



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

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

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Civile e Ambientale

**Rilascio e lisciviazione di metalli pesanti dopo trattamenti termici
nei fanghi di depurazione: parametri di influenza e test sperimentali**

**Heavy metals leaching and release after thermal treatments in
sewage sludge: influence parameters and experimental tests**

Relatore:

Prof. Ing. Anna Laura Eusebi

Laureanda:

Veronica Costantini

Correlatore:

Prof. Ing. Francesco Fatone

Anno Accademico 2019/2020

Indice

ABSTRACT	3
INTRODUZIONE	4
1. STATO DELL'ARTE	5
1.1. Quadro normativo di riferimento	5
1.2. Analisi della letteratura tecnico-scientifica	7
1.3. Analisi dei dati storici dell'impianto di depurazione di Jesi	14
2. MATERIALI E METODI.....	22
2.1. Preparazione dei campioni	22
2.2. Analisi del fango tale e quale	23
2.2.1. Analisi spettroscopia IR.....	23
2.3. Test di cessione	25
2.4. Analisi dell'eluato	26
2.4.1. Analisi ICP-OES.....	26
3. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	30
3.1. Risultati delle analisi di laboratorio	30
3.2. Parametri di influenza del rilascio.....	36
CONCLUSIONI.....	43
ALLEGATI	45
I. ANALISI DI LABORATORIO.....	45
RIFERIMENTI.....	50
INDICE DELLE FIGURE.....	52
INDICE DELLE TABELLE	54

ABSTRACT

Questo studio è stato eseguito per valutare la correlazione tra l'essiccamento termico dei fanghi di depurazione e l'aumento di lisciviazione dei metalli pesanti nei loro eluati.

È stata eseguita una prima analisi dei dati storici dell'impianto di depurazione delle acque reflue domestiche di Jesi che presentava dei superamenti in termini di metalli negli eluati dei fanghi in uscita dall'essiccatore, dopodiché sono stati prelevati due campioni di fango non trattato termicamente su cui sono state svolte le analisi in laboratorio.

I fanghi disidratati sono stati essiccati in stufa a 130°C a diversi HRT (tempi di ritenzione idraulica), sono stati analizzati all'infrarossi IR, dopodiché sono stati sottoposti a test di cessione. Gli eluati ottenuti sono stati analizzati attraverso una ICP-OES (spettroscopia di emissione ottica a plasma accoppiato induttivamente).

È emerso che l'essiccamento influenza indirettamente il rilascio dei metalli pesanti in quanto va a variare dei parametri negli eluati quali il pH e il contenuto di sostanza organica disciolta (DOC), che a loro volta portano ad un aumento di concentrazione dei metalli negli eluati.

Bassi valori di pH ed elevate concentrazioni di DOC nell'eluato indicano una maggiore lisciviazione dei metalli, soprattutto del nichel, arsenico, zinco e rame, mentre non sono state riscontrate significative correlazioni con il selenio.

Dall'IR è visibile la presenza di gruppi funzionali carbonilici, che si legano con i metalli e che vengono rilasciati in soluzione negli eluati.

INTRODUZIONE

I fanghi di depurazione in uscita dagli impianti di trattamento possono prendere due diversi percorsi: possono essere recuperati e riutilizzati, ad esempio in agricoltura, dopo aver subito ulteriori trattamenti, oppure vengono portati in discariche controllate.

Le nuove politiche di economia circolare puntano a un riutilizzo sempre maggiore di queste materie, tuttavia ciò non è sempre possibile.

Affinché un fango, come rifiuto speciale non pericoloso, venga accettato in discarica deve rispettare determinati requisiti e non superare i limiti massimi di inquinanti previsti dalla legge, sia nel fango vero e proprio, sia in termini di rilascio nell'eluato prodotto dal suo dilavamento.

Questo studio nasce dall'analisi dei dati storici dell'impianto di depurazione acque reflue urbane di Jesi, in cui sono stati riscontrati, negli eluati dei fanghi in uscita dall'essiccatore, diversi superamenti dei limiti di concentrazione di nichel, rame, zinco, arsenico e selenio.

L'obiettivo di questa tesi è lo studio della lisciviazione dei metalli pesanti negli eluati di fanghi di depurazione dopo trattamenti termici: in particolare sono stati analizzati vari parametri che, in seguito all'essiccamento dei fanghi, potrebbero aver influenzato negativamente il rilascio dei metalli.

Per eseguire questa sperimentazione è stato simulato in laboratorio l'essiccamento termico di due campioni di fanghi disidratati, provenienti da due diversi impianti di depurazione di reflui domestici.

La simulazione è avvenuta a una temperatura di 130°C a diversi HRT, in modo tale da poter analizzare i campioni a diversi gradi di essiccamento, quindi diversi TS%, e poter stabilire se esiste una correlazione tra la lisciviazione dei metalli pesanti e i trattamenti termici.

A tal proposito è stato eseguito un test di cessione e gli eluati ottenuti sono stati analizzati con una ICP-OES per determinare il rilascio dei metalli pesanti, mentre i fanghi sono stati sottoposti ad una spettroscopia IR, inoltre entrambi, fango ed eluato, sono stati oggetto di analisi di caratterizzazione.

Come ultima cosa le concentrazioni dei metalli pesanti negli eluati sono stati messi in correlazione con i parametri ricavati dalle analisi, per poter studiare quali potessero essere i parametri più condizionanti.

1. STATO DELL'ARTE

1.1. Quadro normativo di riferimento

A livello normativo, all'articolo 2 del D.Lgs. 99/1992 si legge la definizione di fanghi di depurazione come "residui derivanti dai processi di depurazione delle acque reflue".

Successivamente, all'articolo 127 del D.Lgs. 152/2006 (Testo Unico Ambientale), vengono fornite informazioni sulla natura stessa di questi fanghi:

1. "fermo restando la disciplina di cui al decreto legislativo 27 gennaio 1992, n. 99, i fanghi derivanti dal trattamento delle acque reflue sono sottoposti alla disciplina dei rifiuti, ove applicabile. I fanghi devono essere riutilizzati ogni qualvolta il loro reimpiego risulti appropriato";
2. "è vietato lo smaltimento dei fanghi nelle acque superficiali dolci e salmastre".

Attualmente, i fanghi di depurazione provenienti da impianti di trattamento di acque reflue domestiche sono, in linea di massima, soggetti a:

- Riutilizzo in agricoltura
- Recupero
- Smaltimento in discarica.

Secondo un rapporto sui rifiuti speciali pubblicato nel 2019 dall'ISPRA, in Italia nel 2017 la gestione dei fanghi provenienti dal trattamento di acque reflue urbane ha riguardato un quantitativo pari a più di 2,9 milioni di tonnellate, con un incremento dell'1,7% rispetto al 2016 e del 2,6% rispetto al 2015, tuttavia, sebbene non ci sia stata una variazione tra il 2015 e il 2016, si nota nel 2017 un decremento del 2% sui fanghi che giungono a discarica, come mostra la Tabella 1.

Tabella 1 - Gestione dei fanghi prodotti dal trattamento delle acque reflue urbane, anni 2015 - 2017

Operazione	Quantità 2015		Quantità 2016		Quantità 2017	
	(t/a)	(%)	(t/a)	(%)	(t/a)	(%)
Smaltimento in discarica	387.097	13	377.573	13	341.516	11
Incenerimento	66.409	2	95.435	3	119.752	4
Smaltito in altro modo	997.592	34	980.403	34	1.044.386	35
Totale recuperato e riciclato	1.352.399	47	1.275.681	44	1.417.166	48
Totale in giacenza al 31/12	95.280	3	94.997	3	51.083	2
Totale gestito	2.898.777		2.924.089		2.973.903	

Negli ultimi anni, grazie alla nuova direttiva (UE) 2018/850 che modifica la precedente direttiva 1999/32/CE, in Europa si sta cercando di ridurre maggiormente lo smaltimento dei rifiuti in discarica a favore del loro riciclo o riutilizzo qualora possibile.

L'Italia ha attuato la direttiva europea sopracitata con il D.Lgs. n.121 del 3 settembre 2020, nel quale, all'art.1 comma 1 lettera a), si vanno ad apportare delle modifiche al D.Lgs. n.36 del 13 gennaio 2003 volte a garantire una progressiva riduzione del collocamento in discarica dei rifiuti.

Qualora tale destinazione finale sia l'unica scelta possibile, il decreto stabilisce, nell'allegato 4, i limiti di concentrazione che i vari rifiuti devono rispettare per poter essere accettati in discarica, e nell'allegato 6 fornisce le linee guida sulle procedure e sui metodi da adottare nell'analisi dei parametri chimico-fisici. Per quanto riguarda i fanghi di depurazione, codice CER 190805, si fa riferimento alla tabella 5 in cui vengono elencate le concentrazioni minime nell'eluato per l'accettabilità in discariche per rifiuti non pericolosi; tali concentrazioni sono riportate nella tabella sottostante (Tabella 2).

Tabella 2 - Limiti di concentrazione nell'eluato per l'accettabilità in discariche per rifiuti non pericolosi

Parametro	L/S=10 l/kg (mg/l)
As	0,2
Ba	10
Cd	0,1
Cr totale	1
Cu	5
Hg	0,02
Mo	1
Ni	1
Pb	1
Sb	0,07
Se	0,05
Zn	5
Cloruri	2.500
Fluoruri	15
Solfati	5.000
DOC (*)	100
TDS	10.000

La nota (*) presente sul parametro del DOC va ad elencare i rifiuti ai quali tale limite non viene applicato, tra cui troviamo alla lettera h i fanghi prodotti dal trattamento delle acque reflue urbane (codice CER 190805) purché presentino un valore di IRDP (Indice Respirometrico Dinamico Potenziale) non superiore a 1.000 mgO₂/kgSVh.

Tale decreto va a sostituire il precedente D.Lgs del 27 settembre 2010; tuttavia per le discariche già esistenti rimangono ancora in vigore i limiti di tabella 5 disposti dal decreto del 2010 fino al 1° gennaio 2024.

In materia di smaltimento dei fanghi di depurazione, l'unica variazione tra la due tabelle dei due decreti sta nella nota (*), in quanto nel decreto precedente il valore limite del IRDP non era applicato ai rifiuti con codice CER 190805 purché trattati.

1.2. Analisi della letteratura tecnico-scientifica

Come prima indagine si è eseguita una analisi accurata della letteratura tecnico-scientifica per studiare e valutare i possibili fattori che influenzano la lisciviazione dei metalli pesanti nei fanghi di depurazione a seguito di trattamenti termici. In particolare, si è ricercato come l'ossidazione termica, i processi associati e le caratteristiche del fango possano influire sulle concentrazioni di metalli pesanti rilasciati nell'eluato durante la lisciviazione dei fanghi.

Segue una tabella riassuntiva (Tabella 3), in cui si inquadrano i fattori di influenza con i rispettivi riferimenti presi in considerazione.

Tabella 3 - Letteratura tecnico-scientifica di riferimento

REFERENZE	TEMPERATURA	pH	CONTENUTO SOSTANZA ORGANICA	GRUPPI FUNZIONALI
Wang et al., 2019	Una maggiore lisciviazione di Nichel da fanghi essiccati è registrata a causa della diminuzione del pH, degradazione della sostanza organica e un maggiore contenuto di sostanza organica disciolta nel fango essiccato.		Temperature più elevate portano ad una maggiore decomposizione della materia organica nei biosolidi, che può causare una maggiore lisciviazione dei metalli.	
Kania et al., 2018		La lisciviazione è molto bassa intorno a valori neutri di pH, mentre aumenta drasticamente quando si passa a pH più acidi o più alcalini (curva a U).	L'aumento del pH (condizioni alcaline) ha provocato un forte aumento del rilascio del DOC (Dissolved Organic Carbon), il quale ha portato la conseguente lisciviazione dei metalli legati alla frazione organica.	
Sherene et al., 2009			La solubilizzazione della sostanza organica porta alla produzione di una maggiore quantità di DOC che si combina con metalli pesanti; gli acidi organici presenti nel DOC possono agire come agenti chelanti e potenziare la mobilitazione di metalli pesanti.	

REFERENZE	TEMPERATURA	pH	CONTENUTO SOSTANZA ORGANICA	GRUPPI FUNZIONALI
Milinovic et al., 2014	Si è riscontrato che il rilascio di metalli pesanti avviene in percentuali più elevate dai campioni di fanghi essiccati piuttosto che da fanghi non trattati termicamente.	I percolati di campioni di fanghi essiccati presentano valori di pH più bassi.	Nei fanghi essiccati il contenuto di DOC è molto più elevato, contribuendo alla solubilizzazione dei metalli ad esso legati. Infatti, il trattamento termico degrada i composti organici in molecole più semplici portando così a cambiamenti delle frazioni di TOC (Total Organic Content), con la conseguente diminuzione del POC (Particulate Organic Content) e l'aumento del DOC.	Si è inoltre notato che nel lisciviato dei fanghi non trattati termicamente sono presenti, con valori molto più alti, i gruppi CH idrofobici, mentre nel lisciviato dei fanghi essiccati è predominante la presenza dei gruppi funzionali CO idrofili.
Jin et al., 2014	La maggior parte dei metalli, eccetto l'arsenico, non si volatilizzano durante la pirolisi, infatti la loro concentrazione aumenta nei campioni trattati termicamente rispetto a quelli non trattati.	I campioni con pH più alti hanno riportato livelli di lisciviazione inferiori, fatta eccezione per Arsenico e Nichel che avevano un contenuto maggiore rispetto agli altri campioni: questo perché il rilascio non dipende solo dal pH, ma da altri fattori come la presenza di composti e gruppi funzionali che potrebbero diminuire la mobilità dei metalli.		I gruppi contenenti azoto (cioè ammina e ammidi) conservati dopo pirolisi rapida possono servire come leganti tra i metalli nella materia prima, e combinarsi nel residuo della rete della struttura del carbonio; mentre i gruppi funzionali (come il carbossile e l'idrossile) possono contribuire alla formazione di complessi organo-metallici nelle particelle dei residui di pirolisi.
Fytianos et al., 1998		Con la diminuzione del pH, le concentrazioni dei metalli pesanti nel lisciviato aumentano.		

REFERENZE	TEMPERATURA	pH	CONTENUTO SOSTANZA ORGANICA	GRUPPI FUNZIONALI
Dijkstra et al., 2004		In generale, i legami tra i metalli e la sostanza organica disciolta in soluzione (M – CO) costituiscono le specie dominanti a pH neutri/basici. Mentre a pH acidi (pH < 4), gli ioni liberi dei metalli (Me ²⁺) sono generalmente le specie dominanti.		
Ashworth et al., 2008		Cd, Ni, Zn mostrano la massima solubilità a pH basso; il Pb mostra la massima solubilità a pH elevato; mentre il Cu produce una curva a forma di U con solubilità minima a pH intermedio.	La maggiore solubilità di Cu, Ni, Pb può essere attribuita alla maggiore solubilità della materia organica a pH elevato. Per pH elevati il parametro che influenza il rilascio dei metalli è il DOC.	Quando la solubilità della materia organica aumenta, è probabile che si verifichi: (a) un aumento delle concentrazioni di questi metalli pesanti nella soluzione del suolo; (b) un aumento delle concentrazioni delle forme organicamente complesse di questi metalli (complessi organo-metallici) nella soluzione del suolo.
Kumpiene et al., 2016	Il trattamento termico a 800°C ha aumentato la mobilità del As in tutti i campioni e le frazioni granulometriche. Inoltre il trattamento termico ha aumentato anche la solubilità del Cr.			

REFERENZE	TEMPERATURA	pH	CONTENUTO SOSTANZA ORGANICA	GRUPPI FUNZIONALI
Qi et al., 2011		La variazione delle condizioni di pH e redox nel terreno emendato con fanghi di depurazione possono aver alterato le specie di As e Cr e quindi la loro solubilità. In condizioni acide e in un ambiente riducente (basso potenziale redox) As(V) viene trasformato in As(III) che è generalmente più solubile. La solubilità del Cu e del Ni aumenta con la diminuzione del pH.		
Kim et al., 2018	Più DOC è stato estratto dal campione trattato a 300°C rispetto a quelli preparati a temperature di pirolisi più elevate (550°C, 700°C), portando all'estrazione del Fe.		Il DOC ha influenzato l'aumento della concentrazione in soluzione del As in misura maggiore rispetto all'aumento di pH. Gli acidi organici nel DOC hanno contribuito in modo significativo all'aumento in soluzione di Fe(II) attraverso la dissoluzione riduttiva degli ossidi di ferro. Durante la dissoluzione degli ossidi ferrici, l'arsenico legato a queste fasi viene rilasciato.	

REFERENZE	TEMPERATURA	pH	CONTENUTO SOSTANZA ORGANICA	GRUPPI FUNZIONALI
Li et al., 2017			La decomposizione della materia organica a cui il selenio è legato, fornisce una maggiore biodisponibilità del Se in soluzione. Tuttavia si conosce ancora poco sulla speciazione organo-selenio.	
Zhang et al., 2007		La produzione di CO ₂ dall'ossidazione termica dei fanghi porta alla variazione del pH nei residui/ceneri, il pH arriva a condizioni neutre/acide.		
Dewil et al., 2007		I metalli legati ai carbonati subiscono l'influenza dei cambiamenti di pH nel fango.	I metalli legati alla frazione organica vengono rilasciati come metalli solubili nel momento in cui essa si degrada.	

