spessore di mezzo reattivo, per lo zinco si osserva una perdita di reattiva di una prima parte di materiale. La totale rimozione avviene comunque nella rimanente porzione di mezzo reattivo.

La rimozione del nichel avviene con efficienze minori, rispetto al rame o allo zinco, anche durante le prime ore di funzionamento della prova.

I risultati ottenuti, dimostrano il miglioramento dell'efficienza di rimozione del CAG grazie alla presenza del  $Fe^0$  (Zhou et al., 2014).

Il grafico riportato in figura 6.37 rappresenta i risultati ottenuti dalle analisi in cromatografia ionica.

La miscela permette la rimozione completa dell'ammonio soltanto durante le prime 144 ore di prova; successivamente si osserva una riduzione dell'efficienza di rimozione, fino al raggiungimento del breakthrough del materiale.

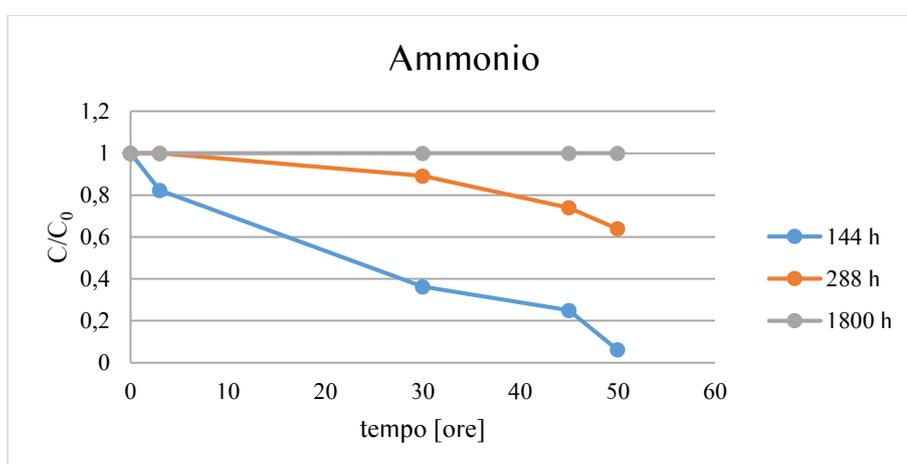


Figura 6.37: Concentrazione relativa di Ammonio in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

Nel caso di cloruri e solfati non si è osservata alcuna rimozione significativa.

Il grafico di figura 6.38 rappresenta le misure di pH eseguite durante la prova.

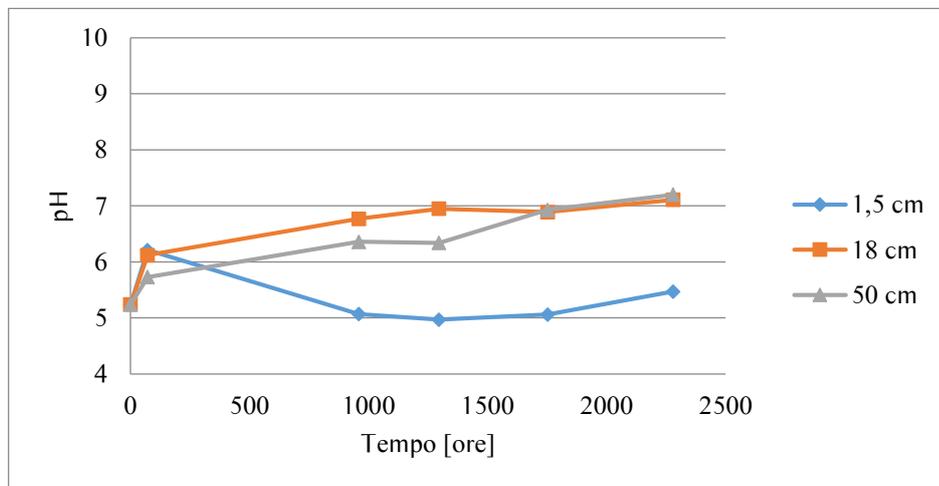


Figura 6.38: Variazione del pH nel tempo per la miscela Fe<sup>0</sup>-CAG permeata da percolato acido organico in presenza di acidi umici

Le variazioni del pH misurate assumono valori tali da favorire i processi di rimozione sia per adsorbimento che per ossido-riduzione. Infatti, osservando i valori relativi ai primi centimetri di mezzo reattivo è possibile notare come durante le prime ore di prove si verifichi un incremento di pH ed elevate rimozioni dei metalli pesanti presenti nella soluzione contaminata (Noubactep, 2009); in seguito, il pH diminuisce e con esso anche a capacità reattiva della miscela (Peng, et al., 2003).

In figura 6.39 è rappresentato l'andamento della conducibilità idraulica nel tempo.

Il grafico evidenzia la brusca riduzione di permeabilità verificatasi dopo circa 2000 ore di attività. Dopo circa 2500 ore è stato necessario interrompere la prova, a causa del manifestarsi del fenomeno di clogging della colonna. Da un'attenta osservazione è stata riscontrata la presenza di numerose bolle di gas all'interno della colonna e mucillagini filamentose sia all'ingresso che in uscita alla colonna. Inoltre, durante la rimozione del mezzo reattivo (in fase di smontaggio della colonna), non sono state riscontrate cementazioni prodotte dal ferro. Pertanto, si può affermare che l'intasamento è dovuto in parte alla presenza di bolle di aria (probabilmente H<sub>2</sub> sviluppato dalla corrosione anaerobica del Fe<sup>0</sup> (Noubactep, 2009)) ed in parte ad un fenomeno di clogging di tipo biologico provocato dall'attività metabolica dei microrganismi che si sono sviluppati, probabilmente sulla superficie del mezzo reattivo, grazie alla presenza della sostanza organica rapidamente biodegradabile che rappresenta un substrato molto appetibile per la crescita microbica.

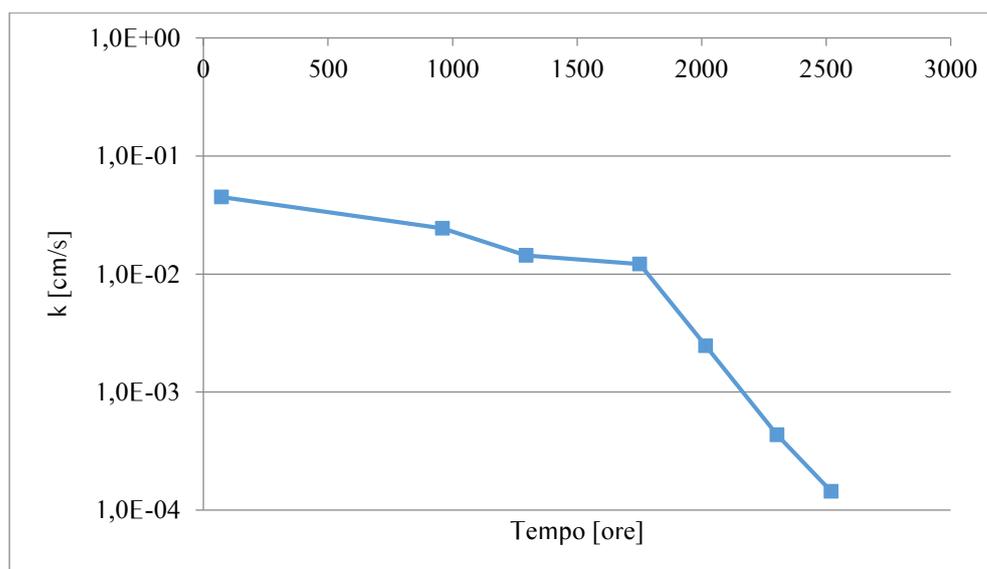


Figura 6.39: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo per la miscela Fe<sup>0</sup>-CAG permeata da un percolato acido organico in presenza di acidi umici

### 6.6.3 Bilancio di massa

I risultati ottenuti dalle prove condotte sulle due tipologie di percolato utilizzando Fe<sup>0</sup>, sono stati confrontati tra di loro mediante un bilancio di massa, per valutare l'influenza degli acidi umici sulla rimozione del rame, del nichel e dello zinco. La presenza di sostanza organica naturale (NOM – natural organic matter) può condizionare la reattività del Fe<sup>0</sup>. Gli studi condotti da Liu & Lo, (2011) hanno dimostrato una riduzione dell'efficienza di rimozione del Fe<sup>0</sup> verso i metalli pesanti, in presenza di acidi umici, a causa del loro deposito sulla superficie del Fe<sup>0</sup>.

I grafici di figura 6.40, 6.41 e 6.42, che riportano l'andamento della massa di contaminante rimossa in funzione della massa di contaminante in ingresso alla colonna, evidenziano come l'efficienza di rimozione del Fe<sup>0</sup> nei confronti dei tre metalli non sia condizionata dalla presenza di questi composti organici. Ciò potrebbe trovare una spiegazione nella presenza di ossidi di ferro che possono adsorbire gli acidi umici (Mak, et al., 2011).

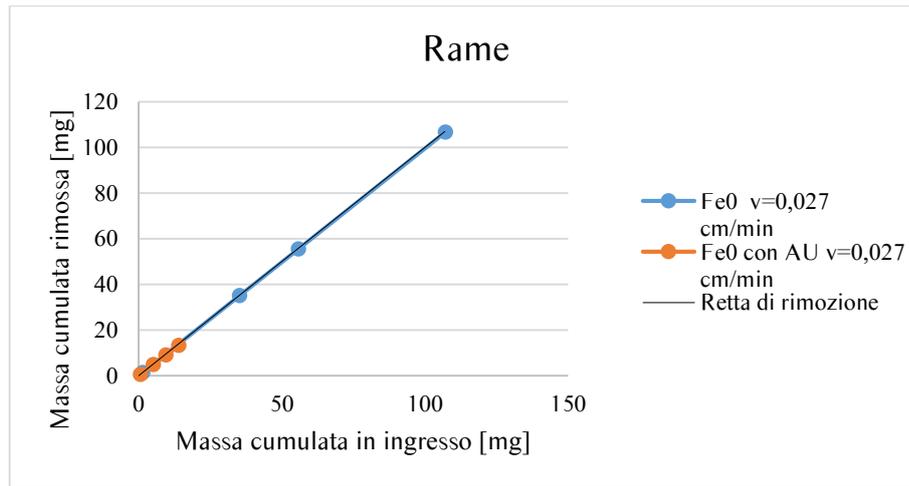


Figura 6.40: Bilancio di massa per il rame

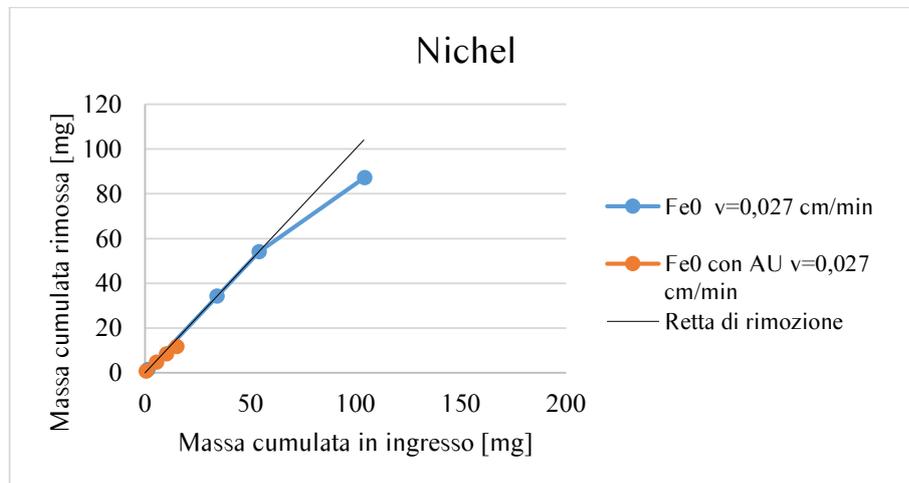


Figura 6.41: Bilancio di massa per il nichel

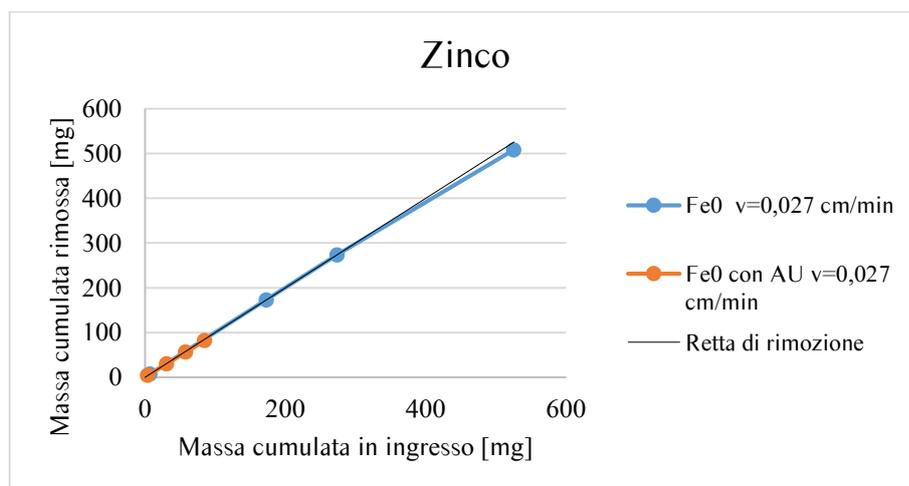


Figura 6.42: Bilancio di massa per il rame

### 6.6.4 Risultati prova in colonna effettuate utilizzando Zeolite

Per la prova sono stati utilizzati 680 gr di una tipologia di zeolite fornita dalla UOP S.p.A., le cui specifiche sono state descritte nel Capitolo 4. Anche in questo caso è stato sfruttato tutto il volume utile della colonna. La velocità di filtrazione imposta è di 0,027 cm/min.

Le figure 6.43, 6.44 e 6.45 descrivono la variazione della concentrazione relativa di rame, nichel e zinco in funzione della lunghezza della colonna per diversi tempi di campionamento. Dai grafici si osserva una significativa reattività della zeolite nei confronti dei metalli pesanti, in accordo con Peric', et al., (2004).

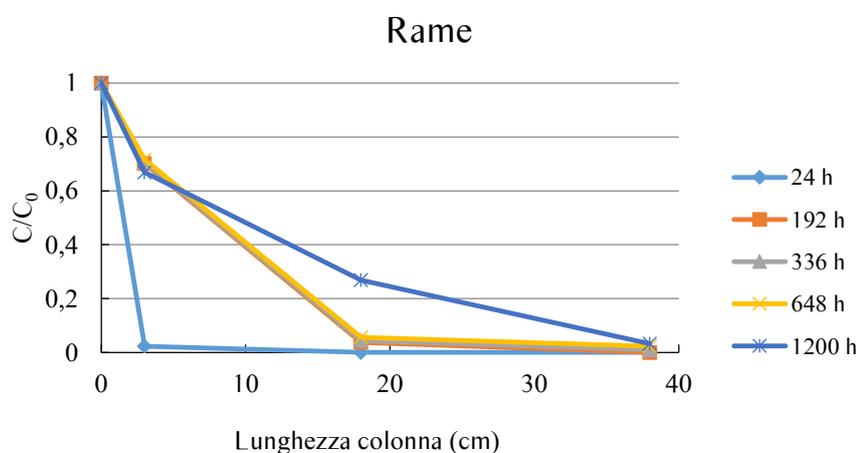


Figura 6.43: Concentrazione relativa di Cu in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

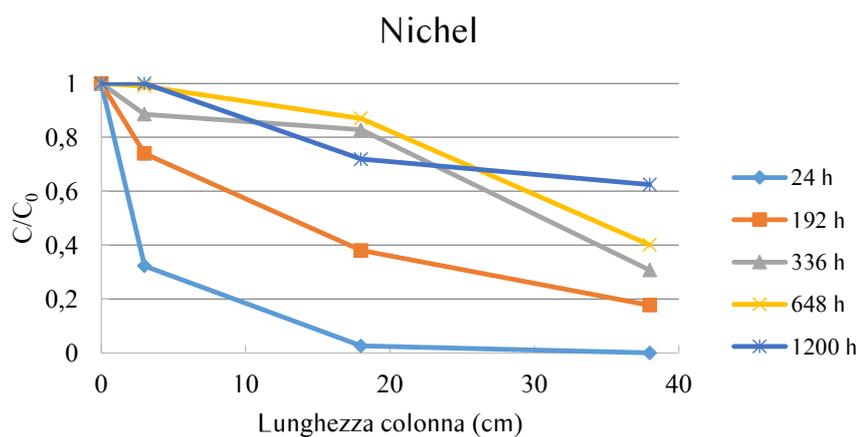


Figura 6.44: Concentrazione relativa di Ni in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

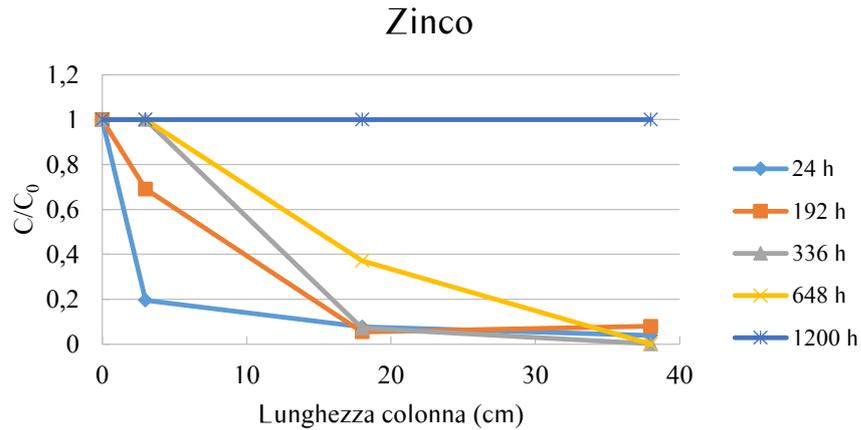


Figura 6.45: Concentrazione relativa di Zn in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

Il grafico di figura 6.43 evidenzia l'ottima capacità di rimozione del rame posseduta dalla zeolite, per tutta la durata della prova. Infatti, nonostante l'efficienza di rimozione dei primi strati di mezzo reattivo si riduca nel tempo, gli strati successivi garantiscono la totale rimozione di questo contaminante dalla soluzione effluente dalla colonna.

Similmente, anche lo zinco viene rimosso completamente dal mezzo reattivo, ma a differenza del rame in corrispondenza dell'ultimo prelievo analizzato, il mezzo risulta esausto (figura 6.44).

Per il nichel l'efficienza di rimozione nei confronti del nichel si riduce velocemente (figura 6.45).

Su alcuni campioni di soluzione sono state condotte misure del COD per valutare la rimozione della sostanza organica. Dal grafico di figura 6.46 si osserva che non vi sono variazioni significative.

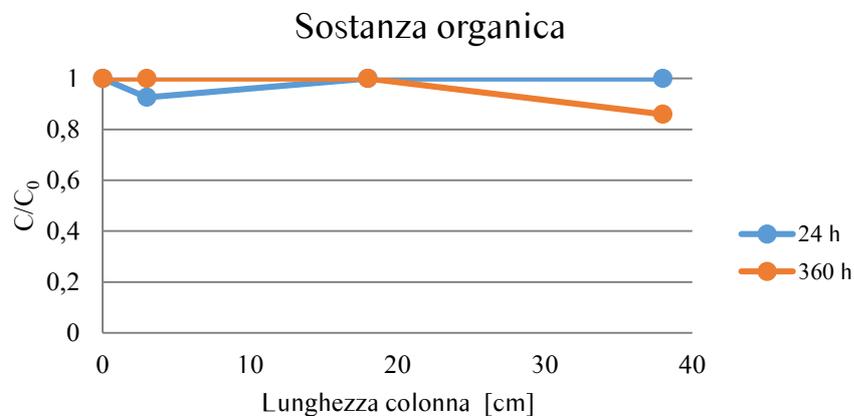


Figura 6.46: Concentrazione relativa della sostanza organica in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

Il grafico di figura 6.47 rappresenta i valori del pH misurati durante la prova in corrispondenza di 3 porte di campionamento (poste a distanza di 1,5, 18 e 50 cm dalla sezione d'ingresso della colonna).

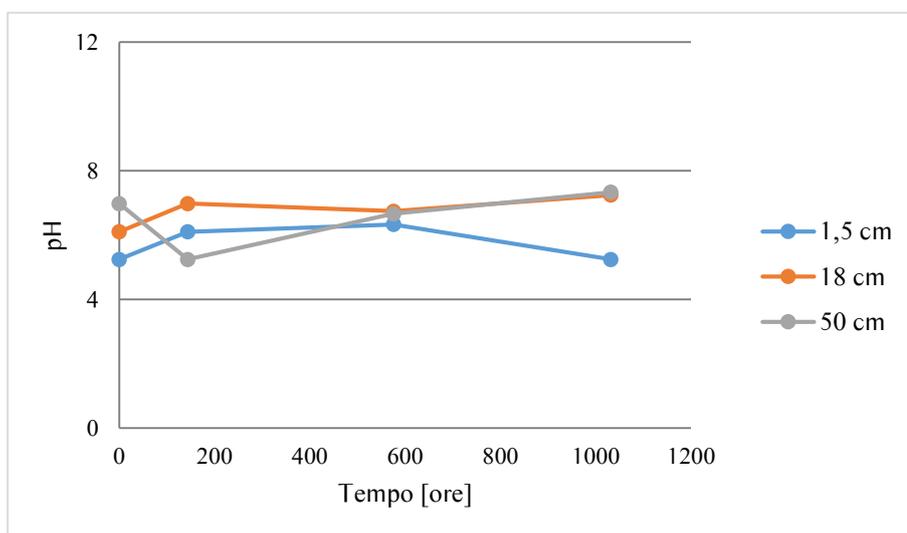


Figura 6.47: Variazione del pH nel tempo della zeolite

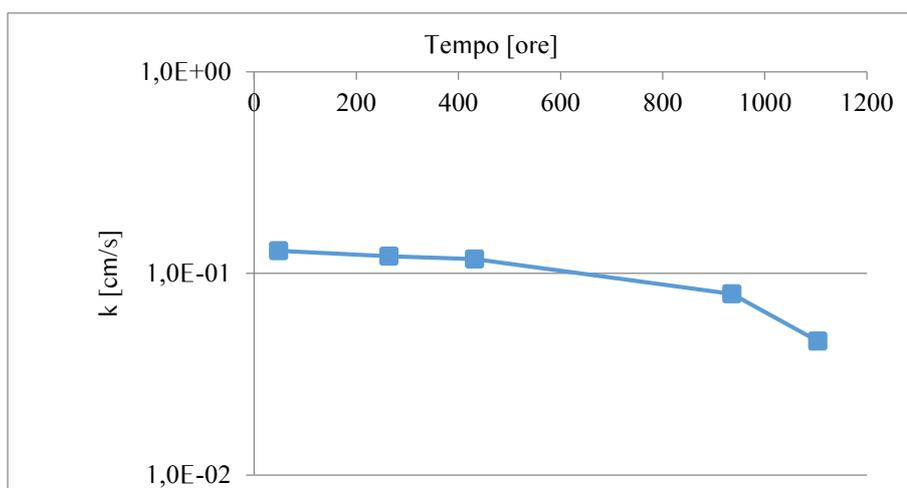


Figura 6.48: Andamento della conducibilità idraulica nel tempo della zeolite

Dal grafico di figura 6.48 non si evincono variazioni significative della conducibilità idraulica.

