

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902040345A1

Publication Date

20131010

Applicant

DEPURACQUE S.R.L.

Title

PROCEDIMENTO DI RECUPERO DI SOSTANZE UMICHE DA PERCOLATO  
PROVENIENTE DA DISCARICA DI RIFIUTI SOLIDI URBANI O ASSIMILABILI E  
SOSTANZA UMICA OTTENUTA CON IL PROCEDIMENTO.

## D E S C R I Z I O N E

dell'invenzione avente per titolo:

"Procedimento di recupero di sostanze umiche da percolato proveniente da discarica di rifiuti solidi urbani o assimilabili e sostanza umica ottenuta con il procedimento"

della DEPURACQUE S.R.L. a Chieti

depositata il 10 aprile 2012 presso la Camera di Commercio dell'Industria, dell'Artigianato e dell'Agricoltura di Venezia.

La presente invenzione concerne un procedimento di recupero di sostanze umiche da percolato proveniente da discarica di rifiuti solidi urbani o assimilabili ed una sostanza umica ottenuta con il procedimento.

Le sostanze umiche (HS) sono sostanze organiche complesse di  
5 struttura variabile ed ancora non ben completamente definita (struttura sovramolecolare, macromolecolare), costituita da catene ramificate di gruppi prevalentemente, ma non esclusivamente, aromatici, mono- e policiclici, anche eterociclici, con gruppi funzionali prevalentemente carbossilici, fenolici, ed idrossilici, ma anche eterici, esterici, amminici, ecc..

10 Queste sostanze sono classificate in funzione della "solubilità" (più precisamente della capacità di formare "sol" colloidali) in acqua a diversi pH (pH 0-7 acido; pH 7 neutro; pH 7-14 basico) come di seguito indicato:

- acidi Umici (HA) insolubili a pH acido e solubili a pH basico
- acidi fulvici (FA) solubili a pH acido e basico
- 15 - umine insolubili a pH acido e basico

Queste caratteristiche di solubilità consentono di estrarre le sostanze umiche dai minerali carboniosi come la Leonardite, la lignite, la torba ed anche, proposte recenti, dal compost prodotto da trasformazione e stabilizzazione di rifiuti organici quali la frazione organica dei rifiuti solidi  
20 urbani (R.S.U.) in impianti controllati.

La Leonardite, che si forma nella lenta decomposizione delle sostanze organiche (in particolare la lignina) è la fase ancora ossidata, superficiale, più recente, della trasformazione geochimica delle sostanze organiche vegetali in torba e lignite. Essa è particolarmente ricca di HS, che sono estratte in  
25 soluzione acquosa basica con idrossido di potassio (pH 9-12). Queste soluzioni, che possono contenere sali inorganici solubili in acqua basica in

quantità variabili, secondo le zone di origine, sono normalmente commercializzate, con varie concentrazioni in HS, in particolare quali ammendanti in agricoltura. Infatti le HS modificano le caratteristiche dei terreni e migliorano la crescita e la salute delle più svariate colture agricole  
5 sia per trattamento sul terreno, sia per applicazioni fogliari.

In particolare le HS migliorano:

- la capacità di ritenzione idrica del suolo;
- la struttura e la fertilità del suolo; grazie all'effetto chelante dei gruppi funzionali presenti nelle HS è evitato il dilavamento dei nutrienti e dei  
10 microelementi (ferro, calcio, fosforo etc.) ed aumentata la loro disponibilità nel tempo a vantaggio della crescita e della salute delle piante.

Le HS sono praticamente non biodegradabili: esse sono costituite da macromolecole di medio (FA) ed alto peso molecolare (HA) con parti idrofobiche e gruppi funzionali idrofilici in parte acidi ed esibiscono, nelle  
15 forme salificate con metalli alcalini, proprietà tensioattive che ne consentono l'impiego anche come tensioattivi nel lavaggio di terreni e suoli per la loro decontaminazione da idrocarburi e/o metalli pesanti utilizzando anche le loro proprietà chelanti su vari metalli pesanti.

Sostanze simili alle HS, ma non di origine naturale, sono state  
20 ottenute per ossidazione controllata del carbone e proposte come ammendanti agricoli o per l'inertizzazione di ceneri industriali ricche di metalli pesanti.

E' noto che il percolato da discariche di R.S.U. può contenere, in funzione della qualità dei rifiuti conferiti e del grado di maturazione della  
25 discarica, della piovosità, quantità (0,05-5% in peso) di HS oggi ritenute interessanti ai fini industriali e commerciali; tuttavia il loro recupero diretto dal

percolato con le metodologie note non consente di ottenere a costi competitivi un prodotto esente dai vari contaminanti presenti nel percolato, con particolare riguardo ai composti azotati ed ammoniacali, e pertanto poco idoneo ad essere impiegato similmente alle HS ottenute per le vie descritte in  
5 precedenza.

Lo scopo della presente invenzione è quello di realizzare un procedimento che consenta di ottenere dal percolato di discarica di R.S.U. e rifiuti assimilabili HS di qualità commerciabile, realizzando il minor consumo di reagenti (acidi, additivi) ed utilizzando tecnologie semplici, integrabili ed  
10 utilizzabili, anche quelle esistenti, con bassi costi di investimento e gestione.

Per raggiungere tale scopo è necessario considerare quanto di seguito esposto.

La concentrazione di HS nel percolato si modifica con il tempo (l'età) di attività della discarica di R.S.U.; considerando le fasi di degradazione biologica che si susseguono sulla componente organica del rifiuto una volta  
15 messo a dimora in discarica, si hanno notoriamente:

- una prima breve fase di biodegradazione aerobica, principalmente dovuta all'ossigeno interstiziale, durante la quale vi è scarsa produzione di percolato, né di HS;
- 20 - una seconda prolungata fase di degradazione anaerobica a sua volta divisa nelle seguenti fasi successive:
  - a) fase acidogenica, in cui si formano per fermentazione acidi grassi volatili ed anidride carbonica, con conseguente diminuzione del pH. Si forma una grande quantità di percolato con pH acido (5-6) con BOD<sub>5</sub>  
25 elevato, elevata concentrazione di sali, mobilitazione di metalli pesanti ma scarsa presenza di HS;

- b) fase acetogenica, in cui si formano per fermentazione acidi volatili a catena corta, poi ulteriormente degradati per mezzo dei batteri acetogenici ad acido acetico, a sua volta substrato dei batteri metanigeni. Si ha produzione di metano, diminuzione di idrogeno e anidride carbonica e aumento del pH. Il percolato presenta una minore concentrazione di metalli e di BOD<sub>5</sub> rispetto alla fase precedente ed un aumento della concentrazione di HS e di ammoniaca;
- c) fase metanigena, in cui si forma metano in grande quantità per prevalenza di batteri metanigeni idrogenofilici e soprattutto acetofilici (responsabili della produzione del 70% di metano). Questa fase caratterizza la “maturità” della discarica: il percolato presenta pH neutro-alcalino (7-10); basse concentrazioni di acidi volatili e di solidi disciolti (basso BOD<sub>5</sub>), bassa mobilità di metalli pesanti (ad esempio Fe, Zn), elevata concentrazione di ammoniaca, massima concentrazione di HS.

Il percolato di discarica “matura” è infatti riconoscibile visivamente dal colore bruno scuro tipico delle HS (HA colore bruno-nero; FA colore giallo-bruno). Studi condotti sulla natura chimica e strutturale delle HS ricavate dal percolato di diverse discariche di R.S.U. mediante analisi chimico-fisiche (spettroscopia UV, FTIR, NMR, etc) hanno evidenziato che queste sono simili, ma non uguali, a quelle ottenute dall'estrazione da Leonardite, torba, lignite, compost.

Nel trattamento di depurazione dei percolati di discarica, le HS sono prevalentemente rimosse assieme agli idrossidi ed ai carbonati basici dei metalli pesanti per precipitazione/ chiariflocculazione con sali di alluminio e di ferro, idrossido di calcio, flocculanti organici etc., cui possono seguire

tecnologie con membrane (ultrafiltrazione, osmosi inversa) che risultano però facilmente intasabili dalle HS. I fanghi prodotti dalla depurazione dei percolati sono di solito riciclati in discarica o smaltiti altrimenti, non essendo economicamente conveniente recuperare le HS con una sufficiente qualità commerciale.

Il percolato "maturo" è già una soluzione basica di HS ed è normalmente classificato, secondo la normativa italiana ed europea, come "rifiuto da percolato, speciale non pericoloso" (codice CER 190703). Inizialmente è anche prevista una eventuale filtrazione al fine di garantire gli eventuali "solidi sospesi" a livelli bassi, inferiori a 500 mg/Litro, essendo noto che taluni microinquinanti organici pericolosi, quali per esempio le policloro-dibenzodiossine ed i policlorodibenzofurani, se presenti, sono praticamente adsorbiti nel particolato insolubile ( solidi sospesi).

Scopo dell'invenzione è quello di recuperare le HS da tale soluzione e purificarle dalle contaminazioni eventualmente presenti che non le rendono adatte a ciascun specifico impiego.

Nella presente invenzione si è trovato che, se invece di trattare il percolato maturo a pH 7-10 con acido inorganico, ad esempio acido solforico, fino alla completa precipitazione delle HS a pH 2-2.5, si esegue la stessa operazione sul percolato dopo averlo concentrato da dieci a venti volte per evaporazione, ad esempio sottovuoto, è sufficiente utilizzare una quantità di acido inorganico pari a circa un quarto di quella che si sarebbe impiegata trattando la stessa quantità di percolato non concentrato. Tale riduzione di circa quattro volte del consumo specifico di acido si ottiene grazie alla significativa diminuzione della alcalinità del percolato durante il procedimento di concentrazione, a causa della decomposizione termica dei bicarbonati ed in

particolare del bicarbonato ammonico, tipicamente presente in elevata concentrazione nel percolato maturo, in ammoniaca ed anidride carbonica, allontanati poi dal percolato per evaporazione.

Altro vantaggio di operare la precipitazione acida delle HS sul  
5 percolato concentrato per evaporazione, ad esempio sotto vuoto, è la  
pressoché totale assenza nel percolato concentrato, e conseguentemente  
nelle HS precipitate da questo, di eventuali contaminanti volatili, sia organici  
(acidi carbossilici, idrocarburi, altre sostanze organiche alifatiche/aromatiche,  
anche alogenate, anche azotate) che inorganici (in primis ammoniaca); questo  
10 facilita la successiva fase di purificazione delle HS al fine di ottenere HS di  
qualità commerciale.