Dall'analisi della letteratura tecnico-scientifica è emerso che i principali parametri che vanno ad influenzare in maniera diretta la lisciviazione dei metalli pesanti dai fanghi di depurazione sono il pH e il contenuto di sostanza organica disciolta nell'eluato. A tal proposito si è riscontrato, in gran parte delle fonti riportate in tabella 3, che al diminuire del pH dei fanghi il contenuto di metalli pesanti nell'eluato aumenta; allo stesso modo come il contenuto di DOC nell'eluato aumenta, le concentrazioni dei metalli crescono. In generale, a pH neutri/basici, i legami tra i metalli pesanti e la sostanza organica disciolta nell'eluato costituiscono le specie dominanti. Tuttavia, a pH acidi (i.e. <4), gli ioni liberi dei metalli rappresentano i principali costituenti in soluzione ([Dijkstra et al., 2004](#)). Il contenuto di sostanza organica disciolta in soluzione, rappresentato dal parametro analitico del DOC, e il pH dell'eluato sono a loro volta influenzati dal trattamento termico dei fanghi di depurazione. L'essiccamento dei fanghi di depurazione a basse temperature (< 300 °C), implica una degradazione della sostanza organica nel fango in molecole scomposte che portano a un maggiore rilascio di DOC nell'eluato ([Milinovic et al., 2013](#), [Sherene et al., 2009](#)). Dal momento che la sostanza organica nel fango è in grado di combinarsi con i metalli pesanti formando dei complessi organo metallici, ciò presuppone che all'aumentare del DOC rilasciato aumentino anche le concentrazioni dei metalli nell'eluato ([Ashworth et al., 2008](#)). Inoltre, l'ossidazione termica dei fanghi induce la produzione di CO₂ la quale acidifica i residui e, di conseguenza, il pH dell'eluato ([Zhang et al., 2007](#)). Se invece il trattamento termico dei fanghi arriva a temperature tipiche della pirolisi, gassificazione e incenerimento (i.e. superiori a 300°C), la materia organica nel fango viene quasi completamente distrutta, e i metalli si legano alla frazione residua riducendo così la loro mobilità ([Milinovic et al., 2013](#); [Kim et al., 2018](#)).

Sulla base di quanto detto si sono riscontrate delle differenze nel comportamento dei metalli: lo zinco, secondo la letteratura, presenta massima solubilità a pH acidi, mentre la solubilità del nichel e del rame viene attribuita indistintamente al pH e al DOC ([Ashworth et al., 2008](#)). Per quanto riguarda l'arsenico il suo rilascio è principalmente dovuto al pH: in condizioni acide la sua solubilità aumenta ([Qi et al., 2011](#)); ma assume un ruolo fondamentale il DOC quando il metallo si trova legato a ossidi di ferro ([Kim et al., 2018](#)). Il selenio si trova spesso legato alla sostanza organica, perciò il rilascio di DOC nell'eluato fornisce una maggiore biodisponibilità di questo metallo in soluzione ([Li et al., 2017](#)).

Un altro parametro che interessa il rilascio dei metalli pesanti è la dimensione delle particelle dei fanghi: particelle più fini hanno una superficie specifica maggiore, perciò portano ad una più elevata concentrazione di metalli lisciviati. Inoltre, si riporta che sia il suolo ammendato con fanghi di depurazione termicamente non trattato che quello trattato registrano concentrazioni totali di As, Cu, Zn e Fe più elevate nella frazione fine che nella frazione grossolana. Tuttavia il trattamento termico

aumenta la lisciviazione del As nella frazione fine, mentre per il Cu la lisciviazione è maggiore nella frazione di suolo fine nonostante qualsiasi trattamento. ([Kumpiene et al., 2016](#)). Secondo un altro studio, a conferma di quanto detto, è stata osservata una diminuzione della quantità di Fe, Zn e Cu con l'aumento della dimensione delle particelle, mentre tale effetto è trascurabile su Cd, Mn e Pb. ([Fytianos et al., 1998](#)).

Tra i fattori da controllare e analizzare, nello studio del rilascio dei metalli pesanti, sono comparsi anche i gruppi funzionali presenti nei fanghi di depurazione: secondo alcuni studi i metalli si legano ad alcuni gruppi funzionali idrofili formando dei complessi organo-metallici che all'aumentare della solubilità della sostanza organica, aumentano la loro concentrazione nell'eluato ([Milinovic et al., 2013](#); [Ashworth et al., 2008](#)).

Occorre infine aggiungere che la probabilità di un maggiore rilascio di metalli nell'eluato cresce all'aumentare del contenuto di metalli nei fanghi iniziali ([Ahlberg et al., 2006](#)).

1.3. Analisi dei dati storici dell'impianto di depurazione di Jesi

Si è preso in esame l'impianto di depurazione di acque reflue domestiche di Jesi, gestito dall'azienda Multiservizi S.p.A.

Lo studio è stato svolto su una serie storica di dati degli anni 2018, 2019, 2020, in cui sono stati riscontrati negli eluati dei fanghi essiccati alcune concentrazioni superiori ai limiti di legge per il nichel, rame, zinco, arsenico e selenio.

I dati, che sono stati forniti dall'azienda, sono il risultato dei campionamenti che sono stati eseguiti all'uscita dell'impianto di essiccamento, e mette insieme fanghi provenienti da impianti di depurazione di acque reflue domestiche di diversi centri urbani. Pertanto, i campionamenti sono stati divisi in base alla loro origine, in modo da esaminare gli impianti che producono il maggior quantitativo di fanghi e i loro corrispondenti superamenti per nichel, arsenico e selenio.

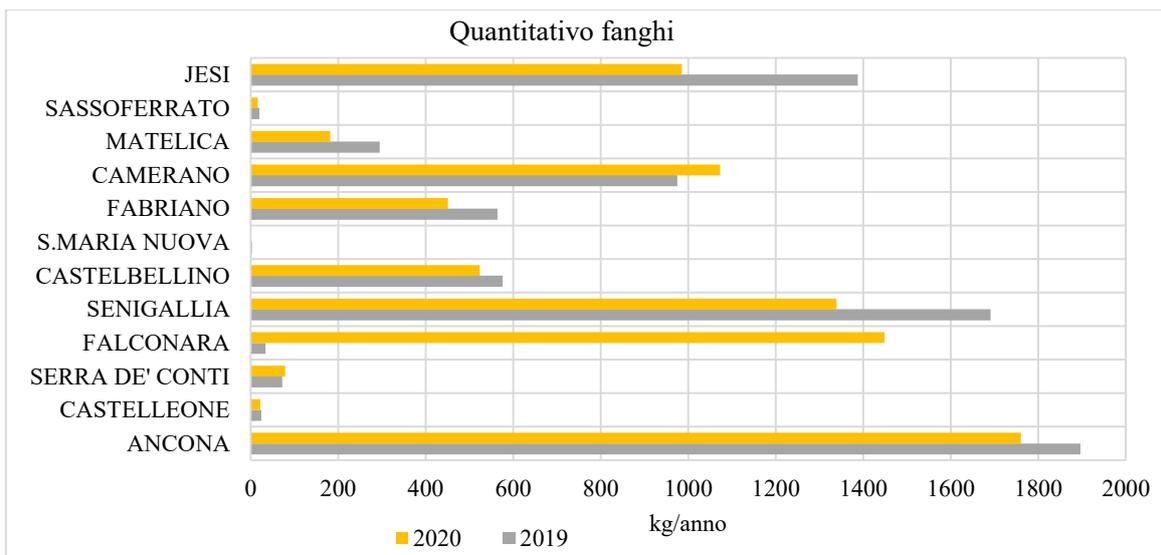


Figura 1 - Quantitativo fanghi in impianto diviso per origine e anno

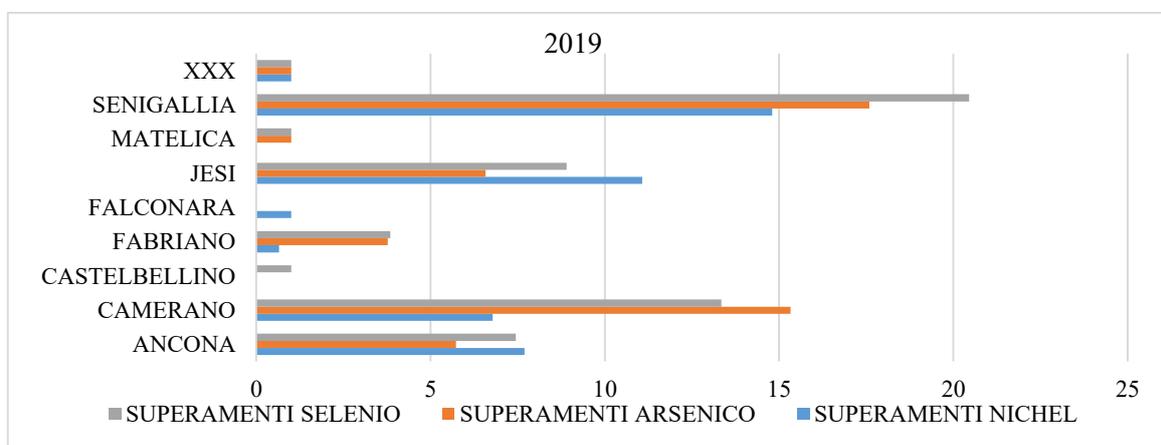


Figura 2 - Superamenti dei metalli nel 2019 per origine del fango

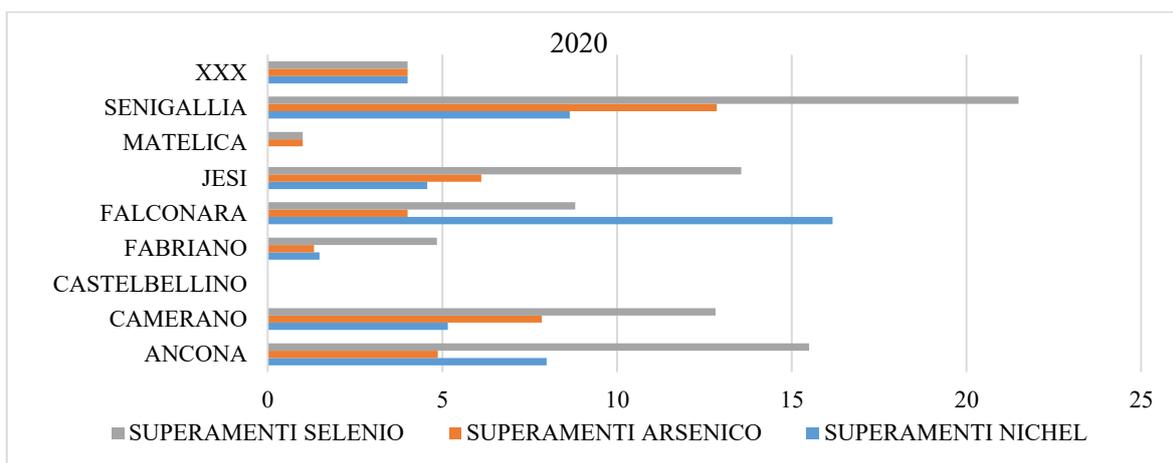


Figura 3 - Superamenti dei metalli nel 2020 per origine del fango

Dalla figura 1 emerge che per il 2019 il maggior quantitativo di fango proveniva dall'impianto di Ancona seguito da Senigallia e Jesi, mentre si nota un valore molto basso per Falconara, questo perché

nel 2019 i suoi fanghi non andavano all'essiccamento. Nel 2020 Ancona resta l'impianto che produce più fango, seguito da Falconara, Senigallia, Camerano e Jesi.

Se si osservano i superamenti del rilascio dei metalli in questi due anni, si nota che nel 2019 il maggior rilascio, sia di nichel che di arsenico e selenio, è causato dai fanghi provenienti da Senigallia, mentre appare molto più basso per i quelli provenienti da Ancona sebbene apporti il quantitativo maggiore; se ci si focalizza sui singoli metalli, per il nichel a seguire ci sono i fanghi di Jesi, mentre per l'arsenico e selenio quelli provenienti da Camerano e poi Jesi e Ancona. Nel 2020 invece rilasci elevati si evidenziano sempre dai fanghi di Senigallia, soprattutto in termini di selenio e arsenico, ma altrettanto notevoli sono i superamenti riscontrati nei fanghi provenienti da Ancona e Jesi, soprattutto per il selenio, e da Falconara per il nichel.

Invece analizzando i superamenti annui in termini relativi è emerso che dal 2018 al 2020 si ha una diminuzione dei superamenti di rame e zinco, mentre aumentano quelli di nichel, arsenico e selenio. La tabella 4 riporta i dati elaborati dal prospetto sull'analisi dei cassoni in uscita dall'impianto, e la figura 4 mostra il grafico dei superamenti annui per ogni inquinante in esame.

Tabella 4 - Caratterizzazione degli eluati di fanghi essiccati dell'impianto di Jesi

Parametro	U.M.	Ni eluato	Cu eluato	Zn eluato	As eluato	Se eluato
Limiti	mg/L	1	5	5	0,2	0,05
2018						
Media	mg/L	0,76	0,40	0,97	0,11	0,04
Deviazione Standard	mg/L	0,90	0,55	1,46	0,06	0,02
Campionamenti	n.	168	117	117	118	118
Superamenti	n.	18	0	3	9	22
Superamenti	%	11%	0%	3%	8%	19%
2019						
Media	mg/L	0,68	0,54	0,55	0,15	0,04
Deviazione Standard	mg/L	0,46	1,10	0,76	0,08	0,03
Campionamenti	n.	245	245	243	245	245
Superamenti	n.	42	4	1	51	57
Superamenti	%	17%	2%	0%	21%	23%
2020						
Media	mg/L	0,71	0,47	0,60	0,13	0,05
Deviazione Standard	mg/L	0,42	0,57	0,43	0,06	0,04

Campionamenti	n.	280	280	280	280	280
Superamenti	n.	50	0	0	43	87
Superamenti	%	18%	0%	0%	15%	31%

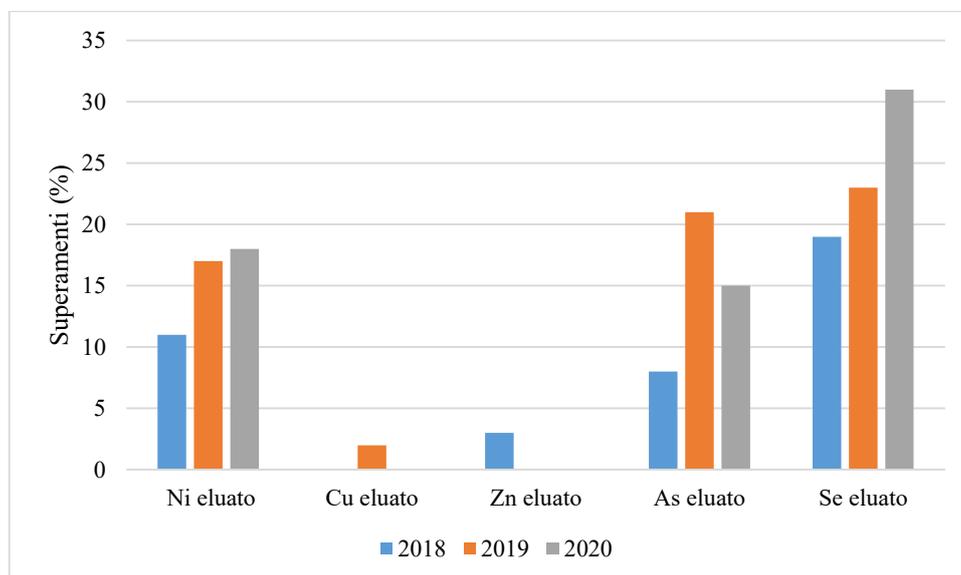


Figura 4 - Superamenti annui di Ni, Cu, Zn, As, Se

Sulla base di quanto emerso dalla letteratura tecnico-scientifica, è stato richiesto all'azienda di fornire dati anche sul pH dell'eluato e sul contenuto di sostanza organica disciolta nell'eluato. È stato analizzato l'andamento del pH e del DOC tra il 2019 e il 2020; e si sono cercate correlazioni tra il rilascio dei metalli nell'eluato, soprattutto nichel, arsenico e selenio che presentano un maggior numero di superamenti, con il TS%, il DOC dell'eluato e il pH nell'eluato. Tale elaborazione è stata eseguita sui campionamenti del 2019 e 2020, in quanto i parametri di caratterizzazione per l'anno 2018 non erano disponibili. Occorre inoltre aggiungere che tra il 2019 e il 2020 l'azienda ha cambiato laboratorio analisi, riportando anche variazioni significative di alcuni parametri chimico/fisici tra i due periodi.

Il pH dell'eluato dal 2019 al 2020 è cambiato sostanzialmente, probabilmente influenzato dall'agente lisciviante (i.e. acqua distillata) utilizzato dai due diversi laboratori (Figura 5).

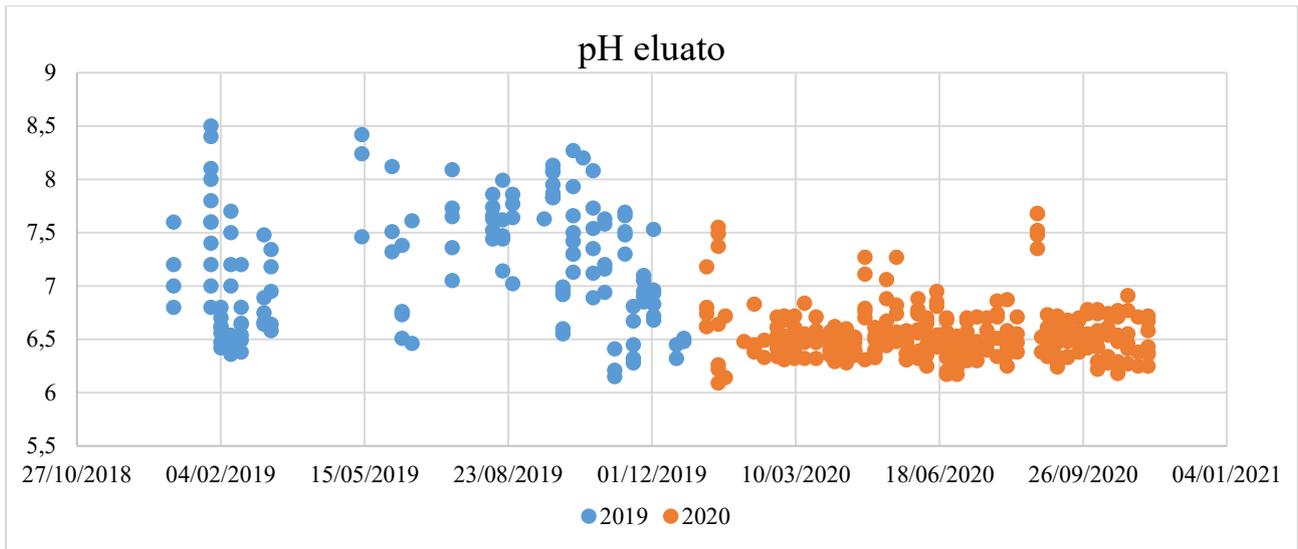


Figura 5 - Andamento del pH dell'eluato in uscita dall'impianto tra il 2019 e 2020

I valori del DOC nell'eluato tra il 2019 e il 2020 si sono abbassati in modo considerevole; tuttavia i valori tipici trovati in letteratura variano tra i 1000 e i 10000 mg/L ([Milinovic et al., 2013](#)), ciò ci potrebbe far pensare che i dati del 2019 siano più attendibili.