### 6.7 Terza serie di prove: prove in colonna in serie

La terza ed ultima serie di prove è stata condotta per validare l'ipotesi di selettività dei materiali nei confronti dei singoli contaminanti. A tal proposito è stata condotta una prova utilizzando due colonne di lunghezza 100 cm e diametro interno 5 cm, caratterizzate da 12 porte di campionamento poste ad una distanza pari a 3-8-18-28-38-48,5-53-58-68-78-88-100 cm dalla base inferiore della colonna. Le due colonne sono state collegate tra di loro, affinché l'effluente

dalla prima colonna alimentasse la seconda (figura 6.49). In particolare, sono stati testati 4 mezzi reattivi costituiti rispettivamente da una miscela di Ferro Zero Valente e Pomice in rapporto ponderale 30:70, da una miscela Ferro Zero Valente e Carbone Attivo Granulare in rapporto ponderale 30:70, da Zeolite e da Carbone Attivo Granulare (figura 6.50). Lo spazio all'interno della prima colonna è stato occupato inserendo nei primi 50 cm di lunghezza la miscela Ferro Zero Valente e Pomice e nella rimanente parte la miscela Ferro Zero Valente e Carbone attivo granulare. La seconda colonna contiene nei primi 50 cm la Zeolite e per il resto il Carbone attivo granulare. La composizione del percolato utilizzato è riportata in tabella 4.9. La velocità di filtrazione imposta è stata di 0,027 cm/min.

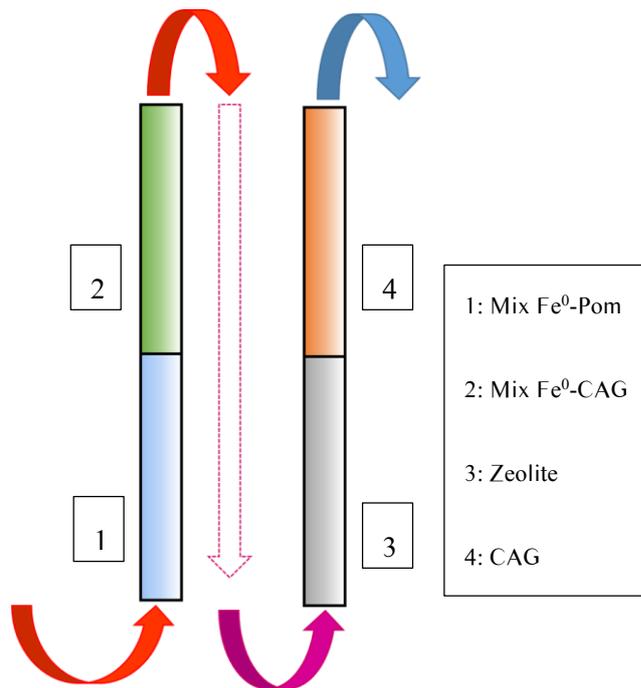


Figura 6.49: Schema di flusso colonne in serie.

Tabella 6.4: Prove in colonna – Terza serie di prove

Mezzo reattivo	CAG [g]	Pom [g]	Fe <sup>0</sup> [g]	Zeolite [g]	Soluzione contaminata	Velocità di filtrazione [cm/min]	Durata [ore]
1) Mix Fe <sup>0</sup> -Pom (r.p. 30:70)	-	560	240	-	Percolato acido organico con acidi umici	0,027	3600
2) Mix Fe <sup>0</sup> -CAG (r.p. 30:70)	523	-	224	-			
3) Zeolite	-	-	-	638	Percolato acido organico con acidi umici	0,027	
4) CAG	532	-	-	-			

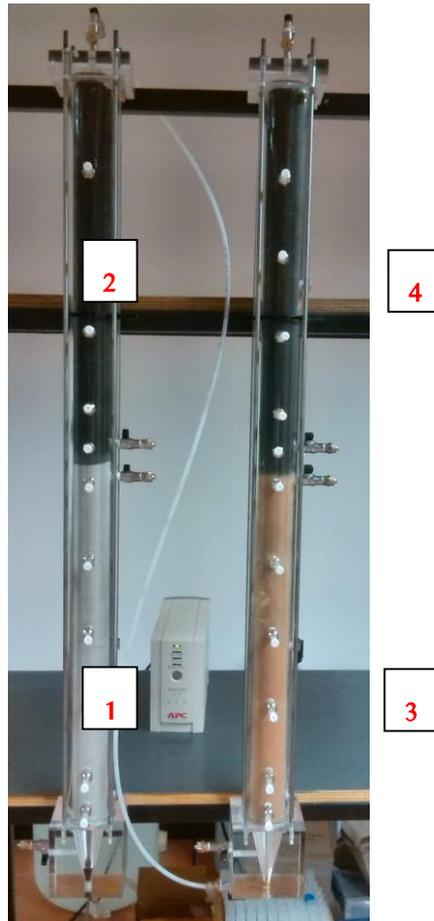


Figura 6.50: Prova in colonna con quattro mezzi reattivi posti in serie

Per determinare l'andamento nel tempo della conducibilità idraulica, sono stati montati e tarati quattro trasduttori di pressione per ogni colonna. I valori di pressione misurati in un determinato punto dai trasduttori vengono inviati ad una centralina di acquisizione (figura 6.51) che consente di registrare in continuo i dati ad intervalli di tempo, prestabiliti.



Figura 6.51: Centralina di acquisizione dei valori di pressione.

Il primo traduttore è posto nella base inferiore della colonna ad una distanza di 5 cm dalla sezione di ingresso. Gli altri 3 trasduttori si trovano ad una distanza di 48,5 cm, 55 cm e 98,5 cm rispettivamente dalla base della colonna (figura 6.52).



Figura 6.52: Trasduttori di pressione

### 6.7.1 Risultati della prova in colonna in serie

Nelle figure 6.53, 6.54, 6.55, 6.56, 6.57, 6.58 è raffigurata la variazione di concentrazione relativa ( $C/C_0$ ) del rame, del nichel e dello zinco lungo lo spessore dei quattro mezzi reattivi utilizzati nelle due colonne in serie.

Dai risultati emerge una notevole riduzione delle concentrazioni di rame sin dalle prime porte di campionamento (figura 6.53) e già dalla sesta porta (48,5 cm) e per tutta la durata della prova il rame è quasi completamente rimosso (figura 6.54). Ogni qual volta la capacità di rimozione del mezzo reattivo interessato dalla contaminazione, tende a diminuire, si osserva l'intervento della capacità di rimozione del mezzo reattivo successivo.

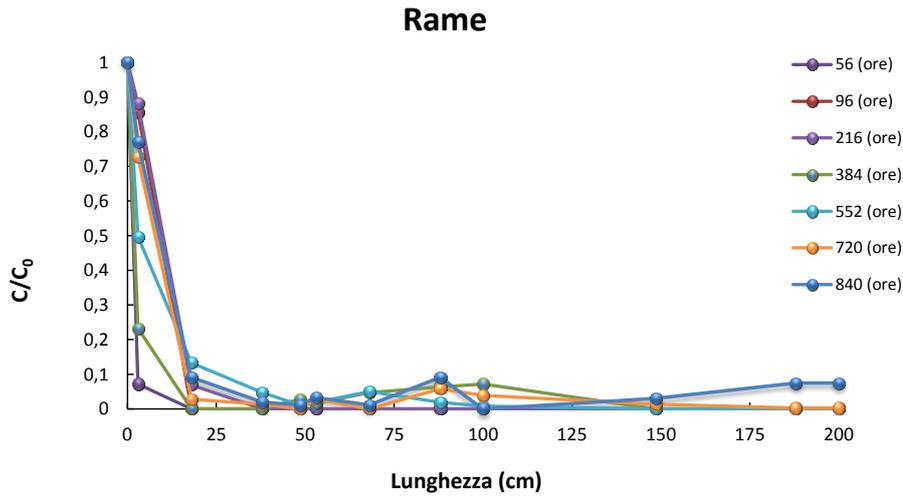


Figura 6.53: Andamento delle concentrazioni relative di Cu in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 56 alle 840 ore)

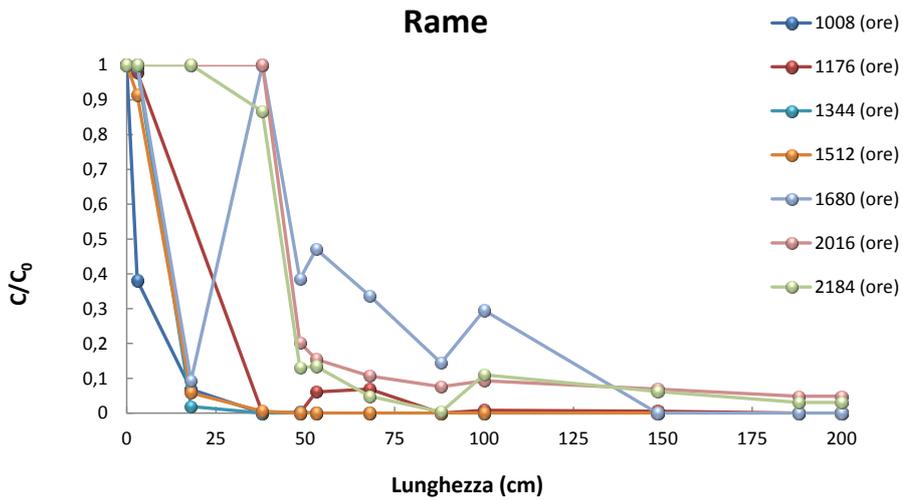


Figura 6.54: Andamento delle concentrazioni relative di Cu in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 1008 alle 2184 ore)

Il nichel è risultato il metallo pesante più complesso da rimuovere. Facendo riferimento ai valori normativi previsti dal D. Lgs 152/06 riguardanti le acque di falda sotterranee, il primo mezzo reattivo (Fe<sup>0</sup>/Pomice) è in grado di rimuovere il nichel entro il limite normativo (pari a 0,02 mg/l) fino a 96 ore dall'inizio della prova (figura 6.55), mentre il secondo mezzo reattivo (Fe<sup>0</sup>/CAG) risulta efficace fino a 1512 ore (figura 6.56). Per quanto riguarda il terzo (zeolite) e il quarto (CAG) mezzo reattivo, fino a 1680 ore le concentrazioni rilevate sono compatibili con i limiti normativi. Superate le 1680 ore la reattività dei materiali diminuisce e il nichel viene rimosso con una efficienza di circa il 45 %.

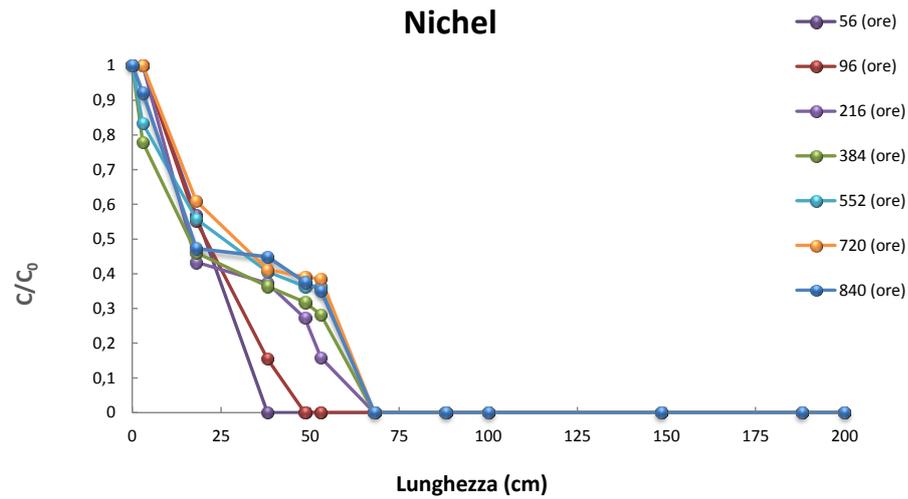


Figura 6.55: Andamento delle concentrazioni relative di Ni in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 56 alle 840 ore)

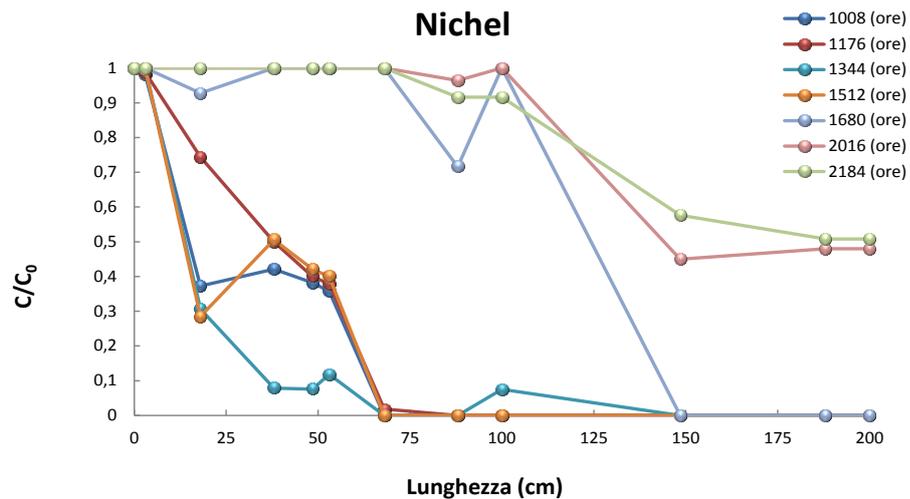


Figura 6.56: Andamento delle concentrazioni relative di Ni in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 1008 alle 2184 ore)

Per quanto riguarda lo zinco il primo mezzo reattivo ( $Fe^0$ -Pomice) permette il raggiungimento del limite normativo (3 mg/l) per non oltre 96 ore di attività (figura 6.57), mentre il secondo mezzo ( $Fe^0$ -GAC) risulta efficace fino a 1512 ore (figura 6.58). Per la zeolite ed il CAG il valore di normativa è ottenibile fino a 2184 ore dall'inizio della prova.

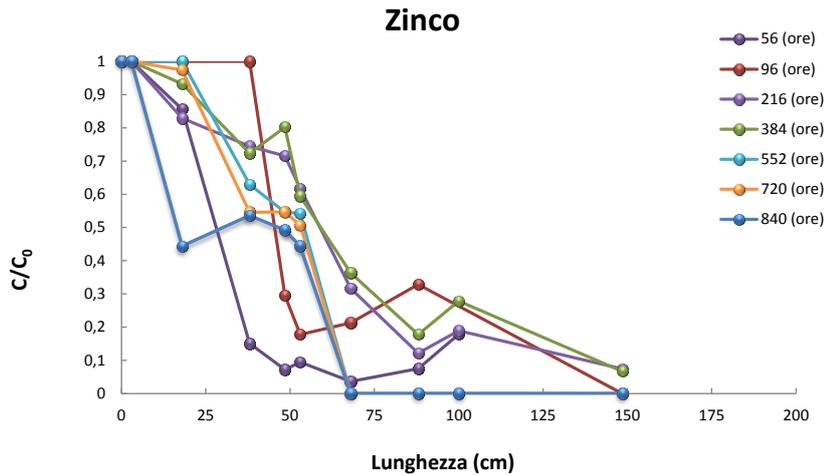


Figura 6.57: Andamento delle concentrazioni –relative di Zn in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 56 alle 840 ore)

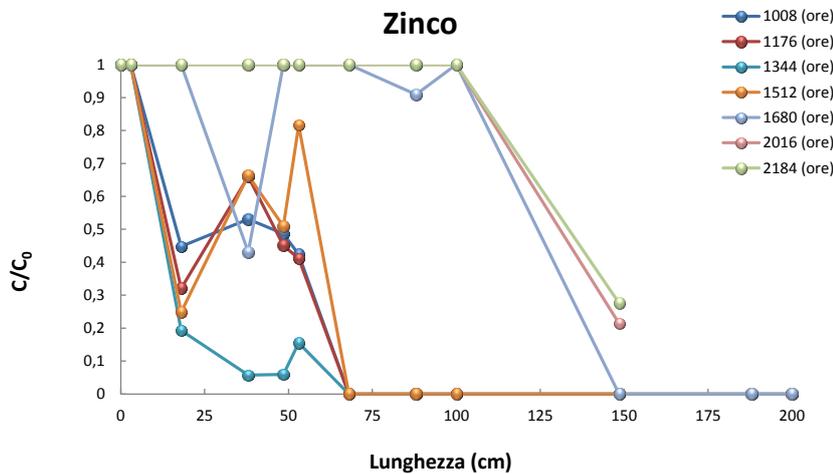


Figura 6.58: Andamento delle concentrazioni relative di Zn in funzione della lunghezza della colonna, (dalle 1008 alle 2184 ore)

I grafici riportati nelle figure 6.59, 6.60 e 6.61 rappresentano l'andamento delle concentrazioni relative del rame, nichel e zinco in funzione del tempo, riferite alle diverse porte di campionamento.

Dopo 1512 ore si verifica un lieve e temporaneo aumento delle concentrazioni relative del rame (figura 6.59) dovuto molto probabilmente alle diverse condizioni ambientali ed operative durante la produzione del percolato sintetico. In particolare, il percolato sintetico utilizzato in corrispondenza di tale rilevazione risulta lievemente più acido ( $\text{pH} = 4,88$ ) del precedente ( $\text{pH} = 5,29$ ).

Nel processo di rimozione del nichel è molto importante il passaggio dal primo al secondo mezzo reattivo. Dal grafico di figura 6.60, osservando le curve relative a 53 cm e 68 cm di spessore reattivo, si evince una notevole rimozione delle concentrazioni del contaminante.

Anche il CAG svolge un ruolo fondamentale nella rimozione del contaminante. Infatti, all'avanzare del fronte della contaminazione verso il terzo mezzo reattivo si osserva una rimozione delle concentrazioni fino a valori del 60 %, mentre al raggiungimento del quarto mezzo reattivo (CAG), si ha una riduzione completa del Nichel. Tale dato è riscontrabile fino a 1680 ore dall'inizio della prova.

La rimozione dello zinco ha un andamento nel tempo, simile a quello appena descritto per il Nichel. Infatti anche per lo zinco il passaggio dal primo al secondo mezzo reattivo ha un ruolo fondamentale. Inoltre il terzo mezzo reattivo possiede ottime efficienze di rimozione, fino a circa l'80% al termine della prova (figura 6.61).

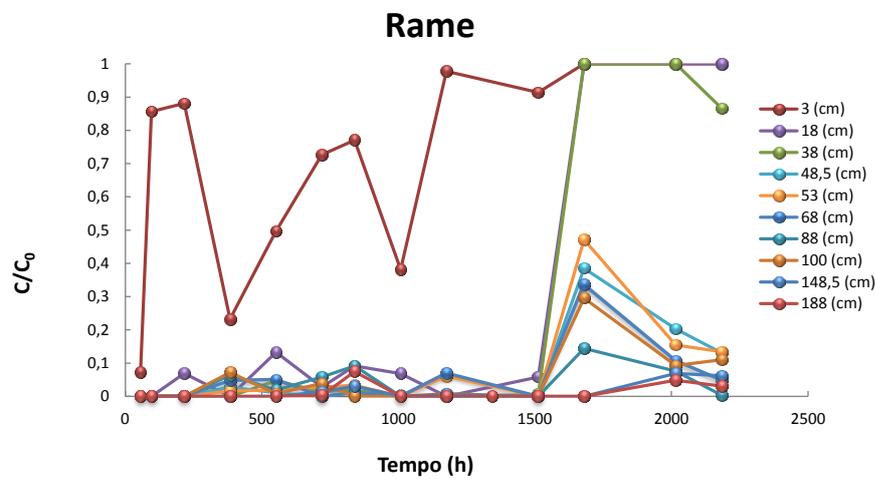


Figura 6.59: Andamento delle concentrazioni relative di Cu in funzione del tempo per alcune porte di campionamento

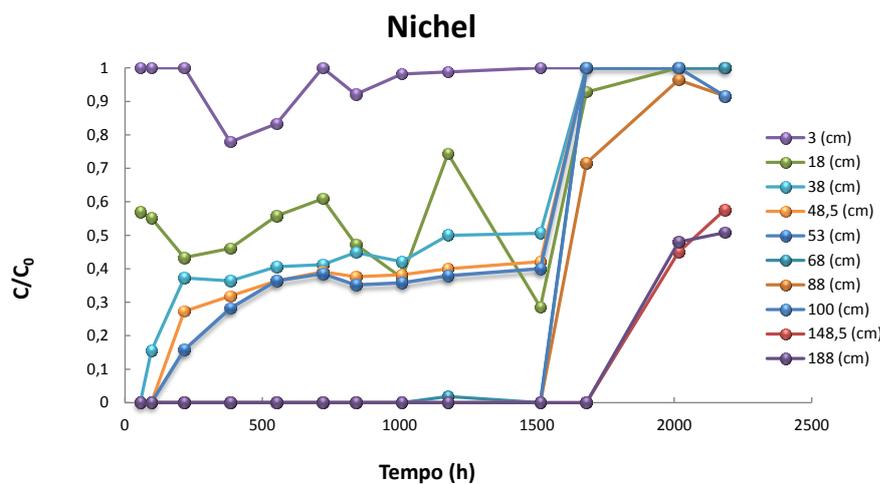


Figura 6.60: Andamento delle concentrazioni relative del Ni in funzione del tempo per alcune porte di campionamento

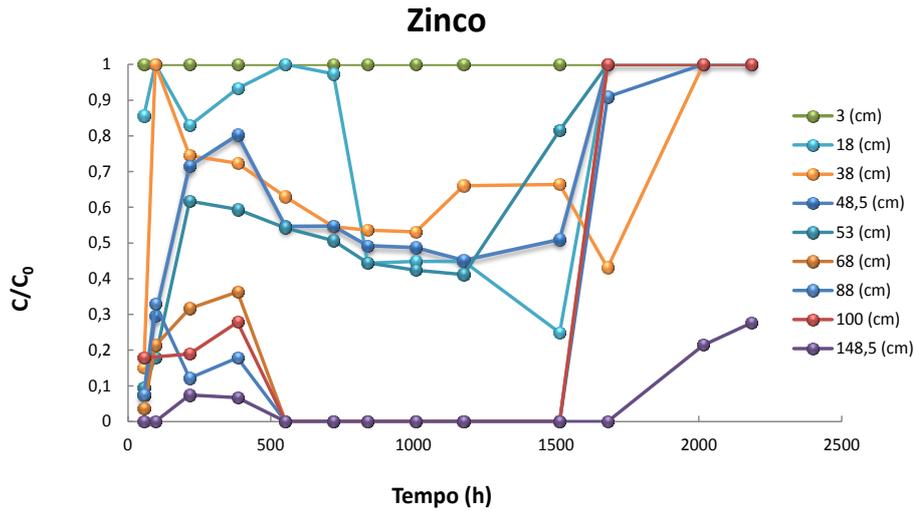


Figura 6.61: Andamento delle concentrazioni relative di Zn in funzione del tempo per alcune porte di campionamento

Dai grafici riportati nelle figure 6.62 e 6.63 si si può osservare l'andamento delle concentrazioni relative di rame, nichel e zinco per la sesta porta della prima colonna e per la sesta porta della seconda colonna, in funzione del tempo di prova.

