



# Produzione di biogas, processi degradativi ed impatto ambientale

Franco Tassi

Dip. Scienze della Terra, Università di Firenze ([franco.tassi@unifi.it](mailto:franco.tassi@unifi.it))

# Emissione in atmosfera di VOC

fonti biogeniche, principalmente terpeni  
fonti antropogeniche, principalmente aromatici

---

## *Emissioni di VOC*

---

biogenici: 1200 Tg anno<sup>-1</sup>

antropogenici: 103 Tg anno<sup>-1</sup>

Isoprene: 460 Tg anno<sup>-1</sup>

principalmente areni, alcani, chetoni, alcoli

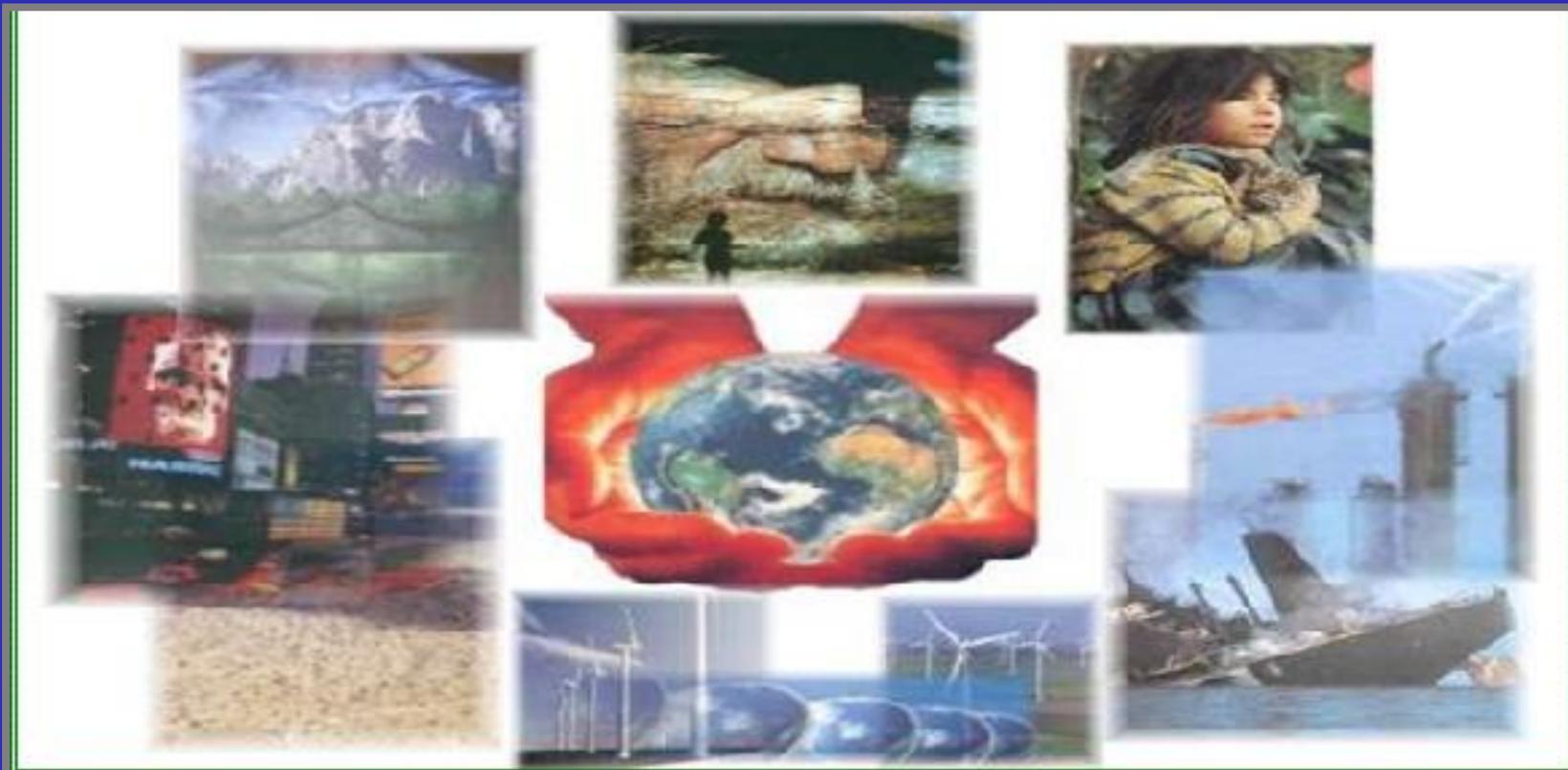
Monoterpeni: 120 Tg anno<sup>-1</sup>

alcoli, aldeidi e chetoni: 500 Tg anno<sup>-1</sup>

---

# Origini antropogeniche

- Coltivazione del riso
- Combustibili fossili
- Incenerimento biomassa
- Discariche



***I rifiuti sono un immenso giacimento di informazioni di grande valore.***

**I rifiuti sono un documento diretto, minuzioso e incontrovertibile delle abitudini e dei comportamenti di chi li ha prodotti, anche al di là delle sue stesse convinzioni o della percezione che ha di se stesso.**

---

**DECRETO LEGISLATIVO 3 APRILE  
2006, n. 152**

**Parte quarta**

**Norme in materia di gestione dei  
rifiuti e di bonifica dei siti  
inquinati**

# DEFINIZIONE DI RIFIUTO

D. LGS.152/06 art.183

Qualsiasi sostanza od oggetto che rientra nella categorie riportate nell'allegato A alla parte quarta del presente Decreto e di cui il detentore si disfi, abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi".

# DEFINIZIONE DI RIFIUTO

**DETENTORE:** produttore dei rifiuti o il soggetto che li detiene

**PRODUTTORE:** la persona la cui attività ha prodotto rifiuti cioè il produttore iniziale e la persona che ha effettuato operazioni di pretrattamento, di miscuglio o altre operazioni che hanno mutato la natura o la composizione di detti rifiuti

# DEFINIZIONE DI RIFIUTO

## ALLEGATO A - D. LGS. 152/06

### CATEGORIE

- Q1 Residui di produzione o consumo in appresso non spec.
- Q2 Prodotti fuori norma
- Q3 Prodotti scaduti
- Q4 Sostanze riversate, perdute o che hanno subito incidenti
- Q5 Sostanze contaminate o insudiciate volontariamente
- Q6 Elementi inutilizzabili
- Q7 Sostanze divenute inadatte all'impiego
- Q8 Residui di processi industriali
- Q9 Residui di procedimenti antinquinamento
- Q10 Residui di lavorazione/sagomatura
- Q11 Residui da estrazione e preparazione materie prime
- Q12 Sostanze contaminate
- Q13 Materie sostanze o prodotti il cui uso è vietato giuridicamente
- Q14 Prodotti di cui il detentore non si serve più
- Q15 Materie sostanze o prodotti contaminati da riattamento terreni
- Q16 Materie sostanze o prodotti che non rientrano nelle categorie

## **CLASSIFICAZIONE DEI RIFIUTI**

*(Art. 184 Parte IV D.Lgs. N. 152 del 3 Aprile 2006 "Norme in materia ambientale")*

**SECONDO L'ORIGINE**

**RIFIUTI URBANI**

**RIFIUTI SPECIALI**

**SECONDO LE CARATTERISTICHE DI  
PERICOLOSITA'**

**RIFIUTI PERICOLOSI**

**RIFIUTI NON PERICOLOSI**

# Rifiuti Solidi Urbani (art.184 comma 2)

Sono definiti **rifiuti urbani**:

- ❖ i **rifiuti domestici**, anche ingombranti, provenienti da locali e luoghi adibiti ad uso di civile abitazione
- ❖ i **rifiuti non pericolosi** provenienti da locali e luoghi non adibiti a civile abitazione
- ❖ i **rifiuti** provenienti dallo **spazzamento delle strade**
- ❖ i **rifiuti** di qualunque natura o provenienza, **giacenti sulle strade ed aree pubbliche o sulle strade ed aree private** comunque soggette ad uso pubblico o sulle spiagge marittime e lacuali e sulle rive dei corsi d'acqua
- ❖ i **rifiuti vegetali** provenienti da aree verdi, quali giardini, parchi e aree cimiteriali
- ❖ i **rifiuti** provenienti da esumazioni ed estumulazioni di cadaveri, nonché gli altri rifiuti provenienti da attività **cimiteriali**

# Rifiuti Speciali (art.184 comma 3)

Vengono classificati come **rifiuti speciali**:

- i rifiuti da attività agricole e agro-industriali
- i rifiuti derivanti dalle attività di demolizione, costruzione, nonché i rifiuti pericolosi che derivano dalle attività di scavo
- i rifiuti da lavorazioni industriali
- i rifiuti da lavorazioni artigianali
- i rifiuti da attività commerciali
- i rifiuti da attività di servizio
- i rifiuti derivanti dalle attività di recupero e smaltimento di rifiuti, i fanghi prodotti dalla potabilizzazione e da altri trattamenti delle acque e dalla depurazione delle acque reflue e da abbattimento di fumi
- i rifiuti derivanti da attività sanitarie
- i macchinari e le apparecchiature deteriorati ed obsoleti
- i veicoli a motore, rimorchi e simili fuori uso e loro parti
- il combustibile derivato da rifiuti

# Rifiuti pericolosi (art. 184 comma 5)

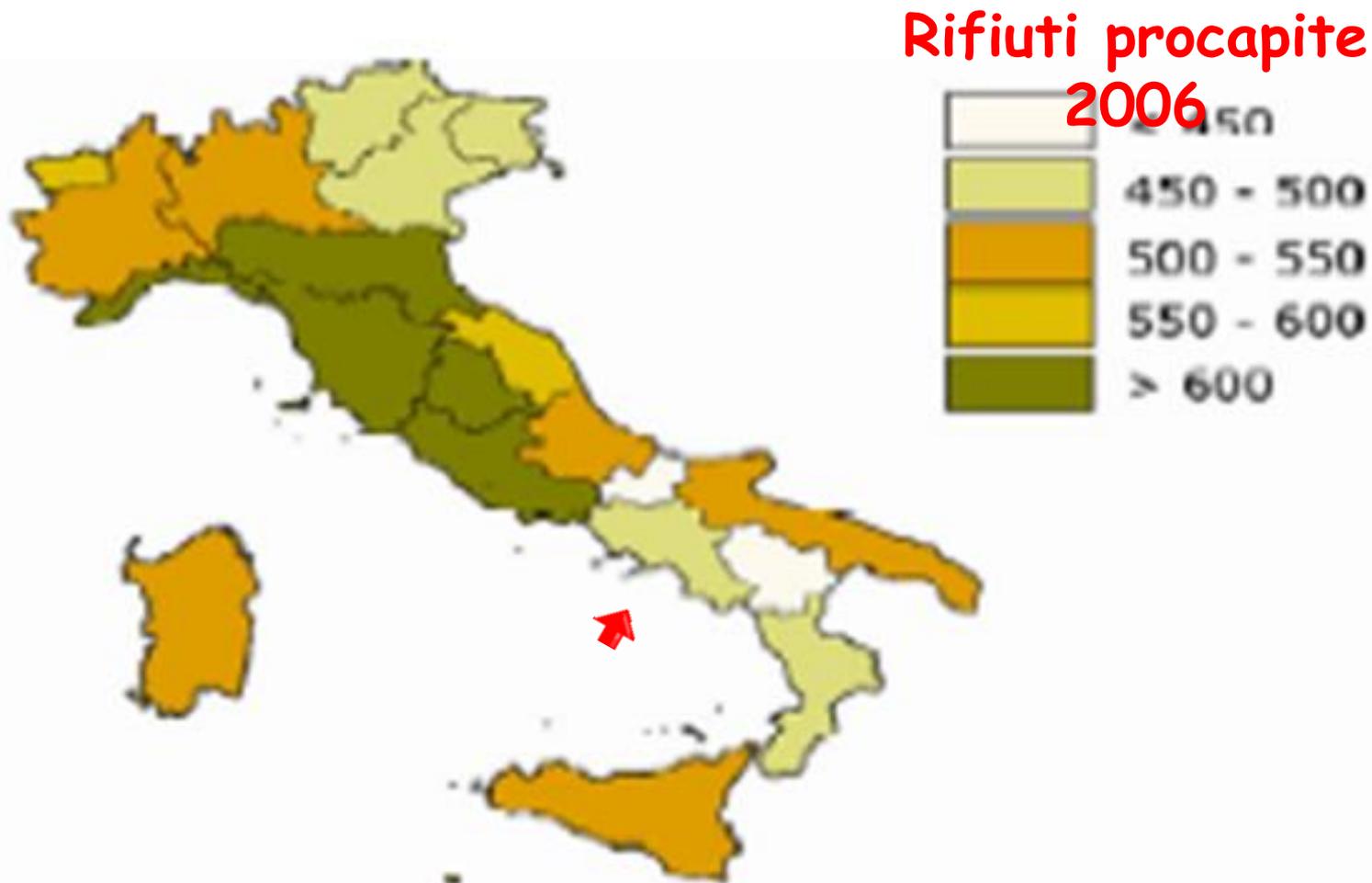
Rifiuti non domestici indicati espressamente come tali e presenti nell'elenco di cui all'Allegato D alla Parte quarta del decreto,

**ALLEGATO D**  
è l'elenco dei rifiuti, individuati con apposito codice (C.E.R.)

**CODICE C.E.R. (Codice Europeo Rifiuti): 6 cifre**

- La prima coppia (da 01 a 20): **CLASSE**
- La seconda coppia (da 01 a 09): **SOTTOCLASSE**
- La terza coppia (da 01 a 99): **CATEGORIA**

# PRODUZIONE DEI RIFIUTI



# GESTIONE DEI RIFIUTI

Costituisce una attività di pubblico interesse "al fine di assicurare un'elevata protezione dell'ambiente e controlli efficaci, tenendo conto della specificità dei rifiuti pericolosi nonché al fine di preservare le risorse naturali" e pertanto l'attività di recupero e di smaltimento:

- ❖ non deve costituire un pericolo per la salute umana e per l'ambiente
- ❖ non deve essere fonte di rischio per l'acqua, l'aria, il suolo, la fauna e la flora
- ❖ non deve causare inconvenienti da odori o rumori
- ❖ non deve arrecare danni al paesaggio

# GESTIONE DEI RIFIUTI

**PRINCIPIO DI PRECAUZIONE:** anche in assenza di certezze scientifiche, si devono adottare le possibili misure per prevenire i rischi ambientali

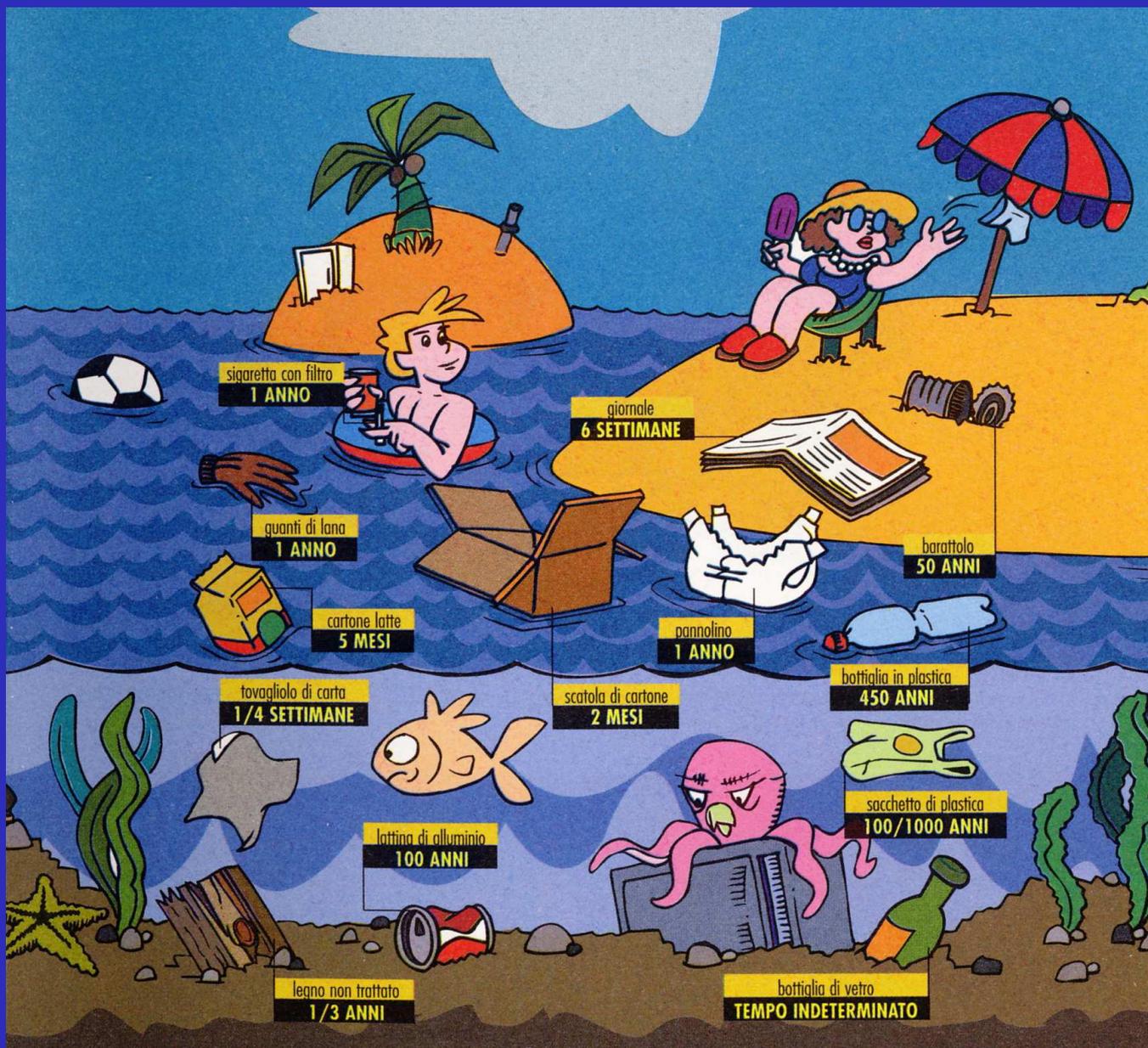
**PRINCIPIO DI PREVENZIONE:** le misure devono essere finalizzate in via prioritaria a prevenire il rischio ambientale

**PRINCIPIO DI PROPORZIONALITA':** l'intensità delle misure da adottare deve essere proporzionata al rischio

**PRINCIPIO DI RESPONSABILIZZAZIONE E DI COOPERAZIONE:** di tutti i soggetti coinvolti nella produzione, nella distribuzione, nell'utilizzo e nel consumo di beni da cui originano i rifiuti

**PRINCIPIO DI "CHI INQUINA PAGA":** gli oneri relativi alle attività di smaltimento sono a carico di chi produce i rifiuti

# RACCOLTA DIFFERENZIATA



# SMALTIMENTO DEI RIFIUTI

- DISCARICA CONTROLLATA
- COMPOSTAGGIO
- INCENERIMENTO

# SMALTIMENTO: incenerimento

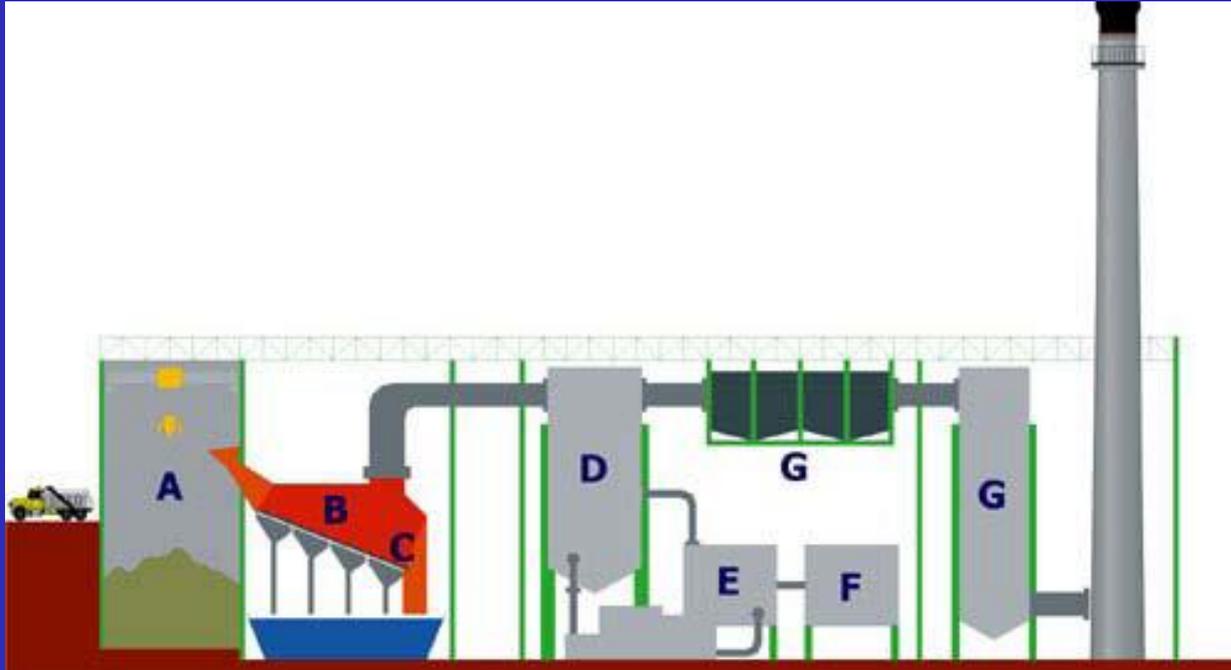
L'incenerimento rappresenta una tecnica per lo smaltimento dei rifiuti che consiste nella ossidazione completa della parte combustibile dei rifiuti.

