

TASK 2 – ANALISI PERCOLATI: METODOLOGIA

Descrizione

Il compito 2 è la parte operativa dell'obiettivo 1, il quale prevede lo sviluppo di un protocollo analitico per l'analisi delle fibre di amianto in percolati da discarica.

Il progetto prevedeva di prendere in esame diverse tecniche analitiche, studiarne la applicabilità al caso dei percolati e scegliere la tecnica più appropriata. La tecnica analitica selezionata doveva poi venire utilizzata per il resto delle analisi del progetto e sarebbe stata proposta, assieme ad un suo protocollo, come metodo standard da utilizzare per l'analisi dei percolati. Nel corso del progetto è risultato tuttavia evidente che diverse tecniche analitiche potevano essere considerate adatte, ognuna con suoi propri vantaggi e svantaggi. Si è quindi deciso di stilare un documento con procedure specifici per ognuna delle tecniche scelte (protocollo multi- tecnica). Di conseguenza il compito ha subito una variazione di impostazione che si è riflessa anche sul task di campionamento (Task 3). Si è ritenuto infatti utile rielaborare lo schema di campionamento secondo una struttura che rendesse possibile un confronto diretto tra le diverse tecniche utilizzate, per poterne alla fine valutare i rispettivi intervalli di applicazione.

Il compito 2 prevede anche una fase preliminare allo sviluppo del protocollo analitico relativa al pre- trattamento dei campioni. Infatti, per il riconoscimento ed il conteggio delle fibre di amianto in percolati da discarica tramite analisi in microscopia ottica o elettronica è necessario operare un pre- trattamento per ridurre l'interferenza dovuta al carico organico presente nei liquidi.

Le fibre e la materia organica

Le fibre di amianto hanno una particolare affinità per le sostanze organiche disperse nel liquido e senza adottare un pre-trattamento dei campioni è possibile incorrere in frequenti errori determinati dai seguenti fenomeni:

- ?? Le fibre di amianto tendono ad aggregarsi con le sostanze organiche.
- ?? Gli agglomerati amianto/sostanze organiche tendono ad aderire alle pareti dei contenitori.
- ?? Le fibre inglobate da sostanze organiche vengono nascoste durante l'osservazione microscopica.
- ?? Le fibre inglobate da sostanze organiche non si trasferiscono alla replica TEM .

Il compito prevede quindi di individuare un metodo per la mineralizzazione e di sviluppare una metodica di trattamento appropriata, sulla base dello studio delle caratteristiche chimico- fisiche dei percolati della discarica di Barricalla.

Il metodo selezionato (digestione assistita da microonde) è stato descritto nel rapporto tecnico "Digestion method" consegnato alla Commissione assieme al primo rapporto di

avanzamento ed è ora contenuto, in versione aggiornata, nel protocollo analitico. Il protocollo analitico allegato al presente rapporto (*Allegato.1*) è il risultato dell'aggiornamento e dell'integrazione dei tre rapporti tecnici sul campionamento e la conservazione, sul metodo di digestione e sulle tecniche analitiche. Esso vuole rappresentare una linea guida per il monitoraggio, dal campionamento alla analisi, della presenza di fibre di amianto in liquidi che possono presentare un alto contenuto organico interferente, come i percolati da discarica.

Per lo svolgimento del compito 2 sono state individuate le seguenti tre fasi:

- 1) Pre-trattamento
- 2) Tecniche analitiche
- 3) Risultati

La sperimentazione è avvenuta prevalentemente presso Ca' Foscari e i protocolli sono stati elaborati in collaborazione con ISPESL.

Stato di avanzamento

Il task è stato completato nei tempi previsti e tutti gli elementi sono stati forniti. Ci riserviamo tuttavia la possibilità di effettuare una revisione complessiva del protocollo al termine dei due anni di monitoraggio che tenga conto della esperienza maturata durante le analisi. Se tale revisione conterrà elementi aggiuntivi verrà consegnata con il rapporto finale.

Lavoro condotto

Attività 1 : Lo studio delle caratteristiche chimico- fisiche del percolato prodotto dalla discarica di Barricalla è avvenuto sulla base dei dati forniti da Barricalla dai quali si evince che la diversa coltivazione ed età dei singoli lotti della discarica influenzano direttamente la composizione dei percolati. Di particolare importanza ai fini del pre-trattamento dei campioni risulta la determinazione del carico organico.

I percolati della discarica

Si è visto, per esempio, che il lotto 2, coltivato dal 1992 ed esaurito nel 1998, produce un percolato con caratteristiche prossime alla fase di "fermentazione acida" con valori di COD variabili in un intervallo tra 15000 e 30000 mg/l di O₂, mentre nel lotto 3, più recente, sono stati rilevati valori di COD tra 600 e 2000 mg/l O₂, non essendo evidentemente ancora presenti gli effetti di una prima degradazione biologica anaerobica nel corpo dei rifiuti.

Attività 2 : Per la metodica di pre- trattamento sono state prese in considerazione tre

possibili tecniche : a) trattamento termico in forno a muffola; b) digestione assistita da microonde; c) incenerimento mediante plasma in ambiente ossidante (plasma asher).

