



**TEA** *Sistemi SpA*



Cert. n. 9175.TEAS  
ISO 9001:2008

Mod. 7.3.02-Rev0

*S. Giamberini, G. Falcone  
(autore/i)*

*P. Andreussi (revisore)*

**Progetto BiAGRo**

**Piano di controllo e  
monitoraggio  
ambientale della  
copertura in gessi rossi  
del reattore  
sperimentale presso lo  
stabilimento Tioxide**

*TEA REPORT 11-056  
Rev.0*

**Piazza G. Mazzini, 1 56127  
Pisa**

**telephone: + 39 050  
6396101**

**telefax: + 39 050 6396110**

**e-mail: [info@tea-group.com](mailto:info@tea-group.com)**

**[www.tea-group.com](http://www.tea-group.com)**



<b>PROGETTO</b> PROJECT	P09/TGEN/H02 (Gessi Tioxide_RT)				
<b>DISTRIBUZIONE</b> DISTRIBUTION	Regione Toscana, ARPAT				
<b>TITOLO</b> TITLE	<b>Progetto BiAGRo – Piano di controllo e monitoraggio ambientale della copertura in gessi rossi del reattore sperimentale presso lo stabilimento Tioxide.</b>				
<b>SOMMARIO</b> ABSTRACT	<p>Il presente documento contiene la proposta di piano di monitoraggio da attuare per il controllo della copertura sperimentale di discarica da realizzare presso lo stabilimento Tioxide di Scarlino (GR).</p> <p>Detto piano viene presentato come allegato alla domanda di sperimentazione sul riutilizzo dei gessi rossi prodotti da Tioxide Europa di Scarlino (GR), ai sensi dell'art. 211 del D. Lgs. 152/06, dell'art. 18 della LR 25/98 e della DGRT 1040 del 16/11/2009.</p>				
<b>PAROLE CHIAVE</b> KEY WORDS					
<b>NOTE</b> REMARKS					
0	14 febbraio 2011	IFC	Gemma Falcone Silvia Giamberini TEA Sistemi	Paolo Andreussi TEA Sistemi	Antonio Agostini Huntsman Tioxide
<b>REV.</b> REV.	<b>DATA</b> DATE	<b>DESCRIZIONE</b> DESCRIPTION	<b>REDATTO</b> PREPARED	<b>CONTROLLATO</b> CHECKED	<b>APPROVATO</b> APPROVED

## INDICE

<b>1 PREMESSA – OBIETTIVI DEL MONITORAGGIO.....</b>	<b>5</b>
<b>2 MATRICI DA MONITORARE E FIGURE PREPOSTE AL CONTROLLO.....</b>	<b>8</b>
2.1 SCELTA DELLE MATRICI DA MONITORARE.....	8
2.2 FIGURE PREPOSTE AL CONTROLLO.....	9
<b>3 SCELTA DEI PARAMETRI CHIMICO-FISICI DA MONITORARE.....</b>	<b>11</b>
<b>4 METODI DI CAMPIONAMENTO – PARAMETRI CHIMICI.....</b>	<b>14</b>
4.1 CAMPIONAMENTO DEL PERCOLATO, DELLE ACQUE DI RUSCELLAMENTO, DI SCARICO E DI DRENAGGIO.....	14
4.2 CAMPIONAMENTO DEI GESSI.....	20
4.3 CAMPIONAMENTO E ANALISI DEL BIOGAS.....	20
4.4 STIMA DELLA PRODUZIONE DI BIOGAS E EMISSIONI DEL BIOGAS DAL SUOLO.....	21
4.5 CAMPIONAMENTO DEL VANADIO IN POLVERI E NEL SUOLO.....	21
<b>5 METODI DI ANALISI – PARAMETRI CHIMICI.....</b>	<b>22</b>
5.1 COMPOSIZIONE DEL GESSO ROSSO .....	22
5.2 COMPOSIZIONE DEL PERCOLATO.....	22
5.3 QUALITÀ DELLE ACQUE DI RUSCELLAMENTO.....	23
5.4 QUALITÀ DELLE ACQUE DI DRENAGGIO.....	24
5.5 QUALITÀ DELLE ACQUE DI SCARICO .....	25
5.6 ANALISI QUALITATIVA DEL BIOGAS.....	26
5.7 ANALISI DEL VANADIO NELLE POLVERI E NEL SUOLO.....	27
<b>6 BILANCIO IDROLOGICO DELLE COPERTURE.....</b>	<b>29</b>
<b>7 COLLAUDO E VERIFICHE DELLE COPERTURE.....</b>	<b>31</b>
7.1 ISPEZIONI VISIVE E DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA.....	31
7.2 RILIEVI TOPOGRAFICI.....	31
7.3 PROVE DI COLLAUDO.....	31
7.4 CAROTAGGI, VERIFICA DELLA PERMEABILITÀ IN SITU E TEST SULLE CAROTE ESTRATTE.....	32
7.5 VERIFICA DELL'ACCRESIMENTO DELLA VEGETAZIONE.....	32

Allegato: tabella riepilogativa del piano di monitoraggio e tabella dei controlli ARPAT

## 1 PREMESSA – OBIETTIVI DEL MONITORAGGIO

Il piano di monitoraggio in oggetto è relativo all'attività di sperimentazione sul riutilizzo di rifiuti volta a verificare la fattibilità del riutilizzo dei gessi rossi prodotti da Tioxide Europa di Scarlino come materiale per la copertura di discariche di rifiuti speciali non pericolosi.

La sperimentazione che si propone costituisce la parte di sperimentazione in campo del progetto di ricerca scientifica "Barriere Bioreattive a base di gessi rossi per discariche (BiAGRo)" finanziato dalla Regione Toscana con Decreto del Dirigente della Direzione Generale politiche territoriali e ambientali, dott. Mauro Grassi, n. 3659 del 24 Luglio 2009, bando POR CREO FESR 2007-2013, Linea di Intervento 1.1.a.

Essa fa parte di un progetto di ricerca scientifica che vede la partecipazione di partner quali l'Università di Firenze (centro per le biotecnologie CIBIACI) e del CNR (Istituto per lo Studio degli Ecosistemi), e la consulenza esperta di TEA Sistemi, società spin-off dell'Università di Pisa, oltre a Tioxide quale capofila.

Come già scritto, l'obiettivo della sperimentazione è verificare la fattibilità tecnica e ambientale dell'uso dei gessi rossi come materiale di copertura definitiva di discariche di rifiuti non pericolosi.

Nel corso del progetto di ricerca verranno studiate le interazioni tra il gesso e l'ambiente esterno e tra il gesso e l'ambiente "discarica", inteso come ecosistema delle popolazioni microbiche che vivono nel suolo e all'interno dell'ammasso dei rifiuti, con lo scopo di verificare che non si presentino condizioni che pregiudichino l'uso dei gessi. In particolare, nel corso della sperimentazione in campo verranno verificate le prestazioni tecniche e ambientali delle coperture sperimentali.

A tal fine è necessario quindi costruire un reattore che simuli i processi di formazione di percolato e biogas tipici di una discarica di rifiuti urbani, ove posizionare una copertura definitiva, nella quale i gessi rossi sostituiscono i materiali tradizionalmente utilizzati (argilla e terreno vegetale) e monitorarne il comportamento nel tempo.

Il monitoraggio delle coperture quindi è necessario sia per verificare che le coperture sperimentali non creino impatti negativi sull'ambiente, sia per acquisire dati necessari alla sperimentazione.

Il monitoraggio qui proposto, infatti, si inserisce in un quadro ben più ampio di prove e indagini sperimentali che vede coinvolti i due enti di ricerca che partecipano alla sperimentazione.

Le indagini degli enti di ricerca riguardano in particolare:

- L'analisi delle cenosi microbiche che si instaurano nei gessi, allo scopo di comprendere le interazioni possibili con la produzione di biogas;
- L'analisi delle speciazioni chimiche dei metalli contenuti nel gesso, e della loro mobilità;
- L'analisi delle interazioni tra gessi e le specie vegetali da utilizzare per il ripristino ambientale.

Nella presente relazione si illustra il piano dei controlli sulle coperture sperimentali a carico del proponente Tioxide. In allegato si propongono la tabella riepilogativa dei controlli a carico di Tioxide e, per completezza, la tabella riepilogativa dei controlli che verranno eseguiti da ARPAT sulla base della convenzione tra Regione Toscana e Tioxide, in attuazione di quanto richiesto dalla DPRG n. 1040 del 16/11/2009 riguardante le attività sperimentali sui rifiuti.

I controlli proposti sono finalizzati all'acquisizione dei dati necessari per la verifica delle prestazioni dei gessi come:

- Materiale in sostituzione del terreno atto a supportare la crescita di specie vegetali
- Materiale in sostituzione dello strato compattato impermeabile.

Essi sono contemporaneamente finalizzati anche alla verifica dell'assenza di impatti ambientali nel corso della sperimentazione.

Nella pratica, lo stesso tipo di attività di controllo può rispondere a una o più esigenze di verifica. Non è possibile quindi distinguere quali dei controlli proposti sono finalizzati strettamente ad ottenere i risultati della sperimentazione e quali sono finalizzati al controllo degli impatti ambientali della sperimentazione.