Il calore prodotto da questa combustione può essere recuperato per produrre energia elettrica ed energia termica.

Tale processo viene realizzato in appositi impianti detti "Termovalorizzatori" e più precisamente "Impianti di incenerimento con recupero energetico".



# SMALTIMENTO: incenerimento



**A) Fossa di accumulo:** tenuta leggermente in depressione per evitare la fuoriuscita di cattivi odori.

**B) Forno di incenerimento.**

**C) Scarico ceneri:** i residui del processo di combustione vengono estratti dal forno ed inviati in discarica.

**D) Caldaia:** i fumi prodotti hanno temperature elevate ( $1000-1100^{\circ}\text{C}$ ) e cedono la loro energia termica all'acqua contenuta nei fasci tubieri della caldaia a ricupero, producendo vapore in pressione. Il vapore ottenuto può essere utilizzato per la produzione di energia elettrica e/o termica o nelle due forme combinate (cogenerazione).

**E) Turbina a vapore:** il vapore prodotto viene fatto espandere in una turbina che, ruotando, mette in funzione l'alternatore.

**F) Alternatore:** l'alternatore azionato dalla turbina a vapore produce energia elettrica.

**G) Sistema di trattamento fumi:** i fumi, prima di essere immessi nell'atmosfera, devono subire una serie di processi depurativi.

# SMALTIMENTO: incenerimento

## VANTAGGI E SVANTAGGI

### VANTAGGI:

Riduce il volume dei rifiuti;

Recupera energia (se i rifiuti hanno un buon potere calorico);

Bassi costi di gestione (solo nel caso di cui sopra)

### SVANTAGGI:

Alti costi di realizzazione;

Necessità di gestire il rischio di fumi tossici (trattamento e controlli);

Smaltimento ceneri residue.

# SMALTIMENTO: incenerimento

L'inceneritore  
comunica un'illusione:  
i rifiuti vi entrano  
e, magicamente,  
scompaiono.



Non è così. L'inceneritore non distrugge i  
rifiuti, ma ne cambia la composizione  
chimica.

# SMALTIMENTO: incenerimento

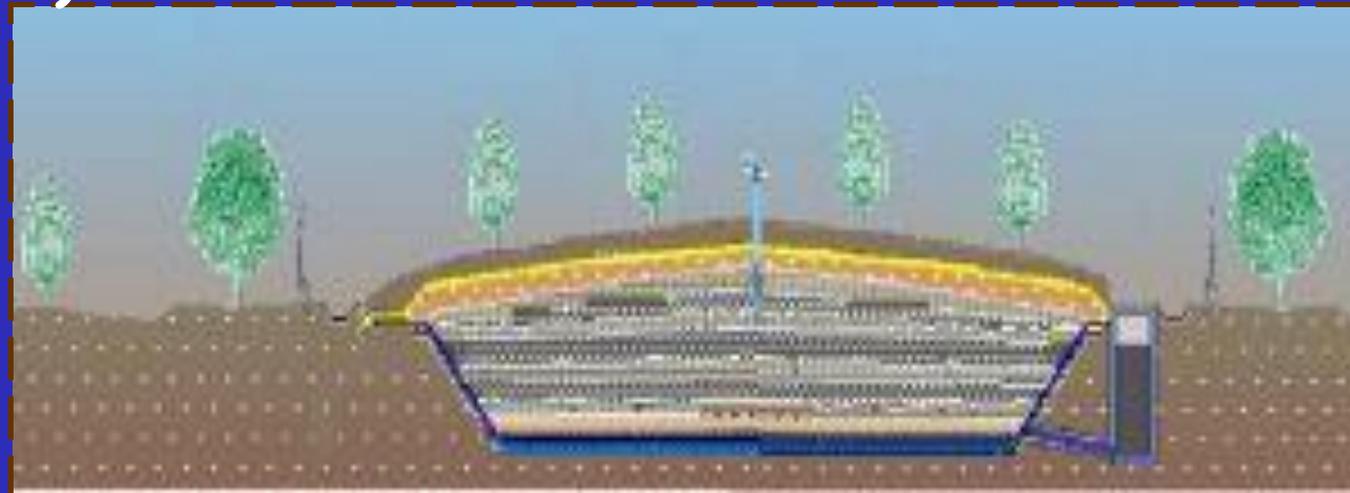
Più precisamente, per ogni tonnellata di rifiuti bruciata, un inceneritore produce :

- ✓ 1 tonnellata di fumi immessi in atmosfera;
- ✓ 280/300 Kg di ceneri "solide";
- ✓ 30 Kg di "ceneri volanti";
- ✓ 650 Kg di acqua di scarico;
- ✓ 25 Kg di gesso.

Le tecniche di abbattimento dei fumi attualmente disponibili, unitamente ad una corretta conduzione degli impianti, rendono l'**incenerimento** il processo che comporta il minor rischio per la salute umana, e di fatto il sistema di smaltimento complessivamente più  
valido

# SMALTIMENTO: discarica controllata

È un impianto di smaltimento dei rifiuti in cui il materiale viene accumulato e coperto da strati di terreno, in modo che si inneschi un processo di fermentazione anaerobica con modesto aumento della temperatura e produzione di gas (metano e anidride solforosa).



# SMALTIMENTO: discarica controllata

## Tipologie di discariche

Una discarica può essere realizzata:

### •in un avvallamento del terreno

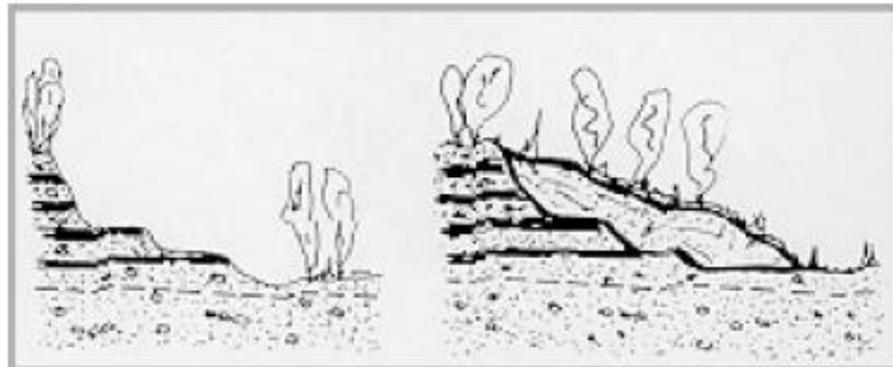
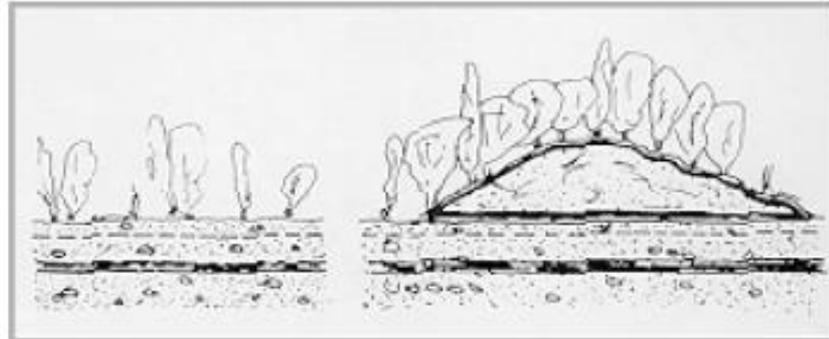
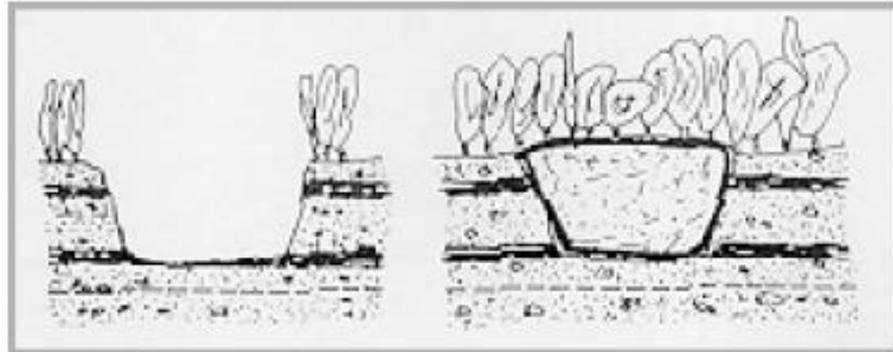
- generalmente riempiendo cave in disuso
- Problemi: stabilità dei versanti e dalla vicinanza della falda (spesso le cave vengono abbandonate proprio quando si raggiunge la falda)

### •accumulando i rifiuti sopra il piano di campagna

- L'altezza raggiungibile dipende dall'area di base
- Unica soluzione possibile quando la falda non è molto profonda

### •accumulando rifiuti su un versante di una collina, riempiendo cave di materiali, o piccole valli

- unica possibilità nelle aree collinari o montuose, dove le attività agricole occupano le zone pianeggianti
- Problemi: stabilità dei versanti



# SMALTIMENTO: discarica controllata

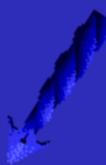
## RISCHIO AMBIENTALE

Si deve evitare che l'acqua che filtra attraverso i rifiuti possa inquinare il terreno e/o le falde sottostanti alla discarica, quindi:

- Va costruita una barriera fisica sul fondo della discarica (fondo impermeabile);
- Vanno drenate le acque superficiali che scorrono sulla massa dei rifiuti (canali di scolo e raccolta della pioggia);
- Va raccolto e depurato il percolato (acqua che si accumula al fondo della discarica).

# SMALTIMENTO: discarica controllata

Durante la fase di smaltimento e di degradazione delle sostanze organiche operata da flora batterica, si formano due componenti:



**BIOGAS**



**PERCOLATO**



52 - 65 % METANO  
30 - 45 % ANIDRIDE  
CARBONICA  
5 - 13 % ALTRI GAS  
Viene estratto e  
recuperato come fonte  
energetica

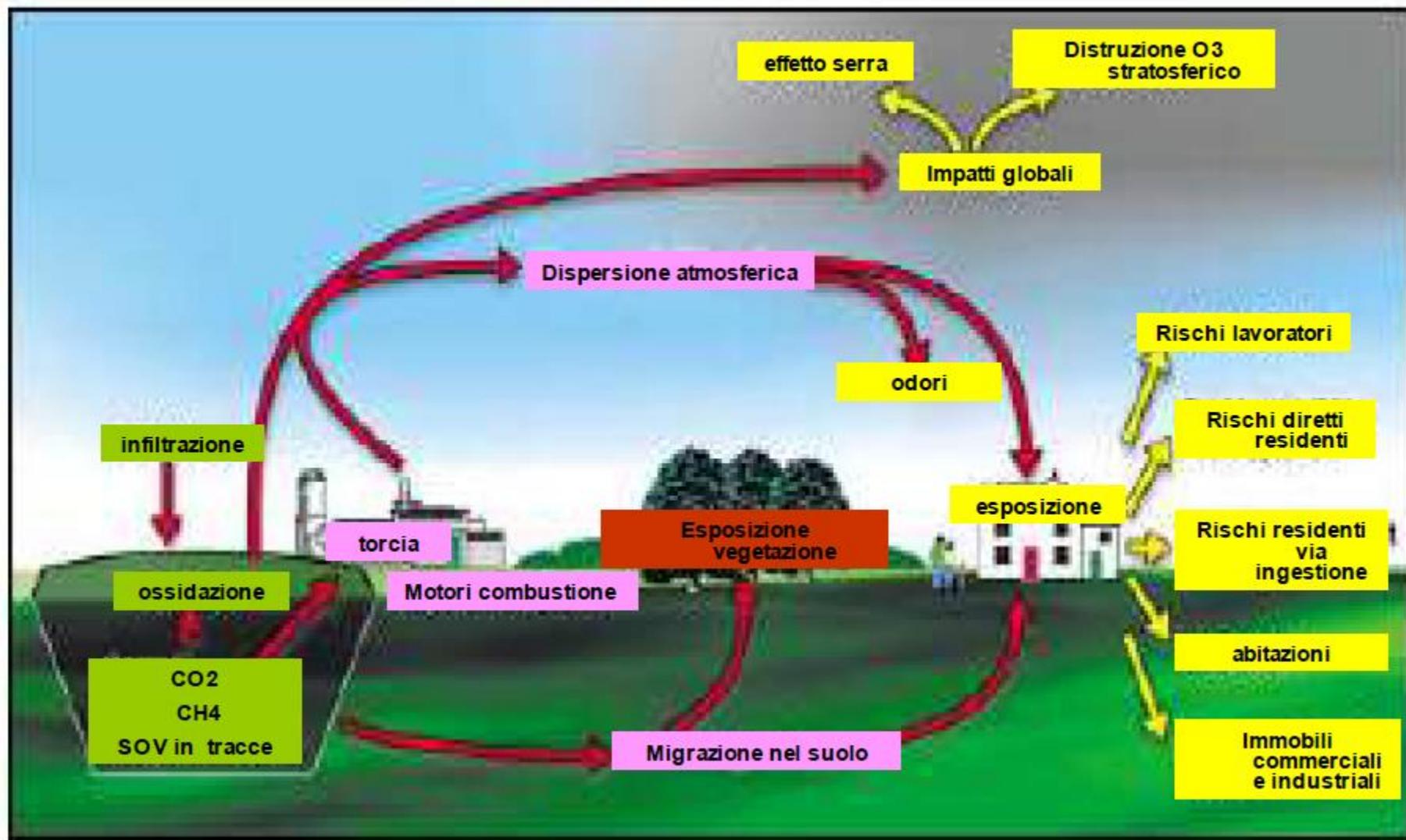


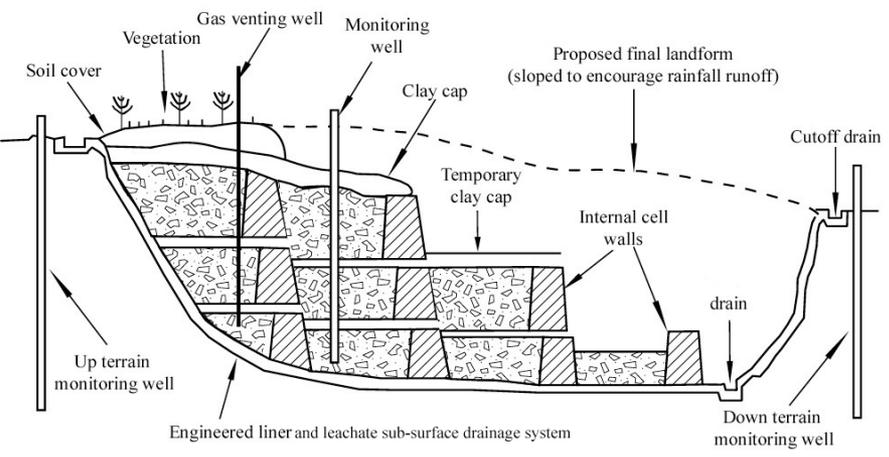
Concentrato di sostanze  
organiche e alcuni metalli  
pesanti. Deve essere  
raccolto e trattato in idonei  
impianti di depurazione

# SMALTIMENTO: discarica controllata



# Produzione e diffusione dei VOC da discarica

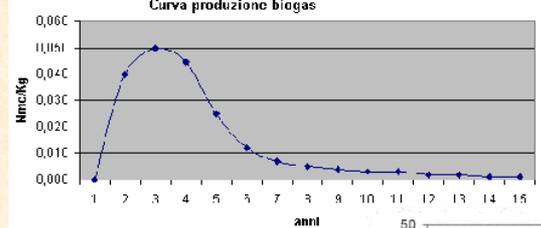




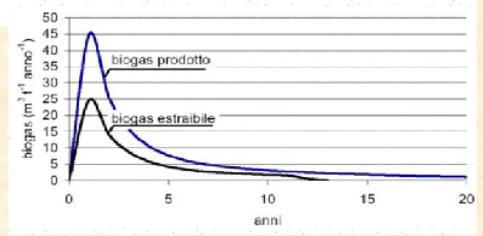
**EVOLUZIONE TIPICA DELLA PRODUZIONE DI BIOGAS NEL TEMPO**

La massima produzione di biogas si ha dopo circa 1 anno dalla chiusura del settore e la produzione tende a ridursi drasticamente dopo circa 8 anni, quando la componente organica a rapida biodegradazione tende ad esaurirsi

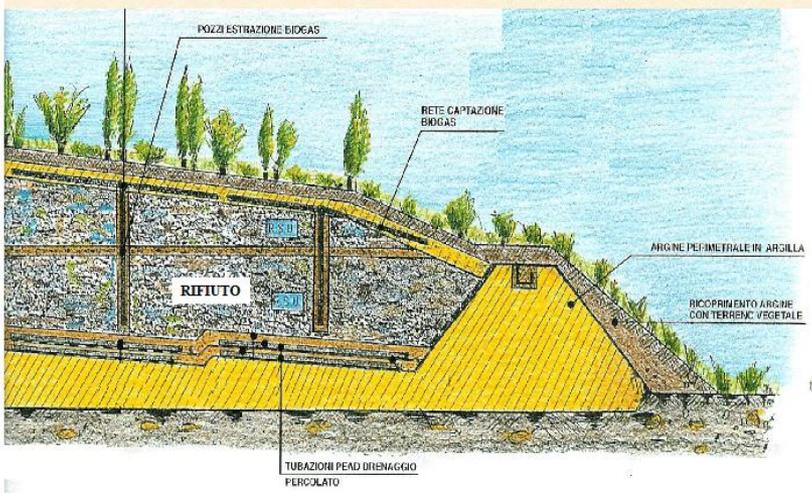
Non tutto il biogas prodotto è captabile ma una parte va purtroppo dispersa a causa della impossibilità di effettuare una perfetta sigillatura del corpo-discarica



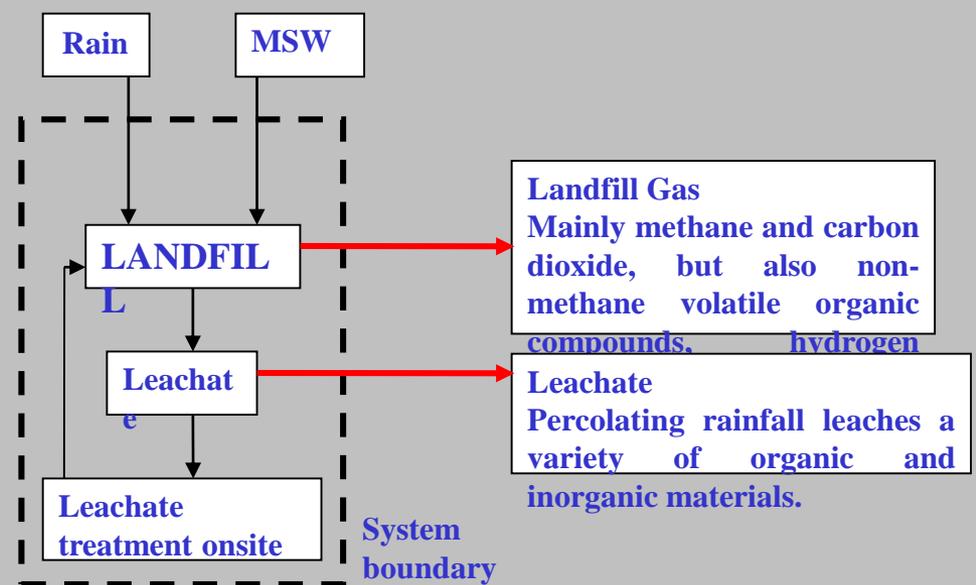
**STIMA: 1 ton RSU possa produrre 150-250 mc biogas nell'arco di 10 anni**



**SEZIONE TIPO DI UNA DISCARICA**



**Figure 3 Typical major flows**





## DIGESTIONE ANAEROBICA

- E' un processo biologico di fermentazione operato da microrganismi che, in assenza di ossigeno, trasformano parte delle sostanze organiche complesse (carboidrati, proteine, lipidi) presenti nella biomassa

utilizzata, in un gas costituito essenzialmente da metano ed anidride carbonica (biogas);

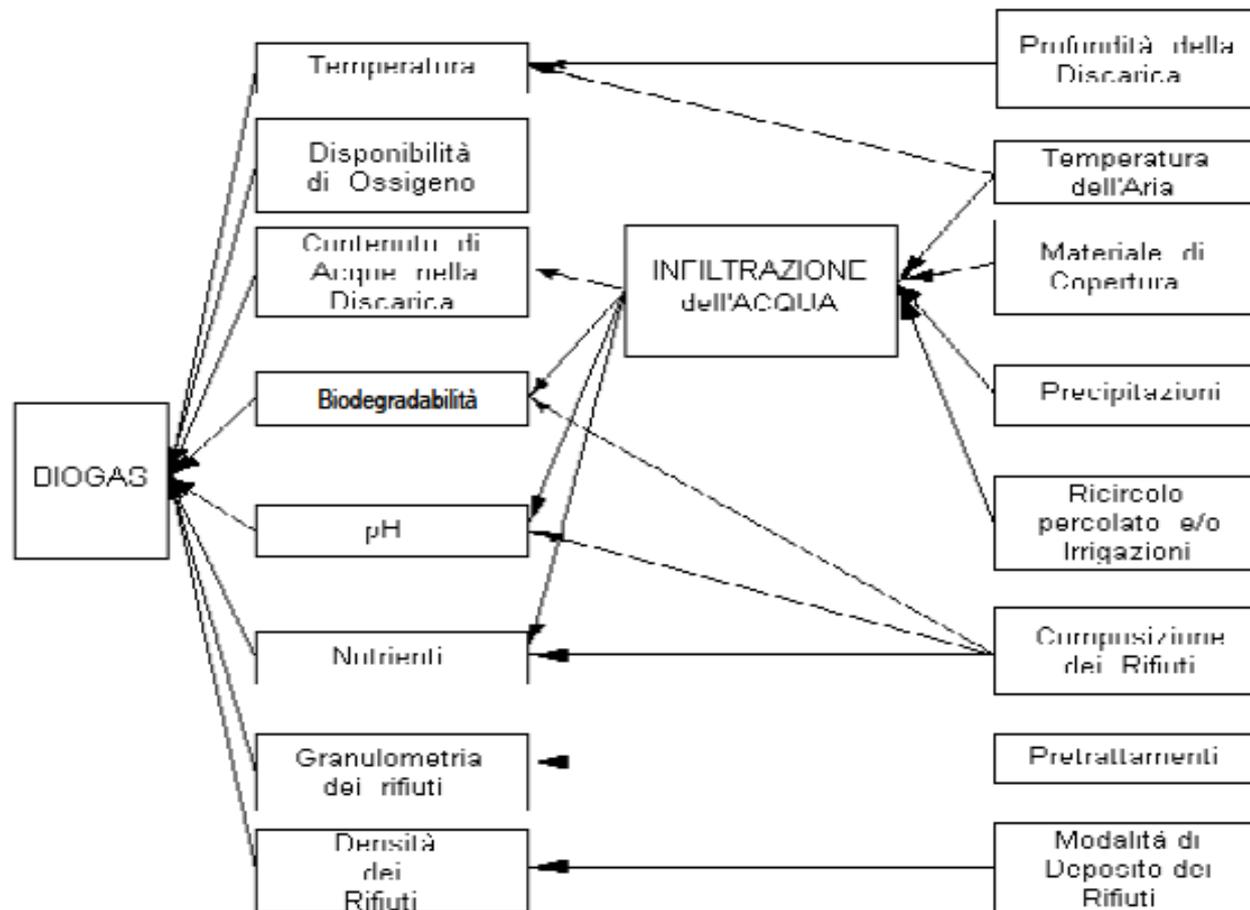
- La percentuale di metano nel biogas varia a seconda del tipo di sostanza organica digerita e delle condizioni di processo, ma generalmente è compresa tra il 50% e il 60%;

- I materiali organici subiscono un progressivo processo di:

⇒ **DEGRADAZIONE** operata da microrganismi quali, ad esempio, batteri enterici e streptococchi.