Per la miscela Fe<sup>0</sup>-Pom la sequenza di rimozione dei contaminanti, considerando le concentrazioni relative riportate nei grafici di figura 6.62 e 6.63, risulta essere Cu>Ni>Zn: il rame è rimosso con più facilità mentre nichel e zinco mostrano un processo di rimozione simile (figura 6.62).

Per la zeolite invece, la sequenza di rimozione è Cu>Zn>Ni; la zeolite presenta una notevole capacità di rimozione sia del rame che dello zinco (figura 6.63) conformemente a quanto riscontrato dai batch test.

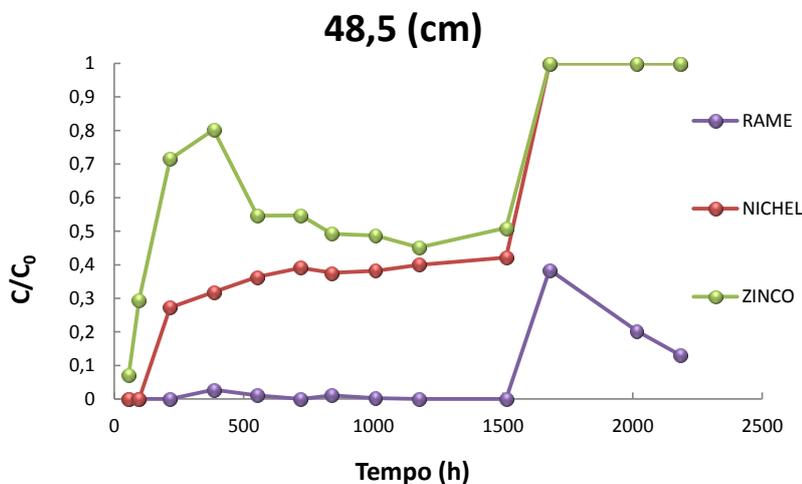


Figura 6.62: Andamento delle concentrazioni relative di Cu, Ni e Zn in funzione del tempo per la porta di campionamento posta a 48,5 (cm) dalla base della colonna

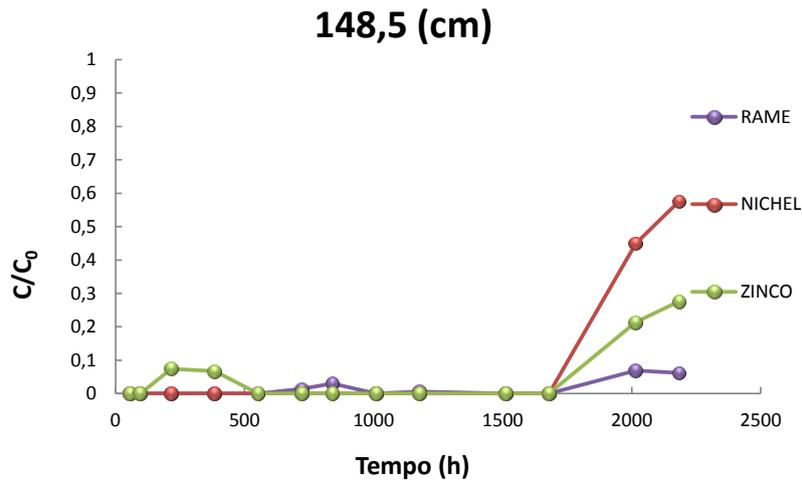


Figura 6.63: Andamento delle concentrazioni relative di Cu, Ni e Zn in funzione del tempo per la porta di campionamento posta a 148,5 (cm) dalla base della colonna

Nelle figure 6.64, 6.65 e 6.66 sono riportate le variazioni di concentrazione del Ferro lungo lo spessore dei quattro mezzi reattivi utilizzati nelle due colonne in serie e per tutta la durata della prova.

I processi di ossidazione del Fe<sup>0</sup> contenuto nelle miscele utilizzate, comportano la presenza di prodotti di corrosione del ferro nell'effluente dalla prima colonna, in concentrazioni non trascurabili. In particolare, si osserva un aumento quasi costante e proporzionale alla quantità di Fe<sup>0</sup> presente, con concentrazioni maggiori in corrispondenza della miscela Fe<sup>0</sup>-CAG (figura 6.64). Dai risultati si evidenzia la presenza di tali prodotti fino a 552 ore (figura 6.64) con una successiva fase di produzione verso le 1680 (figura 6.65) ore dovuta probabilmente all'utilizzo del percolato leggermente più acido.

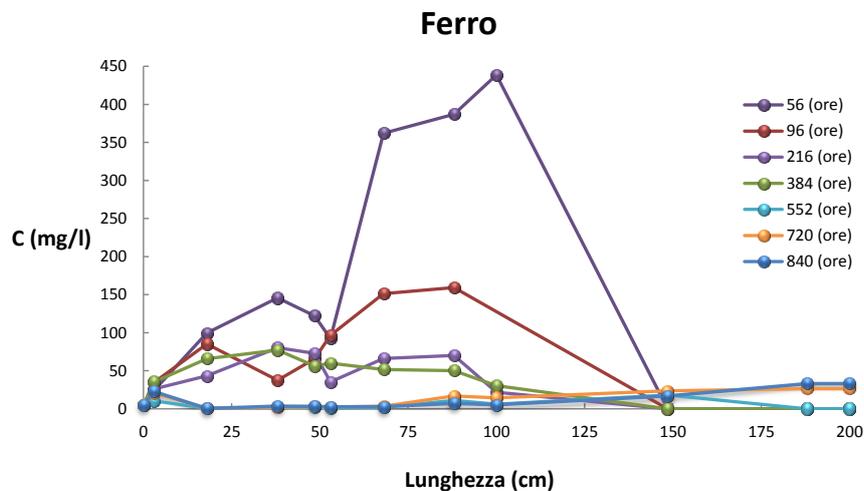


Figura 6.64: Andamento delle concentrazioni di Fe in funzione della lunghezza della colonna, (da 56 a 840 ore)

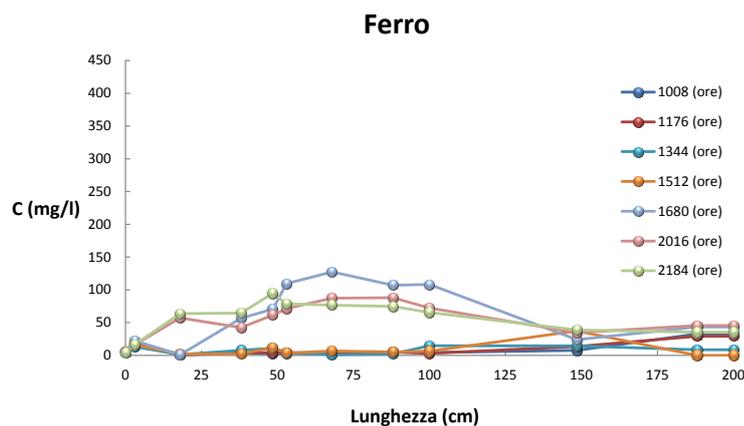


Figura 6.65: Andamento delle concentrazioni di Fe in funzione della lunghezza della colonna, (da 1008 a 2184 ore)

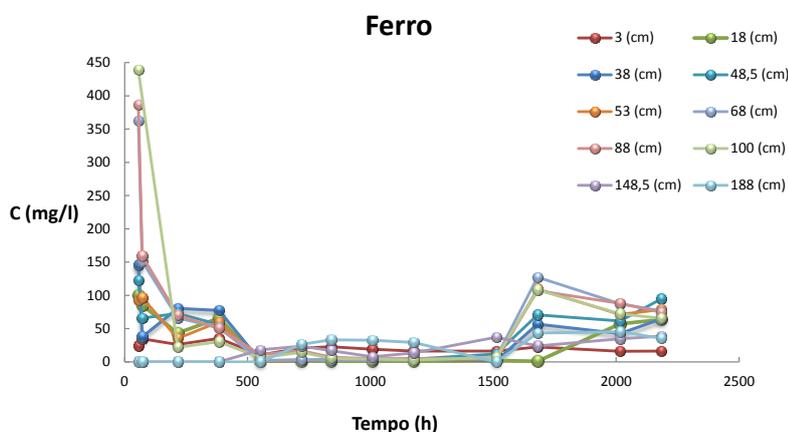


Figura 6.66: Andamento delle concentrazioni di Fe in funzione del tempo per alcune porte di campionamento

Le analisi condotte in cromatografia ionica hanno dimostrato l'ottima efficienza di rimozione della zeolite e del CAG nei confronti dell'ammonio. I risultati ottenuti sono riportati in figura 6.67.

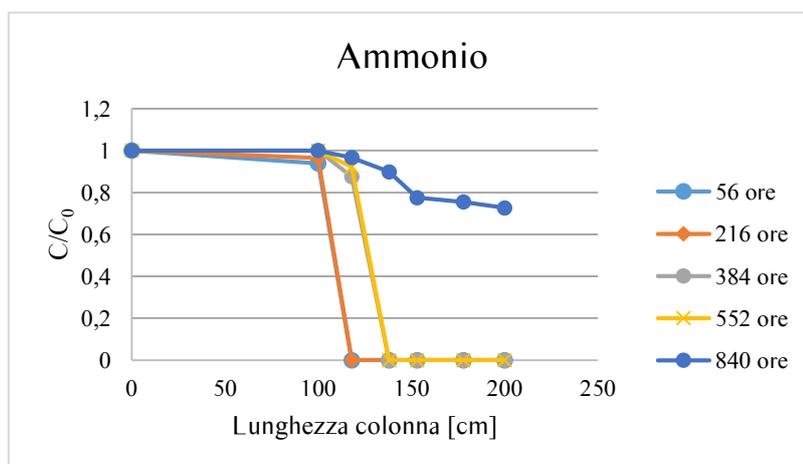


Figura 6.67: Concentrazione relativa di ammonio in funzione dello spessore di mezzo reattivo per diversi tempi di campionamento

Dal grafico si evince l'inefficienza di rimozione dei primi 100 cm di spessore reattivo. La concentrazione di ammonio presente nella soluzione effluente dalla prima colonna viene completa rimossa già dai primi cm del materiale reattivo della seconda colonna. L'efficienza di rimozione è garantita da tutto lo spessore per oltre 500 ore di prova in accordo ai dati di letteratura. Per intervalli successivi si osserva una significativa riduzione di reattività sia della zeolite che del CAG.

Le figure 6.68, 6.69 e 6.70 riportano la variazione del pH lungo lo spessore dei quattro mezzi reattivi utilizzati nelle due colonne in serie e per tutta la durata della prova.

Dai grafici si evidenzia un generale aumento di pH durante la prova. Si verifica un incremento notevole in corrispondenza della miscela Fe<sup>0</sup>-Pomice dovuto sicuramente al processo di corrosione del Fe<sup>0</sup>; successivamente si mantiene su valori pressoché costanti nel tratto Fe<sup>0</sup>-CAG. Nella Zeolite si ha un lieve aumento (figura 6.69) seguito, in corrispondenza del CAG, da valori decrescenti dovuti, probabilmente, all'esaurirsi della capacità reattiva del materiale (figura 6.70).

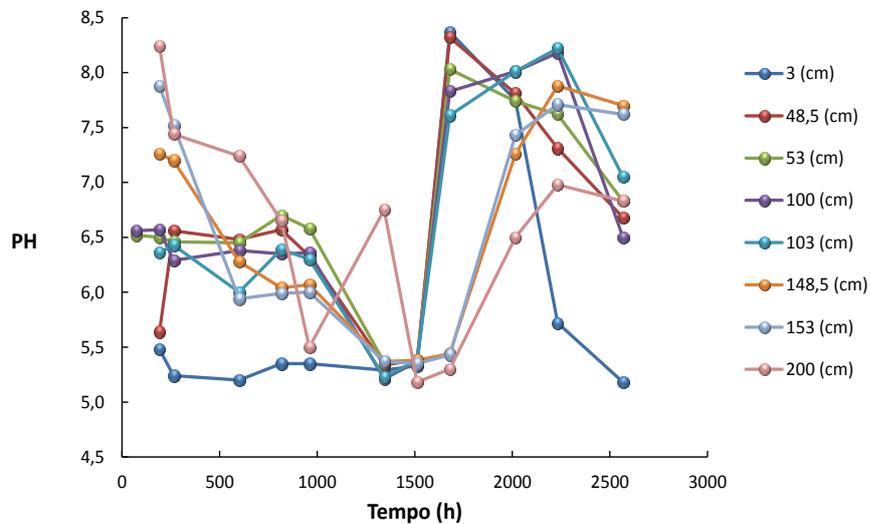


Figura 6.68: Andamento del pH in funzione del tempo per alcune porte di campionamento

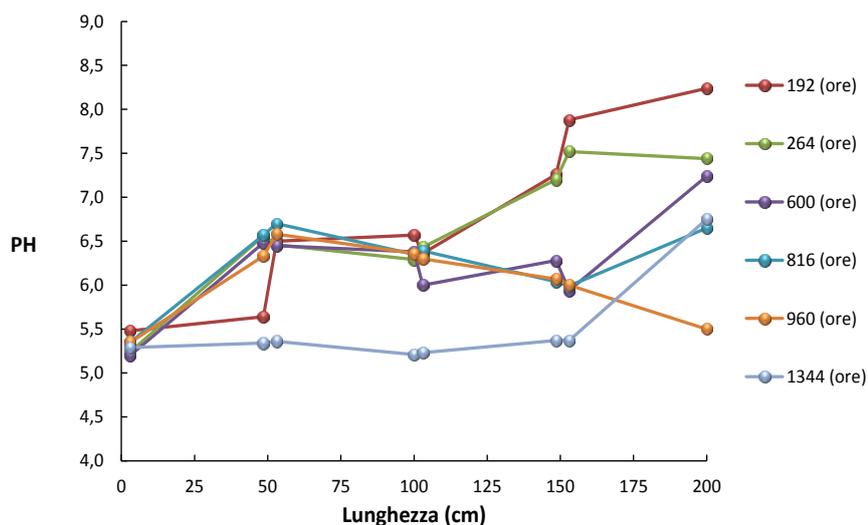


Figura 6.69: Andamento del pH in funzione della lunghezza della colonna, (da 192 a 1344 ore)

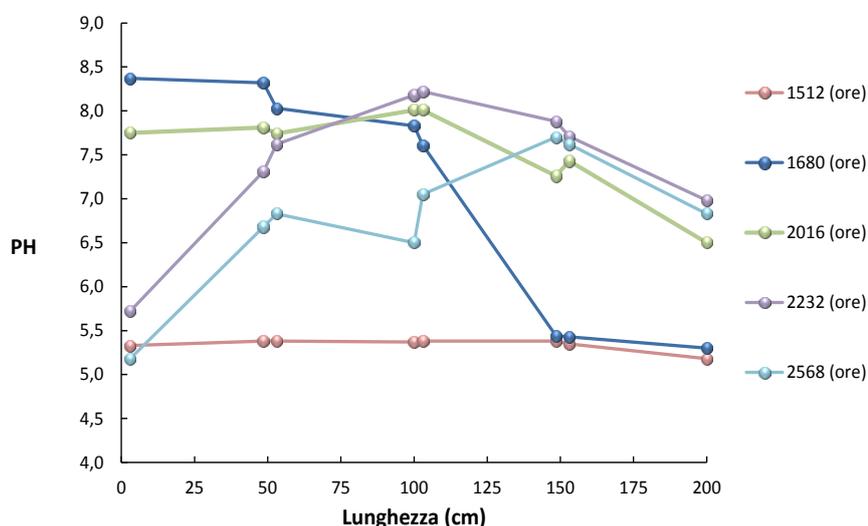


Figura 6.70: Andamento del pH in funzione della lunghezza della colonna, (da 1512 a 2568 ore)

Nelle figure 6.71, 6.72 e 6.73 è raffigurata la variazione dell'Eh lungo lo spessore dei quattro mezzi reattivi utilizzati nelle due colonne collegate in serie e per tutta la durata della prova.

Il potenziale di ossido riduzione, mostra un andamento quasi sempre decrescente sintomo dell'instaurarsi di condizioni riducenti all'interno delle due colonne, confermando quanto detto precedentemente, ovvero l'instaurazione di processi ossidativi del  $Fe^0$ .

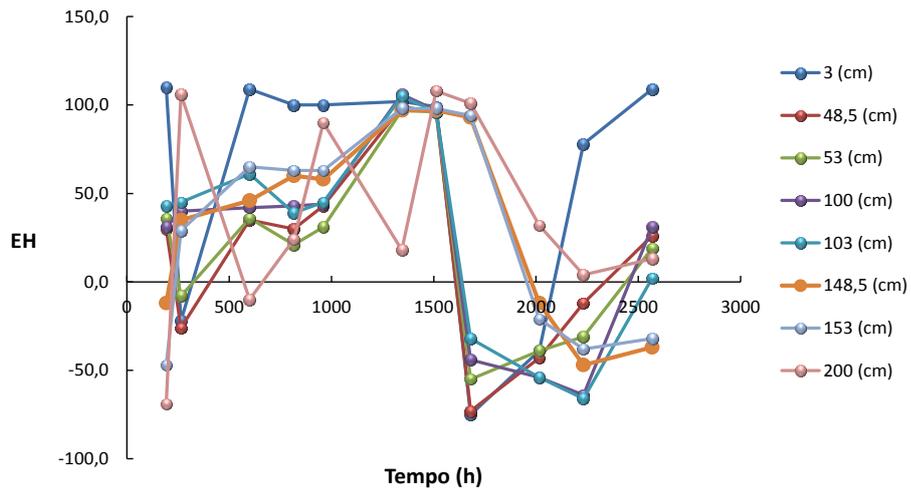


Figura 6.71: Andamento dell'Eh in funzione del tempo per alcune porte di campionamento

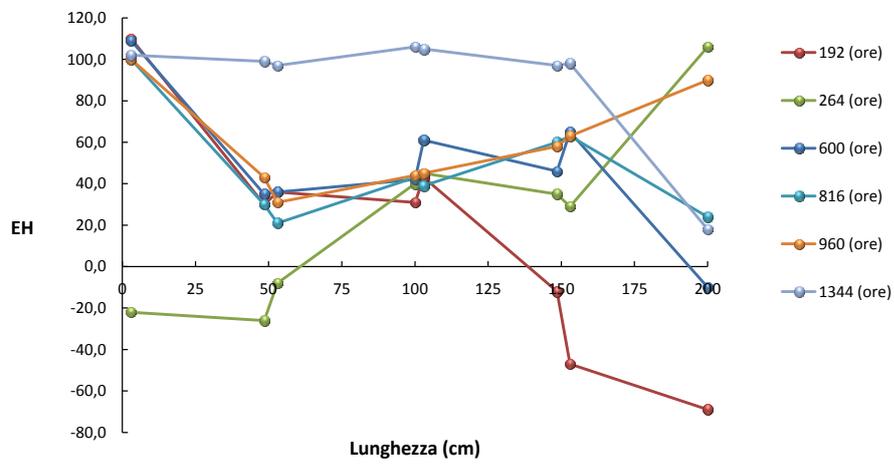


Figura 6.72: Andamento dell'Eh in funzione della lunghezza della colonna, (da 192 a 1344 ore)

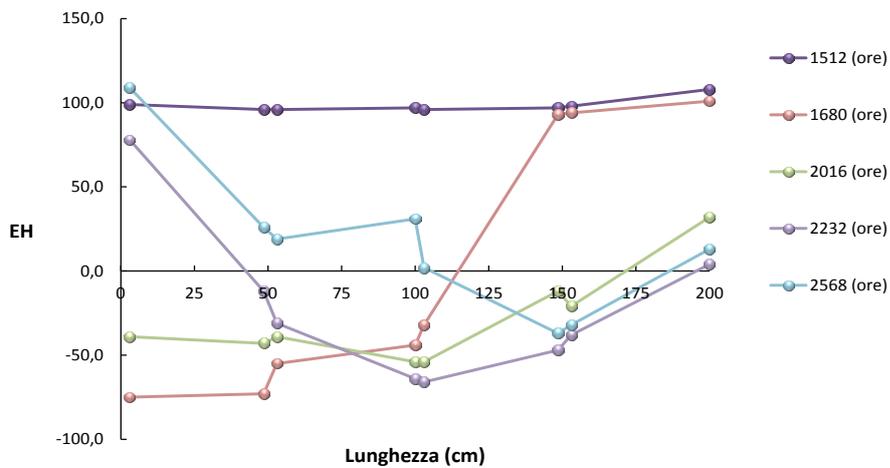


Figura 6.73: Andamento dell'Eh in funzione della lunghezza della colonna, (da 1512 a 2568 ore).

I valori della sostanza organica determinati in corrispondenza dei prelievi effettuati durante la prova di interazione in colonna e in funzione della lunghezza delle colonne collegate in serie, sono rappresentati in figura 6.74.

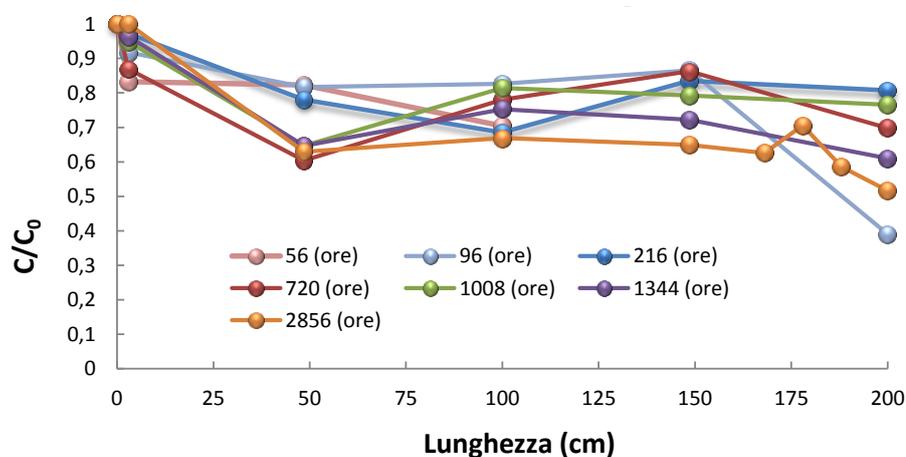


Figura 6.74: Concentrazione relativa di COD in funzione della lunghezza della colonna per alcuni tempi di campionamento

Il primo mezzo reattivo ( $\text{Fe}^0$ -Pomice) fino a 720 ore riesce a rimuovere ben il 40 % della sostanza organica. Dal grafico si evince un miglioramento dell'efficienza di rimozione con il trascorre del tempo di prova, in accordo a Zhou et al., 2014, secondo i quali l'ossido-riduzione del COD non avviene in tempi brevi. Il fenomeno potrebbe essere dovuto anche alla crescita di microrganismi che utilizzano la sostanza organica rapidamente biodegradabile, come substrato. Inoltre, durante la fase di campionamento, all'outlet della colonna è stata riscontrata la presenza di biofilm. Dal grafico si evince una minore efficienza di rimozione della zeolite rispetto al CAG, dovuta secondo Zhou et al., 2014 alla presenza di elevate concentrazioni di contaminanti disciolti nel fluido di alimentazione, che riducono rapidamente la capacità di scambio ionico e la superficie specifica della zeolite.