Altro vantaggio è che la fase di precipitazione delle HS con acido può  
essere eseguita a caldo, 50-100°C, alla temperatura di scarico del percolato  
concentrato dall'evaporatore, senza aggiuntivi costi energetici, migliorando la  
15 morfologia del precipitato e l'efficienza delle successive fasi di separazione  
solido-liquido e purificazione per lavaggio con acqua, anche acidificata con  
acido inorganico a pH: <7 aventi lo scopo di ridurre le impurezze quali i sali  
inorganici ed i composti organici solubili in acqua.

Altro vantaggio di operare sul percolato concentrato è che nella fase di  
20 evaporazione esso subisce un trattamento termico con temperature di 50-  
130°C per un tempo medio di residenza elevato (2-7 ore) con conseguente  
riduzione della carica batterica iniziale, che viene ulteriormente ridotta anche  
nella successiva fase di acidificazione a pH 2, ottenendo un prodotto  
praticamente esente da batteri pericolosi, ad esempio Escherichia coli e  
25 salmonelle.



Infine la presente invenzione, oltre alle vantaggiose implicazioni economiche (le HS sono un prodotto di pregio che, oltre agli attuali impieghi sopra citati, potrà trovare in futuro ulteriori proficue applicazioni) ha anche una elevata valenza ambientale, poiché, da un rifiuto, recupera sostanze  
5 altamente eco-compatibili, particolarmente utili per il recupero e risanamento dei terreni aridi e/o fortemente dilavabili, favorendo la conversione di anidride carbonica in biomassa vegetale da destinare a scopi alimentari o alla costituzione di fonti di energia rinnovabili con conseguente riduzione dell'immissione di questo gas-serra in atmosfera.

10        Tale scopo è raggiunto secondo l'invenzione con un procedimento di recupero di sostanze umiche da percolato proveniente da discarica di rifiuti solidi urbani o assimilabili come descritto nella rivendicazione 1.

La presente invenzione viene qui di seguito ulteriormente chiarita in una sua preferita forma di pratica realizzazione con riferimento all'allegato  
15 schema a blocchi e ad alcuni esempi riportati a scopi esemplificativi e non limitativi

Come si vede dallo schema a blocchi il procedimento secondo l'invenzione prevede che il percolato proveniente da una discarica di R.S.U. o assimilabili in fase di "maturazione", se contiene dei solidi sospesi venga  
20 inizialmente filtrato con idonei filtri quali per esempio filtri a sabbia, micro filtri, decantatori, centrifughe fino ad ottenere una concentrazione di "solidi sospesi" inferiore a 500 mg/litro (determinati col metodo IRSA-CNR 2090) allo scopo di rimuovere eventuali sostanze organiche contaminanti quali per esempio le policlorodibenzodiossine ed i policlorodibenzofurani che, se  
25 presenti, sono notoriamente adsorbite nel particolato solido sospeso.

Il particolare percolato presenta pH neutro o basico (pH 7-10), di colore bruno, contiene una quantità di sostanze organiche maggiore del 0.1 % in peso, determinate come differenza fra il residuo secco a 105°C (R105) ed il residuo secco a 600°C (R600), determinati secondo il metodo IRSA Q64(2) 84 met.02 ed in particolare di Carbonio Umico maggiore dello 0,05% in peso, 5 determinato col metodo DM 23-01-91 S.O.G.U, n. 29/91.

Il percolato viene quindi sottoposto ad una fase di evaporazione, anche sotto vuoto ed in continuo, ad una pressione di 5-200 KPa, temperatura di 50-130°C, meglio in continuo in multiplo effetto, per un tempo medio di 10 residenza di 2-7 ore, fino ad ottenere un residuo liquido con volume ridotto pari a 1/5 – 1/20 del volume iniziale del percolato, con pH 8-11 basico.

Il percolato concentrato contiene tutte le sostanze umiche HS in soluzione, in particolare HA solubili in ambiente basico, FA e sali inorganici, in particolare cloruri, solfati, fosfati, silicati alcalini (Sali di Na, K) e alcalino- 15 terrosi (Sali di Ca, Mg).

L'acqua di condensa della fase di evaporazione-concentrazione contiene tutte le sostanze contaminanti volatili presenti nel percolato di partenza, quali ammoniaca, sostanze organiche volatili, idrocarburi, sostanze organiche alogenate. Tali sostanze vengono eliminate dall'acqua di condensa 20 in una successiva fase di strippaggio/assorbimento che permette inoltre di recuperare una soluzione di solfato ammonico riutilizzabile nell'industria. L'acqua di condensa così purificata può essere utilizzata nella fase di lavaggio acido delle HS grezze o scaricata in pubblica fognatura, acque superficiali, suoli, previo eventuale ulteriore trattamento di depurazione con 25 processi noti, ad esempio ossidazione, adsorbimento su carbone attivo,

ultrafiltrazione, osmosi inversa, etc., per raggiungere i limiti di contaminazione consentiti allo scarico.

Il percolato concentrato viene sottoposto ad una fase di acidificazione con aggiunta di una soluzione acquosa di acido inorganico per esempio acido solforico concentrato al 37,5 %p., acido cloridrico al 37,5 %p., acido fosforico al 75%p., a temperatura compresa tra temperatura ambiente e quella di ebollizione del percolato concentrato, sotto agitazione, in precipitatore discontinuo o continuo, ad esempio a tre stadi, con dosaggio in continuo di acido in linea, in controllo di pH, e sotto agitazione, ad esempio a ricircolo con miscelatori statici, sino a completa precipitazione di un solido fioccoso di HS a pH 1-3, preferibilmente 2,0 stabile (costante); la quantità di acido necessaria varia con il tipo di percolato ed il tipo di acido: per esempio per un percolato maturo può essere, per acido solforico al 37,5%p., pari a circa il 10% in volume del volume di percolato concentrato.

La precipitazione delle HS inizia a pH 4,5-4,0 con possibile formazione di schiume che possono essere ridotte e controllate con aggiunte di piccole quantità di antischiuma, per esempio del tipo siliconici; il sistema di acidificazione e precipitazione è provvisto di mezzi di agitazione, sfiato e trattamento di vapori ed incondensabili quali per esempio anidride carbonica, acido solfidrico ed eventuali sostanze di acidi deboli inorganici ed organici volatili alle condizioni di pH e temperatura suddette; pertanto anche questa fase contribuisce alla purificazione delle HS da sostanze che ridurrebbero la loro qualità, per esempio solfuri pericolosi e di odore sgradevole.

Le HS vengono quindi sottoposte ad una fase di separazione solido / liquido ottenuta con una o più di note tecnologie quali la filtrazione, anche sotto vuoto, centrifugazione, decantazione, flottazione etc. Per migliorare

l'efficienza di queste operazioni può essere opportuno aggiungere piccole quantità, generalmente inferiori a 1,0% in vol. di agenti flocculanti polimerici quali per esempio poliacrilati, polielettroliti cationici a base poliacrilammide, additivi che comunque non influenzano la qualità del prodotto finale.

5           Al termine di queste fasi si ottiene:

- una soluzione di sali inorganici, acida a pH 1-3 preferibilmente 2,0, in quantità di 20-90 % in vol. della sospensione precedentemente ottenuta per acidificazione, contenente una parte degli acidi fulvici (FA) (colorazione gialla) ed altre sostanze organiche non volatili idrosolubili  
10       presenti nel percolato di partenza; tale soluzione viene inviata ad una sezione di neutralizzazione a pH superiore a 4 e successivamente a smaltimento o a una fase di concentrazione e cristallizzazione per la separazione per precipitazione, in particolare dei sali dei metalli alcalini e pesanti, principalmente cloruri e solfati, mentre le acque di condensa, sono  
15       recuperate e riciclate alla sezione successiva di lavaggio o inviate a scarico previo eventuale trattamento,
- una sospensione concentrata di HS grezze acida, pH 1-3, preferibilmente 2,0, in quantità di 80-10 % in vol. della sospensione di HS grezze precedentemente ottenuta per acidificazione del percolato concentrato,  
20       con residuo secco a 105 °C di 10-80% in peso di HS grezze, costituite in maggior parte da HA, in misura minore da FA. Le HS grezze vengono successivamente disciolte come umati alcalini solubili per aggiunta di una soluzione acquosa di idrossido alcalino, preferibilmente di potassio, fino a pH 5,0-10,0 preferibilmente pH 7,0; risulterà una soluzione acquosa di HS  
25       grezze che, eventualmente diluita, potrà essere utilizzata come ammendante in agricoltura dopo verifica qualitativa e quantitativa del

rispetto dei limiti analitici previsti dalle normative vigenti per i prodotti di simile origine quali i fanghi da depuratori di acque reflue municipali ed i “compost” da frazione organica di R.S.U..

Se ritenuto necessario, prima di essere disciolte con soluzione  
5 acquosa di idrossido alcalino, le HS grezze vengono purificate con lavaggi con acqua, anche derivante dalla purificazione delle condense prodotte nei processi di evaporazione del presente procedimento (Fig. 1), anche acidificata a pH <7, con acido inorganico, per esempio acido solforico e/o acido cloridrico e/o acido fosforico, il tutto con tecnologie note con lavaggi a cicli od in  
10 continuo.

Si ottiene una sospensione di HS purificate con residuo secco a 105 °C di 10-80 % in peso, preferibilmente 40%, a pH 5-7, e con bassa salinità espressa con residuo secco a 600°C, inferiore al 15 % in peso, preferibilmente 5 %p.

15 Se ritenuto necessario, la soluzione acquosa di HS grezze o purificate solubilizzate come umati alcalini, può essere ulteriormente purificata mediante trattamenti noti con prodotti solidi adsorbenti quali carboni attivi, caolini, argille, etc. al fine di rimuovere gli eventuali microinquinanti organici quali per esempio gli alchilftalati, in particolare 2etil-esilftalato, nonil- e ottil-fenoli,  
20 bisfenolo A.

La soluzione acquosa di HS grezze o purificate come sopra descritto, oltre che essere utilizzata, previa eventuale diluizione, come ammendante dei terreni per coltivazioni in agricoltura nel rispetto dei limiti qualitativi quantitativi previsti dalle normative, può essere variamente trasformata nelle seguenti  
25 forme simili a quelle esistenti sul mercato delle HS:

- prodotto in polvere o granulato, umidità 10-30% p., ottenuto per essiccamento per esempio in vasche di lagunaggio ed esposizione all'aria, forni riscaldati con termoresistenze o a microonde, raggi infrarossi etc.,
- prodotto in soluzione di umati di ferro (II) che si ottiene per aggiunta di solfato ferroso alla soluzione basica,
- prodotto in sospensione o essiccato di umato di calcio o magnesio che si ottiene per aggiunta di  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ , o  $\text{MgO}$  o  $\text{Mg(OH)}_2$  fino a  $\text{pH} > 7$ , con precipitazione di umati di calcio o di magnesio insolubili a pH basico.

