

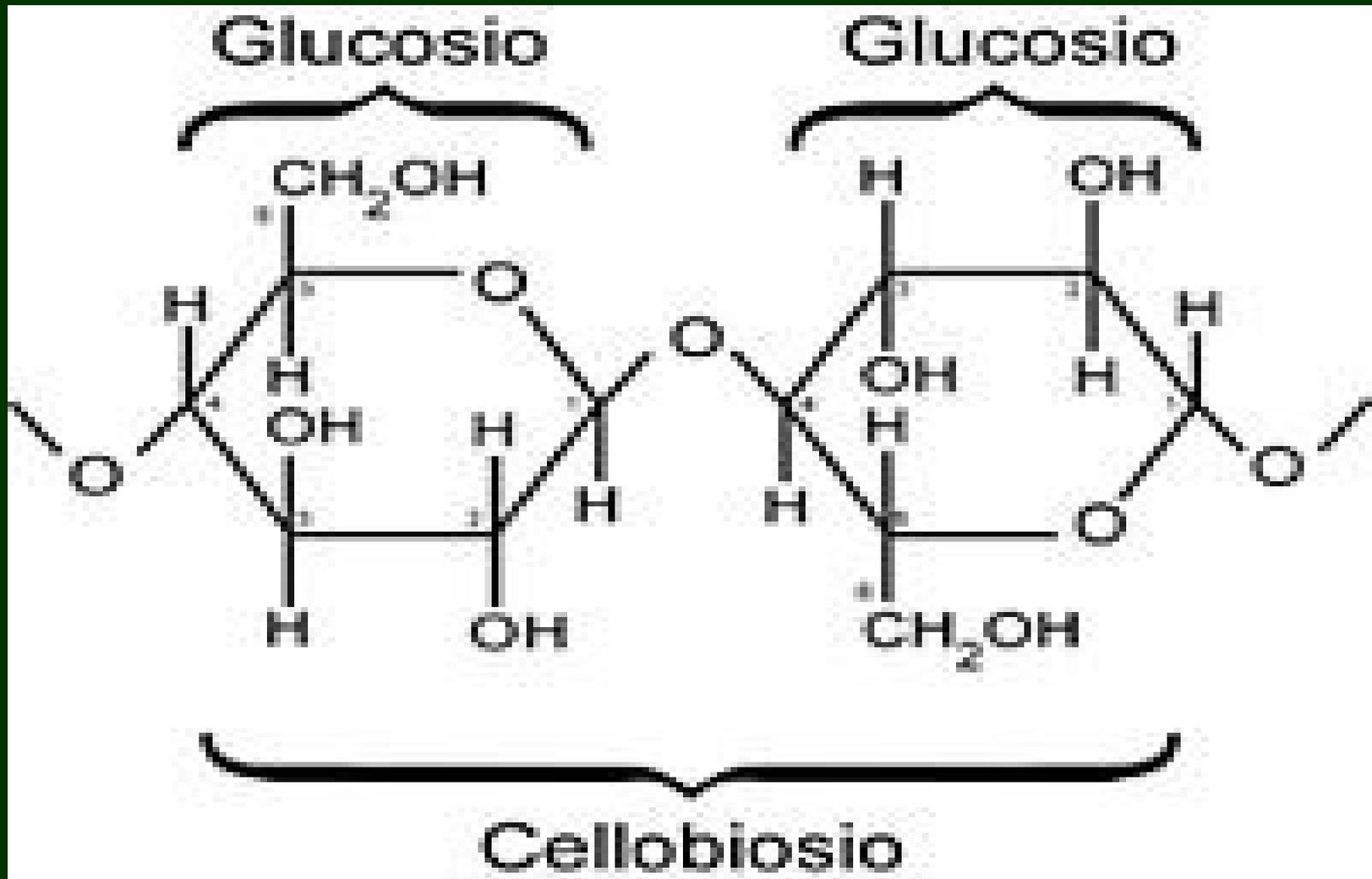
**Discariche di RSU**  
**Formazione del percolato**  
**Formazione ed evoluzione**  
**del biogas.**

Aldo Garofolo

Percolato liquido e biogas sono i prodotti della demolizione biochimica di sostanze organiche e inorganiche dei RSU.

Tra i principali costituenti biodegradabili Cellulosa ed emicellulosa, polisaccaridi del tipo  $\beta$ glucopiranosio, pari al 45-60% del peso secco dei rifiuti solidi urbani

# Cellulosa: $(C_6H_{10}O_5)_n$



# Componenti del biogas

- principali: metano ( $\text{CH}_4$ ), anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ )
- minori: **Composti Organici Volatili (VOC)**  
tra cui idrocarburi alifatici, aromatici, alogenati  
mercaptani, acidi grassi, aldeidi, alchilsolfuri  
ammoniaca, acido solfidrico, solfuri

Secondo l'AEE (2012) l'emissione totale di VOC in Italia nel 2010 è stata di 8100 ton.