I valori della conducibilità idraulica determinati nel tempo successivamente all'installazione dei trasduttori di pressione (600 ore) per i quattro mezzi reattivi sono riportate in figura 6.75 e 6,76.

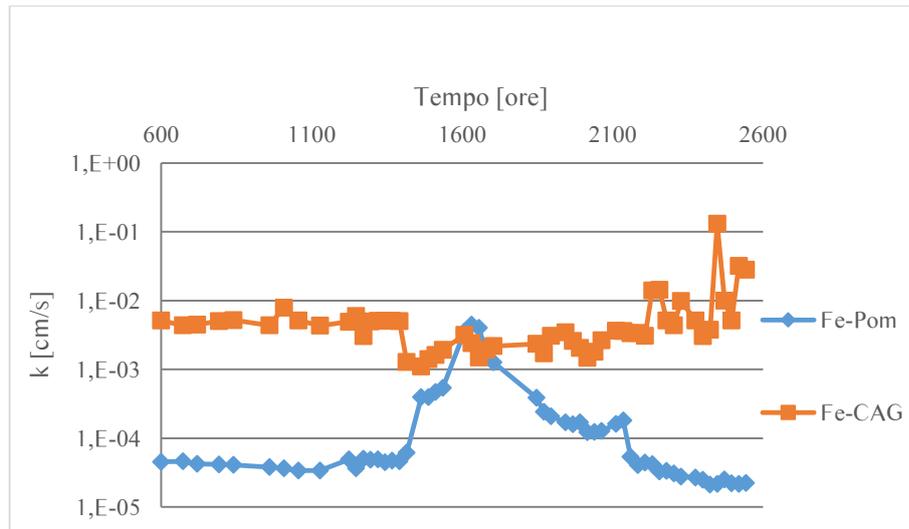


Figura 6.75: Variazione della conducibilità idraulica nel tempo per Fe<sup>0</sup>-Pom e Fe<sup>0</sup>-CAG disposti in serie

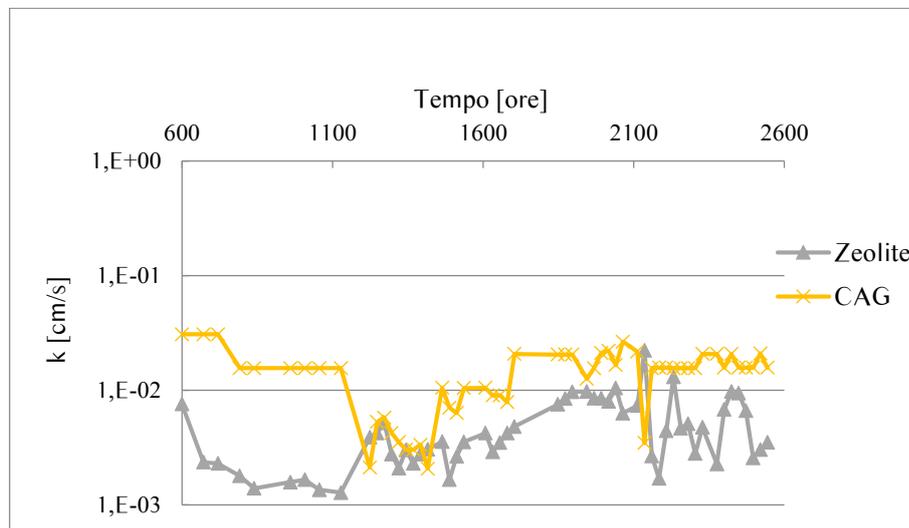


Figura 6.76: Variazione della conducibilità idraulica nel tempo per Zeolite e CAG disposti in serie

I più bassi valori della conducibilità idraulica competono alla miscela Fe<sup>0</sup>-pomice, che assume valori pari a  $4,5 \cdot 10^{-5}$  (cm/s) fino a 1500 ore circa. Trascorso questo periodo di tempo infatti la conducibilità idraulica aumenta fino a  $3,6 \cdot 10^{-2}$  (cm/s). Tale incremento si è osservato in corrispondenza del cambio di percolato, che avendo un pH (pH=4.88) inferiore rispetto al precedente (pH=5.29), potrebbe aver provocato la solubilizzazione dei prodotti di corrosione. Successivamente la conducibilità idraulica decrescere fino ad arrestarsi ad un valore finale di  $1,8 \cdot 10^{-5}$  (cm/s). La conducibilità idraulica della miscela Fe<sup>0</sup>-CAG rimane pressoché costante fino alle 2880 ore per poi diminuire di poco più di un ordine di grandezza. La conducibilità idraulica della zeolite assume inizialmente valori pari a  $2,3 \cdot 10^{-3}$  (cm/s) per poi crescere quasi linearmente durante il corso della prova fino ad assestarsi a valori pari a  $7,5 \cdot 10^{-3}$  (cm/s). Per il Carbone Attivo Granulare non si osservano variazioni considerevoli.

### 6.7.2 Bilancio di massa

Applicando il bilancio di massa è stato possibile calcolare la quantità di massa rimossa in corrispondenza di diverse porte di campionamento.

Tabella 6.5: Bilancio di massa per la rimozione del Cu per la prima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-Pom

Porta 1					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	3	0,22	0,04	3
96	2400	5	1,23	0,07	4
216	7200	12	6,89	0,07	5
384	10080	21	11,97	0,04	9
552	10080	30	15,29	0,05	15
720	10080	39	20,87	0,06	18
840	7200	46	25,75	0,06	20
1008	10080	55	31,01	0,05	24
1176	10080	64	37,20	0,07	27
1344	10080	73	46,20	0,07	27
1512	10080	82	54,91	0,07	27
1680	10080	89	88,06	0,26	1

Tabella 6.6: Bilancio di massa per rimozione del Cu per l'ultima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-Pom

Ultima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	3	0,00	0,08	2,96
96	2400	5	0,00	0,53	4,68
216	7200	12	0,00	0,55	11,18
384	10080	21	0,13	0,19	20,54
552	10080	30	0,30	0,33	29,34
720	10080	39	0,35	0,46	38,29
840	7200	46	0,39	0,49	44,74
1008	10080	55	0,45	0,26	54,02
1176	10080	64	0,46	0,60	62,79
1344	10080	73	0,46	0,61	71,90
1512	10080	82	0,46	0,56	81,07
1680	10080	89	1,88	3,88	83,65
2016	20160	104	6,18	2,48	95,36
2184	10080	111	7,41	1,23	102,70

Dalle tabelle 6.5 e 6.6 si evince la massa di Cu rimossa dalla miscela Fe<sup>0</sup>-Pom rispettivamente a 3 cm e a 48,5 cm di distanza dall'in-let. I risultati dimostrano come il rame continui ad essere rimosso per tutta la durata della prova.

Le tabelle 6.7 e 6.8 riportano la massa di Cu rimossa dalla miscela Fe<sup>0</sup>-CAG in corrispondenza di 3 cm e 48,5 cm di spessore.

Tabella 6.7: Bilancio di massa per la rimozione del Cu per la prima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-CAG

Prima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	0,00	0,00	0,000	0
96	2400	0,00	0,00	0,000	0
216	7200	0,00	0,00	0,000	0
384	10080	0,25	0,08	0,002	0
552	10080	0,35	0,20	0,001	0
720	10080	0,35	0,25	0,000	0
840	7200	0,42	0,29	0,001	0
1008	10080	0,45	0,34	0,000	0
1176	10080	0,45	0,34	0,000	0
1344	10080	0,45	0,34	0,000	0
1512	10080	0,45	0,34	0,000	0
1680	10080	3,27	1,75	0,031	1

Tabella 6.8: Bilancio di massa per la rimozione del Cu per l'ultima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-CAG

Ultima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	0,00	0,00	0,00	0,00
96	2400	0,00	0,00	0,00	0,00
216	7200	0,00	0,00	0,00	0,00
384	10080	0,25	0,08	0,02	0,16
552	10080	0,35	0,19	0,01	0,15
720	10080	0,35	0,23	0,00	0,13
840	7200	0,42	0,23	0,01	0,19
1008	10080	0,45	0,23	0,00	0,22
1176	10080	0,45	0,26	0,00	0,18
1344	10080	0,45	0,30	0,00	0,15
1512	10080	0,45	0,30	0,00	0,15
1680	10080	3,27	1,39	0,31	1,57

Dai risultati si evince come al termine della prova il materiale reattivo non sia più in grado di rimuovere il Cu.

Nelle tabelle 6.9 e 6.10 è riportata la massa di Ni rimossa dalla miscela Fe<sup>0</sup>-Pom. Dai risultati si evince una ridotta capacità di rimozione della miscela utilizzata nei confronti del contaminante. In particolare, i dati dimostrano come i primi centimetri di spessore reattivo siano inefficienti nei

confronti del Ni, mentre la restante parte del mezzo riesce a rimuoverlo, seppur non completamente.

Tabella 6.9: Bilancio di massa per la rimozione del Ni per la prima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-Pom

Prima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	3	2,77	0,07	0
96	2400	5	4,75	0,07	0
216	7200	11	10,69	0,07	0
384	10080	19	18,09	0,06	1
552	10080	27	24,79	0,06	2
720	10080	36	32,41	0,07	3
840	7200	42	38,12	0,06	3
1008	10080	50	46,03	0,06	4
1176	10080	58	54,22	0,06	4
1344	10080	67	62,49	0,07	4
1512	10080	75	70,96	0,07	4

Tabella 6.10: Bilancio di massa per la rimozione del Ni per l'ultima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-Pom

Ultima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	3	0,00	0,56	2
96	2400	5	0,00	0,56	4
216	7200	11	0,81	0,70	9
384	10080	19	3,27	0,60	15
552	10080	27	6,10	0,65	21
720	10080	36	9,24	0,75	26
840	7200	42	11,52	0,70	29
1008	10080	50	14,67	0,74	34
1176	10080	58	17,92	0,75	40
1344	10080	67	19,90	0,60	46
1512	10080	75	21,96	0,79	52

I dati relativi alla rimozione del Ni da parte della miscela Fe<sup>0</sup>-CAG sono riportati nelle tabelle 6.11 e 6.12. È possibile osservare come il processo di rimozione della miscela Fe<sup>0</sup>-CAG nei confronti del Ni avvenga lungo tutto lo spessore ed in particolar modo negli ultimi centimetri. Infatti, i risultati riportati in tabella 6.13, dimostrano come per oltre 1600 ore di prova la miscela Fe<sup>0</sup>-CAG riesca a rimuovere quasi completamente tutta la massa di Ni in ingresso.

Tabella 6.11: Bilancio di massa per la rimozione del Ni per la prima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-CAG

Prima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	0,00	0,00	0,000	0
96	2400	0,00	0,00	0,000	0
216	7200	1,62	0,47	0,020	1
384	10080	4,27	2,30	0,028	2
552	10080	7,29	4,98	0,034	2
720	10080	10,54	8,09	0,036	2
840	7200	12,77	10,28	0,034	2
1008	10080	15,95	13,23	0,034	3
1176	10080	19,27	16,29	0,036	3
1344	10080	19,90	18,18	0,007	2
1512	10080	23,41	20,16	0,038	3
1680	10080	36,84	29,27	0,157	7

Tabella 6.12: Bilancio di massa per la rimozione del Ni per l'ultima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-CAG

Ultima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	0,00	0,00	0,00	0
96	2400	0,00	0,00	0,00	0
216	7200	1,62	0,00	0,09	2
384	10080	4,27	0,00	0,16	4
552	10080	7,29	0,00	0,20	7
720	10080	10,54	0,00	0,22	10
840	7200	12,77	0,00	0,20	13
1008	10080	15,95	0,00	0,20	16
1176	10080	19,27	0,00	0,21	19
1344	10080	19,90	0,19	0,06	20
1512	10080	23,41	0,38	0,22	23
1680	10080	36,84	4,69	1,48	31

I valori della massa di Zn rimossa dalla miscela Fe<sup>0</sup>-Pom sono riportati nelle tabelle 6.13 e 6.14. Dai risultati si evince come i primi 3 cm di miscela Fe<sup>0</sup>-Pom non rimuovano la massa di Zn in ingresso. In corrispondenza dell'ultima porta di campionamento, si osserva come il mezzo reattivo possa rimuovere quasi completamente lo Zn in ingresso, soltanto durante le prime ore di prova. Successivamente il processo di rimozione risulta limitato.

Tabella 6.13: Bilancio di massa per la rimozione dello Zn per la prima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-Pom

Prima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	16,41	16,41	0,39	0
96	2400	28,14	28,14	0,39	0
216	7200	63,31	63,31	0,39	0
384	10080	112,55	112,55	0,39	0
552	10080	161,79	161,79	0,39	0
720	10080	211,03	211,03	0,39	0
840	7200	246,20	246,20	0,39	0
1008	10080	295,44	295,44	0,39	0
1176	10080	344,69	344,69	0,39	0
1344	10080	393,93	393,93	0,39	0
1512	10080	443,17	443,17	0,39	0

Tabella 6.14: Bilancio di massa per la rimozione dello Zn per l'ultima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-Pom

Ultima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	16,41	1,18	3,53	12
96	2400	28,14	3,34	4,18	21
216	7200	63,31	21,13	5,41	37
384	10080	112,55	58,50	5,67	48
552	10080	161,79	91,71	4,92	65
720	10080	211,03	118,64	4,92	87
840	7200	246,20	136,92	4,76	105
1008	10080	295,44	161,03	4,74	130
1176	10080	344,69	184,14	4,64	156
1344	10080	393,93	196,73	3,49	194
1512	10080	443,17	210,75	4,81	228

Le tabelle 6.15 e 6.16 riportano i risultati relativi alla rimozione della miscela Fe<sup>0</sup>-CAG nei confronti dello Zn. Dai dati si evince come sin dai primi centimetri di spessore si abbia la totale rimozione dello Zn per oltre 500 ore di prova. Con il proseguire della prova la miscela continua a rimuovere la massa in ingresso, ma in misura minore.

I risultati relativi all'ultima porta di campionamento evidenziano come la massa di Zn in ingresso alla colonna sia completamente rimossa attraverso gli ultimi centimetri di spessore reattivo per oltre 1500 ore di prova.

Tabella 6.15: Bilancio di massa per la rimozione dello Zn per la prima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-CAG

Prima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	1,18	0,00	0,020	1,16
96	2400	4,65	0,00	0,081	4,57
216	7200	29,82	0,47	0,203	29,15
384	10080	69,33	2,30	0,232	66,80
552	10080	96,24	4,98	0,166	91,10
720	10080	123,18	8,09	0,167	114,92
840	7200	140,50	10,28	0,151	130,07
1008	10080	164,49	13,23	0,150	151,11
1176	10080	186,72	16,29	0,141	170,29
1344	10080	189,66	18,18	0,020	171,47
1512	10080	214,76	20,16	0,158	194,45
1680	10080	269,77	29,27	0,388	240,12
2016	20160	365,03	56,99	0,336	307,71
2184	10080	429,39	68,99	0,419	359,98

Tabella 6.16: Bilancio di massa per la rimozione dello Zn per l'ultima porta del settore Mix Fe<sup>0</sup>-CAG

Ultima porta					
T (h)	Δt (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	1,18	0,00	0,02	1,16
96	2400	4,65	0,00	0,08	4,57
216	7200	29,82	0,00	0,28	29,54
384	10080	69,33	0,00	0,36	68,97
552	10080	96,24	0,00	0,34	95,91
720	10080	123,18	0,00	0,35	122,84
840	7200	140,50	0,00	0,31	140,18
1008	10080	164,49	0,00	0,32	164,17
1176	10080	186,72	0,00	0,32	186,40
1344	10080	189,66	0,19	0,08	189,40
1512	10080	214,76	0,38	0,34	214,04
1680	10080	269,77	4,69	1,71	263,38
2016	20160	365,03	20,11	1,44	343,48
2184	10080	429,39	26,40	1,37	401,62

In tabella 6.17 sono riportati i valori relativi alla rimozione della zeolite nei confronti dell'ammonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Dai risultati si evince come la zeolite utilizzata nella ricerca riesca a rimuovere, quasi completamente, la massa di ammonio in ingresso per oltre 200 ore di prova. Successivamente si ha una costante riduzione della capacità di rimozione del contaminante.

Tabella 6.17: Bilancio di massa per la rimozione del  $\text{NH}_4^+$  per l'ultima porta del settore Zeolite

Ultima porta					
T (h)	$\Delta t$ (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
56	3360	958	0,00	61,65	896
216	9600	3694	0,00	61,65	3632
384	10080	6566	1252,39	115,41	5199
552	10080	9439	3824,25	118,29	5497
840	17280	14364	8456,26	121,00	5787

Il bilancio di massa relativo alla rimozione della sostanza organica mediante l'utilizzo di CAG, è riportato in tabella 6.18. I risultati evidenziano come il mezzo reattivo utilizzato riesca a rimuovere solo in parte la sostanza organica in ingresso.

Tabella 6.18: Bilancio di massa per la rimozione della sostanza organica per l'ultima porta del settore CAG

Ultima porta					
T (h)	$\Delta t$ (min)	Massa entrante	Massa uscente	Massa accumulata	Massa rimossa
96	5760	8179,20	3686,40	1237,88	3254,92
216	7200	18043,20	10760,40	1619,46	5663,34
720	30240	60832,80	48106,80	1538,34	11187,66
1008	17280	83296,80	68842,80	1535,33	12918,67
1344	20160	107186,40	91573,20	1312,99	14300,21
2184	50400	210506,40	163897,20	2355,58	44253,62
2856	40320	250020,00	217321,20	1057,61	31641,19

### 6.7.3 Analisi condotte sui materiali esausti

Al termine della sperimentazione è stato possibile osservare cambiamenti visibili di colore dei materiali esausti. La figura 6.77 mostra la variazione dell'aspetto della colonna contenente la miscela  $\text{Fe}^0$ -Pom. La variazione di colore potrebbe essere dovuto sia all'assorbimento degli acidi umici da parte della pomice, sia all'ossidazione del  $\text{Fe}^0$  (con formazione di ossidi  $\text{Fe}^{3+}$  dal colore tendente al rosso).



Figura 6.77: Immagini della colonna contenente la miscela Fe<sup>0</sup>-Pom (Percolato acido organico con acidi umici – v=0,027 cm/min)

Per la colonna contenente la miscela Fe<sup>0</sup>-CAG non sono state osservate variazioni cromatiche significative visibili dall'esterno, mentre una volta disinstallata l'apparecchiatura è stato possibile individuare alcuni granuli di colore tendente al rosso (tipici della formazione di ossidi Fe<sup>3+</sup>) e altri grigio-verde (formazione di ossidi Fe<sup>2+</sup>) (figure 6.78):



Figura 6.78: Immagini della colonna contenente la miscela Fe<sup>0</sup>-CAG (Percolato acido organico con acidi umici – v=0,027 cm/min)

Come si può osservare dalla figura 6.79 il CAG non ha subito alcuna variazione.



Figura 6.79: Immagini della colonna contenente CAG (Percolato acido organico con acidi umici –  $v=0,027$  cm/min)

Come si può evincere dalla figura 6.80 anche la zeolite ha subito una notevole variazione di colore:



Figura 6.80: Immagini della colonna contenente CAG (Percolato acido organico con acidi umici –  $v=0,027$  cm/min)

Su alcuni campioni di materiale esausto estratto dalle colonne sono state condotte analisi al microscopio elettronico per rilevare la presenza di specie chimiche generate dal contatto tra la soluzione contaminata e i materiali reattivi. In figura 6.81 sono riportati i risultati ottenuti dalle analisi SEM-EDX per il campione della miscela  $Fe^0$ -Pom esausta. Come si può predominano gli elementi caratteristici della composizione della pomice, quali silicio e ossigeno, e in misura minore Fe.

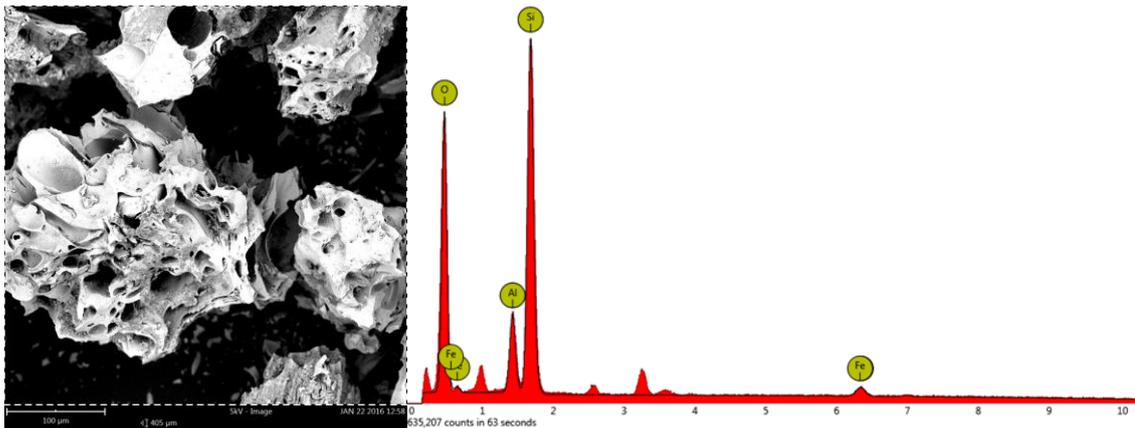


Figura 6.81: Risultati analisi SEM-EDX sul campione di miscela Fe<sup>0</sup>-Pom esausta

Le analisi condotte sul campione di miscela Fe<sup>0</sup>-CAG esausta hanno rivelato la presenza prevalentemente di Fe e C, ma anche di numerosi elementi contenuti nel percolato utilizzato, come ad esempio Ca, Cl e Na, e altri costituenti la pomice, quali Si e Al (figura 6.82).