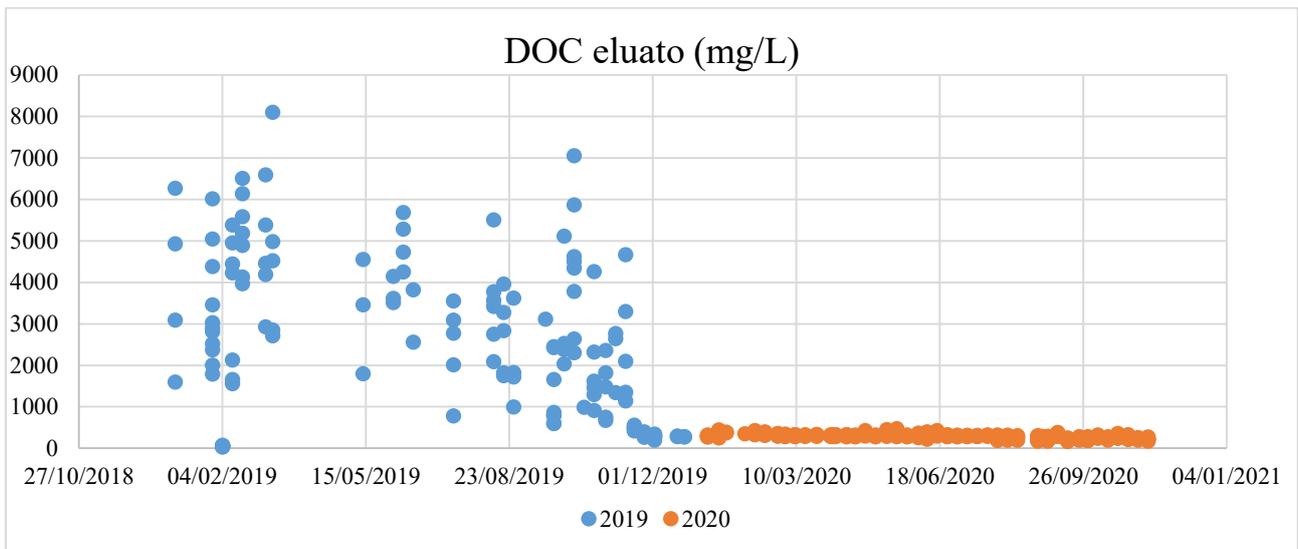


Figura 6 - Andamento del DOC eluato in uscita dall'impianto tra il 2019 e 2020

Per Ni e As, i fenomeni di lisciviazione sembrano siano più evidenti per TS% tra 65 e 80%, tale correlazione risulta meno evidente per il selenio.

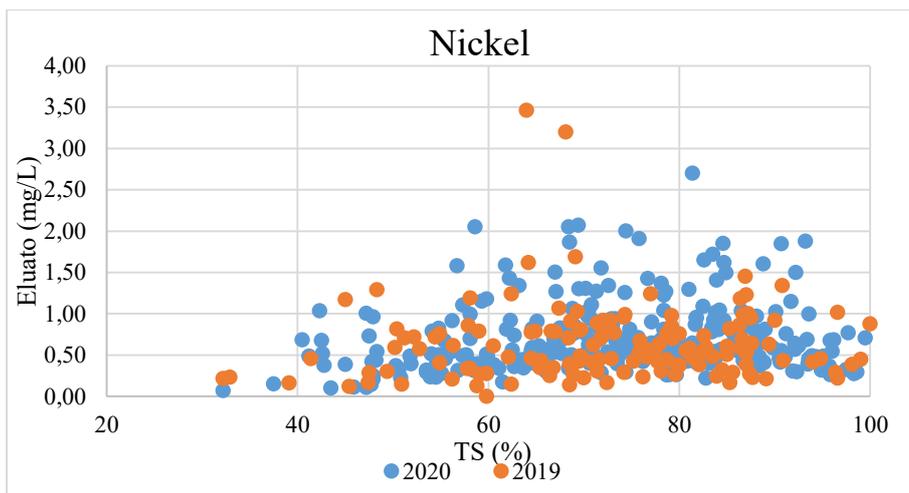


Figura 7 - Ni eluato vs TS% in uscita dall'impianto

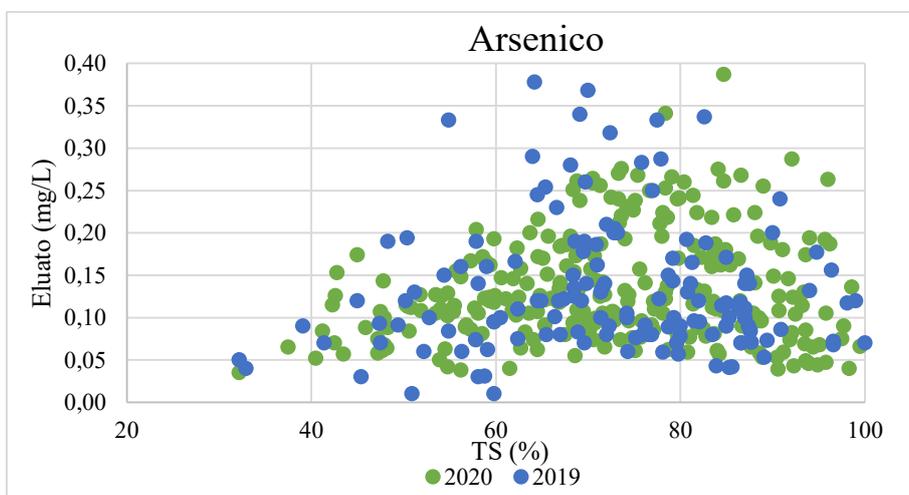


Figura 8 - As eluato vs TS% in uscita dall'impianto

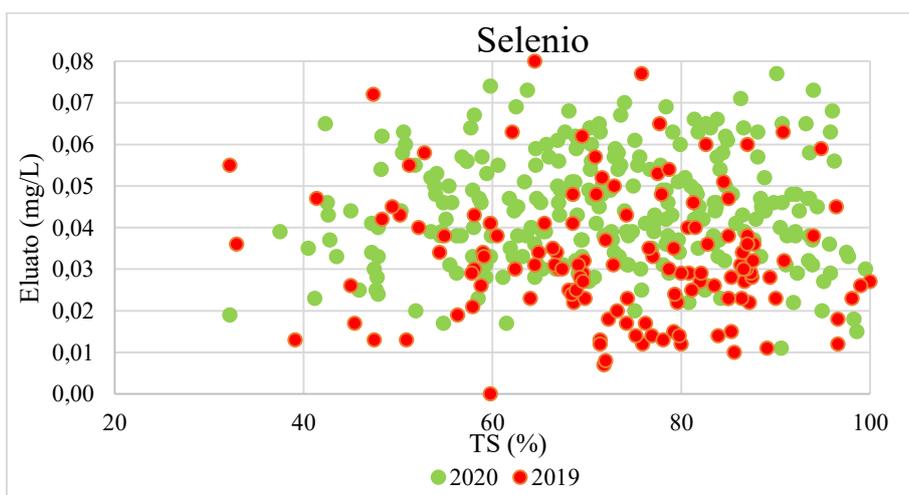


Figura 9 - Se eluato vs TS% in uscita dall'impianto

In riferimento all'anno 2019 la correlazione con la sostanza organica disciolta conferma quanto emerso dalla letteratura tecnico-scientifica: come il contenuto di DOC aumenta, le concentrazioni dei

metalli (Ni, As, Se) nell'eluato crescono; ciò non è riscontrato per il 2020 il quale presenta valori di DOC molto bassi, che si discostano notevolmente da i tipici valori di letteratura riscontrati ([Milinovic et al., 2013](#))..

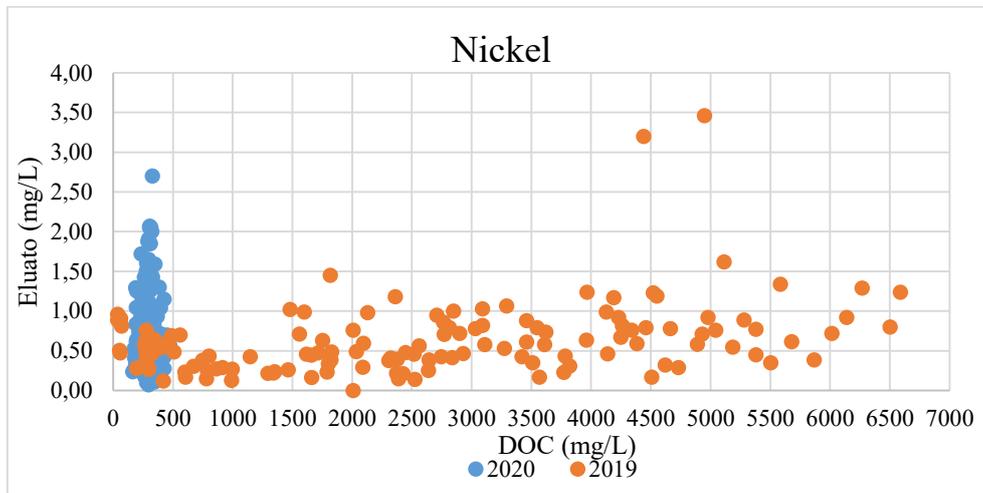


Figura 10 - Ni eluato vs DOC eluato in uscita dall'impianto

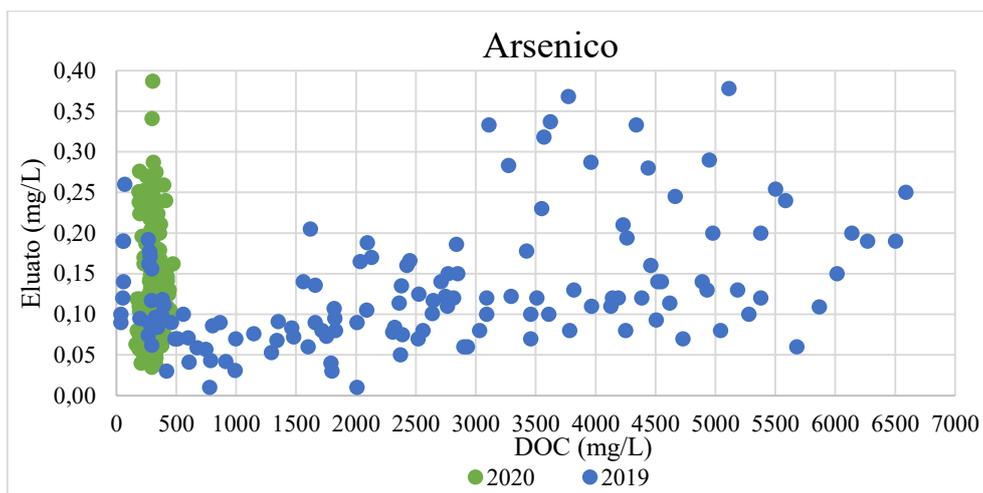


Figura 11 - As eluato vs DOC eluato in uscita dall'impianto

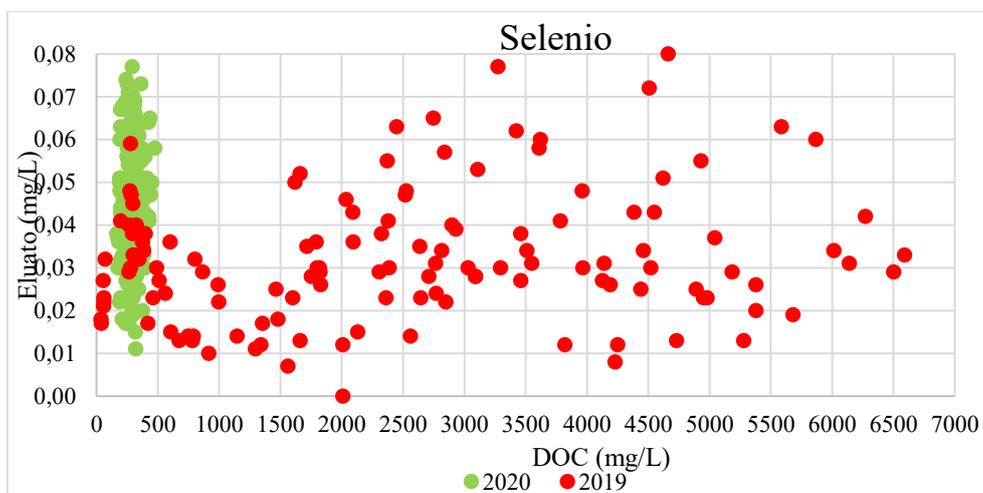


Figura 12 - Se eluato vs DOC eluato in uscita dall'impianto

Minori correlazioni si possono notare tra il pH dell'eluato e il rilascio di metalli, sebbene si verifichi una lieve tendenza della lisciviazione ad aumentare in corrispondenza di valori di pH più bassi, soprattutto per nichel e arsenico.

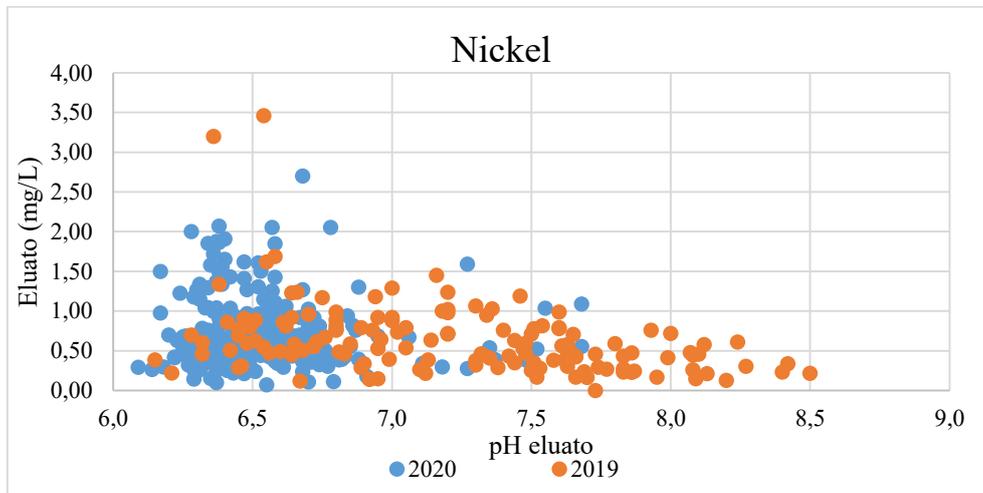


Figura 13 - Ni eluato vs pH dell'eluato in uscita dall'impianto

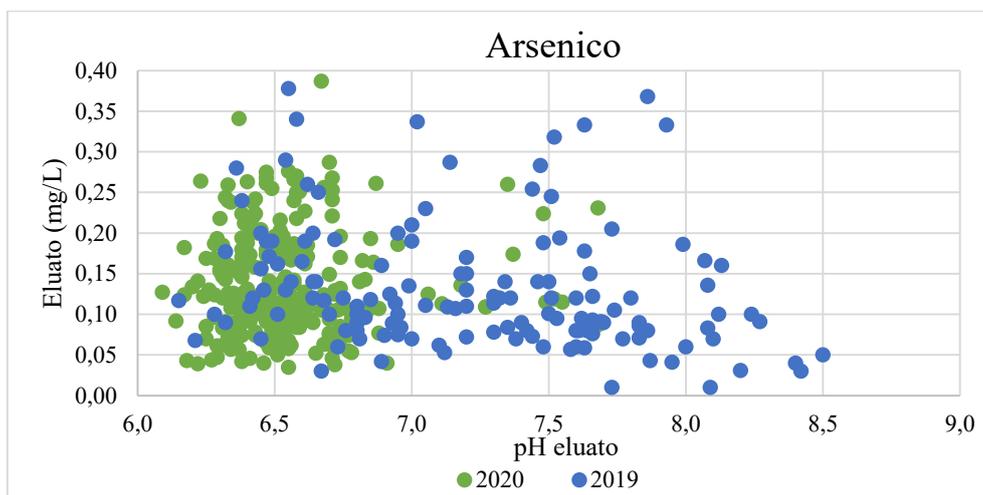


Figura 14 - As eluato vs pH dell'eluato in uscita dall'impianto

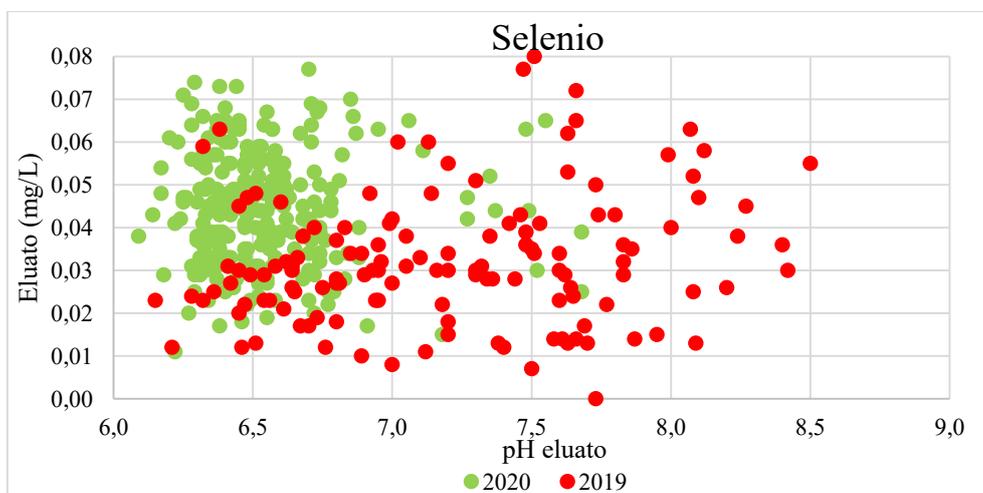


Figura 15 - Se eluato vs pH dell'eluato in uscita dall'impianto

2. MATERIALI E METODI

Il lavoro sperimentale qui presentato è stato svolto presso il laboratorio di ingegneria chimica ambientale e sanitaria dell'Università Politecnica delle Marche (UNIVPM) su due campioni di fango di depurazione, prelevati presso il depuratore di acque reflue domestiche di Jesi.