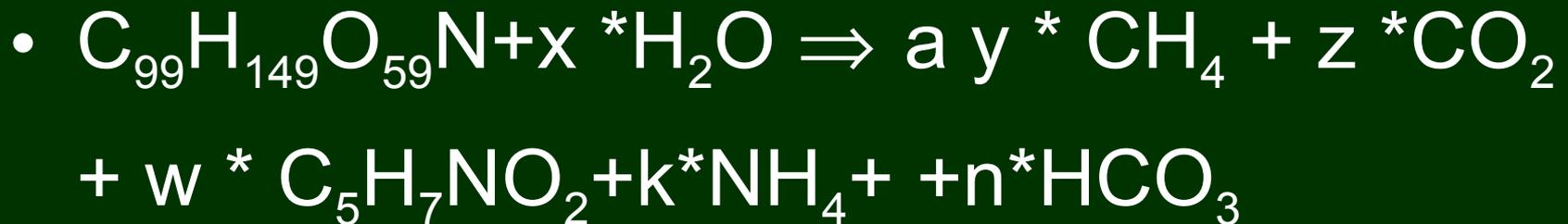
**nell'anno 2006 dalla discarica di Roncigliano di Albano si sono liberati nell'aria circa 14200 kg di sostanze organiche volatili e 8000 kg di ammoniaca.**

# La produzione di biogas nelle discariche

Il periodo di latenza iniziale che può durare anche più di un anno è normalmente caratterizzato da apprezzabili produzioni di idrogeno, oltre che di CO<sub>2</sub>.

I rifiuti smaltiti in una discarica controllata possono produrre biogas per 20 - 30 anni.

Le reazioni biochimiche di trasformazione della sostanza organica in biogas sono complesse, tuttavia McCarty ne ha proposta una di tipo empirico:



# I. Stadio aerobico

le proteine si degradano dapprima ad amminoacidi, quindi a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , nitrati e solfati; i carboidrati si convertono a  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{O}$  e i grassi s'idrolizzano ad acidi grassi e glicerolo



**la cellulosa, che costituisce la parte preponderante della frazione organica dei rifiuti, è degradata a glucosio**

## II. Secondo stadio anaerobico non metanigeno

dal **glucosio** si possono formare gli **acidi organici volatili: acetico, propionico e butirrico**. Questi acidi e l'anidride carbonica disciolta, la cui formazione continua ad aumentare, accentuano le **proprietà acide del percolato**, il cui pH è generalmente compreso tra 5,5 e 6,5

- $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3(CH_2)_2COOH + 2H_2 + 2CO_2$
- $C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$
- $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 4H_2 + 2CO_2$

# III. Stadio anaerobico metanigeno instabile

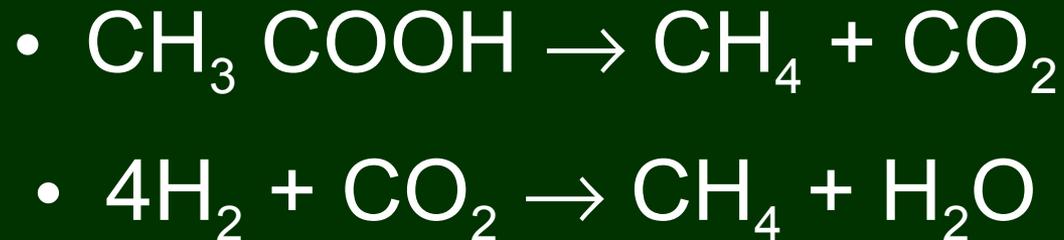
**durante questa fase si verifica la conversione in acido acetico delle lunghe catene di acidi grassi volatili**

- $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3 \text{COOH} + 2\text{H}_2$
- $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 \text{COOH} + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$

**diminuisce la concentrazione di COD (Chemical Oxygen Demand) nel percolato, il cui pH aumenta fino ad avvicinarsi alla neutralità nello stadio successivo**

## IV. Stadio anaerobico metanigeno stabile

il processo di trasformazione anaerobica della materia organica biodegradabile raggiunge l'equilibrio con frazioni volumetriche costanti di metano e biossido di carbonio



la percentuale di metano è piuttosto variabile, tuttavia compresa in un range del 45-65%