# Produzione: fattori di influenza



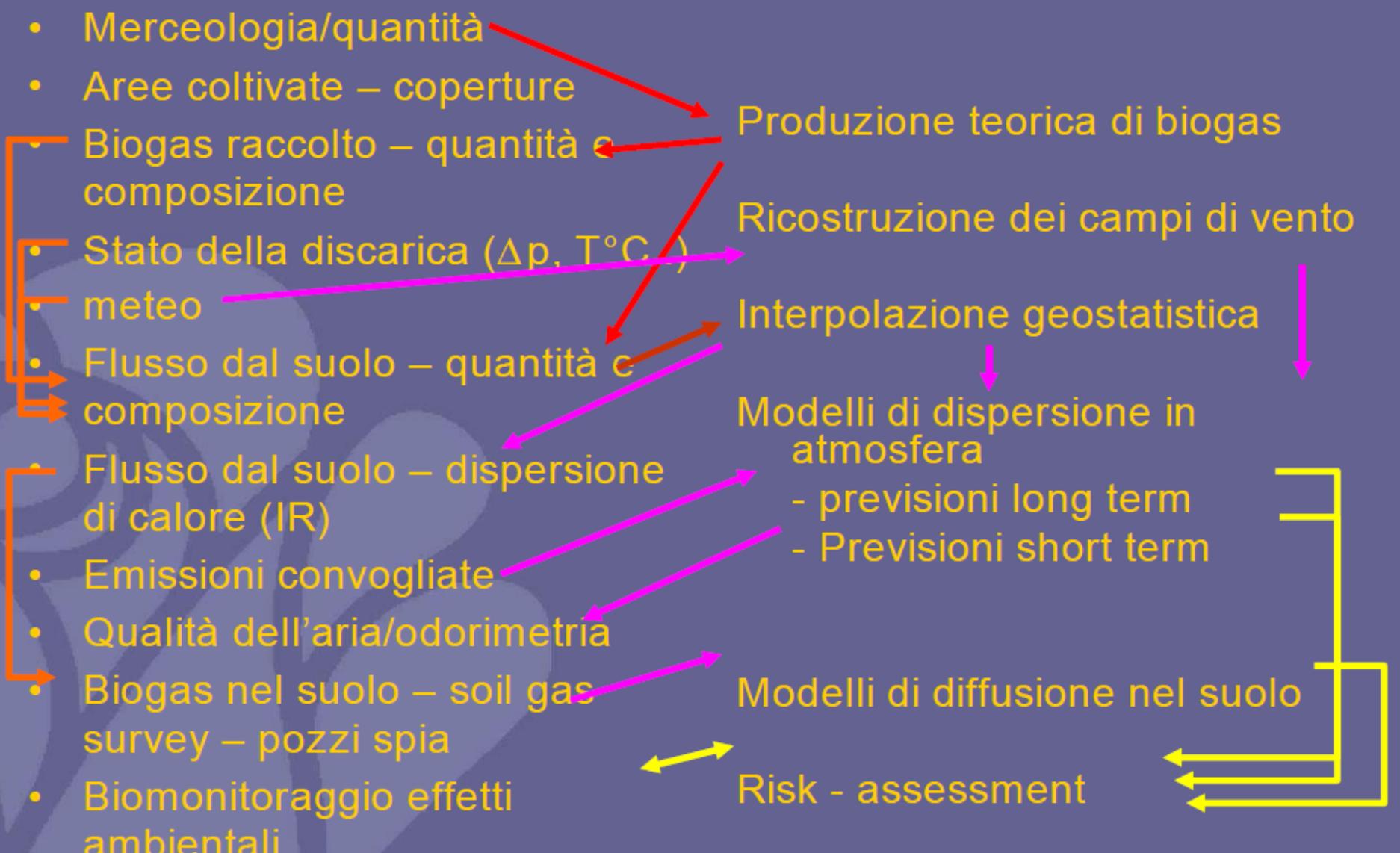
# Strumenti per il controllo del biogas

## Misure

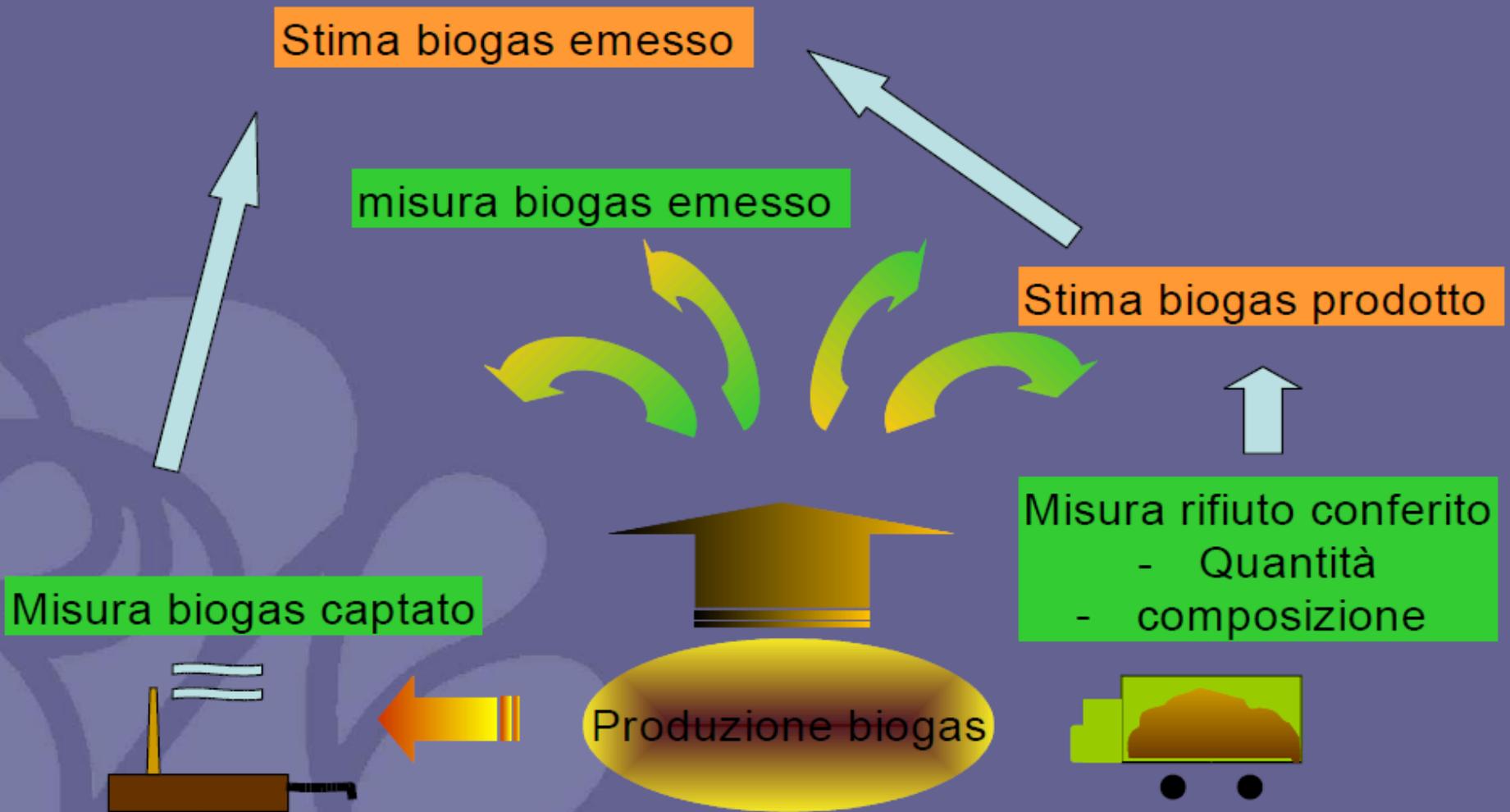
- Merceologia/quantità
- Aree coltivate – coperture
- Biogas raccolto – quantità e composizione
- Stato della discarica ( $\Delta p$ ,  $T^{\circ}C$ )
- meteo
- Flusso dal suolo – quantità e composizione
- Flusso dal suolo – dispersione di calore (IR)
- Emissioni convogliate
- Qualità dell'aria/odorimetria
- Biogas nel suolo – soil gas survey – pozzi spia
- Biomonitoraggio effetti ambientali

## Stime – modelli

- Produzione teorica di biogas
- Ricostruzione dei campi di vento
- Interpolazione geostatistica
- Modelli di dispersione in atmosfera
  - previsioni long term
  - Previsioni short term
- Modelli di diffusione nel suolo
- Risk - assessment



# Produzione di biogas



# Modello di produzione

- Meccanismo formazione biogas
- Scelta del modello
- Equazioni biodegradazione
- Scelta dei coefficienti
- Influenza dei parametri (T, H<sub>2</sub>O, etc)
- Dati input
- Output del modello = produzione del biogas nel tempo

# Scelta del modello

- Empirico = equazione produzione basata su serie storiche – nessuna ipotesi sulla cinetica
- Stechiometrico = reazione stechiometrica globale con rifiuti = reagenti e  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  = prodotti
- Biochimico = biodegradabilità dei componenti del rifiuto – tiene conto di: cinetica ( $1^\circ$  ordine), tipo substrato, parametri di processo
- Ecologico = equilibrio dinamico tra popolazioni microbiche simbiotiche interconnesse dalla catena alimentare

# Esempi di equazioni di calcolo

Calcolo della frazione di carbonio biodegradabile

$$C_{bio\ i} = C_i \cdot fb_i \cdot \left[ (1 - u_i) \cdot p_i \right]$$

Calcolo della frazione di carbonio biogassificabile

$$C_{biogas\ i} = C_{bio\ i} \cdot (0.014 \cdot T + 0.28)$$

Calcolo della produzione specifica di biogas

$$g = \sum_i \left[ 1.868 \cdot C_{biogas\ i} \cdot ke_i \cdot \exp(-ke_i \cdot t) \right] \frac{m^3}{Kg_{rif\_tot} \cdot anno}$$

Si inizia a produrre biogas dall'anno successivo all'inizio del conferimento

# Esempi di equazioni di calcolo

Calcolo della produzione specifica di biogas

$$g = \sum_i \left[ 1.868 \cdot C_{biogas_i} \cdot k_{e_i} \cdot \exp(-k_{e_i} \cdot t) \right] \frac{m^3}{Kg_{rif\_tot} \cdot anno}$$

**Cinetica del primo ordine del tipo**

$$d(COg)_i / (COg)_i = K_i \cdot dt$$

**$K_i$  = indica la velocità di reazione complessiva**

**$K_{e_i}$  = coefficiente effettivo  $K_{e_i} = K_i \cdot \alpha_i$**

**$\alpha_i = U_i / U_s$  = rapporto tra umidità della fraz iesima e umidità satura**

**Tiene conto del fattore limitante dell'umidità – la vel max si ha per  $U_i = U_s$**

# Tabelle per calcoli

## Dati rifiuti conferiti e merceologia

## Calcolo frazione biodegradabile

*Parametri per il calcolo della frazione di carbonio biodegradabile*

<u>Comp.</u>	<u>ui</u>	<u>Ci</u>	<u>fbi</u>	<u>alfai</u>	<u>ki</u>	<u>ke=ki*alfai</u>
fraz.verde	0,5	0,48	0,7	0,83	0,139	0,11537
fanghi	0,6	0,48	0,8	0,86	0,139	0,11954
carta	0,08	0,44	0,5	0,14	0,046	0,00644
legno	0,2	0,5	0,5	1	0,046	0,046
organico	0,6	0,48	0,8	0,86	0,693	0,59598
metalli	0,03	0	0	0	0	0
vetro	0,03	0	0	0	0	0
plastica	0,02	0,7	0	0	0	0
sottovaglio	0	0,5	0,5	0,8	0,08	0,064 (*)valori medi per sottovaglio
rif.spec.	0	0	0	0	0	0

*ui=contenuto % di acqua della componente merceologica*

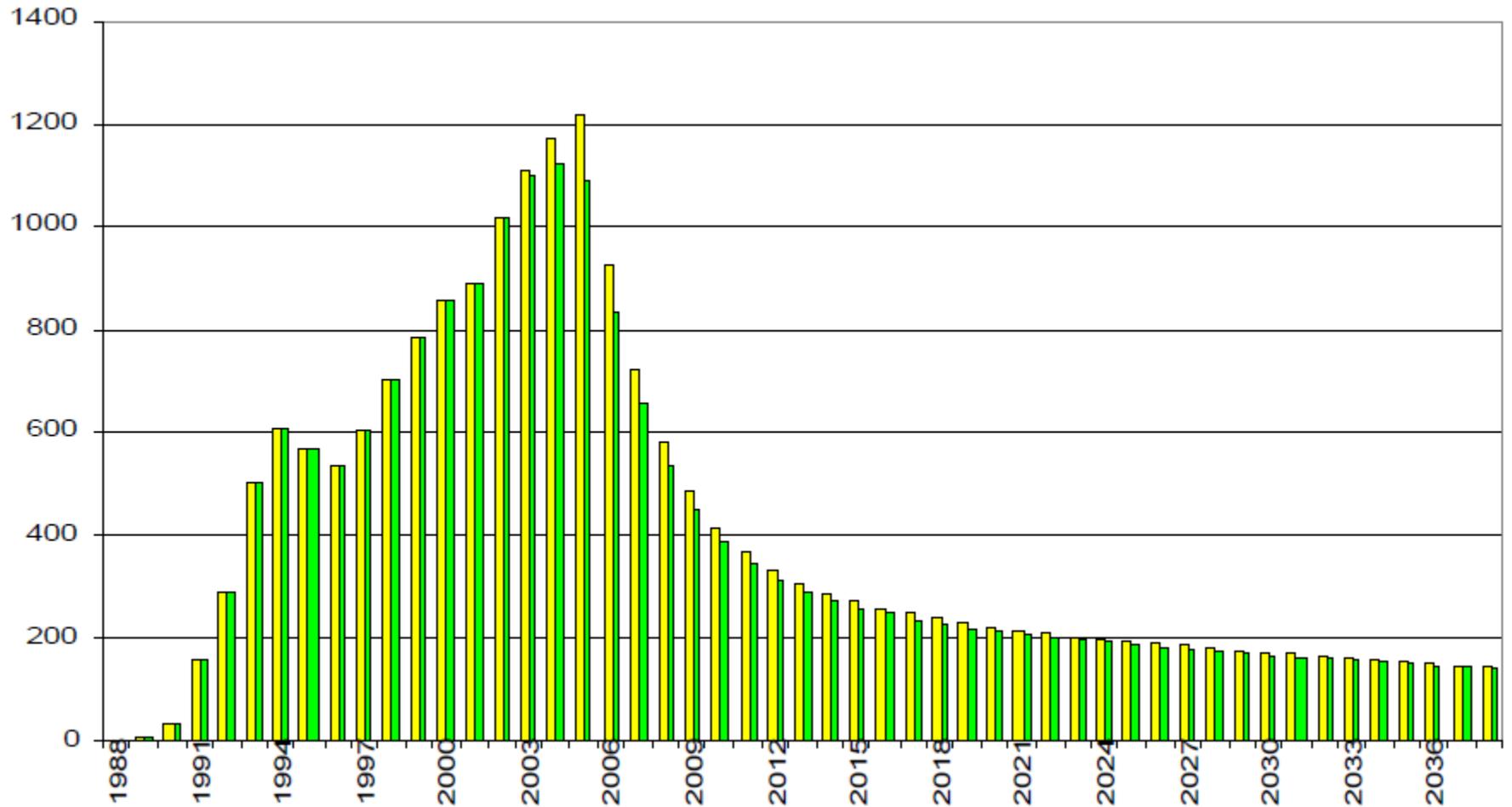
*Ci= carbonio organico della componente Kg C/Kg comp*

*fbi= frazione di Ci biodegradabile*

*k=coefficiente massimo di reazione della frazione i*

*ke= coefficiente effettivo di reazione della frazione i*

# Previsione di produzione di biogas

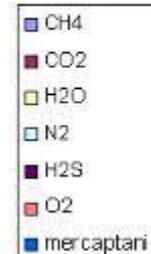
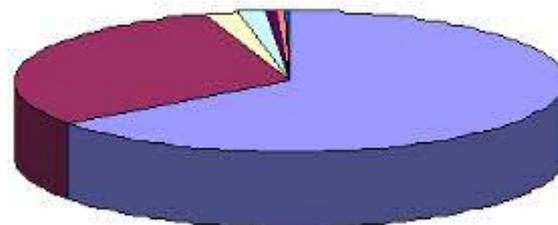


## L'ORIGINE DEL BIOGAS DA DISCARICHE DI RIFIUTI

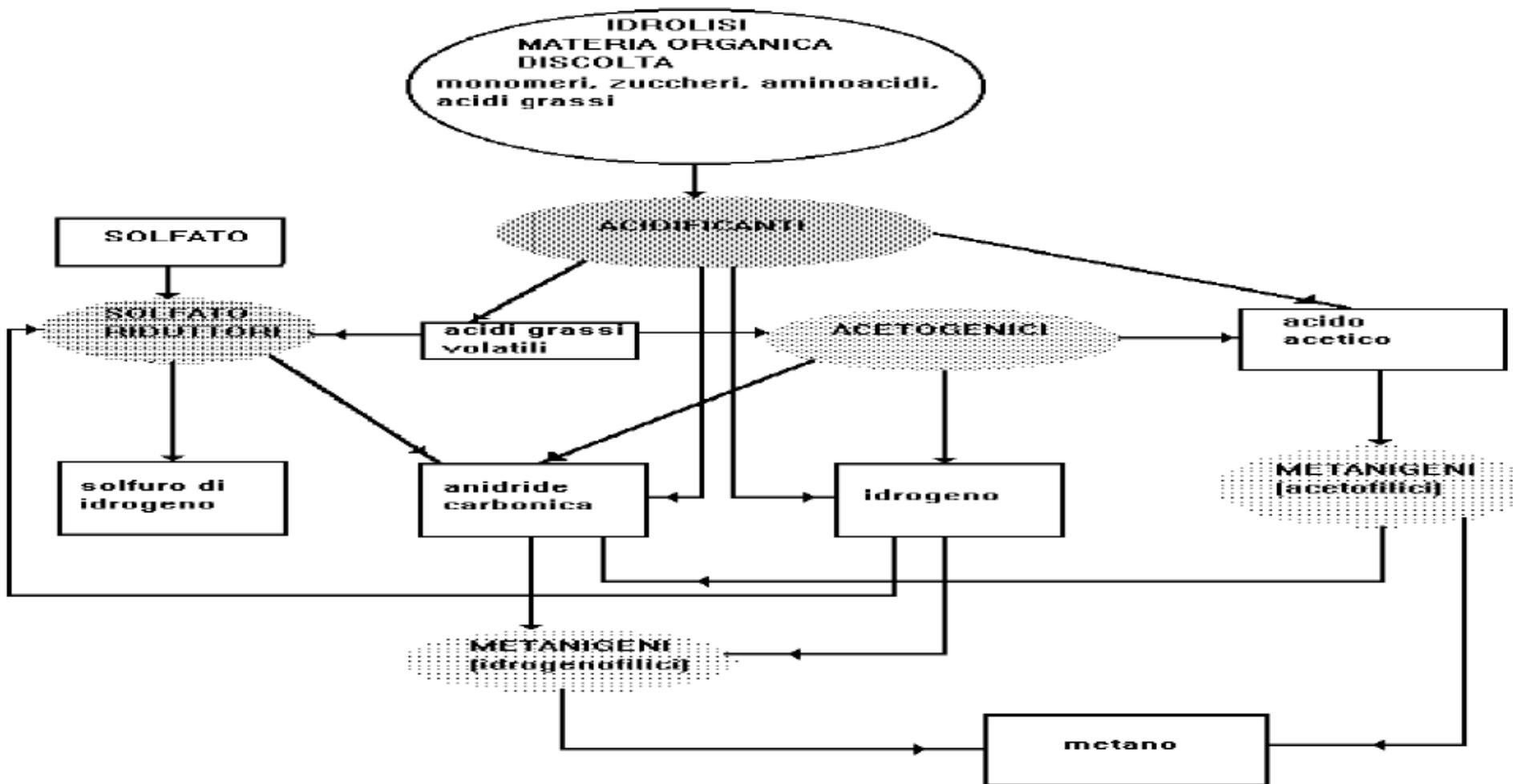
**METANO (CH<sub>4</sub>)** ed **ANIDRIDE CARBONICA (CO<sub>2</sub>)** sono i costituenti principali del **BIOGAS** e sono prodotti durante la decomposizione anaerobica sostanza organica e delle proteine presenti nei rifiuti smaltiti in discarica, che vengono inizialmente trasformati in zuccheri, poi principalmente in acidi organici, acido acetico e alcoli ed, infine, in CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.