La sperimentazione è stata svolta con l'obiettivo di studiare la correlazione tra i trattamenti termici, eseguiti sui fanghi, e l'aumento della lisciviazione dei metalli pesanti da quest'ultimi negli eluati.

In questo capitolo vengono descritte le analisi e i test effettuati.

2.1. Preparazione dei campioni

I due campioni analizzati sono due fanghi disidratati, uno proveniente dall'impianto di depurazione di acque reflue domestiche di Ancona e l'altro dall'impianto di Jesi.

Entrambi i campioni sono stati omogeneizzati e suddivisi in cinque porzioni. Una porzione per ciascun campione è stata conservata in frigorifero senza subire ulteriori trattamenti: queste sono state designate come campioni di fanghi disidratati. Le altre porzioni di entrambi i fanghi (Ancona e Jesi) sono state essiccate in forno a 130°C ciascuna per uno specifico tempo, in modo da ottenere diverse percentuali di solidi totali (TS%).

Per i quattro sotto-campioni si è cercato di raggiungere il 40%, 60%, 80% e 100% di contenuto di secco; mentre i TS% reali che si è riusciti ad ottenere, dopo varie prove di essiccamento, considerando che il disidratato proveniente da Ancona partiva da un TS% del 23,9%, e quello proveniente da Jesi da un TS% del 22,3%, sono riportate in Tabella 5.

Tabella 5 - TS% dei campioni

TS% attesi	TS% reali ANCONA	TS% reali JESI
Campioni disidratati	23,9	22,3
40	43,8	43,3
60	64,0	64,5
80	75,8	95,7
100	100	100

E' stato così possibile ottenere dieci diversi campioni, i quali sono stati sottoposti a vari test ed analisi.

2.2. Analisi del fango tale e quale

Come prima cosa sono state svolte alcune analisi di caratterizzazione sui dieci campioni di fango come il TS%, il TVS/TS%, il pH, la conducibilità (descritti nell'[Allegato I](#)); oltre a queste è stata eseguita una spettroscopia a infrarossi.

2.2.1. Analisi spettroscopia IR

Dall'analisi della letteratura tecnico-scientifica è emerso che un ruolo non trascurabile potrebbero averlo i gruppi funzionali presenti nei fanghi; a tal proposito è stata eseguita una spettroscopia a infrarossi sui fanghi disidratati ed essiccati.

La spettroscopia infrarossa è una tecnica spettroscopica di assorbimento che studia i legami chimici. Essa ha come scopo quello di valutare l'assorbimento, da parte della materia, di radiazioni a lunghezza d'onda compresa tra 2,5 e 25 μm (micrometri). In questa regione spettrale, la radiazione utilizzata può essere caratterizzata, oltre che dalla lunghezza d'onda, anche in termini di frequenza la quale viene normalmente espressa come numeri d'onda ν e misurata in cm^{-1} . Per numeri d'onda si intende il numero di cicli contenuti in 1 cm di onda elettromagnetica e si calcola nel seguente modo: $\nu = \frac{1}{\lambda}$.

Questa tecnica spettroscopica dà informazioni sui gruppi funzionali presenti nella molecola attraverso la formazione di segnali. In realtà nello spettro IR sono presenti due “tipi” di segnali comunemente chiamati “picchi”: quelli legati alla presenza di particolari gruppi funzionali e quelli considerati di finger-print (impronta digitale). Questi ultimi sono segnali propri, tipici e caratteristici della molecola in questione, ma non utilizzabili analiticamente. I picchi caratteristici di gruppi funzionali cadono invece (sempre) alle stesse frequenze, a prescindere dalla struttura della molecola in cui il gruppo stesso è presente. Normalmente sull'asse delle ascisse è riportata la trasmittanza percentuale da 0 a 100 per cui i picchi sono rivolti verso il basso, può però essere riportata anche l'assorbanza crescente dall'alto verso il basso in modo tale che l'aspetto del grafico risulterà simile a quello in trasmittanza (viceversa, cioè con l'assorbanza crescente dal basso verso l'alto, si avranno dei picchi rivolti verso l'alto). Un esempio di spettro è il seguente (Figura 16):

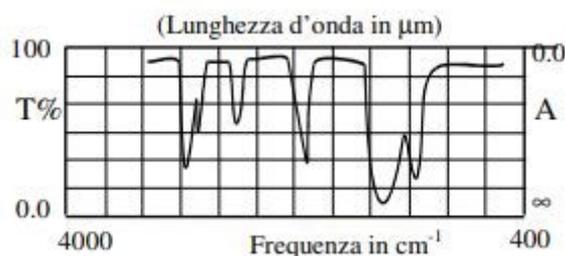


Figura 16 - Spettro IR generico

Ciascuna banda è caratterizzata da tre parametri:

- Posizione: indica la frequenza, espressa come ν_{\max} in cm^{-1} , oppure la lunghezza d'onda, espressa in μm , a cui vi è il minimo di trasmittanza.
- Intensità: esprime la quantità di luce (fotoni) assorbita per una certa frequenza.
- Forma: una banda può essere indicata come larga (broad) o stretta (sharp).

Qualsiasi molecola costituita da almeno due atomi è soggetta ad un moto vibratorio corrispondente al movimento ritmico dei due atomi lungo l'asse che li congiunge, con conseguente allungamento ed accorciamento del legame: questo tipo di moto si chiama vibrazione di stiramento (o stretching). Se poi la molecola è costituita da almeno tre atomi subentrano altri moti vibrazionali corrispondenti a variazioni ritmiche di angoli di legami: sono le cosiddette vibrazioni di deformazione (o bending). In una qualsiasi molecola quindi possono essere presenti, in generi diversi, dei moti vibrazionali, che diventano poi numerosi nei composti organici a causa dell'elevato numero di atomi presenti.

Esistono diverse tipologie di analisi IR, quella utilizzata in questo studio è la spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FT-IR): è stato utilizzato uno spettrometro a trasformata di Fourier che opera nel medio infrarosso, modello GXI della Perkin Elmer accoppiato al microscopio Autoimage sempre della Perkin Elmer (Figura 17).



Figura 17 - Spettrometro FT-IR

La spettroscopia FT-IR viene realizzata utilizzando un interferometro, che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. La scansione è possibile grazie a uno specchio mobile che spostandosi introduce una differenza di cammino ottico, che origina una interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso da uno specchio fisso. In questo modo si ottiene un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio del tempo. Applicando la trasformata di Fourier si ottiene lo spettro infrarosso, ovvero la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza (Figura 18).

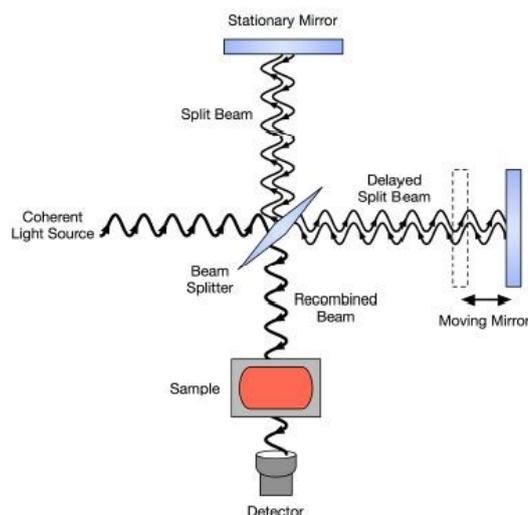


Figura 18 - Schema di funzionamento della spettroscopia FT-IR

2.3. Test di cessione

È stato eseguito sui dieci campioni di fanghi un test di cessione (secondo le norme UNI 10802 & UNI EN 12457-2) per poter analizzare il rilascio di metalli pesanti nell'eluato.

Come prima cosa i campioni sono stati macinati in modo tale che il 95% del campione fosse setacciabile a 4 mm. Conoscendo già per ogni campione il TS%, è stata ricavata la percentuale del contenuto di umidità U%.

Per ciascun campione è stata preparata una porzione con una massa totale (Mw) contenente 90 g di massa secca (Md), secondo la formula seguente:

$$M_w = 100 \times \frac{M_d}{TS}$$

Dove:

- TS è il rapporto del contenuto di sostanza secca (%)
- Md è la massa della sostanza secca (kg), quindi 0,09 kg
- Mw è la massa totale del campione da sottoporre al test (kg).

Ciascuna porzione di campione è stata inserita in una bottiglia in cui è stata aggiunta acqua distillata (L) in quantità tale da ottenere un rapporto liquido/solido (L/S) pari a 10 l/kg secondo la formula:

$$L = \left(10 - \frac{U}{100}\right) \times M_d$$

Dove:

- L è il volume dell'agente lisciviante utilizzato (l)
- Md è la massa della sostanza secca (kg)
- U è il rapporto del contenuto di umidità (%).

Le bottiglie tappate sono state collocate nel mescolatore rotativo (Figura 19) e sono state fatte girare per 24h ad una velocità di 5 giri/min.



Figura 19 - Mescolatore rotativo

Trascorse le 24h le bottiglie sono state rimosse dal macchinario e le particelle in sospensione sono state lasciate a decantare per almeno 15 min., dopodiché l'eluato è stato filtrato su una membrana a 0,45 μm , utilizzando un dispositivo di filtrazione sottovuoto.

2.4. Analisi dell'eluato

Sull'eluato sono state eseguite diverse prove quali il pH, il COD solubile, il DOC, la conducibilità (descritti nell'[Allegato I](#)), inoltre sono state analizzate le concentrazioni di metalli pesanti presenti, nello specifico, di nichel, zinco, rame, arsenico e selenio, attraverso una ICP-OES.

2.4.1. Analisi ICP-OES

Prima della spettrometria di emissione atomica a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-OES), i campioni di eluato sono stati acidificati con acido nitrico (HNO_3) al 2% fino a raggiungere un pH minore o uguale a 2 per evitare la precipitazione dei metalli pesanti. Sono stati preparati gli standard, utilizzati per il confronto con il campione durante l'analisi: per Ni, Zn e Cu sono stati utilizzati gli stessi multistandard (0,08 ppm, 0,2 ppm, 1 ppm); mentre per As e Se sono stati utilizzati altri multistandard (0,04 ppm, 0,2 ppm, 1 ppm). Un campione di bianco (i.e. acqua distillata) è stato analizzato per valutare la correttezza delle analisi.

Per analizzare l'arsenico, occorre pre-ridurre il campione, lo standard e il bianco a temperatura ambiente con una soluzione riducente di KI 5% e acido ascorbico 5%: 1 mL di campione, bianco o standard più 1 mL di HCl concentrato e 1 mL di soluzione riducente; dopo aver aspettato 45 minuti a temperatura ambiente si diluisce a 10 mL.

Per l'analisi del selenio invece bisogna pre-ridurre il campione, lo standard e il bianco aggiungendo HCl concentrato a standard, bianco e campioni con rapporto 1:1 e riscaldare a 90° per 20 minuti. Lo strumento (Figura 20) utilizzato per l'analisi ICP-OES è il modello Optima 8300 della Perkin Elmer.

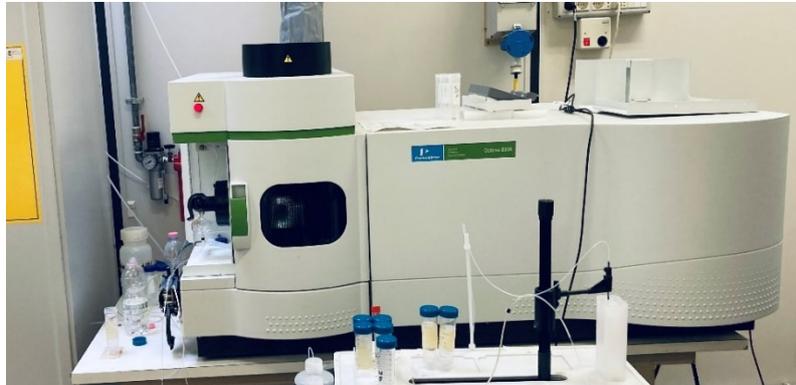


Figura 20 - Macchinario per l'analisi ICP-OES

Per poter trasferire la soluzione all'interno del nebulizzatore, è necessario un sistema che aspiri e convogli una quantità fissa di fase liquida come la pompa peristaltica. Il campione, incanalato all'interno di un tubicino di materiale plastico dal diametro fisso, viene sospinto fino al nebulizzatore grazie all'azione del moto rotatorio dei rulli, i quali creano una strozzatura nel tubo che si deforma in maniera elastica e permette l'aspirazione e il movimento del fluido.

Il nebulizzatore è la prima porzione dello strumento che viene a contatto con la soluzione, a seguito dei tubicini di trasferimento, ed ha come compito quello di convertire il campione liquido in un'aerosol di goccioline che abbiano le dimensioni consone per poter essere trasferite all'interno della torcia. La soluzione è introdotta in una regione a bassa pressione, generata dal flusso rapido di gas, argon e azoto; i piccoli orifizi, la bassa pressione e il flusso di gas permettono la trasformazione della fase liquida in aerosol.

La camera di nebulizzazione (Figura 21) è posizionata fra il nebulizzatore e la torcia per rimuovere le gocce di dimensioni eccessive dell'aerosol e per generare un flusso uniforme di campione all'interno della torcia. Generalmente, solo alle gocce dal diametro inferiore ai 10 μm è consentito raggiungere il plasma per evitare di comprometterne la robustezza e l'efficienza; in questo modo, la porzione di aerosol che viene analizzata rappresenta meno del 5% del campione che è stato aspirato dalla pompa, il rimanente viene condotto al contenitore degli scarti. Il flusso del campione entra nella camera tangenzialmente rispetto al flusso di gas e si crea un vortice all'interno della camera; le gocce più grosse impattano sulle pareti e scivolano verso il fondo dove vengono raccolte per essere condotte allo scarico, quelle più leggere vengono trasportate dal gas fino all'interno del plasma.

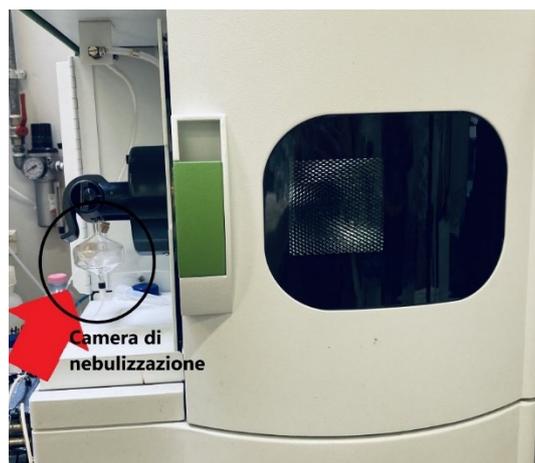


Figura 21 - Camera di nebulizzazione

La torcia è la porzione strumentale adibita alla creazione e al mantenimento del plasma, mezzo attraverso il quale l'aerosol prodotto dal nebulizzatore viene desolvato, atomizzato o ionizzato, ed eccitato per indurre l'emissione di radiazione.

Lo strumento è costituito poi da un generatore di radiofrequenze che è il sistema che permette di accendere e mantenere stabile il plasma.

È possibile rilevare la luce policromatica proveniente dal plasma tramite due configurazioni di lettura differenti: in posizione radiale o con una configurazione assiale (Figura 22). Comunemente si opta per una configurazione assiale per rilevare un segnale maggiore dell'analita in quanto il volume di plasma campionato è maggiore.



Figura 22 – Plasma con configurazione assiale

La radiazione, in entrambe le configurazioni, viene convogliata al sistema di separazione delle varie lunghezze d'onda tramite un sistema di lenti convesse e di specchi concavi.

La prima parte del monocromatore incontrata dalla radiazione è costituita da un prisma che ha la funzione di un vero e proprio filtro per garantire il passaggio nella fenditura intermedia di una porzione ridotta di radiazione contenente la lunghezza d'onda d'interesse analitico. Il prisma fa in modo che la luce di una particolare lunghezza d'onda arrivi nel secondo sistema di separazione con una posizione ben definita. La seconda parte è costituito da un reticolo Echelle ad elevata efficienza, il quale ha come caratteristica

peculiare quella di splittare lo spettro elettromagnetico in piccole porzioni, ciascuna costituita da radiazioni di ordine differente, che vengono focalizzate su un piano bidimensionale di detector.

Lo strumento è collegato ad un computer che, attraverso uno specifico software, legge i risultati attraverso dei grafici a picchi; ogni elemento analizzato sarà quindi rappresentato da uno spettro con uno o più picchi, a seconda del numero di lunghezze d'onda scelte, che vengono confrontate con gli standard di riferimento in modo da ricavare la concentrazione nel campione.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

In questa sezione vengono presentati i risultati ottenuti dalle analisi svolte.