# Componenti minori del biogas da discarica

	Concentrazione in mg/Nm <sup>3</sup>	Impatto sensoriale e tossicità
<i>Tricloroetilene</i>	≤50	<i>Aromatico tossico</i>
<i>Tetracloroetilene</i>	≤50	<i>Aromatico tossico</i>
<i>CCl<sub>4</sub></i>	≤50	<i>Maleodorante tossico</i>
<i>CVM</i>	≤20	<i>Dolciastro tossico</i>
<i>Idrogeno solforato</i>	≤50	<i>Maleodorante</i>
<i>Mercaptani</i>	≤50	<i>Maleodoranti tossici</i>

# Cloruro di vinile monomero o cloroetene (CVM)

L'ipotesi è che si formi all'interno dell'ammasso di rifiuti in condizioni anaerobiche per dealogenazione riduttiva di composti cloroeteni a più alto numero di atomi di cloro ad opera della carica microbica presente.



# Caratteristiche e composizione del percolato

il percolato è il liquido che liscivia attraverso i rifiuti solidi posti nella discarica; è composto dal liquido che entra in discarica da sorgenti esterne tra cui: il drenaggio superficiale, la pioggia, l'acqua sotterranea e il liquido prodotto dalla decomposizione dei rifiuti. Quando l'acqua percola attraverso i rifiuti, sia il materiale biologico che i costituenti chimici sono lisciviati.

**idrolisi,  
fermentazione**

**macromolecole organiche  
complesse** ↓

**acidogenesi**

**zuccheri, alcol, acidi  
grassi** ↓

**acetogenesi**

**CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, acido acetico  
propionico e butirrico** ↓

**metanogenesi**

**acido acetico, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>** ↓

**METANO, H<sub>2</sub>O**

Gli inquinanti nel percolato di discarica di rifiuti solidi urbani possono essere suddivisi in quattro gruppi:

1 materia organica disciolta:

Domanda Chimica di Ossigeno (COD) o Carbonio Organico Totale (TOC)

acidi grassi volatili,

composti fulvico-simili

composti umico-simili.

# Inquinanti nel percolato di discarica

2 macrocomponenti inorganici:  
calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ),  
sodio ( $\text{Na}^+$ ), potassio ( $\text{K}^+$ ), ammonio  
( $\text{NH}_4^+$ ), ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), manganese  
( $\text{Mn}^{2+}$ ), cloro ( $\text{Cl}^-$ ), solfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e  
idrogeno carbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ).

# Inquinanti nel percolato di discarica

- 3 metalli pesanti: cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ), rame ( $\text{Cu}^{2+}$ ), piombo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ).
- 4 composti xenobiotici organici (XOCs):  
provenienti da uso domestico o chimico industriale (di solito  $<1$  mg/l di singoli composti e in genere di elevata tossicità). Questi composti comprendono una varietà di altri idrocarburi aromatici, alifatici, fenoli clorurati, pesticidi e plastificanti.

**Nei percolati sono state  
identificati oltre 200 composti  
organici.**

# Un percolato giovane si presenta con un carico inquinante notevolmente maggiore di uno vecchio

Fattori causati dall'età della discarica:

- diminuzione del carico organico
- diminuzione della concentrazione dei metalli pesanti in soluzione, che precipitano sotto forma d'idrossidi e carbonati a seguito dell'aumentare del valore di pH e del decremento del potenziale redox.

# Variazioni del carbonio organico

- Nella fase acidogenica il Carbonio Organico Disciolto (DOC) nel percolato è costituito per oltre il 95% da acidi grassi volatili e solo in piccola parte da composti ad alto peso molecolare.