Il collegamento logico esistente tra gli obiettivi generali della sperimentazione, gli obiettivi specifici di controllo, le misure che si intendono condurre e gli indicatori di successo della sperimentazione (ove applicabili) è illustrato nello Schema di Figura 1.a.

Per l'indicatore "quantità di acque di drenaggio" per la valutazione delle infiltrazioni di acqua nello strato superficiale non è possibile né opportuno definire un valore di accettabilità, in quanto è previsto che un suolo drena le acque meteoriche. Si vuole qui valutare quanto è la capacità drenante del gesso inteso come suolo.

I quantitativi di acqua di ruscellamento e di drenaggio, poi, unitamente alle precipitazioni e ad altri parametri, serviranno a calcolare il bilancio idrologico della copertura e valutare così indirettamente la permeabilità dello strato compattato in gesso.

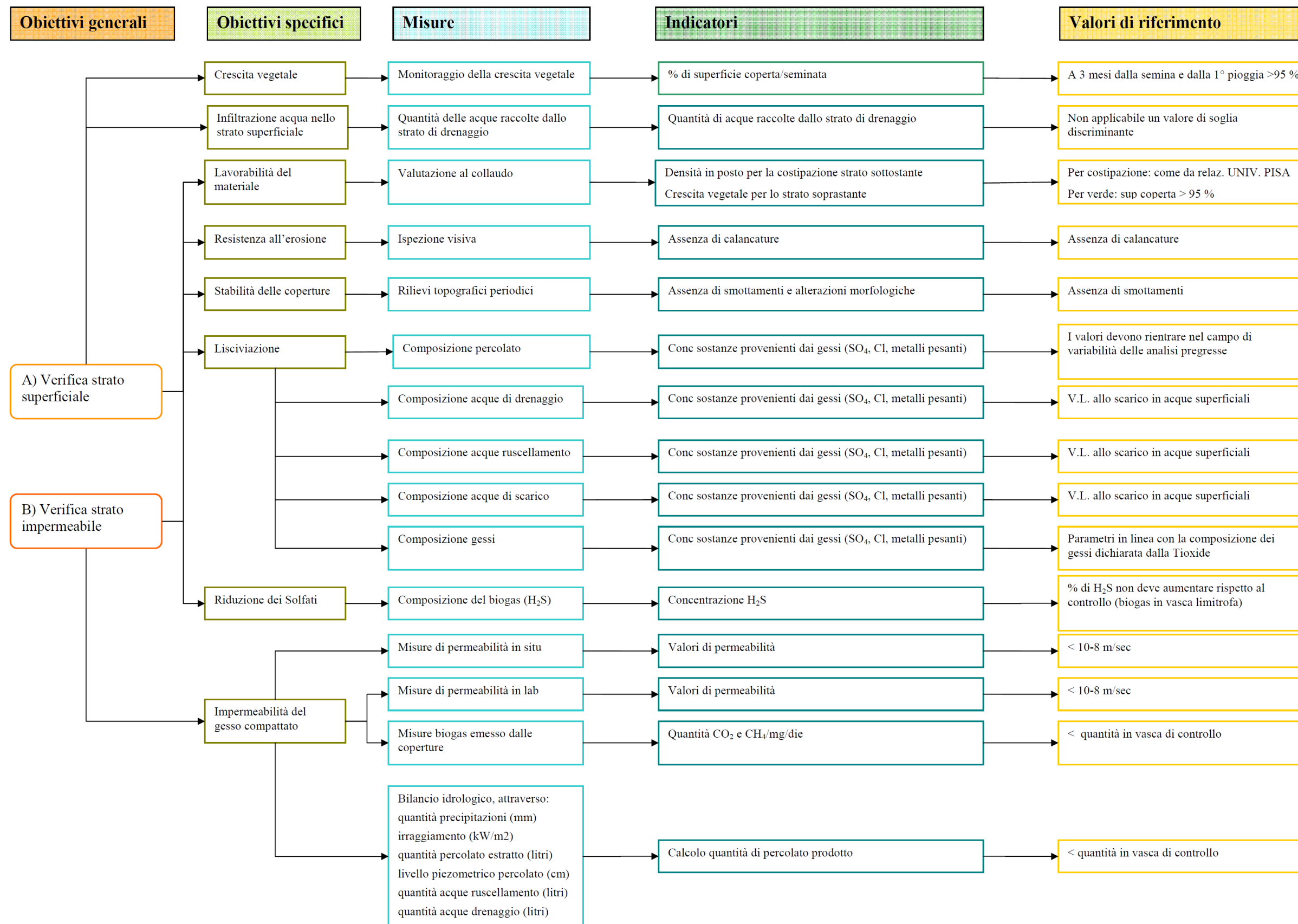


Figura 1-a



## 2 MATRICI DA MONITORARE E FIGURE PREPOSTE AL CONTROLLO

### 2.1 SCELTA DELLE MATRICI DA MONITORARE

L'attività di cui si chiede autorizzazione alla sperimentazione sull'utilizzo di rifiuti ex art. 211 D. Lgs. 152/06 consiste nella realizzazione di un reattore sperimentale che simuli i processi che avvengono all'interno di una discarica di rifiuti urbani, sul quale posare una porzione di copertura definitiva di discarica a norma del D. Lgs. 36/03 (attuazione della "direttiva discariche") con la sostituzione dello strato impermeabilizzante e dello strato di terreno vegetale con gessi rossi prodotti da Tioxide. Lo strato di gessi in sostituzione del terreno vegetale verrà opportunamente ammendato con compost al fine di renderlo più adatto a sostenere la crescita di piante.

La sperimentazione si svolgerà presso lo stabilimento di Tioxide Europe, a Scarlino in località Casone (GR). L'ubicazione del reattore all'interno dello stabilimento Tioxide è riportata in Figura 2 -b.

**Figura 2-b: Planimetria dell'area interessata dalla sperimentazione**





Si prevede di costruire due reattori sperimentali, del tutto uguali eccetto che per le coperture: in uno, che chiameremo "reattore sperimentale", le coperture saranno costituite da gessi rossi, come specificato. Nell'altro, che chiameremo "reattore testimone", le coperture saranno costituite da materiali tradizionali (terreno vegetale e argilla). I reattori verranno monitorati in parallelo, in modo da confrontare direttamente gli effetti delle due coperture.

Per i dettagli costruttivi del reattore e della copertura sperimentale si rimanda alla Relazione di Progetto.

Sulla base della tipologia della sperimentazione, le **matrici ambientali** da monitorare sono:

- **Gessi rossi:** controllo della composizione al momento del conferimento presso il sito per esecuzione delle coperture;
- **Rifiuto urbano:** controllo di qualità riguardante la rispondenza ai requisiti merceologici richiesti
- **Biogas:** analisi della composizione e stima dei quantitativi emessi dal reattore.
- **Percolato:** analisi della composizione, misura del livello all'interno del reattore e dei quantitativi estratti, con l'obiettivo di calcolare il bilancio idrologico. A tal fine verranno misurate anche le precipitazioni.
- **Acque superficiali di ruscellamento e di drenaggio:** analisi della composizione delle acque di ruscellamento e delle acque di drenaggio provenienti dalle coperture. Stima dei quantitativi di acqua di ruscellamento e misura delle acque drenate, con lo scopo di calcolare il bilancio idrologico del reattore.
- **Acque superficiali di scarico:** analisi della composizione delle acque di ruscellamento che, una volta raccolte in apposite vasche, verranno scaricate nelle canalette perimetrali di raccolta delle acque di ruscellamento dell'area su cui si trova il reattore. . Le analisi dovranno accertare la conformità delle acque raccolte nella vasca allo scarico in acque superficiali (anche se in questo caso possono essere scaricate direttamente in quanto confluiscono al depuratore interno Tioxide). **Specie vegetali: L'accrescimento** delle specie vegetali sulle coperture verrà monitorato e verrà misurata la percentuale di copertura vegetale.

I gessi rossi utilizzati in sostituzione dello strato di terreno vegetale verranno ammendati con compost di qualità, fornito delle apposite certificazioni.

Al fine di verificare le caratteristiche tecniche del gesso rosso, verranno inoltre condotte prove fisico-meccaniche **sul gesso e verranno verificate**, nel corso della costruzione e della manutenzione dell'opera, le caratteristiche geotecniche e fisiche delle coperture.

La copertura sperimentale verrà seminata. Verrà valutata la percentuale di copertura vegetale sull'area.

Verranno inoltre misurati e registrati i parametri meteorologici: precipitazioni, irraggiamento e temperatura atmosferica.

## 2.2 FIGURE PREPOSTE AL CONTROLLO

Il controllo della sperimentazione e il monitoraggio ambientale costituiscono un insieme articolato di attività che vede necessariamente coinvolte diverse figure professionali, considerando anche il fatto che la sperimentazione è oggetto di un più vasto progetto di ricerca scientifica a cui

partecipano due partner industriali (Tioxide Europe e TEA Sistemi) e due enti di ricerca (Università di Firenze e ISE-CNR di Pisa).