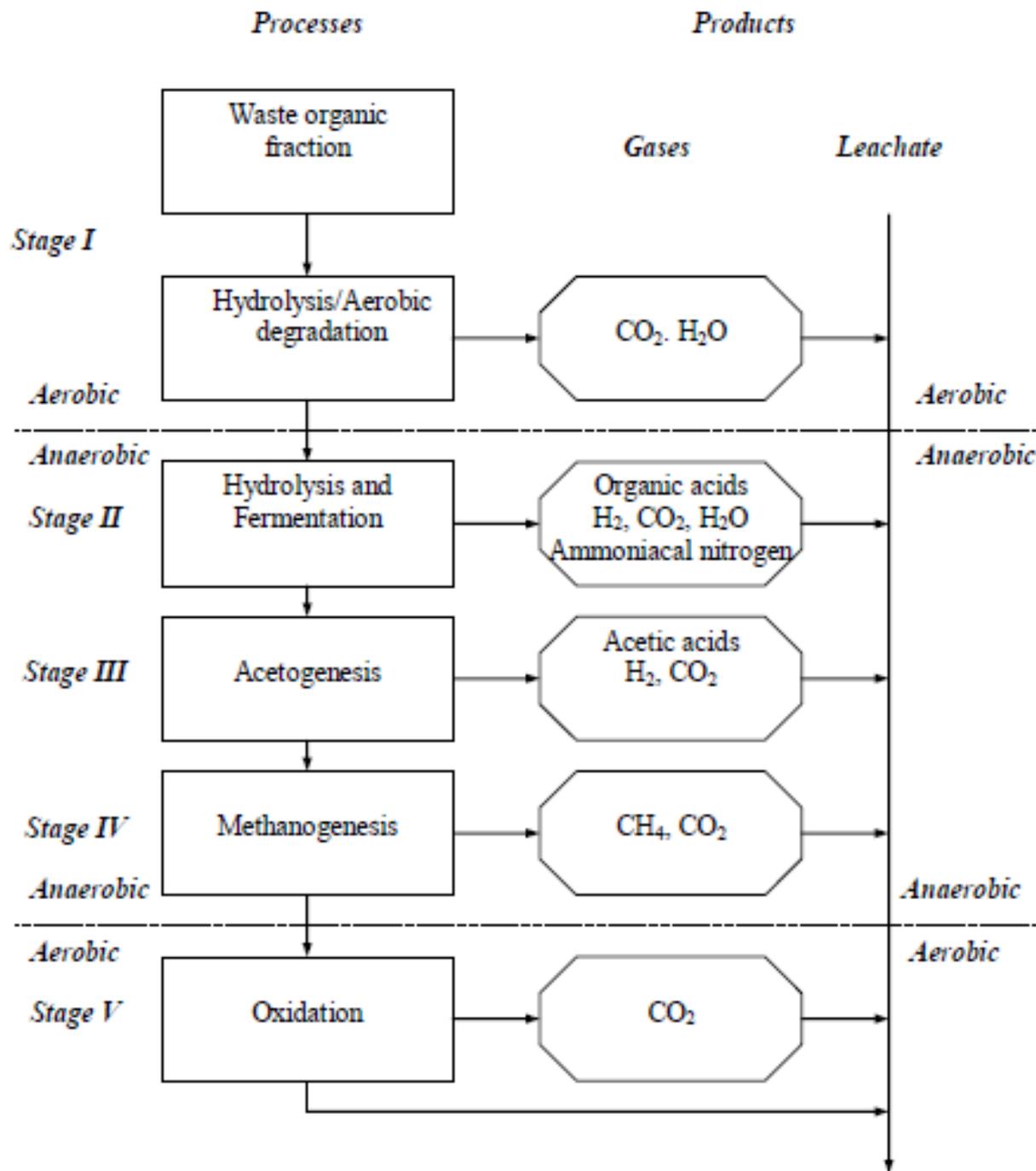
*Rappresentazione schematica dei successivi stati di demolizione della sostanza organica durante il processo di fermentazione anaerobica*



# Formazione biogas

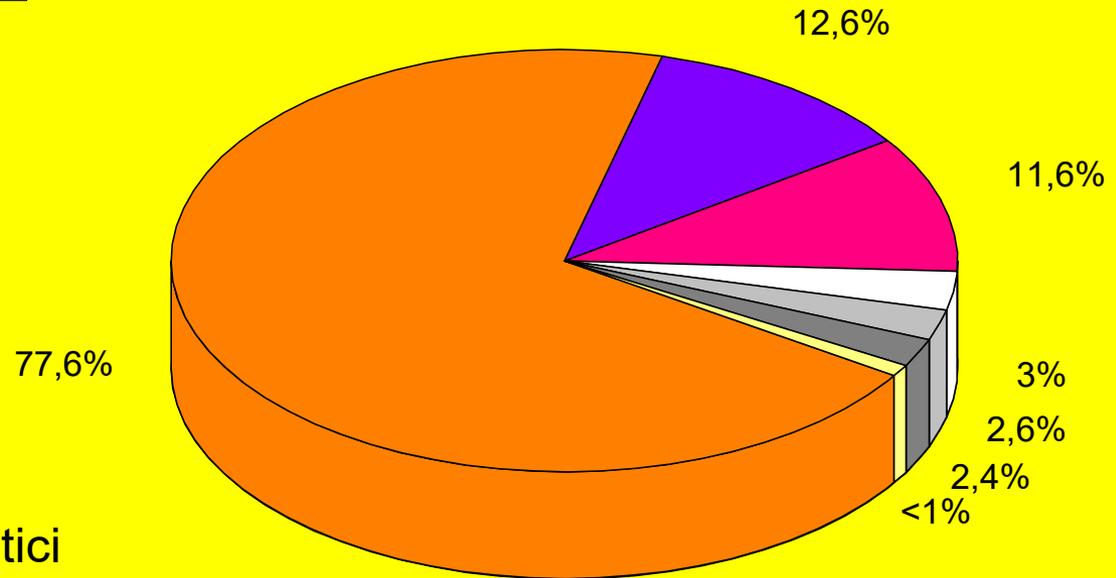
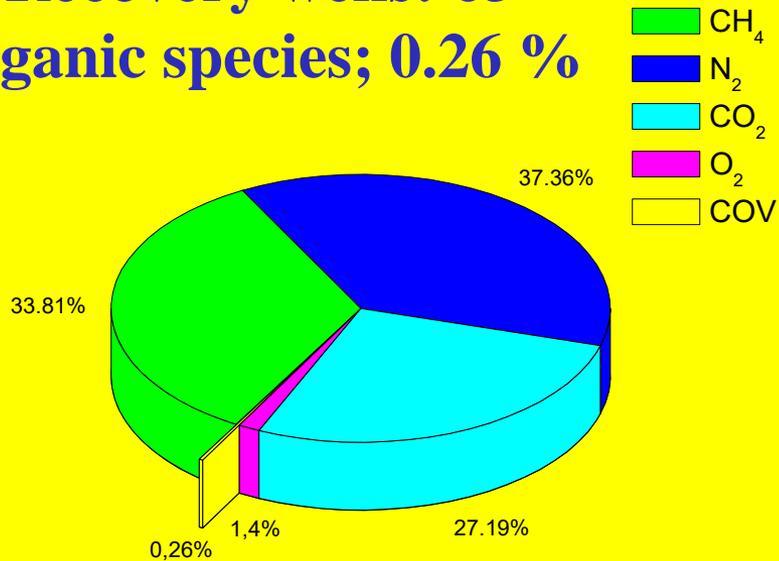


# Principali fasi dei processi degradativi attivi in discarica



# I COV nel Biogas

Recovery wells: 63  
organic species; 0.26 %



- aromatici
- ciclici
- alcani
- chetoni
- acidi organici
- composti s-sostituiti
- composti alogenati, fenoli, terpeni, eterocicli

La riduzione ed il controllo dell'emissione di biogas da siti di discarica è ottenuta tramite due tipi di contromisure:

- Installazione di un efficiente sistema di drenaggio (recovery wells)
- Posizionamento di un suolo di copertura

# THE SITE

## Case Passerini landfill from 1976 to 2009

### Main

features:  
Clay-rich sediments with average thickness of 30 cm

6 different lots

100 recovery wells

Storage capability: 210.000

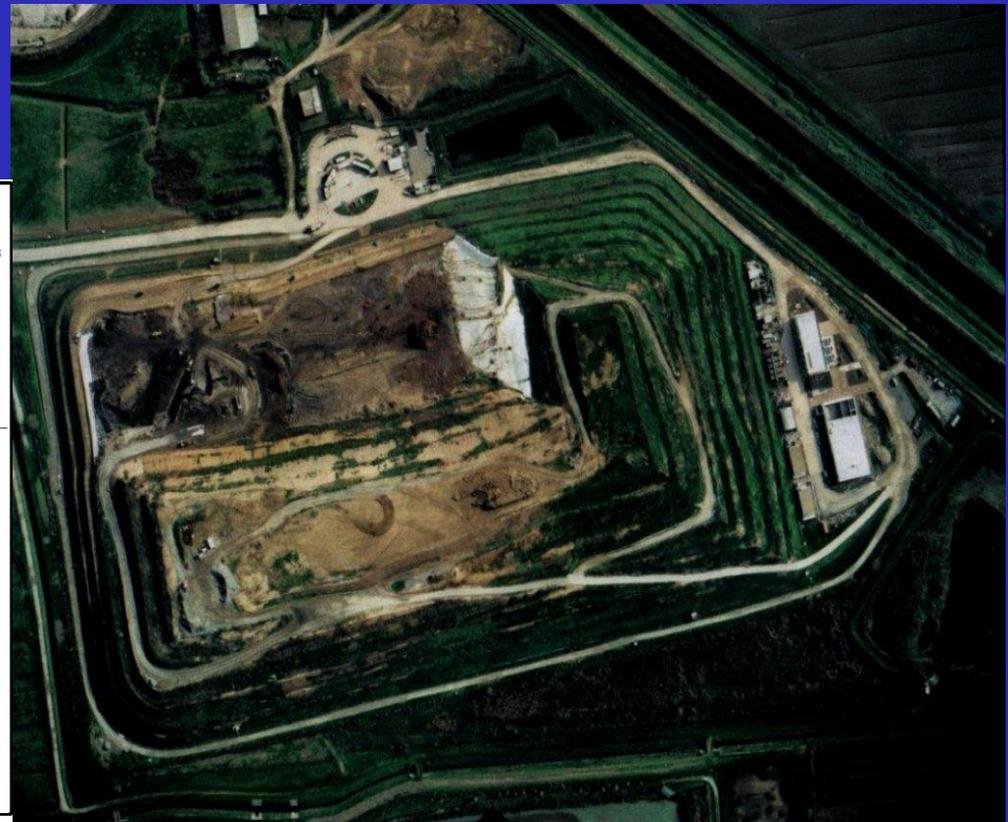
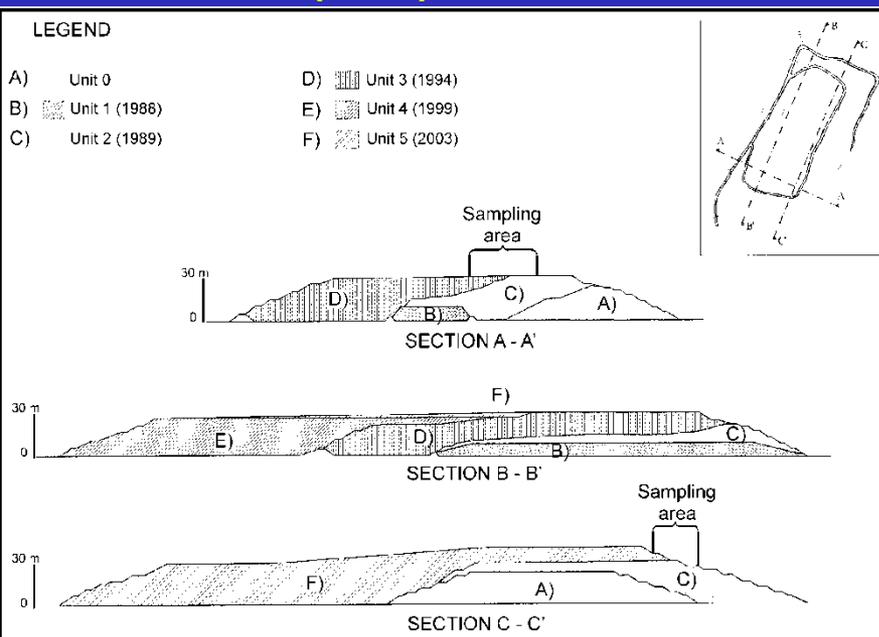
Energy production: 16 MWh  
(2006)

Undifferentiated commercial and municipal solid waste

Material provenance:

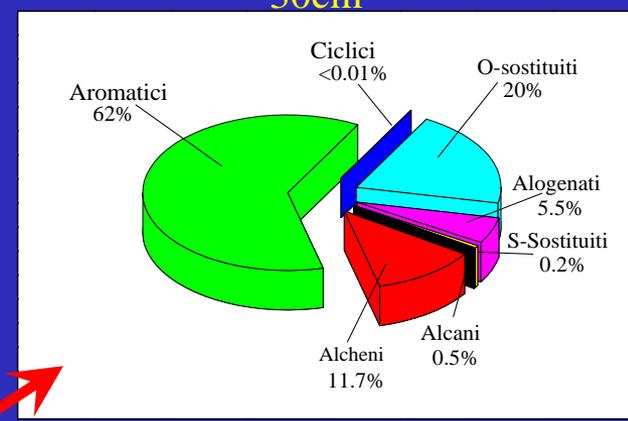
Florence city and surroundings (800,000 inhabitants)

Total area: 107.000 m<sup>2</sup>

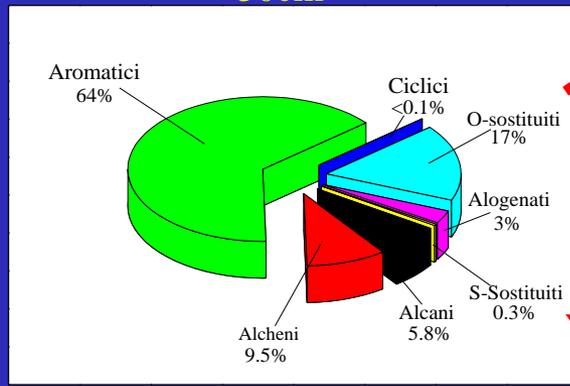


**Aromatici sembrano in genere più resistenti ai processi di degradazione, mentre gli O-sostituiti, in qualità di prodotti di ossidazione ne risultano addirittura arricchiti**

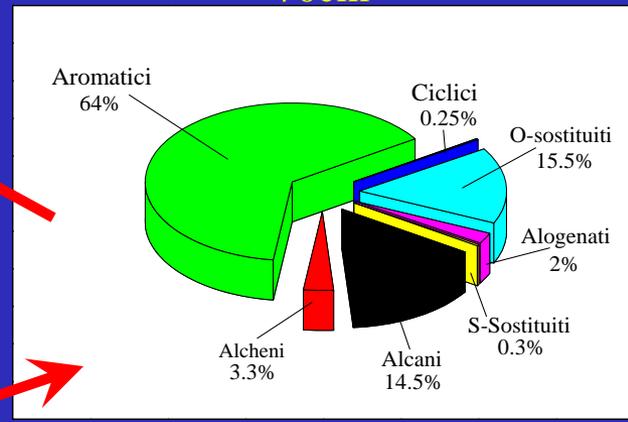
30cm



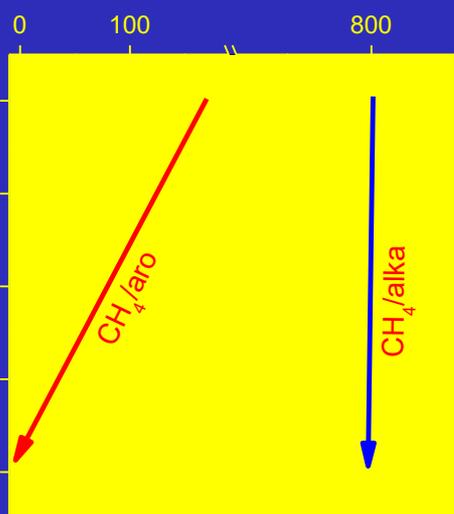
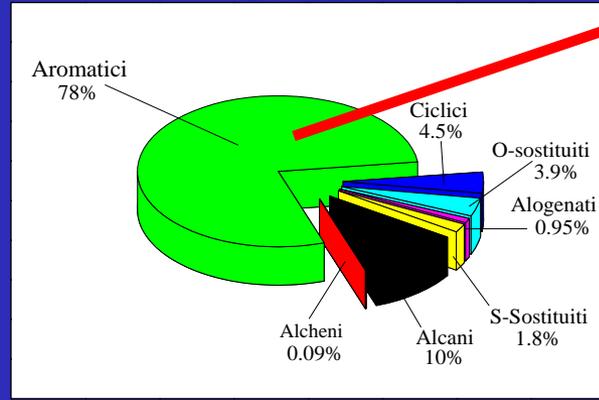
50cm



70cm



POZZI



## Composti significativi per l'inquinamento ambientale ossidati dai metanotrofi

Composto	Prodotto
Clorometano	Formaldeide
Diclorometano	Monossido di carbonio
Triclorometano (cloroformio)	Diossido di carbonio
Bromometano	Formaldeide
Benzene	Fenolo, idrochinone
Toluene	p-Cresolo, alcol benzilico, Benzoato
Stirene	Ossido di stirene Idrossistirene
m-cresolo	Idrossibenzaldeide
o-cresolo	5-metil-1,3-benzenediolo
m-clorotoluene	Alcol benzilico
Naftalene	Naftolo
Tricloroetilene	Acido tricloroacetico TCEdiolo