Le prove di mineralizzazione

a) Le prove in forno a muffola hanno evidenziato la difficoltà di evitare la perdita di parte dei residui della combustione con conseguente diminuzione di affidabilità della successiva analisi. Per questo motivo questo metodo è stato scartato.

b) Le prove di pre-trattamento con la digestione assistita da microonde sono connesse a quelle eseguite per lo studio della digestione nel reattore del prototipo (attività 2, task 1). Le condizioni per la digestione necessarie alle misure analitiche sono tuttavia più stringenti rispetto a quelle utili per le operazioni con il prototipo. Infatti, nel primo caso l'eliminazione della parte organica deve essere completa per permettere di "scoprire" ogni singola fibra e renderla visibile al microscopio. Nel secondo caso, invece lo scopo è quello di non intasare i filtri, una condizione chiaramente meno stringente.

I percolati campionati da analizzare derivano da celle di differente età, coltivate con rifiuti di diversa tipologia e provenienza e possiedono di conseguenza differenti caratteristiche quali/quantitative. Inoltre, l'intensità delle precipitazioni ne influenza diluizione e composizione.

Nel corso della sperimentazione (*appendice n.1*) si è visto che la difficoltà di arrivare a mineralizzazione completa, non aumenta in modo lineare con la quantità di materiale organico presente, bensì molto più rapidamente. Si è capito perciò che non è possibile indicare condizioni valide in modo generale per tutti i percolati, ma è necessario diversificare la metodologia basandosi su considerazioni specifiche valutabili caso per caso. Il valore di COD del campione può essere utilizzato per stabilire le condizioni da utilizzare per la digestione (volume di percolato, tipo e quantità di acido) in funzione anche della tecnica che si impiegherà per analizzare il campione.

È stata perciò definita una procedura standard per il pre-trattamento nel caso di campioni di percolato con COD inferiore a una certa soglia (2000 mg/L si O₂) e sono state identificate possibili procedure alternative per campioni con COD maggiore. Inoltre, per i campioni MOCF è stato suggerito un trattamento alternativo nel caso le membrane risultassero danneggiate dalla soluzione acida (vedi paragrafo 5.1 del protocollo analitico, *Allegato n.1*).

c) Per il metodo di incenerimento si è sviluppata una procedura di pretrattamento e sono state condotte prove per identificare la quantità ottimale di volume da depositare su membrana.

La procedura di pre-trattamento prevede i seguenti passaggi: i) deposito del percolato su membrana; ii) esposizione al plasma ossidante generato dalla ionizzazione mediante radio-frequenze di una miscela argon/ossigeno; iii) raccolta dei residui del trattamento e loro ri-dispersione in acqua distillata; iv) trattamento in ultrasuoni per circa 15 minuti per omogeneizzare la soluzione; v) ri-deposizione su di una nuova membrana, membrana che subirà i consueti processi di preparazione del campione per la fase di analisi microscopica.

Si è verificato che anche solo con 50 ml di percolato grezzo, la quantità di residuo sulla superficie del filtro è tale da richiedere, per il completo incenerimento, un tempo molto lungo di trattamento in

continuo. Si è cercato di ottimizzare i tempi di trattamento testando differenti tipologie di membrane (policarbonato ed esteri misti di cellulosa) e diversi rapporti di flusso Ar/O₂. Mentre la composizione della membrana si è rivelata un parametro influente sulla durata complessiva del trattamento, il flusso di gas ossidante O₂ è risultato un parametro importante ed è stato stabilito che per i campioni analizzati un flusso di ossigeno compreso tra 15 e 30 ml/min era sufficiente per ottenere il completo incenerimento della membrana in 24 ore.

Riteniamo che la procedura di incenerimento al plasma debba essere considerata come un'alternativa al trattamento di digestione acida sotto irraggiamento di microonde esclusivamente nei casi in cui con quest'ultimo trattamento non si ottenga la completa eliminazione del carico organico del liquido. La digestione è preferibile sia per i tempi più contenuti di trattamento, sia perché si evitano passaggi di filtrazioni aggiuntivi, operando direttamente con il campione liquido.

Attività 3 : Sono state consultati diversi documenti riguardanti l'uso delle seguenti tecniche analitiche per la determinazione delle fibre di amianto: MOCF, SEM, TEM e XRD. In particolare, sono state esaminate con attenzione le metodiche EPA 100.1 e 100.2 per la determinazione tramite TEM delle fibre di amianto in acque destinate al consumo domestico, i metodi NIOSH 7400, T7402, 9000 e 9002, rispettivamente per la determinazione delle fibre in acque domestiche ed in campioni massivi tramite tecniche TEM, MOCF e XRD. Inoltre sono state studiate le normative italiane DM 6/9/94 e D.Lgs 277/91 per la determinazione delle fibre aerodisperse tramite MOCF e SEM.