Il gruppo di lavoro che seguirà il monitoraggio sarà così strutturato:

- Tioxide Europe e TEA Sistemi: coordinamento del monitoraggio,
- TEA Sistemi: Campionamento delle matrici ambientali ed interpretazione dei risultati,
- Tioxide Europe: verifiche periodiche sullo stato delle coperture (prove geotecniche e rilievi) ed interpretazione dei risultati;

Le analisi chimiche sui gessi e loro eluati, sulle acque di ruscellamento e di drenaggio verranno svolte presso i laboratori Tioxide di Scarlino o verranno commissionate al laboratorio Gruppo CSA S.p.A. (Istituto di Ricerche) di Rimini (Accreditato SINAL).

Le figure professionali preposte al monitoraggio e al controllo saranno:

Per Tioxide Europe:

- Ing. Antonio Agostini: coordinamento e interpretazione dei risultati;
- Ing. Cristiana Fattorini: sopralluoghi e interpretazione dei risultati;
- P.Minerario Luca Congiu: campionamenti, sopralluoghi e organizzazione logistica;

Per TEA Sistemi:

- Dott. ssa Mariasilvia Giamberini: coordinamento e interpretazione dei risultati;
- Dott.ssa Gemma Falcone: progettazione delle attività in campo, sopralluoghi e interpretazione dei risultati;
- P.I. Andrea Donolo: campionamenti, sopralluoghi e organizzazione logistica.

Parteciperà inoltre personale del Dipartimento di Agraria dell'Università di Firenze, partner del progetto di ricerca finanziato, per la verifica della copertura vegetale.

### 3 SCELTA DEI PARAMETRI CHIMICO-FISICI DA MONITORARE

I parametri che si propone di misurare e monitorare sono:

TIPO DI DETERMINAZIONE	PARAMETRI
Gessi - composizione	Ca, Cl, SO <sub>4</sub> , umidità, metalli pesanti (in particolare Cr, Mn, Fe e V, Se), As, Cr(VI)
Rifiuto urbano -composizione	Verifica della rispondenza rispetto alle specifiche merceologiche richieste (variabili a seconda del tipo di rifiuto)
Biogas – composizione	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
Biogas – produzione	Determinazione del biogas captato dall'impianto di aspirazione
Biogas – emissioni dal suolo	Determinazione del flusso di CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> dal suolo
Percolato – composizione	SO <sub>4</sub> , Cl, Solfuri, COD, BOD <sub>5</sub> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , pH, conducibilità, temperatura, eH, Ca, Sostanze Organiche disciolte, , Cr, Fe, Mn, V, As, Se
Percolato – quantità estratta	Metri cubi
Percolato – livelli piezometrici all'interno del reattore	Livello in centimetri
Parametri meteorologici	Precipitazioni in mm, Irraggiamento, temperatura ambiente
Ruscellamenti – quantità	Metri cubi
Drenaggi – quantità	Metri cubi
Acque ruscellamento – qualità	SO <sub>4</sub> , Cl, Ca, pH, solidi sospesi, contenuto in Ca e SO <sub>4</sub> nei SS, temperatura, conducibilità, eH, Mn, Cr, Fe, V, As, Se.
Acque di scarico - qualità	SO <sub>4</sub> , Cl, Ca, solidi sospesi, contenuto in Ca e SO <sub>4</sub> nei SS, pH, temperatura, conducibilità, eH, Mn, Cr, Fe, V, As, Se.
Acque drenaggio – qualità	SO <sub>4</sub> , S totale, Ca, Fe, Cl, pH, eH, conducibilità, temperatura, Mn, Cr, Fe, V, solidi sospesi, contenuto Ca e SO <sub>4</sub> nei SS, As, Se.
Polveri disperse	Contenuto in Vanadio delle polveri aerodisperse
Suolo	Contenuto in Vanadio nel suolo superficiale nei pressi di un recettore

La scelta è dettata dalle considerazioni esposte di seguito:

**Composizione dei Gessi Rossi:** I gessi sono costituiti essenzialmente da Solfato di Calcio contenente impurezze in ferro e tracce di altri metalli. Il Cromo, il Ferro, il Selenio, il Vanadio e il

Manganese sono i metalli pesanti presenti in concentrazioni più elevate. L'Arsenico, seppur presente in quantitativi minori rispetto agli altri metalli, viene controllato per la sua pericolosità. Il Cloruro è contenuto nei gessi in quanto viene utilizzata acqua di mare nel processo produttivo. Il Cr(VI) non è solitamente presente nei gessi, che si formano in ambiente riducente, ma la sua presenza deve essere comunque verificata a scopo cautelativo.

**Verifica delle specifiche merceologiche del rifiuto urbano:** i due reattori vengono riempiti con frazioni selezionate di rifiuto urbano, con una frazione organica biodegradabile di circa il 30%. La rispondenza del rifiuto con la composizione richiesta dovrà essere accertata mediante una quartatura statistica, per verificare l'assenza di componenti indesiderate.

### Composizione del Biogas:

Il biogas è essenzialmente composto da CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in proporzioni simili. O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> rivelano la presenza di aria e quindi di processi in condizioni aerobiche. H<sub>2</sub>S è normalmente presente in tracce nel biogas e deve essere verificato che non si generi H<sub>2</sub>S in eccesso per riduzione dei solfati presenti nei gessi. H<sub>2</sub> è in indicatore dello stadio di avanzamento delle reazioni biochimiche che portano alla formazione del biogas.

**Composizione del percolato** (SO<sub>4</sub>, Cl, Solfuri, COD, BOD<sub>5</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, pH, conducibilità, temperatura, eH, Ca, sostanze organiche, Cr, Fe, Mn, V, As, Se):

I parametri chimico-fisici pH ed eH (potenziale redox) indicano il tipo di ambiente (ossidante o riducente, acido o basico) in cui si trova il percolato, il quale determina lo stato di ossidazione e la solubilità dei metalli. COD, BOD<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> indicano il carico inquinante. I metalli pesanti, insieme a Ca e SO<sub>4</sub> sono gli eventuali indicatori della lisciviazione dei gessi (in caso di aumento della loro concentrazione). I solfuri e le sostanze organiche vengono messi in relazione con la loro eventuale presenza nel biogas.

**Acque di ruscellamento** (SO<sub>4</sub>, Cl, Ca, solidi sospesi, contenuto in Ca e SO<sub>4</sub> nei SS, pH, temperatura, conducibilità, eH, Mn, Cr, Fe, V, Se, As):

valgono, ove applicabili, le stesse considerazioni che per il percolato. Il contenuto in Ca e SO<sub>4</sub> nei solidi sospesi è utile per identificare l'eventuale asportazione meccanica di particelle di gesso. eH e Solfuri non vengono monitorati in quanto non di interesse in ambiente aerobico.

**Acque di drenaggio** (SO<sub>4</sub>, S totale, Ca, Cl, pH, eH, conducibilità, temperatura, Mn, Cr, Fe, V, Se, As, solidi sospesi, contenuto Ca e SO<sub>4</sub> nei SS):

valgono, ove applicabili, le stesse considerazioni che per il percolato. Il contenuto in Ca e SO<sub>4</sub> nei solidi sospesi è utile per identificare l'eventuale asportazione meccanica di particelle di gesso.

**Acque di scarico** (SO<sub>4</sub>, Cl, Ca, solidi sospesi, contenuto in Ca e SO<sub>4</sub> nei SS, pH, temperatura, conducibilità, eH, Mn, Cr, Fe, V, Se, As):

valgono, ove applicabili, le stesse considerazioni che per il percolato. Il contenuto in Ca e SO<sub>4</sub> nei solidi sospesi è utile per identificare l'eventuale asportazione meccanica di particelle di gesso.

Le acque di scarico sono costituite dalle acque di ruscellamento, campionate a valle delle vasche di raccolta. E' opportuno mantenere distinti i due punti di campionamento, in quanto i due campionamenti hanno finalità diverse (verifica della lisciviazione del gesso e verifica della conformità ai valori limite per lo scarico). Le acque di scarico a valle delle vasche di accumulo delle acque di ruscellamento verranno monitorate anche se non è previsto un valore limite per questa specifica sperimentazione. Infatti, è necessario verificare l'applicabilità dei risultati anche in

altri contesti, dove le acque potrebbero essere scaricate in acque superficiali. I valori verranno confrontati con la Tabella 3 dell'allegato 5 alla parte terza del D. lgs. 152/06 (scarico in acque superficiali) e, per i parametri As, Cr, Se, V, anche con i valori limite dell'allegato 3 al DM 5/2/98.

**Parametri quantitativi:** (biogas prodotto, livello percolato, precipitazioni, etc): rappresentano dati necessari per ricostruire il bilancio idrologico e del biogas all'interno del reattore.

Verranno inoltre condotte le prove di collaudo delle coperture, a seguito della posa in opera, verifiche di stabilità, test periodici di verifica della permeabilità in situ e in laboratorio e verifiche sull'accrescimento delle specie vegetali sul gesso (vedi Paragrafo 7).

**Polveri disperse e suolo: contenuto in Vanadio.** Il contenuto in Vanadio andrà misurato nelle polveri aerodisperse e nel suolo superficiale presso un recettore, da individuare insieme ad ARPAT, per acquisire informazioni al fine di condurre una analisi di rischio sanitario e ambientale al termine della sperimentazione.

