

MASTER UNIVERSITARIO DI PRIMO LIVELLO

IN

TECNOLOGIE E CONTROLLO AMBIENTALE NEL CICLO DEI RIFIUTI

organizzato da Alma Mater Studiorum, Università di Bologna

*Facoltà di Chimica Industriale
in convenzione con Assoform Rimini*

***ELECTROKINETIC REMEDIATION APPLICATA A BOTTOM ASH
DA TERMOVALORIZZAZIONE R.S.U.***

Giombattista Traina

**Direttore del Master
Prof. Luciano Morselli**

**Tutor Aziendale
Ing. Giuseppe Persano Adorno**

Istituto Giordano

INDICE GENERALE

INTRODUZIONE

- 1 Introduzione e scopo della tesi pag. 5

CAPITOLO 1

Quadro legislativo

- 1.1 Il Decreto Ronchi pag. 10
1.2 Il D.M. 5 febbraio 1998 pag. 13
1.3 La Direttiva 2000/76/CE pag. 16
1.4 Conclusioni pag. 18

CAPITOLO 2

Analsi chimico-fisiche bottom ash e interazioni cenere-metalli

- 2.1 Composizione chimica bottom ash pag. 21
2.2 Caratterizzazione bottom ash fatta presso l'Istituto Giordano di Bellaria (RN) pag. 22
2.3 Interazioni metalli –cenere(suolo) pag. 28
2.4 La teoria del doppio strato diffuso pag. 30
2.5 Scambio di cationi pag. 32
2.6 Aspetti quantitativi dell'assorbimento di cationi metallici da parte del suolo pag. 34

CAPITOLO 3

Trattamenti e possibilità di recupero delle bottom ash da termovalotizzatori R.S.U.

- 3.1 Tecniche di trattamento pag. 37
3.2 Possibilità di recupero della frazione minore di 2-3 cm pag. 44

CAPITOLO 4

Electrokinetic Remediation

4.1	Cenni storici e schematizzazione generica di processo	pag. 53
4.2	Vantaggi e limiti del processo	pag. 56
4.3	Ottimizzazione del processo attraverso agenti “enhancing”	pag. 57
4.4	Membrane a scambio ionico	pag. 58

CAPITOLO 5

Test di laboratorio svolti presso l'Istituto Giordano di Bellaria(RN)

5.1	Electrokinetic remediation applicata a bottom ash da termovalorizzatori R.S.U.	pag. 59
5.2	Risultati	pag. 64
5.3	Conclusioni	pag. 76

BIBLIOGRAFIA	pag. 79
---------------------	---------

APPENDICE 1	pag. 82
APPENDICE 2	pag. 87
APPENDICE 3	pag. 94
APPENDICE 4	pag.100

INTRODUZIONE

1 Introduzione e scopo della tesi

Il nuovo concetto di gestire i rifiuti come risorse ,introdotto dal decreto Ronchi, ha portato ad un incremento sostanziale della quota di raccolta differenziata e di recupero energetico.

L'Italia cerca così di portarsi ai livelli di quelle nazioni europee che già da molti anni gestiscono il rifiuto in modo "integrato".

La crescita del numero di impianti dedicati all'incenerimento o meglio alla valorizzazione energetica del rifiuto porterà anche a gestire i residui di questo processo industriale a cui sarebbe meglio far fronte in anticipo ,guardando proprio a quei paesi come Danimarca ,Francia, Germania,Giappone che riescono a chiudere il ciclo recuperando anche queste frazioni ,limitando così l'uso della discarica solo alle frazioni non più valorizzabili.

Questo è anche lo scopo del Decreto Ronchi , che per l'Italia regola il modo di gestire i rifiuti , applicando le direttive europee ma non senza pochi problemi.

Nel caso specifico della Termovalorizzazione , l'accettabilità sociale gioca una grossa importanza , limitando e ritardando spesso la costruzione degli impianti , e non solo al sud Italia.

Le maggiori critiche mosse all'incenerimento riguardano la produzione di diossine e il fatto che generino scorie tossiche e più rifiuti di quelli introdotti.