Attività 4 : Sono state testate diverse metodiche per la preparazione dei campioni necessaria per le diverse tecniche analitiche. In particolare si è affinata la tecnica di replica estrattiva per le analisi al TEM, che presenta notevoli difficoltà, soprattutto per quanto riguarda la riproducibilità (vedi descrizione nel capitolo 6.3 dell'*allegato*.1). Sono stati fatti test sulla omogeneità di distribuzione della soluzione sui filtri mediante SEM, è stato affrontato il problema del danneggiamento dei filtri per la MOCF a causa della soluzione acida e si è studiata una tecnica per la preparazione del campione per la XRD.

Per quanto riguarda invece i criteri di conteggio SEM, i test hanno dimostrato che è possibile utilizzare quelli standardizzati per il caso di fibre aerodisperse, mentre ci si è orientati sulle indicazioni della EPA per quelli TEM.

Sono stati condotti test anche con la diffrattometria a raggi-X per valutare la possibilità di utilizzare questa tecnica come misura quantitativa della presenza di amianto nei percolati tal quali. Si ritenuto infatti che questa tecnica potesse risultare adatta ad una misura diretta che permettesse di evitare lo step di mineralizzazione del campione

I test di diffrazione

Durante lo svolgimento del task è stato ritenuto utile effettuare dei test con il metodo di diffrazione a raggi-X (XRD). Tale metodo, usualmente destinato a campioni massivi, è stato valutato con il fine di verificarne il possibile l'impiego per determinare la presenza di amianto nei campioni di percolato prelevati dalla discarica.

Partendo da campioni liquidi, è necessario servirsi di membrane microporose sulle quali viene depositato per filtrazione il contenuto organico ed inorganico presente nel liquido da analizzare. Nel caso di un liquido con fibre di amianto, occorre che i pori delle membrane siano di almeno 0,8 µm e che le fibre risultino depositate sulle membrane in modo casuale (disordinato o comunque non orientate in una sola direzione), come avviene nei campionamenti ambientali.

Si ricorda che il limite di rivelabilità previsto dalla normativa italiana per il rilevamento di amianto in campioni massivi per questa tecnica si aggira attorno al 1% in peso. Inoltre, data la bassa sensibilità di questa tecnica, si è cercato di preparare campioni piuttosto ricchi in componente solida. Sono stati filtrati quindi 300 ml di percolato grezzo su 2 membrane in estere misto di cellulosa di porosità 0,8 µm. Non è stato possibile depositare quantità maggiori a causa dell'ostruzione dei pori della membrana da parte del materiale solido. Le membrane sono state fatte asciugare a temperatura ambiente, ponendo ai bordi di ognuna, una rondella di teflon, in modo da evitarne l'ondulazione o l'accartocciamento, e sottoposte a trattamento termico a 60°C per almeno 3 ore.

Le membrane sono state fissate sul portacampioni del diffrattometro provvisto di "spinner", il quale permette, tramite rotazione del campione durante la misura, di eliminare eventuali effetti di orientamento delle fibre sulla membrana. Il diffrattometro impiegato è un Philips PW 3020 con goniometro verticale con generatore stabilizzato (40 KV e 30 mA) e con la radiazione del rame. Le misure sono state effettuate da 5° a 55° con passo di 0.05 gradi.

I campioni analizzati provenivano rispettivamente dalla cella 1 lotto 3 (cella di recente coltivazione, dedicata ai rifiuti contenenti amianto) e dalla cella 4 lotto 2 (cella coltivata indifferenziatamente e chiusa dal 1998) della discarica di Barricalla. È stata inoltre effettuata la misura di una membrana in estere misto di cellulosa uguale a quelle utilizzate per le filtrazioni dei campioni ("bianco").

Tali campioni, nominati rispettivamente L3C1 300s e L2C4 300s, sono stati analizzati tramite SEM ed è stata riscontrata per entrambi una concentrazione di fibre di amianto di circa 20.000 fibre/litro. Si è quindi voluto verificare la possibilità di determinare la presenza di fibre in campioni che presentano una tale soglia di concentrazione, considerata un limite accettabile di rivelabilità.

Nelle figure in *appendice* n.2 sono riportati i diffrattogrammi relativi ai campioni analizzati. Le posizioni dei due riflessi più intensi relative ai sei amianti considerati sono riportate in tabella (il numero tra parentesi nell'ultima colonna è l'intensità relativa del secondo picco).

Nome	Formula	Classe	2	?	2?
			I intens.	Il intens.	
crisotilo	Mg	$6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	triclina	12.097	24.365 (70)
crocidolite	Na	$2\text{Fe}_3\text{Fe}_2(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	monoclina	10.523	28.585 (55)
actinolite	Ca	$2(\text{FeMg})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	monoclina	28.615	10.498 (75)
antofillite	(MgFe)	$7(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	rombica	19.713	19.322 (80)
tremolite	Ca	$2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	monoclina	10.552	33.153 (71)
amosite	(FeMg)	$7(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	monoclina	10.625	9.648 (40)

Dal confronto dei diffrattogrammi ottenuti dalle analisi sui percolati si osserva che nell'intervallo angolare tra 8° e 40° non sono presenti i picchi corrispondenti ai riflessi di maggiore intensità dei minerali di amianto. L'assenza di tali picchi dimostra che la quantità presente sulle membrane non è sufficiente al rilevamento con questa tecnica.