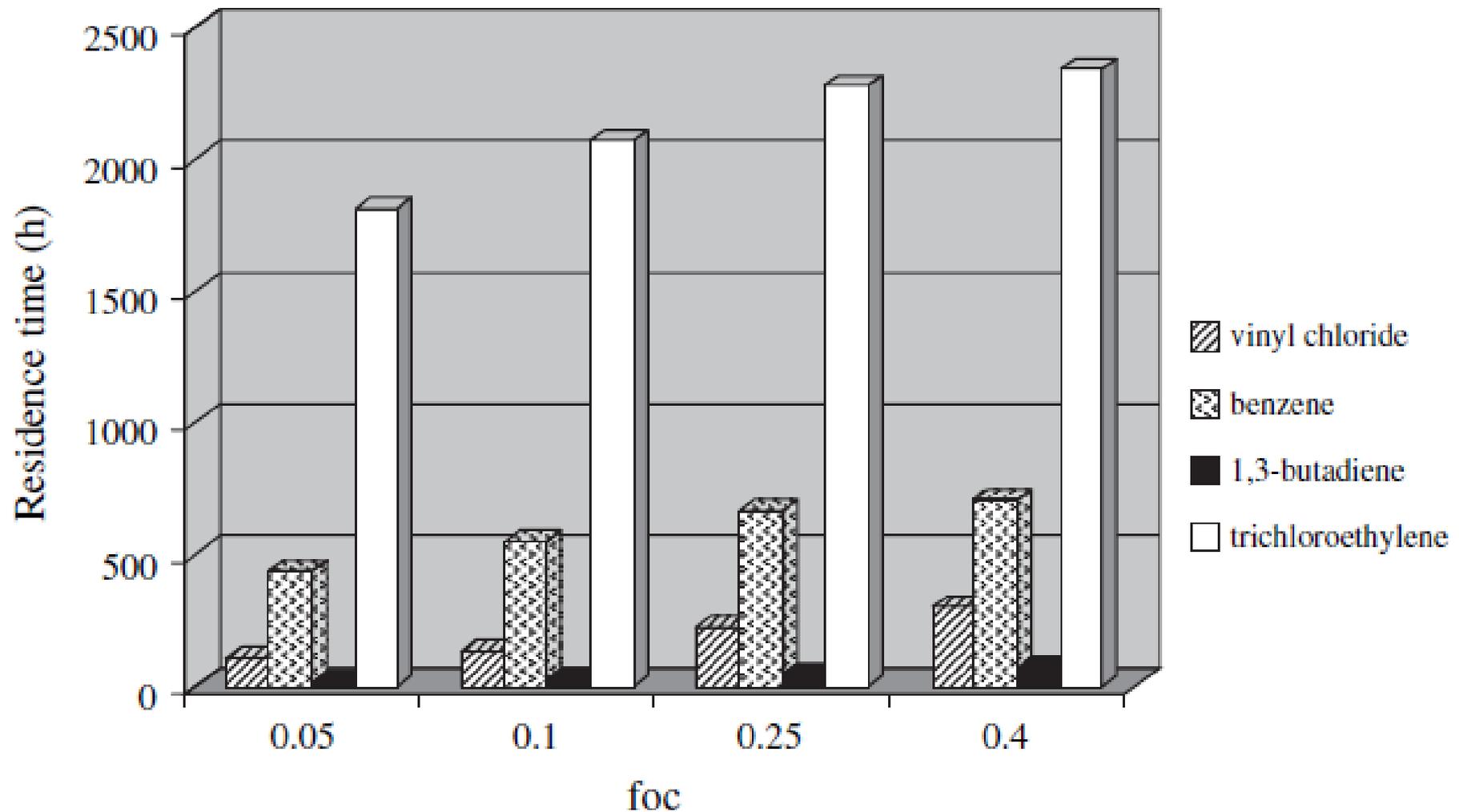


# Degradazione dei VOC



E' importante la presenza di popolazioni miste  
(consorzi di microrganismi)

# Tempo di residenza in discarica



# Bilancio del biogas

Biogas prodotto = biogas disperso + captato



Stima da modello



Misure puntuali  
flusso

+

Interpolazione  
geostatistica

+

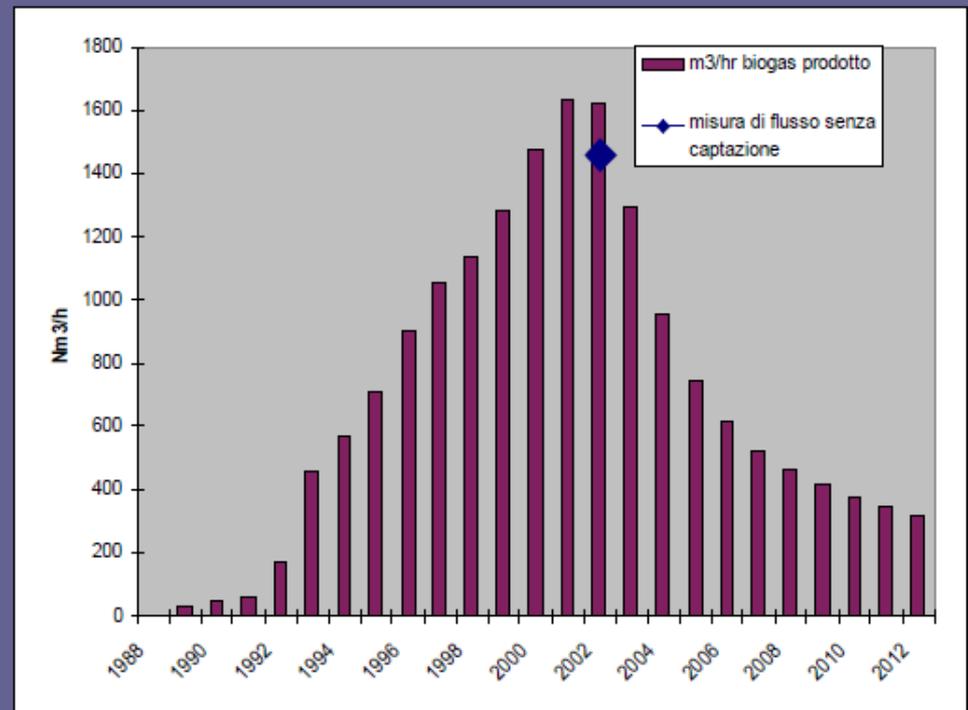
Misura fughe nel suolo



Misura linee  
captazione

# Esempi bilancio biogas

flusso CO <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> / h)	607
Limiti CO <sub>2</sub> al 95% di confidenza (Nm <sup>3</sup> / h)	911
	494
flusso biogas (Nm <sup>3</sup> / h)	1457
Limiti biogas al 95% di confidenza (Nm <sup>3</sup> / h)	1185,6
	2186,4



# DISPERSIONE biogas

## Misure meteo

Ricostruzione campi di vento e classi di  
stabilità atmosferica

Quadro emissivo in aria e suolo

Dispersione in atmosfera (modelli)

Dispersione suolo (modelli)

Misure qualità aria – odori - suolo

# Quadro emissivo

Emissioni convogliate  
(combustione biogas)

- NO<sub>x</sub>
- CO
- SO<sub>x</sub>
- PST
- PM<sub>10</sub>

Altezza camino,  
velocità e  
temperatura fumi

Emissioni diffuse

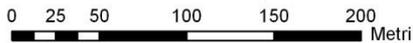
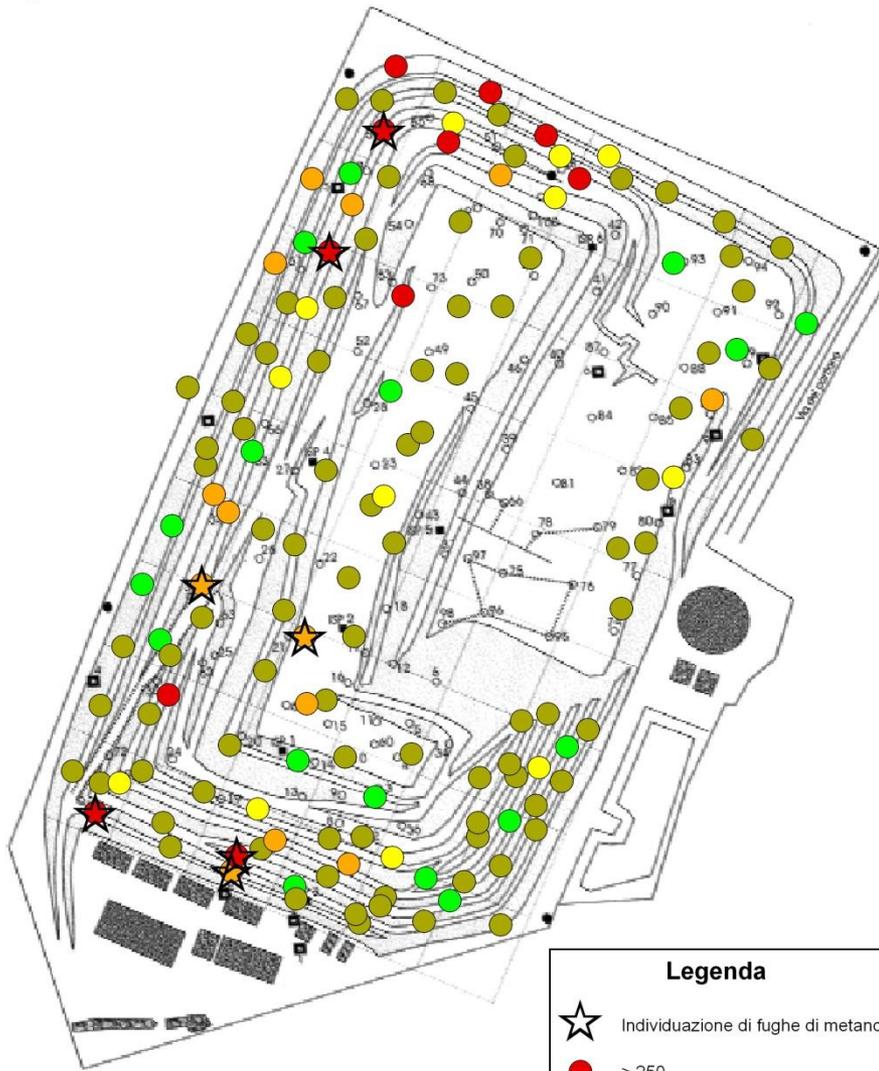
- CH<sub>4</sub>
- H<sub>2</sub>S
- SOV

Area e orografia

# Misure di rilascio di biogas

## Termografia IR

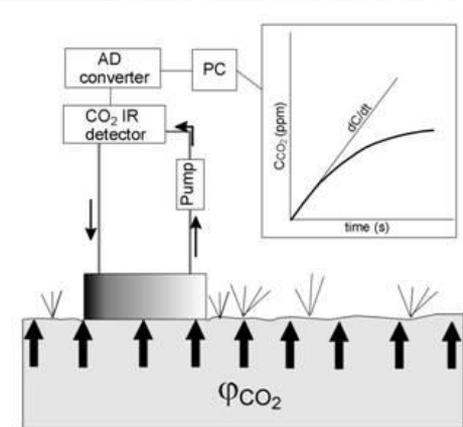




Le emissioni  
diffuse dal  
suolo di  
copertura

# Metodo della camera d'accumulo ( $\phi\text{CO}_2$ )

Misure continue di  
concentrazione di  $\text{CO}_2$   
all'interno della camera (vol  
=  $3060 \text{ cm}^3$ )



$$\phi\text{CO}_2 = \alpha \times V/A$$

- $V$  è il volume della camera
- $A$  è l'area basale della camera
- $\alpha$  è un parametro proporzionale alla pendenza della curva delle concentrazioni di  $\text{CO}_2$  nel tempo, dipendente anche da  $P$  e  $T$ .



- sistema di pompaggio ( $20 \text{ mL s}^{-1}$ )
- spettrofotometro a infrarossi IR
- convertitore analogico-digitale
- palmtop computer

# Metodo della camera statica( $\phi$ CH<sub>4</sub> $\phi$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> $\phi$ C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

Misure di concentrazioni di CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> su campioni da una camera (V = 4415 cm<sup>3</sup>) con GC munito di FID



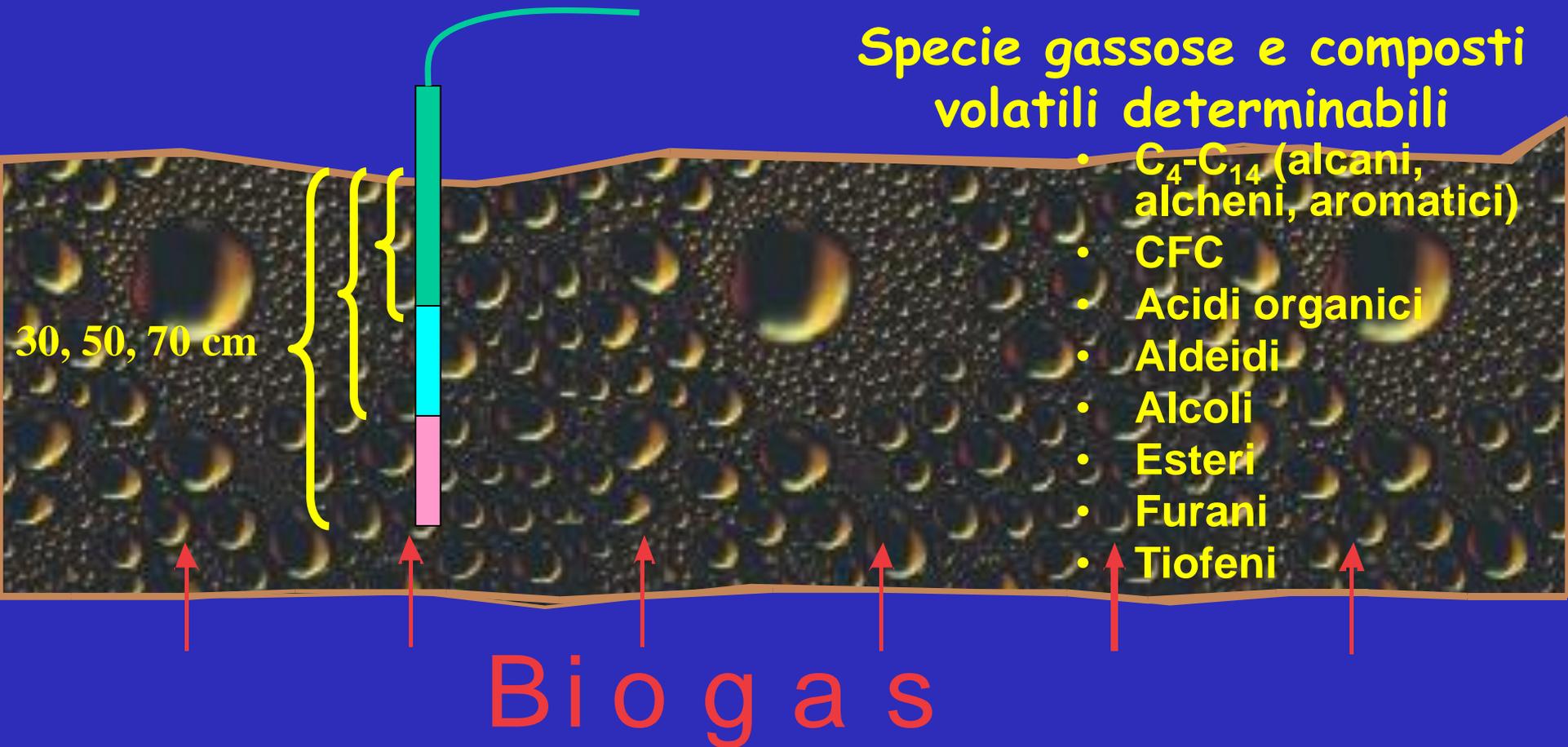
Il gas è prelevato con siringa da 60 cc munita di valvola tre-vie ed iniettato in exetainer da 12 cc pre-evacuati

$$\phi(X) = dC_x/dt \times V/A$$

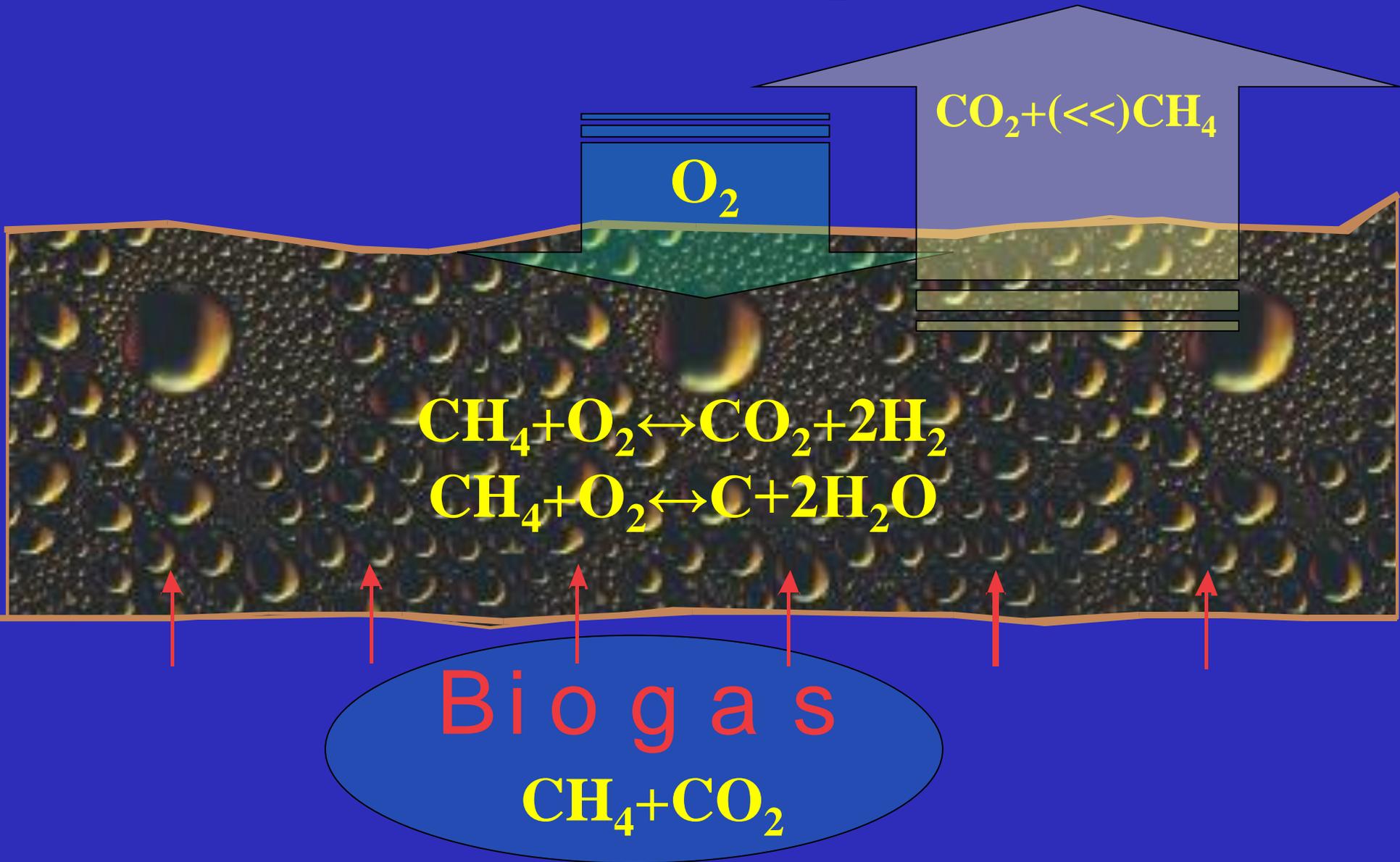
$dC_x/dt$  è l'aumento di concentrazione del composto nel tempo

I valori  $dC_x/dt$  sono calcolati dalla regressione lineare della concentrazione del composto X in campioni prelevati dalla camera a intervalli di tempo predeterminati (20 min)