Ma bisogna sottolineare che i limiti di legge sono molto restrittivi sull'emissioni gassose e che gli impianti, specie i più nuovi ,emettano molto al di sotto di questi , e che spesso la gran confusione ,su cosa siano le ceneri prodotte dall'incenerimento degli R.S.U. è voluta e serve solo a confondere le idee .

In tal senso è meglio approfondire sulla pericolosità e su cosa siano tali residui:

- Scorie o cenere pesante o bottom ash o ancora slag :è il prodotto principale , e rappresenta in peso il 30% del rifiuto entrante e il 10% in volume .Sono il residuo non combustibile dei rifiuti e dopo il processo di incenerimento vengono raccolte nelle tramogge, a servizio di ciascuna sezione della griglia stessa(se il forno è e griglia), e da qui vengono fatte cadere direttamente in una vasca di spegnimento piena di acqua, per mezzo di un pozzo di scarico posto all'estremità inferiore dell'ultima sezione della griglia. L'acqua contenuta nella vasca assorbe il calore sensibile dei residui ed il vapore acqueo prodotto viene inviato al forno.

La vasca di spegnimento, realizzata in cemento armato o in lamiera di acciaio, è

attrezzata con un trasportatore raschiante per l'estrazione delle ceneri e delle scorie la griglia.

- Cenere di griglia ,Grate siftings:- la porzione di cenere che passa attraverso le aperture nella grata.
- Cenere di caldaia ,Boiler ash :- la cenere che è raccolta dalla caldaia di recupero di energia. È caratterizzata principalmente da Sali di metalli condensati nelle pareti della caldaia.
- Cenere volante, fly ash – è il residuo dei trattamenti di depolverazione e pulizia dei reflui gassosi.Rappresentano il 3% circa in peso del rifiuto entrante ed è ricco di inquinanti organici ed inorganici. Vengono raccolte da tramogge di scarico dei vari sistemi ;cicloni, filtri elettrostatici, filtri a maniche ,ecc.
- APC (Air pollution control) ash: questi sono principalmente i residui del sistema di abbattimento dei gas acidi, sostanze inquinante micro-organiche, mercurio e NOx (cementi, NaOH carbone attivo calce viva ecc).

Solitamente le scorie e le ceneri di griglia vengono raccolte e spente in acqua , mentre tutti i residui dei trattamenti fumi vengono raccolti assieme e smaltiti in discarica per rifiuti pericolosi o speciali non pericolosi previa inertizzazione.

Agli attuali livelli di incenerimento, si possono stimare le scorie prodotte nel nostro Paese, in 1000000 di ton/anno di cui di l'84 % vengono smaltite tal quale ed il 14% dopo aver subito vari trattamenti, per un totale del 98% smaltite in discarica.

In esse troviamo prevalentemente sostanze inerti non combustibili, metalli ed in misura ridotta sostanze incombuste.

La legislazione di ogni stato europeo definisce la pericolosità o meno di questi residui e le eventuali modalità di recupero/smaltimento. In Italia le bottom ash sono considerate “residui speciali non pericolosi” mentre le ceneri leggere sono definite “pericolose” , e questo è anche l’orientamento medio dei vari stati europei come si vede dalla seguente tabella.

Paese	Tipi di cenere	Definizione di pericolosità	Procedure richieste
Austria	Bottom ash	si	Controllo chimico della composizione e concentrazioni nel lisciviato operazioni di recupero della frazione metallica le due ceneri vengono mischiate ed inertizzate prima di andare in discarica
	Fly ash/APC	si	
Belgio ^{2,3}	Bottom ash	no	Valori limite di concentrazioni e lisciviabilità varia nelle diverse regioni .utilizzo per costuzione di manufatti in calcestruzzo e per costruzione di strade e sottofondi
	Fly ash/APC	si	nd
Canada ⁴	Bottom ash	no	Monitoraggio del lisciviato rimozione dei metalli e utilizzo in situazioni di impermeabilità. Utilizzate nella coperture di discariche e per sottofondi stradali
	APC	si	
	APC trattate	no	Devono passare un test mensilmente prima di essere disposte in discarica
Finlandia	APC	si	nd
Francia ⁵	Bottom ash	no	Sono testate e suddivise in tra classi in funzione del tipo di lisciviato del test di cessione. Può essere riutilizzata la terza classe a bassa lisciviazione per la costruzione di fondi e sottofondi stradali
	fly ash/APC	si	Trattamento prima dello smaltimento in discarica
Germania ⁶	Bottom ash	nd	si necessità dei valori di concentrazioni e composizioni del lisciviato. Il riutilizzo varia nei vari lander. "aging" necessario prima del riutilizzo come materiale per pavimentazioni e recupero ambientale di miniere e cave(60%)
	Fly ash/APC	si	
Ungheria ⁷	Bottom ash	si	
	Fly ash	si	
Giappone ⁸	Bottom ash	No	Devono passare un test di lisciviazione.vengono normalmente vetrificate per poi essere utilizzate come materiale per pavimentazioni e sottofondi stradali
	Fly ash/APC	si	