Vengono, come prima cosa, mostrati i risultati di ogni campione, divisi per provenienza (Ancona e Jesi); dopodiché vengono analizzate le correlazioni che ci sono tra il rilascio di metalli pesanti nell'eluato ed alcuni parametri, anche secondo quanto era emerso dal precedente studio della letteratura tecnico-scientifica.

3.1. Risultati delle analisi di laboratorio

Le due tabelle sottostanti, Tabella 6 e Tabella 7, riportano i risultati ottenuti dalle analisi svolte in laboratorio.

Tabella 6 - Risultati delle analisi sui campioni provenienti da Ancona

ANCONA						
Parametro	U.M.	Disidratato	Essiccato 1	Essiccato 2	Essiccato 3	Essiccato 4
TS	%	23,9	43,8	64,0	75,8	100
TVS/TS	%	51,2	51,2	51,4	49,9	50,2
pH fango	-	6,3	7,2	6,4	6,6	5,7
Conducibilità fango	μS/cm	835	1125	1015	1300	1083
pH eluato	-	7,9	7,4	7,2	7,7	6,4
Conducibilità eluato	μS/cm	1378	3820	5100	4580	3610
DOC eluato	mg/L	65	1558	2337	1496	2337
COD eluato	mg/L	175	4167	6250	4000	6250
Ni eluato	mg/L	0,021	0,167	0,346	0,342	0,180
Cu eluato	mg/L	0,049	0,172	0,250	0,101	0,645
Zn eluato	mg/L	0,124	0,470	1,682	0,875	1,253
As eluato	mg/L	0,007	0,008	0,017	0,016	0,042
Se eluato	mg/L	0,0009	0,0006	0,0003	0,0017	0,0006

Tabella 7 - Risultati delle analisi sui campioni provenienti da Jesi

JESI						
Parametro	U.M.	Disidratato	Essiccato 1	Essiccato 2	Essiccato 3	Essiccato 4
TS	%	22,3	43,3	64,5	95,7	100
TVS/TS	%	57,8	57,9	57,9	56,6	57,3
pH fango	-	6,4	7,4	6,5	6,5	6,1
Conducibilità fango	μS/cm	441	662	772	485	449
pH eluato	-	7,9	7,4	7,3	7,5	7,1
Conducibilità eluato	μS/cm	767	2100	2330	4240	3920
DOC eluato	mg/L	160	2337	2961	3304	3100
COD eluato	mg/L	408	6250	7917	8833	8667
Ni eluato	mg/L	0,021	0,455	0,884	0,756	0,644
Cu eluato	mg/L	0,036	0,218	0,334	0,065	0,243
Zn eluato	mg/L	0,051	1,109	1,734	1,224	0,939
As eluato	mg/L	0,005	0,009	0,011	0,013	0,017
Se eluato	mg/L	0,001	0,003	0,001	0,0006	0,0008

Dai dati ricavati è emerso che entrambi i fanghi (i.e. da Ancona e da Jesi) hanno un comportamento simile quando sottoposti a trattamenti termici.

I pH sia dei fanghi che degli eluati tendono ad acidificare man mano che l'essiccamento aumenta, come mostrato nelle Figure 23-24.

Infatti, come riportato dall'analisi della letteratura tecnico-scientifica, durante i trattamenti termici nei fanghi l'ossidazione termica libera CO₂ che porta alla variazione del pH nei residui, in questo caso nei fanghi essiccati, fino a raggiungere condizioni neutre/acide.

Partendo da pH dei fanghi più acidi, anche il pH degli eluati tende a valori sempre più neutri/acidi all'aumentare dei TS%.

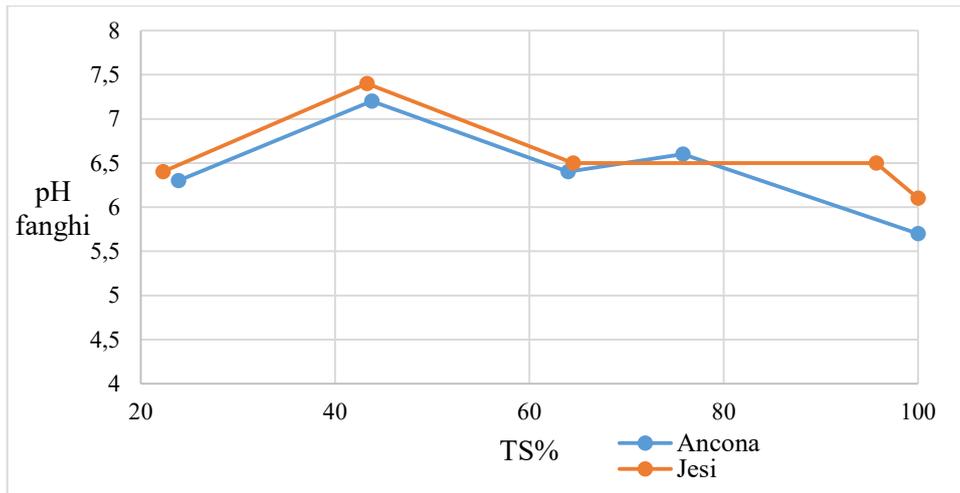


Figura 23 - pH dei fanghi vs TS%

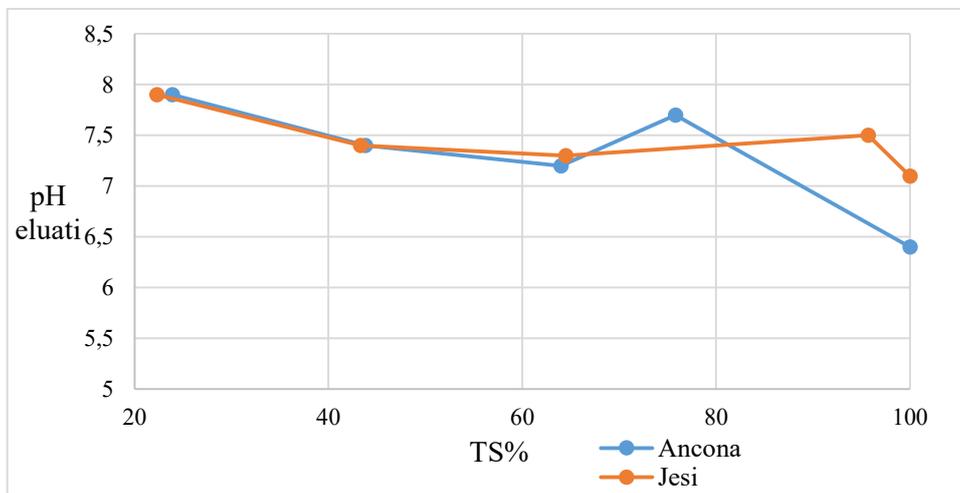


Figura 24 - pH degli eluati vs TS%

Le concentrazioni di COD solubile e di DOC nell'eluato invece aumentano notevolmente con l'aumentare del grado di essiccamento (Figure 25-26). Secondo la letteratura studiata, tale comportamento è dovuto all'aumento della temperatura; tuttavia in questo caso, avendo mantenuto la temperatura costante a 130°C, potrebbe essere attribuito ad HRT nella stufa di essiccamento sempre più elevati che portano ad una maggiore decomposizione della materia organica in molecole più semplici, determinando così cambiamenti delle frazioni di TOC, con conseguente aumento del DOC nell'eluato.

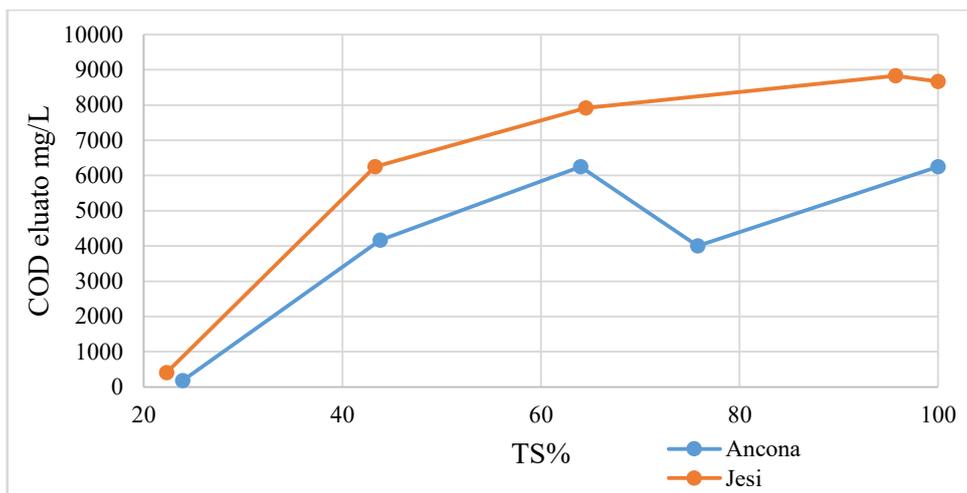


Figura 25 - COD solubile nell'eluato vs TS%

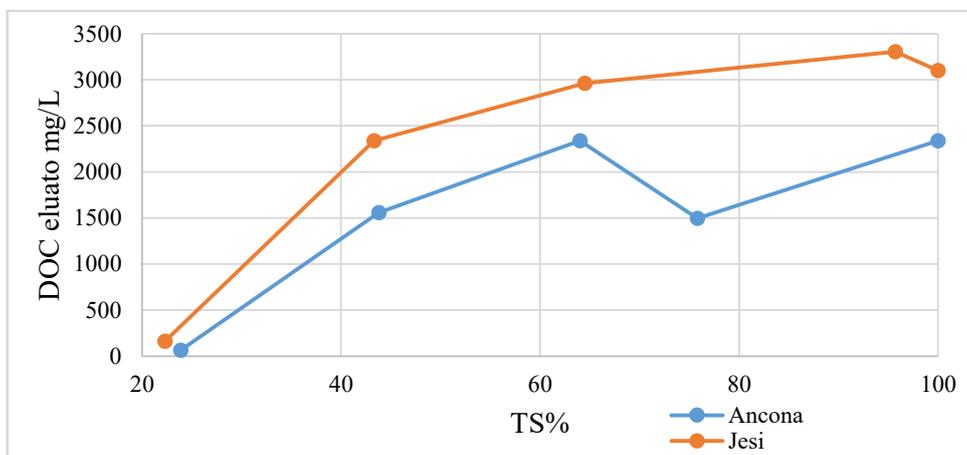


Figura 26 - DOC nell'eluati vs TS%

Il rilascio di nichel, rame e zinco cresce in modo lineare fino a TS% pari al 60% per poi stabilizzarsi; tra i valori di TS% quali 40% e 60% le concentrazioni di metalli pesanti nell'eluato circa raddoppiano. Fa eccezione solo l'andamento delle concentrazioni di rame negli eluati di fanghi provenienti da Ancona, che, dopo un lieve calo in prossimità del TS% pari a 80%, sale fino a raggiungere il suo massimo a TS% pari a 100% (Figure 27-28-29).

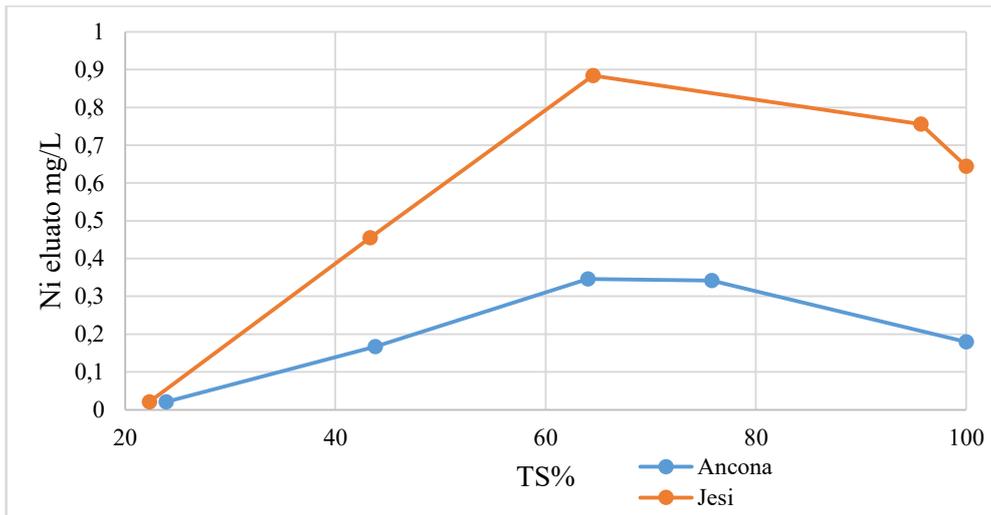


Figura 27 - Nichel nell'eluato vs TS%

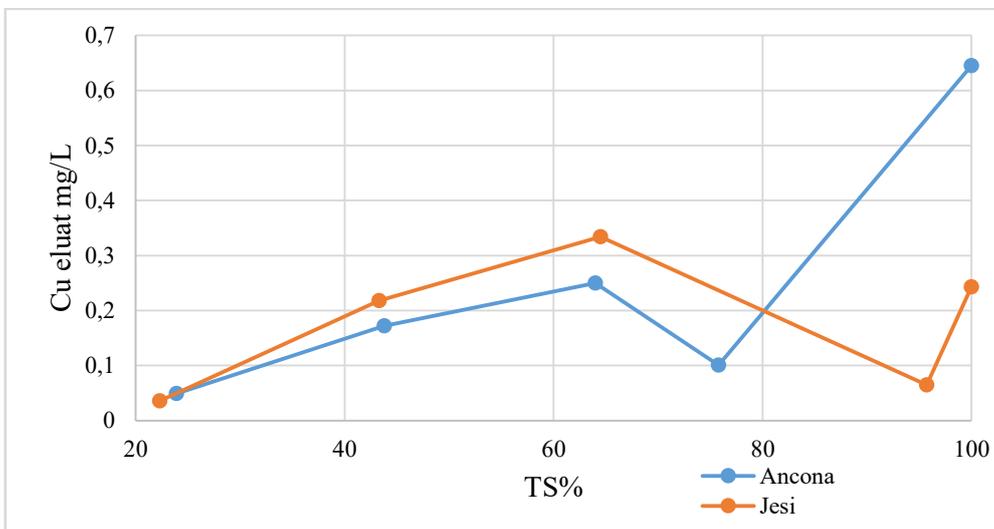


Figura 28 - Rame nell'eluato vs TS%

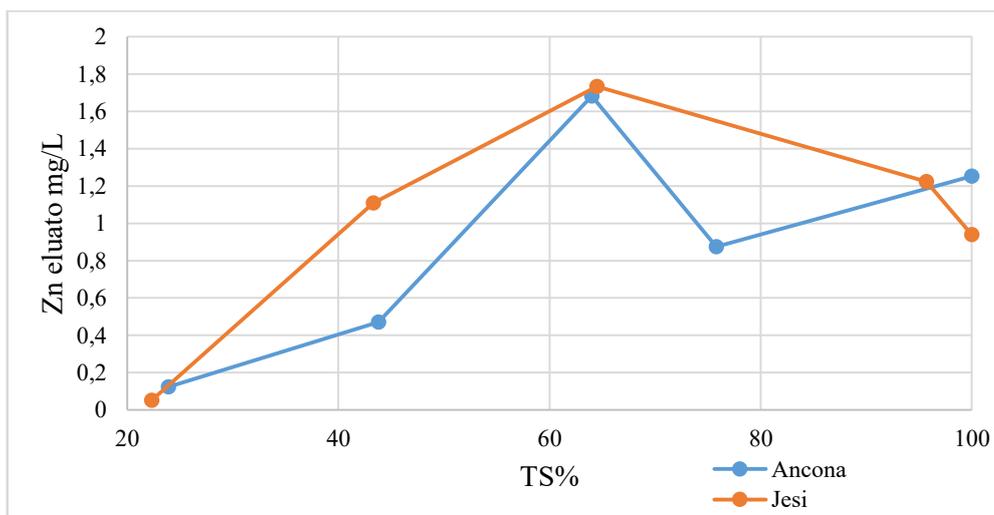


Figura 29 - Zinco nell'eluato vs TS%

Il rilascio di arsenico ha un andamento sempre crescente: in particolare cresce in modo lineare fino a TS% uguale al 60%; per il TS% pari a valori tra il 40% e il 60% la concentrazione di As negli eluati del fango proveniente da Ancona raddoppia (Figura 30).

Tali considerazioni non sono valide per il selenio, il quale presenta un andamento irregolare che rende difficile anche la determinazione dei parametri di influenza del rilascio (Figura 31).