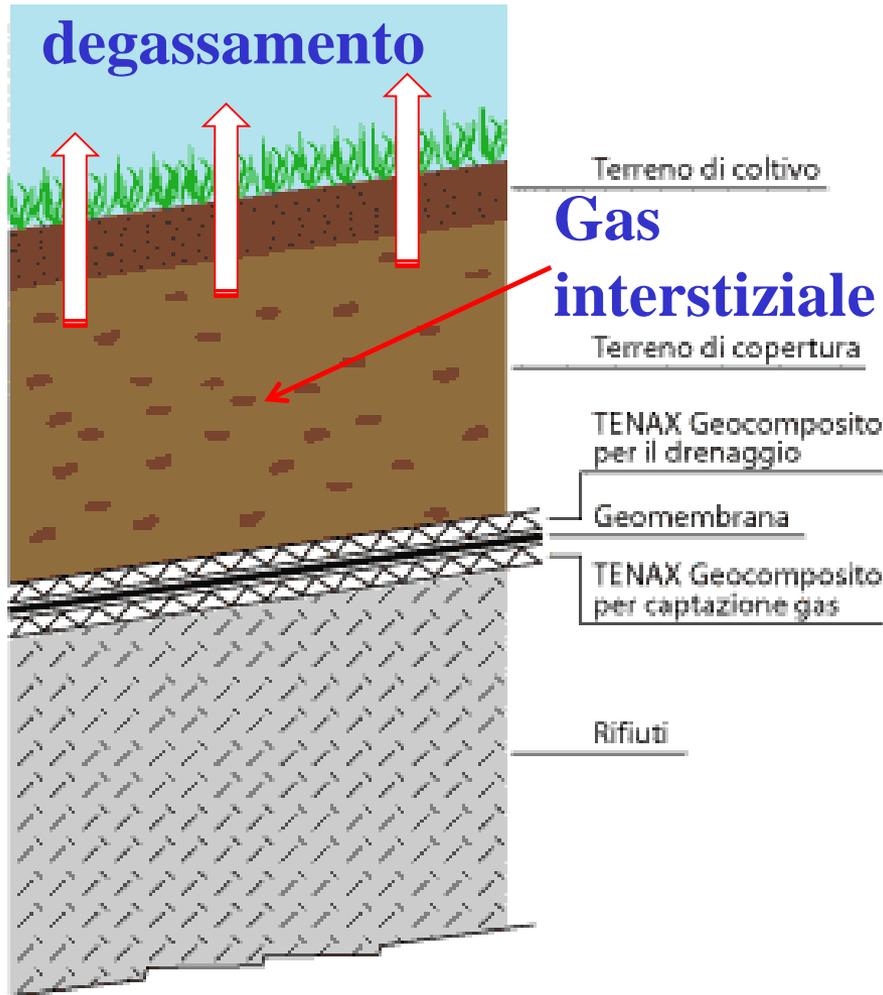
# Prelievo gas in copertura



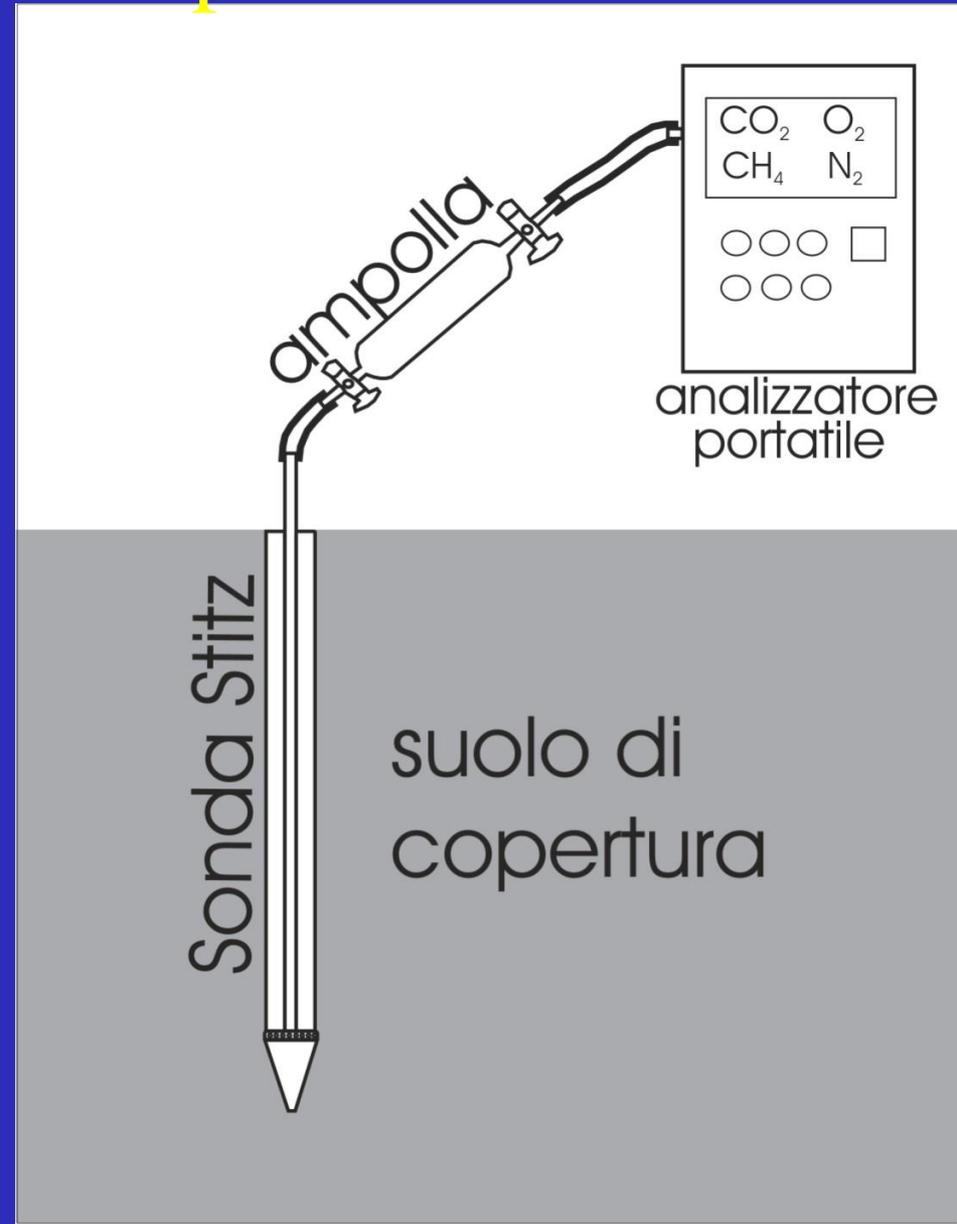
# Reazioni in copertura



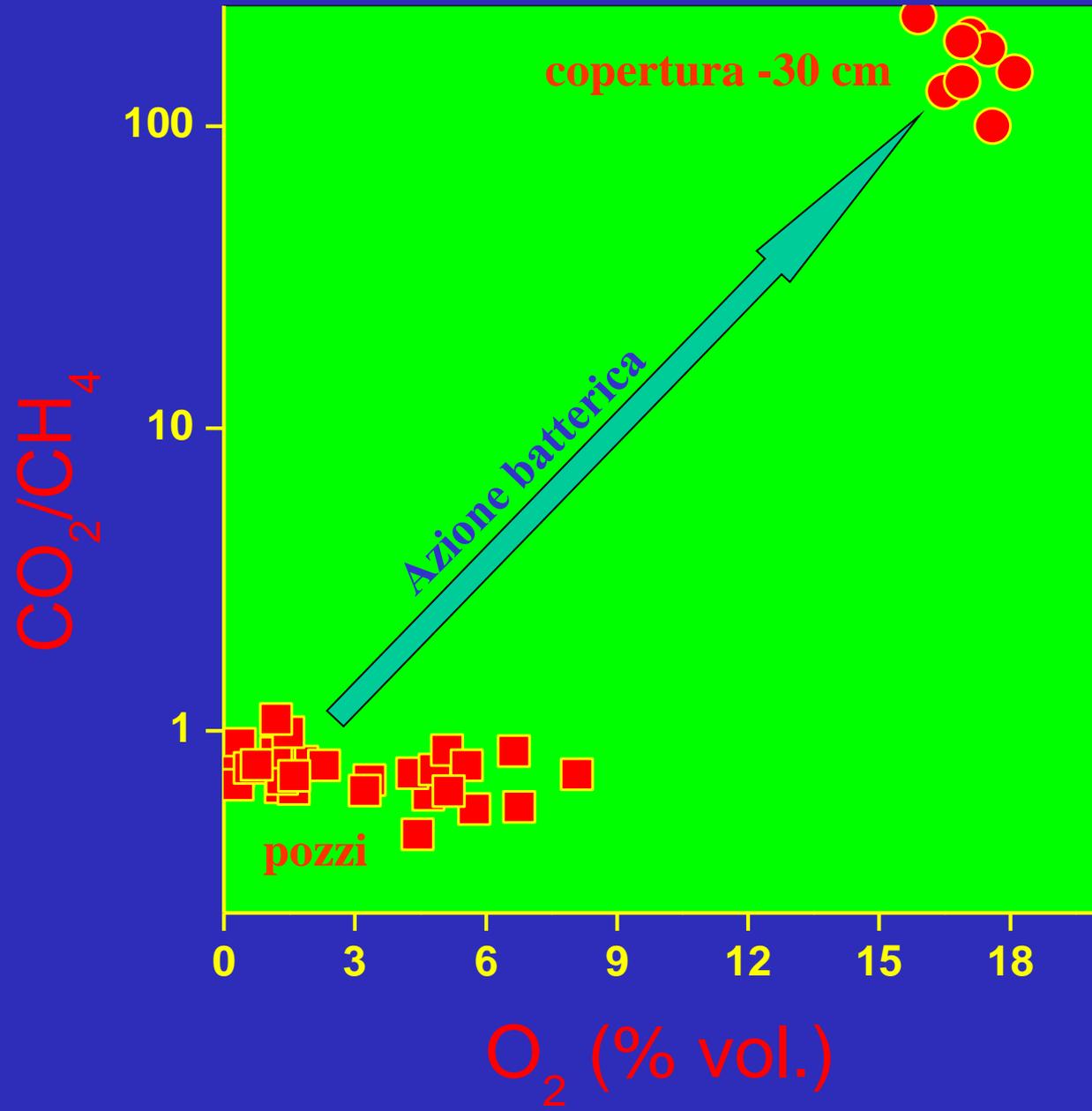
# Flussi diffusi e gas interstiziali



# Metodo campionamento

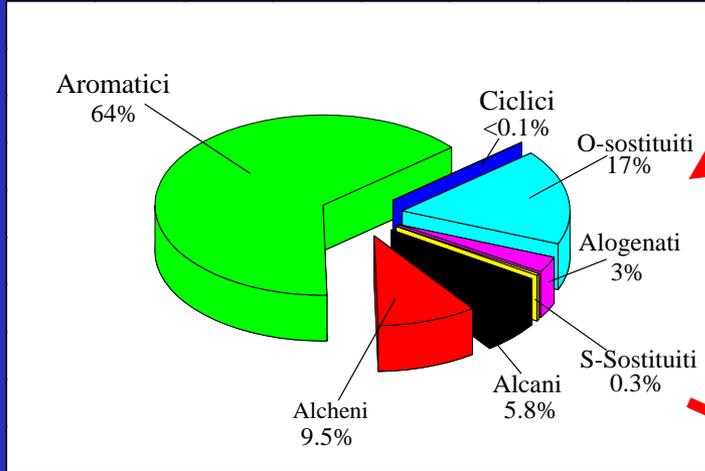


# Azione ossidativa coperture su biogas

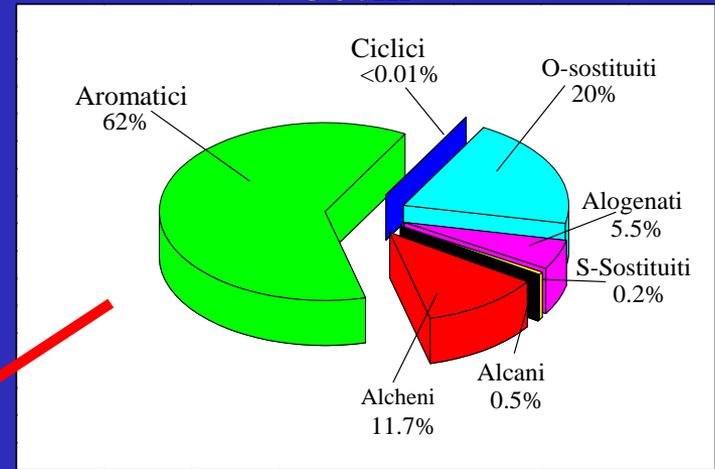


**Pozzo: 63 specie organiche; 0.26 %**  
**Suolo: 48 specie organiche; 0.057 %**

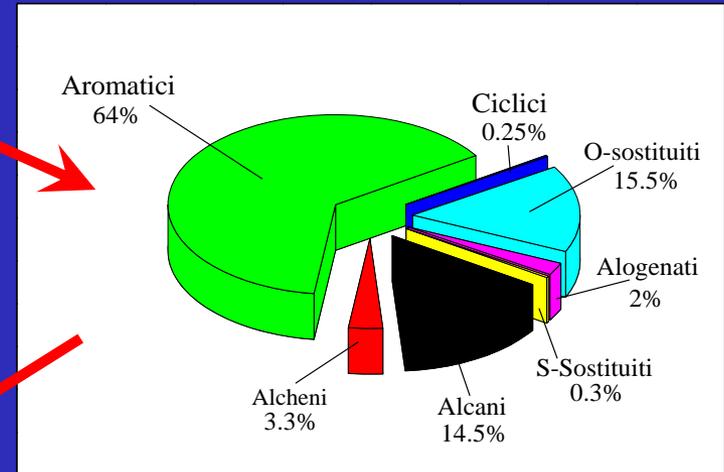
50cm



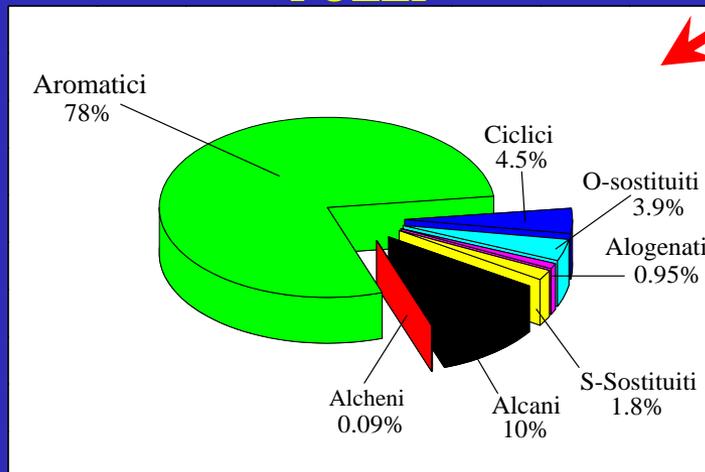
30cm



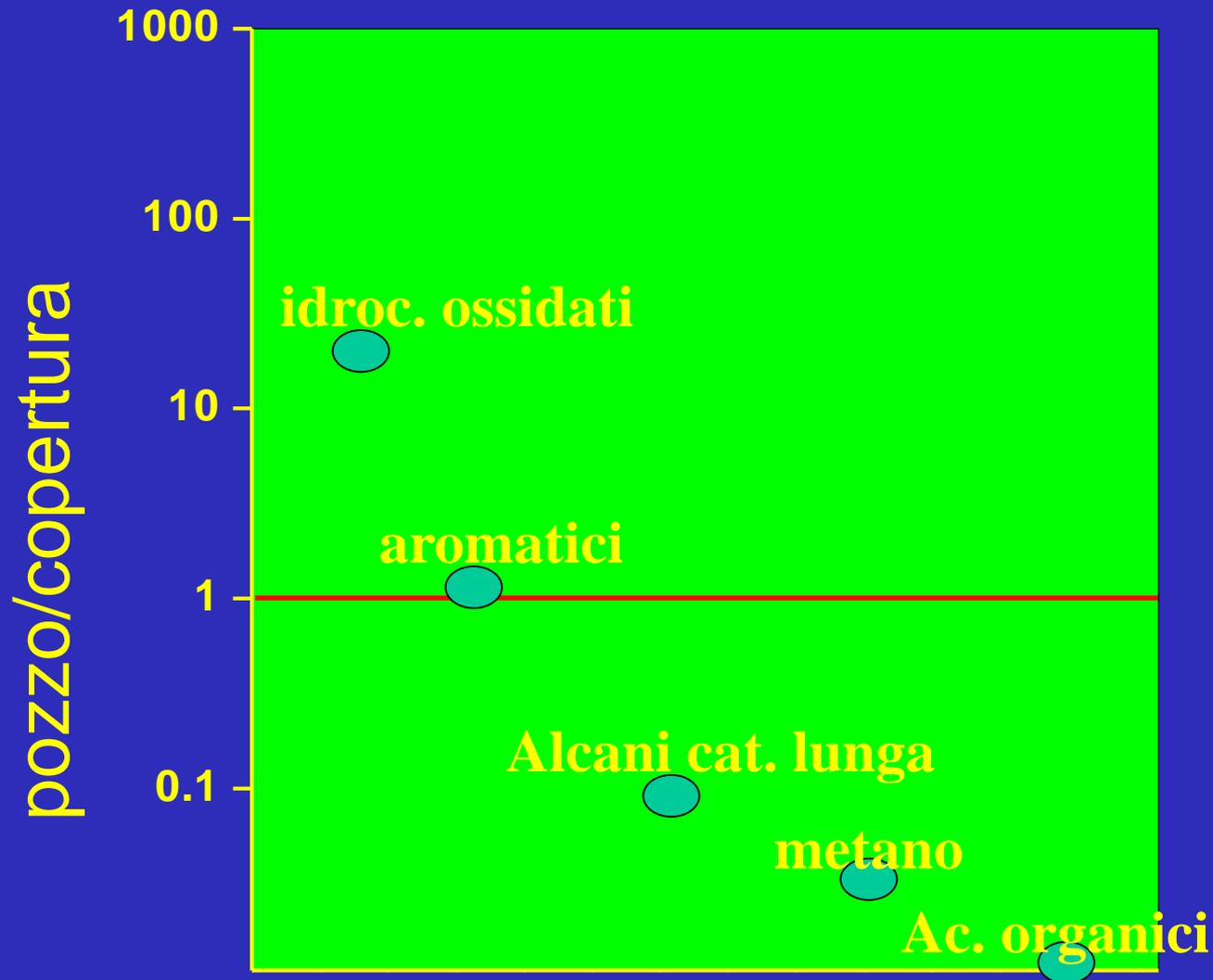
70cm



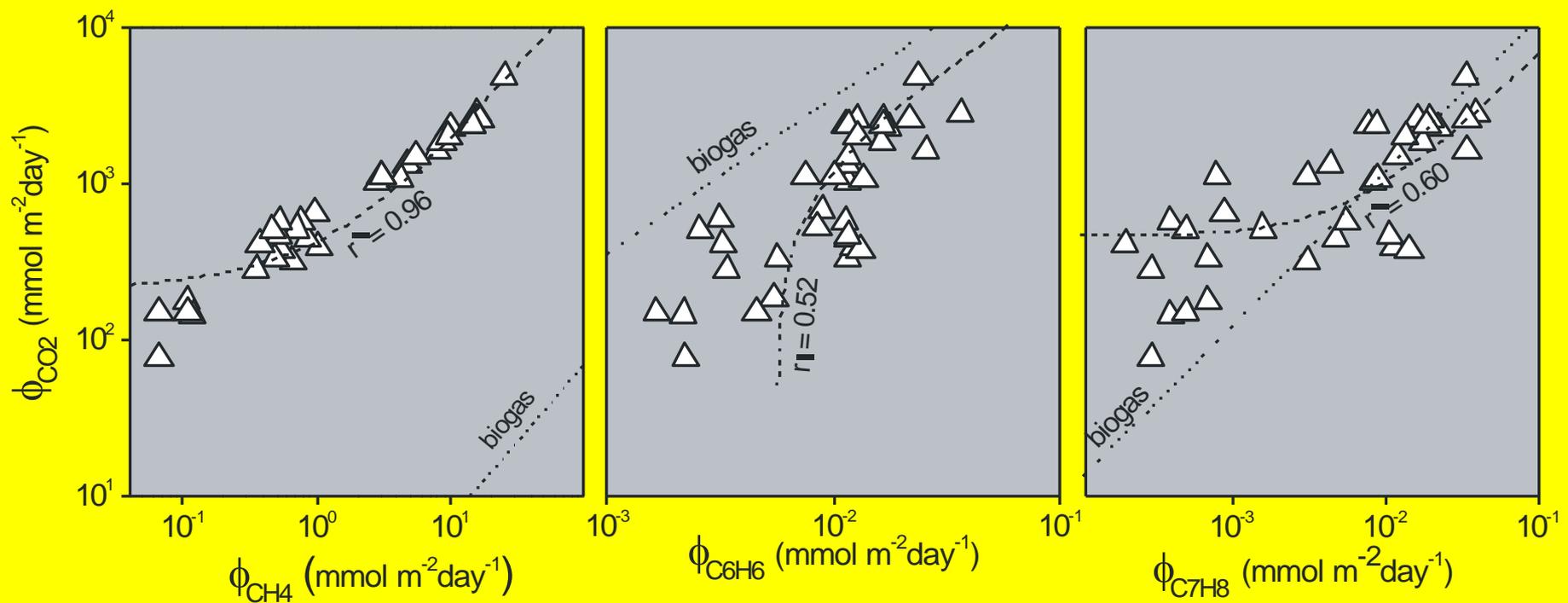
POZZI

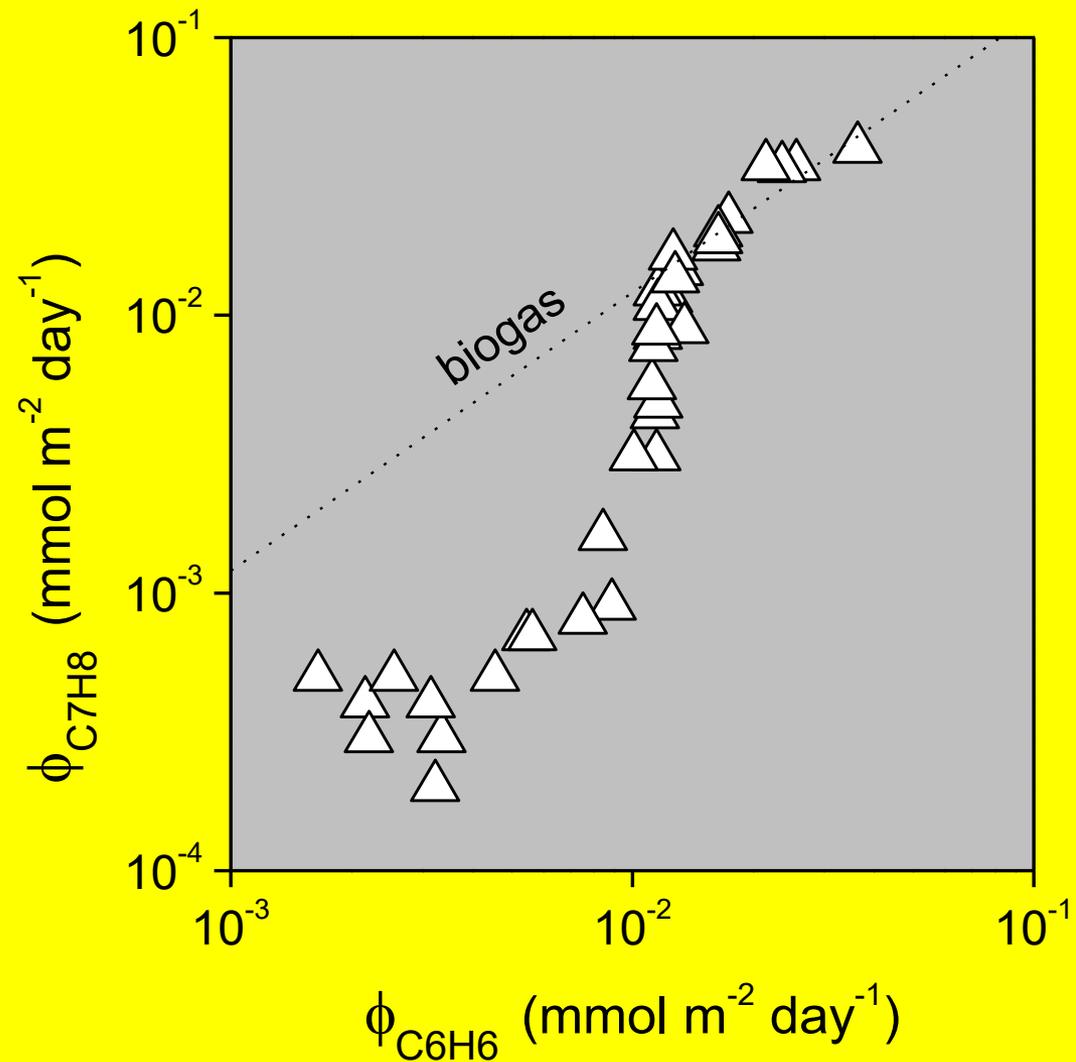


# Azione della copertura su idrocarburi



- A condizioni aerobiche  $\text{CH}_4$  è meno stabile di  $\text{CO}_2$
- $\text{CO}_2$  può anche essere prodotta da processi di respirazione eterotrofica legati a decomposizione di materiale organico
- La stabilità di  $\text{C}_6\text{H}_6$  nel suolo di copertura è comparabile con quella di  $\text{CO}_2$  indipendentemente dai valori di flusso
- La stabilità di  $\text{C}_7\text{H}_8$  nel suolo di copertura è comparabile con quella di  $\text{CO}_2$  (e  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) solo ad elevati flussi





