

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901953346A1

Publication Date

20121210

Applicant

CELLA FABIO

Title

METODO PER LA PREPARAZIONE DI UN PRECURSORE DI CORRETTIVI
AGRICOLI E RELATIVO PRODOTTO

METODO PER LA PREPARAZIONE DI UN PRECURSORE DI CORRETTIVI
AGRICOLI E RELATIVO PRODOTTO

DESCRIZIONE

La presente invenzione è relativa a un metodo per la preparazione di un precursore di correttivi di suoli agrari, nonché ad un precursore di correttivi di suoli agrari. In un altro aspetto, la presente invenzione è relativa ad un metodo per la preparazione di correttivi di suoli agrari utilizzando detto precursore, nonché a correttivi di suoli agrari ottenuti con detto metodo.

E' noto che dal trattamento chimico (o enzimatico) di materiali biologici possono essere prodotti correttivi di suoli agrari, comunemente denominati "Gessi di Defecazione", che vengono utilizzati appunto come fertilizzanti agricoli.

Esempi di materiali biologici, riconosciuti come utilizzabili per tali scopi anche da disposizioni legislative come il D.Lgs. italiano 75/2010, sono i tessuti animali. Con il trattamento chimico, le proteine contenute nella frazione organica di tali materiali biologici vengono idrolizzate con calce viva (CaO) o acido solforico (H_2SO_4). Dalla reazione chimica fra acido ed alcali si origina del solfato di calcio che rappresenta il costituente essenziale del gesso di defecazione, unitamente ai prodotti dell'idrolisi sulle proteine che vengono spezzate in molecole più piccole quali peptoni ed amminoacidi.

E' altresì noto come, negli ultimi anni, i fanghi biologici di depurazione, essendo "materiali biologici", sono utilizzati nella produzione del suddetto correttivo "Gessi di defecazione".

I fanghi da trattare, debbono corrispondere ai requisiti di legge (D.Lgs.99/92), così da essere classificati "rifiuto speciale non pericoloso", idoneo all'impiego in agricoltura.

La prima fase lavorativa consiste nel causare una reazione chimica di idrolisi alcalina della fase proteica, ancora presente, in queste biomasse. Ciò avviene con l'aggiunta di una quantità di CaO (calce viva), correlata, in modo stechiometrico, al contenuto proteico della biomassa totale. L'operazione avviene agevolmente grazie al rimescolamento meccanico continuativo del materiale biologico in lavorazione.

Dopo la reazione di idrolisi si provoca una seconda reazione chimica che avviene aggiungendo H_2SO_4 , normalmente diluito al 50%, sempre con dosaggio stechiometrico, portando alla formazione di CaSO_4 (solfato di calcio, comunemente gesso), da cui deriva il nome non commerciale di questo prodotto: "gesso di defecazione".

Questo correttivo venne introdotto in legge, nella prima versione originaria, con la finalità di agevolare il recupero dei rifiuti rappresentati dai materiali biologici, liquidi e/o

solidi, di derivazione conciararia. Per la produzione di tale correttivo, il richiedente ha introdotto l'impiego dei fanghi depurazione, come materiale biologico e la tecnologia di processo è descritta nella domanda di brevetto italiano n° PC2005A000061 del 10 novembre 2005. Tale tecnologia consiste nel trattamento dei fanghi che vengono sottoposti, in un impianto mobile, ad idrolisi alcalina, precipitazione con acido solforico e integrazione con additivi, per esaltarne le proprietà fertilizzanti, attraverso una trasformazione chimica della frazione organica e minerale dei fanghi.

Le tipologie di materiali biologici che si possono trattare comprendono, oltre ai fanghi prodotti dal trattamento delle acque reflue dei depuratori civili, anche gli altri fanghi dei depuratori degli impianti agroindustriali e agroalimentari (lavorazione di vegetali, carni, latticini e bevande), nonché altre diverse tipologie di materiali biologici, sempre ricompresi nella classe dei "rifiuti speciali non pericolosi".

Si tratta sempre di materiali palabili con umidità variabile dal 60% al 80% che possono essere consegnati all'impianto per mezzo di cassoni scarrabili o autoarticolati, dotati di tendina superiore richiudibile, come per il trasporto inerti.

I fanghi di depurazione posseggono una granulometria finissima e, quindi, chimicamente, possono avere tempi di reazione molto rapidi. Generalmente, essi hanno già subito il trattamento della digestione anaerobica (che avviene, normalmente, in coda ai trattamenti depurativi delle acque reflue) e dunque sono stati sottoposti ad un processo di idrolisi, che ha parzialmente degradato la sostanza organica originaria in composti solubili meno complessi, quali carboidrati, grassi, proteine, peptidi (porzioni di proteine) e amminoacidi liberi (elemento base delle proteine), ecc.

Le proteine sono catene complesse di amminoacidi di per sé non utilizzabili dalle piante, ma, dopo il trattamento di idrolisi, con la loro disgregazione in anidride carbonica e amminoacidi, che sono i loro costituenti elementari, diventano disponibili per l'assorbimento radicale delle colture e sono nutrizionalmente molto utili.

Gli additivi impiegati, per integrare le caratteristiche fertilizzanti del prodotto finale ed i titoli di legge, sono funzione, per quantità e qualità, dei materiali biologici di partenza e del risultato voluto, per il contenimento e l'ottimizzazione degli additivi stessi. Tali additivi sono generalmente costituiti da carbonato di calcio e solfato di calcio.