Olanda ⁹	Bottom Ash	No	Devono garantire alcune caratteristiche fisiche e chimiche .vengono largamente riutilizzate come aggregato per costruzione di strade (90%)
	Fly ash/APC	si	Devono essere trattate prima dello smaltimento. Le fly ash vengono riutilizzate come filler nell'asfalto
Norvegia	bottom ash	No	<3% TOC poche esperienze di recupero per costruzioni di strade in discarica
	fly ash/APC	si	Devono essere trattate prima dello smaltimento
Spagna	Bottom ash	No	
	Fly ash/APC	si	Devono essere inertizzate con calce o cementi per essere smaltite e classificate come non pericolose
Svezia	Bottom ash	No	Rimozione dei metalli ed incombusti . riutilizzo come coperture di discariche
UK	Bottom Ash	No	Limitato uso nelle pavimentazioni e in manufatti in cemento
	Fly ash/APC	si	
USA	Bottom ash	possibile	Richiesto un test (TCLP) litato uso in strade di discariche e molte esperienze nelle costruzioni di strade
	fly ash/APC	si	Richiesto un test (TCLP) prima dello smaltimento
Italia	Bottom ash	no	Recupero facilitato per la produzione di cemento
	fly ash/APC	si	
Svizzera ¹⁰	Bottom ash	no	Recupero per sottofondi stradali e costruzione di terrapieni in zone ben identificate
	fly ash/APC	si	

tabella 1

nd nessun dato

(Laughlin 2000, Vrancken *et al* 2000, Wiles 1996, IAWG 1997, Rogbeck and Hartlen 1995, Reid 1999a, Schroeder 1994, Krass *et al* 1997)

1 Austrian Landfill decree BGBl 164/1996

2 Afvalstoffendecreet, April 1994, Flanders

3 Walloon Government Decree 20 May 1999

4 BC Ministry of Environment. Land and Parks/ BC Waste Management Act

5 Ministerial Decree 25 Jan 1991, implemented by circular of Minister of the Environment 9 May 1994

6 Länderarbeitsgesellschaft Abfall (LAGA) Merkblatt "Entsorgung von Abfällen an Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle"

7 Order of Hungarian Gov. 102/1996 (VII.12)

8 Environment Agency notice No. 13 "Target values of landfill"

9 IPO/VROM regulations

10 Ordinanza tecnica dei rifiuti 814.600

Le diverse norme degli stati membri , se pur applicando la stessa direttiva europea, consentono di recuperare questi residui in vari modi (come descritto in tabella 1) con o senza ulteriori trattamenti.