# Variazioni del carbonio organico

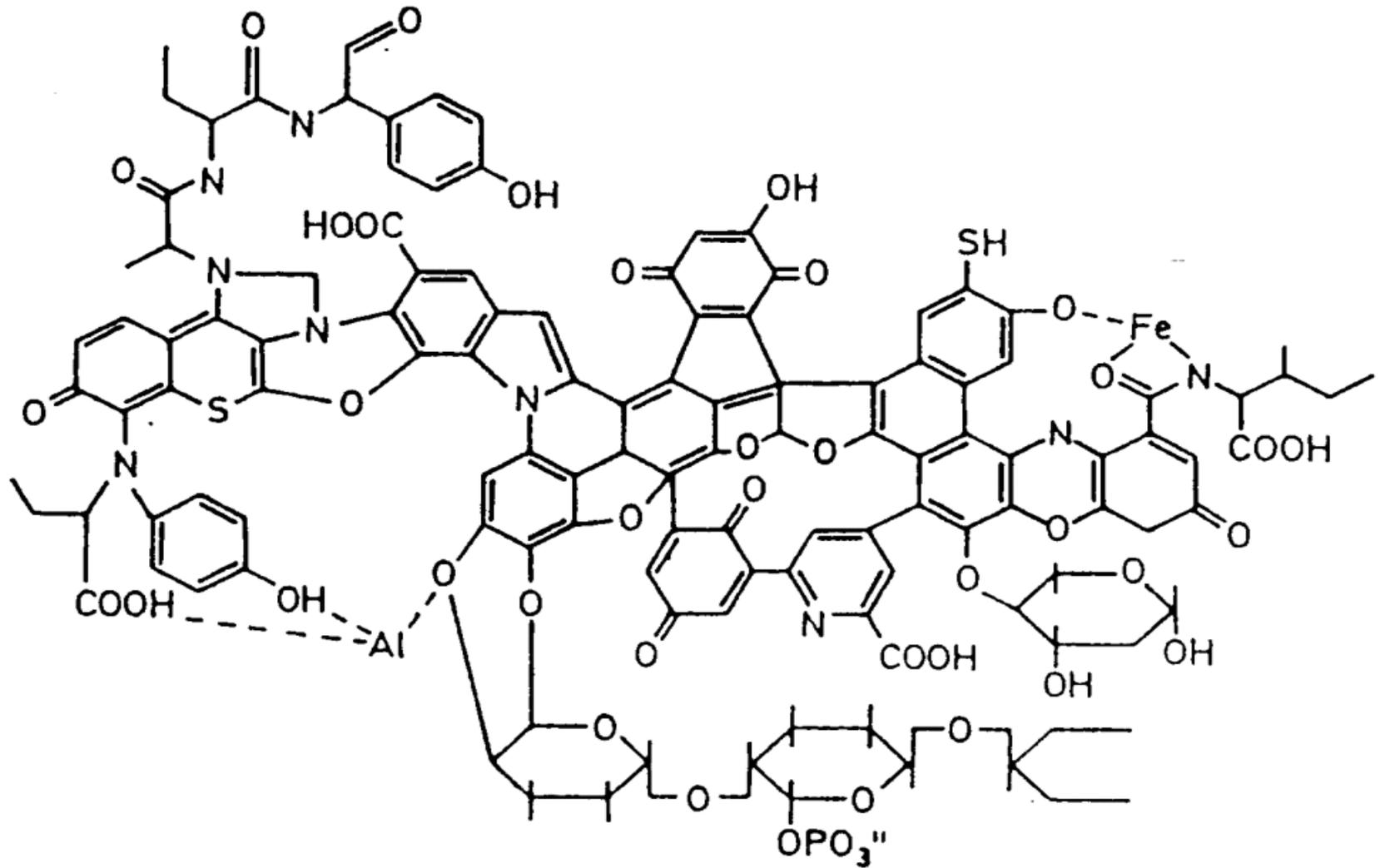
- Nella fase metanogenica una frazione importante del DOC (può arrivare al 30-60%) è rappresentata da composti ad elevato peso molecolare, in particolare acidi fulvici e umici

# Acidi humici

Sono macromolecole ricche dei seguenti gruppi funzionali:

- Carbossilici
- Alcolici
- Fenolici, chinonici, eterociclici
- Amminici, ammidici

# Possibile struttura di un acido humico



# *Principali parametri chimico-fisici di percolati (medie di 70 discariche)*

<b>Parametri</b>	<b>FASE ACIDA</b>	<b>FASE METANIGENA</b>
<b><i>pH</i></b>	<i>4.5 - 7.5</i>	<i>7.5 - 9</i>
<b><i>BOD5</i></b>	<i>4000 - 40000</i>	<i>20 - 550</i>
<b><i>COD</i></b>	<i>6000 - 60000</i>	<i>500 - 4500</i>
<b><i>BOD5/COD</i></b>	<i>0.58</i>	<i>0.06</i>
<b><i>Ferro</i></b>	<i>20 - 2100</i>	<i>3-280</i>
<b><i>Manganese</i></b>	<i>0.3 - 65</i>	<i>0.03 - 45</i>
<b><i>Zinco</i></b>	<i>0.1- 120</i>	<i>0.03 - 4</i>

*Metalli pesanti dei percolati*  
(medie di 70 discariche)

	Unità di misura	MIN	MAX
<i>arsenico</i>	µg/l	5	1.600
<i>cadmio</i>	µg/l	0,5	140
<i>cobalto</i>	µg/l	4	950
<i>cromo</i>	µg/l	30	1.600
<i>mercurio</i>	µg/l	0,2	170
<i>nichel</i>	µg/l	20	2050
<i>piombo</i>	µg/l	8	1020
<i>rame</i>	µg/l	4	1400

# Discarica di Roncigliano vista come giardino dell'Eden



# Le discariche reali