Il processo produttivo, in tutto il suo ciclo, non richiede aggiunta di acqua, non richiede intervento di fonti di calore, non genera polveri e/o fumi, non produce acque di reazione e porta ad un prodotto finale, e cioè il gesso di defecazione, con minore umidità residua (50-65%).

Il gesso è considerato come il prodotto di uso agricolo più versatile in assoluto, poiché è uno di quei rarissimi materiali che agiscono beneficamente in svariate situazioni di trattamento dei suoli.

Infatti, sia nei suoli cosiddetti “salini”, ricchi di Sodio, sia nei suoli cosiddetti “alcalini non salini”, pure ricchi di Sodio e/o Potassio, il gesso di defecazione, favorisce il riequilibrio della capacità di scambio cationico (c.s.c.), spostando dalle particelle colloidali del terreno gli ioni di metalli alcalini monovalenti (Sodio e Potassio), a favore di ioni alcalini bivalenti (Calcio e Magnesio).

Inoltre, il gesso fornisce direttamente Calcio, necessario alle piante per rinforzare le pareti cellulari, rendendole più resistenti alle malattie ed al gelo. Fornisce anche Zolfo, che è fondamentale per l'attività della flora batterica utile del terreno. Essendo una delle migliori fonti di Calcio, il più importante tra gli “elementi nutritivi secondari”, esplica un'azione regolatrice/bilanciante sia nelle piante, sia nel terreno.

Entro certi limiti, protegge da eccessi e da carenze di nutrienti, da problemi causati da eccessi di pH alto o basso, o da contaminazioni da metalli pesanti. Inoltre ha un'azione sinergica con la sostanza organica, nel miglioramento e, soprattutto, nella stabilizzazione di una buona struttura del terreno.

I suoli compatti sono un problema potenziale ovunque e, ove possibile, l'apporto di sostanza organica è il rimedio migliore. L'aggiunta di gesso amplifica notevolmente l'azione della sostanza organica, poiché la stabilizzazione dei composti organo-minerali è tenuta insieme, principalmente, dall'azione del calcio, flocculando come umato di calcio. Agisce, quindi, anche come miglioratore dei terreni compatti, o tendenti al compattamento, influenzando in modo positivo sulla loro struttura.

Una delle fasi caratteristiche essenziali del processo di trattamento di un fango è la sua stabilizzazione. Come noto, stabilizzare un fango significa “digerirlo”, “inattivarlo”, “inertizzarlo” (nel senso di renderlo inerte), o anche “mineralizzarlo”.

In genere, quando si parla di stabilizzazione, ci si riferisce alla parte organica, presente in un materiale biologico. Nel fango, la componente organica è costituita dalle frazioni carboniose e da quelle azotate.

La parte organica subisce una stabilizzazione quando, in seguito a reazioni di tipo fisico, di tipo chimico e/o di tipo biologico, si riduce a sostanza inorganica. La sostanza inorganica, prodotta in seguito a questi processi, è stabile, non si modifica più, è inerte alle condizioni fisico-chimiche-biologiche insistenti dove si trova.

Le “trasformazioni” della sostanza organica interessano i composti complessi che si

degradano a composti semplici, o a composti con un livello di complessità inferiore. In questo senso, i monosaccaridi sono considerati più stabili dei carboidrati, gli acidi grassi sono più stabili dei lipidi, così come gli aminoacidi sono più stabili delle proteine. La stabilità viene quindi associata ad una minore capacità di reagire e stabilizzare è sinonimo di degradare le forme molecolari organiche più complesse.

Nella fase terminale del trattamento dei fanghi di depurazione, le tecniche di stabilizzazione sono sostanzialmente tre:

- Stabilizzazione fisica o termica;
- Stabilizzazione biologica;
- Stabilizzazione chimica.

La stabilizzazione fisica utilizza la temperatura, come agente inibente delle attività batteriche: i fanghi vengono mantenuti a 70°C per 30-60 minuti, il calore denatura le proteine e gli acidi nucleici cellulari, determinando la morte batterica. Stessi effetti sono ottenuti con l'ausilio degli ultrasuoni e dei raggi UV.

Con il processo di stabilizzazione biologica, oltre a ridurre la putrescibilità del fango e della carica batterica, si ottiene una sostanziale riduzione, per sedimentazione, dei solidi sospesi, presenti nei reflui più liquidi e, diversamente dalle stabilizzazioni fisica e chimica, si ottiene la riduzione della massa totale (ST-solidi totali) dei fanghi. In realtà, però, è la sola parte organica (SV-solidi volatili) che si riduce, mentre la parte delle ceneri (SI-solidi inerti) resta immutata. Quindi la stabilizzazione biologica consiste nella trasformazione della quota biologica da organica ad inorganica, ad opera dei processi di respirazione e fermentazione batterica.

I processi di stabilizzazione biologica possono svolgersi in condizioni aerobiche, o anaerobiche.

La stabilizzazione biologica aerobica si realizza mantenendo il fango in bacini fortemente aerati, per agevolare le reazioni ossidative, per un tempo adatto a consentire una sufficiente mineralizzazione (riduzione dei solidi volatili superiore al 40%). In questa fase, l'ossigeno dell'aria favorisce la produzione di anidride carbonica. La sostanza organica libera anche azoto ammoniacale per idrolisi dell'azoto organico. Le reazioni, operate dai batteri ossidativi, in ambiente ricco di ossigeno, danno luogo a prodotti completamente ossidati (acqua, anidride carbonica, ammoniaca).