I seguenti esempi illustrano la presente invenzione senza limitarne il trovato.

#### Esempio 1)

A 100 ml di percolato t.q. (Camp.1p) proveniente da una discarica "matura" di R.S.U.,(A) filtrato, con solidi sospesi inferiori a 500 mg/L, di colore bruno scuro, avente le caratteristiche riportate in Tab.1, sono state aggiunte, a temperatura ambiente, sotto continua agitazione, quantità (ml) successive, incrementali, di una soluzione acquosa di acido solforico al 37,45 %p., densità 1,28 g/ml, misurando il pH con pH-metro dotato di elettrodo a vetro tarato e registrando i valori a pH costante, per ogni aggiunta di acido.

Inizialmente si osserva effervescenza con produzione di schiume che sono ridotte e controllabili con aggiunta di antischiuma siliconico ( 0.2 ml di soluzione al 10% di Dinapan 16WD). A pH: 4 circa si osserva l'inizio di formazione di un precipitato fioccoso di colore bruno, mentre il colore della soluzione schiarisce verso il giallo, finisce l'effervescenza e la formazione di schiume, si continua l'aggiunta di acido solforico.

A pH: 2, si è interrotto l'aggiunta di acido solforico ed una aliquota di sospensione è stata posta su una provetta e centrifugata a 3200 rpm per 10

minuti e separato il surnatante, soluzione limpida, a questo è stato aggiunto acido solforico, non è stato osservato ulteriore formazione di precipitato, pertanto la precipitazione è ritenuta praticamente completa. Tutto il prodotto ottenuto viene centrifugato in idonea apparecchiatura da laboratorio a 3200 rpm per 10 minuti ed il surnatante limpido viene separato dal precipitato, 5 sospensione di fondo, costituito da Sostanze Umiche (HS) grezze umide, gr.10, ( Camp.HS1) con le caratteristiche chimiche riportate in Tab.2.

Per il suddetto campione (1p) sono riportate in Tab.3 le quantità, espresse in volume ed in peso, di acido solforico al 37,45 %p. aggiunto ed i 10 valori di pH ottenuti dopo ogni aggiunta; a pH 2,2 sono stati impiegati 1,97 gr.di acido solforico puro (20,1 mgmoli) per 100 ml di percolato t.q.

2000 ml del suddetto percolato (Camp.1p) sono stati concentrati per evaporazione in apparecchiatura da laboratorio, Rotavapor, alla temperatura di 70 °C, sottovuoto alla pressione di 46 KPa per circa tre ore fino ad una 15 riduzione di volume di 11 volte ottenendo 182 ml di percolato concentrato (Camp.1pc, caratteristiche in Tab.1) di colore bruno scuro e 1818 ml di condense acquose. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, a 100 ml di percolato concentrato, Camp.1pc ( corrispondenti a 1100 ml di percolato t.q.), si aggiungono quantità di acido solforico e si misura il pH fino a completa 20 precipitazione di HS, secondo le stesse modalità ed osservazioni del Camp.1p, precedentemente descritto, dopo centrifugazione si sono ottenuti 41,8 gr. di precipitato umido di HS grezze (Camp.HS1c) con caratteristiche riportate in Tab.2.

In Tab. 3 sono riportati i volumi (ml) ed il peso ( gr.) di acido solforico impiegati vs. pH per: 25

1) Camp. 1p per 100 ml di percolato t.q.;

2) Camp. 1pc per 100 ml di percolato concentrato 11 volte (corrispondente a 1100 ml di percolato t.q.);

3) Camp. 1pc normalizzato a 100 ml di percolato t.q. (corrispondente a 9,09 ml di percolato concentrato);

5            Il confronto mostra che sono stati impiegati 5,71gr. (5,82 mgmoli) di acido solforico per 100 ml di percolato concentrato (1pc) che per calcolo corrispondono a 0,519 gr. (5,29 mgmoli) di acido solforico per 100 ml di percolato t.q. prima della concentrazione; mentre per il campione non concentrato (Camp.1p) è stato necessario una quantità molto più elevata 1,97  
10 gr. (20,1 mgmoli) di acido solforico per 100 ml di percolato t.q. (Camp.1p) con un aumento di tale consumo di ca. 3,7 volte.

          In tab 2 si osservano le differenze fra le caratteristiche chimiche dei due campioni, in particolare il prodotto da concentrato (Camp.HS1c) evidenzia un residuo secco a 105°C più elevato, 23,50 %, buon livello di carbonio umico  
15 e fulvico, bassi livelli di metalli pesanti, un elevato livello di sali alcalini solubili (sodio, potassio) eventualmente riducibili con successivi lavaggi.

          Questo esempio evidenzia la novità dell'invenzione che consiste nell'effettuare l'innovativa precipitazione acida sul percolato concentrato ottenuto per evaporazione termica, ottenendo un'importante riduzione della  
20 quantità di acido necessaria con conseguente vantaggio economico.

          Riguardo la possibile contaminazione da composti organici pericolosi del percolato t.q. (Camp.1p) e del relativo concentrato (Camp.1pc) in tali campioni sono stati ricercati, con metodi analitici normati di adeguata sensibilità e specificità, anche:

25        - policlorobifenili (PCB);



- idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (naftalene, benzo(e)pirene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pirene, indeno(123cd)pirene, dibenzo(ah)antracene, benzo(ghi)perilene, 5 dibenzo(al)pirene, dibenzo(ae)pirene, dibenzo(ai)pirene, dibenzo(ah)pirene);
- composti alifatici alogenati cancerogeni (bromoformio, 1,2-dibromometano, clorodibromometano, bromodiclorometano);
- composti alifatici clorurati non cancerogeni (1,1-dicloroetano, 1,2- 10 dicloroetilene, 1,1,1-tricloroetano, 1,2-dicloropropano, 1,1,2-tricloroetano, 1,2,3-tricloropropano, 1,1,2,2-tetracloroetano);
- composti alifatici clorurati cancerogeni (clorometano, diclorometano, cloroformio, cloruro di vinile, 1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetilene, tricloroetilene, tetracloroetilene);
- 15 - composti aromatici clorurati (clorobenzene, 1,2-diclorobenzene, 1,4-diclorobenzene, 1,2,4-triclorobenzene);
- solventi organici aromatici (benzene, toluene, etilbenzene, stirene, xileni, isopropilbenzene).

I risultati relativi per tutti i suddetti composti organici sono stati di 20 contenuti inferiori ai limiti di rilevabilità dei metodi analitici di 1 mg/Kg. Sono risultati inferiori ai rispettivi limiti di quantificazione analitica anche:

- idrocarburi totali (< 10 mg/Kg);
- idrocarburi C<12 (< 5 mg/Kg);
- idrocarburi C>12 (< 5 mg/Kg).

Pertanto, anche dopo concentrazione di 11 volte il percolato di discarica "matura" (A) non ha mostrato contaminazione dai suddetti composti organici pericolosi con i limiti di quantificazione analitica specificati.

Esempio 2)

5           2000 ml di percolato di discarica "matura" (A) come da esempio 1), sono stati concentrati in laboratorio con le modalità, temperatura e pressione come da esempio 1), ottenendo 166 ml di percolato concentrato 12,5 volte (Camp.2pc).

10           Su una aliquota di 100 ml del suddetto percolato concentrato si sono aggiunte, sotto agitazione a temperatura ambiente (20 °C), quantità successive di acido fosforico al 75 %p (d:1,5) misurando il pH in continuo, come nel precedente esempio, le quantità in volume ed in peso (ml e gr) vs. pH sono riportate in tab.4. per i 100 ml di percolato concentrato e per la quantità di 8 ml di concentrato corrispondente a 100 ml di percolato t.q. non  
15           concentrato.

Si osserva che la precipitazione di HS inizia, similmente all'esempio 1), a pH 4.4 e finisce a pH 2,3; acido fosforico impiegato è 143 mgmoli per 100 ml di percolato concentrato e di 11,48 mgmoli per 100 ml di percolato t.q.

20           Per migliorare la filtrabilità del precipitato è stato aggiunto a quest'ultimo una soluzione di flocculante, Idrapol C180 (80 mg/100ml), dopo agitazione, si è filtrato su filtro di carta (fascia nera) sottovuoto ( 0,8 KPa di pressione residua), si sono ottenute HS umide per 31,7 % p/p del percolato concentrato, con residuo secco a 105°C (R105): 26%p.

25           L'impiego dell'acido fosforico consente di ottenere HS contenenti fosfati che normalmente sono impiegati come concimi in agricoltura,

consentendo anche una valorizzazione delle materie prime impiegate nella presente invenzione.

Esempio 3)

E' stato utilizzato un percolato concentrato industriale ottenuto per  
5 evaporazione termica, sottovuoto, presso un impianto operante in una  
discarica "matura" (B) avente le seguenti caratteristiche:

pH: 9,6

residuo secco 105°C (R105) : 14,4 %p.

residuo secco 600°C (R600) : 10,0 %p.

10 sostanze organiche (R105-R600): 4,37 %p.

cloruri ( Cl): 3,9 %p.

solforati (SO<sub>4</sub>): 0,4 %p.

200ml del suddetto percolato (Camp.3pc) sono stati riscaldati a 65°C,  
allo scopo di simulare la possibile precipitazione per acidificazione alla  
15 temperatura di uscita dal concentratore, quindi mantenendo riscaldato il  
campione sono state aggiunte quantità progressive, con le stesse modalità  
riportate nell'esempio 1), di acido solforico al 37,45%p, misurando il pH in  
continuo, a fine precipitazione, pH: 2,2 sono stati necessari 22 ml di acido  
solforico (pari all' 11% in volume del percolato concentrato).

20 Nella Tab. 5 sono riportate le quantità, espresse in volume ed in peso,  
di acido solforico al 37,45 %p. aggiunto a 100ml di percolato concentrato  
(Camp.3pc) ed i valori di pH ottenuti dopo ogni aggiunta; in totale sono state  
necessari 53,8 mgmoli/100ml di percolato concentrato, valore molto simile a  
quello riscontrato nell'esempio 1) di 58,2 mgmoli/100 ml di un diverso  
25 percolato concentrato.

Dalla sospensione ottenuta si sono separate per centrifugazione, come da esempio 1), le HS umide, grezze, (7,1 %p di Camp.3pc ) con residuo secco 105 °C : 28,9 %p; residuo secco 600°C: 17,1 %p; (R105-R600) : 10,8 %p;

5 Il surnatante, soluzione limpida di colore giallo-bruno, è il 92,9%p con R105: 14,67%p e R600: 12,5%p; (R105-R600): 2,17%p.