**Bassi flussi**



**Elevati tempi di residenza nel suolo**

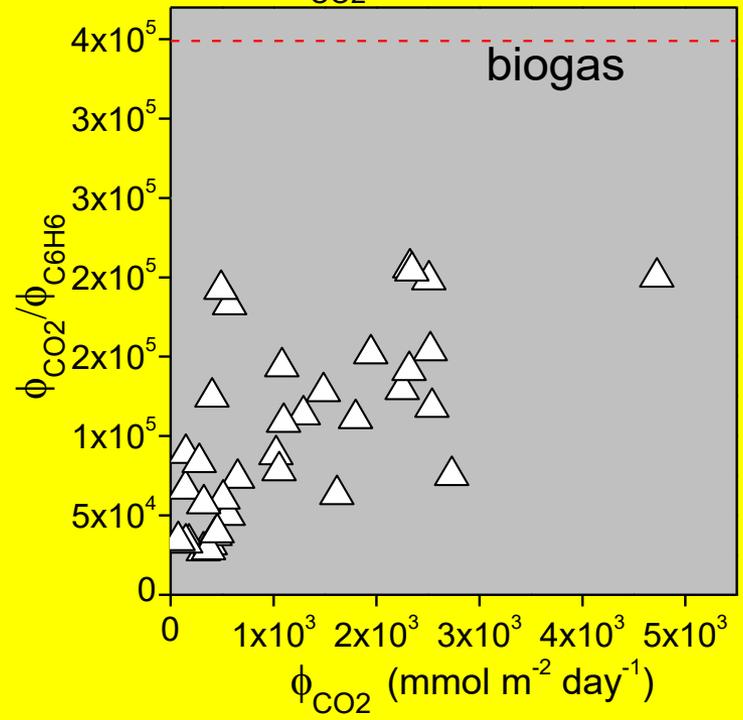
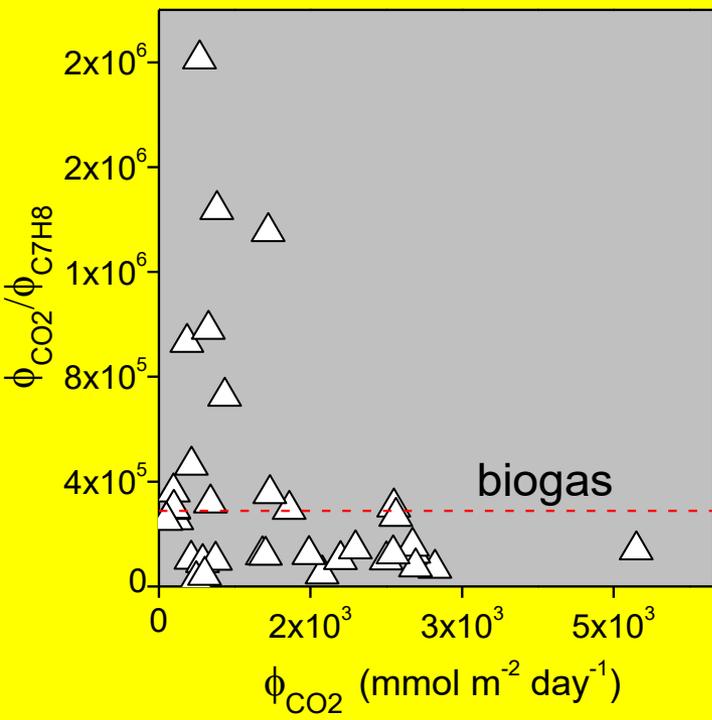
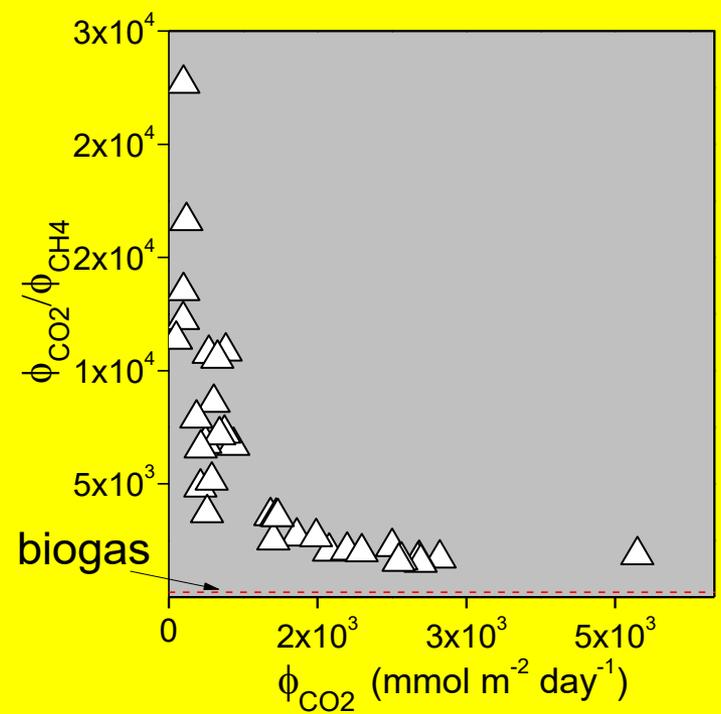


**Più alti rapporti  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_7\text{H}_8$**



**$\text{C}_7\text{H}_8$  è meno stabile di  $\text{C}_6\text{H}_6$ .**

Assumendo che i valori di  $\phi_{\text{CO}_2}$  sono in relazione con la permeabilità del suolo, il comportamento di  $\text{C}_6\text{H}_6$  e, separatamente, di  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , sono chiaramente distinti, evidenziando che  $\text{C}_6\text{H}_6$  è il più stabile tra gli idrocarburi in esame.



**CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, ovvero i principali gas emessi in atmosfera dai suoli di copertura delle discariche mostrano un comportamento distinto, in risposta al procedere dei processi degradativi durante la migrazione del biogas attraverso il suolo di copertura.**

- Il metano è facilmente ossidato a CO<sub>2</sub>, specialmente laddove il suolo ha bassa permeabilità, ovvero ove si hanno elevati tempi di residenza del biogas nel suolo. Toluene sembra significativamente più stabile di CH<sub>4</sub>, mentre C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> è da considerarsi fortemente stabile.**
- In accordo C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> è stato rilevato come uno dei principali contaminanti in aree prossime a siti di discarica.**
- il ruolo degli aromatici, come quello di altre specie organiche resistenti ai processi di degradazione batterica, come gli O-sostituiti e gli alocarburi, assume un ruolo chiave per la valutazione dell'impatto ambientale del biogas emesso dai siti di discarica, comunemente posto in relazione solo a CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.**

## Study areas and possible VOC sources:

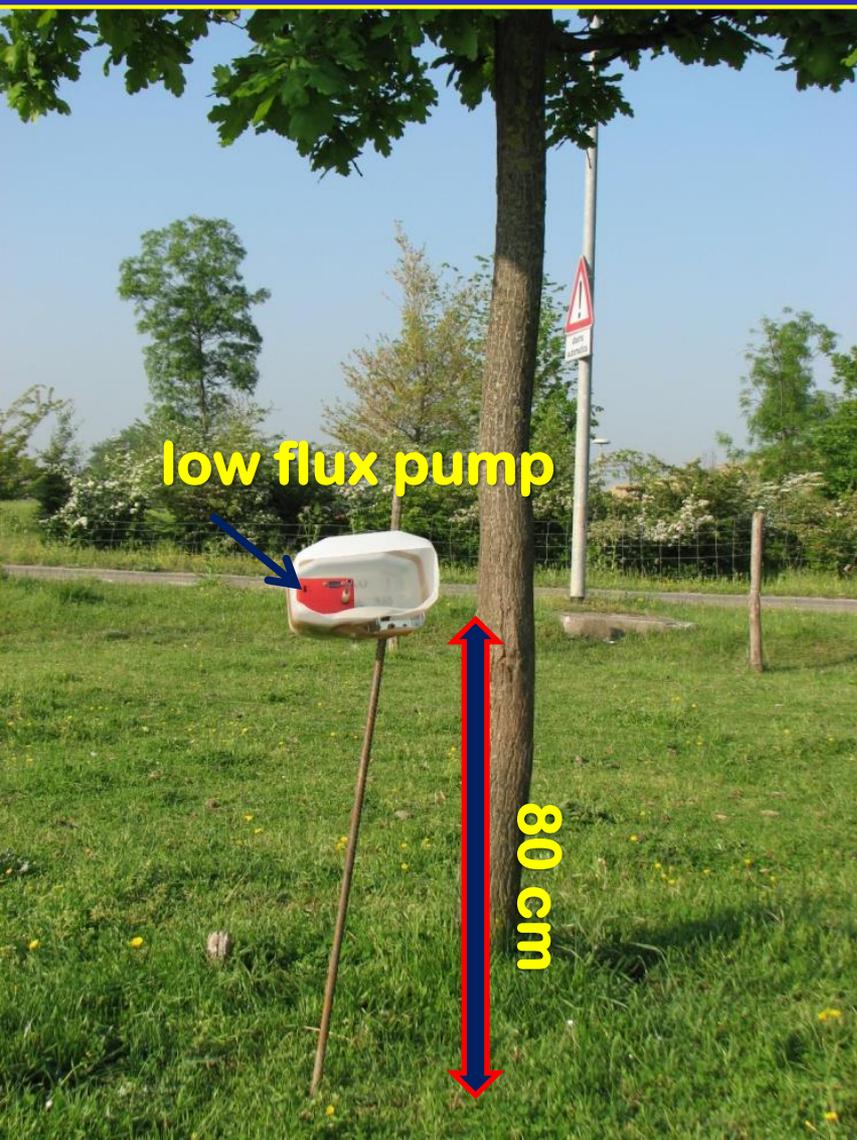
- **At Case Passerini:**  
landfill,  
compost treatment  
vehicular traffic
- **Along the A1 highway:**  
vehicular traffic
- **In Florence (center):**  
vehicular traffic  
various anthropic activities
- **natural background → 25 km SW of Florence**

# Case Passerini area and sampling sites

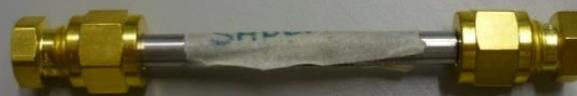


# Sampling Method:

active flushing through solid trap



## • Tri-phase solid trap



Carbopack C / Carbopack B/ Carbosieve  
S111

## SAMPLING STRATEGY

24 SAMPLING SITES:

8 LANDFILL,

6 COMPOST TREATMENT AREA,

5 HIGHWAY,

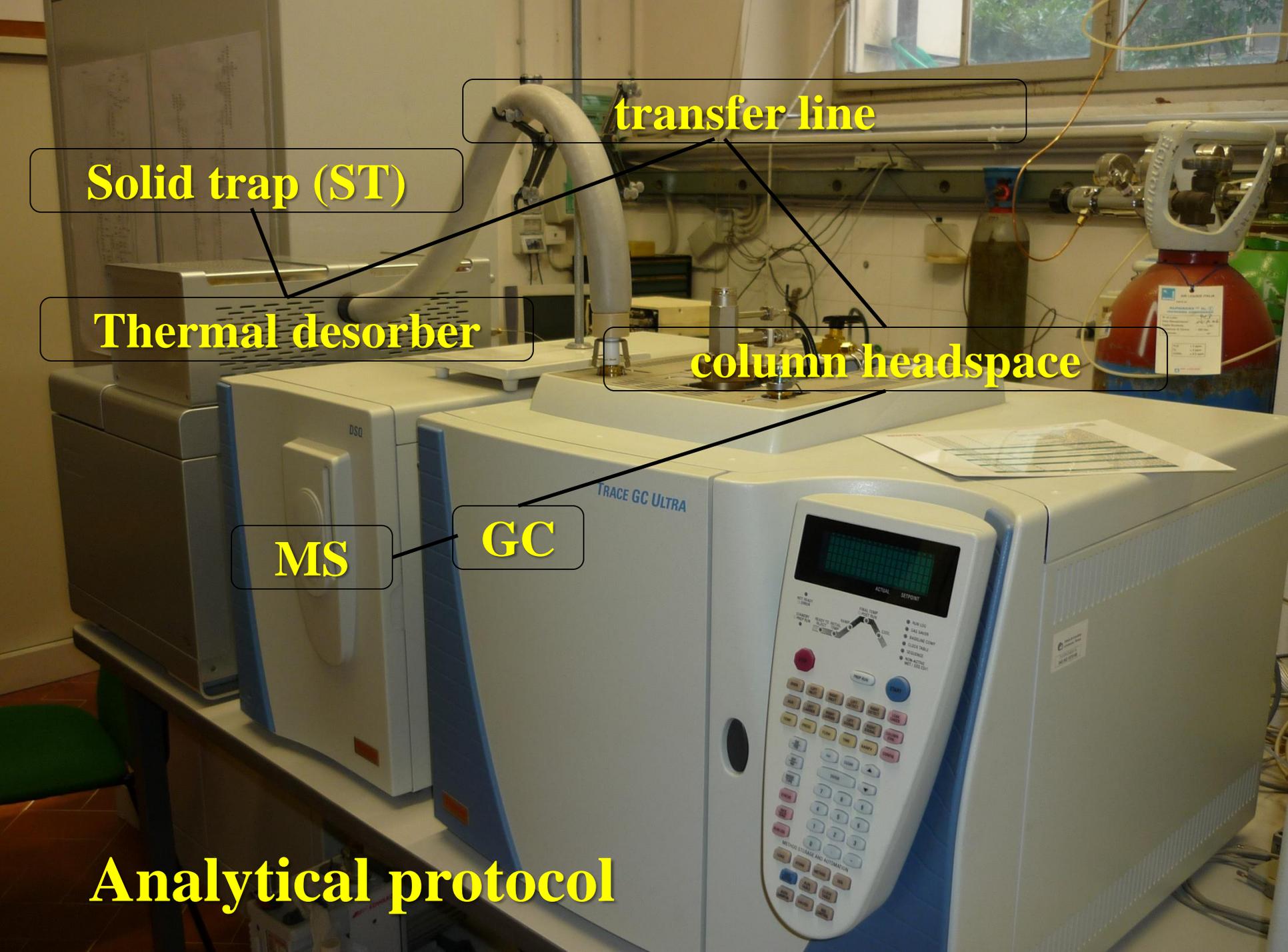
4 URBAN,

1 BACKGROUND

8 HOURS EACH SAMPLE AT 200 CC/MIN

AIR SAMPLED  $\approx$  100 LT

SCAN RANGE: 40-400 AMU



**Solid trap (ST)**

**Thermal desorber**

**transfer line**

**column headspace**

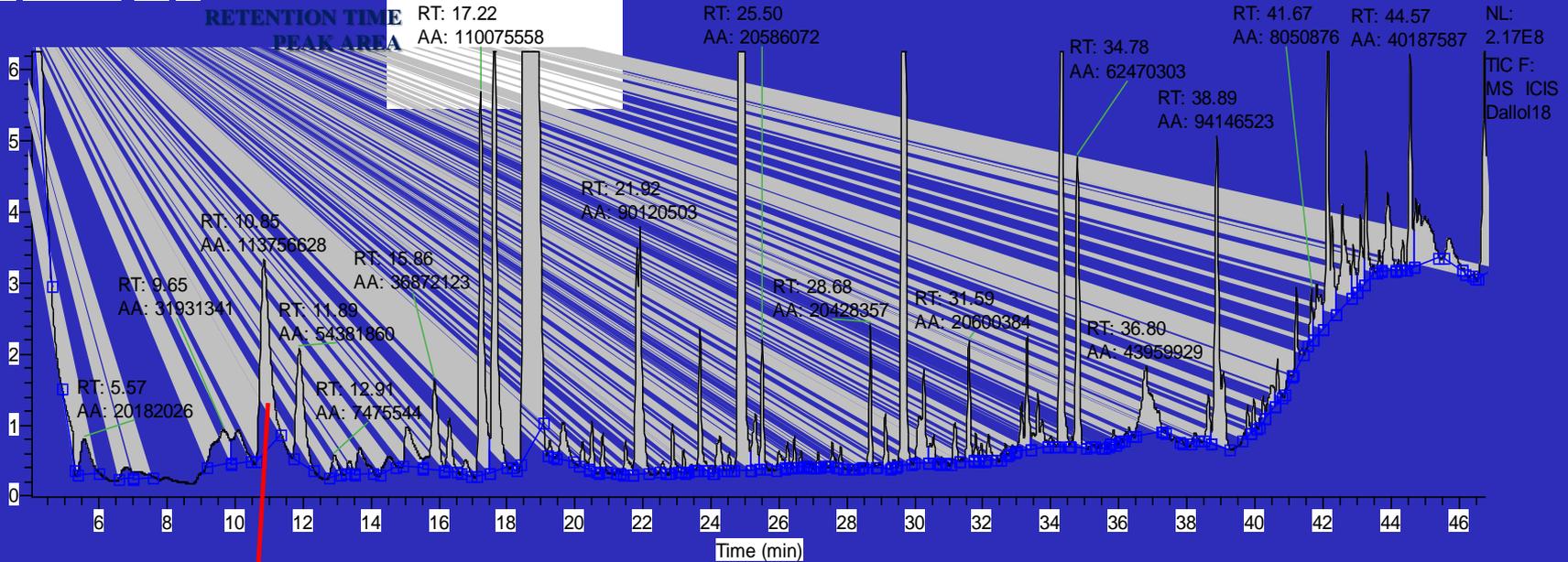
**MS**

**GC**

**Analytical protocol**

# CHROMATOGRAM

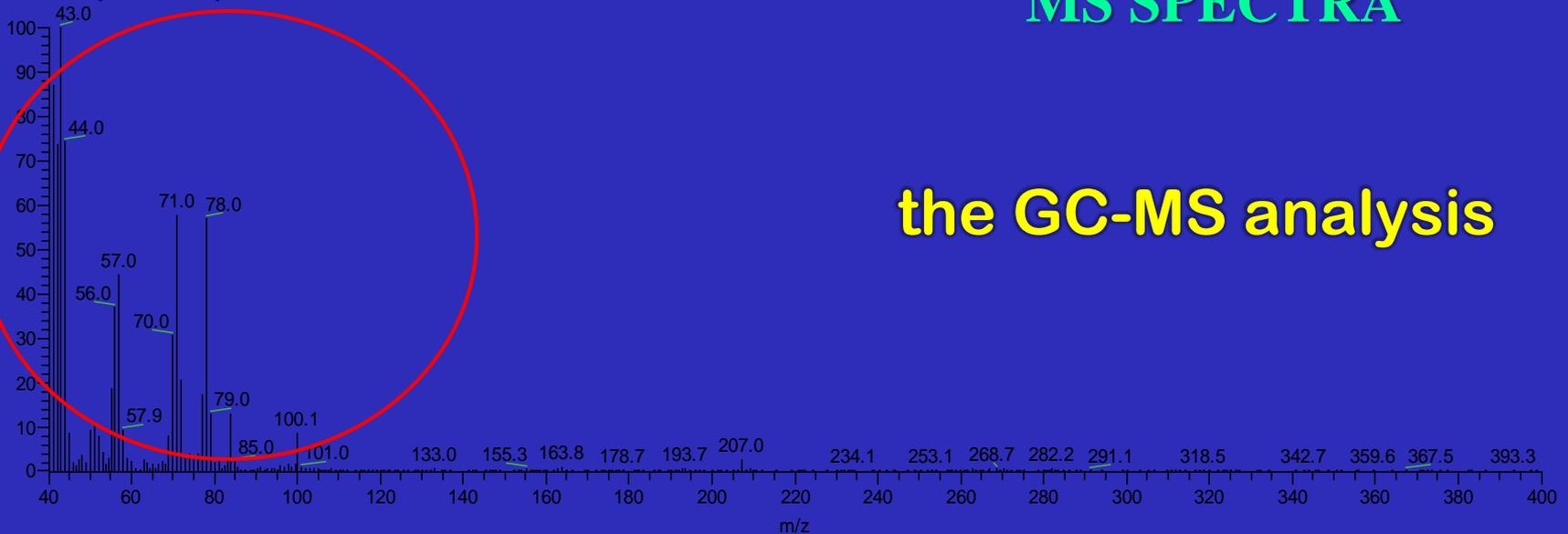
RT: 4.01 - 46.79 SM: 7G



Dallo18 #947 RT: 11.74 AV: NL: 1.93E5  
T: + c Full ms [ 40.00-400.00]