La stabilizzazione biologica anaerobica prevede invece l'assenza di ossigeno e, come prodotto finale delle trasformazioni batteriche, il biogas (principalmente metano, anidride carbonica, mercaptani). La fermentazione anaerobica si distingue in una fase iniziale non

metanigena, dove la sostanza organica viene demolita a composti meno complessi, degradati dai batteri, attraverso la fermentazione, ad acidi grassi volatili, alcoli, idrogeno, anidride carbonica, azoto ammoniacale. Segue la fase metanigena, in cui i prodotti di degradazione si ricompongono e portano alla formazione di metano, per via idrogenofila (da CO_2 e H_2O) e per via acetofila (da acido acetico), che rappresenta la componente primaria del biogas.

Nei processi di stabilizzazione chimica la tecnica utilizzata più di frequente, prevede ad esempio l'aggiunta di calce con conseguente innalzamento del pH, inibizione dell'attività batterica ed effetto igienizzante.

Non solo, la reazione che si sviluppa in seguito all'aggiunta della calce, è una reazione esotermica, che aumenta la temperatura del fango, con effetto di pastorizzazione battericida e determina una perdita di umidità, per evaporazione.

Con questa modalità si avrebbe però una stabilizzazione temporanea perché la calce, miscelata nel fango, potrebbe reagire con l'anidride carbonica atmosferica e carbonatarsi, abbassando il pH e riattivando l'attività batterica.

La presente invenzione si propone di realizzare un metodo per la preparazione di un materiale correttivo di suoli agrari che sia migliorativo rispetto alle metodologie dell'arte nota.

In particolare, la presente invenzione si propone di realizzare un metodo per la preparazione di un precursore di un materiale correttivo di suoli agrari che utilizzi, come substrato di partenza, fanghi di origine biologica.

Più in particolare, la presente invenzione si propone di realizzare un metodo per la preparazione di un precursore di un materiale correttivo di suoli agrari, con migliorate caratteristiche di stabilità.

Più in dettaglio, la presente invenzione si propone di realizzare un metodo per la preparazione di un precursore di un materiale correttivo di suoli agrari che consenta di ottenere materiali correttivi di suoli agrari con caratteristiche migliorate, in termini di disponibilità di elementi nutritivi per detto suolo agrario.

In accordo con l'invenzione, il problema del miglioramento dei metodi di preparazione dei correttivi dei terreni agrari è risolto grazie a un metodo per la preparazione di un precursore di un materiale correttivo di suoli agrari che si caratterizza per il fatto di comprendere le seguenti fasi:

- a) una prima fase di selezione di uno o più fanghi biologici/organici comprendenti carbonio sotto forma di uno o più composti organici;
- b) una seconda fase di trattamento chimico di detti uno o più fanghi

biologici/organici comprendente il trattamento di detti uno o più fanghi con perossido di idrogeno in presenza di ioni ferro, con mineralizzazione almeno parziale di detto carbonio organico.

In questo modo, viene migliorata la stabilizzazione chimica del precursore e, quindi, del correttivo. In altre parole, con il metodo della presente invenzione la denaturazione/idrolisi delle proteine e la riduzione percentuale del Carbonio organico (elementi costituenti i fanghi stessi) risultano migliorate, generando al contempo, all'interno della massa trattata, acido carbonico, destinato a favorire il successivo assorbimento, da parte delle radici delle piante, di importanti nutrienti, attraverso la loro solubilizzazione.

In pratica, il precursore ottenuto con il metodo della presente invenzione, essendo di fatto un materiale biologico, quando viene trattato nel modo già previsto dalla Legge (cioè idrolisi con CaO e/o H₂SO₄) per la produzione del correttivo gesso di defecazione, ne favorisce le reazioni di idrolisi, essendo un materiale già stabilizzato, permettendo inoltre di mantenere e sviluppare sostanze utili all'agricoltura, dato l'impiego finale (come correttivo dei suoli) del gesso di defecazione.

Preferibilmente, nel metodo per la preparazione di un precursore secondo la presente invenzione, detti uno o più fanghi biologici/organici comprendono azoto organico sotto forma di uno o più composti organici, detta seconda fase di trattamento comprendendo la mineralizzazione almeno parziale di detto azoto organico.

Esempi di composti utilizzabili per generare ioni ferro da utilizzare in detta seconda fase di trattamento del metodo secondo l'invenzione, sono il cloruro ferrico e il solfato ferroso. Altri composti contenenti ioni ferro possono tuttavia essere utilizzati.

Preferibilmente, detta seconda fase di trattamento comprende il trattamento con un composto del ferro scelto tra cloruro ferrico e solfato ferroso solubilizzato in detti uno o più fanghi biologici/organici seguito dal trattamento con perossido di idrogeno. E' tuttavia possibile premiscelare il composto di ferro con il perossido di idrogeno prima del trattamento di detti uno o più fanghi biologici/organici, come pure aggiungere il perossido di idrogeno a detti uno o più fanghi biologici/organici e successivamente aggiungere il composto di ferro.

Dal punto di vista quantitativo, tali composti sono utilizzati in quantità comprese tra lo 0,05 e 1,5% in peso rispetto alla massa totale, più preferibilmente in quantità comprese tra 0,1 e 1% in peso rispetto alla massa totale.