I test condotti hanno portato ad escludere l'utilizzo della diffrazione a raggi-X per le nostre analisi, in quanto si è verificato che le quantità di componente solida presenti rappresentano un ostacolo alla deposizione di quantità di amianto sufficienti alla sua determinazione. Inoltre la XRD è una tecnica che non permette la valutazione dimensionale delle fibre, parametro fondamentale e discriminante per la potenziale cancerogenicità del minerale.

Attività 5: Lo studio della normativa italiana ha indicato una grave lacuna relativamente ai limiti di amianto previsti per le matrici liquide. Per le considerazioni su questo argomento si rimanda al capitolo sulle valutazioni e conclusioni di questo rapporto (capitolo 12).

Attività 6: Per la realizzazione del protocollo analitico sono state sviluppate, sulla base dei risultati delle attività precedenti, più metodiche separate, integrate poi in un unico documento (*Allegato 1*), il quale contempla tutte le fasi dell'analisi, a partire dal campionamento fino alle singole tecniche analitiche, passando per il pre-trattamento dei campioni. Le procedure di campionamento, presentate il 28/1/2004 come Technical Report n.1, rappresentano le azioni fondamentali da eseguire per la raccolta e la conservazione di campioni di percolato, ritenute valide per la maggior parte delle scariche controllate. Successivamente è stata sviluppata la metodica di pre-trattamento dei campioni e presentata come Technical Report n.2 con il primo rapporto di avanzamento consegnato il 15/6/2004. In allegato al medesimo rapporto sono state riportate le considerazioni riguardanti le diverse tecniche analitiche da impiegare per la

determinazione delle fibre e la loro classificazione mineralogica (Technical Report n.3). Abbiamo valutato le tecniche maggiormente usate e loro affidabilità. In particolare abbiamo studiato e presentato le procedure per l'osservazione in microscopia MOCF, SEM e TEM.

Il protocollo sviluppato permette di valutare la concentrazione numerica delle fibre di amianto standard e quelle di dimensioni inferiori, di identificarne la struttura minerale e di evidenziare e quantificare ulteriori fibre non amiantifere.

Le dimensioni minime delle fibre di amianto riconoscibili variano in funzione sia della metodologia analitica adottata e della relativa sensibilità analitica sia della quantità di materiale interferente organico ed inorganico presente nel campione.

Queste procedure verranno adottate durante tutte le analisi strumentali in programma nel task 4 del progetto, le quali forniranno un quadro più completo sulla validità e utilità delle diverse tecniche.

TASK 2 Analisi percolati: metodologia

proprietà: obiettivo 1 (protocollo analitico)
attività completate: 6 su 6 **in corso:** 0
milestones raggiunti : 3 su 3 **deliverables forniti:** 3 su 3
partner di riferimento: Ca' Foscari, ISPESL

durata : 17 mesi
inizio : 1/10/ 2003
fine : 1/3/ 2005

Fase	Attività	Descrizione	Milestones e Deliverables (date previste)	Stato di avanzamento (al 1/4/2005)	Note
1	studio delle caratteristiche chimico-fisiche dei percolati di Barricalla				
2	sviluppo di una metodica di pre -trattamento del campione liquido per ridurre l'interferenza dovuta al carico organico		M Pronto il metodo di digestione ottimizzato (1/2/2004) ----- D TR metodi di digestione (1/03/2004)	Concluso nei tempi previsti ----- Consegnato con il primo rapporto di avanzamento	Necessità di adattare il metodo di digestione con microonde per percolati con elevato carico organico. Il plasma asher ha mostrato seri limiti, ma può rappresentare un'alternativa in questi casi.
3	ricerca bibliografica approfondita sulle metodiche analitiche maggiormente usate per la determinazione delle fibre di amianto in campioni liquidi		M Pronto il protocollo analitico preliminare (1/4/2005) ----- D TR metodi analitici (1/05/2004)	Concluso ----- Consegnato con il primo rapporto di avanzamento	Problema danneggiamento filtri MOCF. Proposte di soluzione nel protocollo analitico (<i>Allegato</i> n.1) Valutata la tecnica XRD e considerata inadatta.
4	test di laboratorio				
5	approfondimenti normativi per le linee guida sull'argomento	Concluso			Riscontrate gravi lacune nelle normative italiane riguardanti i limiti per l'amianto in matrici liquide.
6	presentazione dei risultati		M Pronto il protocollo analitico finale (1/02/2005) ----- D Protocollo analitico (1/3/2005)	Concluso nei tempi previsti ----- Consegnato con questo rapporto (<i>Allegato</i> n.1)	Il protocollo analitico è diventato un rapporto multi-tecnica. Possibile revisione finale al termine dei due anni di monitoraggio.

Task 2 - Appendice n.1

Test per la determinazione delle condizioni ottimali di pretrattamento campioni.

Prime prove per ottimizzare il processo di digestione

ottobre 2003

Scopo delle prove

Le analisi eseguite in laboratorio sono mirate all'abbassamento delle condizioni di esercizio e della determinazione di un quantitativo minimo di reagenti impiegabile.