Allo scopo di verificare l'efficienza di purificazione dai sali solubili mediante lavaggi con acqua, al precipitato, separato per centrifugazione, di HS è stata aggiunta una pari quantità (rapporto 1/1 in peso) di acqua  
10 acidificata a pH:1 con acido solforico; dopo normale miscelazione per agitazione, si centrifuga separando il surnatante costituito da una soluzione limpida gialla, dal precipitato lavato di HS; su entrambe le frazioni sono stati determinati: R105; R600; cloruri, solfati; i lavaggi per sequenze successive sono stati quattro.

15 In Tab. 6 sono riportati i risultati analitici, nella quale si osserva:  
nel surnatante le quantità estratte si riducono di circa il 50%p per ogni lavaggio in accordo col rapporto 1/1 p di lavaggio; dopo il 4° lavaggio si nota che i valori delle determinazioni effettuate sono ridotti a circa il 10% dei valori iniziali, indici di una soddisfacente capacità di estrazione dei sali  
20 solubili;

nelle HS precipitate si nota che al 4° lavaggio R105 si è ridotto del 10,7%p; R600 si è ridotto del 10,4%p, mentre le sostanze organiche, (R105-R600) sono 11,5%p, praticamente invariate. Questi risultati dimostrano la possibilità di purificare le HS dai Sali solubili con lavaggi con  
25 acqua, meglio acidificata. In un sistema di tecnologie integrate, è possibile utilizzare l'acqua che proviene dalle condense della fase di concentrazione

termica, anche sottovuoto, come indicato nello schema di processo di Fig.1.

Esempio 4)

A 25 kg di percolato concentrato industriale (Camp.4pc), proveniente  
5 dall'impianto operante presso la stessa discarica (B) dell'esempio 3) ma di diverso periodo, con le seguenti caratteristiche:

pH:	9,6
densità:	1,1 g/ml
Residuo secco 105°C (R105):	13.8 %p
10 Residuo secco 600°C (R600):	10. 5%p
sostanze organiche (R105-R600):	3,3%p
calcio (Ca):	0,22 %p
sodio (Na):	3.0 %p
magnesio (Mg)	0.1 %p

15 sono stati aggiunti, sotto agitazione, 20ml di soluzione di antischiuma siliconico impiegato in esempio 1), e, lentamente controllando l'effervescenza e le relative schiume, alla temperatura ambiente di 20°C, 2,7 litri di acido solforico al 37,45 %p fino a pH: 2,1; si è ottenuto un precipitato fioccoso, bruno-scuro, al quale viene aggiunto 25 gr. di flocculante Idrapol C180;. il  
20 prodotto viene mantenuto sotto agitazione per 1 ora e successivamente filtrato per gravità su tela in polipropilene non tessuto, tipo Polyfelt TS20(4.01), separando il precipitato ed ottenendo 2,5 Kg di HS umide grezze.

Si preleva una frazione di 10gr. di HS umide grezze e si procede a lavaggi con acqua acidificata a pH:1 con acido solforico in rapporto 1/1 v/v di  
25 HS umide/acqua con successiva centrifugazione e separazione del precipitato; in totale sono stati eseguiti a step successivi quattro lavaggi per la

purificazione dai Sali solubili in acqua. Si ottiene un campione di HS purificate (Camp.HS4). I risultati dell'analisi del Camp.HS4, espressi in %p sul residuo secco a 105°C, e le metodologie utilizzate sono riportati in tab.7. Si osserva in particolare l'elevato residuo secco a 600°C (17.3%p) ed elevati contenuti in calcio (Ca) (9.5%p) e solfato (SO<sub>4</sub>) (30.5 %p), fra loro in rapporto molare (0.7:1) tale da far ipotizzare la presenza della maggior parte di ione solfato (SO<sub>4</sub>) come solfato di calcio (CaSO<sub>4</sub>).

La composizione del Camp.HS4, parzialmente riprodotta sotto, evidenzia poi un ridotto contenuto di cloruro (Cl), di sodio (Na) e potassio (K):

10	solfati (SO <sub>4</sub> ):	30.5 %s/s
	cloruri (Cl):	0.37 %s/s
	calcio(Ca):	9,5 %s/s
	silice (SiO <sub>2</sub> ):	5.9 %s/s
	sodio (Na):	0.22 %s/s
15	potassio (K):	0.08 %s/s

Si osserva pertanto che con le HS precipitano, per acidificazione con acido solforico, i solfati dei metalli alcalino terrosi, in particolare il solfato di calcio, e la silice colloidale. Tali composti sono insolubili nell'acqua acidificata a pH:1 con acido solforico utilizzata per i lavaggi, mentre i Sali dei metalli alcalini, in particolare cloruri (Cl) di sodio (Na) e potassio (K) sono presenti in concentrazione complessivamente inferiore all'1%.

Si osserva che solfato di calcio (CaSO<sub>4</sub>) e silice colloidale (SiO<sub>2</sub>) sono anche usati come ammendanti, correttori di pH dei terreni in agricoltura (solfato di calcio), e pertanto da percolati ricchi di calcio si possono ottenere con la stessa tecnologia miscele di prodotti che possono svolgere più funzioni utili in agricoltura.

Una piccola aliquota del campione HS4, è stata essicata in stufa, in aria, a 105°C fino a peso costante, per due ore, circa 0.6 gr. sono stati miscelati con circa 200 mg di bromuro di potassio (KBr) e prodotta una pastiglia per compressione; su questa è stato eseguito uno spettro in FT-IR, 5 riportato in Fig.2 (spettro N.1) a confronto con gli spettri di pastiglie in KBr, prodotte con la stessa preparativa, di un campione di HS commerciale estratto da leonardite (COM2) (spettro N.2) e di uno standard di solfato di calcio (spettro N.3). Il confronto tra gli spettri evidenzia nello spettro N.1 la contemporanea presenza delle bande di assorbimento caratteristiche di HS 10 commerciale (COM2) e di quelle del solfato di calcio, confermando la presenza di quest'ultimo nel Camp.HS4.

Riguardo la possibile contaminazione da composti organici non volatili pericolosi, Si osserva in Tab. 7-1 che anche nel percolato da discarica (B) e nelle HS purificate la maggior parte di quelli ricercati non sono presenti a 15 concentrazioni superiori al limite di quantificazione delle tecniche analitiche utilizzate e quelli rilevati lo sono a concentrazioni inferiori ai limiti normativi vigenti in Italia e nell'Unione Europea relative all'uso come ammendante in agricoltura dei fanghi di depurazione, con particolare riguardo ai microinquinanti quali le policlorodibenzodiossine/furani (PCDD/PCDF), 2etil- 20 esilftalato, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB) .

Riguardo infine la contaminazione biologica nel percolato da discarica (B), nel percolato concentrato ottenuto da questa per evaporazione e nelle HU purificate HS4, le concentrazioni di coliformi totali riscontrati passano da 18000 UFC/100mL nel percolato ad <1 UFC/100mL sia nel percolato 25 concentrato che nelle HU purificate HS4. Ciò dimostra come il processo di concentrazione del percolato per evaporazione termica sottovuoto condotta a

temperatura elevata sia efficace nella sterilizzazione del percolato concentrato. Una ulteriore garanzia di sterilizzazione delle HU precipitate è il trattamento acido fino a pH 2 del percolato concentrato.

Le salmonelle invece non sono state rilevate né nel percolato da  
5 discarica (B), né nel percolato concentrato, né nel campione di HU purificate HS4.

#### Esempio 5)

A 200 ml di percolato concentrato industriale proveniente dalla  
medesima discarica ( B) degli esempi 3-4) ma di diverso periodo (Camp.5pc)  
10 con le seguenti caratteristiche:

pH:	10
residuo secco 105°C (R105) :	15,4 %p.
residuo secco 600°C (R600) :	11,1 %p.
sostanze organiche (R105-R600):	4,3 %p.
15 cloruri (Cl):	4.2 %p.
solforati (SO4):	0,6 %p.

Si aggiunge, sotto agitazione, con le modalità descritte nei precedenti  
esempi, 1ml di antischiuma (Dinapan16WD al 10%p) e progressive quantità di  
acido cloridrico al 37,45%p (densità: 1,186 g/ml) misurando il pH in continuo  
20 fino a completa precipitazione delle HS a pH: 2,0.

In Tab. 8 e Fig. 3 sono riportati i volumi e pesi (ml e gr.) di acido  
cloridrico vs. pH.

A pH: 4,3 si osserva l'inizio della precipitazione, come nei precedenti  
esempi, di un solido fioccoso, bruno-scuro, che si completa a pH:2,0. Sono  
25 stati utilizzati in totale 15,6 ml di soluzione di acido cloridrico al 37,45%p  
(d:1,186 gr/ml), 6,85 gr. di acido puro, corrispondenti a 3,42 gr. di acido per



100 ml di percolato concentrato (Camp.5pc) equivalenti a 95 mgmoli di acido (HCl).

Dopo l'aggiunta del flocculante e successiva centrifugazione, come nei precedenti esempi, si è separato un solido di HS umide grezze (Camp.HS5g) di 20,0 gr. pari al 10%p di (5pc) con residuo secco a 105°C del 25%p.

Dopo essiccamento a 105°C fino a peso costante, un'aliquota di HS5g è stata sottoposta a quattro lavaggi successivi con acqua acidificata a pH: circa 1 con acido cloridrico con le modalità descritte nell'esempio 4. Si è recuperato un solido di HS umide purificate (Camp.HS5) con residuo secco a 105°C del 36%p. Una volta essiccato a 105°C il campione HS5 ha un peso pari al 26% del peso di HS5g essiccato a 105°C da cui è stato ottenuto.

In Tab. 9, sono riportate le caratteristiche dei campioni HS5g ed HS5.

Da Tab. 9 si osserva che impiegando l'acido cloridrico per la precipitazione di HS si riduce drasticamente la presenza di solfato di calcio e di eventuali altri composti inorganici insolubili nelle HS purificate. Il campione HS5 presenta infatti un residuo secco a 600°C del 3.7% (pari al 10% del residuo secco a 105°C) mentre il campione HS4, ricco in solfato di calcio, presenta un residuo secco a 600°C del 17.3% (pari al 48% del residuo secco a 105°C).

Inoltre come mostrato negli esempi 1), 2) 3) anche in questo esempio è dimostrato che l'inizio della precipitazione avviene per pH inferiori a 5 e si completa per pH inferiori a pH: 2,5 per tipi di percolati diversi ed acidi inorganici diversi.