Nel metodo secondo l'invenzione detta seconda fase di trattamento comprende il trattamento con soluzioni acquose di perossido di idrogeno in concentrazione compresa preferibilmente tra 10 e 160 volumi e in quantità preferibilmente compresa tra lo 0,5 e il 15 %

in peso rispetto alla massa totale. Più preferibilmente, le soluzioni acquose di perossido di idrogeno sono utilizzate in concentrazione compresa tra 120 e 140 volumi e in quantità compresa tra lo 1 e il 5 % in peso rispetto alla massa totale.

Durante il trattamento, il pH viene preferibilmente mantenuto tra 7 e 8.

A titolo di esempio i fanghi biologici/organici utilizzabili nel metodo secondo la presente invenzione sono scelti fra fanghi biologici di depurazione delle acque reflue, fanghi prodotti da depuratori civili e/o agroindustriali, che non ricevano acque generate da trattamenti chimici, fisici, o biologici di rifiuti liquidi industriali. Nei fanghi di depurazione di origine industriale (o civile che abbiano ricevuto scarichi industriali o rifiuti industriali liquidi) possono essere infatti contenuti inquinanti di varia natura e sostanze indesiderabili derivanti dal trattamento di acque e/o reflui e/o rifiuti liquidi di origine industriale. Tali presenze sono incompatibili con il successivo utilizzo agronomico del correttivo che viene così prodotto in quanto i metalli pesanti e gli inquinanti organici contenuti nei fanghi possono essere presenti in alte concentrazioni e possono entrare nella catena trofica. Per questo motivo devono essere esclusi dal novero dei fanghi utilizzabili nel trattamento descritto dalla presente invenzione.

Un precursore di un materiale correttivo di suoli agrari ottenuto con il metodo qui descritto pure rientra nell'ambito della presente invenzione.

In particolare il precursore ottenuto con il metodo secondo la presente invenzione si caratterizza per la stabilizzazione chimica che è dovuta agli effetti dei trattamenti descritti e alle specifiche reazioni chimiche, che provocano le trasformazioni avvenute nei fanghi di partenza e che possono essere così riassunte:

- la mineralizzazione del carbonio organico contenuto nei fanghi, con produzione di anidride carbonica (CO_2) che, in presenza dell'alto tasso di umidità, proprio di quelle matrici biologiche, non si disperde nell'aria, ma si trasforma in acido carbonico;
- la destrutturazione dell'azoto organico contenuto nei fanghi (generalmente sotto forma di proteine e polipeptidi), con mineralizzazione ad ammoniaca (NH_3) e ioni ammonio (NH_4) e con liberazione di gruppi amminici ed aumento degli amminoacidi liberi.

In un suo ulteriore aspetto, la presente invenzione riguarda anche un metodo per la preparazione di un materiale correttivo di suoli agrari, che è caratterizzato dal fatto di comprendere il trattamento di un precursore come precedentemente descritto con un primo agente di idrolisi e con un secondo agente di precipitazione, detto primo agente di idrolisi essendo una specie scelta tra CaO e H_2SO_4 , detto secondo agente di precipitazione essendo l'altra specie scelta tra CaO e H_2SO_4 . Materiale correttivo per terreni agricoli ottenuto con

detto metodo sono pure parte della presente invenzione.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi dei metodi, precursori e correttivi di suoli agrari secondo l'invenzione risulteranno anche dalle seguente descrizione di dettaglio di alcune forme di realizzazione preferite, ma non esclusive, dell'invenzione.

Una prima fase del metodo per la preparazione di un precursore di un materiale correttivo di suoli agrari prevede la selezione di uno o più fanghi biologici/organici comprendenti carbonio organico e azoto organico sotto forma di uno o più composti organici.

Esempi di tali fanghi sono i fanghi reflui degli impianti di depurazione civili (cod. CER 190805 - 190812) e agroindustriali (cod. CER 020106, 020204, 020304, 020305, 020403, 020502, 020603, 020705), oltre, anche se in minore quantità, altri tipi di rifiuti speciali non pericolosi (cod CER 030305, 030310, 030311, 040220).

Nella tabella riportata di seguito vengono riassunte le tipologie e i relativi codici CER di alcune biomasse utilizzabili nel metodo della presente invenzione.

Descrizione	Codice CER
02 RIFIUTI NON PERICOLOSI PRODOTTI DA AGRICOLTURA, ORTICOLTURA, ACQUACOLTURA, SELVICOLTURA, CACCIA E PESCA, TRATTAMENTO E PREPARAZIONE ALIMENTI 02 01 RIFIUTI NON PERICOLOSI PRODOTTI DA AGRICOLTURA, ORTICOLTURA, ACQUACOLTURA, SELVICOLTURA, CACCIA E PESCA ➤ feci animali, urine e letame (comprese le lettiere usate), effluenti, raccolti separatamente e trattati fuori sito	02 01 06
02 02 RIFIUTI NON PERICOLOSI DELLA PREPARAZIONE E DEL TRATTAMENTO DI CARNE, PESCE ED ALTRI ALIMENTI DI ORIGINE ANIMALE ➤ fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti	02 02 04
02 03 RIFIUTI NON PERICOLOSI DELLA PREPARAZIONE E DEL TRATTAMENTO DI FRUTTA, VERDURA, CEREALI, OLI ALIMENTARI, CACAO, CAFFÈ, TÈ, TABACCO; DELLA PRODUZIONE DI CONSERVE ALIMENTARI; DELLA PRODUZIONE DI LIEVITO ED ESTRATTO DI LIEVITO; DELLA PREPARAZIONE E FERMENTAZIONE DI MELASSA ➤ scarti inutilizzabili per il consumo o la trasformazione ➤ fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti	02 03 04 02 03 05