Il percolato utilizzato è quello del **lotto 2 cella 4** prelevato il **18 settembre 2002** e mantenuto in frigorifero. Nonostante questo il percolato si è chiaramente arricchito in componente biologica.

Le condizioni che sono state modificate sono:

- ?? Temperatura
- ?? Tempo
- ?? Quantità di HNO_3 e H_2O_2

Condizioni operative di riferimento:

Le soluzioni e le programmate di temperatura da cui si è partiti sono quelle di seguito riportate:

Reagente Vol (ml)

HNO_3	2	
H_2O_2		3
H_2O	4	
Percolato	50	

Nota: L'acido nitrico (HNO_3) qui utilizzato era stato precedentemente diluito in acqua per portarlo alla concentrazione 20%, partendo dalla concentrazione al 65% a cui viene normalmente acquistato. L'acqua ossigenata (H_2O_2) veniva invece utilizzata al 35%, cioè non veniva ulteriormente diluita, veniva però aggiunta anche una certa quantità di acqua. Queste concentrazioni di acidi corrispondono alla prima prova eseguita (prima riga della tabella sotto).

Prove eseguite

Sono state eseguite digestioni a 120 e 90°C, durante le analisi sono state apportate anche variazioni ai quantitativi di HNO_3 , H_2O_2 e al tempo di riscaldamento, segue la tabella riportante le soluzioni impiegate con le temperature cui sono state digerite. P_{max} è la pressione massima raggiunta durante la digestione.

T (°C)	P_{max} (atm)	Soluzione	% HNO_3	% H_2O_2	% H_2O	% percolato	Digestione
120	- A	1.0	5.1	9.1	84.7		Incompleta
	- B	1.8	8.8	16.2	73.2		Completa
	5.1 C	2.8	10.4	0.00	86.8		Completa
	- D	6.7	10.0	0.00	83.3		Completa
	- E	3.4	10.3	0.00	86.2		Completa
90	- F	5.1	10.2	0.00	84.7		Completa
	1.7 G	6.7	10.0	0.00	83.3		Completa

L'HNO₃ cui si fa riferimento è al 65%, mentre l'H₂O₂ è al 35%, l'H₂O è quella distillata che inizialmente veniva aggiunta alla soluzione.

Calcolando il rapporto tra i volumi dei solventi puri H₂O₂/HNO₃, che indica il rapporto tra capacità ossidante e acidificante, e il rapporto percentuale tra i volumi di HNO₃ e di percolato (V_p), che indica la capacità acidificante per unità di sostanza da digerire, si ottiene la seguente tabella.

T (°C)	Soluzione	H ₂ O ₂ : HNO ₃ [HNO ₃ / V _p]x100	Digestione
120	A	2.7 0.8	Incompleta
	B	2.7 1.6	Completa
	C	2.0 2.1	Completa
	D	0.8 5.2	Completa
	E	1.6 2.6	Completa
90	F	1.1 3.9	Completa
	G	0.8 5.2	Completa

?? Analisi a 120°C

Prova A : Le condizioni iniziali si sono rivelate insufficienti per portare a termine la digestione di questo percolato; infatti il percolato digerito appare più chiaro rispetto a quello iniziale, ma l'analisi al SEM rivelava un notevole deposito di materia organica sulla membrana filtrante. Si è provato a raddoppiare i tempi di trattamento senza visibili miglioramenti. Nonostante la quantità di materia organica misurata nel percolato usato in queste prove sia confrontabile con quello presente nel percolato utilizzato nella tesi, la probabile presenza di materiale biologico rende evidentemente più difficile la digestione.

Prova B : È stata quindi raddoppiata la quantità di HNO₃ e di H₂O₂ ottenendo una soluzione digerita limpida; il filtro esaminato al SEM ha evidenziato l'assenza di depositi con la visione dettagliata dei pori del filtro e delle fibre presenti, che sono state liberate dalla materia che le tratteneva.

Prova C : Dalla soluzione C in poi è stato usato uno strumento differente.

La ripetizione della prova B con il nuovo strumento non ha dato una completa digestione, forse perché il percolato usato, prelevato dalla bottiglia originaria e usato per tutte le prove successive, non era stato omogeneizzato sufficientemente e conteneva più materiale da digerire, o forse per caratteristiche leggermente diverse dei due strumenti. (sono state poi eseguite tre prove per verificare la riproducibilità del metodo). Per questo motivo in questa prova si è un po' aumentata la quantità di acido.

Prova D : Questa prova è stata fatta per un equivoco sulla concentrazione delle soluzioni.

?? Analisi a 90°C

A questa temperatura sono state effettuate digestioni a tre differenti quantità di acido nitrico. Si tratta di un'unica digestione operata su tre diversi contenitori. La quantità di HNO₃ è stata presa a scendere, a partire da quella usata nella prova D.

La pressione viene monitorata in uno solo dei contenitori. Si è scelto quindi quello con la quantità di acido

maggiore (G), sapendo che per le altre (E, F) si avrà quindi un pressione minore.

Il grafico delle pressioni evidenzia come non vi sia nessuna variazione durante il periodo di riscaldamento per poi aumentare gradatamente una volta raggiunta la temperatura di 90°C, cosa che non avveniva a 120°C dove la pressione si alzava durante il riscaldamento per poi oscillare vistosamente durante la permanenza a temperatura.