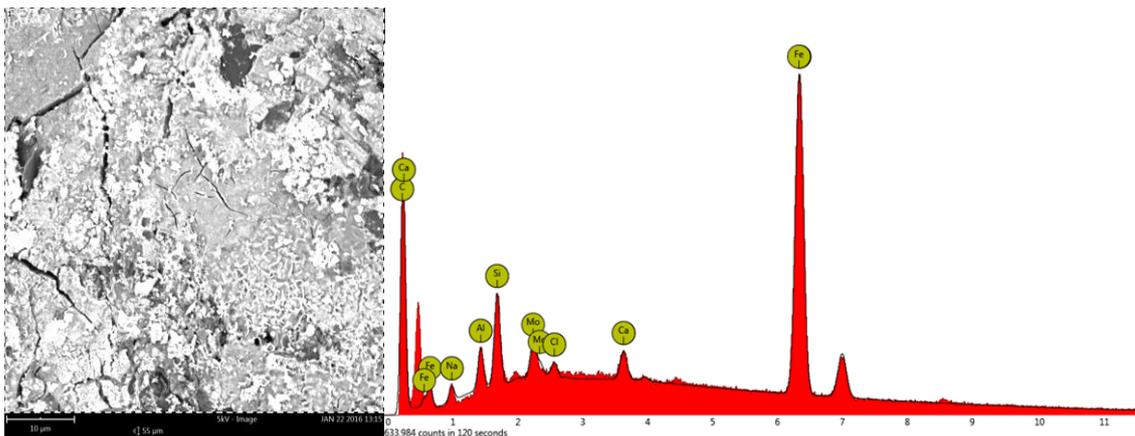


Figura 6.82: Risultati analisi SEM-EDX sul campione di miscela Fe<sup>0</sup>-CAG esausta

In figura 6.83 sono riportati i risultati relativi al campione di Zeolite esausta. Dall'immagine non è possibile osservare la tipica morfologia della zeolite, probabilmente a causa del processo di estrusione per la formazione dei pellet. Gli elementi rilevati sono caratteristici della composizione a base di alluminio silicati.

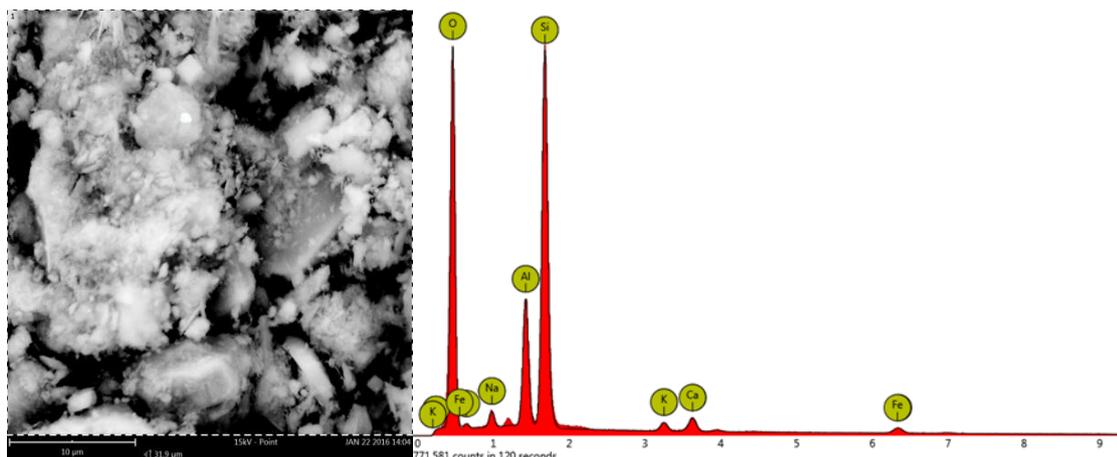


Figura 6.83: Risultati analisi SEM-EDX sul campione di Zeolite esausta

Le analisi hanno permesso di riscontrare la presenza di elementi presenti nella composizione del percolato utilizzato e di considerevoli quantitativi di Fe, dovuti a possibili rilasci del Fe contenuto nelle miscele  $Fe^0$ -Pom e  $Fe^0$ -CAG, e di Si e O naturalmente contenuti nella pomice e nella zeolite impiegate.

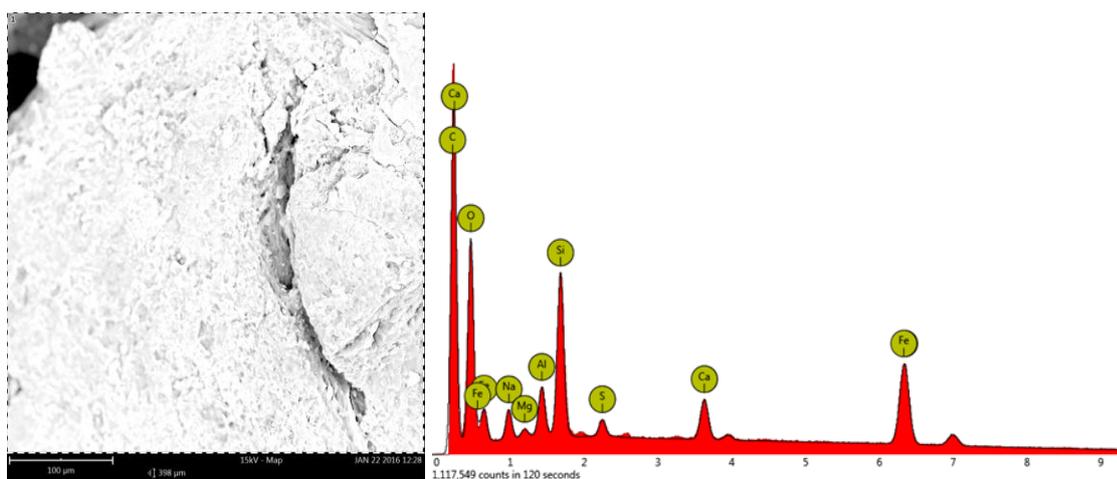


Figura 6.84: Risultati analisi SEM-EDX sul campione di CAG esausto

I campioni di CAG e Zeolite sono stati sottoposti ad analisi della diffrazione dei raggi X (XRD) prima e dopo la sperimentazione. La figure 6.85 e 6.86 riportano i risultati ottenuti per i campioni di CAG rispettivamente prima e dopo della prova:

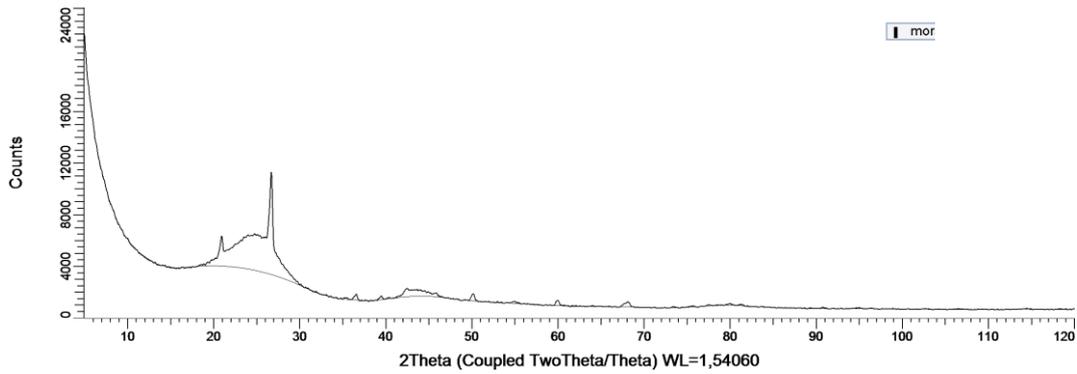


Figura 6.85: Risultati XRD per il campione di CAG prima della prova

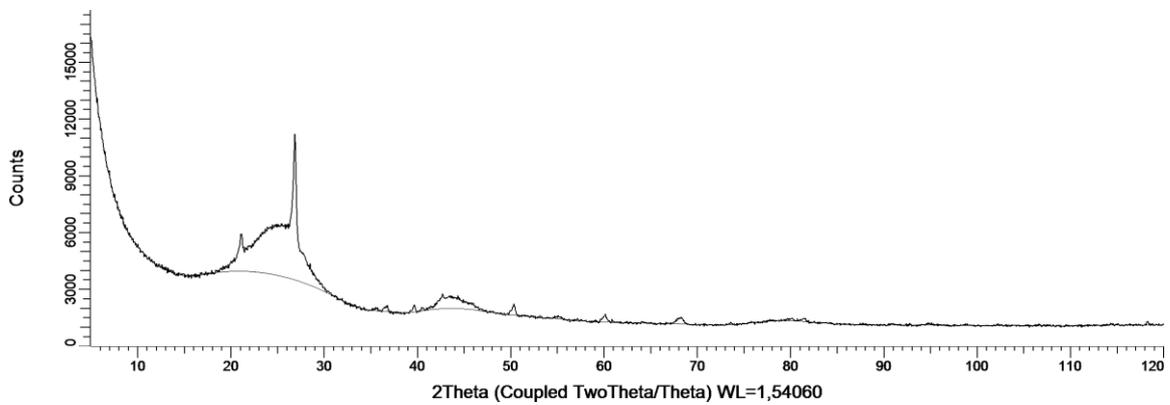


Figura 6.86: Risultati XRD per il campione di CAG esausto

Dal confronto tra i risultati prima e dopo l'uso è stato possibile rilevare come non si siano verificate alterazioni strutturali significative. Inoltre i campioni analizzati sono costituiti da carbonio grafítico ortorombico ed esagonale.

In figura 6.87 e 6.88 si osservano i risultati ottenuti per i campioni di zeolite.

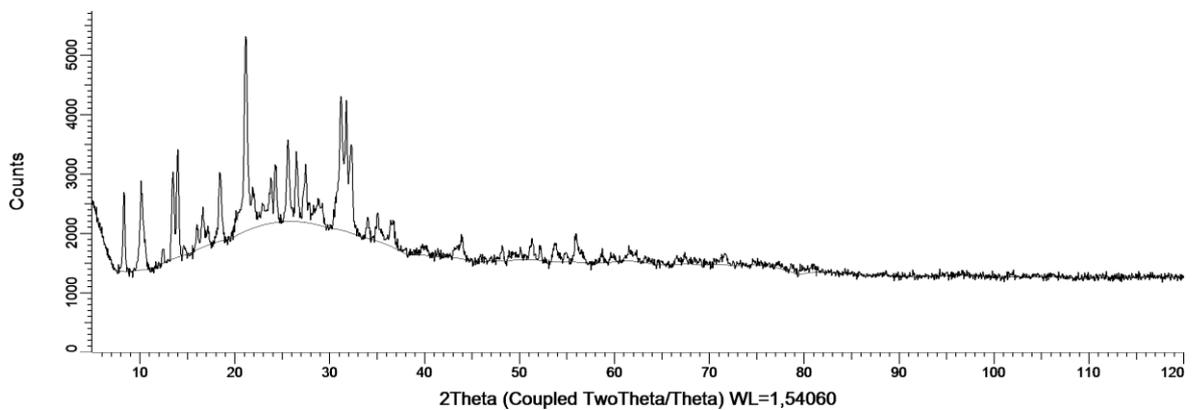


Figura 6.87: Risultati XRD per il campione di Zeolite

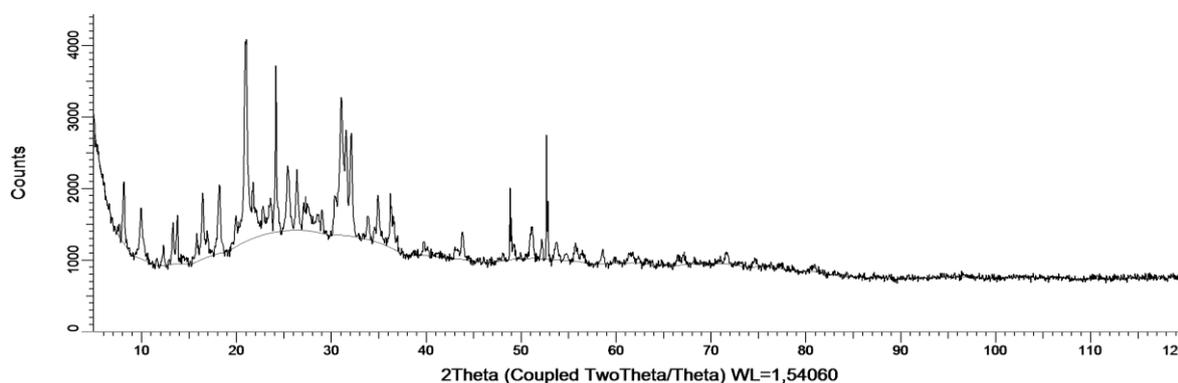


Figura 6.88: Risultati XRD per il campione di Zeolite esausta

I raggi X evidenziano la presenza di altre fasi insieme a quella zeolitica. Probabilmente sono i materiali leganti impiegati per realizzare i pellet.

## 6.8 Conclusioni

Le prove in colonna condotte nel corso della sperimentazione hanno permesso di valutare l'efficienza di trattamento dei materiali testati nei confronti di due differenti tipologie di percolato. Inoltre è stato possibile osservare l'influenza di alcuni contaminanti sulla reattività dei materiali e sul loro comportamento idraulico.

La prima serie di prove, condotta su  $\text{Fe}^0$  e CAG, utilizzando percolato acido organico, ha rivelato un'elevata efficienza di rimozione dei metalli pesanti e in misura molto minore degli altri contaminanti inorganici. In particolare si è osservata un'efficienza di rimozione dei metalli pesanti maggiore del 90% per tutte le prove condotte. Per solfati e cloruri l'efficienza di rimozione riscontrata sia mediante l'utilizzo di  $\text{Fe}^0$  che di CAG, è risultata pari al 20%.

Con riferimento a quanto riportato da Dong et al., 2002, 2003 l'ammonio può essere rimosso mediante sistemi basati sull'utilizzo di  $\text{Fe}^0$  grazie alla presenza di ioni  $\text{OH}^-$  prodotti durante i processi di ossido-riduzione. Tuttavia a differenza di quanto atteso, soltanto il CAG ha permesso la rimozione di questo contaminante, seppur limitata alle prime ore di prova. La prova condotta su CAG utilizzando una minore velocità di filtrazione ha evidenziato il peggioramento della capacità di rimozione del materiale lievemente minore

Dai risultati ottenuti si è osservato inoltre come le efficienze di rimozione sopracitate possano essere garantite per fissati volumi di percolato da trattare. Ad esempio qualora il mezzo reattivo occupasse una superficie filtrante di area unitaria, per garantire efficienze di rimozione maggiori del 90% per i metalli pesanti e del 20% per gli altri contaminanti inorganici, sarebbe possibile trattare i seguenti volumi di percolato:

Tabella 6.19: Volumi di percolato da trattare

Contaminanti	Materiali reattivi	Peso [g]	$v_{filtr}$ [cm/min]	Q [ $m^3_{perc}/m^2_{filtr} \cdot g$ ]	Q [ $m^3_{perc}/m^3_{filtr} \cdot g$ ]	V perc. [ $m^3$ ]
Cu, Ni, Zn (efficienza >90%)	Fe <sup>0</sup>	500	0,027	0,393	0,78	39,7
	CAG	477	0,027	0,393	0,78	20
	CAG	477	0,0054	0,078	0,157	4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (efficienza ≈ 20%)	Fe <sup>0</sup>	500	0,027	0,393	0,78	39,7
	CAG	477	0,027	0,393	0,78	-
	CAG	477	0,0054	0,078	0,157	2,2

Le prove eseguite durante la seconda serie di test hanno previsto l'utilizzo di percolato contenente acidi umici. La presenza di questi composti organici ha influenzato notevolmente il comportamento idraulico dei materiali reattivi. Dalle prove condotte utilizzando Fe<sup>0</sup> si è osservata un'ottima efficienza di rimozione di rame per tutta la durata della prova, mentre nichel e zinco sono rimossi con minore efficacia. Il confronto tra i risultati ottenuti utilizzando percolato acido organico con e senza acidi umici, ha dimostrato come l'efficienza di rimozione del Fe<sup>0</sup> nei confronti dei tre metalli sia condizionata dalla presenza di questi composti organici. Questo risultato sembra essere in accordo con gli autori Liu & Lo, (2011) che hanno dimostrato l'influenza degli acidi umici sull'efficienza di rimozione del Fe<sup>0</sup> verso i metalli pesanti. Tuttavia l'efficienza di rimozione del Fe<sup>0</sup> anche in presenza degli acidi umici potrebbe essere dovuta alla presenza di ossidi di ferro che possono adsorbire gli acidi umici (Mak, et al., 2011).

Le prove condotte sulla miscela hanno dimostrato anche in questo caso ottime efficienze di rimozione di rame e zinco. Il nichel è rimosso invece con prestazioni inferiori. La presenza del Fe<sup>0</sup> permette di ottenere efficienze di rimozione maggiori per tutta la durata della prova (Zhou et al., 2014). La rimozione dell'ammonio è stata osservata, sebbene con limitata efficienza, soltanto durante le prime ore di prova.

Risultati interessanti sono stati ottenuti dalla prova condotta sulla zeolite estrusa in forma di pellet. Il minerale ha rivelato interessanti efficienze di rimozione verso i metalli pesanti, è in misura minore nei confronti della sostanza organica.

Dalla valutazione dei volumi trattabili si è osservato quanto riportato in tabella 6.20:

Tabella 6.20: Volumi di percolato da trattare

Contaminanti	Materiali reattivi	Peso [g]	v <sub>filtr</sub> [cm/min]	Q [m <sup>3</sup> <sub>perc</sub> /m <sup>2</sup> <sub>filtrO</sub> *g.]	Q [m <sup>3</sup> <sub>perc</sub> /m <sup>3</sup> <sub>filtrO</sub> *g.]	V perc. [m <sup>3</sup> ]
Ni (efficienza ≈80%)	Fe <sup>0</sup>	500	0,027	0,393	0,78	29,5
Ni (efficienza >80%)	Mix Fe <sup>0</sup> -CAG	750	0,0054	0,078	0,157	9,3
Ni (efficienza ≈80%)	Zeolite	680	0,027	0,393	0,78	5,5
Zn (efficienza >80%)	Fe <sup>0</sup>	500	0,027	0,393	0,78	0,4
Zn (efficienza >90%)	Mix Fe <sup>0</sup> -CAG	750	0,0054	0,078	0,157	9,3
Zn (efficienza >90%)	Zeolite	680	0,027	0,393	0,78	19,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (efficienza >50%)	Fe <sup>0</sup>	500	0,027	0,393	0,78	-
	Mix Fe <sup>0</sup> -CAG	750	0,0054	0,078	0,157	4,7
	Zeolite	680	0,027	0,393	0,78	-

La terza serie di prove è stata condotta per valutare l'effetto della selettività di rimozione dei materiali reattivi nei confronti dei contaminanti presenti nel percolato.

L'utilizzo dei quattro materiali (miscela Fe<sup>0</sup>-Pom – miscela Fe<sup>0</sup>-CAG - Zeolite-CAG) disposti in serie all'interno delle colonne ha permesso di ottenere un sistema di trattamento in grado di rimuovere i contaminanti di principale interesse contenuti nel percolato (metalli pesanti, sostanza organica e ammonio), con considerevoli efficienze. La configurazione in serie ha consentito il mantenimento di elevate performance per maggiori tempi di prova. I materiali della prima colonna permettono dunque di limitare le reazioni di scambio ionico della zeolite e preservare i siti di adsorbimento del CAG mantenendo più a lungo le loro capacità di rimozione dei contaminanti di interesse.

La presenza della zeolite e del CAG garantisce il completamento delle reazioni di rimozione dei contaminanti, nel caso in cui i primi 100 cm di spessore subiscono perdite di reattività, e dei composti a base di ferro prodotti dalla corrosione del Fe<sup>0</sup> contenuto nelle miscele. La prova ha dimostrato l'inefficienza delle miscele Fe<sup>0</sup>-Pom e Fe<sup>0</sup>-CAG nei confronti dell'ammonio. Il contaminante effluente dalla prima colonna viene completamente rimosso dalla seconda grazie alla zeolite, fino al raggiungimento del breakthrough, e successivamente dal CAG.

In tabella 6.7 sono riportati i volumi di percolato che è possibile trattare mantenendo determinate efficienze di rimozione:

Tabella 6.21: Volumi di percolato da trattare

Materiali reattivi	Mix Fe <sup>0</sup> -Pom – Mix Fe <sup>0</sup> -CAG - Zeolite-CAG				
$V_{filtr}$ [cm/min]	0,027				
$Q$ [m <sup>3</sup> <sub>perc</sub> /m <sup>2</sup> <sub>filtra</sub> *g.]	0,393				
$Q$ [m <sup>3</sup> <sub>perc</sub> /m <sup>3</sup> <sub>filtra</sub> *g.]	0,78				
$V_{perc}$ [m <sup>3</sup> ]	32				
Efficienza di rimozione [%]	Cu: >90	Ni: >90	Zn: >90	Sostanza organica: >40	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : >90

## 7 Progettazione di un impianto pilota per il trattamento in situ del percolato

A completamento della ricerca è stato progettato e realizzato un impianto pilota per il trattamento in situ del percolato di discarica. Il principio di trattamento dell'impianto è basato sull'utilizzo dei materiali reattivi testati in laboratorio mediante le prove in batch e le prove di interazione in colonna descritte, rispettivamente, nei capitoli 5 e 6.

L'impianto consiste in una vasca in cemento armato, lunga 3,85 m, alta 0,71 m e larga 0,71 m, alimentata mantenendo un carico idraulico costante. All'interno della vasca saranno disposti quattro cestelli contenenti materiali granulari reattivi, connessi in serie. Ogni cestello sarà permeato da un flusso monodirezionale, diretto dal basso verso l'alto, al fine di minimizzare la possibilità che l'aria rimanga intrappolata nei pori. L'efficienza di rimozione dei mezzi reattivi sarà valutata campionando la soluzione effluente da ogni cestello. Per impedire che il fluido segua via preferenziali di filtrazioni e che si abbiano perdite di fluidi contaminati, bisogna prestare molta attenzione all'impermeabilizzazione della vasca. Il mantenimento di un carico idraulico costante è garantito dalla presenza di due serbatoi a monte e a valle della vasca, di cui quello di monte munito di un sistema di troppo pieno per mantenere il livello del fluido costante.