Tabella (continua)

Descrizione	Codice CER
02 04 RIFIUTI NON PERICOLOSI PRODOTTI DALLA RAFFINAZIONE DELLO ZUCCHERO ➤ fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti	02 04 03
02 05 RIFIUTI NON PERICOLOSI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA ➤ fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti	02 05 02
02 06 RIFIUTI NON PERICOLOSI DELL'INDUSTRIA DOLCIARIA E DELLA PANIFICAZIONE ➤ fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti	02 06 03
02 07 RIFIUTI NON PERICOLOSI DELLA PRODUZIONE DI BEVANDE ALCOLICHE E ANALCOLICHE (tranne caffè, tè e cacao) ➤ fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti	02 07 05
03 RIFIUTI NON PERICOLOSI DELLA LAVORAZIONE DEL LEGNO E DELLA PRODUZIONE DI PANNELLI, MOBILI, POLPA, CARTA E CARTONE 03 03 RIFIUTI NON PERICOLOSI DELLA PRODUZIONE E DELLA LAVORAZIONE DI POLPA, CARTA E CARTONE ➤ fanghi prodotti dai processi di disinchiostrazione nel riciclaggio della carta ➤ scarti di fibre e fanghi contenenti fibre, riempitivi e prodotti di rivestimento generati dai processi di separazione meccanica ➤ fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti, diversi da quelli di cui alla voce 03 03 10	03 03 05 03 03 10 03 03 11
04 RIFIUTI NON PERICOLOSI DELLA LAVORAZIONE DI PELLI E PELLICCE, NONCHE' DELL'INDUSTRIA TESSILE 04 02 RIFIUTI NON PERICOLOSI DELL'INDUSTRIA TESSILE ➤ fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti, diversi da quelli di cui alla voce 04 02 19	04 02 20

Tabella (continua)

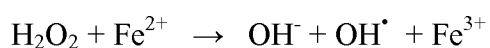
Descrizione	Codice CER
19 RIFIUTI NON PERICOLOSI PRODOTTI DA IMPIANTI DI TRATTAMENTO DEI RIFIUTI, IMPIANTI DI TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE FUORI SITO, NONCHE' DALLA POTABILIZZAZIONE DELL'ACQUA E DALLA SUA PREPARAZIONE PER USO INDUSTRIALE	
19 08 RIFIUTI NON PERICOLOSI PROVENIENTI DA IMPIANTI PER IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE, NON SPECIFICATI ALTRIMENTI (fanghi biologici come definiti dall'art.2, punto a), del D. Lgs. 99/92)	
➤ fanghi prodotti dal trattamento delle acque reflue urbane	19 08 05
➤ fanghi prodotti dal trattamento biologico delle acque reflue industriali, diversi da quelli di cui alla voce 19 08 11	19 08 12

I fanghi biologici/organici selezionati vengono posti in un apparecchio rimescolatore che mantiene in movimento la massa tal quale, quantitativamente determinata, a cui si aggiunge una dose appropriata di ione ferro, come, ad esempio, cloruro e/o solfato ferroso e, dopo determinato lasso temporale, mentre prosegue il rimescolamento, si aggiunge il perossido di idrogeno, secondo il seguente dosaggio prestabilito

Materiale biologico (fanghi)	ione ferro (come cloruro ferrico e/o solfato ferroso)	Perossido di idrogeno (130 volumi)
ton	% in peso sulla massa totale	% in peso sulla massa totale
10	da 0,1 a 1,0	da 1,0 a 5,0

Dato che i fanghi si presentano come una pasta estremamente omogenea, a granulometria assai fine e con un range tipico di umidità, come visto in precedenza, sono facilmente e rapidamente reattivi, pronti cioè alle reazioni chimiche, cui vengono sottoposti.

Come noto, le reazioni radicaliche del perossido di idrogeno vengono promosse in presenza di metalli di transizione, come avviene anche nella “Reazione di Fenton” dove, in presenza di ferro, si ha la formazione di radicale ossidrilico dal perossido di idrogeno:

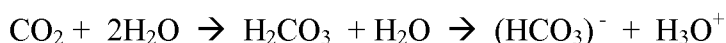
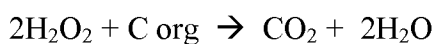


Nei confronti della sostanza organica contenuta nei fanghi, il perossido di idrogeno svolge un duplice ruolo:

- forte ossidante nei confronti del carbonio organico;
- agente di stabilizzazione, velocizzando la decomposizione delle macromolecole organiche.

Il trattamento dei fanghi con H_2O_2 per mineralizzare la sostanza organica, ne aumenta la reattività e l'ossigeno, fornito dalla decomposizione dell'acqua ossigenata, supporta quindi i processi ossidativi, rendendo anche più reattivi i metalli presenti.

Il pH dei fanghi, normalmente intorno a 6,9 – 7,9, comporta l'attacco e l'ossidazione intermedia del carbonio organico, che si scompone in acqua (H_2O) e anidride carbonica (CO_2). Quest'ultima, trovandosi in ambiente interstiziale con umidità del 65-85%, non rimane in condizione gassosa, ma si combina, o meglio, si comporta come acido carbonico, secondo la reazione:



o in alternativa



L'azione dell'acido carbonico è essenziale per lo svolgimento dei processi di assorbimento radicale, in quanto, come acido debole e instabile, si lega ad un gran numero di elementi minerali e nutrienti e ne favorisce la solubilizzazione, la veicolazione e la successiva assimilazione, da parte della pianta.