Le soluzioni dopo il trattamento appaiono limpide e anche la filtrazione ha evidenziato l'avvenuta digestione, mostrando l'assenza di deposito; queste osservazioni sono state poi confermate dalle analisi al SEM. Sono in corso ulteriori prove per abbassare la quantità di H_2O_2 .

Dettagli delle modalità operative e soluzioni impiegate

I serie (con strumento Ethos Plus senza misuratore di pressione)

Modalità operativa 1 (Soluzioni A,B)		Soluzione	HNO_3	H_2O_2	H_2O	Percolato
		(ml)	(ml)	(ml)	(ml)	(ml)
I step						
Programmata di temperatura	T (°C)	120	A 0.36	1.8	3.24	30
	t (min)	10	B 0.72	3.6	6.48	30
Potenza (W)	452					

II serie (con strumento CEM MDS-2000)

Modalità operativa 2 (Soluzioni C e D)			Modalità operativa 3 (Soluzioni E,F e G)	
Programmata di temperatura	I step	II step	Programmata di temperatura	I step
	T (°C)	100	T (°C)	120
	t (min)	10	t (min)	20
Potenza (W)	315 441		Potenza (W)	252

Soluzione	HNO_3 (ml)	H_2O_2 (ml)	Percolato (ml)
C	0.80	3.0	25.0
D	2.00	3.0	25.0
E	0.50	1.5	12.5
F	0.75	1.5	12.5
G	1.00	1.5	12.5

Come si può notare, nella programmata di temperatura II serie a 120°C sono stati eseguiti due step diversi di riscaldamento, questo per evitare che la reazione esotermica si verificasse in modo troppo violento, sfuggendo al controllo dell'operatore.

A 90°C invece la programmata prevedeva un unico step di riscaldamento, non essendoci i problemi che potevano essere riscontrati a 120°C; anche la diminuzione della potenza impiegata è influenzata da questo fattore.

prove per la corretta mineralizzazione

(novembre '03 – dicembre '04).

Con l'acquisto dello strumento CEM Mars 5 (novembre 2003) sono stati condotti, prima presso i laboratori della discarica (novembre '03 - giugno '04), poi presso i laboratori dell'università di Venezia (luglio '04 – dicembre '04), ulteriori test sulla mineralizzazione dei campioni di percolato. I campioni provengono dalle sei celle della discarica che sono state scelte per il monitoraggio ai fini del task 3 (campionamento) del progetto. In particolare, i percolati sono stati prelevati dalle celle 1, 2, 3 e 4 del lotto 3 e dalle celle 4 e 6 del lotto 2. Le celle sono caratterizzate da coltivazioni ed età diverse: il terzo lotto 3, di recente coltivazione, ospita una cella dedicata ai rifiuti contenenti amianto (cella 1), e produce un percolato con un carico organico in termini di COD variabile tra 600 e 3000 mg/L mentre il lotto 2, completato dal '98, raggiunge, nella cella 4, picchi di COD di 30000 mg/L evidenziando una forte refrattarietà nei trattamenti per l'abbattimento.

Inizialmente si sono condotti test con diversi tipi di acido per stabilire delle soglie minime di efficienza.

Successivamente si sono sperimentate diverse opzioni nel dosaggio di reagenti sia per diminuirne il consumo, sia per verificare l'efficacia della metodica per tutti i tipi di percolato campionato.

Nelle tabelle viene riportato un indice empirico di efficienza (IEE) che varia da 0 a 10 ed esprime il grado di successo del test. È stata scelta la scala inversa (0 equivale alla massima efficienza) per rendere più intuitivo il collegamento tra il successo della mineralizzazione e l'assenza di colorazione-torbidità della soluzione risultante. Sono state colorate in grigio le prove considerate positive (0-1)

Primo programma di mineralizzazione MARS 5: programmata di temperatura (2 step 90°-160°)

Potenza 300 W (100%)
Prima rampa 10' fino a 90° C
Mantenimento 1' stand
Potenza seconda rampa 600 W (60%)
Seconda rampa 10' fino a 160°
Mantenimento 1' stand
Potenza terza rampa 0 W
Raffreddamento Cool down

Test 1: Campioni: Lotto 3 cella 4 Colorazione iniziale: nero con corpo di fondo

N° 1 2 3 4 5 6

HNO3 1.5 2 2.5 \ \ \

H2SO4 \ \ \ 0.5 0.5 0.5

H2O2 2 2.5 3 2 2.5 3

H2O \ 10 20 \ 10 20

IEE 6 8 4 4 1 0

Filtrati X=1

Note: A 160°C => 210 psi = 14.2 atm

Test 2: Campioni: Lotto 3 cella 4 Colorazione iniziale: nero con corpo di fondo

N° 1 2 3 4 5 6

H2SO4 .5 .5 .5 .5 .5 .5

H2O2 1 2 3 4 4 5

H2O 20 15 10 5 \ \

IEE 2 2 2 8 2 1

Filtrati X=3 X=2

Note: Max 140 psi / 160° C cool down: 92-123°, 88-120°C, 86 psi (5.8atm) -117°, C 75-105°C