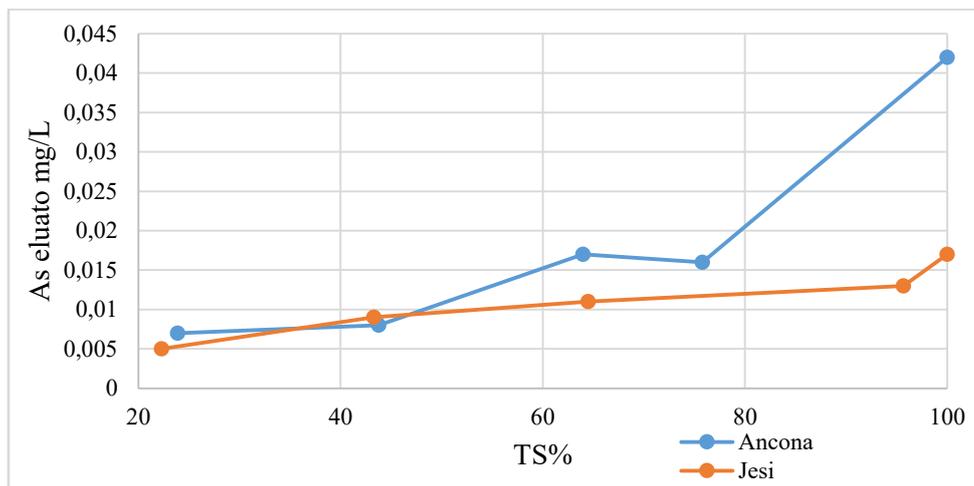


Figura 30 - Arsenico nell'eluato vs TS%

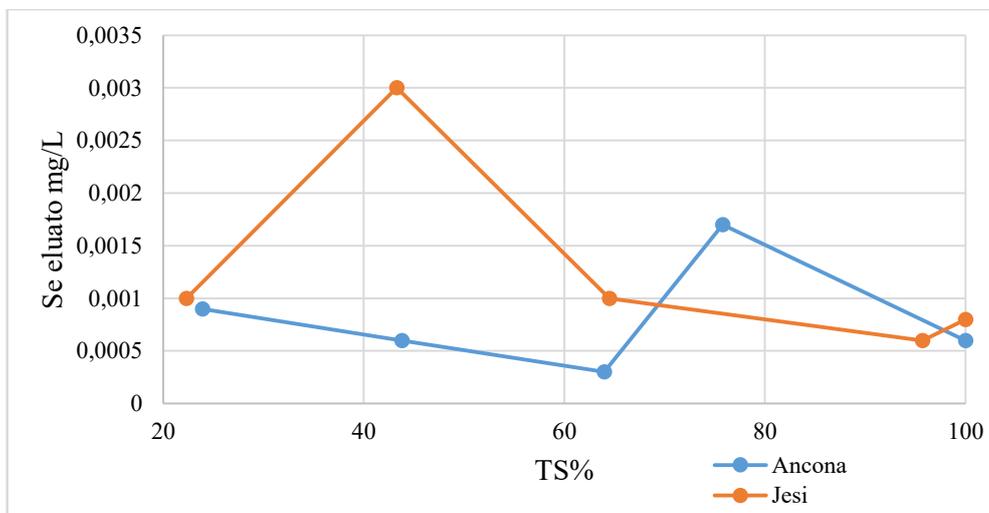


Figura 31 - Selenio nell'eluato vs TS%

3.2. Parametri di influenza del rilascio

Dopo aver osservato come variano i principali parametri che caratterizzano i fanghi e i loro eluati a diverse percentuali di TS in seguito all' essiccamento termico a basse temperature, le correlazioni che ci sono tra questi parametri e la lisciviazione dei metalli pesanti vengono analizzate.

Correlazione con il pH dell'eluato

Dai risultati ottenuti si può facilmente notare che, sia per il fango proveniente da Ancona che per quello proveniente da Jesi, le concentrazioni dei metalli negli eluati aumenta al diminuire del pH dell'eluato, in quanto la solubilità dei metalli pesanti tende ad aumentare a pH acidi.

Questo andamento si nota chiaramente per i metalli quali: Cu, Zn e As; mentre è meno accentuato per il Nichel presente negli eluati dei fanghi di Ancona.

Fa eccezione il Se che invece presenta un andamento irregolare delle concentrazioni, fatto di continui alti e bassi.

Ciò è in linea con quanto riscontrato dalla letteratura: infatti in condizioni acide la solubilità dei metalli generalmente aumenta, per questo motivo le concentrazioni dei metalli pesanti nell'eluato risulta maggiore in corrispondenza di bassi valori di pH.

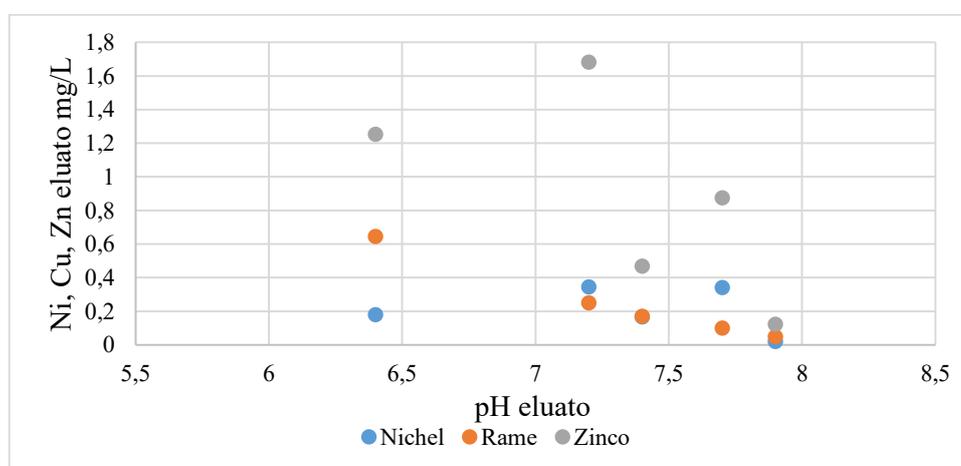


Figura 32 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs pH eluato nel campione di Ancona

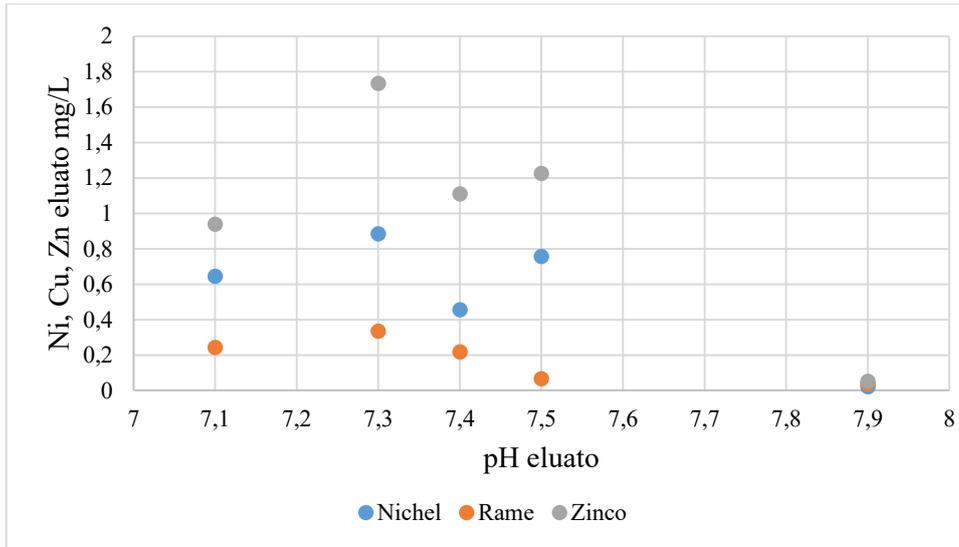


Figura 33 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs pH eluato nel campione di Jesi

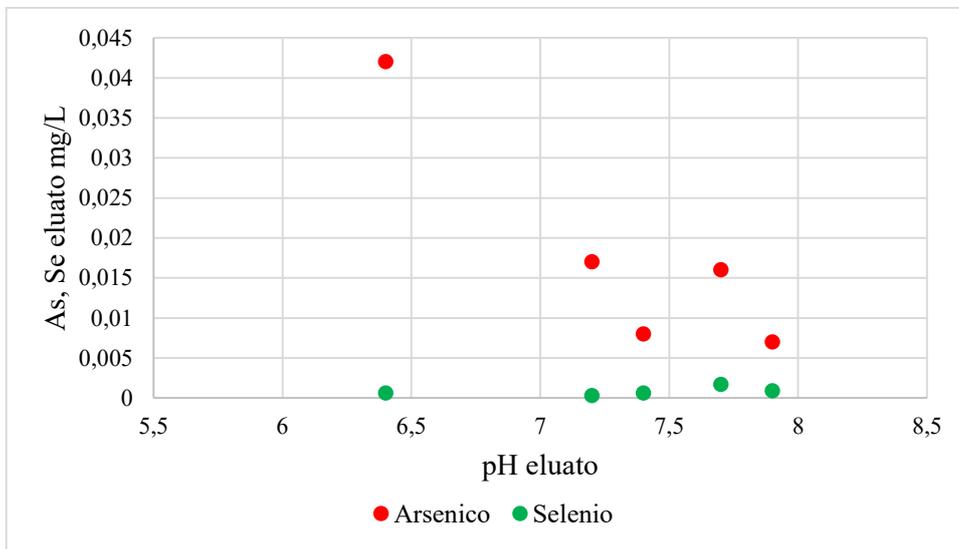


Figura 34 - Concentrazioni di As, Se vs pH eluato nel campione di Ancona

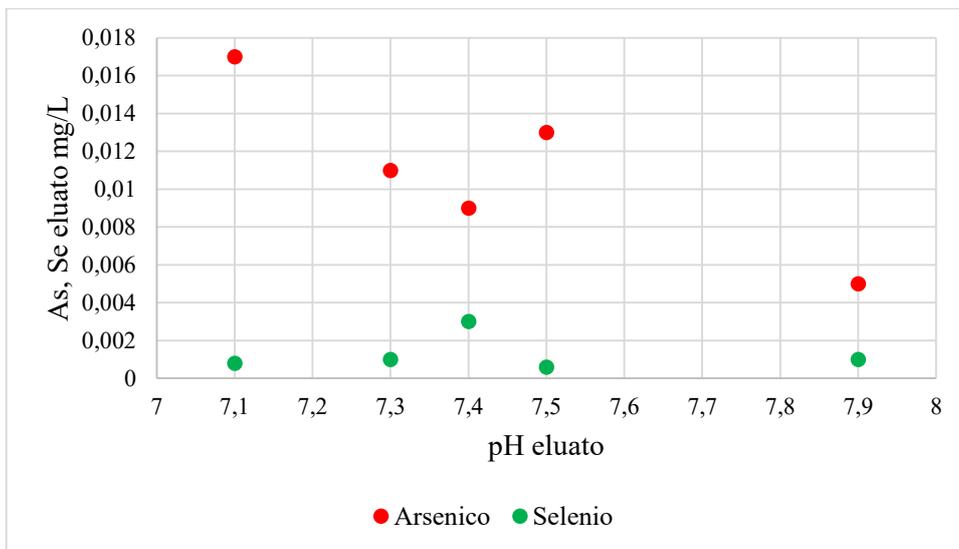


Figura 35 - Concentrazioni di As, Se vs pH eluato nel campione di Jesi

Correlazione con il DOC nell'eluato

Come analizzato precedentemente, all'aumentare dei TS% aumenta anche il carbonio organico disciolto (DOC); si nota anche una evidente correlazione tra l'aumento del DOC nell'eluato e l'aumento delle concentrazioni dei metalli pesanti lisciviati (Figure 36-39).

Infatti, come è emerso dall'analisi della letteratura, i metalli pesanti tendono a legarsi con la frazione organica nel fango e a formare composti metalli-organici. A seguito del trattamento termico a basse temperature, la frazione organica complessa del fango si scompone in molecole più semplici portando a una maggiore rilascio nell'eluato di DOC e di conseguenza dei composti metalli-organici.

Il DOC influenza maggiormente il rilascio di nichel e zinco che presentano maggiori incrementi rispetto al rilascio di rame e arsenico.

Come si è riscontrato anche con il pH dell'eluato, questa correlazione non vale per il selenio che presenta un andamento irregolare.

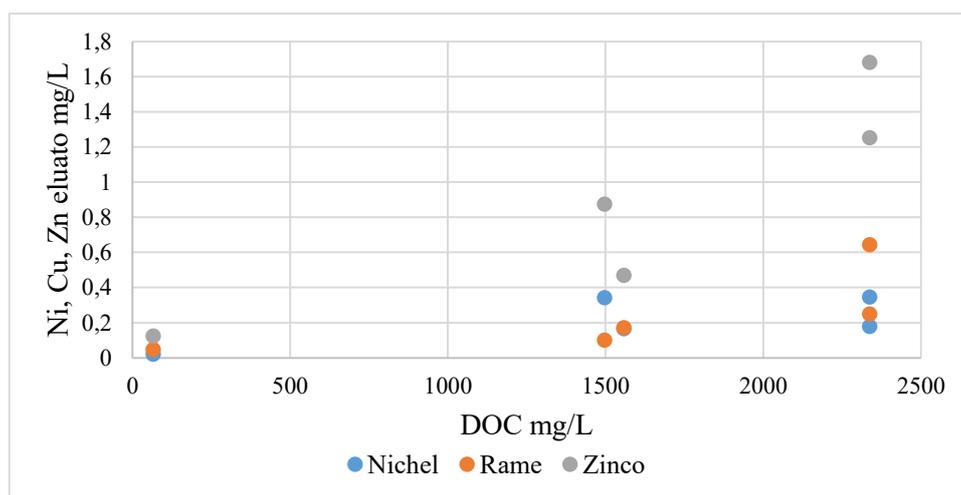


Figura 36 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs DOC eluato nel campione di Ancona

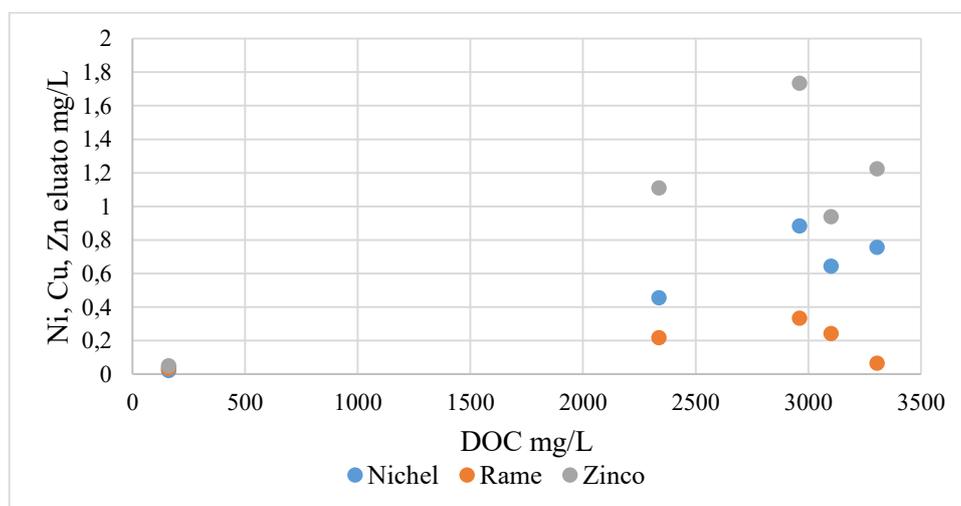


Figura 37 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs DOC eluato nel campione di Jesi

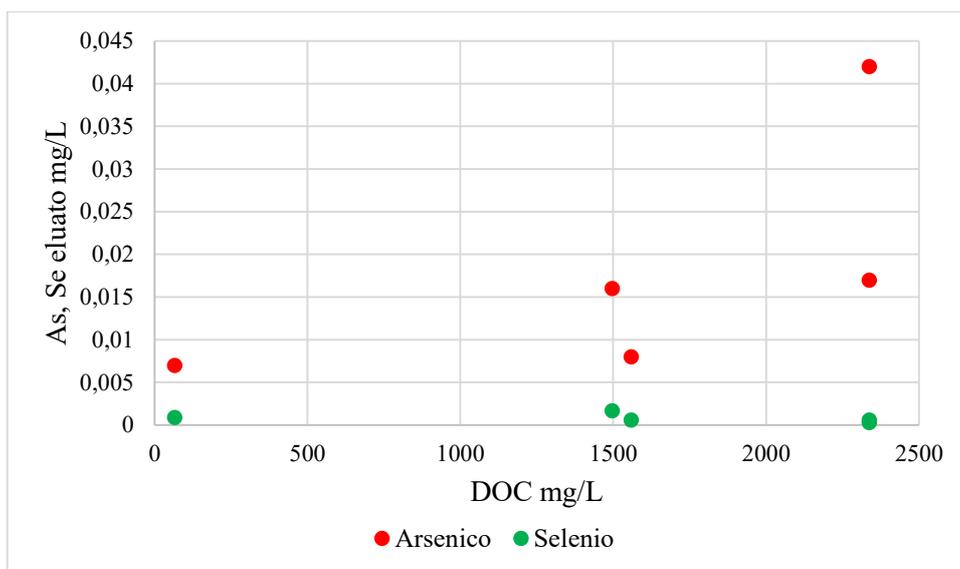


Figura 38 - Concentrazioni di As, Se vs DOC eluato nel campione di Ancona

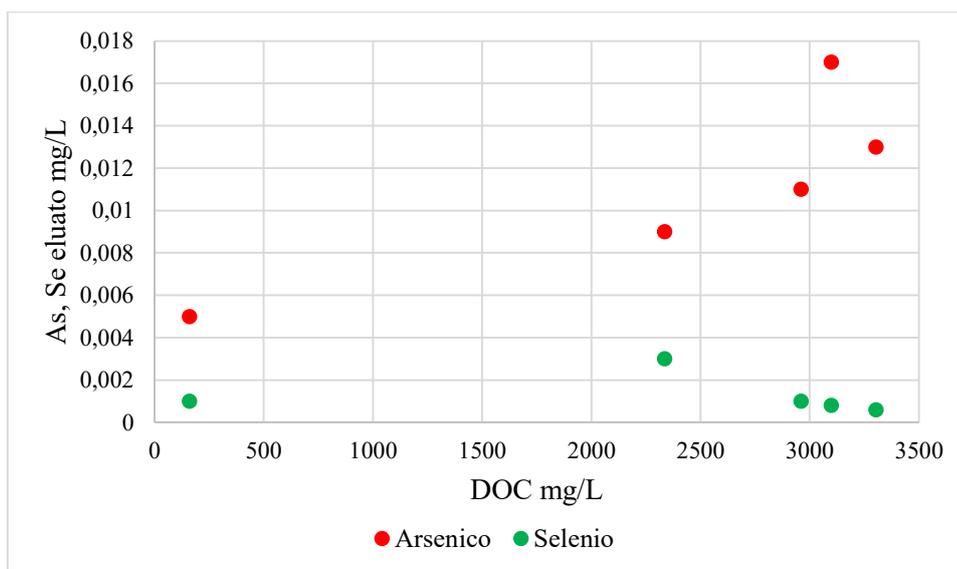


Figura 39 - Concentrazioni di As, Se vs DOC eluato nel campione di Jesi

Correlazione con il COD nell'eluato

Il COD rappresenta la domanda di ossigeno chimica ed è in relazione con il DOC con un rapporto COD/DOC pari a 3. Per questo motivo l'andamento delle concentrazioni dei metalli pesanti, in correlazione con questo parametro, è simile a quello ottenuto in correlazione con il DOC.