È quindi evidente quanto sia valorizzante la trasformazione del carbonio organico contenuto nei fanghi in questa direzione, piuttosto che la sua ulteriore dispersione nell'aria come CO_2 , o il confluire nel biogas, nel caso della stabilizzazione biologica.

Le analisi eseguite provano che l'acqua ossigenata svolge un'azione ossidante sul carbonio organico presente nel campione. La diminuzione del carbonio organico presente, aumenta all'aumentare della quantità di acqua ossigenata aggiunta.

Campione di fanghi	Carbonio organico totale sul secco a 40°C
Tal quale	20,10 %
Tal quale + perossido di idrogeno 2%	16,51 %
Tal quale + perossido di idrogeno 5%	15,56 %

Tanto maggiore sarà il quantitativo di acido carbonico trattenuto nel prodotto finale (precursore e successivo gesso di defecazione), tanto maggiore sarà l'efficacia agronomica del correttivo stesso.

Le analisi eseguite sui fanghi prima del trattamento e sul precursore ottenuto indicano un evidente aumento quantitativo di acido carbonico e confermano lo svolgimento e il risultato del procedimento.

Questo aspetto è stato valutato utilizzando due metodi per la determinazione dell'acido carbonico. I metodi utilizzati sono entrambi rivolti a valutare la presenza di acido carbonico passando attraverso la quantificazione dei carbonati.

Il primo metodo è quello con idrossido di bario, che prevede di portare i carbonati in soluzione e precipitarli come carbonati di bario. Si valuta la quantità di carbonato di bario che si forma e si deduce la quantità di acido carbonico presente.

Il secondo metodo si serve invece dell'analizzatore elementare CHN. Esso valuta la diminuzione del carbonio totale in seguito al trattamento del campione con acido cloridrico (HCl) diluito al 10%. L'analisi viene condotta sul carbonio totale del campione, che viene analizzato prima e dopo il trattamento con HCl al 10%. L'acido cloridrico attacca solo i carbonati (carbonio inorganico), e la variazione del carbonio totale costituisce quindi la valutazione sulla presenza di carbonati.

Il metodo non prevede trattamenti particolari del campione e l'analisi può essere considerata diretta. È quindi assai meno sensibile alle interferenze della matrice.

Metodo bario:

Le analisi effettuate in quadruplo hanno evidenziato i seguenti risultati medi:

Campione di fanghi	S.S. 105°C	S.S. 105°C
	mg/g H ₂ CO ₃	mg/g CO ₂
tal quale	273,48	194,05
tal quale + H ₂ O ₂ e ione ferro	454,16	322,25

E' quindi evidente un apprezzabile aumento dell'acido carbonico, dopo trattamento del campione con acqua ossigenata e ione ferro, per effetto della mineralizzazione del carbonio organico presente che diventa inorganico.

Metodo CHN:

I risultati medi ottenuti sugli stessi campioni con l'analizzatore elementare sono:

Campione di fanghi	S.S. 40°C	S.S. 40°C
	mg/g H ₂ CO ₃	mg/g CO ₂
tal quale	5,46	3,87
tal quale + H ₂ O ₂ e ione ferro	27,08	19,21

Anche in questo caso, si dimostra che il trattamento con acqua ossigenata ha una

azione mineralizzante sul carbonio organico e conseguente aumento del carbonio inorganico e formazione di carbonati.

Per gli scopi della presente invenzione, gli esempi sopra riportati non riguardano la quantificazione esatta di acido carbonico ottenuto, ma la conferma del suo aumento quantitativo a seguito dei trattamenti previsti dal metodo secondo l'invenzione.

Per quanto riguarda l'azoto organico, i radicali liberi generati dal perossido di idrogeno possono reagire direttamente con i vari componenti cellulari come proteine, DNA e lipidi di membrana, alterandone la struttura e la funzionalità.

Questi costituenti possono essere considerati come siti bersaglio dei radicali liberi e la modificazione della loro struttura ne favorisce la degradazione.

Gli amminoacidi più sensibili all'azione dei radicali liberi sono quelli contenenti gruppi tiolici (cistina, cisteina e metionina), gruppi aromatici (fenilalanina, tirosina, istidina e triptofano) e residui di prolina ed istidina.

Il perossido di idrogeno, per la sua disponibilità di radicali liberi (OH) attacca le proteine presenti in tre modi diversi:

- 1) Attacca il polipeptide su un lato della catena (side chain);
- 2) Attacca il polimero sul lato N-terminale;
- 3) Attacca il polimero sul legame peptidico tra due amminoacidi adiacenti.

Il perossido di idrogeno forma complessi con i gruppi amminoacidici ed i legami peptidici. E' stato dimostrato che esso diminuisce il contenuto in tirosina e rompe i legami peptidici sui residui di tirosina.

La reazione tra i radicali liberi e le proteine (PH) inizia con l'estrazione di un atomo di idrogeno dalla proteina ($P\cdot$) con formazione di un sito radicalico a livello proteico, che può avvenire:

- su un atomo di carbonio " α " della catena polipeptidica,
- a livello dei residui laterali, come ad esempio nel residuo dell'amminoacido cisteina, dove il gruppo solfidrico (-SH) può essere trasformato in un radicale tiile ($-S\cdot$), che successivamente dimerizza formando un disolfuro.