## 4 METODI DI CAMPIONAMENTO – PARAMETRI CHIMICI

### 4.1 CAMPIONAMENTO DEL PERCOLATO, DELLE ACQUE DI RUSCELLAMENTO, DI SCARICO E DI DRENAGGIO.

Di seguito sono elencati ubicazione e frequenza dei campionamenti sulle matrici acquose, e sono poi descritti nel dettaglio i metodi di campionamento delle diverse matrici.

Tutti i punti di campionamento dovranno essere georeferenziati. I rapporti descrittivi delle attività svolte dovranno includere la cartografia che riporti i punti di campionamento.

I metodi di campionamento per il percolato, per le acque di ruscellamento e di drenaggio fanno riferimento ai metodi esposti nel manuale “Metodi Analitici per le acque” APAT e IRSA-CNR (2003).

**Tabella 1 Frequenza del campionamento e ubicazione dei punti di prelievo**

TIPO DI DETERMINAZIONE	UBICAZIONE	FREQUENZA
Percolato - composizione	Un campione per il reattore sperimentale e uno per il reattore testimone	Una misura al mese
Percolato – quantità estratta	Al pozzo di prelievo del percolato del reattore sperimentale e del reattore testimone	Variabile a seconda della piovosità del periodo e del livello piezometrico
Percolato – livelli piezometrici nel reattore	Un piezometro nel reattore sperimentale e uno nel reattore testimone	Misura giornaliera, e comunque prima e dopo il prelievo del percolato
Ruscellamenti – quantità	Conta litri alla tubazione di raccolta di ognuno dei due reattori	Misura con conta litri alla tubazione di adduzione
Drenaggi – quantità	Vasca di raccolta delle acque di drenaggio di ognuno dei due reattori	Misura del livello ad ogni evento meteorico e ad ogni prelievo delle acque
Acque ruscellamento – qualità	Pozzetto di campionamento a monte delle vasche di raccolta di ognuno dei due reattori	A seguito di eventi meteorici importanti e comunque almeno 6 determinazioni
Acque drenaggio – qualità	Vasca di raccolta delle acque di drenaggio di ognuno dei due reattori	A seguito di eventi meteorici importanti e comunque almeno 6 determinazioni
Acque di scarico - qualità	Punto di campionamento a valle delle vasche di raccolta di ognuno dei due reattori	A seguito di eventi meteorici importanti e comunque almeno 6 determinazioni

### Percolato

Il campionamento del percolato sarà eseguito utilizzando bailer dai pozzi di raccolta.



Le modalità di campionamento da seguire per il percolato sono le seguenti:

- la temperatura del percolato è misurata al momento del prelievo;
- i contenitori ed i tappi sono avvinati con il percolato da campionare;
- i campioni sono trasferiti nei contenitori appositi, stabilizzati secondo quanto previsto nella Pubblicazione APAT *Metodi analitici per le acque - Volume I - Metodi di campionamento 1030 - Tabella 2*, etichettati, sigillati e conservati in frigorifero a temperatura di 4°C;
- vengono utilizzati guanti in lattice monouso per evitare contaminazione;
- nelle etichette viene riportato l'identificativo, l'orario di campionamento, tipo di campione, le analisi da effettuare e la stabilizzazione;

Le analisi di pH, conducibilità, potenziale redox e temperatura sono eseguite tramite strumentazione da campo.

**Tabella 2 Modalità di campionamento delle acque di percolato**

PARAMETRI	VOLUMI CAMPIONATI	CONTENITORE	PROCEDIMENTO DI STABILIZZAZIONE	INTERVALLO DI TEMPO MAX TRA PRELIEVO E L'ANALISI
Livello percolato			Determinazione con strumentazione in campo	in campo
pH				
temperatura				
conducibilità				
eH				
Cloruri	250 ml	Polietilene	Refrigerazione a 4° C	1 settimana
Solfati				1 settimana
Nitrati				24 ore
Nitriti				24 ore
NH <sub>3</sub>				24 ore
BOD <sub>5</sub>				24 ore
Cromo totale	250 ml	Polietilene	Refrigerazione a 4° C + 1 ml HNO <sub>3</sub> 1:1	6 mesi
Ferro				
Manganese				
Calcio				
Vanadio				
Arsenico				
Selenio				
COD	100 ml	Polietilene	Refrigerazione a + 4°C. Portare a pH 1 – 2 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N (2 ml)	24 ore
Sostanze Organiche	500 ml	Polietilene	Refrigerazione a 4° C	24 ore
Solfuri	250 ml	Polietilene	Refrigerazione a 4°C + AcOZn+ NaOH	24 ore



### Acque di ruscellamento

Di seguito sono riportati, per ogni parametro, i contenitori usati per i campioni, il procedimento di stabilizzazione e il tempo di conservazione del campione. Per la determinazione dei metalli il campione viene prelevato sia tal quale che filtrato, per determinare sia i metalli totali che i metalli disciolti.

**Tabella 3 Modalità di campionamento delle acque di ruscellamento**

PARAMETRI	VOLUMI CAMPIONATI	CONTENITORE	PROCEDIMENTO DI STABILIZZAZIONE	INTERVALLO DI TEMPO MAX TRA PRELIEVO E L'ANALISI
pH			Determinazione con elettrodi in campo	In campo
temperatura				
conducibilità				
Potenziale redox				
Solidi Sospesi + Ca e SO <sub>4</sub> nei S.S.	250 ml	Polietilene	Refrigerazione a + 4°C	1 settimana
Cloruri				1 settimana
Solfati				1 mese
COD	100 ml	Polietilene	Refrigerazione a + 4°C. Portato a pH 1 – 2 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N (2 ml)	Analisi Immediata 1 settimana
Ferro	250 ml + 250 ml	Polietilene	due campioni: a) filtrato: Filtrato sul posto a 0.45 µm + HNO <sub>3</sub> 1:1 (1 ml) b) tal quale: + HNO <sub>3</sub> 1:1 (1 ml)	1 mese
Manganese				1 mese
Calcio				24 ore
Vanadio				1 mese
Cromo totale				1 mese
Arsenico				1 mese
Selenio				1 mese

### Acque di drenaggio

Di seguito sono riportati, per ogni parametro, i volumi campionati, i contenitori usati per i campioni, il procedimento di stabilizzazione e il tempo massimo di conservazione del campione. Per la determinazione dei metalli il campione viene prelevato sia tal quale che filtrato, per determinare sia i metalli totali che i metalli disciolti.

**Tabella 4 Modalità di campionamento delle acque di drenaggio**

PARAMETRI	VOLUMI CAMPIONATI	CONTENITORE	PROCEDIMENTO DI STABILIZZAZIONE	INTERVALLO DI TEMPO MAX TRA PRELIEVO E L'ANALISI
pH			Determinazione in campo	
temperatura				
conducibilità				
Potenziale redox				
Solidi Sospesi + Ca e SO <sub>4</sub> nei S.S.	250 ml	Polietilene	Refrigerazione a + 4°C	1 settimana
Cloruri				1 settimana
S Totale				1 settimana
Solfati				1 mese
Ammonio	100 ml	Polietilene	Refrigerazione a + 4°C. Portato a pH 1 – 2 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N (2 ml)	Analisi immediate
COD				1 settimana
Ferro	250 ml + 250 ml	Polietilene	due campioni: a) filtrato: Filtrato sul posto a 0.45 µm + HNO <sub>3</sub> 1:1 (1 ml) b) tal quale: + HNO <sub>3</sub> 1:1 (1 ml)	1 mese
Manganese				1 mese
Calcio				24 ore
Vanadio				1 mese
Cromo totale				1 mese
Arsenico				1 mese
Selenio				1 mese

## Acque di scarico

Di seguito sono riportati, per ogni parametro, i volumi campionati, i contenitori usati per i campioni, il procedimento di stabilizzazione e il tempo massimo di conservazione del campione. Per la determinazione dei metalli il campione viene prelevato sia tal quale che filtrato, per determinare sia i metalli totali che i metalli disciolti.

**Tabella 5 Modalità di campionamento delle acque di scarico**

PARAMETRI	VOLUMI CAMPIONATI	CONTENITORE	PROCEDIMENTO DI STABILIZZAZIONE	INTERVALLO DI TEMPO MAX TRA PRELIEVO E L'ANALISI
pH			Determinazione in campo	
temperatura				
conducibilità				
Potenziale redox				
Solidi Sospesi + Ca e SO <sub>4</sub> nei S.S.	250 ml	Polietilene	Refrigerazione a + 4°C	1 settimana
Cloruri				1 settimana
S Totale				1 settimana
Solfati				1 mese
Ammonio	100 ml	Polietilene	Refrigerazione a + 4°C. Portato a pH 1 – 2 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N (2 ml)	Analisi immediate
COD				1 settimana
Ferro	250 ml + 250 ml	Polietilene	due campioni: a) filtrato: Filtrato sul posto a 0.45 µm + HNO <sub>3</sub> 1:1 (1 ml) b) tal quale: + HNO <sub>3</sub> 1:1 (1 ml)	1 mese
Manganese				1 mese
Calcio				24 ore
Vanadio				1 mese
Cromo totale				1 mese
Arsenico				1 mese
Selenio				1 mese

## 4.2 CAMPIONAMENTO DEI GESSI

Il campionamento sarà effettuato sulla base della norma UNI 10802, che definisce metodi di formazione del campione che mantengano il più possibile la rappresentatività delle caratteristiche fisiche e chimiche del cumulo oggetto del campionamento.