Test 3 Campioni: Lotto 3 cella 4

N° 1 2 3 4 5 6

H2SO4 .5 .5 .5 1 1 1

H2O2 2.5 2.5 2.5 2.5 2.5 2.5

H2O \ 10 20 \ 10 20

IEE 3 2 1 3 2 1

Filtrati X=5 X=4 X=5 X=4

Note: Max 160°C/210 psi

Test 4 Campione: 1,2,3 cella 4 lotto3, 4,5,6 cella 6 lotto2

N° 1 2 3 4 5 6

H2SO4 .5 .5 .5 .5 .5 .5

H2O2 4 4 4 4 4 4

H2O 20 10 \ 20 10 \

IEE 0 0 0 0 0 0

Filtrati X=6 X=6 X=6 X=7 X=7 X=7

Note: MAX 160°C / 250 psi

Ulteriori prove sulla mineralizzazione con diverse tipologie di percolato

Test 1: metodo (.5/4/25)

N° 1 2 3 4 5 6

H2SO4 .5 .5 .5 0.5 0.5 0.5

H2O2 4 0 4 4 4 4

IEE 6 0 0 0 0

Lotto/Cella L2C4 L3C1 L3C2 L3C3 L3C4 L2C6

Note: 160°C => 125 psi = ca. 8 atm; sono mineralizzati 25 ml di percolato per vessel

Test 2: _pieno carico 12 vessel

N° 1-2 3-4 5-6 7-8 9-10 11-12

H2SO4 .5-.5 .5-0 .5-0 .5-0 .5-0

H2O2 4 4 4 4 4 4

Perc(ml) 25-12.5 25 25 25 25 25

IEE 6-4 0-1 0-1 0-1 0-1 0-1

Lotto/Cella L2C4 L3C1 L3C2 L3C3 L3C4 L2C6

Note: Max 155 psi / 160°C piccolo picco pressione a 125°C. L2C6 alta reazione all'acido_forte sviluppo di effervescenza- carbonati: tiene il pieno carico=12 vessel 25 ml per vessel, usare 600 W al 100% e la rampa di temperatura a 160°C; pressione su 2 take ha dato 150 ca. di massima.

Test 3: digestione per L2C4

N° 1 2 3 4 5

H2SO4 1 1 .5 .5 .5

H2O2 5 4 4 5 4

H2O 10 5 0 0 0

IEE 1+anello 2+ 1+ 2+ 2+

PERC 15 10 25(2°ciclo) 15 8

Note: Problema: riportare in soluzione i residui attaccati alle pareti del liner e ridigerire per la seconda volta.; anello sui digertiti aggiungere 5 ml acqua sonicare aggiungere reagenti ritrattare.

Nuovo Programma Digestione esclusivo p er Lotto 2 Cella 4

Programma di mineralizzazione MARS 5: rampa pressione

Potenza 600 W (100%)

Ra mpa pressione Max 180 psi

Tempo totale 25'

Massima temperatura 210 °C

Mantenimento 5'

Raffreddamento Cool down

Test1: L2C4

N 1 2 3 4 5 6

H2SO4 .5 .5 .5 .5 .5 .5

H2O2 4 4 4 4 4 4

H2O 20 10 5 20 10 5

IEE 1+ 1+ 1+ 0+ 0+ 0+

PERC 10 10 10 5 5 5

note: anche dopo raffreddamento (1h) la pressione è 105 psi a 32°

Test 3: Condizioni più forti per campioni L2c4 per verificare presenza anello

N 1 2 3 4

H2SO4 3 2 2 1

H2O2 5 5 5 5

H2O

IEE 2 2 2 2

PERC 10 10 5 5

Note: ipotesi: troppo debole la potenza. Non è arrivato a pressione nel tempo stabilito (15) ha usato il rimanente hold di 5 min. Anello presente in tutti..

Test4: di conferma metodo tutte escluso L2c4

N 1 2 3 4 5

H2SO4 .5 .5 .5 .5 .5

H2O2 4 4 4 4 4

H2O 0 0 0 0 0

IEE 0 0 0 0 0

Campione L2C6 L3C1 L3C2 L3C3 L3C4

Note: Percolato 25 ml.

Test: 5 L2c4 only

N 1 2

H2SO4 5 0

H2O2 5 2

H2O 0 15

IEE 4 esploso

Campione L2C4 L2C4

Note: giallino con poco alone

Test:6: L2c4 only2

N 1 2

H2SO4 1 .5

H2O2 5 4

Perc 5 5

IEE 0+ 0+

Campione L2C4 L2C4

Prove per l'utilizzo di un catalizzatore per il trattamento onsite

Test 1: Metodo: rampa a 90°C in 8' e stai per 10' 300W 100%

N° 1 2 3 4
H2SO4 .5 .5 .5 .5
H2O2 2 3 2 3
Fe(II)SO4 1 1 \ \
Fe(III)SO4 \ \ .5 .5
IEE 4 4 4 4

Note: 25 ml percolato lotto 3 cella 4; Soluzione colore verdino giallo, no fango;