In questo modo i gruppi solfidrilici di molti enzimi e proteine strutturali vengono ossidati e vengono alterate le loro vie metaboliche.

Le proteine radicaliche hanno comunque una emivita molto breve e sono degradate da enzimi proteolitici. I radicali liberi causano denaturazione, decarbossilazione e deaminazione delle proteine.

Anche nei fanghi, le proteine enzimatiche e strutturali presenti, seguono questa sorte e

l'azione del perossido di idrogeno si manifesta, in modo evidente.

Per seguire l'evoluzione dell'azoto organico contenuto nei fanghi, occorre considerare che esso, nelle indagini analitiche, viene misurato "per differenza".

Infatti, si procede con le analisi per determinare il contenuto di azoto totale e quello di azoto ammoniacale, che rappresenta la frazione già mineralizzata. Poi, per differenza, si calcola il contenuto di azoto organico.

Applicando questo monitoraggio, si può osservare che, con l'aggiunta di perossido di idrogeno, i fanghi presentano una mineralizzazione primaria dell'azoto totale, con aumento rilevante di azoto ammoniacale, rispetto a "fanghi senza aggiunta".

	N totale a 40°C	N ammoniacale	N organico
	g/kg	% sull'N totale	% sull'N totale
Fango tal quale	39,04	8.66	91.34
Fango tal quale + 2% H ₂ O ₂	39,20	21.31	78.69
Fango tal quale + 5% H ₂ O ₂	34.09	23.40	76.60

Accade inoltre che la presenza di perossido di idrogeno provoca un aumento significativo degli aminoacidi liberi, mostrando correlazione fra dose aggiunta e quantità ottenuta, come evidenziato nella seguente tabella.

	Totale degli Aminoacidi Liberi
	mg/Kg
fango tal quale	154,01
fango + 2% H ₂ O ₂	291,74
fango + 5% H ₂ O ₂	1667,81

I risultati in tabella sopra riportata confermano le ipotesi di partenza secondo le quali i radicali ossidrilici destabilizzano le strutture proteiche disgregandole ad aminoacidi.

Se è vero che gli aminoacidi liberi non sono ancora azoto mineralizzato, possono comunque diventarlo molto più facilmente di quando si trovano incatenati nelle molecole proteiche. I radicali ossidrilici svolgono infatti un'azione destabilizzante a livello proteico e successivamente attaccano i gruppi amminici dei singoli aminoacidi con produzione di

ammoniaca per deaminazione.

Il processo di mineralizzazione dell'azoto organico da parte del perossido di idrogeno si svolge quindi in questi termini: dapprima i radicali attaccano le proteine demolendole ad amminoacidi e successivamente disgregano gli amminoacidi con produzione di ammoniaca e/o ioni ammonio.

In conclusione l'azione del perossido di idrogeno comporta la stabilizzazione per via chimica, cioè l'insieme dei processi demolitivi della sostanza organica, con formazione, quali prodotti finali, di composti inorganici sotto forma di acqua, anidride carbonica e sali minerali (ammonio, fosfati, solfati e cationi metallici), preservando, in certo senso, i contenuti solidi totali (ST).

Il precursore ottenuto con il metodo secondo la presente invenzione, presenta caratteristiche innovative di sostanziale rilievo, rispetto al materiale biologico di partenza, in quanto consente di evitare la dispersione nell'aria di elementi minerali di pregio assoluto (SV), quali sono il carbonio, per facilitare l'assorbimento radicale dei nutrienti, e l'azoto, per la nutrizione delle piante.

Il precursore, proprio per l'evoluzione chimica della sua frazione organica, risulta quindi assai più idoneo, oltre che reattivo, allo svolgimento del tradizionale processo di produzione del gesso di defecazione.

L'azione della calce e dell'acido solforico risultano più agevoli ed efficaci, nello svolgimento della definitiva idrolisi dell'azoto organico e della precipitazione del solfato di calcio.

Sulla base delle trasformazioni e degli effetti di stabilizzazione chimica che intervengono sui fanghi, ad opera del perossido di idrogeno e ioni ferro, il processo appare in tutta la sua originalità e portata innovativa.

Una volta ottenuto il precursore nel modo precedentemente descritto esso viene inserito nel noto processo produttivo che darà origine al correttivo gesso di defecazione.

Il precursore è posto all'interno di un reattore chimico dove viene miscelato con calcio ossido e acido solforico, introdotti con ordine indifferente, secondo note modalità.

La prima reazione chimica, causa il completamento dell'idrolisi a carico delle proteine ancora presenti, la seconda neutralizza la massa e forma il solfato di calcio.

E' inoltre possibile prevedere l'aggiunta di dosi di gesso alla fine del processo allo scopo di aumentare l'efficacia agronomica del prodotto finale.