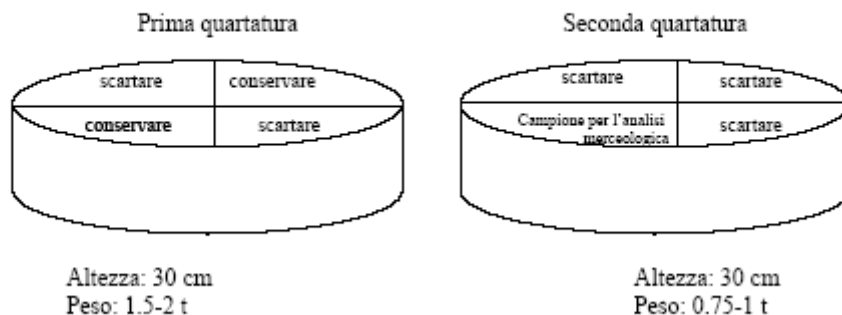
La quartatura verrà eseguita in situ all'arrivo del materiale, prima della posa in opera del materiale.

I gessi saranno stoccati in un'area dedicata che sarà divisa in lotti attraverso un picchettamento; a ogni lotto sarà assegnata una lettera identificativa. Ciascun lotto sarà caratterizzato da un unico campione ottenuto dall'unione di un certo numero di incrementi. Questi verranno miscelati fra loro al fine di ottenere un campione composito che, per quartatura, darà il campione da analizzare.

### Metodo della quartatura

Impiegando una pala meccanica si distribuisce in modo uniforme il materiale da esaminare (1.5–2 t) in una 'torta' con un'altezza di circa 30 cm. Questa viene divisa in 4 parti di uguali dimensioni e con contenuto omogeneo: il materiale di due quarti opposti deve essere scartato, mentre quello dei due quarti rimanenti va mescolato e ridistribuito in una nuova 'torta' di altezza uguale alla precedente. Si ripetono le operazioni eseguite nella prima quartatura e si sceglie uno dei due quarti rimasti come campione dell'analisi merceologica (Figura 4 -c). Dalla porzione di terreno scelto, si selezionano i campioni per le analisi di peso indicativo pari a circa 2 Kg cadauno.

Figura 4-c: metodo della quartatura



## 4.3 CAMPIONAMENTO E ANALISI DEL BIOGAS

Il biogas verrà prelevato dalla tubazione di aspirazione, che sarà dotata di apposita presa per il campionamento, attraverso una apposita siringa, e analizzato in laboratorio, con cadenza mensile.

Verranno ricercati i componenti CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SOV.

Il piano di campionamento prevede un punto di prelievo per il reattore sperimentale e uno per il reattore testimone.

I punti in cui verrà campionato e analizzato il biogas saranno georeferenziati.



#### 4.4 STIMA DELLA PRODUZIONE DI BIOGAS E EMISSIONI DEL BIOGAS DAL SUOLO

Si prevede di condurre una misura iniziale sulle nuove coperture sperimentali in fase di inerbimento e una a inerbimento completato. Si prevede di misurare il biogas emesso dalle coperture sia nel reattore sperimentale che nel reattore testimone. Il gas captato verrà misurato con un flussimetro posto in linea alla tubazione di captazione.

Le emissioni di biogas dal suolo verranno stimate con il metodo della "camera d'accumulo" ed eseguendo una interpolazione geostatistica sui dati puntuali di campionamento. La superficie attraverso la quale viene emesso il gas è suddivisa in una maglia di misura, sui cui nodi vengono effettuate delle misurazioni di flusso di gas attraverso la "camera di accumulo". I punti in cui viene eseguita la misura saranno georeferenziati.

Il metodo della "Camera di Accumulo" è un metodo diretto e statico che consiste nel determinare l'aumento di concentrazione di CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> nel tempo in un volume noto d'aria contenuto in un recipiente capovolto sul terreno.

Il tasso iniziale di incremento della concentrazione nella camera di accumulo poggiata sul suolo è una misura diretta del flusso tramite una costante che dipende dalle dimensioni della camera.

Il dispositivo utilizzato è costituito da: una camera cilindrica, un sistema di alimentazione a 12V, uno spettrometro ad infrarosso, un palmare opportunamente programmato, un convertitore di segnale analogico-digitale (ADC).

Dai dati di incremento di concentrazione nel tempo si calcola la velocità del flusso di gas. Rilevando il flusso su una maglia di punti di campionamento opportuna, è possibile interpolare con metodi geostatistici (kriging) il valore di flusso totale dall'area in esame. Dall'interno della camera la miscela gas-aria che esce dal suolo è convogliata, tramite una pompa di portata nota, allo spettrometro ad infrarosso che rileva la concentrazione di CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>. Il segnale è acquisito dall'ADC e trasmesso al palmare che visualizza la curva concentrazione nel tempo.

Dopo pochi secondi s'interrompe l'acquisizione del dato proveniente dallo spettrometro. L'operatore sceglie la porzione di curva per il calcolo del gradiente di concentrazione ed il programma fornisce direttamente il valore di flusso (ppmV/s).

Il metodo è stato utilizzato nel monitoraggio delle emissioni diffuse di biogas in diverse discariche regionali (Legoli, Terranuova Bracciolini, Firenzuola, Gello di Pontedera).

#### 4.5 CAMPIONAMENTO DEL VANADIO IN POLVERI E NEL SUOLO

Per quanto riguarda le polveri si prevede il campionamento nel lungo periodo lasciando il campionatore in continuo in un punto idoneo allo scopo, oppure verranno effettuati più campionamenti (ad es di un giorno) e poi verrà effettuato il calcolo della media ponderata dei valori trovati.

Per quanto riguarda il suolo si prevede di effettuare la raccolta di uno o più campioni rappresentativi sui primi 15 cm di suolo, secondo il metodo della quartatura, come prevede la norma UNI 10802 "Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi - Campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati",.

## 5 METODI DI ANALISI – PARAMETRI CHIMICI

### 5.1 COMPOSIZIONE DEL GESSO ROSSO

I campioni di gesso rosso verranno analizzati secondo le seguenti tecniche analitiche, indicate dal laboratorio interno Tioxide:

Analiti	U.M.	Metodo	Tecnica analitica	Limite di rilevabilità
Cloruri	%	ECOLABM01/SOLIDI19	XRF	0.01
Solfati	%	ECOLABM01/SOLIDI19	XRF	0.1
Umidità %	%	ECOLABM01/SOLIDI09	Gravimetria	0.01
Ca	%	ECOLABM01/SOLIDI19	XRF	0.1
Cromo totale	%	ECOLABM01/SOLIDI19	XRF	0.01
Cromo (VI)	ppm	ECOLABM01/SOLIDI07	Spettrofotometria	1
Ferro	%	ECOLABM01/SOLIDI19	XRF	0.01
Vanadio	%	ECOLABM01/SOLIDI19	XRF	0.01
Manganese	%	ECOLABM01/SOLIDI19	XRF	0.01
Arsenico	ppm	ICP-OES	ICP-OES	0.1
Selenio	ppm	ICP-OES	ICP-OES	0.1

### 5.2 COMPOSIZIONE DEL PERCOLATO

I campioni di percolato verranno analizzati secondo le seguenti tecniche analitiche:

Analiti	U.M.	Metodo	Tecnica analitica	Limite di rilevabilità
Cloruri	mg/L	UNI EN ISO 10304-1:2009	Cromatografia ionica	0.04
Solfati	mg/L	UNI EN ISO 10304-1:2009	Cromatografia ionica	0.1
Cromo totale	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Ferro	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Ca	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.1
Vanadio	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Manganese	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica	0.005

Analiti	U.M.	Metodo	Tecnica analitica	Limite di rilevabilità
			ICP-AES	
Arsenico	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.01
Selenio	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.02
Solfuri	mg/L	APAT CNR IRSA 4160 Man 29 2003	Titrimetria	0.5
COD	mg/L di O <sub>2</sub>	ISO 15705:2002	Spettrofotometria UV-VIS	5
BOD5	mg/L di O <sub>2</sub>	APAT CNR IRSA 5120 B1 Man 29 2003	Titrimetria	5
NH <sub>3</sub>	mg/L	POM 021 Rev. 12 2009	Spettrofotometria UV-VIS	0.02
NO <sub>2</sub>	mg/L	APAT CNR IRSA 4050 Man 29 2003	Spettrofotometria UV-VIS	0.02
NO <sub>3</sub>	mg/L	UNI EN ISO 10304-1:2009	Cromatografia ionica	0.1
pH	unità pH	APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	pHmetro in campo	0.01
eH	mV	APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, ed 21st 2005, 2580 B	elettrodo in campo	
Conducibilità elettrica a 20°C	µS/cm	APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003	Conducimetro in campo	5
Temperatura	°C	APAT CNR IRSA 2100 Man 29 2003	termometro in campo	0.1
Sostanze organiche disciolte	mg/L	EPA 3510C 1996/ EPA 8270D 2007	Gascromatografia Spettrometria di massa	0.1

### 5.3 QUALITÀ DELLE ACQUE DI RUSCELLAMENTO

I campioni di acque di ruscellamento verranno analizzati secondo le seguenti metodiche.