Piccole quote dei campioni HS5g ed HS5, essiccate in stufa, in aria, a 105°C fino a peso costante, per due ore, sono stati miscelati con bromuro di potassio e pastigliate, su queste sono stati eseguiti gli spettri in FT-IR,

similmente a quanto fatto per HS4 in esempio 4. In Fig.4 sono riportati lo spettro di HS5g (spettro N.1), di HS5 (spettro N.2) a confronto con lo spettro un campione di HS commerciale estratto da leonardite (COM2) (spettro N.3). Gli spettri di HS5g ed HS5 sono fra loro molto simili, evidenziando l'assenza  
5 di variazioni significative in seguito al processo di lavaggio. Entrambi presentano una buona sovrapponibilità con quello del prodotto commerciale.

In Fig. 5 sono riportati gli spettri N.1 e N.2 di Fig.4 assieme allo spettro N.4, ottenuto con analoghe modalità, dallo standard di HS denominato "Humic Acid" CAS 1415-93-6, sinonimi: NHA; pgs10; humic; enersol; agro-lig;  
10 humicacids; ulmicacids; Humic acid; Humifulvate; humification; Formula molecolare (minima)  $C_9H_9NO_6$ ; peso molecolare minimo: 227.17; materie prime: Lignite, idrossido di potassio, acido nitrico, idrossido di sodio. Gli spettri dei campioni HS5g ed HS5 mostrano buona sovrapponibilità anche con lo spettro del suddetto materiale di riferimento

15           Esempio 6)

20,0 Kg. di percolato t.q. di una discarica matura italiana (C) (Camp.6p) è stato concentrato in laboratorio di 18 volte, ottenendo 1,10 Kg. di percolato concentrato (Camp.6pc) con le modalità operative riportate nei precedenti esempi e con le caratteristiche riportate in Tab.10, nella quale per  
20 il concentrato (6pc) si rileva in particolare la netta riduzione dell'azoto ammoniacale e dei solfuri.

Al percolato concentrato (6pc) è stato aggiunto acido solforico al 37,45%p fino a pH: 2,0, con le stesse modalità riportate nell'esempio 4) ottenendo un precipitato fioccoso, bruno-scuro che separato, per  
25 centrifugazione, dal surnatante (soluzione limpida di acque madri), costituisce il campione di HS umide, grezze, non purificate con lavaggi con acqua; a

questo campione di sospensione di HS è stato aggiunto idrossido di potassio (KOH) fino a neutralità (pH:7.0 ) ottenendo una soluzione acquosa di umati di potassio solubili (Camp.HS6). Le caratteristiche del suddetto campione a confronto di un prodotto commerciale (COM1) di soluzione di umati di potassio e di un ulteriore prodotto commerciale di HS in polvere (COM2) estratti da minerale Leonardite sono riportate in Tab.11.

Si osserva in particolare che il campione (HS6) in soluzione contiene una quantità di carbonio umico simile al campione commerciale in soluzione (COM1), le quantità di Sali inorganici solubili (residuo a 600°C) sono simili e costituiti da Sali alcalini (potassio, sodio) di cloruri, solfati, in particolare il campione in polvere (COM2) evidenzia elevate quantità di fosforo, i metalli pesanti sono bassi e praticamente simili fra i tre campioni ed entro i limiti delle Normative per le applicazioni in agricoltura, i due campioni commerciali ottenuti per estrazione da Leonardite mostrano più elevate quantità di ferro, che tuttavia è utilizzato come ammendante in agricoltura.

Pertanto si è dimostrato che con le HS ottenute per precipitazione acida da percolato concentrato è possibile preparare prodotti di composizione simile a quella dei vari e diversi prodotti commerciali impiegati in agricoltura.

#### Esempio 7)

I campioni dell'esempio precedente 6), (HS6) e (COM1), come soluzioni di HS, sono stati analizzati dal Laboratorio di Analisi Chimico-Agraria del Dipartimento di Biotecnologie Agrarie dell'Università di Padova (Italia) per determinare la loro attività biostimolante secondo i metodi indicati in:

- Fertiliis Agrorum 1(1): 47-53 –Serenella Nardi, Andrea Ertani, Giuseppe Concheri, Diego Pizzeghiello – “Metodi di determinazione dell'attività biostimolante”

In Tab. 12 sono riportate le caratteristiche delle HS quali: densità, carbonio organico totale (TOC), carbonio Estraibile Totale(TEC), acidi Umici (HA), acidi Fulvici(HF);Grado di umificazione  $HD=(HA+HF)/TEC$ ; Tasso di umificazione  $HR=(HA+HF)/TOC$ , indice di umificazione  $HI=[TEC-(HA+HF)] /$   
5 (HA+HF).

I due campioni mostrano valori simili, entrambi con umificazione(HD, hR, hI) soddisfacente, tipici di prodotti "maturi".

La distribuzione dei pesi molecolari, tab.13, determinati mediante permeazione in gel (LPLC), simile fra i due campioni, con il Camp.HS6 che  
10 mostra un maggior quantitativo di 1<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> frazione, generalmente correlate con il grado di maturazione e attività biologica delle HS. Anche l'attività biostimolante determinata con il biosaggio "AUDUS", tab14, nel quale i due campioni sono stati trattati con quantità crescenti di acido 3indoleacetico e acido gibberellico(GA3) per determinare l'inibizione dello sviluppo radicale su  
15 crescita e la stimolazione dell'allungamento dell'ipocotile su radicchio biondo di Trieste, ottenendo la massima attività auxinica per il Camp.HS6, mentre entrambi i campioni non hanno manifestato alcuna attività gibberellinica.

Infine sono riportate in Tab.15 le valutazioni dell'attività biostimolante  
20 su plantule di mais di 14gg.;

la prova, che consiste in un allevamento idroponico di plantule di mais per 12gg con sostituzione giornaliera della soluzione nutritiva ci segue un periodo di 48 ore nel quale le plantule sono poste a contatto con due concentrazioni (1,0 ml e 0,5 ml per litro) dei due campioni di estratti umici, ha  
25 evidenziato che il Camp.HS6 un migliore e buon accrescimento del peso fresco della plantula.

Pertanto l'esempio dimostra che le sostanze umiche HS anche grezze, come ottenute col procedimento della presente invenzione, anche senza lavaggi per ridurre i Sali solubili (purificazione) evidenziano buone caratteristiche per l'applicazione quali ammendanti in agricoltura.

- 5           La presente invenzione è stata illustrata e descritta in una sua preferita forma di pratica realizzazione ed in alcuni esempi ma si intende che altre varianti realizzative potranno ad essa in pratica apportarsi senza peraltro uscire dall'ambito di protezione del presente brevetto per invenzione industriale.

TAB. 1 - Caratteristiche percolato (Bellolampo) t.q. (campione 1p) e concentrato (campione 1pc) - Esempio 1 -

	u.m.	Campioni	
		1p	1pc
Volume	mL	2000	180
Peso specifico (20 °C/20 °C)	kg/L	1	1.02
pH	pH	8.28	9.6
Residuo a 105 °C	% massa	1.2	18.5
Residuo a 600 °C	% massa	1.28	14.2
Residuo a 105 °C - Residuo a 600 °C	% massa	0.02	9.3
BOD5	mg/kg	640	5025
COD	mg/kg	7350	95550
RISERVA ACIDA ALCALINA	mg/Kg CaCO3	15700	39500
Alcalinità (NaOH equivalenti)	meq/Kg	314	789
TOC (Carbonio Organico Totale)	mg/Kg	1607	25250
Azoto totale Kjeldahl (TKN)	mg/kg	4615	3470
Azoto ammoniacale (N)	mg/kg	3807	122
Rapporto Carbonio/Azoto	-	2.8	7.3
Rapporto BOD5/COD	-	0.08	0.05
Fosforo totale (P)	mg/kg	32	402
METALLI TOTALI			
Arsenico totale (As)	mg/kg	0.58	5.2
Bario (Ba)	mg/kg	0.59	3.8
Cadmio (Cd)	mg/kg	< 0.1	< 0.1
Cromo totale (Cr)	mg/kg	3.29	37
Cromo esavalente (Cr (VI))	mg/kg	<1	<1
Rame totale (Cu)	mg/kg	0.26	30.5
Ferro (Fe)	mg/kg	19.6	202
Potassio (K)	mg/kg	4404	35630
Mercurio (Hg)	mg/kg	< 0.1	<0.1
Sodio (Na)	mg/kg	8306	41800
Nichel (Ni)	mg/kg	0.88	8.2
Piombo (Pb)	mg/kg	< 0.1	< 0.1
Antimonio totale (Sb)	mg/kg	< 0.1	< 0.1
Selenio (Se)	mg/kg	< 0.1	< 0.1
Zinco (Zn)	mg/kg	< 0.1	< 0.1
ANIONI			
Cloruri (Cl)	mg/kg	5790	38280
Solfati (SO4)	mg/kg	1128	1170
Azoto nitrico (N)	mg/kg	< 10	130
Azoto nitroso (N)	mg/kg	< 0.02	< 0.02
ORGANICI			
Policlorobifenili (PCB)			
Aroclor 1242, 1254, 1260	mg/kg	<1	<1
IPA	-		
Naftalene	mg/kg	<1	<1
Benzo(j)fluorantene	mg/kg	<1	<1
Benzo(e)pirene	mg/kg	<1	<1
Acenftilene	mg/kg	<1	<1
Acenaffene	mg/kg	<1	<1
Fluorene	mg/kg	<1	<1
Fenantrene	mg/kg	<1	<1
Antracene	mg/kg	<1	<1
Fluorantene	mg/kg	<1	<1

TAB. 1 - (continua)

	u.m.	Campioni	
		1p	1pc
Pirene	mg/kg	<1	<1
Benzo(a)antracene	mg/kg	<1	<1
Crisene	mg/kg	<1	<1
Benzo(b)fluorantene	mg/kg	<1	<1
Benzo(k)fluorantene	mg/kg	<1	<1
Benzo(a)pirene	mg/kg	<1	<1
Indeno(1,2,3cd)pirene	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(ah)antracene	mg/kg	<1	<1
Benzo(ghi)perilene	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(al)pirene	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(ae)pirene	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(a,i)pirene	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(ah)pirene	mg/kg	<1	<1
Idrocarburi totali	mg/kg	<10	<10
Idrocarburi C<12	mg/kg	<5	<5
Idrocarburi C>12	mg/kg	<5	<5
ALIFATICI ALOGENATI CANCEROGENI			
Bromoformio	mg/kg	<1	<1
1,2-Dibromoetano	mg/kg	<1	<1
Clorodibromometano	mg/kg	<1	<1
Bromodiclorometano	mg/kg	<1	<1
ALIFATICI CLORURATI NON CANCEROGENI			
1,1-Dicloroetano	mg/kg	<1	<1
1,2-Dicloroetilene	mg/kg	<1	<1
1,1,1-Tricloroetano	mg/kg	<1	<1
1,2-Dicloropropano	mg/kg	<1	<1
1,1,2-Tricloroetano	mg/kg	<1	<1
1,2,3-Tricloropropano	mg/kg	<1	<1
1,1,2,2-Tetracloroetano	mg/kg	<1	<1
ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI			
Clorometano	mg/kg	<1	<1
Diclorometano	mg/kg	<1	<1
Cloroformio	mg/kg	<1	<1
Cloruro di vinile	mg/kg	<1	<1
1,2-Dicloroetano	mg/kg	<1	<1
1,1-Dicloroetilene	mg/kg	<1	<1
Tricloroetilene	mg/kg	<1	<1
Tetracloroetilene	mg/kg	<1	<1
CLOROBENZENI			
Clorobenzene	mg/kg	<1	<1
1,2-Diclorobenzene	mg/kg	<1	<1
1,4-Diclorobenzene	mg/kg	<1	<1
1,2,4-Triclorobenzene	mg/kg	<1	<1
SOLVENTI ORGANICI AROMATICI			
-	-	-	-
Benzene	mg/kg	<1	<1
Toluene	mg/kg	<1	<1
Etilbenzene	mg/kg	<1	<1
Stirene	mg/kg	<1	<1
Xilene (mix isomeri)	mg/kg	<1	<1
Isopropilbenzene (Cumene)	mg/kg	<1	<1