Ma è importante ricordare che le frazioni recuperabile come aggregato o inerte che dir si voglia è solo la frazione più piccola cioè minore di circa 3 cm , infatti le frazioni più grossolane sono rappresentate soprattutto da incombusti ,che ritornano nel forno e da frazioni ferrose e non-ferrose che vengono rivendute ai consorzi che recuperano metalli , con un ritorno anche economico.Come verrà descritto nel capitolo riguardante le norme, in Italia le bottom ash possono essere recuperate in maniera semplificata solo come materia prima per produrre cemento, riscontrando però problemi di carattere tecnico e non, che limitano moltissimo il riutilizzo.Per allinearci agli altri paesi sono necessari dei trattamenti che ne migliorino le caratteristiche ambientali.Così le ricerche e gli studi in ambito pre - industriale per il riutilizzo delle scorie come materiale da sottofondazione o rilevato stradale devono essere condotti in accordo con gli Assessorati all'Ambiente delle regioni e delle province interessate, con particolare riguardo, oltre che alle problematiche tecnologiche e prestazionali, anche verso le implicazioni ambientali indotte (blocco dei rilasci, cura degli stoccaggi e delle movimentazioni nei luoghi di impiego ecc.).Secondo il Supplemento ordinario alla Gazzetta ufficiale n.88 del 16 Aprile 1988 per alcune tipologie di materiali da riutilizzare nella messa in riserva finalizzata alla produzione di materie prime secondarie per l'edilizia o per l'utilizzazione diretta:

1. per rilevati o sottofondi stradali
2. per colmare depressioni e/o per ripristini ambientali
3. per la copertura di discariche

è previsto un test di cessione descritto nel D.M 5 febbraio 98.

La caratterizzazione analitica dei materiali destinati al recupero deve avvenire (art.8,c.2) prima di avviare l'attività e deve essere ripetuta ogni due anni, ovvero tutte le volte che vengono apportate modifiche sostanziali al processo di recupero.

Le condizioni di prova del nuovo test rispecchiano l'azione esercitata dalle acque naturali, infatti è previsto un frequente rinnovo della soluzione estraente, in un tempo di contatto di sedici giorni notevolmente più' lungo di quello previsto dai test tradizionali.

Lo scopo di questa tesi è quello di valutare la possibilità di applicare alle bottom ash un trattamento elettrochimico detto anche electroreclamation o electrokinetic remediation per migliorarne le caratteristiche ambientali e facilitarne il recupero.

CAPITOLO 1

Quadro legislativo

1.1 Il Decreto Ronchi

L'attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/68/91CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e rifiuti di imballaggi si è concretizzata in Italia nel decreto legislativo n. 22/97, del 05.02.1997, più noto come "Decreto Ronchi". Si tratta di una vera e propria legge-quadro sui rifiuti che per la sua completa attuazione prevede l'emanazione di ben 71 decreti attuativi.

L'adozione delle tre direttive è avvenuta oltre il termine "ultimo", con un ritardo minimo di 8 mesi circa per la direttiva sugli imballaggi ed un ritardo massimo di quasi quattro anni per la direttiva sui rifiuti.

- direttiva 91/156/CEE: < 01.04.1993,
- direttiva 91/689/CEE: < 27.06.1995,
- direttiva 94/62/CE: < 30.06.1996.

Il testo vigente del Decreto Ronchi è strutturato in cinque TITOLI e nove Allegati

TITOLI
TITOLO I : <i>gestione dei rifiuti;</i>
TITOLO II: <i>gestione imballaggi;</i>
TITOLO III : <i>gestione particolari categorie di rifiuti;</i>
TITOLO IV: <i>tariffa RSU;</i>
TITOLO V: <i>sanzioni e disposizioni transitorie e finali.</i>
ALLEGATI
ALLEGATO A: <i>categorie rifiuti e CER;</i>
ALLEGATO B: <i>operazioni di smaltimento;</i>
ALLEGATO C: <i>operazioni di recupero;</i>
ALLEGATO D: <i>elenco rifiuti pericolosi;</i>
ALLEGATO E: <i>obbiettivi di recupero e riciclaggio;</i>

tab 1.1: titoli e allegati Decreto Ronchi

Il Decreto Ronchi disciplina la gestione dei rifiuti, dei rifiuti pericolosi, degli imballaggi e dei rifiuti di imballaggi, che devono essere recuperati o smaltiti senza pericolo per la salute dell'uomo e senza usare procedimenti o metodi che potrebbero recare pregiudizio all'ambiente (articolo 2, comma 1). Il Decreto Ronchi recepisce in pieno la definizione di rifiuto della direttiva 91/156/CEE. Le difficoltà nel comprendere la legislazione italiana in materia di rifiuti sono accresciute però dalle numerose nozioni che la legge italiana ha inventato per definire e classificare i rifiuti.