Il campione verrà prelevato in due punti distinti con due diverse finalità:

- Prima dell'ingresso nelle vasche di stoccaggio, al fine di verificare la possibilità che il gesso venga trascinato o lisciviato nelle acque di ruscellamento;
- All'uscita dalle vasche di stoccaggio per verificare la eventuale conformità allo scarico (non applicabile nel caso in esame).

Tutte le determinazioni verranno eseguite sul campione tal quale non filtrato, eccetto che per i metalli, che verranno analizzati sia sul tal quale che sul filtrato, per determinare sia i metalli totali che i metalli disciolti.

Analiti	U.M.	Metodo	Tecnica analitica	Limite di rilevabilità
Cloruri	mg/L	UNI EN ISO 10304-1:2009	Cromatografia ionica	0.04
Solfati	mg/L	UNI EN ISO 10304-1:2009	Cromatografia ionica	0.1
Cromo Tot	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Ferro	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Manganese	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Vanadio	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Arsenico	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.01
Selenio	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.02
Solidi Sospesi totali (Mat. in sosp.)	mg/L	APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003	Gravimetria	0.5
Contenuto Ca nei SS	mg/kg	EPA 3051A 2007/ EPA 6010C 2007	Spettrometria atomica ICP-AES	2
Contenuto SO4 nei SS	mg/kg	EPA 9056A 2007	Cromatografia ionica	1
Ca	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.1
pH	Unità pH	APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	pHmetro in campo	0.01
Conducibilità elettrica a 20° C	µS/cm	APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003	elettrodo in campo	5
eH	mV	APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, ed 21st 2005, 2580 B	elettrodo in campo	
Temperatura	°C	APAT CNR IRSA 2100 Man 29 2003	termometro in campo	0.1

#### 5.4 QUALITÀ DELLE ACQUE DI DRENAGGIO

I campioni di acqua di drenaggio verranno analizzati secondo le seguenti metodiche. Per la determinazione dei metalli il campione viene prelevato sia tal quale che filtrato, per determinare sia i metalli totali che i metalli disciolti.

Analiti	U.M.	Metodo	Tecnica analitica	Limite di rilevabilità
Cloruri	mg/L	UNI EN ISO 10304-1:2009	Cromatografia ionica	0.04
Solfati	mg/L	UNI EN ISO 10304-1:2009	Cromatografia ionica	0.1
Cromo totale	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Ferro	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Vanadio	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Manganese	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Arsenico	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.01
Selenio	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.02
Solidi Sospesi totali (Mat. In sosp.)	mg/L	APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003	Gravimetria	0.5
Contenuto SO4 nei SS	mg/kg	EPA 9056A 2007	Cromatografia ionica	1
Contenuto Ca nei SS	mg/kg	EPA 3051A 2007/ EPA 6010C 2007	Spettrometria atomica ICP-AES	2
Ca	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.1
S Totale	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.1
pH	unità pH	APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	pHmetro in campo	0.01
Conducibilità elettrica a 20° C	µS/cm	APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003	elettrodo in campo	5
eH	mV	APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, ed 21st 2005, 2580 B	elettrodo in campo	
Temperatura	°C	APAT CNR IRSA 2100 Man 29 2003	termometro in campo	0.1

## 5.5 QUALITÀ DELLE ACQUE DI SCARICO

I campioni di acqua di scarico verranno analizzati secondo le seguenti metodiche. Per la determinazione dei metalli il campione viene prelevato sia tal quale che filtrato, per determinare sia i metalli totali che i metalli disciolti.

Analiti	U.M.	Metodo	Tecnica analitica	Limite di rilevabilità
Cloruri	mg/L	UNI EN ISO 10304-1:2009	Cromatografia ionica	0.04
Solfati	mg/L	UNI EN ISO 10304-1:2009	Cromatografia ionica	0.1

Analiti	U.M.	Metodo	Tecnica analitica	Limite di rilevabilità
Cromo totale	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Ferro	mg/	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Vanadio	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Manganese	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.005
Arsenico	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.01
Selenio	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.02
Solidi Sospesi totali (Mat. In sosp.)	mg/L	APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003	Gravimetria	0.5
Contenuto SO4 nei SS	mg/kg	EPA 9056A 2007	Cromatografia Ionica	1
Contenuto Ca nei SS	mg/kg	EPA 3051A 2007/ EPA 6010C 2007	Spettrometria atomica ICP-AES	2
Ca	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.1
S Totale	mg/L	EPA 200.7 2001	Spettrometria atomica ICP-AES	0.1
pH	unità pH	APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003	pHmetro in campo	0.01
Conducibilità elettrica a 20° C	µS/cm	APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003	elettrodo in campo	5
eH	mV	APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, ed 21st 2005, 2580 B	elettrodo in campo	
Temperatura	°C	APAT CNR IRSA 2100 Man 29 2003	termometro in campo	0.1

Onde stabilire la possibilità di scarico delle acque raccolte nelle vasche si adotterà l'analisi effettuata sul campione tal quale .

## 5.6 ANALISI QUALITATIVA DEL BIOGAS

Per l'analisi qualitativa del Biogas verrà effettuato il campionamento tramite una pompa a basso flusso (Modello Zambelli EGO TT), delle sacche in Tedlar ® e delle Fiale a carboni attivi con pompa Tecora.

I campioni verranno prelevati con sistemi di campionamento su postazioni mobili costituiti da:



- pompe portatili a basso flusso, con regolazione e misura della portata e registrazione del tempo di campionamento o misura del volume di aria campionato;
- cavalletto per il posizionamento del punto di prelievo all'altezza di 2 metri dal suolo;
- tubi di raccordo in materiale inerte (silicone);
- sacche in Tedlar® dal volume di 12 litri per la determinazione di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Si utilizza un'unica sacca in quanto il metodo analitico utilizzato permette la determinazione di tutti gli analiti nel corso di un'unica prova (Gas Cromatografia).
- fiale a carbone attivo per la determinazione di H<sub>2</sub>S

Per il campionamento si preleverà un campione medio composito per la durata temporale complessiva di circa 3 ore su un periodo di circa 6-8 ore di campionamento. Questo per consentire di prelevare un campione rappresentativo di un arco di tempo più lungo prelevando quantità di aria non eccessive. Infatti, con la sacca si prelevano, alla velocità minima della pompa, 0,1 litri al minuto, che corrispondono a 6 litri ora. In un campionamento continuo su 8 ore verrebbero campionati, alla velocità minima della pompa, 48 litri di aria, che non possono stare in un'unica sacca, che sarebbe troppo voluminosa. Il campionamento in sacca di Tedlar è il più indicato per composti non polari. Prelevando un campione medio composito si riesce a campionare quantità più maneggevoli di gas (sacca da 12 litri) formando un campione rappresentativo della situazione media su 6-8 ore.

Di seguito sono illustrati i metodi analitici utilizzati, che sono stati individuati sulla base delle migliori pratiche di laboratorio riguardo alla determinazione dei parametri previsti. La tecnica analitica per il Metano sarà la Gas cromatografia con detector a ionizzazione di fiamma (GC-FID) e la tecnica analitica per CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sarà Gas cromatografia con detector a microconducibilità termica (GC-TCD).

L'H<sub>2</sub>S viene campionato su fiala specifica a carboni attivi e analizzato con Cromatografia Ionica e rivelatore a termoconducibilità. Si fa riferimento al metodo NIOSH 6013/94.

Parametro	Metodo di analisi	Tecnica analitica
CH <sub>4</sub>	Metodiche ufficialmente riconosciute	Gas cromatografia con detector a ionizzazione di fiamma (GC-FID)
CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Metodiche ufficialmente riconosciute in funzione della concentrazione	Gas cromatografia con detector a microconducibilità termica (GC-TCD)
H <sub>2</sub> S	NIOSH 6013/94	Cromatografia ionica con detector a conducibilità

## 5.7 ANALISI DEL VANADIO NELLE POLVERI E NEL SUOLO

Le analisi del Vanadio nelle polveri e nel suolo verranno eseguite tramite metodiche chimiche ufficiali riconosciute (Spettrometria atomica ICP-AES - EPA 200.7 2001).

Le polveri atmosferiche saranno campionate con pompe aspiranti fisse e analizzate tramite determinazione gravimetrica.

## 6 BILANCIO IDROLOGICO DELLE COPERTURE

Il bilancio idrologico consiste in un bilancio di materia applicato al reattore che simula il corpo discarica, nel quale si eguaglia la velocità di accumulo dell'acqua presente nella massa dei rifiuti alla differenza tra le portate in ingresso e in uscita. La velocità di accumulo dipende dalla differenza tra le capacità di campo del rifiuto e l'umidità iniziale, ove per capacità di campo si intende la quantità di acqua che viene immagazzinata dal rifiuto e che può essere trattenuta dallo stesso contro la forza di gravità.