Test 2: Metodo: rampa a 90°C in 8' stai per 1' rampa a 105°C in 10 ' stai per 1' 300W 100%

N° 1 2
H2SO4 .5 .5
H2O2 1.5 1.5
Fe(II)SO4 1
Fe(III)SO4 \ 1
IEE 3 3

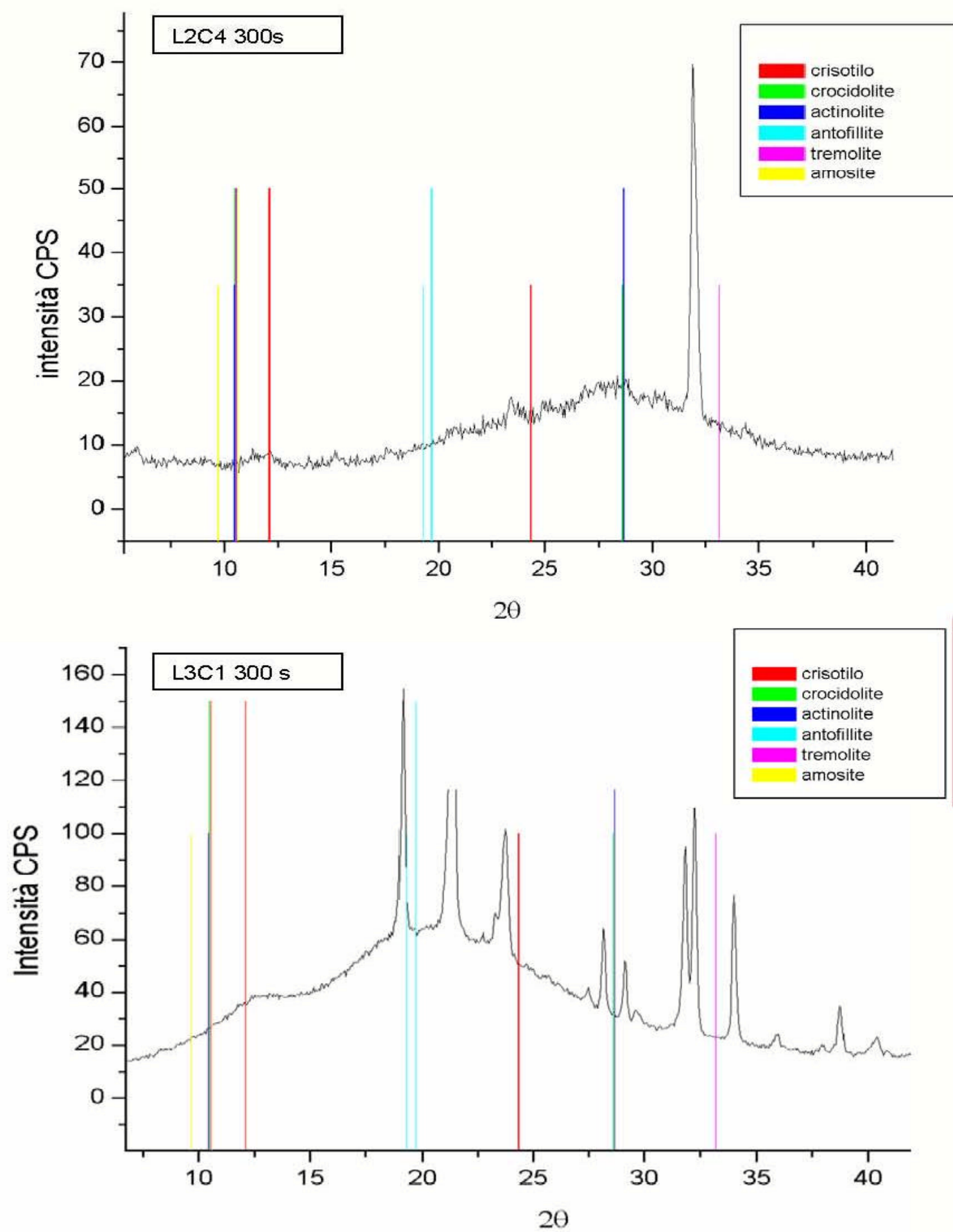
Note: 25 ml percolato lotto3 cella 4 In rampa 48psi – 90°

Test 3: Metodo: rampa a 90°C in 8' stai per 1' rampa a 120°C in 11' stai per 5' 300W 100%

N° 1 2 3 4
H2SO4 .5 .5 .5 .5
H2O2 1.5 1.5 2 2
Fe(II)SO4 1 \ \
Fe(III)SO4 \ 1 \ \
IEE 3 3 3 3

Note: 25 ml percolato lotto3 cella 4 50 psi a 120° C

Task 2 – Appendice n. 2



Diffrattogrammi dei campioni di percolato analizzati. Il riferimento al singolo campione è visibile dal codice riportato in apice a ciascuna figura. Sono riportate con colori diversi i principali riflessi relative agli amianti. Le intensità delle linee corrispondenti alle fasi degli amianti sono state riscalate per una migliore comprensione dei grafici.