TAB. 2 - Caratteristiche HS da percolato (A) t.q. (campione HS1) e concentrato (campione HS1c) - Esempio 1-

	u.m.	Campioni	
		HS1	HS1c
Peso specifico (20 °C/20 °C)	kg/L	1,02	1,4
pH	pH	2,26	2,38
Residuo a 105°C	% massa	8	23,5
Residuo a 600°C	% massa	1,22	13,7
Residuo a 105°C - Residuo a 600°C	% massa	6,78	9,8
TOC (Carbonio Organico Totale)	% s.s.	46,0	24,26
Carbonio Umico (HA)	% C	15,1	6,8
Carbonio fulvico (FA)	% C	15,7	7
Azoto totale Kjeldahl (TKN)	mg/kg s.s.	3680	4850
Rapporto Carbonio/Azoto	-	125	50
Fosforo totale (P)	mg/kg ss	467	916
METALLI TOTALI			
Arsenico totale (As)	mg/kg ss	< 0,1	< 0,1
Bario (Ba)	mg/kg ss	3,16	14
Cadmio (Cd)	mg/kg ss	< 0,1	< 0,1
Cromo totale (Cr)	mg/kg ss	25,3	88,2
Cromo esavalente (Cr)	mg/kg	<1	<1
Rame totale (Cu)	mg/kg ss	4,19	7,04
Ferro (Fe)	mg/kg ss	104	406
Potassio (K)	% s.s.	1,98	8,0
Manganese (Mn)	mg/kg ss	0,63	2,13
Molibdeno (Mo)	mg/kg ss	0,8	2
Sodio (Na)	% s.s.	3,22	13,8
Nichel (Ni)	mg/kg ss	6	21,4
Piombo (Pb)	mg/kg ss	0,48	2,45
Antimonio totale (Sb)	mg/kg ss	< 0,1	4,4
Selenio (Se)	mg/kg ss	< 0,1	< 0,1
Zinco (Zn)	mg/kg ss	29,2	42,6
ANIONI			
Cloruri (Cl)	% s.s.	0,52	32,3
Solfati (SO4)	% s.s.	1,78	5,77



TAB. 3 - Precipitazione HS da percolato (A) - quantità di acido solforico 37,45%p (d: 1,28 Kg/dm<sup>3</sup>) riferite a 100mL di percolato l.q. - mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vs pH)

- campione 1p: percolato l.q. (100 mL)

- campione 1pc: percolato concentrato 11 volte (9.1 mL)

- Esempio 1-

Campione 1p				Campione 1pc			
Soluzione H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 37,45%p. (mL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	pH	Note	Soluzione H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 37,45%p. (mL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	pH	Note
0,0	0,00	7,95		0,0	0,00	9,5	
1,0	0,48	8,77		0,45	0,22	8,80	
2,0	0,98	8,48		0,91	0,44	<u>8,42</u>	inizio precipitazione
2,5	1,20	8,20		1,00	0,48	8,68	
3,0	1,44	5,80		1,05	0,50	8,00	
3,3	1,58	5,10		1,06	0,51	7,70	
3,4	1,63	4,75		1,08	0,52	<u>7,35</u>	precipitazione completa
3,5	1,68	<u>4,42</u>	inizio precipitazione				
3,8	1,73	4,30					
3,7	1,78	4,00					
3,8	1,83	3,70					
3,9	1,87	3,70					
4,0	1,92	2,40					
4,1	1,97	<u>2,20</u>	precipitazione completa				

TAB. 4 - Precipitazione HS da percolato concentrato (A) - quantità di acido fosforico 75% p/p (d: 1.57 Kg/dm<sup>3</sup>) riferite a 100mL di percolato t.q. - (mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vs pH)

- campione 2pc: percolato concentrato 12.1 volte, 100mL

- Esempio 2 -

Campione 2pc				Campione 2pc calcolo normalizzato a 100mL di percolato t.q. (8.0mL di campione 2pc)		
Soluzione H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 75%p. (mL)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g)	pH	Note	Soluzione H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 75%p. (mL)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g)	pH
0,0	0,00	9,5		0,0	0,00	9,5
1,0	1,18	8,90		0,1	0,08	8,90
2,0	2,36	7,30		0,2	0,19	7,30
3,0	3,53	6,60		0,3	0,29	6,60
4,0	4,71	6,30		0,4	0,38	6,30
5,0	5,89	5,80		0,5	0,47	5,80
6,0	7,07	5,50		0,6	0,57	5,50
7,0	8,24	5,00		0,7	0,66	5,00
8,0	9,42	4,70		0,8	0,75	4,70
9,0	10,60	<u>4,40</u>	Inizio precipitazione	0,9	0,85	<u>4,40</u>
9,5	11,19	4,00		0,9	0,89	4,00
10,0	11,78	3,80		1,0	0,94	3,80
10,5	12,36	3,20		1,1	0,99	3,20
11,0	12,95	3,00		1,2	1,04	3,00
11,5	13,54	2,80		1,3	1,08	2,80
12,5	14,72	<u>2,30</u>	precipitazione completa	1,5	1,18	<u>2,30</u>

TAB. 5 - Precipitazione HS da percolato (B) concentrato industriale -  
quantità di acido solforico 35.45 % p/p (d: 1.28 Kg/dm<sup>3</sup>) riferite a  
100mL di percolato concentrato - (mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vs pH)  
- campione 3pc.

- Esempio 3 -

<b>Campione 3pc</b>			
Soluzione H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 37.45%p. (mL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	pH	Note
0,0	0	9,50	
7,5	3,60	6,70	
8,0	3,84	5,50	
8,5	4,08	4,70	Inizio precipitazione
9,0	4,32	3,90	
9,5	4,56	3,70	
10,0	4,80	2,90	
11,0	5,28	2,20	precipitazione completa

TAB. 6 - Purificazione HS (campione HS3) - con lavaggi con acqua acidificata a pH 1 con acido solforico -  
- Esempio 3 -

	Lavaggio n.	R 105°C (%)	R 600°C (%)	R 105°C - R 600°C (%)	Cloruri (mg/L)	Solfati (mg/L)
soluzione surnatante	0	14,67	12,50	2,17	36200	52700
	1°	7,60	5,20	2,40	13000	22000
	2°	3,98	2,90	1,00	6900	14000
	3°	2,33	1,70	0,63	3100	7800
	4°	1,48	0,84	0,21	2600	5000
HS umide precipitate	0	28,9	17,1	11,8		
	1°	23,2	13,2	10,0		
	4°	18,2	6,7	11,5		

TAB. 7 - Caratteristiche chimiche HS purificato da percolato (B) concentrato (Camp.HS4) e del percolato (B) t.q. - Esempio 4 -

		Campione		Campione
	u.m.	HS4	u.m.	percolato (B)
Peso specifico (20 °C/20 °C)	kg/L	1,4	kg/L	nd
pH	pH	2,1	pH	7,6
Residuo a 105°C	% massa	36	% massa	0,3
Residuo a 600°C	% massa	17,3	% massa	<1
Residuo a 105°C - Residuo a 600°C	% massa	18,7	% massa	<1
TOC (Carbonio Organico Totale)	% s.s.	36,3	% s.s.	0,017
Carbonio Umico (HA)	% C	11,4	% C	nd
Carbonio fulvico (FA)	% C	9,0	% C	nd
Azoto totale Kjeldahl (TKN)	%N	2,6	%N	0,031
Rapporto Carbonio/Azoto		14,0		0,6
Fosforo totale (P)	mg/kg ss	404	mg/kg	41,2
METALLI TOTALI	-		-	nd
Arsenico totale (As)	mg/kg ss	7	mg/kg	<0,1
Bario (Ba)	mg/kg ss	151	mg/kg	nd
Cadmio (Cd)	mg/kg ss	<0,5	mg/kg	<0,1
Cromo totale (Cr)	mg/kg ss	191	mg/kg	0,13
Cromo esavalente (Cr)	mg/kg ss	<0,5	mg/kg	<0,1
Rame totale (Cu)	mg/kg ss	38	mg/kg	<5
Ferro (Fe)	mg/kg ss	1618	mg/kg	1,99
Potassio (K)	mg/kg ss	765	mg/kg	268
Manganese (Mn)	mg/kg ss	1,3	mg/kg	0,226
Molibdeno (Mo)	mg/kg ss	7,2	mg/kg	nd
Sodio (Na)	mg/kg ss	2172	mg/kg	345
Nichel (Ni)	mg/kg ss	99	mg/kg	0,0716
Piombo (Pb)	mg/kg ss	13	mg/kg	<5
Antimonio totale (Sb)	mg/kg ss	<0,1	mg/kg	nd
Selenio (Se)	mg/kg ss	22	mg/kg	nd
Zinco (Zn)	mg/kg ss	71	mg/kg	0,074
Alluminio (Al)	mg/Kg s.s.	413	mg/kg	nd
Boro (B)	mg/Kg s.s.	55	mg/kg	nd
Cobalto (Co)	mg/Kg s.s.	25	mg/kg	nd
Mercurio (Hg)	mg/Kg s.s.	<0,1	mg/kg	<0,1
Stagno (Sn)	mg/Kg s.s.	85	mg/kg	nd
Stronzio (Sr)	mg/Kg s.s.	343	mg/kg	nd
Magnesio (Mg)	mg/Kg s.s.	320	mg/kg	70,3
Calcio (Ca)	% s.s.	9,5	%	0,018
Silicio (come SiO2)	% s.s.	5,9	%	nd
ANIONI				
Cloruri (Cl)	% s.s.	0,37	%	0,077
Solfati (SO4)	% s.s.	30,5	%	0,0082
ORGANICI				
Policlorobifenili (PCB)				
Aroclor 1242, 1254, 1260	µg/Kg s.s.	<1000	µg/Kg	nd
Policlorobifenili totali	µg/Kg s.s.	270	µg/Kg	0,006
PCB indicatori	µg/Kg s.s.	90,0	µg/Kg s.s.	<0,0025
PCB dioxin-like	ng I-TE/Kg s.s.	0,91	ng I-TE/Kg	0,000031