In generale, i fattori sui quali si basa la dinamica di formazione del percolato e che devono essere valutati sono:

- Condizioni meteorologiche ed in particolare le disponibilità idriche (piovosità, acqua di ritenzione);
- Caratteristiche della superficie di copertura (caratteristiche pedologiche e vegetazionali, configurazione topografica del sito);
- Caratteristiche dei rifiuti (massa, imballaggio dei rifiuti, tasso di umidità del rifiuto stoccato, pezzatura).

Le variabili che concorrono alla chiusura del bilancio idrologico sono molte e spesso di difficile valutazione.

Tuttavia, nella maggior parte dei casi, il bilancio idrologico può essere espresso nella seguente forma:

$$P-R-L-ET-DL-DU-PL=0$$

Dove:

P= afflussi meteorici

R= ruscellamento

L= perdite di percolato dal fondo della discarica

ET= evapotraspirazione

DL= drenaggio laterale del capping

DU= variazione del contenuto idrico dei rifiuti

PL = percolato formato. Coincide con il percolato drenato dalla rete di collettamento se il percolato formato viene asportato completamente.

Nel caso in esame, le componenti L (perdite di percolato dal fondo) e DU (variazione contenuto idrico) sono da considerarsi nulle.

La formula del bilancio idrologico rimane quindi

$$P-R-ET-DL-PL=0$$

Intendiamo misurare i seguenti parametri:

P = precipitazioni

PL = percolato formato (asportato + residuo in discarica)

R = ruscellamento

DL = drenaggio laterale

Rimane da valutare il parametro ET, che sarà stimato in base alle indicazioni della letteratura scientifica e dei valori di irraggiamento misurati.

Si deve verificare che il percolato prodotto (che dipende dalla quantità di acque meteoriche che si infiltrano nel corpo del reattore) diminuisca nel tempo.

Le precipitazioni verranno misurate con un pluviometro in situ, con frequenza giornaliera.

Il ruscellamento sarà valutato mediante un conta litri allo scarico all'ingresso della vasca di raccolta, in seguito a ogni evento meteorico.

Anche per la valutazione del drenaggio sarà impiegato un conta litri allo scarico in seguito ad ogni variazione dell'apporto idrico nel reattore.

Verrà misurato il livello piezometrico all'interno del corpo del reattore.

Saranno comunque utilizzati modelli per il bilancio idrologico delle discariche accreditati in letteratura (ad es. utilizzando la formula di Turc per la stima dell'evapotraspirazione).

## 7 COLLAUDO E VERIFICHE DELLE COPERTURE

Le coperture posate sui due reattori verranno collaudate come descritto nella relazione Tecnica di progetto. Di seguito si riportano, per completezza, i test previsti, che consistono in:

- Collaudo dell'impermeabilizzazione;
- Collaudo delle coperture in gessi + compost;
- Collaudo del materiale geocomposito;
- Rilievi topografici;
- Monitoraggio dei cedimenti.

Oltre ai test di collaudo condotti al momento della posa in opera delle coperture, dovranno essere condotti dei test periodici sia in laboratorio che in situ, che attestino la tenuta nel tempo del materiale utilizzato.

Lo stato delle coperture verrà monitorato attraverso:

- ispezioni visive periodiche e documentazione fotografica;
- rilievi topografici per verificare gli assestamenti
- carotaggi, verifica della permeabilità in situ e test sulle carote estratte.

### 7.1 ISPEZIONI VISIVE E DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA

Le ispezioni visive saranno condotte dai tecnici Tioxide con cadenza almeno quindicinale, e a seguito di eventi meteorici importanti. Le ispezioni saranno finalizzate a verificare e documentare lo stato delle coperture e le necessità di manutenzione, e in particolare a verificare:

- l'assenza di calancature e smottamenti;
- lo stato delle coperture vegetali;
- il funzionamento della strumentazione in campo e il buono stato delle attrezzature (canalette, vasche di raccolta, pozzetti di prelievo, piezometri).

### 7.2 RILIEVI TOPOGRAFICI

Come descritto nel Progetto Definitivo delle coperture, queste saranno dotate di rete di monitoraggio dei cedimenti costituita da paline graduate. La verifica dei cedimenti avverrà con cadenza almeno semestrale.

### 7.3 PROVE DI COLLAUDO

Le prove di collaudo delle coperture e dei materiali, da condurre al momento della posa in opera, sono descritte nella Relazione del Progetto Definitivo, Paragrafo 4.9, e consistono in:

- Determinazione della curva granulometrica e del contenuto di acqua dei gessi;
- Prove di Proctor ;
- Prove di densità e del grado di umidità dei gessi in situ.

- Prove permeabilità del gesso compattato: a fine posa dello strato di impermeabilizzazione (H = 50 cm) – prelievo di almeno 5 campioni indisturbati, sui quali verranno condotte prove di permeabilità in cella triassiale a carico variabile.
- Prove sui geocompositi: in caso di materiali certificati ISO, non sono necessarie prove. In caso di materiali non certificati, si dovranno eseguire prove di laboratorio attestanti le proprietà dichiarate dal costruttore.

#### 7.4 CAROTAGGI, VERIFICA DELLA PERMEABILITÀ IN SITU E TEST SULLE CAROTE ESTRATTE

Le coperture sperimentali saranno monitorate per almeno un anno al fine di valutare l'evoluzione della permeabilità dei gessi in posto. Saranno effettuate determinazioni in situ ed in laboratorio come specificato nella relazione di Progetto Definitivo, Allegato B, Paragrafo 4.9.

Sono previste 4 campagne di prove, una per stagione. Ogni campagna sarà costituita da tre prove Boutwell (permeabilità in campo) e due prove di laboratorio. Le prove sono descritte nel Progetto definitivo, Paragrafo 4.9.

#### 7.5 VERIFICA DELL'ACCRESIMENTO DELLA VEGETAZIONE

L'accrescimento della vegetazione verrà verificato sulle coperture del reattore sperimentale e del reattore testimone. Si misurerà e si confronterà la copertura vegetale nelle due porzioni di coperture, attraverso documentazione fotografica. La sperimentazione sulla vegetazione farà parte di un programma scientifico più articolato condotto dall'Università di Firenze.



## Allegato: Tabella riepilogativa piano di monitoraggio

**CONTROLLI PARAMETRI AMBIENTALI E DI PROCESSO A CARICO DI TIOXIDE EUROPE**

TIPO DI DETERMINAZIONE	PARAMETRI	METODO	UBICAZIONE	FREQUENZA	SCOPO	VALORI DI RIFERIMENTO/PARAMETRI DI SUCCESSO
Gessi - composizione	Ca, SO <sub>4</sub> , Cl, umidità, metalli pesanti (in particolare Cr totale, Cr (VI), Mn, Fe, V, As, Se)	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Campione prelevato all'arrivo in situ	1 campione composito ad inizio coperture	Verificare la conformità del gesso	Parametri in linea con la composizione tipica dei gessi dichiarata da Tioxide
Biogas – composizione	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Un punto di prelievo dalle tubazioni di estrazione biogas di ognuno dei due reattori	1 misura fase di inerbimento 1 misura ogni tre mesi fase a regime, con un minimo di 4 misure	Determinare la composizione del biogas emesso dal suolo per verifica formazione di H <sub>2</sub> S	la % di H <sub>2</sub> S nel biogas non deve aumentare nel reattore con copertura in gessi rispetto al controllo
Biogas captato	Quantità totale biogas	Misura volumetrica con flussimetro	Flussimetro posto in linea alla tubazione di captazione	In continuo	Determinare la quantità di biogas captato	Dato necessario per compiere il bilancio del biogas
Biogas – emissioni da suolo	Flusso di CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> dal suolo	Camera di accumulo	Sul reattore sperimentale e sul reattore testimone, con maglia 10x10 m	1 misura fase di inerbimento 2 misura fase a regime (ogni sei mesi)	Quantificare le emissioni di biogas dal suolo per verifica impermeabilità coperture	Le emissioni di biogas dal suolo non devono aumentare nel corso della sperimentazione e non devono essere superiori a quelle dal reattore testimone

**Allegato: Tabella riepilogativa piano di monitoraggio**

TIPO DI DETERMINAZIONE	PARAMETRI	METODO	UBICAZIONE	FREQUENZA	SCOPO	VALORI DI RIFERIMENTO/PARAMETRI DI SUCCESSO
Percolato - composizione	SO <sub>4</sub> , Cl, Solfuri, COD, BOD <sub>5</sub> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , pH, conducibilità, temperatura, eH, Ca, Sost organiche, Cr, Fe, Mn, V, As, Se	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Un campione per reattore sperimentale e uno per reattore testimone	Una misura al mese	Determinare la composizione del percolato	Il percolato del reattore sperimentale non deve variare di composizione in modo significativo rispetto a quello estratto nel reattore testimone
Percolato – quantità estratta	Metri cubi	Contatore volumetrico alla pompa di prelievo	Al punto di prelievo del percolato in ognuno dei due reattori	Variabile a seconda della piovosità del periodo	Calcolo del bilancio idrologico - Tenere sotto controllo il livello di percolato nei reattori	Il livello del percolato deve essere tenuto al di sotto di 0,5 m in entrambi i reattori. La quantità di percolato prodotta nei due reattori non deve discostare in modo significativo
Percolato – livelli piezometrici nei reattori	Livello in centimetri	Misura con freatimetro	Un piezometro per ognuno dei due reattori	Misure giornaliere e comunque prima e dopo il prelievo nei reattori	Calcolo del bilancio idrologico - Tenere sotto controllo il livello di percolato nei reattori	Il livello del percolato deve essere tenuto al di sotto di 0,5 m
Parametri Meteorologici	Precipitazioni – quantità Irraggiamento Temperatura ambiente	Misura con stazione meteo in situ	Stazione meteo in situ	giornaliera	Calcolo del bilancio idrologico - Tenere sotto controllo il livello di percolato nei reattori	Non applicabile
Ruscellamenti – quantità	Metri cubi	Conta litri allo scarico in entrambi i reattori	Vasca o tubazione di raccolta n. 1	Misura del livello ad ogni evento meteorico e ad ogni prelievo delle acque	Parametro necessario per eseguire il bilancio idrologico dei reattori	Non applicabile