Come si vede dalla descrizione e dagli esempi precedenti, il nuovo precursore ottenuto con il metodo secondo l'invenzione, presenta una serie notevoli di vantaggi in termini di

stabilità e di disponibilità di composti inorganici di carbonio e azoto, facilitando quindi l'assorbimento dei nutrienti e la nutrizione delle piante. Inoltre, utilizzando il precursore secondo la presente invenzione anziché fanghi non trattati, il tradizionale processo di produzione del gesso di defecazione tramite idrolisi con calce/acido solforico risulta semplificato e facilitato.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la preparazione di un precursore di un materiale correttivo di suoli agrari caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi:
 - a) una prima fase di selezione di uno o più fanghi biologici/organici comprendenti carbonio organico sotto forma di uno o più composti organici;
 - b) una seconda fase di trattamento chimico di detti uno o più fanghi biologici/organici comprendente il trattamento di detti uno o più fanghi con perossido di idrogeno in presenza di ioni ferro con mineralizzazione almeno parziale di detto carbonio organico.
2. Metodo per la preparazione di un precursore secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti uno o più fanghi biologici/organici comprendono azoto organico sotto forma di uno o più composti organici, detta seconda fase di trattamento comprendendo la mineralizzazione almeno parziale di detto azoto organico.
3. Metodo per la preparazione di un precursore secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che detta seconda fase di trattamento comprende il trattamento con un composto del ferro scelto tra cloruro ferrico e solfato ferroso solubilizzato in detti uno o più fanghi biologici/organici seguito dal trattamento con perossido di idrogeno.
4. Metodo per la preparazione di un precursore secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta seconda fase di trattamento comprende il trattamento con soluzioni acquose di perossido di idrogeno in concentrazioni comprese tra 10 e 160 volumi e in quantità compresa tra lo 0,5 e il 15 % in peso rispetto alla massa totale.
5. Metodo per la preparazione di un precursore secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che detta seconda fase di trattamento comprende il trattamento con soluzioni acquose di perossido di idrogeno in concentrazioni comprese tra 120 e 140 volumi e in quantità compresa tra lo 1 e il 5 % in peso rispetto alla massa totale.
6. Metodo per la preparazione di un precursore secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta seconda fase di trattamento comprende il trattamento con ioni ferro in quantità comprese tra lo 0,05 e 1,5% in peso rispetto alla massa totale.
7. Metodo per la preparazione di un precursore secondo una o più delle rivendicazioni

precedenti, caratterizzato dal fatto che detti uno o più fanghi biologici/organici sono scelti fra fanghi biologici di depurazione delle acque reflue, fanghi prodotti da depuratori civili e/o agroindustriali, che non ricevano acque generate da trattamenti chimici, fisici, o biologici di rifiuti liquidi industriali.

8. Precursore di un materiale correttivo di suoli agrari, caratterizzato dal fatto di essere ottenuto con un metodo secondo uno o più delle rivendicazioni da 1 a 7.
9. Metodo per la preparazione di un materiale correttivo di suoli agrari, caratterizzato dal fatto di comprendere il trattamento di un precursore secondo la rivendicazione 8 con un primo agente di idrolisi e con un secondo agente di precipitazione, detto primo agente di idrolisi essendo una specie scelta tra CaO e H_2SO_4 , detto secondo agente di precipitazione essendo l'altra specie scelta tra CaO e H_2SO_4 .
10. Materiale correttivo per terreni agricoli ottenuto con il metodo secondo la rivendicazione 9.

CLAIMS

1. Method for the preparation of a precursor of a corrective material for agricultural soils, characterized by the fact of comprising the following steps:
 - a) a first phase of selecting one or more organic/biological sludges comprising organic carbon in the form of one or more organic compounds;
 - b) a second phase of chemical treatment of said one or more organic/biological sludges comprising the treatment of said one or more sludges with hydrogen peroxide in the presence of iron ions with at least partial mineralization of said organic carbon.
2. Method for the preparation of a precursor according to claim 1, characterized in that said one or more organic/biological sludges comprise organic nitrogen in the form of one or more organic compounds, said second phase of treatment comprising at least partial mineralization of said organic nitrogen.
3. Method for the preparation of a precursor according to claim 1 or 2, characterized in that said second phase of treatment comprises treatment with a compound of iron selected from ferrous sulfate and ferric chloride dissolved in said one or more organic/biological sludges followed by treatment with hydrogen peroxide.
4. Method for the preparation of a precursor according to one or more of the preceding claims, characterized in that said second phase of treatment comprises treatment with aqueous solutions of hydrogen peroxide in concentrations ranging from 10 to 160 volumes, and in quantities of between 0, 5 and 15% by weight with respect to the total mass.
5. Method for the preparation of a precursor according to one or more of the preceding claims, characterized in that said second phase of treatment comprises treatment with aqueous solutions of hydrogen peroxide in concentrations ranging between 120 and 140 volumes and in quantities of between 1 and 5% by weight with respect to the total mass.
6. Method for the preparation of a precursor according to one or more of the preceding claims, characterized in that said second phase of treatment comprises treatment with iron ions in quantities between 0.05 and 1.5% by weight with respect to the total mass.
7. Method for the preparation of a precursor according to one or more of the preceding claims, characterized in that said one or more organic/biological sludges are selected from biological sludges deriving from wastewater treatment, or sludges produced in civil and/or agro-industrial water treatment plants, which do not receive water generated by chemical, physical or biological treatments of industrial liquid waste.
8. Precursor of a corrective material for agricultural soils, characterized in that it is obtained by a method according to one or more of claims from 1 to 7.

9. Method for the preparation of a corrective material for agricultural soils, characterized in that it comprises the treatment of a precursor according to claim 8 with a first hydrolysis agent and with a second precipitation agent, said first hydrolysis agent being selected between one of species CaO and H_2SO_4 , said second precipitation agent being the other specie selected between CaO and H_2SO_4 .
10. Corrective material for agricultural soils obtained by a method according to claim from 9.