TAB. 7 - (continua)

	u.m.	Campione <b>HS4</b>	u.m.	Campione <b>percolato (B)</b>
IPA				
Naftalene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<5
Benzo(j)fluorantene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	nd
Benzo(e)pirene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	nd
Acenafilene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Acenattene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Fluorene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Fenantrene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Antracene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<5
Fluorantene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Pirene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(a)antracene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Crisene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(b)fluorantene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(k)fluorantene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(a)pirene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Indeno(123cd)pirene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(ah)antracene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(ghi)perilene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(al)pirene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<5
Dibenzo(ae)pirene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(a,i)pirene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(ah)pirene	mg/Kg s.s.	<1	mg/Kg	<0,5
Idrocarburi totali	mg/Kg s.s.	<10	mg/Kg	nd
2-etilesil ftalato	mg/Kg s.s.	32,6	mg/Kg	nd
altri ftalati	mg/Kg s.s.	<5	mg/Kg	nd
2,3,7,8-PCDD/F	ng I-TE/Kg s.s.	15,0	ng I-TE/Kg	0,017
Biocidi e sostanze fitofarmaceutiche (99 composti ricercati)	µg/Kg	ND	µg/Kg	<0,01 - <50
Coliformi totali	UFC/100g	assenti	UFC/100mL	18000
Salmonelle	-	assenti	-	assenti

TAB. 7/1 - Contaminanti organici ed inorganici presenti in HS purificato da percolato (B) concentrato (Camp.HS4) e principali riferimenti normativi - Esempio 4 -

PARAMETRI	U.M.	Campione HS4	D.Lgs 75 26/04/2010 (disciplina fertilizzanti - Limiti per ammendanti)	Direttiva europea 86/278/CEE 27/04/2000 - in revisione - ("Terzo draft" valori proposti per utilizzo fanghi di depurazione in agricoltura)	Regione Veneto - DGRV 235 10/02/2009 (fanghi non tossici comprovata utilità ai fini agronomici)	Regione Emilia Romagna - DGR n. 2773 30/12/04 (utilizzo fanghi di depurazione in agricoltura)
<b>METALLI</b>						
As	mg/Kg (ss)	7		10	10	10
Cd	mg/Kg (ss)	<0,5	1,5	20	20	20
Cr totale	mg/Kg (ss)	191		1000	750	1000
Cromo VI	mg/Kg (ss)	<0,5	0,5			
Cu	mg/Kg (ss)	38	230	1000	1000	1000
Hg	mg/Kg (ss)	<0,1	1,5	16	10	10
Ni	mg/Kg (ss)	99	100	300	300	300
Pb	mg/Kg (ss)	13	140	750	750	750
Zn	mg/Kg (ss)	71	500	2500	2500	2500
<b>ORGANICI</b>						
IPA (1)	mg/Kg (ss)	<1		6	6	6
PCB (2)	mg/Kg (ss)	0,1		0,8	0,8	0,8
PCDD/F	ng I-TE/Kg (ss)	16		100	50	100
DEHP (diatesilftalato)	mg/Kg (ss)	32,6		100		100
<b>BIOLOGICI</b>						
Salmonelle	MPN/g ss	assenti		1000	1000	1000

(1) acenafte, fenantrene, fluorene, fluorantene, pirene, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(j)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(ghi)perilene, Indeno(1,2,3-cd)pirene

(2) PCB markers: #28, #52, #101, #118, #138, #153, #180

(3) Somma di almeno: Lindano, endosulfan, tricloroetilene, tetracloroetilene, clorobenzene

TAB. 8 - Precipitazione HS da percolato (B) concentrato industriale - quantità di acido cloridrico al 37,45% p/p (d: 1.186 Kg/dm<sup>3</sup>) riferita a 100mL di percolato concentrato - (mL HCl vs pH)  
- campione 5pc - esempio 5 -

<b>Campione 5pc</b>			
Soluzione HCl 37,45 %p. (mL)	HCl (g)	pH	Note
0,0	0,00	10	
0,5	0,22	9,80	
0,8	0,33	9,80	
1,0	0,44	9,70	
1,3	0,56	9,50	
1,5	0,67	9,40	
2,0	0,89	9,20	
2,5	1,11	8,50	
3,0	1,33	8,00	
3,5	1,55	6,90	
4,0	1,78	6,80	
4,5	2,00	6,60	
5,0	2,22	6,30	
5,5	2,44	6,20	
5,8	2,55	5,60	
6,0	2,66	5,50	
6,3	2,78	5,30	
6,5	2,89	4,70	
6,8	3,00	4,30	Inizio precipitazione
7,0	3,11	3,80	
7,3	3,22	3,30	
7,5	3,33	2,70	
7,6	3,38	2,40	
7,7	3,42	2,20	
7,8	3,46	2,00	precipitazione completa



TAB. 9 - Caratteristiche chimiche precipitato HS con HCl da percolato (B) concentrato prima e dopo purificazione con lavaggi acidi - campione HS5g e HS5  
- Esempio 5 -

	u.m.	Campione	
		HS5 g	HS5
Residuo a 105°C	% massa	25	36
Residuo a 600°C	% massa	14,6	3,7
Residuo a 105°C - Residuo a 600°C	% massa	10,4	32,3
Fosforo totale (P)	mg/kg ss	842	597
METALLI TOTALI	-		
Arsenico totale (As)	mg/kg ss	12,7	17,4
Bario (Ba)	mg/kg ss	9,02	3,44
Cadmio (Cd)	mg/kg ss	<1	<1
Cromo totale (Cr)	mg/kg ss	193	550
Cromo esavalente (Cr)	mg/kg	<0,5	<0,5
Rame totale (Cu)	mg/kg ss	15,2	37,2
Ferro (Fe)	mg/kg ss	1264	1250
Potassio (K)	% s.s.	6,48	0,18
Manganese (Mn)	mg/kg ss	21,9	<1
Molibdeno (Mo)	mg/kg ss	6,46	16,6
Sodio (Na)	% s.s.	12,7	0,25
Nichel (Ni)	mg/kg ss	84,5	187
Piombo (Pb)	mg/kg ss	<3	<3
Antimonio totale (Sb)	mg/kg ss	<2	<2
Zinco (Zn)	mg/kg ss	44	20,8
Alluminio (Al)	mg/Kg s.s.	4835	2357
Boro (B)	mg/Kg s.s.	512	537
Cobalto (Co)	mg/Kg s.s.	20,4	50,3
Mercurio (Hg)	mg/Kg s.s.	<1	<1
Stagno (Sn)	mg/Kg s.s.	75,6	233
Stronzio (Sr)	mg/Kg s.s.	7,73	<1
Magnesio (Mg)	% s.s.	0,26	0,019
Calcio (Ca)	% s.s.	0,31	0,059
Silicio (come SiO <sub>2</sub> )	% s.s.	2,0	8,0
ANIONI			
Solfati (SO <sub>4</sub> )	% s.s.	ATTESA ANALISI	ATTESA ANALISI

TAB. 10 - Caratteristiche chimiche del percolato (C) t.q. (campione 6p) e concentrato (campione 6pc).  
- Esempio 6 -

	u.m.	Campione	
		6p	6pc
Densità	Kg/L	1,01	1,13
Residuo a 105°C	% massa	1,03	18,9
Residuo a 600°C	% massa	0,73	14
Residuo a 105°C - Residuo a 600°C	% massa	0,3	4,9
pH	-	8,1	10,1
TOC (Carbonio Organico Totale)	mg/Kg	1500	24500
BOD5	mg/Kg	1575	9900
COD	mg/Kg	4780	96900
Rapporto BOD5/COD	-	0,33	0,10
Azoto totale Kjeldahl (TKN)	mg/kg	2580	2720
Azoto ammoniacale	mg/kg	2430	111
Rapporto Carbonio/Azoto	-	0,58	9,01
Fosforo totale (P)	mg/kg	25	359
METALLI TOTALI			
Cromo totale (Cr)	mg/kg	1,2	19
Ferro (Fe)	mg/kg	6	77
Potassio (K)	mg/kg	975	14870
Sodio (Na)	mg/kg	1710	31500
Magnesio (Mg)	mg/kg	76	882
Calcio (Ca)	mg/kg	34	558
ANIONI			
Cloruri (Cl)	% s.s.	2060	32800
Solfati (SO4)	% s.s.	200	2200

TAB. 11 - Caratteristiche chimiche delle (HS6) a confronto con prodotti commerciali (COM1) e (COM2).  
- Esempio 6 -

	U.M.	Campione		
		HS6	COM1	COM2
Residuo a 105°C	% massa	28,4	25,8	87,3
Residuo a 800°C	% massa	17,4	20,1	34,1
Residuo a 105°C - Residuo a 800°C	% massa	11	5,7	53,2
pH	-	7,2	12,8	7,9
TOC (Carbonio Organico Totale)	%	8,5	9,2	25,5
Carbonio Unico (HA)	% C	4,5	5,17	23,8
Carbonio Nulico (FA)	% C	1,1	0,26	0,58
Azoto totale Kjeldahl (TKN)	% N	0,7	0,13	0,89
Rapporto Carbonio/Azoto	%C/%N	12,1	70,8	28,7
Fosforo totale (P)	mg/kg	78,2	36,2	44378
METALLI TOTALI	-			
Arsenico totale (As)	mg/kg	1,4	3,8	4,9
Cadmio (Cd)	mg/kg	<1	<1	<1
Cromo totale (Cr)	mg/kg	48,2	8,5	4
Rame totale (Cu)	mg/kg	1,5	7	2,3
Ferro (Fe)	mg/kg	185	3900	3431
Potassio (K)	%	3,6	3,8	12,5
Manganese (Mn)	mg/kg	1,1	7,6	152
Sodio (Na)	%	2,3	0,5	0,23
Nichel (Ni)	mg/kg	34	7,2	4,7
Piombo (Pb)	mg/kg	0,2	9,7	2,5
Selenio (Se)	mg/kg	0,8	1,8	<4
Zinco (Zn)	mg/kg	4,4	8,8	3,6
Mercurio (Hg)	mg/kg	<0,2	<1	<1
ANIONI				
Cloruri (Cl)	%	3,5	0,05	2
Solfati (SO4)	%			1,3