Esso è un indice che individua sia le sostanze organiche ossidabili biologicamente che quelle non biodegradabili ossidabili solo chimicamente.

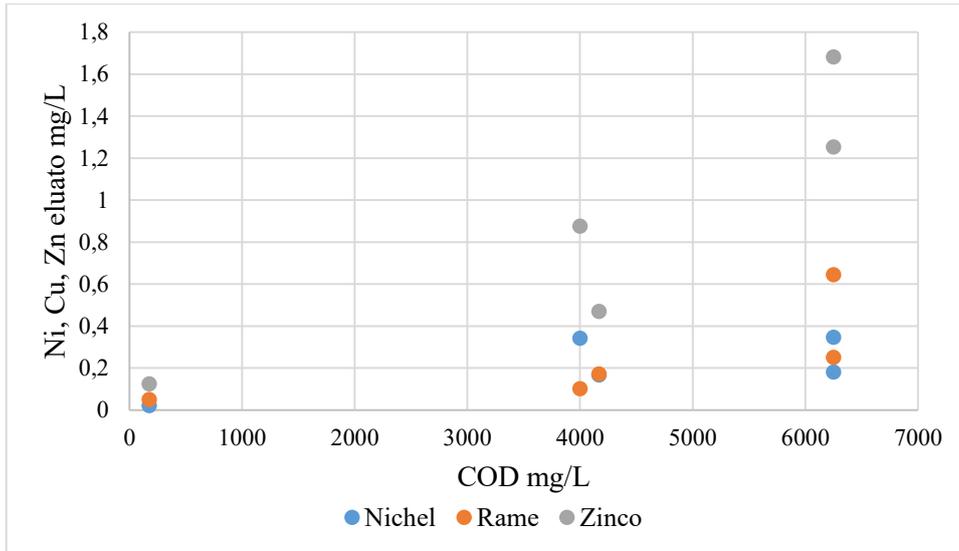


Figura 40 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs COD eluato nel campione di Ancona

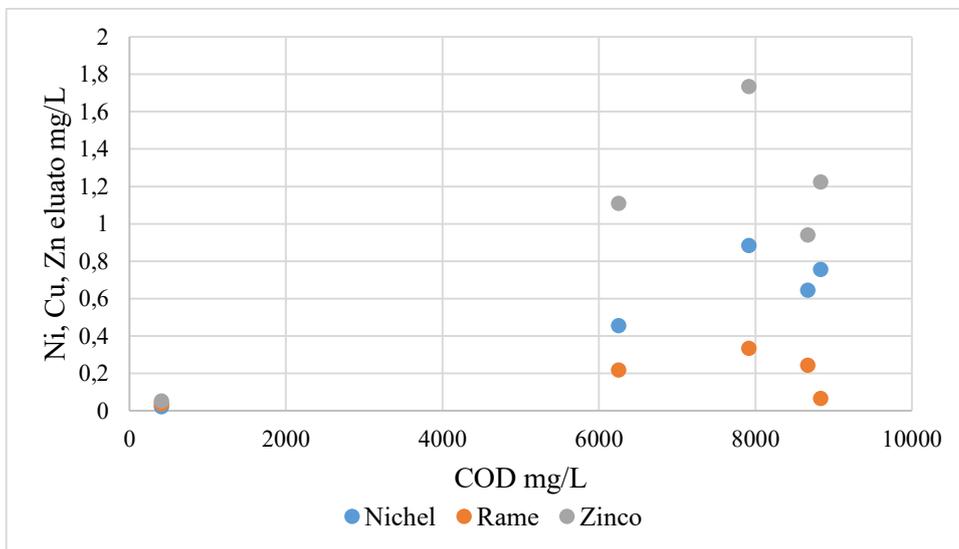


Figura 41 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs COD eluato nel campione di Jesi

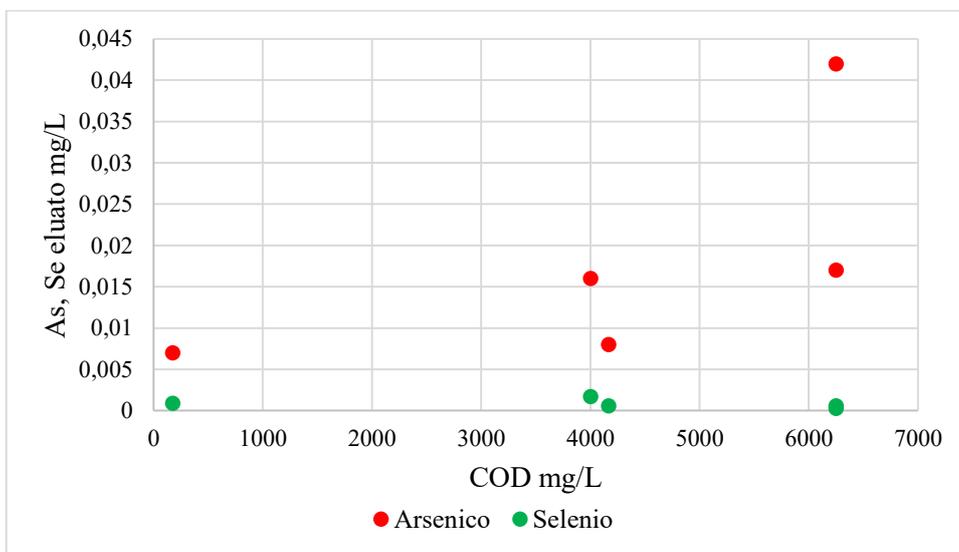


Figura 42 - Concentrazioni di As, Se vs COD eluato nel campione di Ancona

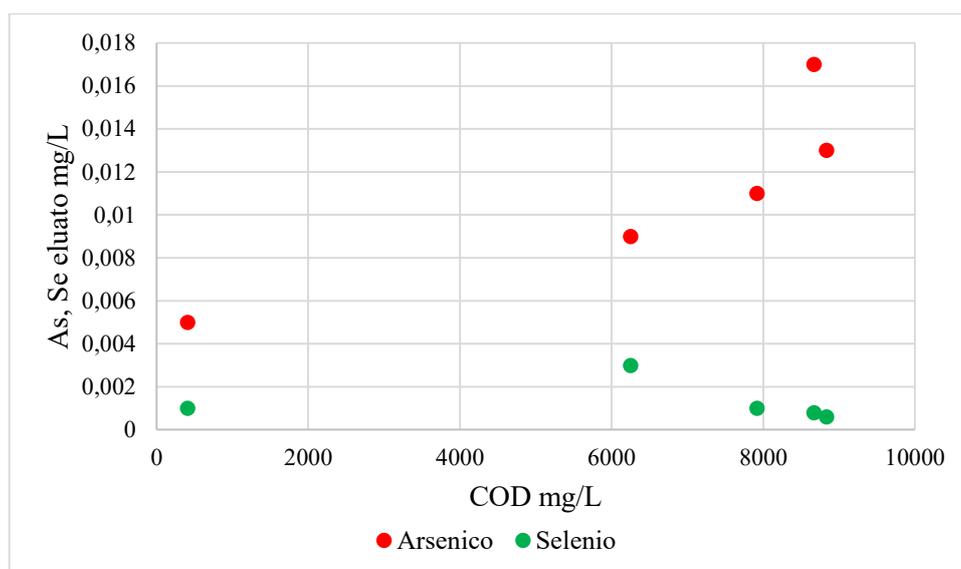


Figura 43 - Concentrazioni di As, Se vs COD eluato nel campione di Jesi

Correlazione con i gruppi funzionali

I dieci campioni di fanghi sono stati analizzati agli infrarossi al fine di stabilire quali gruppi funzionali sono presenti, e valutare che correlazione c'è tra essi e il rilascio dei metalli.

La Figura 44 riporta tutti gli spettri dei fanghi analizzati (disidratati ed essiccati): come si può notare la zona che presenta maggiori differenze è quella compresa tra 1600 e 1800 cm^{-1} , caratteristica dei gruppi C=O.

Tale zona risulta "pulita" solo su due spettri (Jesi con TS%=95% e Jesi con TS%=100%) mentre nei rimanenti spettri dei fanghi essiccati presenta diverse bande che stanno ad indicare la presenza di diversi gruppi carbonilici, di natura diversa (acidi carbossilici, esteri, aldeidi e chetoni). Tra questi spettri, inoltre, esiste una certa variabilità, anche se lieve, dovuta, probabilmente ai diversi trattamenti subiti dai fanghi o dalla loro diversa composizione (Figura 46).

Le bande dei carbonili risultano ancora più evidenti nei due spettri corrispondenti ai fanghi disidratati (Figura 45). Per quanto riguarda le altre regioni spettrali, non si evidenziano differenze importanti.

Dall'analisi emerge una prevalenza del gruppo funzionale carbonilico C=O, che, anche a supporto di quanto riscontrato dall'analisi tecnico-scientifica, potrebbe influenzare la lisciviazione dei metalli pesanti nell'eluato. Infatti i gruppi funzionali come l'ossidrile legati al gruppo carbonilico, o il carbossile stesso, possono contribuire alla formazione di complessi organo-metallici nelle particelle dei residui che vengono rilasciati in soluzione nell'eluato.

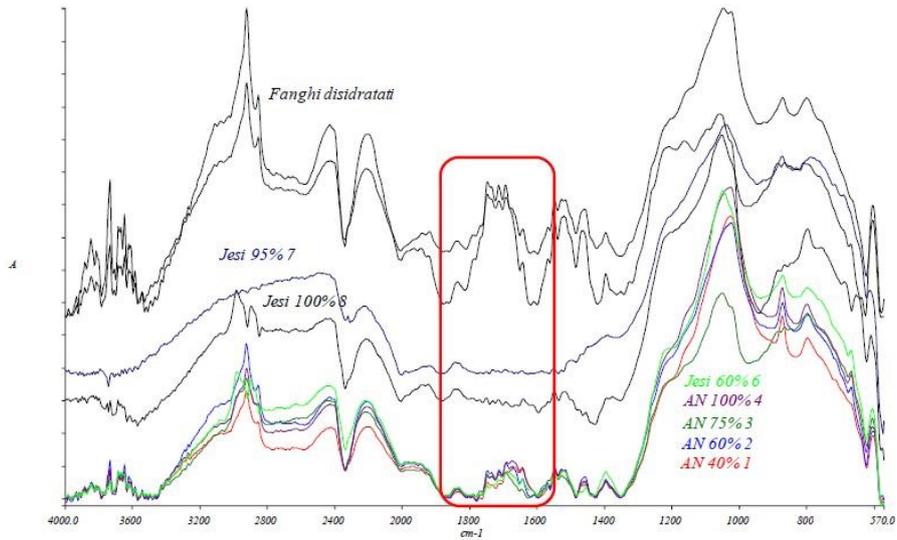


Figura 44 - Spettri di tutti i fanghi analizzati

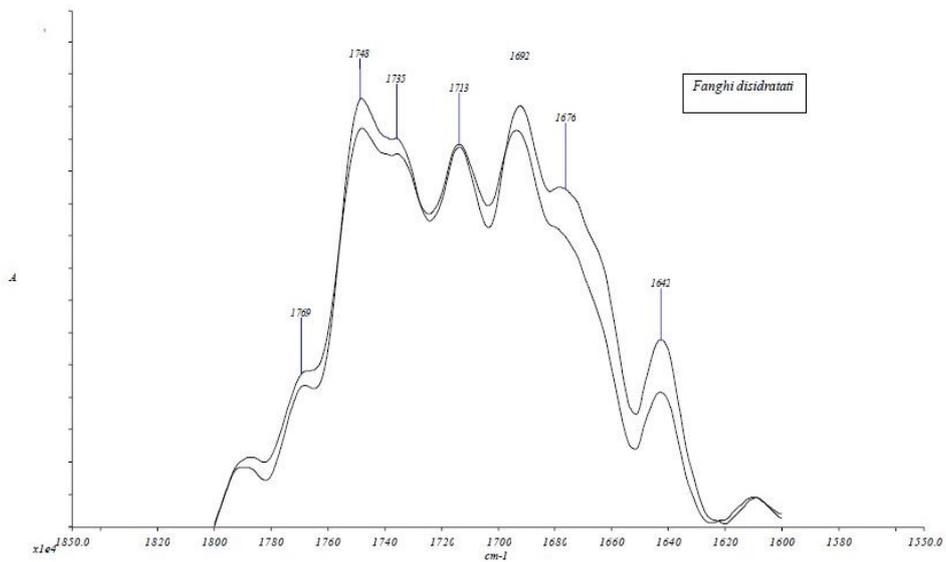


Figura 45 - Spettri dei fanghi disidratati

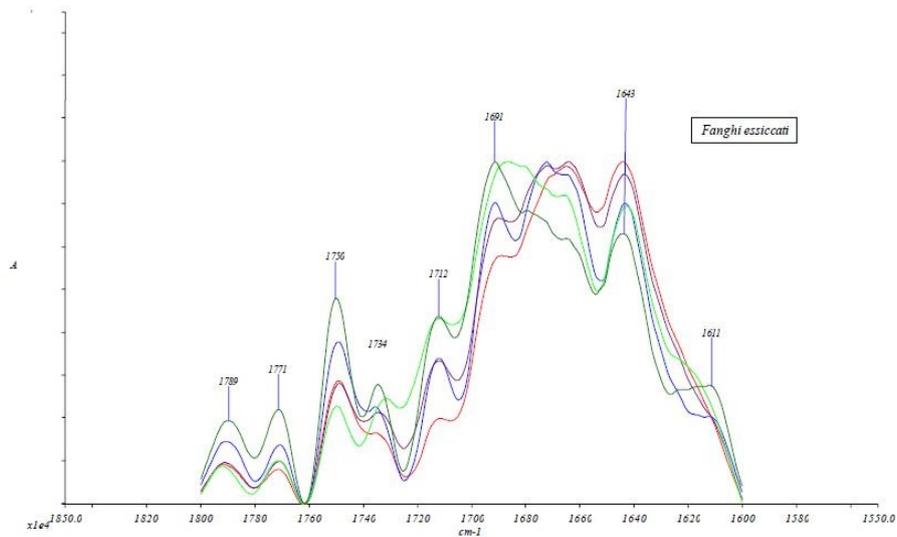


Figura 46 - Spettri dei fanghi essiccati

CONCLUSIONI

Durante l'essiccamento, all'aumentare del TS% variano significativamente il pH sia del fango che dell'eluato, le concentrazioni di DOC e di COD nell'eluato e le concentrazioni dei metalli pesanti lisciviati.

A valori di TS% più elevati corrisponde pH, sia dei fanghi che degli eluati, più acidi, questo fenomeno può essere attribuito alla produzione di CO₂ durante l'ossidazione termica dei fanghi.

Allo stesso modo a percentuali elevate di TS% corrisponde valori di sostanza organica disciolta (DOC) nell'eluato molto alti: temperature più elevate o HRT maggiori portano ad una maggiore decomposizione della materia organica e al rilascio di una maggiore quantità di DOC nell'eluato.

L'aumento delle concentrazioni dei metalli pesanti negli eluati, in corrispondenza dell'aumento dei TS% dei fanghi, è attribuibile alle rispettive variazioni di pH e di DOC negli stessi eluati.

La variazione delle condizioni di pH nei fanghi di depurazione e negli eluati possono aver alterato le specie dei metalli e quindi la loro solubilità, a pH acidi gli ioni liberi dei metalli (Me²⁺) sono generalmente le specie dominanti; tale aspetto può aver contribuito a una maggiore lisciviazione dei metalli. Inoltre, i metalli pesanti tendono a legarsi alla frazione organica e nel momento in cui essa si degrada vengono rilasciati come composti organo-metallici negli eluati, pertanto l'aumento del contenuto di DOC nell'eluato implica un maggiore rilascio dei metalli ad esso legati.

I due fattori possono contribuire anche in modo combinato, tuttavia è stato osservato che il fattore pH sembra avere una maggiore influenza nei fenomeni di rilascio dell'arsenico, mentre il parametro del DOC nei fenomeni di rilascio di nichel e zinco.

Nello studio dei gruppi funzionali si è notato che nel lisciviato dei fanghi essiccati è predominante la presenza dei gruppi funzionali C=O idrofili che, combinati con altri gruppi funzionali come l'idrossile, possono contribuire alla formazione di complessi organo-metallici nelle particelle dei residui che vengono rilasciati in soluzione nell'eluato.

Tali osservazioni sono valide per nichel, rame, zinco e arsenico, ma non hanno trovato riscontro con il selenio, la cui lisciviazione è probabilmente dovuta ad altri parametri che saranno analizzati nelle successive campagne sperimentali.

Ciò che è emerso da questo studio porta a supporre che, introducendo all'essiccatore una matrice più stabilizzata, si ridurrebbe il rilascio dei metalli pesanti legati alla sostanza organica. Riducendo il rapporto TVS/TS dei fanghi si avrebbe una minore lisciviazione dei metalli poiché la componente organica nei fanghi, a cui essi sono legati, diminuisce a causa della stabilizzazione; tuttavia tale ipotesi necessita di ulteriori approfondimenti e analisi, che possono essere eseguite in laboratorio simulando una digestione aerobica e/o anaerobica.

Un altro fattore da tenere in considerazione per il rilascio dei metalli è l'origine dei fanghi che giungono all'impianto di essiccamento: (1) secondari e (2) secondari più primari. In quanto, la stessa origine dei fanghi, e inoltre i processi/trattamenti associati alla linea acque dell'impianto di depurazione potrebbero influenzare i legami e i comportamenti dei metalli pesanti con i fanghi di depurazione.