**Allegato: Tabella riepilogativa piano di monitoraggio**

TIPO DI DETERMINAZIONE	PARAMETRI	METODO	UBICAZIONE	FREQUENZA	SCOPO	VALORI DI RIFERIMENTO/PARAMETRI DI SUCCESSO
Drenaggi – quantità	Metri cubi	Conta litri allo scarico in entrambi i reattori	Vasca o tubazione di raccolta n. 2	Misura del livello ad ogni evento meteorico e ad ogni prelievo delle acque	Parametro necessario per eseguire il bilancio idrologico dei reattori	Non applicabile
Acque ruscellamento – qualità	pH, temperatura, conducibilità, Eh. SO <sub>4</sub> , Cl, Ca; Mn, Cr, Fe, V, As, Se, solidi sospesi, contenuto in Ca e SO <sub>4</sub> nei SS	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Pozzetto di raccolta acque di ruscellamento	A seguito di eventi meteorici importanti e comunque almeno 6 determinazioni	Determinare se il gesso rosso viene lisciviato nelle acque di ruscellamento	Valori di riferimento: accettabilità allo scarico in acque superficiali + DM 5/2/98 per As, Cr, Se, V
Acque drenaggio – qualità	pH, eH, conducibilità, temperatura; Mn, Cr, Fe, V, Se, As, SO <sub>4</sub> , S totale, Ca, Cl, solidi sospesi, contenuto Ca e SO <sub>4</sub> nei SS	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Pozzetto di raccolta acque drenaggio	A seguito di eventi meteorici importanti e comunque almeno 6 determinazioni	Determinare se il gesso rosso viene lisciviato nelle acque drenate	Valori di riferimento: accettabilità allo scarico in acque superficiali + DM 5/2/98 per As, Cr, Se, V
Acque di scarico – qualità	pH, eH, conducibilità, temperatura; Mn, Cr, Fe, V, Se, As, SO <sub>4</sub> , Ca, Cl, solidi sospesi, contenuto Ca e SO <sub>4</sub> nei SS	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Punto di campionamento acque scarico	A seguito di eventi meteorici importanti e comunque almeno 6 determinazioni	Determinare se il gesso rosso viene lisciviato nelle acque di scarico	Valori di riferimento: accettabilità allo scarico in acque superficiali + DM 5/2/98 per As, Cr, Se, V
Vanadio nelle polveri e nel suolo	Contenuto in Vanadio (mg/kg)	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Presso un recettore da individuare con ARPAT	Una determinazione	Acquisire informazioni per analisi rischio sanitario	Il rischio sanitario deve essere assente

**Allegato: Tabella riepilogativa piano di monitoraggio**

TIPO DI DETERMINAZIONE	PARAMETRI	METODO	UBICAZIONE	FREQUENZA	SCOPO	VALORI DI RIFERIMENTO/PARAMETRI DI SUCCESSO
Prove di collaudo	Curva granulometrica Contenuto umidità Prove Proctor Prove densità Prova permeabilità Test sui materiali (eventuali)	Vedi Relazione progetto All. B	Tutta la copertura	A fine posa della copertura	Valutazione caratteristiche tecniche del materiale	Conforme alle caratteristiche previste dal Progetto delle coperture
Accrescimento vegetazione	% di suolo inerbito	Documentazione fotografica	Tutta la copertura	Ogni tre mesi	Valutare la capacità di sostenere la crescita vegetale	Percentuale di superficie inerbita non inferiore in modo significativo dal reattore testimone
Parametri geotecnici	Permeabilità Boutwell (in situ)	Vedi Relazione progetto All. B	Vedi Relazione progetto All. B	4 determinazioni in un anno. (1 per trimestre)	Confermare valori di permeabilità nel tempo	Valori di permeabilità richiesti dal D.Lgs 36/06, < 10 <sup>-8</sup> m/sec
Parametri geotecnici	Prove di laboratorio per determinazione permeabilità	Vedi Relazione progetto All. B	Vedi Relazione progetto All. B	4 determinazioni in un anno. (1 per trimestre)	Confermare valori di permeabilità nel tempo	Valori di permeabilità richiesti dal D.Lgs 36/06, < 10 <sup>-8</sup> m/sec
Ispezioni visive	Verifica stato delle coperture e delle attrezzature	Vedi Relazione progetto All. B	Tutte le coperture	Ogni quindici giorni e a seguito eventi meteorici significativi	Verifica stato delle coperture e delle attrezzature	Assenza di calancature e smottamenti  Buona conservazione delle attrezzature poste in campo

**Allegato: Tabella riepilogativa piano di monitoraggio**

TIPO DI DETERMINAZIONE	PARAMETRI	METODO	UBICAZIONE	FREQUENZA	SCOPO	VALORI DI RIFERIMENTO/PARAMETRI DI SUCCESSO
Stabilità coperture	Rilievi topografici	GPS differenziale	Tutta la copertura sperimentale	Determinazioni ogni 6 mesi	Verificare gli assestamenti	Assenza di smottamenti e alterazioni morfologiche – assestamenti devono essere in linea con quelli previsti per materiali tradizionali

Scelta dei metalli da analizzare nel percolato:

Sulla base delle analisi chimiche tipiche del percolato e delle prove di eluizione dei gessi, sono stati scelti i seguenti metalli pesanti: Mn, Fe, V, Ca, Cr.

I metalli pesanti comunemente analizzati nel percolato sono Cd Cr Pb Fe Mn. Fe e Ca sono i metalli contenuti in maggior quantità nel gesso rosso ( $\text{CaSO}_4$  contenente impurezze di ferro); il Cromo, Manganese e Vanadio sono i metalli pesanti a maggior concentrazione tra i micro contaminanti del gesso; il Mn è il metallo pesante presente a maggior concentrazione nell'eluato.

## Allegato: Tabella riepilogativa piano di monitoraggio

**TABELLA DEI CONTROLLI ARPAT**

TIPO DI DETERMINAZIONE	PARAMETRI	METODO	UBICAZIONE	FREQUENZA	SCOPO
Gessi - composizione	Ca, SO <sub>4</sub> , Cl, umidità, Fe, metalli pesanti (in particolare Ca, Cr totale, Cr (VI), Fe, Mn, V, As, Se)	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Campione prelevato all'arrivo nel sito	1 campione composito ad inizio coperture	Verificare la conformità del gesso
Biogas – composizione	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Un controllo punto di prelievo dalle tubazioni di estrazione biogas di ognuno dei due reattori	1 misura lavori fase di inerbimento 1 misura nella fase a regime	Determinare la composizione del biogas emesso dal suolo
Percolato - composizione	SO <sub>4</sub> , Cl, Solfuri, COD, BOD <sub>5</sub> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , pH, conducibilità, temperatura, eH, Ca, Sostanze Organiche, Cr, Fe, Mn, V, As, Se	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Un controllo campione per reattore sperimentale e uno per reattore testimone	Una misura prima di inizio lavori Una misura ogni sei mesi fase a regime	Determinare la composizione del percolato
Acque ruscellamento – qualità	pH, temperatura, conducibilità, eH, SO <sub>4</sub> , Cl, Fe, Ca, Mn, Cr, V, As, Se, solidi sospesi, contenuto in Ca e SO <sub>4</sub> nei SS	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Pozzetto di raccolta -	1 determinazione	Determinare se il gesso rosso viene lisciviato nelle acque di ruscellamento
Acque drenaggio –	pH, eH, conducibilità,	Metodiche	Pozzetto di raccolta -	1 determinazione	Determinare se il

**Allegato: Tabella riepilogativa piano di monitoraggio**

TIPO DI DETERMINAZIONE	PARAMETRI	METODO	UBICAZIONE	FREQUENZA	SCOPO
qualità	temperatura, SO <sub>4</sub> , S totale, Ca, Fe, Cl, Cr, Mn, V, As, Se, solidi sospesi, contenuto Ca e SO <sub>4</sub> nei SS	chimiche ufficiali riconosciute			gesso rosso viene lisciviato nelle acque drenate
Acque scarico – qualità	pH, temperatura, conducibilità, eH, SO <sub>4</sub> , Cl, Mn, Ca, Cr, Fe, V, As, Se, solidi sospesi, contenuto in Ca e SO <sub>4</sub> nei SS,	Metodiche chimiche ufficiali riconosciute	Pozzetto di raccolta -	1 determinazione	Determinare se il gesso rosso viene lisciviato nelle acque di scarico