TAB. 12 - Caratteristiche agronomiche delle (HS6) a confronto con prodotti commerciale (COM1).  
- Esempio 7 -

	u.m.	Campione	
		HS6	COM1
Densità	Kg/L	1,122	1,124
TOC (Carbonio Organico Totale)	% (p/p)	8,96	9,31
TEC (Carbonio Organico Estraibile)	% (p/p)	7,78	8,15
Carbonio Umico (HA)	% (p/p)	5,96	6,32
Carbonio fulvico (FA)	% (p/p)	0,25	0,67
HA + HF	% (p/p)	6,2	7
Grado di umificazione (HD)	%	79,0	85,0
Tasso di umificazione (HR)	%	69	75
Indice di umificazione (HI)	%	0,25	0,17

HD= GRADO DI UMIDIFICAZIONE =  $(HA+HF)/TEC$

E' un parametro quali-quantitativo: nei terreni e nelle torbe assume valori intermedi (70-80) anche se generalmente molto elevati; in materiali umificati (leonarditi ed estratti umici) ha valori vicini a 100; in materiali poco maturati (compost non maturi e concimi organici) assume valori prossimi a zero;

HR= TASSO DI UMIDIFICAZIONE =  $(HA+HF)/TOC$

E' un parametro quantitativo: valgono le stesse considerazioni fatte per HD;

HI= INDICE DI UMIDIFICAZIONE =  $NH / (HA+HF)$  dove  $NH = TEC - (HA+HF)$

E' tanto più basso quanto maggiore è la quantità di sostanze umiche nel terreno: in torbe umificate e compost maturi assume valori <0,5; in leonarditi ed estratti umici derivati ha valori vicini a 1; in materiali non umificati (compost e fanghi non maturi, concimi organici) assume valori >1.

TAB. 13 - Analisi dei pesi molecolari apparenti delle (HS6) a confronto con prodotto commerciale (COM1).  
- Esempio 7 -

		Campione	
	u.m.	HS6	COM1
1° frazione (>100 KDa)	%	5,2	3,6
2° frazione (100-25 KDa)	%	84,8	87
3° frazione (<25 KDa)	%	10	9,4

**Interpretazione dei risultati**

La letteratura sull'argomento reputa l'abbondanza percentuale di 1° frazione (pesi molecolari >100KD) e di 3° frazione (pesi molecolari <25KDa) direttamente correlate con il grado di maturazione delle sostanze umiche e con l'attività biologica che esse possono esercitare.

In tale ottica l'estratto umico denominato HS6 presenta una ripartizione delle tre frazioni migliore rispetto all'estratto umico denominato COM1 in quanto manifesta una dotazione in 1° e 3° frazione maggiore e una presenza minore di 2° frazione.

TAB. 14 - Determinazione dell'attività biostimolante mediante biosaggio "AUDUS" delle (HS6) a confronto con prodotto commerciale (COM1).

- Esempio 7 -

	u.m.	Campione	
		HS6	COM1
Attività auxino - simile	%	35,2	32
Attività gibberellino - simile	%	assente	assente

Interpretazione dei risultati

I campioni di estratti umici sono stati messi a confronto, mediante biosaggio, con quantità crescenti di acido 3 indoleacetico e acido gibberellico (GA3) per determinare, rispettivamente, l'inibizione dello sviluppo radicale su crescita e la stimolazione dell'allungamento dell'ipocotile su radichio biondo di trieste.

La massima attività auxinica è stata riscontrata nel campione denominato HS6. I campioni saggiati non hanno manifestato attività gibberellinica.

TAB. 15 - Determinazione dell'attività biostimolante su plantule di mais delle (HS6) a confronto con prodotto commerciale (COM1).

- Esempio 7 -

	u.m.	Campione	
		HS6	COM1
Stimolazione apparato epigeo (dose estratto 1,0 mL/L)	%	113	98
Stimolazione apparato ipogeo (dose estratto 1,0 mL/L)	%	120	63
Stimolazione pianta intera (dose estratto 1,0 mL/L)	%	115	87
Stimolazione apparato epigeo (dose estratto 0,5 mL/L)	%	115	74
Stimolazione apparato ipogeo (dose estratto 0,5 mL/L)	%	118	78
Stimolazione pianta intera (dose estratto 0,5 mL/L)	%	116	75

Interpretazione dei risultati

La prova consiste in un allevamento idroponico di plantule di mais per 12 giorni con sostituzione giornaliera della soluzione nutritiva cui segue un periodo di 48 ore nel quale le plantule sono poste a contatto con due concentrazioni (1,0mL e 0,5mL per litro) dei diversi estratti umici. La determinazione ha evidenziato per il campione di estratti umici denominato HS6 un accrescimento del peso fresco della plantula intera (+15% circa) per entrambe le concentrazioni saggiate, con gli incrementi più significativi (+19%) nella porzione ipogea. Di converso il campione denominato COM1 ha evidenziato un trend mediamente negativo.

## R I V E N D I C A Z I O N I

1. Procedimento di recupero di sostanze umiche da percolato proveniente da discarica di rifiuti solidi urbani o assimilabili in fase di maturazione con pH compreso fra 7,0 e 10,0 caratterizzato dal fatto che:
  - 5 - si sottopone il percolato ad una fase di evaporazione-concentrazione ad una temperatura compresa fra 50 e 130°C ed una pressione compresa fra 5 e 200 KPa.
  - si sottopone il percolato concentrato contenente le sostanze umiche in soluzione ad una fase di acidificazione con acido inorganico fino ad un pH  
10 compreso fra 1 e 3 per ottenere la precipitazione delle sostanze umiche, sotto forma di solido fioccoso,
  - si effettua la separazione del solido fioccoso di sostanze umiche dalla fase liquida per ottenere le sostanze umiche grezze.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che  
15 prima di effettuare la fase di evaporazione-concentrazione si effettua una fase di filtrazione del percolato per ottenere una concentrazione di solidi sospesi inferiore a 500 mg/l.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la fase di acidificazione è ottenuta per aggiunta di acido solforico.
- 20 4. Procedimento secondo rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la fase di acidificazione è ottenuta per aggiunta di acido fosforico.
5. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si effettua un trattamento di purificazione delle sostanze umiche grezze attraverso lavaggi con acqua, anche acidificata a pH <7, in modo da ridurre la  
25 concentrazione di sali inorganici e di eventuali sostanze organiche solubili in acqua, ottenendo sostanze umiche purificate.



6. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 5 caratterizzato dal fatto che alle sostanze umiche grezze o purificate si aggiunge un idrossido alcalino fino ad ottenere le sostanze umiche in soluzione sotto forma di sali alcalini solubili.
- 5 7. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 6 caratterizzato dal fatto che le sostanze umiche in soluzione sono ulteriormente purificate adsorbendo sostanze organiche quali alchilftalati, alchilfenoli, bisfenoloA, alchilbezensolfonati, eventualmente presenti, mediante un trattamento con solidi adsorbenti quali carboni attivi  
10 ,argille,caolini.
8. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 7 caratterizzato dal fatto che si effettua un trattamento di essiccazione sulle sostanze umiche in soluzione per ottenere un prodotto in polvere.
9. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 7  
15 caratterizzato dal fatto che alle sostanze umiche in soluzione a pH neutro si aggiunge solfato ferroso per ottenere umati di ferro in soluzione.
10. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 7 caratterizzato dal fatto che alle sostanze umiche in soluzione si aggiunge idrossido di calcio e/o idrossido di magnesio per ottenere un precipitato di  
20 umati di calcio e/o magnesio che viene inviato a successiva essiccazione.
11. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 5 caratterizzato dal fatto che l'acqua di condensa ottenuta in fase di evaporazione-concentrazione, dopo strippaggio dell'ammoniaca e degli composti volatili, viene utilizzata in fase di lavaggio durante il trattamento di  
25 purificazione lavaggio acido delle HS grezze.

12. Sostanze umiche ottenute con il procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 11 e sostanzialmente come illustrate e descritte.

p.i. della DEPURACQUE S.R.L.

Dr. Ing. Paolo Piovesana

## C L A I M S

1. Process for the recovery of humic substances from urban landfill leachate or that can be assimilated in maturation phase having pH comprised between 7,0 and 10,0 characterized in that:
  - 5 - it is subjected the leachate to an evaporation-concentration step at a temperature comprised between 50 and 130°C and at a pressure comprised between 5 and 200 Kpa;
  - it is subjected the concentrated leachate containing humic substances in solution to an acidification step with inorganic acid until to a pH comprised  
10 between 1 and 3 to achieve the precipitation of humic substances, in a fleecy solid state;
  - it is performed the separation of the fleecy solid of humic substances from the liquid phase to get the raw humic substances.
2. Process according to claim 1 characterised in that before the evaporation-  
15 concentration step it is performed a leachate filtration step to obtain a concentration of suspended solids lower than 500 mg/l.
3. Process according to claim 1 characterised in that the acidification step is obtained adding sulphuric acid.
4. Process according to claim 1 characterised in that the acidification step is  
20 obtained adding phosphoric acid.
5. Process according to claim 1 characterised in that it is performed a purification treatment of raw humic substances by washing with water, also acidified with a  $\text{pH} < 7$ , in order to reduce the concentration of inorganic salts and any soluble organic substances in the water, obtaining purified humic substances.

6. Process according to one or more of claims 1-5 characterised in that to the raw or purified humic substances it is added an alkaline hydroxide until to obtain the humic substances in solution in the state of soluble alkaline salts.
7. Process according to one or more of claims 1-6 characterised in that the  
5 humic substances in solution are further purified adsorbing organic substances such as alkyl phthalate, alkyl phenol, bisphenol A, alkyl benzene sulphonate, if any, by a treatment with adsorbent solids such as active carbons, clays, kaolins.
8. Process according to one or more of claims 1-7 characterised in that it is performed a drying treatment on the humic substances in solution to obtain a  
10 powdered product.
9. Process according to one or more of claims 1-7 characterised in that to the humic substances in solution having neutral pH it is added ferrous sulphate to obtain iron humates in solution.
10. Process according to one or more of claims 1-7 characterised in that to the  
15 humic substances in solution it is added calcium hydroxide and/or magnesium hydroxide to obtain a precipitate of calcium and/or magnesium humates, which is sent to subsequent drying.
11. Process according to one or more of claims 1-5 characterised in that the  
20 condensation water obtained in evaporation-concentration step, after the stripping of ammonia and volatile compounds, is used in the washing step during the purification treatment by acid washing of the raw humic substances.
12. Humic substances obtained by the process according to one or more of claims 1-11 and substantially as illustrated and described.