### 7.1 Progettazione dell'impianto

Come già accennato l'impianto pilota progettato consiste in una vasca in cemento armato (di lunghezza 3,85 m, altezza 0,71 m e larghezza 0,71 m) all'interno della quale sono contenuti quattro cestelli contenenti i materiali reattivi da testare, connessi in serie. In Figura 7.1 è rappresentata una sezione schematica dell'impianto pilota:

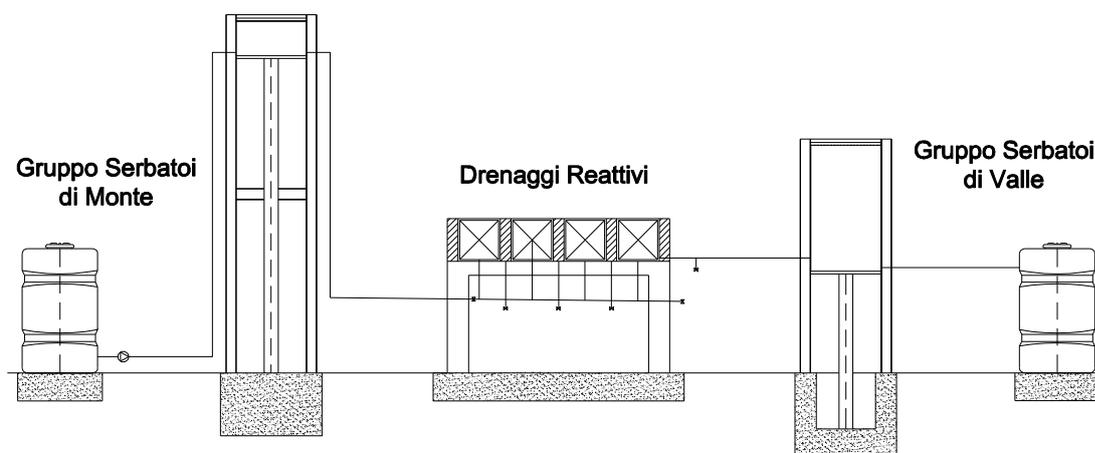


Figura 7.1: Schema dell'impianto pilota

L'impianto pilota è stato progettato in modo da poter testare fino ad un massimo di quattro cestelli, singolarmente sostituibili in qualsiasi momento. L'efficienza di trattamento del percolato sarà valutata campionando la soluzione effluente e sottoponendola alle diverse analisi chimiche per la determinazione delle concentrazioni di metalli pesanti, anioni, cationi e sostanza organica. Il comportamento idraulico del sistema sarà valutato grazie alla presenza di trasduttori di pressioni (fondo scala 0-1 bar), posti a monte e valle di ogni cestello.

### **Cestelli reattivi**

I cestelli contenenti i mezzi reattivi, sono stati sviluppati in sinergia con la **Tenax S.p.a.**, la quale ha sviluppato un procedimento produttivo in grado di realizzare le strutture di contenimento dei drenaggi reattivi; tali strutture, aventi forma cubica di lato 0,5 m, devono essere realizzate con materiali chimicamente inerti e non soggetti alla degradazione chimica e batteriologica dell'ambiente in cui saranno inseriti; inoltre devono essere adeguatamente rigide e leggere da consentirne la movimentazione, permettendo quindi la sostituzione di parti o di intere sezioni del setto reattivo.

Per garantire la movimentazione dei cestelli, a seguito del loro riempimento è stata realizzata una struttura sufficientemente rigida e leggera, mediante l'impiego di geogriglie prodotte per estrusione di polietilene ad alta densità (HDPE), stirate in direzione longitudinale. L'impermeabilizzazione laterale è stata effettuata mediante un apposito strato di membrana rinforzata in polietilene; tale materiale è stato individuato per la sua flessibilità e per la possibilità di essere piegato in modo da garantire l'aderenza con la struttura cubica. La permeabilità del materiale è pari a  $1.21 \times 10^{-9}$  cm/sec, ed è pertanto ritenuta accettabile.

Anche la resistenza a trazione, superiore a 30 kN/m in entrambe le direzioni, è ritenuta adeguata alle sollecitazioni cui la membrana potrà essere sottoposta durante le operazioni di montaggio e smontaggio del sistema.

È stato poi studiato il sistema filtrante da posizionare alla base e sulla sommità del cubo; il materiale individuato è un geotessile tessuto a maglia aperta, costituito da una orditura di 25 fili/cm in una direzione e di 8 fili/cm nell'altra direzione, con diametro dei fili pari a 0.31 mm; tale struttura assicura aperture pari a 0.09 mm x 0.94 mm, in grado di trattenere anche la frazione più fine dei reagenti impiegati senza essere intasato. La figura 7.2 mostra un particolare della struttura del cestello.

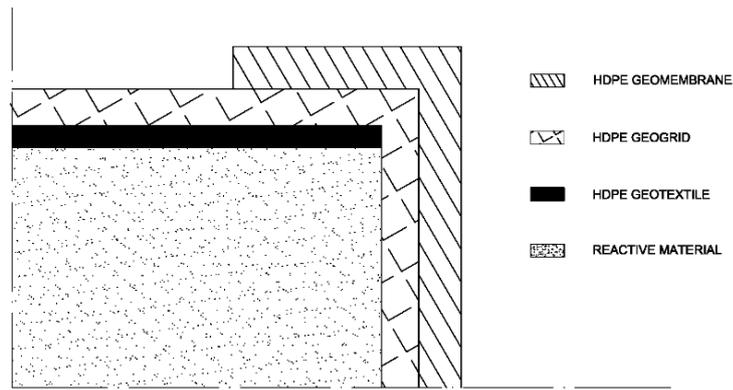


Figura 7.2: Particolare del cestello

### Piastra di appoggio dei cestelli

Ogni cestello è posto su una piastra in acciaio quadrata, di lato 0,64 m, imbullonata al fondo della vasca. Al centro di questa è presente un'apertura di forma quadrata (di lato 0,37m) sulla quale è alloggiata una piastra forata per migliorare la diffusione del fluido attraverso il mezzo reattivo. Per evitare che il flusso segua come percorso di filtrazione l'interstizio tra la piastra e il fondo della vasca, sono interposte delle guarnizioni in materiale elastomerico. Per lo stesso motivo la piastra presenta un cordolo, nella parte superiore, sul quale è posta una membrana in lattice. Il carico esercitato dal peso del cestello causa la deformazione della membrana, impedendo il passaggio del flusso. Le figure 7.3 a) e b) riportano rispettivamente la pianta e la sezione longitudinale della piastra d'appoggio.

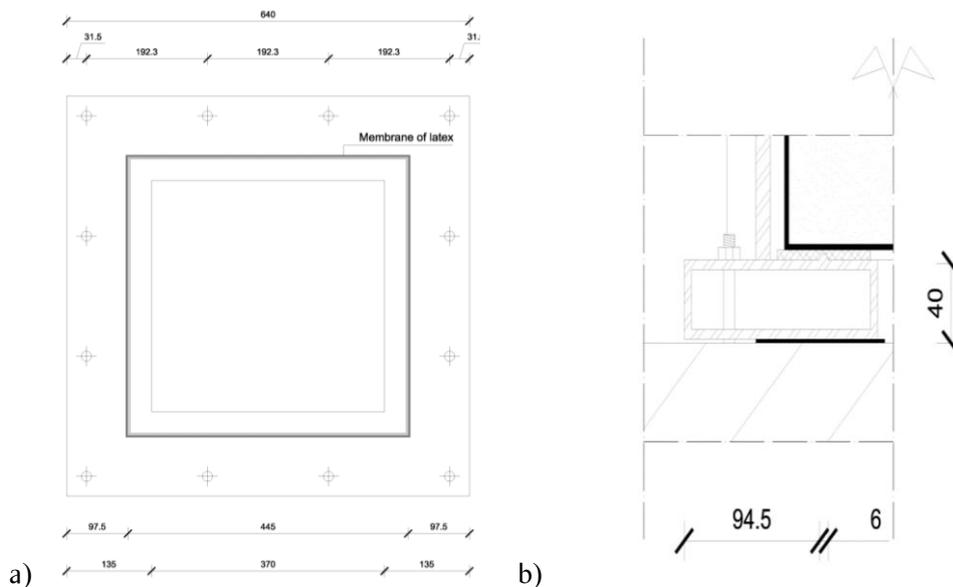


Figura 7.3: Pianta (a) e sezione longitudinale (b) della piastra d'appoggio

## Deflettori e copertura del sistema

Per ogni cestello sono presenti due deflettori in acciaio che consentono il passaggio del fluido al cestello successivo. Il primo è alto 0,57 m e largo 0,74 m, mentre il secondo presenta un'altezza di 0,53 m e una larghezza di 0,74 m. Tali deflettori sono saldati alla piastra d'appoggio e imbullonati a barre d'acciaio incorporate alle pareti della vasca

Poiché la vasca è pressurizzata, essa è ermeticamente sigillata da un sistema di copertura in acciaio. Tale copertura presenta uno spessore di 5 mm ed è dotata di tubi per l'espulsione di bolle d'aria o altri gas che potrebbero prodursi a seguito delle interazioni tra i materiali reattivi ed i contaminanti. La copertura è imbullonata alle pareti della vasca e a delle barre d'acciaio (Figura 7.4).

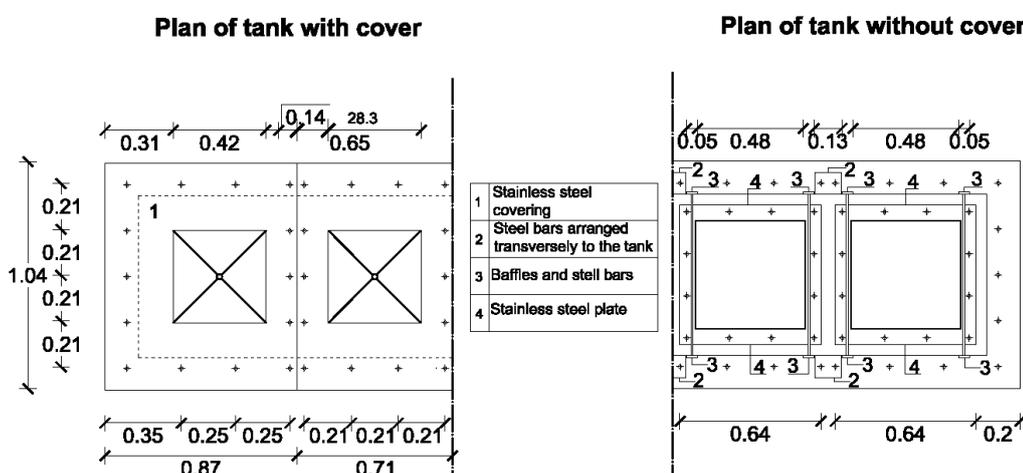


Figura 7.4: Pianta dell'impianto pilota (tutte le dimensioni sono in metri)

Queste ultime (di spessore 10 mm e larghezza 120 mm), sono disposte trasversalmente alla vasca e annegate alle pareti durante il getto del calcestruzzo. Per assicurare l'assenza di perdite di percolato, tra il sistema di copertura, le pareti della vasca e le barre d'acciaio sono poste delle guarnizioni. In Figura 7.5 è riportato un particolare dei deflettori e della copertura.

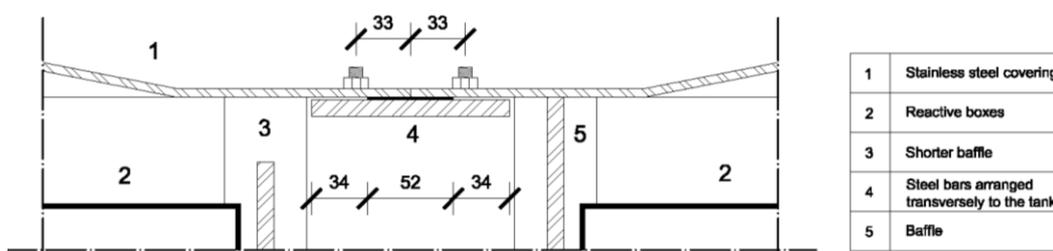


Figura 7.5: Particolare dei deflettori e della copertura (tutte le dimensioni sono in millimetri)

## Sistema di alimentazione

Come già anticipato la predisposizione di due serbatoi a monte e a valle, permette di condurre le prove simulando diverse differenze di carico idraulico. Il primo serbatoio è munito di un sistema di troppo pieno ed è alimentato da una pompa peristaltica. Per regolare il carico idraulico, i due serbatoi sono posti su piattaforme di sollevamento. Il fluido è convogliato nella vasca attraverso un tubo in HDPE da 2,54 cm. Lungo tutta la condotta di alimentazione sono installati un misuratore di portata a monte della vasca, valvole di regolazione, rubinetti di campionamento e trasduttori di pressione tutti posti a monte e valle dei cestelli per consentire rispettivamente l'eventuale isolamento di uno o più cestelli, il campionamento della soluzione contaminata e per monitorare il comportamento idraulico dei settori reattivi. Durante la fase di avvio della sperimentazione il fluido, dopo aver saturato il primo cestello, riempie l'intercapedine compresa tra le pareti del cestello e i deflettori; successivamente passa attraverso l'interstizio presente tra il deflettore corto e la copertura e dopo esser stato incanalato in un tubo da 2,54 cm di diametro, raggiunge il cestello successivo. Dopo esser fluito attraverso tutti i cestelli, il fluido è convogliato nel serbatoio di valle. La Figura 7.6 mostra una rappresentazione schematica del percorso del fluido.

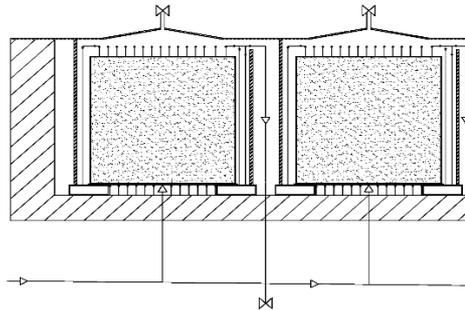


Figura 7.6: Percorso di flusso del contaminante

In Figura 7.7 è riportato il sistema di alimentazione di ogni cestello. Alcune porte di campionamento, non solo consentono il prelievo della soluzione contaminante da analizzare ma permettono anche lo spurgo nel caso ad esempio di intasamenti o depositi di prodotti di reazione. La presenza dei trasduttori di pressione, come già detto, permette di conoscere il campo di variazione della pressione del fluido durante la prova e le potenziali riduzioni della conducibilità idraulica del materiale reattivo.

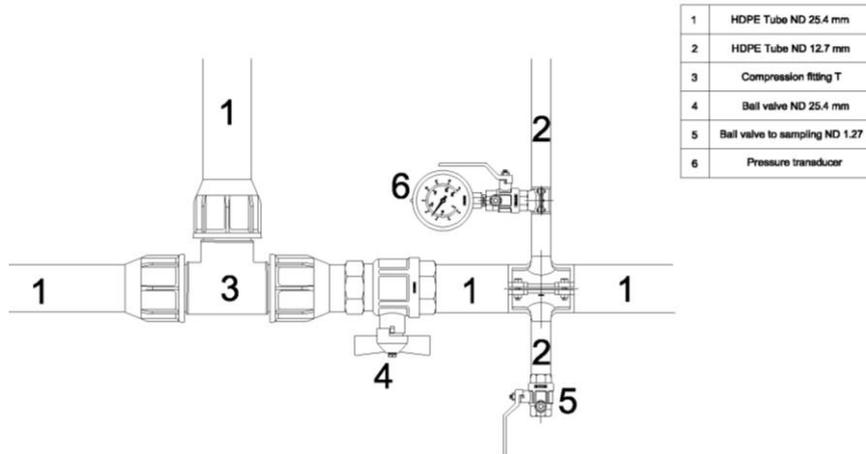


Figura 7.7: Particolare della raccorderia.

## 7.2 Realizzazione impianto pilota

Terminata la fase progettuale e completato l'iter autorizzativo, è stata avviata la fase esecutiva dell'opera. Tale fase ha riguardato la realizzazione di un campo prove costituito da quattro differenti impianti pilota, indipendenti tra di loro, al fine di poter condurre diverse prove contemporaneamente.

La prima parte dei lavori di realizzazione degli impianti è stata dedicata alla costruzione delle opere strutturali: dopo aver realizzato le strutture di fondazione, si è proceduto alla costruzione delle quattro vasche in cemento armato e delle strutture di sollevamento dei serbatoi (figure 7.8 e 7.9).



Figura 7.8: Fase di esecuzione dei lavori



Figura 7.9: Completamento delle opere in cemento armato

All'interno delle vasche sono stati inseriti i deflettori (figura 7.10 a) e le piastre di appoggio su cui posizionare i cestelli reattivi (figura 7.10 b).

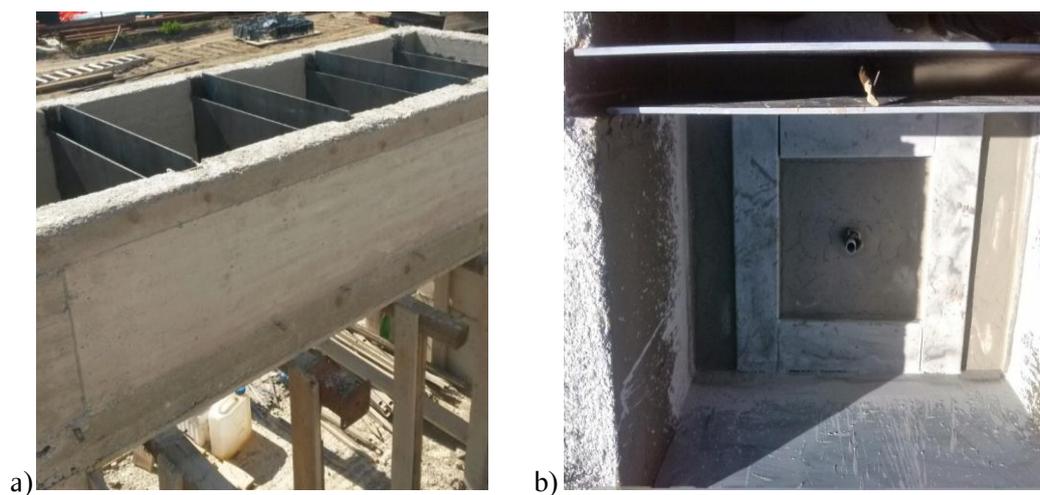


Figura 7.10: a) Deflettori b) scatolare

In corso d'opera si è ritenuto necessario apportare alcune modifiche al progetto, realizzando una controvasca in acciaio (Figura 7.11) da inserire all'interno della vasca in cemento armato, con l'obiettivo di prevenire l'instaurarsi di possibili fenomeni di infiltrazione tra la vasca e lo scatolare d'appoggio e per facilitare le operazioni di estrazione dei cestelli mediante opportune macchine di sollevamento.



Figura 7.11: Controvasca in acciaio

La controvasca si compone di quattro moduli, contenenti al loro interno l'alloggiamento dei cestelli, opportunamente disposti al fine di creare lo spazio necessario per la raccolta della soluzione effluente da ogni settore reattivo. Per ogni elemento si è proceduti all'impermeabilizzazione (figura 7.12 a) e alla realizzazione della copertura (figura 7.12b). Quest'ultima, realizzata in acciaio, è imbullonata ai bordi della controvasca.

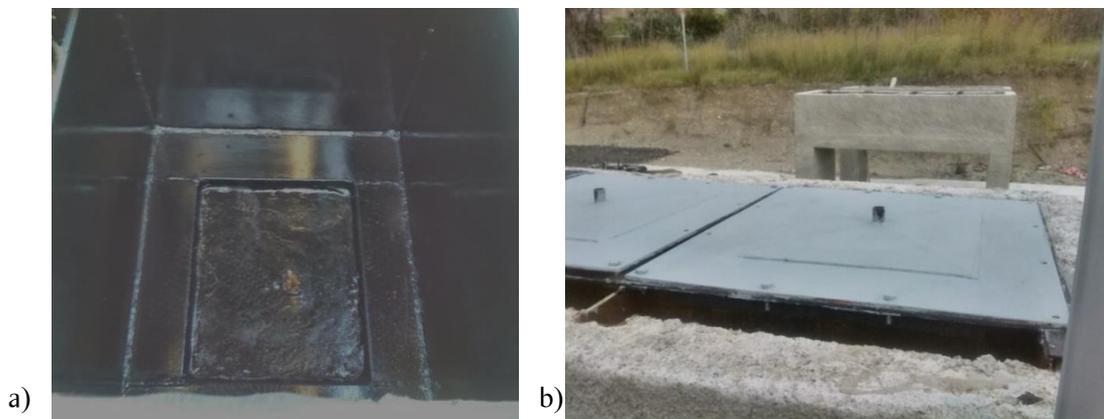


Figura 7.12: a) impermeabilizzazione e b) copertura della controvasca.

Presso il Laboratorio di Geotecnica del Dipartimento di Ingegneria Civile, dell'Energia, dell'Ambiente e dei Materiali dell'Università Mediterranea di Reggio Calabria sono stati assemblati i cestelli utilizzando i materiali forniti dalla Tenax S.p.a.. A tal proposito è stata realizzata la struttura esterna del cestello mediante una geogriglia fornita in forma tubolare, la quale è stata modellata in modo tale da ottenere un parallelepipedo di 0,50 m di lato. Successivamente è stata inserita all'interno del cestello la geomembrana rinforzata in HDPE, anch'essa fornita in forma tubolare per uno sviluppo di circa 2 m. la geomembrana è stata tagliata

rispettando l'altezza del cestello ottenendo un risvolto di circa 10 su entrambe le basi del cestello. Successivamente alla base del cestello è stato fissato un doppio strato di georete MONOTEX 90.



Figura 7.13: Assemblaggio dei cestelli reattivi

A monte delle vasche si trova il gruppo di serbatoi di alimentazione, composto da un serbatoio di accumulo del volume di 1000 l e uno di 300 l posto su una piattaforma elevatrice. La soluzione contaminata, stoccata all'interno del serbatoio di accumulo, viene convogliata verso il serbatoio di alimentazione mediante una pompa di potenza pari a 0,37 HP e prevalenza 6 m (figura 7.14). Il serbatoio di alimentazione è dotato di un sistema di troppo pieno necessario per garantire il livello all'interno del serbatoio costante.



Figura 7.14: a) Collegamenti del serbatoio di monte b) pompa di alimentazione del serbatoio di monte da

300 l

Allo stesso modo, a valle della vasca si trova il gruppo di serbatoi di scarico, anch'esso costituito da due serbatoi, il primo di volume pari a 300 l, posto su una piattaforma elevatrice e collegato direttamente allo scarico della vasca, e il secondo da litri 1000 necessario alla raccolta della soluzione trattata. Il collegamento tra i due serbatoi avviene per gravità dal serbatoio di scarico a quello di accumulo (figura 7.14).

Le piattaforme sollevatrici di monte e di valle sono azionate da impianti oleodinamici (figura 7.15 a), il cui funzionamento è regolato da una centralina di controllo, come mostrato in figura 7.15 b.