ALLEGATI

I. ANALISI DI LABORATORIO

L'analisi qualitativa dei campioni di fango ed eluato è stata svolta all'interno del laboratorio di Ingegneria chimica ambientale e sanitaria del Dipartimento SIMAU dell'Università Politecnica delle Marche. Si riportano le varie tipologie di analisi effettuate:

TS% - TVS/TS%

TS (SOLIDI TOTALI): rappresentano la misura complessiva dei solidi presenti in un refluo; tale misura è data dal residuo totale che si ottiene per evaporazione dalla fase liquida a una temperatura di 105°C per almeno 8 ore.

TVS (SOLIDI VOLATILI TOTALI): la misura dei TVS è data dalla differenza tra il residuo totale (quello che si ottiene per evaporazione della fase liquida a T= 105°C) e residuo fisso (quello che si ottiene per incenerimento a T=550°C). A 550°C la componente organica viene completamente ossidata, mentre la componente inorganica rimane sotto forma di ceneri.

La procedura per la determinazione del TS% e del TVS/TS% consiste nel mettere il crogiolo vuoto per qualche minuto in stufa, dopodiché lasciar raffreddare nell'essiccatore e pesare la tara (P1).

Inserire il campione nel crogiolo e pesare il lordo (P2).

Il campione nel crogiolo va messo in stufa a 105°C per almeno 8 ore; trascorso il tempo lasciar raffreddare nell'essiccatore per alcuni minuti e pesare (P3).

Lasciare in muffola a 550°C per altre 8 ore; lasciar raffreddare nell'essiccatore e pesare (P4).

I valori vengono ricavati applicando le seguenti formule:

$$TS\% = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} \times 100$$

$$\frac{TVS}{TS} \% = \frac{P_3 - P_4}{P_3 - P_1} \times 100$$

pH

Il pH (Potential of Hydrogen) è la scala di misura dell'acidità o della basicità di una soluzione acquosa ed indica la concentrazione di ioni idrogeno H⁺ in essa presenti e viene definita come:

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

In funzione del valore di pH si distinguono soluzioni acide e soluzioni basiche. Le prime sono tutte quelle sostanze che in acqua creano il rilascio di ioni H⁺ liberi determinando valori di pH della soluzione minori di 7, mentre le seconde sono intese come quelle sostanze che in acqua rilasciano

ioni OH⁻ determinando valori di pH della soluzione maggiori di 7. Nel caso in cui il pH risultasse pari a 7 si parla di sostanza neutra (es. l'acqua distillata). La concentrazione di ioni idrogeno è uno dei parametri fondamentali di controllo nei processi biologici.

La determinazione del pH avviene tramite piaccmetro, consistente in una sonda costituita da un elettrodo combinato e da un dispositivo elettronico che raccoglie i dati della sonda e li trasforma in valori numerici di pH.

In particolare la sonda è un elettrodo a vetro che misura la differenza di potenziale elettrico su due lati di una sottile membrana di vetro posta all'estremità dell'elettrodo. Tale differenza di potenziale è legata alla differenza tra le concentrazioni degli ioni idrogeno all'interno e all'esterno della membrana. Per l'effettiva misurazione si immerge la sonda nel liquido da testare e semplicemente con un movimento lento e rotatorio si attende la lettura che compare sul display.

COD

Quantità di ossigeno richiesta per ossidare chimicamente, con particolari modalità operative standardizzate, le sostanze ossidabili presenti nei liquami.

Si tratta di un indice che individua non solo le sostanze organiche ossidabili biologicamente, ma anche le sostanze organiche ossidabili chimicamente. Il COD viene normalmente utilizzato come indice del contenuto di sostanze carboniose presenti nel campione, esprime quindi l'entità del carico inquinante. BOD e COD sono due parametri strettamente correlati tra loro, tanto da avere un rapporto caratteristico r_{BOD5}/COD che per un refluo domestico si aggira tra 0,4 e 0,8.

Negli ultimi anni ed in particolare con l'utilizzo dei modelli parametrici per la simulazione dei processi biologici, il BOD è stato sostituito dal COD nella progettazione degli impianti di depurazione, che è stato ulteriormente suddiviso in sottosistemi più significativi dei quali solo alcuni sono determinabili con metodiche semplici. La ripartizione del COD nelle varie frazioni indicate varia da refluo a refluo. In una tipica acqua reflua civile le frazioni sono così presenti:

- **rbCOD**: è il COD prontamente disponibile (in soluzione) relativo a composti organici a basso peso molecolare quali VFA, zuccheri, alcoli, aldeidi, etc.. Rappresenta il 15-20% del COD totale;
- **sbCOD**: è la frazione di COD lentamente biodegradabile (in sospensione o particolato) relativa a sostanze a basso peso molecolare ed in sospensione che debbono essere prima adsorbite sulla biomassa e poi idrolizzate a RBCOD, altrimenti possono essere idrolizzati anche in soluzione. Rappresenta invece il 65-70% del COD totale;

- **nbCOD**: è il COD non biodegradabile relativo a composti recalcitranti che si comportano da puri traccianti negli impianti (sia in soluzione (5% del totale) che in sospensione (10% del totale)).

L'analisi del COD è stata eseguita sul campione precedentemente filtrato a 0,45 µm (COD solubile). Nelle apposite provette per l'analisi del COD si inseriscono 20 ml di campione con l'aggiunta di alcuni reagenti, quali:

- una puntina di spatola di Argento solfato (Ag_2SO_4) come catalizzatore;
- 1/3 di cucchiaino di Mercurio solfato (HgSO_4) per bloccare l'ossidazione dei cloruri che altrimenti interferiscono nella misura;
- 10 ml di bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) con concentrazione 0,1 N per ossidare la sostanza organica presente nei campioni
- 25 ml di acido solforico (H_2SO_4)

Le provette vengono posizionate all'interno del Reattore della VELP SCIENTIFICA ECO 6 e vengono coperte con dei condensatori per il recupero dei liquidi evaporati. Si avvia quindi il programma di riscaldamento a 150°C per 2 ore.

La concentrazione delle sostanze organiche e inorganiche ossidabili, secondo la procedura standard, deve essere proporzionale alla quantità di bicromato di potassio consumato.

Al termine della digestione del campione, è necessario lasciare raffreddare le provette a temperatura ambiente e procedere successivamente alla titolazione del campione. Si aggiungono 3 gocce di ferroina come indicatore, le quali portano ad una colorazione blu-verde dei campioni. Ne consegue quindi la titolazione dell'eccesso di bicromato con soluzione standard di solfato ferroso ammonico $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,125 N, fino a viraggio del colore da blu-verde a marrone-rossastro. Una volta noti i ml di solfato ferroso necessari per la titolazione è possibile ricavare la concentrazione di COD con la formula

$$COD \left(\text{mgO}_2/\text{l} \right) = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{V}$$

Dove:

- A = volume di soluzione di solfato ferroso ammonico usati per la titolazione del bianco (ml)
- B = volume di soluzione di solfato ferroso ammonico usati per la titolazione del campione (ml)
- N = normalità della soluzione di solfato ferroso ammonico (0,125 N)
- V = volume di campione usato per l'analisi (ml)

CONDUCIBILITÀ

È la capacità di una soluzione di condurre corrente elettrica. Viene misurata per mezzo di un conduttimetro, il quale è composto da una cella di conducibilità, una sonda di temperatura e uno strumento di misura.

Il conduttimetro misura la conducibilità elettrica degli ioni disciolti in una soluzione. Per questo motivo si applica un campo elettrico tra due elettrodi e si misura la resistenza elettrica della soluzione. Per evitare alterazioni delle sostanze o effetti di cappa sugli elettrodi, viene applicata una corrente alternata.

La misura viene espressa generalmente in $\mu\text{S}/\text{cm}$, ma esistono forme alternative che permettono di esprimere la conducibilità di una soluzione in termini di salinità o di solidi totali disciolti.

Parametro fondamentale è la temperatura poiché ha un doppio effetto sugli elettroliti e influisce sulla loro soluzione e sulla mobilità ionica, pertanto all'aumentare di questo parametro si registra anche un aumento di conducibilità.

Per definire la conducibilità del refluo influente ed effluente viene impiegato il conduttimetro portatile COND 70, il quale dopo pochi istanti dall'immersione della sonda nel campione restituisce il valore di conducibilità e della temperatura.

DOC

Il DOC (carbonio organico disciolto) rappresenta la frazione organica di carbonio che passa attraverso una membrana filtrante da $0,45 \mu\text{m}$.

La sua misura viene eseguita attraverso lo stesso metodo e strumento usato per la determinazione del TOC (carbonio organico totale), ma prestando interesse solo al passante $0,45 \mu\text{m}$.

Un aspetto importante da affrontare per una corretta determinazione del carbonio organico è quello del bianco: in analisi strumentali di questo tipo, il bianco risulta da due diversi contributi, quello dell'acqua ultrapura utilizzata per la calibrazione dello strumento e quello strumentale connesso con il tipo di apparecchiatura e, in particolare, del catalizzatore impiegato. Solo il secondo contributo è effettivamente da sottrarre alle misure sperimentali, ma in pratica è molto difficile distinguere i due contributi, per cui si finisce con il sottrarre il bianco complessivo.

Come prima cosa è necessario eliminare il carbonio inorganico, e per fare questo il campione viene acidificato in modo da trasformare carbonati e bicarbonati in CO_2 gassosa; questa viene eliminata mediante un flusso di gas inerte. A questo punto nel campione rimane solo il carbonio di origine organica.

Un'aliquota del campione in esame viene introdotta nell'apparecchiatura dove il carbonio presente viene ossidato a CO_2 .

Il trattamento avviene mediante ossidazione catalitica ad alta temperatura. Il campione, diluito e ben omogeneizzato se necessario, viene iniettato mediante autocampionatore nell'apposita apparecchiatura. La CO₂ formata per ossidazione del carbonio, viene trascinata per mezzo di un opportuno gas di trasporto, ad un apposito rivelatore dove viene determinata. Di solito è impiegato un rivelatore infrarosso non dispersivo (NDIR) che rivela la CO₂.

Il rivelatore invia un segnale analogico che genera un picco la cui area è determinata da un integratore. Attraverso un sistema di misura del segnale prodotto dal campione in esame, corretto del contributo del bianco, si ricava la concentrazione del carbonio organico mediante confronto con una curva di calibrazione ottenuta con soluzioni acquose di riferimento a concentrazione nota di carbonio organico.

RIFERIMENTI

D. J. Ashworth, B. J. Alloway “Influence of Dissolved Organic Matter on the Solubility of Heavy Metals in Sewage-Sludge-Amended Soils”, *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 39 (2008)

G. Ahlberg, O. Gustafsson, P. Wedwl “Leaching of metals from sewage sludge during one year and their relationship to particle size”, *Environmental Pollution* 144 (2006)

H. Jin, R. O. Arazo, J. Gao, S. Capareda, Z. Chang, “Leaching of heavy metals from fast pyrolysis residues produced from different particle sizes of sewage sludge”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2014)

H. Zhang, T. Shimaoka “Effect of Organic Matter on Leaching Behavior of Heavy Metals from Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash”, *Memoirs of the Faculty of Engineering* 67 (2007)

H.B. Kim, S.H. Kim, E.K. Jeon, D.H. Kim, D. C.W. Tsang, D. S. Alessi, E. E. Kwon, K. Baek “Effect of dissolved organic carbon from sludge, Rice straw and spent coffee ground biochar on the mobility of arsenic in soil”, *Science of the Total Environment* 636 (2018)

J. J. Dijkstra, J. C. L. Meeussen, R. N. J. Comans “Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study”, *Environmental Science and Technology* 38 (2004)

J. Kumpiene, D. Nordmark, R. Hamberg, I. Carabante, R. Simanaviciene, V. C. Aksamitauskas, “Leaching of arsenic, copper and chromium from thermally treated soil”, *Journal of Environmental Management* 183 (2016)

J. Milinovic, M. Vidal, S. Lacorte, A. Rigol “Leaching of heavy metals and alkylphenolic compounds from fresh and dried sewage sludge”, *Environ Sci Pollut Res* 21 (2014)

K. Fytianos, E. Charantoni, E. Voudrias “Leaching of heavy metals from municipal sewage sludge”, *Environment International* 24 (1998)

M. Kania, M. Gautier, D. Blanc, M. Lupsea-Toader, L. Merlot, M.C. Quaresima, R. Gourdon “Leaching behavior of major and trace elements from sludge deposits of a French vertical flow constructed wetland”, *Science of the Total Environment* 649 (2018)

Perkin Elmer, “Technical Note - Optima 8000 ICP-OES: A Unique Double- Monochromator Optical System”, 2011

Perkin Elmer, “Technical Note - Optima 8x00 series ICP-OES Flat Plate Plasma System”, 2012

Perkin Elmer,” Technical Note - Optima 8000 ICP-OES Custom Designed Solid- State Detector”, 2011

Perkin Elmer,” Technical Note - Optima 8300 ICP-OES Optical System and SCD Detector”, 2011

R. Dewil, J. Baeyens, L. Appels “Enhancing the use of waste activated sludge as bio-fuel through selectively reducing its heavy metal content;” *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007)

T. Sherene “Effect of Dissolved Organic Carbon (DOC) on Heavy Metal Mobility in Soils”, *Nature Environment and Pollution Technology* 8 (2009)

Y. Qi, D. Szendrak, R. Tsee Woon Yuen, A. F. A. Hoadley, G. Mudd “Application of sludge dewatered products to soil and its effects on the leaching behaviour of heavy metals”, *Chemical Engineering Journal* 166 (2011)

Z. Li, D. Liang, Q. Peng, Z. Cui, J. Huang, Z. Lin “Interaction between selenium and soil organic matter and its impact on soil selenium bioavailability: A review”, *Geoderma* 295 (2017)

Z. Wang, M. Flury “Effects of freezing–thawing and wetting–drying on heavy metal leaching from biosolids”, *Water Environment Federation* (2019)

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 - Quantitativo fanghi in impianto diviso per origine e anno.....	15
Figura 2 - Superamenti dei metalli nel 2019 per origine del fango	15
Figura 3 - Superamenti dei metalli nel 2020 per origine del fango	15
Figura 4 - Superamenti annui di Ni, Cu, Zn, As, Se	17
Figura 5 - Andamento del pH dell'eluato in uscita dall'impianto tra il 2019 e 2020	18
Figura 6 - Andamento del DOC eluato in uscita dall'impianto tra il 2019 e 2020	18
Figura 7 - Ni eluato vs TS% in uscita dall'impianto	19
Figura 8 - As eluato vs TS% in uscita dall'impianto.....	19
Figura 9 - Se eluato vs TS% in uscita dall'impianto	19
Figura 10 - Ni eluato vs DOC eluato in uscita dall'impianto	20
Figura 11 - As eluato vs DOC eluato in uscita dall'impianto	20
Figura 12 - Se eluato vs DOC eluato in uscita dall'impianto	20
Figura 13 - Ni eluato vs pH dell'eluato in uscita dall'impianto.....	21
Figura 14 - As eluato vs pH dell'eluato in uscita dall'impianto	21
Figura 15 - Se eluato vs pH dell'eluato in uscita dall'impianto.....	21
Figura 16 - Spettro IR generico.....	23
Figura 17 - Spettrometro FT-IR.....	24
Figura 18 - Schema di funzionamento della spettroscopia FT-IR	25
Figura 19 - Mescolatore rotativo.....	26
Figura 20 - Macchinario per l'analisi ICP-OES	27
Figura 21 - Camera di nebulizzazione	28
Figura 22 – Plasma con configurazione assiale	28
Figura 23 - pH dei fanghi vs TS%	32
Figura 24 - pH degli eluati vs TS%.....	32
Figura 25 - COD solubile nell'eluato vs TS%.....	33
Figura 26 - DOC nell'eluati vs TS%	33
Figura 27 - Nichel nell'eluato vs TS%	34
Figura 28 - Rame nell'eluato vs TS%	34
Figura 29 - Zinco nell'eluato vs TS%	34
Figura 30 - Arsenico nell'eluato vs TS%	35
Figura 31 - Selenio nell'eluato vs TS%.....	35
Figura 32 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs pH eluato nel campione di Ancona	36

Figura 33 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs pH eluato nel campione di Jesi	37
Figura 34 - Concentrazioni di As, Se vs pH eluato nel campione di Ancona.....	37
Figura 35 - Concentrazioni di As, Se vs pH eluato nel campione di Jesi	37
Figura 36 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs DOC eluato nel campione di Ancona	38
Figura 37 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs DOC eluato nel campione di Jesi.....	38
Figura 38 - Concentrazioni di As, Se vs DOC eluato nel campione di Ancona	39
Figura 39 - Concentrazioni di As, Se vs DOC eluato nel campione di Jesi.....	39
Figura 40 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs COD eluato nel campione di Ancona	40
Figura 41 - Concentrazioni di Ni, Cu, Zn vs COD eluato nel campione di Jesi.....	40
Figura 42 - Concentrazioni di As, Se vs COD eluato nel campione di Ancona	40
Figura 43 - Concentrazioni di As, Se vs COD eluato nel campione di Jesi.....	41
Figura 44 - Spettri di tutti i fanghi analizzati	42
Figura 45 - Spettri dei fanghi disidratati	42
Figura 46 - Spettri dei fanghi essiccati.....	42

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1 - Gestione dei fanghi prodotti dal trattamento delle acque reflue urbane, anni 2015 - 2017	5
Tabella 2 - Limiti di concentrazione nell'eluato per l'accettabilità in discariche per rifiuti non pericolosi.....	6
Tabella 3 - Letteratura tecnico-scientifica di riferimento	8
Tabella 4 - Caratterizzazione degli eluati di fanghi essiccati dell'impianto di Jesi.....	16
Tabella 5 - TS% dei campioni.....	22
Tabella 6 - Risultati delle analisi sui campioni provenienti da Ancona.....	30
Tabella 7 - Risultati delle analisi sui campioni provenienti da Jesi	31