## MS SPECTRA

### the GC-MS analysis

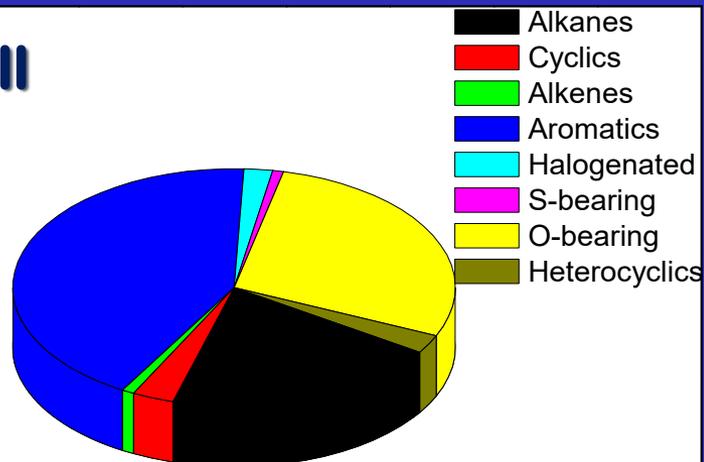


## VOC composition: general features

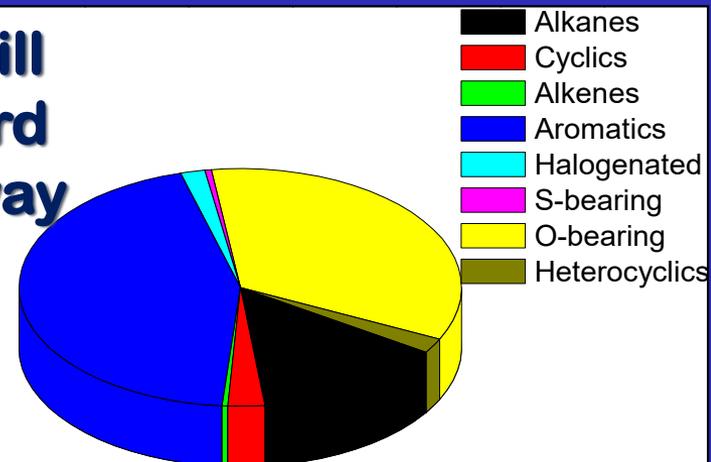
- Up to 145 different VOCs (min 9, max 113)
- 16 functional groups
- Max concentration  $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (toluene)
- Total concentrations from 5 (background) to  $410 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (urban area)
- Max benzene (urban area, at the entrance of our university) 6 times the limit for air quality ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )

# VOC compositions in different areas

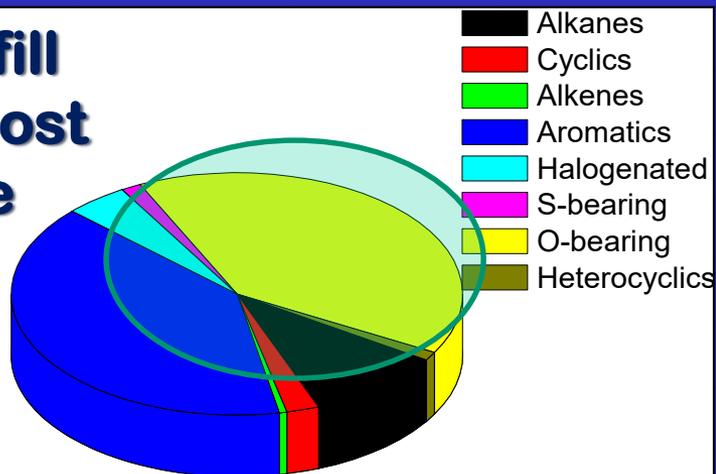
## landfill



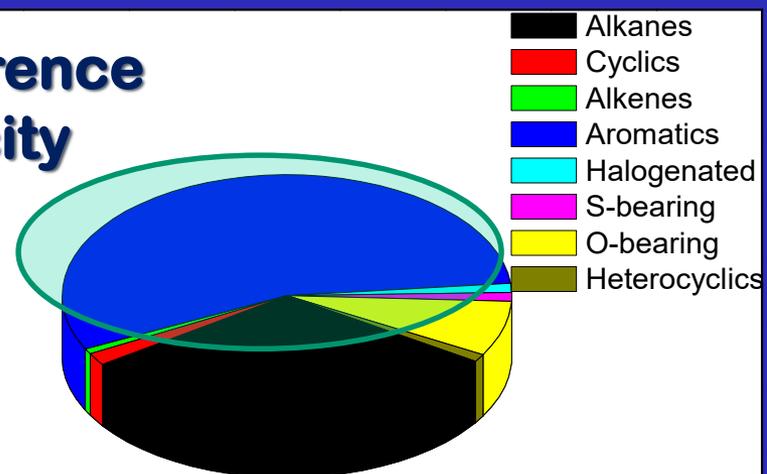
## landfill toward highway

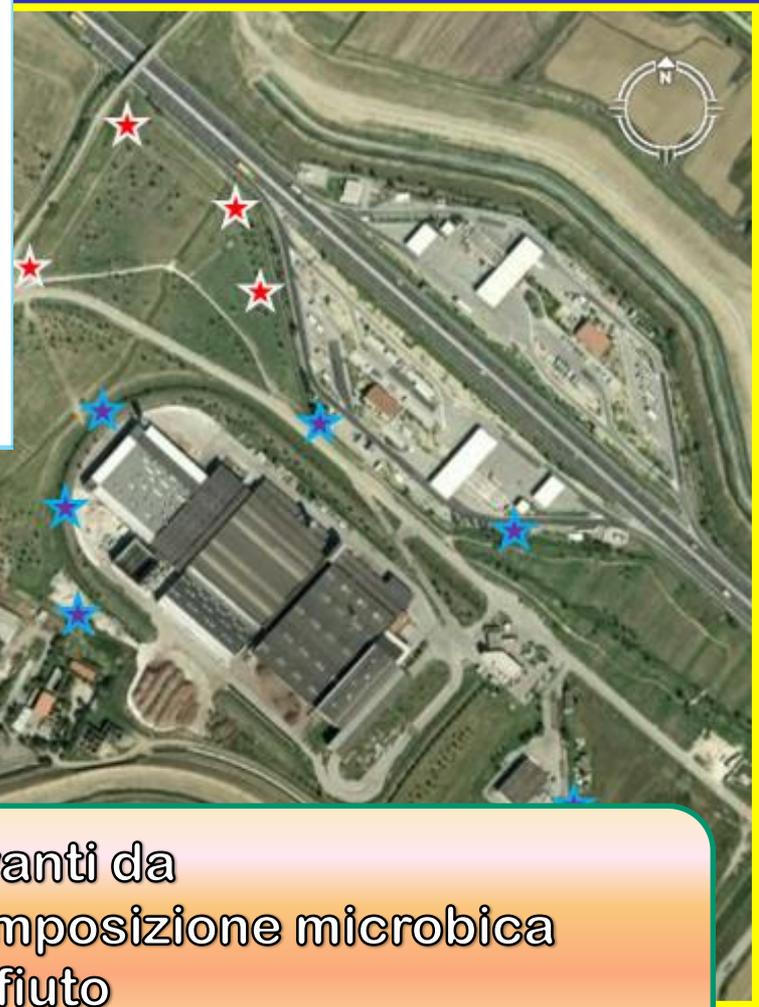
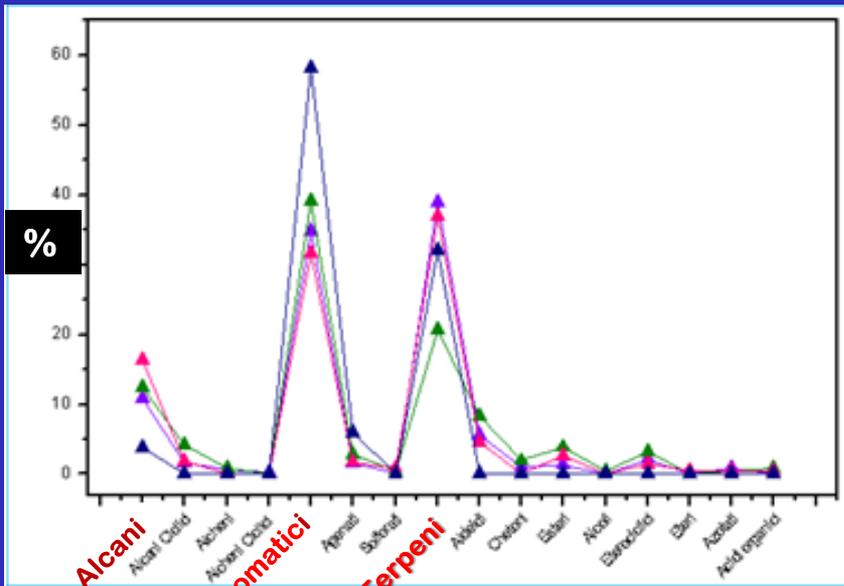


## landfill compost site



## Florence city





Aromatici  
 Alcani  
 Terpeni

Derivanti da decomposizione microbica del rifiuto

- **Discarica**: ambiente di disfacimento parzialmente anossico
- **Compostaggio**: cumuli areati

Emettono però la stessa tipologia di composti

Infiltrazione aria  
in discarica  
(N<sub>2</sub>)

Creazione microsititi  
anaerobici all'interno  
dei cumuli



Simili condizioni redox locali

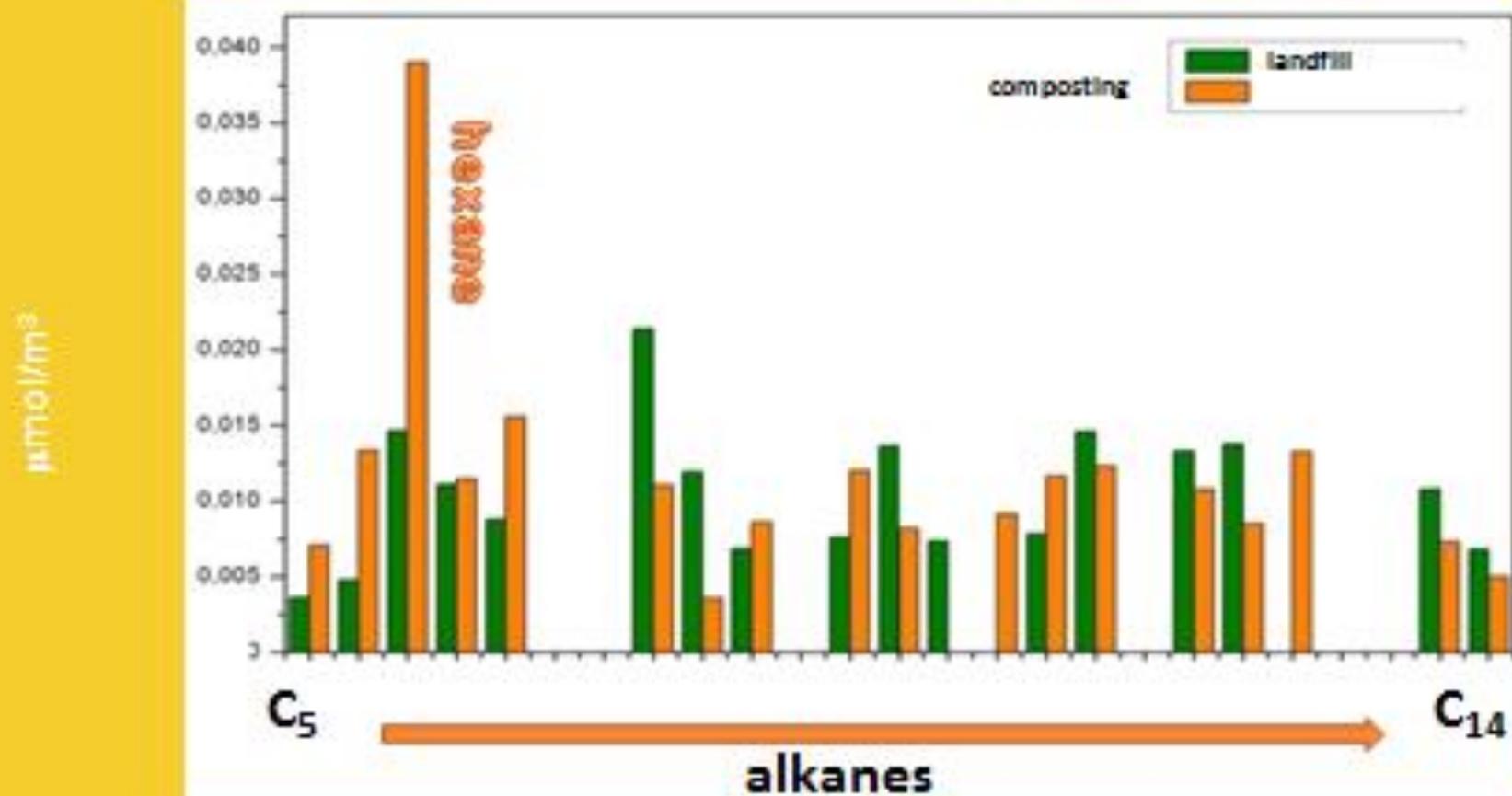
- ✦ **Discarica** : specie ossigenate tipiche dei primi stadi di decomposizione
- ✦ **Compostaggio** : produzione composti solforati



landfill

vs.

composting site



Main difference

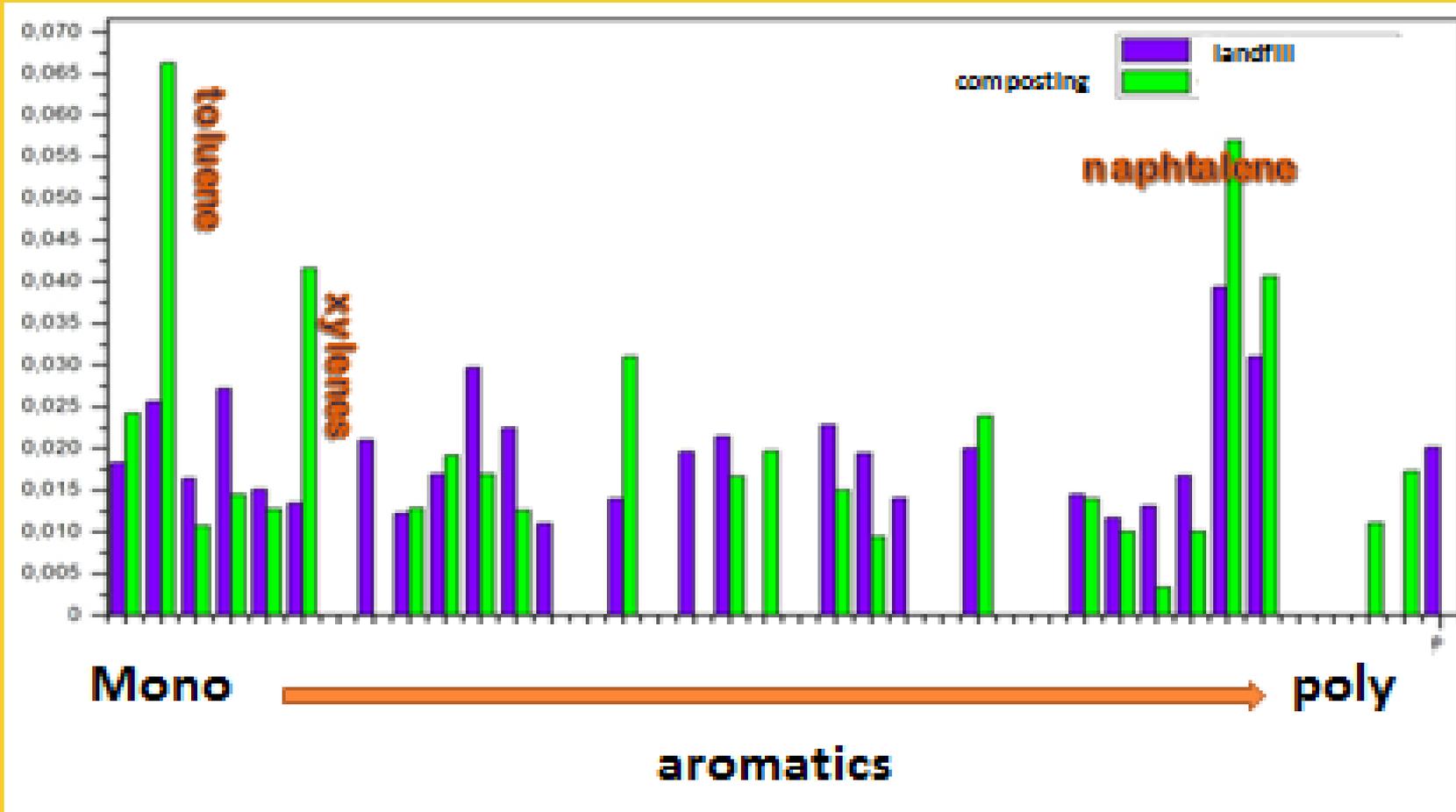


Hexane concentrations

landfill

VS.

composting site



main products

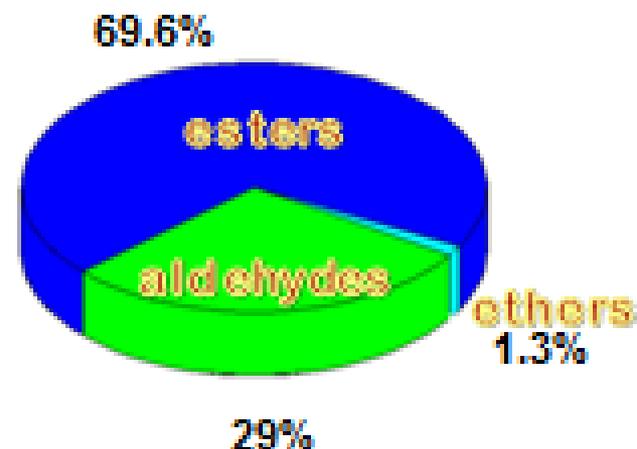
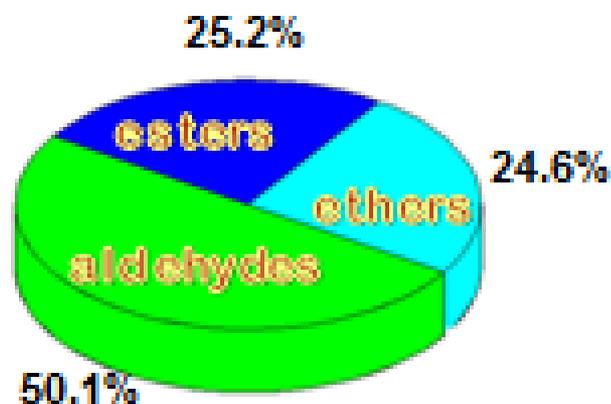


Discriminating fresh and mature decomposing material

# TRACERS FOR COMBUSTION PROCESSES: O-BEARING COMPOUNDS

Highway

Urban area



aldehydes

ethers



discharged from efficient stockpot

esters



products of inefficient combustion

## IMPATTO ODORIGENO

### ✦ Miscele di COV maleodoranti

DMS (DiMetilSolfuro) presente su tutto l'areale di Case Passerini in concentrazioni superiori alla soglia di percettibilità (100 ng/m<sup>3</sup>)



**Odore nauseabondo**

La diffusione delle specie, dunque delle emissioni sgradevoli all'olfatto, è fortemente influenzata dalla direzione dei venti prevalenti, come dedotto dalla relazione spaziale tra le concentrazioni di COV e i dati meteo.



## INFORMAZIONI QUANTITATIVE

- Fermata ATAF:
- ✦ traffico veicolare intenso
  - ✦ prossimità dei campionatori alle marmitte

⇒ **Maggiori concentrazioni di COV totali (400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

**Livelli di benzene 6 volte superiori al limite normativo (5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )!!!**





Può bastare...