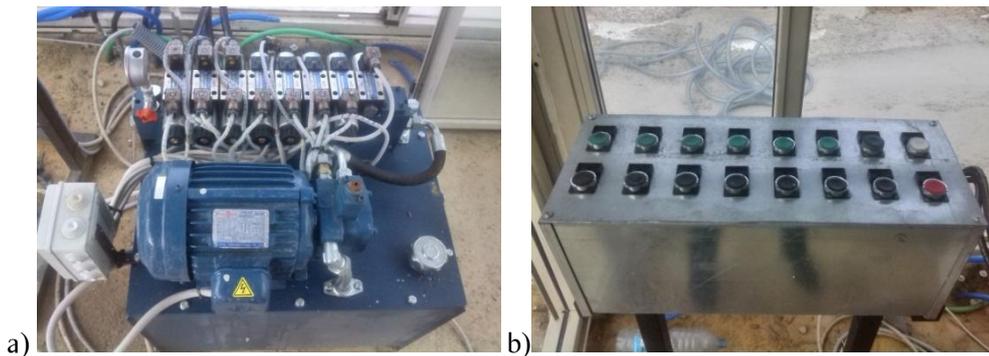


Figura 7.15: Centralina per montacarichi a) pulsanti di comando b) sistema di sollevamento

I collegamenti tra i serbatoi e la vasca sono stati realizzati mediante tubi in PPE di diametro pari a 2,54 cm. In figura 7.16 è possibile osservare la rete di collegamento, di colore verde, tra la vasca e i serbatoi di accumulo e di scarico.



Figura 7.16: Centralina per montacarichi a) pulsanti di comando b) sistema di sollevamento

I settori reattivi sono connessi tra di loro mediante una rete di tubazione da 2,54 cm in HDPE (figura 7.17).



Figura 7.17: Collegamenti tra i cestelli della vasca

In figura 7.18 si evidenzia un particolare di questi collegamenti: in figura 7.18 a) si osserva la tubazione di alimentazione della vasca che permette l'immissione del flusso nel primo cestello (tubazione di colore verde), mentre in figura 7.18 b) è mostrato il dettaglio della condotta in uscita dalla vasca, connessa al serbatoio di accumulo.

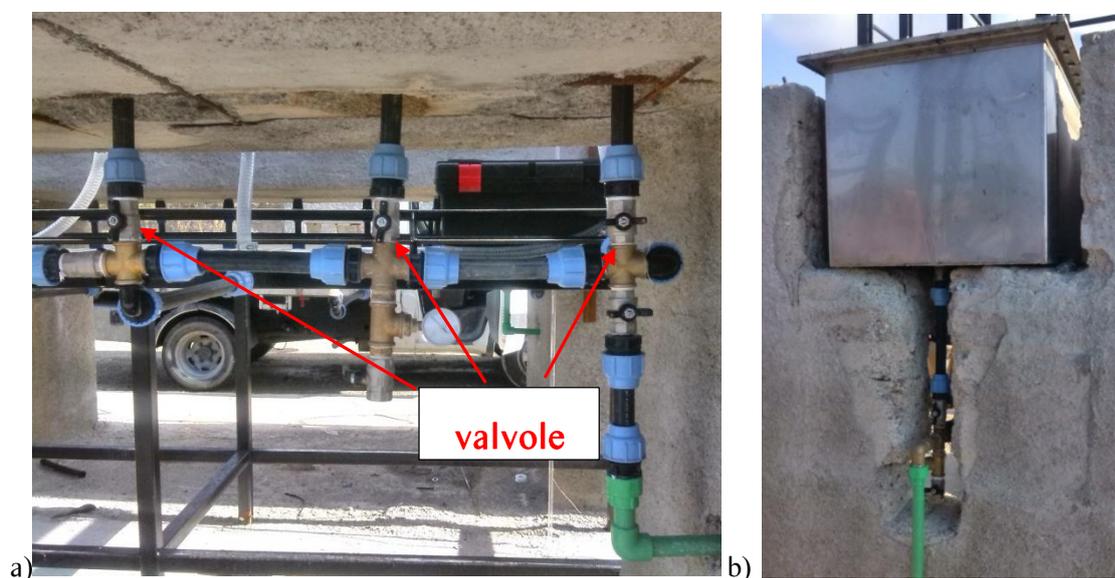


Figura 7.18: Particolare dei collegamenti tra i cestelli della vasca a) in entrata b) in uscita

Dalla figura 7.18 a) è possibile osservare la presenza dei rubinetti per il campionamento delle soluzioni in uscita dai cestelli, e dei manometri per la rilevazione delle pressioni a monte e a valle di ogni settore.

La stessa figura mostra la disposizione lungo la condotta, di valvole di regolazione che permettono di isolare ogni singolo cestello in caso di perdita di reattività del materiale, oppure di riduzione eccessiva della conducibilità idraulica, eseguendo la sperimentazione sui settori desiderati.

Nel corso della realizzazione dell'impianto, al fine di valutare la possibile perdita di carico che può avvenire nei quattro cestelli durante il corso della prova, sono state installate due tubazioni trasparenti graduate (in corrispondenza di ogni scomparto ospitante i cestelli) di cui, una proveniente dalla base della vasca ed una dalla parte sommitale (figura 7,19).



Figura 7.19: Installazione sistema di controllo del carico idraulico.

Questo sistema permetterà di valutare la permeabilità dei mezzi reattivi, mediante la misura delle variazioni dell'altezza di risalita della soluzione all'interno delle due tubazioni.

## 8 Conclusioni

Uno degli aspetti più critici nella gestione di una discarica, riguarda la durata e l'incertezza dei finanziamenti economici necessari durante la gestione post chiusura. Come già detto, tra le attività fondamentali da espletare durante la gestione post chiusura vi sono l'estrazione ed il trattamento del percolato prodotto. I costi da sostenere per il trasporto e il trattamento del percolato presso idonei impianti, rende la gestione post-chiusura molto onerosa sia dal punto di vista economico che ambientale per gli impatti che potrebbero generarsi dalle operazioni di estrazione, trasporto e/o trattamento.

Considerati i limiti molto restrittivi per lo scarico, spesso i trattamenti convenzionali risultano inefficienti soprattutto per quanto riguarda la rimozione di metalli pesanti e azoto ammoniacale. La necessità di far fronte a questi problemi ha reso necessaria la progettazione dell'impianto pilota, descritto nel Capitolo 7, per il trattamento in situ del percolato di discarica.

La progettazione dell'impianto di trattamento ha richiesto la considerazione oltre che delle caratteristiche del percolato da trattare, anche dei seguenti aspetti:

- concentrazioni limite da rispettare;
- bassa richiesta di risorse ed energia
- limitata generazione di residui
- basso impatto ambientale
- funzionamento semplice, affidabile, efficiente ed economico

Il principio di trattamento dell'impianto progettato si basa sull'utilizzo di materiali granulari reattivi nei confronti dei principali contaminanti inorganici e organici, presenti nei percolati di discariche per rifiuti urbani non pericolosi.

A tal proposito la ricerca si è focalizzata sull'individuazione di materiali che permettano di ottenere elevate efficienze di rimozione di metalli pesanti, sostanza organica e ammonio.

Al fine di eseguire una prima selezione di materiali reattivi nei confronti del percolato, sono state condotte prove in batch.

I materiali reattivi testati sono stati il  $Fe^0$ , il CAG, la pomice, la zeolite, le miscele  $Fe^0$ -CAG e  $Fe^0$ -pomice.

Dai risultati ottenuti si evinca l'elevata efficienza di rimozione di tutti i materiali utilizzati nei confronti di rame, nichel e zinco. La rimozione di ammonio e sostanza organica è permessa con efficienze significative, utilizzando rispettivamente la zeolite e il CAG.

Dalle prove condotte su miscele Fe<sup>0</sup>-CAG, è stata valutata l'influenza del rapporto ponderale sull'efficienza di rimozione. La miscela a rapporto ponderale 50:50 è risultata essere il mezzo reattivo più efficiente per la rimozione dei metalli pesanti. Risultati soddisfacenti sono stati riscontrati anche dall'utilizzo di Fe<sup>0</sup>-CAG a rapporto ponderale 30:70.

La seconda fase della ricerca ha riguardato l'esecuzione di prove in colonna utilizzando i materiali selezionati a seguito dei batch test. La sperimentazione condotta è stata suddivisa in tre serie di prove.

Nella prima serie di prove sono state valutate le capacità di trattamento di Fe<sup>0</sup> e CAG nei confronti di percolato acido organico. Sul CAG sono state condotte prove diverse velocità di filtrazione per valutare possibili effetti dell'aumento del tempo di contatto tra il fluido contaminato e il materiale reattivo, sull'efficienza di rimozione dei contaminanti. I risultati ottenuti hanno dimostrato efficienze di rimozione di rame, nichel e zinco maggiori del 90% per tutte le prove condotte.

Il Fe<sup>0</sup> permette di mantenere elevate efficienze di rimozione dei metalli pesanti più a lungo nel tempo rispetto al solo CAG, mentre riesce a rimuovere molto limitatamente cloruri, solfati e ammonio. La rimozione dell'ammonio da parte del CAG si è verificata soltanto nel caso di bassa velocità di filtrazione e per brevi tempi di prova.

Per la seconda serie di prove è stato utilizzato percolato acido organico con l'aggiunta di acidi umici. Tale percolato è stato testato per valutare possibili effetti degli acidi umici sulla reattività e sul comportamento idraulico del Fe<sup>0</sup>, della miscela Fe<sup>0</sup>-CAG a r.p. 30:70 e della zeolite. La prova condotta sul Fe<sup>0</sup> ha dimostrato una non significativa influenza degli acidi umici sulla reattività del materiale. Il comportamento idraulico, invece subisce notevoli variazioni rispetto alla prova condotta utilizzando percolato acido organico. In questo caso infatti, la conducibilità idraulica del mezzo si riduce di oltre due ordini di grandezza in circa 500 ore per poi mantenersi costante durante il resto della prova. Questo fenomeno di intasamento potrebbe essere dovuto alla deposizione degli acidi umici sui grani di Fe<sup>0</sup>.

La prova condotta sulla miscela Fe<sup>0</sup>-CAG ha evidenziato l'ottima efficienza di rimozione dei metalli pesanti per tutta la durata della prova, e dell'ammonio durante le prime ore di sperimentazione. Anche in questo caso il materiale reattivo ha subito una forte riduzione della conducibilità idraulica. In questo caso la brusca riduzione si è verificata dopo quasi 2000 ore di prova, probabilmente a causa della formazione di bolle di gas, dovute ai processi di corrosione del Fe<sup>0</sup>, e alla crescita di biofilm. La prova non è stata interrotta per il raggiungimento del breakthrough ma a causa dell'intasamento del materiale.

Dai risultati ottenuti dalla prova eseguita utilizzando zeolite, si è evinta l'elevata efficienza di rimozione del rame per tutta la durata della prova. Il nichel e lo zinco sono rimossi con efficienze considerevoli per tempi di prova inferiori a 1200 ore. Il trattamento con zeolite ha permesso una esigua rimozione anche della sostanza organica per poche ore di prova.

La terza ed ultima serie di prove ha permesso di evidenziare la selettività di rimozione dei materiali reattivi nei confronti dei vari contaminanti. Le prove sono state condotte utilizzando uno spessore reattivo pari a 200 cm. I mezzi reattivi utilizzati sono stati: Fe<sup>0</sup>-Pom, Fe<sup>0</sup>-CAG, la zeolite e il CAG. I metalli pesanti sono rimossi principalmente dai primi 100 cm di spessore reattivo. Tuttavia al diminuire della reattività di questo primo settore, si è osservata l'attivazione dello spessore contenente zeolite e CAG. La sostanza organica è rimossa con efficienze elevate da tutti i materiali utilizzati. La capacità di rimozione di questo contaminante aumenta con il progredire del tempo prova. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto alla formazione di batteri filamentosi, visibili all'outlet della colonna, che utilizzano la sostanza organica presente nel percolato come substrato per la sintesi delle loro reazioni metaboliche. Le analisi condotte sul fluido effluente dai primi 100 cm di spessore reattivo, hanno dimostrato la totale inefficienza di rimozione dell'ammonio. Quest'ultimo viene invece completamente rimosso dallo strato contenente zeolite e CAG.

Alla luce dei risultati ottenuti i materiali più idonei da utilizzare per il trattamento del percolato mediante l'impianto pilota, sono la miscela Fe<sup>0</sup>-Pom, la miscela Fe<sup>0</sup>-CAG, la zeolite e il CAG. Considerando l'area superficiale di ogni cestello reattivo, pari a 0,25 m<sup>2</sup>, sarà possibile trattare circa 9 m<sup>3</sup> di percolato con efficienze di rimozione di rame, nichel e zinco pari al 90%, di sostanza organica per il 50% e di ammonio per 90%. In tabella 8.1 si riportano i costi di trattamento in virtù dell'efficienza di rimozione da ottenere:

Tabella 8.1: Costi di trattamento ed efficienze di rimozione

Materiale reattivo	Q [m <sup>3</sup> <sub>perc</sub> /m <sup>2</sup> <sub>filtrO</sub> *g.]	Q [m <sup>3</sup> <sub>perc</sub> /m <sup>3</sup> <sub>filtrO</sub> *g.]	Efficienza di rimozione	Vita utile [gg.]	Costo cestelli reattivi [€]	V perc [m <sup>3</sup> ]
Mix Fe <sup>0</sup> -Pom	0,393	0,78	Cu ≈ 90%	85	204,00	8,35
Mix Fe <sup>0</sup> -CAG			Ni > 90%		216,00	8,35
Zeolite			Zn > 90%	30	5225,00	2,94
CAG			NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > 90%	85	157,00	8,35
			Sostanza organica > 40%			

Come si evince dalla tabella, la zeolite è il materiale che si esaurisce nel minor tempo e che presenta il più alto costo.

Tenuto conto dei notevoli volumi di percolato da trattare e delle efficienze di rimozione da garantire, il costo eccessivo della zeolite incide negativamente sulla fattibilità dell'impianto.

Negli ultimi anni sono state condotte ricerche sulla produzione di zeoliti sintetiche da materiali di scarto. L'Istituto di metodologie per l'analisi ambientale del Consiglio nazionale delle ricerche (Imaa-Cnr) di Tito Scalo (Pz) ha messo a punto un brevetto, nell'ambito del progetto per la sintesi di "zeoliti da fly ash", che permette di produrre zeoliti a partire da scarti delle centrali termoelettriche. Le zeoliti prodotte secondo la tecnica brevettata dal CNR, sono sintetizzate impiegando acqua di mare, reperibile a costo zero, anziché acqua distillata e a temperature inferiori a 45°C, riducendo così anche la spesa energetica. La quantità di zeolite così sintetizzata è nettamente maggiore rispetto a quella formata con acqua distillata.

Il materiale a basso costo ottenuto può essere utilizzato come filtro in impianti di depurazione delle acque.

La possibilità di utilizzare zeoliti sintetiche prodotte da scarti o altri materiali a basso costo potrebbe rendere l'impianto pilota progettato nell'ambito della presente tesi, una tecnologia di trattamento competitiva.

A valle di questo trattamento, il fluido in uscita dall'impianto potrà essere successivamente sottoposto ad ulteriori trattamenti di affinamento, ad esempio presso impianti di co-trattamento con i reflui urbani, per eliminare i contaminanti ancora presenti in concentrazioni maggiori ai valori previsti dal D.Lgs 152/2006. In questo modo, il rifiuto liquido da depurare mediante sistemi biologici, non provocherebbe fenomeni di inibizione della biomassa responsabile dei processi di nitrificazione -denitrificazione e di rimozione del BOD.

Inoltre, la presenza di metalli nei rifiuti liquidi da trattare comporta una serie di problemi, quali ad esempio incremento della tossicità dell'effluente, concentrazioni limite permesse allo scarico molto basse e fenomeni di bioconcentrazione che possono portare ad elevati livelli di metalli nel fango stabilizzato con limitazioni allo smaltimento finale del fango stesso.

Pertanto, grazie alla rimozione dei metalli pesanti al di sotto dei valori normativi, i fanghi provenienti da tale co-trattamento potrebbero essere riutilizzati in agricoltura.

Considerando che il costo di smaltimento in discariche presenti nelle Regioni meridionali è di circa 100-180 €/ton, la possibilità di avviare i fanghi a trattamenti di compostaggio (50-80 €/ton) per il riutilizzo come ammendanti dei terreni, ridurrebbe notevolmente i costi.

Tuttavia l'applicabilità di un post trattamento biologico risulta problematica nel caso di percolati provenienti da discariche mature, caratterizzati da bassi rapporti BOD/COD.

In tal caso il trattamento mediante materiali granulari reattivi potrebbe essere associato a trattamenti ad osmosi inversa, che permettono buoni rendimenti di rimozione del COD, anche superiori al 90%, e dell'Azoto Ammoniacale, circa 80% su percolati in fase metanigena. Solitamente i processi a osmosi inversa sono preceduti da trattamenti di prefiltrazione e ultrafiltrazione oppure avvengono in più stadi al fine di ottenere un permeato di buona qualità. Al termine del processo circa il 70% del flusso iniziale è costituito da permeato depurato, mentre la

rimanente parte è un concentrato da smaltire presso idonei impianti in relazione alle caratteristiche chimiche, con ulteriori costi. L'osmosi inversa presenta una certa vulnerabilità dei materiali di cui sono costituite le membrane ad attacco chimico da parte delle sostanze contenute nel rifiuto liquido sottoposto a trattamento. Le membrane sono, inoltre, soggette a "sporciamento", a causa della deposizione di particelle e della precipitazione e/o cristallizzazione dei soluti sulla superficie o all'interno dei pori. L'intasamento delle membrane può essere provocato dalla precipitazione di sali poco solubili e/o da fenomeni di polimerizzazione.

Nel caso di soluzioni concentrate, la pressione osmotica può essere così elevata da superare la massima pressione operativa utilizzabile oppure rendere il trattamento non fattibile da un punto di vista economico.

Una possibile soluzione a questi problemi potrebbe consistere nel sottoporre il percolato ad un primo trattamento con materiali reattivi, e successivamente ad osmosi inversa a singolo stadio. In questo modo si ridurrebbe il rischio di intasamento delle membrane e gli interventi di manutenzione per la pulizia delle stesse. Grazie al funzionamento delle membrane per tempi più lunghi e alla produzione di un concentrato di migliore qualità, smaltibile più facilmente, si potrebbe avere una netta riduzione dei costi di gestione.

## **Biibliografia**

Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (ANPA), 2002. *Manuali e linee guida*, Roma: ANPA Dipartimento Strategie Integrate, Promozione e Comunicazione.

Barb, W. G., Baxendale, J., George, P. & Hargrave, K., 1951. *Reaction of ferrous and ferric irons with hydrogen peroxide*. Trans Faraday Society, 47(I, II), p. 462–616.

Barlaz , M. A. & Ham, R. K., 1993. *Leachate and gas generation*. In Geotechnical Practice for Waste Disposal. U.S.: Springer.

Barlaz, M. A., Schaefer, D. M. & Ham, R. K., 1989. *Bacterial population development and chemical characteristics of refuse decomposition in a simulated sanitary landfill*. Applied and environmental microbiology, Volume 55.1, pp. 55-65.

Belevi, H. & Baccini, P., 1989. *Long-term behavior of municipal solid waste landfills*. Waste Management & Research, 7(43).

Bilardi, S., 2012. *Short and long term behaviour of Fe(0) and Fe(0)/pumice granular mixtures to be used in PRB for groundwater remediation*. Reggio Calabria: Ph. D. Thesis in Geotechnical Engineering in The Mediterranean University of Reggio Calabria..

Bilardi, S. et al., 2013. *Reactive transport modeling of ZVI coloumn experiments for nichel remediation*. Ground Water Monitoring & Remediation., 33(1), pp. 97-104.

Bilardi, S. et al., 2013. *Improving the sustainability of granular iron/pumice systems of water treatment*. Journal of Enviromental Management, Volume 121, pp. 133-141.

Bilardi, S., Calabrò, P. S., Noubactep, C. & Moraci, N., 2013. *Effect of pumice and sand on the sustainability of granular iron beds for the aqueous removal of Cu(II), Ni(II), and Zn(II)*. Clean Soil, Air, Water , 41(9), pp. 835-843.

Blowes , D. et al., 2000. *Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barrier*. Journal of Contaminant Hydrology, Volume 45, pp. 123-137.

Blowes , D. & Ptacek , C. J., 1992. *Geochemical remediation of groundwater by permeable reactive walls: Removal of chromate by reaction with iron-bearing solids*. Subsurface Restoration Conference, 3rd International Conference on Ground Water Quality Research pp. 214-216.

- Bossmann, S. et al., 1988. *New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically*. The Journal of Physical Chemistry, A 102(28), p. 5542–5550.
- Bowman, R. S. et al., 1995. *Sorption of nonpolar organic compounds, inorganic cations, and inorganic oxyanions by surfactant-modified zeolites*. ACS Symposium Series, Volume 594, pp. 54-64.
- Bozkurt, S., Moreno, L. & Neretnieks, I., 1999. *Long-term fate of organics in waste deposits and its effect*. Science Total Environment, 228(135).
- Bozkurt, S., Moreno, L. & Neretnieks, I., 2000. *Long Term Processes in Waste Deposits*. Science Total Environmental, pp. 101-250.
- Buda, F., Ensing, B., Gribnau, M. & Baerends, E. J., 2001. *Study of the active intermediate in the Fenton reaction*. Chemistry—A European Journal, J. 7(13), p. 2775–2783.
- Burton, S. A. Q. & Watson-Craik, I. A., 1998. *Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites: applicability to sustainable landfilling*. Waste management & research, Volume 16.1, pp. 41-53.
- Calabrò, P. S., Moraci, N. & Suraci, P., 2011. *Estimate of the optimum weight ratio in Zero-Valent Iron/Pumice granular mixtures used in permeable reactive barriers for the remediation of nickel contaminated groundwater*. Journal of Hazardous Materials, Issue doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.094.
- Calabrò, P. S., Moraci, N. & Suraci, P., 2012. *Estimate of optimum weight ratio in zero-valent iron/pumice granular mixtures used in Permeable Reactive Barriers for the Remediation of Nickel Contaminated Groundwater*. Journal of Hazardous Materials, Volume 207-208, pp. 111-116.
- Cantrell, K., Kaplan, D. & Wietsma, T., 1995. *Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater*. Journal of Hazardous Materials, Volume 42, pp. 201-212.
- Caré, S., Nguyen, Q. & Berthaud, Y., 2008. *Mechanical properties of the rust layer induced by impressed current method in reinforced mortar*. Cement and Concrete Research, 38(8-9), p. 1079–1091.
- Chian, E. S. K. & DeWall, F. B., 1977. *Characterization of soluble organic matter in leachate*. Environmental Science and Technology, 11(2), pp. 158-163.

Christensen, T. H. & Kjeldsen, P., 1989. *Basic on biochemical processes in landfills*. In: Sanitary Landfilling: Process, Technology, and Environmental Impact.. New York: Accademic Press.

Christensen, T. H. et al., 1994. *Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. Critical Reviews*. In Environmental Science and Technology, pp. 119-202.

cisaweb, 2015. cisaweb. [Online]  
Available at: <http://www.cisaweb.info/verdeweb/Spazio%20insegnanti/4Ladiscarica-contr.htm>  
[Consultato il giorno Settembre 2015].

Conte, M. & Carrubba, P., 2013. *Geotechnical implications in the construction of landfills*. Italian Geotechnical Journal, 1 gennaio-marzo 2013, pp. 68-77.

Conte, M. & Carrubba, P., 2012. *La previsione dei cedimenti nei rifiuti solidi urbani*. Ferrara, Cazzuffi D. & Petrini I. Editors, pp. 290-301.

Coombs, D. et al., 1997. *Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names*. Canadian Mineralogist, Volume 35, pp. 1571-1606.

Cornelissen, G. et al., 2005. *Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation*. Environmental Science Technology, 39 (18), pp. 6881-6895.

Cornell, R. M. & Schwertmann, U., 1996. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Use*. Weinheim, Germany: VCH Press.

Cossu, R., 2004. *Il bilancio di massa per la discarica sostenibile*, Università degli Studi di Padova.

Crawford, R. J., Harding, I. & Mainwaring, D. E., 1993. *Adsorption and coprecipitation of single heavy metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium*. Langmuir, Volume 9, p. 3035-3056.

Cundy, A. B., Hopkinson, L. & Whitby, R. L. D., 2008. *Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review*. Science of the Total Environment, 400(1-3), pp. 42-51.

Di Bartolo, 2007. Raccomandazioni tecniche per la progettazione geotecnica.

Di Molfetta, A. & Sethi, R., 2005. *"Barriere Reattive Permeabili". Bonifica di siti contaminati. Caratterizzazione e tecnologie di risanamento.* The McGraw-Hill Companies, S.r.l. Publishing Group Italia a cura di New York: McGraw-Hill.

Di Nardo, A. et al., 2010. *Permeable reactive barrier for groundwater PCE remediation: the case study of a solid waste landfill pollution.* Naples, Italy, In: Pierucci, S., Ferraris, G.B. (Eds.) Proceedings of the 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering ESCAPE 20 Elsevier B.V..

Comitato Tecnico Discariche (CTD), 1997. *Linee Guida per le discariche controllate di rifiuti solidi.* Cagliari: CISA Publication.

Dixon, N. & Jones, D. R., 2005. *Engineering properties of Municipal Solid Waste.* Geotextiles and Geomembranes, 23.pp. 205-233.

Dong, J., Zhao, Y. S., Zhang, W. H. & Hong, M., 2009. *Laboratory study on sequenced permeable reactive barrier remediation for landfill leachate-contaminated groundwater.* Journal Hazardous Materials., 161(1), pp. 224-230.

Dries, J. et al., 2005. *Effect of humic acids on heavy metal removal by zero-valent iron in batch and continuous flow column systems.* Water Research, Volume 39, pp. 3531-3540.

Ehrig, H. J., 1988. *Water and element balances of Landfills.* Lecture Notes in Earth Sciences.

Environmental Protection Agency U.S., 1998. *Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III) Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers.* Vienna, Austria: EPA 542-R-98-003. U.S. Environmental Protection Agency.

Erto, A. et al., 2011. *A procedure to design a Permeable Adsorption Barrier (PAB) for contaminated groundwater remediation.* Journal of Environmental Management, 92(1), pp. 23-30.

Erto, A., Lancia, A. & Musmarra, D., 2011. *A modelling analysis of PCE/TCE mixtures adsorption based on Ideal Adsorbent Solution Theory.* Separation and Purification Technology, 80(1), pp. 140-147.

Facciorusso, J., 2003. *Aspetti geotecnici nella progettazione.* Università degli Studi di Firenze.

- Favaretti, M. & Mastrini, S., 1998. *Fenomeni di assestamento dei rifiuti solidi urbani: effetti e possibilità di controllo*. Castelfranco Veneto, Treviso, CISA.
- Fenton, H., 1894. *Oxidation of tartaric acid in the presence of iron*. Journal of the Chemical Society, Transactions, Volume 69, pp. 899-910.
- Flyhammer, P., 1995. *Analysis of the cadmium flux in Sweden with special emphasis on landfill leachate*. Journal Environment Quality, Volume 24.
- Fuhrmann, M., Aloysius, D. & Zhou, H., 1995. *Permeable, subsurface sorbent barrier for 90Sr: laboratory studies of natural and synthetic materials*. Waste Management, 15(7), p. 485 – 493.
- Gillham, R. W. & O'Hannesin, S. F., 1994. *Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron*. Ground Water, 32(6), pp. 958-967.
- Grisolia, M. & Luciani, D., 1995. *Considerazioni sulla stabilità e sui cedimenti di una discarica di RSU*. Bergamo, Convegno: La progettazione delle discariche.
- Gu, B. et al., 1999. *Biogeochemical dynamics in zero-valent iron columns: implications for permeable reactive barriers*. Environmental Science & Technology, 33(13), pp. 2170-2177.
- Gu, B., Watson, D. B., Phillips, D. H. & Liang, L. Y., 2002. *Biogeochemical, Mineralogical, Hydrological Characteristics of an Iron Reactive Barrier used for Treatment of Uranium and Nitrate*. Oak Ridge National Laboratory (ORNL). Elsevier Press, Boston, MA, USA.
- Harpo Seic, 2015. *Discariche di rifiuti e bonifiche di siti inquinati*. Trieste: Harpo Seic.
- Henderson, A. & Demond, A., 2012. *Impact of Solids Formation and Gas Production on the Permeability of ZVI PRBs*. Journal of Environmental Engineering, 137(8), pp. 689-696.
- Indraratna, B., Pathirage, P. U., Rowe, R. K. & Banasiak, L., 2014. *Coupled hydrogeochemical modelling of a permeable reactive barrier for treating acid groundwater*. Computers and Geotechnics, Volume 55, pp. 429-439.
- Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC), 2011. *Permeable Reactive Barrier: Technology Update*. 50 F Street NW, Suite 350, Washington, DC 20001: Interstate Technology & Regulatory Council.

- Ivanova, L. K., Richards, D. J. & Smallman, D. J., 2008. *The long-term settlement of landfill waste. Proceedings of the Institution of Civil Engineers. Waste and Resource Management*, 161(3), pp. 121-133.
- Jeen, S. W., Gillham, R. W. & Blowes, D. W., 2006. *Effects of carbonate precipitates on long-term performance of granular iron for reductive dechlorination of TCE. Environmental Science & Technology*, 40(20), pp. 6432-6437.
- Jeen, S. W., Gillham, R. W. & Przepiora, A., 2011. *Predictions of long-term performance of granular iron permeable reactive barriers: field-scale evaluation. Journal of Contaminant Hydrology*, 123(1-2), pp. 50-64.
- Jessebeger, H. L. & Heibrock, G., 1995. *Development of a safety concept for landfill liner system. Advanced landfill liner systems. Thomas Telford Publishing.*
- Jun, D., Yongsheng, Z., Weihong, Z. & Mei, H., 2009. *Laboratory study on sequenced permeable reactive barrier remediation for landfill leachate-contaminated groundwater. Journal of Hazardous Materials*, 161(1), pp. 224-230.
- Kamolpornwijit, W. & Liang, L., 2006. *Investigation of gas production and entrapment in granular iron medium. Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 82, pp. 338-356.
- Katz, L. E. et al., 2006. *Treatment of produced waters using a surfactant modified Zeolite/Vapor Phase Bioreactor System. U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, New Mexico: Final Technical Report De-FC26-02NT15461.*
- Kjeldsen, P. & Christophersen, M., 2001. *Composition of leachate from old landfills in Denmark. Waste Management & Research*, 19(249-256).
- Kjeldsen, P. et al., 2002. *Present and long-term composition of MSW in landfill leachate: A Review. Critical Review in Environmental Science and Technology*, 32(4), pp. 297-336.
- Köber, R., Schäfer, D., Ebert, M. & Dahmke, A., 2002. *Coupled in situ reactors using Fe(0) and activated carbon for the remediation of complex contaminant mixtures in groundwater. IAHS, Sheffield, UK., In: Thornton, S.F., Oswald, S.E. (Eds.), Proceedings of the Groundwater Quality 2001 Conference., pp. 18-21.*

- Kohn, T., Livi, K. J. T., Roberts, A. L. & Vikesland, P. J., 2005. *Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: corrosion product development*. Environmental Science & Technology, 39(8), pp. 2867-2879.
- Komnitsas, K., Bartzas, G., Fytas, K. & Paspaliaris, I., 2007. *Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions*. Minerals engineering, 20(13), pp. 1200-1209.
- Kovalick, J. W. W. & Kingscott, J., 1995. *Progress in clean-up and technological developments in US Superfund Program*. Contaminated Soil, pp. 29-38.
- Kruempelbeck, I. & Ehrig, H.-J., 1999. *Long-term behavior of municipal solid waste landfills in Germany*. Cagliari, Proceeding Sardinia.
- Kylefors, K., Ecke, H. & Lagerkvist, A., 1999. *Relevancy of discharge limit of COD for landfill leachates*. Santa Margherita di Pula, Proceeding Sardinia.
- Landva & Clarck, 1990. *Geotechnics of Waste Fills: Theory and Practice*. Philadelphia: Landva Knowles ASTM.
- Lettinga, G. M. v. V., Hobma, A. F. W., de Zeeuw, S. & Klapwijk, A., 1980. *Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment*. Biotechnology and Bioengineering, 22(4), pp. 699-734.
- Li, Z., Jones, H. K., Bowman, R. S. & Helfferich, R., 1999. *Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron*. Environmental Science Technology, 33(23), pp. 4326-4330.
- Liang, L. Y. et al., 2000. *Geochemical and microbial reactions affecting the long-term performance of in situ 'iron barriers'*. Advances in Environmental Research, 4(4), pp. 273-286.
- Liang, L., Moline, G. R., Kamolpornwijit, W. & West, O. R., 2005. *Influence of hydrogeochemical processes on zero-valent iron reactive barrier performance: a field investigation*. Journal of Contaminant Hydrology, 78(4), pp. 291-312.
- Liang, L. Y. et al., 2003. *Predicting the precipitation of mineral phases in permeable reactive barriers*. Environmental Engineering Science, 20(6), pp. 635-653.

- Li, L., Benson, C. H. & Lawson, E. M., 2005. *Impact of mineral fouling on hydraulic behaviour of permeable reactive barriers*. Ground Water, 43(4), pp. 582-596.
- Li, L., Benson, C. H. & Lawson, E. M., 2006. *Modeling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers*. Journal of Contaminant Hydrology, 83(1-2), pp. 89-121.
- Liu, X. & Pinto, N. G., 1997. *Ideal adsorbed phase model for adsorption of phenolic compounds on activated carbon*. Carbon, 35(9), pp. 1387-1397.
- Mackenzie, P. D., Horney, D. P. & Sivavec, T. M., 1999. *Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns*. Journal Hazardous Materials, 68(1-2), pp. 1-17.
- Mak, M., Lo, I. & Liu, T., 2011. *Synergistic effect of coupling zero-valent iron with iron oxide-coated sand in columns for chromate and arsenate removal from groundwater: Influences of humic acid and the reactive media configuration*. Water Research, Issue 45, pp. 6575-6584.
- Manassero, M., Van Impe, W. F. & Bouazza, A., 1996. *Waste disposal and containment*. Osaka, Proceedings Second International Congress on Environmental Geotechnics, pp. 193-242.
- Moraci, N., Calabrò, P. S. & Bilardi, S., 2010. *Efficiency of Zero valent iron/Pumice granular mixtures in simultaneous removal of copper and Nickel*. Chania (Creta), Proc. of the Second International Conference Hazardous and Industrial Waste Management, pp. 2336-2341.
- Moraci, N. & Calabrò, P. S., 2010. *Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers*. Journal of Environmental Management, 91(11), pp. 2336-2341.
- Moraci, N., Calabrò, P. S. & Bilardi, S., 2015. *Progettazione di barriere permeabili reattive per la bonifica di acquiferi contaminati da metalli pesanti*. Rivista Italiana di Geotecnica.
- Moraci, N., Calabrò, P. S. & Suraci, P., 2011. *Long-Term Efficiency of Zero-Valent Iron - Pumice Granular Mixtures for the Removal of Copper or Nickel from Groundwater*. Soils and Rocks, 34(2), pp. 129-137.
- Moraci, N., Mandaglio, M. C. & Ielo, D., 2014. *Analysis of the internal stability of using different methods*. Canadian Geotechnical Journal.

- Nakagawa, . K., Mukai, S., Suzuki, T. & Tamon , H., 2003. *Gas adsorption on activated carbons from PET mixtures with a metal salt*. Carbon, 41(4), pp. 823-831.
- Noubactep, C., 2009. *An analysis of the evolution of reactive species in Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O systems*. Journal of Hazardous Materials, Volume 168 (2-3), p. 1626–1631.
- Noubactep, . C., 2010. *Metallic iron for safe drinking water worldwide*. Chemical Engineering Journal, 165(2), pp. 740-749.
- O, J., Jeon, S., Gillharm, R. W. & Giu, L., 2009. *Effect of initial corrosion rate on long-term performance of iron reactive barriers: Column experiments and numerical simulation*. Jurnal of contaminant hydrology, 103(3-4), pp. 145-156.
- Panturu, E. et al., 2009. *Uranium immobilization on reactive material using RPB*. Chemical Bulletin Politehnica, 54(68), pp. 50-53.
- Park, J. B., Lee, S. H., Lee, J. W. & Lee, C. Y., 2002. *Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite*. Journal Hazardous Materials, 95(1), pp. 65-97.
- Peng, X. et al., 2003. *Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes*. Chemical Physical Letter, 376(1-2), pp. 154-158.
- Peric', J., Trgo, M. & Vukojevic' Medvidovic' , N., 2004. *Removal of zinc, copper and lead by natural zolite-a comparison of adsorption isotherm*. Water Research, 38(7), pp. 1893-1899.
- Phillips , D. H., Watson , D. B., Roh, . Y. & Gu, . B., 2003. *Mineralogical Characteristics and Transformations during Long-Term Operation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier*. Journal of Environmental Quality, 32(6), pp. 2033-2045.
- Prasad, P. V., Das, C. & Golder, A., 2011. *Reduction of Cr(VI) to Cr(III) and removal of total chromium from wastewater using scrap iron in the form of zerovalent iron(ZVI): Batch and column studies*. Canadian Journal of Chemical Engineering, 6(89), pp. 1575-1582.
- Raga, R., 2006. *Produzione di percolato in discarica*. Padova: Dipartimento IMAGE - Università di Padova.

Rahhal, S. & Richter, H. W., 1988. *Reduction of hydrogen peroxide by the Ferrous iron chelate of diethylenetriamine-N,N, N', N'', N''-pentaacetate*. Journal of the American Chemical Society, p. 3126–3133.

Ranck, J. M. et al., 2005. *BTXE removal from produced water using surfactant-modified zeolite*. Journal Environmental Engineering, 131(3), pp. 434-442.

Reinhart, D. R. & Grosh, C. J., 1998. *Analysis of Florida MSW landfill leachate quality*. Florida Center for Solid and Hazardous Management.

Revans, A. et al., 1999. Long-term fate of metals in landfill. Seventh International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Volume I, CISA Publication.

Rigano, G., 2007. *Studio dell'efficienza di barriere permeabili reattive per la bonifica di acquiferi contaminati da metalli pesanti*. Reggio Calabria: Ph. D. Thesis in Geotechnical Engineering in The Mediterranean University of Reggio Calabria.

Robinson, H. D., 1995. *The technical aspects of controlled waste management. A review of the composition of leachates from domestic wastes in landfill sites*. London, U.K.: Waste Science and Research.

Roehl, K. E. et al., 2005. *Long Term Performance of Permeable Reactive Barriers*. Amsterdam: Elsevier.

Ruhl, A. S., Franz, G., Gernert, U. & Jekel, M., 2014. *Corrosion product and precipitate distribution in two-component Fe(0) permeable barriers*. Chemical Engineering Journal, Volume 239, pp. 26-32.

Ruhl, A. S., Weber, A. & Jekel, M., 2012. *Influence of dissolved inorganic Carbon and calcium on gas formation and accumulation in iron permeable reactive barriers*. Journal of Contaminant Hydrology, Volume 142-143, pp. 22-32.

Safari, E. & Baronian, C., 2002. *Modelling Temporal Variation in Leachate Quantity Generated at Kahrizak Landfill*. Switzerland, Proceedings of International Environmental Modeling Software Society, pp. 482-486.

Scherer, M., Richter, S., Valentine, R. L. & Alvarez, P. J., 2000. *Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up*. Critical Reviews in Microbiology., 26(4), pp. 221-264.

SES, 1994. *The UV/ Oxidation Handbook*. Markham, Ont., Canada, Solarchem Environmental System.

Sheldon, R. A. & Kochi, J. K., 1980. *Metal-catalyzed Oxidation of Organic Compounds*. New York, Academic Press.

Sowers, G. F., 1973. *Settlement of waste disposal fills*. Moscow, 8th International Conference on-Soil Mechanics Foundation Engineering, pp. 207-210.

Sridharan , N. & Lee, . G. F., 1972. *Coprecipitation of Organic Compounds from Lake Water by Iron Salts*. Environmental Science & Technologies, 6(12), pp. 1031-1033.

Stevens, G., Gorller-Walrand, C. & Leuven, K., 1995. *The use of RO for the treatment of contaminated groundwater and leachate*. s.l., s.n., pp. 449-454.

Stumm, W. & Morgan, W., 1996. *Aquatic Chemistry*. Wiley, New York, USA: Schonoor, J. L., Zehnder, A..

Suraci, P., 2011. *Studio sperimentale dell'efficienza di barriere permeabili reattive per la bonifica di acque di falda contaminate da metalli pesanti*. Reggio Calabria: Ph. D. Thesis in Geotechnical Engineering in The Mediterranean University of Reggio Calabria..

Tchobanoglous, G., 1993. *Integrated solid waste management - Engineering Principles and management issues*. Mc-Graw-Hill.

Thiruvengkatahari, R., Vigneswaran, S. & Naidu, R., 2008. *Permeable reactive barrier for groundwater remediation*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry , 14(2), pp. 145-156.

U.S. Environmental Protection Agency, 1987. *Geosynthetic Design Guidance for Hazardous Waste Landfill Cells and Surface Impoundments*. Cincinnati OH: EPA/600/02-87/097.

U.S. Environmental Protection Agency, 1989. *Requirements for Hazardous Waste Landfill Design, Construction and Closure*. Cincinnati OH: EPA/625/4-89/022.

Urbini, G., Gavasci, R. & Conti, F., 2001. *Potabilizzazione delle acque: il ruolo del carbone attivo nella rimozione dei metalli pesanti e di altri microinquinanti*. Rio de Janeiro, ABES, pp. 1-13.

Vidic, R. D. & Pohland, F. G., 1996. *Treatment walls. Technology Evaluation Report TE-96-01.*, Pittsburg, PA.: Ground Water Remediation Technologies Analysis Center.

Vikesland, P. et al., 2003. *Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: changes in solute transport properties over time*. Journal of Contaminant Hydrology, 64(1-2), pp. 3-33.

Vogan, J. L., Focht, R. M., Clark, D. K. & Graham, S. L., 1999. *Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater*. Journal of Hazardous Materials, 68(1-2), pp. 97-108.

Welander, U., Henrysson, T. & Welander, T., 1997. *Nitrification of landfill leachate using suspended-carrier bio<sup>®</sup> Im technology*. Water Science Technology, 31(9), pp. 2351-2355.

Yamazaki, I. & Piette, L. H., 1991. *EPR spin-trapping study on the oxidizing species formed in the reaction of the Ferrous ion with hydrogen peroxide*. Journal of the American Chemical Society, 113(20), p. 7588–7593.

Zhao, . Y., Ren, . H., Dai , H. & Jin, . W., 2011. *Composition and expansion coefficient of rust based on X-ray diffraction and thermal analysis*. Corrosion Science, 53(5), p. 1646–1658.

Zhou, D. et al., 2014. *Column test-based optimization of the permeable reactive barrier (PRB) technique for remediating groundwater contaminated by landfill leachates*. Journal of Contaminant Hydrology, Issue 168, pp. 1-16.

## **Bibliografia giuridica**

*Decreto del Presidente della Repubblica 10 settembre 1982 n. 915*

Attuazione delle direttive (CEE) n. 75/442 relativa ai rifiuti, n. 76/403 relativa allo smaltimento dei policlorodifenili e dei policlorotriifenili e n. 78/319 relativa ai rifiuti tossici e nocivi. G.U. n. 343 del 15 Dicembre 1982.

*Decreto Legislativo 5 febbraio 1997 n. 22 “Decreto Ronchi”*

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. (G.U. n. 38 del 15 Febbraio 1997– Supplemento Ordinario n. 33).

*Decreto Legislativo del 13 gennaio 2003 n. 36*

Attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti (G.U. n. 59 del 12 Marzo 2003 - Suppl. Ordinario n. 40).

*Decreto Legislativo del 3 aprile 2006 n. 152*

Norme in materia ambientale (G.U. n. 8 del 4 Aprile 2006).

*Decreto Legislativo del 16 gennaio 2008, n. 4*

Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del decreto legislativo 3 Aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale (G.U. n. 24 del 29 Gennaio 2008 – Supplemento Ordinario n. 24).

*Decreto Legislativo del 3 dicembre 2010 n. 205*

Disposizioni di attuazione della direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 19 novembre 2008 relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive (G.U. n. 288 del 10 dicembre 2010).

*Decreto Ministeriale del 11 marzo 1998, n. 141*

Regolamento recante norme per lo smaltimento in discarica dei rifiuti e per la catalogazione dei rifiuti pericolosi smaltiti in discarica (G.U. 12 maggio 1998, n. 108).

*Decreto Ministeriale del 15 ottobre 1999, n. 471*

Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni (G.U. n. 293 del 15-12-1999 - Supplemento Ordinario n. 218).

*Decreto Ministeriale del 17 dicembre 2009*

Istituzione del sistema di controllo della tracciabilità dei rifiuti, ai sensi dell'articolo 189 del decreto legislativo n. 152 del 2006 e dell'articolo 14-bis del decreto-legge n. 78 del 2009 convertito, con modificazioni, dalla legge n. 102 del 2009. (10A00043) (G.U. n. n. 9 del 13/1/2009 - Supplemento Ordinario n. 10).

*Decreto Ministeriale del 27 settembre 2010*

Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica, in sostituzione di quelli contenuti nel decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio 3 agosto 2005. (10A14538) (G.U. Serie Generale n.281 del 1-12-2010).

*Direttiva del Consiglio dell'Unione Europea 99/31/CE, del 26 Aprile 1999.*

Direttiva relativa alle discariche di rifiuti. G.U. n. L 182 del 16 Luglio 1999.

*Decisione n. 532 del 2000 da parte della Comunità Europea (2000/532/CE)*

Sostituzione della decisione 94/3/CE che istituisce un elenco di rifiuti conformemente all'articolo 1, lettera a), della direttiva 75/442/CE del Consiglio relativa ai rifiuti e della decisione 94/904/CE del Consiglio che istituisce un elenco di rifiuti pericolosi ai sensi dell'articolo 1, paragrafo 4, della direttiva 91/689/CEE del Consiglio relativa ai rifiuti pericolosi (G.U. C.E. n. 226 del 6 settembre 2000).