Mentre a livello europeo esiste la semplice suddivisione in rifiuti pericolosi e rifiuti non pericolosi, il legislatore nazionale ha prodotto le seguenti nozioni di rifiuto :

1. residuo,
2. rifiuti che hanno una valore commerciale,
3. rifiuti speciali,
4. materie prime secondarie,
5. combustibile da rifiuti

La gestione integrata dei rifiuti si attua attraverso le attività di:

- prevenzione della produzione (articolo 3);
- recupero dei rifiuti (articolo 4);
- smaltimento (articolo 5).

Alla prevenzione e riduzione della produzione dei rifiuti deve essere data la massima priorità (articolo 3). Allo scopo il legislatore indica l'adozione di diversi strumenti tra i quali si segnalano per l'apporto di novità:

- la promozione di strumenti economici, eco-bilanci, sistemi di eco-audit (ISO 14001 e/o Regolamento EMAS), analisi del ciclo di vita dei prodotti (procedura di Life Cycle Assessment), l'adozione del sistema di etichettatura ecologica (Ecolabel);
- informazioni alle imprese per stimolare l'innovazione e la diffusione delle tecnologie pulite, in particolare quelle che limitano l'utilizzo delle risorse naturali;
- informazione al pubblico per orientare i comportamenti del consumatore;
- accordi negoziali tra la Pubblica Amministrazione e gli operatori economici per fissare obiettivi, azioni e relativi tempi di attuazione finalizzati ad una migliore gestione dei rifiuti.

Il produttore oltre a ridurre la quantità deve limitare la pericolosità dei rifiuti, secondo il principio della responsabilità estesa (REP) proposto dalla strategia comunitaria di gestione dei rifiuti.

Il contenimento dell'attività di smaltimento finale deve essere realizzato attraverso (articolo 4):

- il reimpiego ed il riciclaggio;
- le altre forme di recupero per ottenere materia dai rifiuti;
- l'adozione di misure economiche e la determinazione di condizioni di appalto che prevedono l'impiego dei materiali recuperati dai rifiuti al fine di favorire il mercato dei materiali medesimi;
- l'utilizzazione principale dei rifiuti come combustibile o come altro mezzo per produrre energia.

Il riutilizzo, il riciclaggio e il recupero di materia prima vengono considerate in maniera preferenziale rispetto alle altre possibili forme di recupero.

Lo smaltimento costituisce finalmente solo la fase residuale della gestione dei rifiuti (articolo 5).

Il Decreto Ronchi sancisce inoltre che la gestione dei Rifiuti Solidi Urbani deve essere condotta secondo criteri di efficienza e di economicità da raggiungere attraverso:

- l'autosufficienza della gestione dei rifiuti non pericolosi;
- lo smaltimento dei rifiuti speciali in luoghi prossimi a quelli di produzione al fine di favorire la riduzione della loro movimentazione;
- il raggiungimento, per la raccolta differenziata, di una percentuale in peso sui rifiuti urbani, di almeno :
 1. il 25% entro il 02.03.2001,
 2. il 35% entro il 02.03.2003.

A partire dal 1° gennaio 1999 (articolo 5), la realizzazione e la gestione di impianti di incenerimento può avvenire solo se accompagnata da un adeguato livello di recupero energetico (conversione di una quota minima del potere calorifico del rifiuto) (comma 4); non è più consentito smaltire i rifiuti urbani non pericolosi in Regioni diverse da quelle dove gli stessi sono prodotti, anche se il decreto prevede delle eccezioni motivate (comma 5).

Inoltre, dal 16.07.2001 è consentito smaltire in discarica solo i rifiuti inerti, i rifiuti individuati da specifiche norme tecniche ed i rifiuti che residuano dalle operazioni di riciclaggio, di recupero e di smaltimento di cui ai punti D8, D9, D 10 e D 11, di cui all'allegato B del decreto (comma 6, modificato dal D.L. 500/99).

Al Decreto Ronchi va riconosciuto il grande merito di aver cambiato completamente l'idea del tutto in discarica, ormai entrata a far parte del nostro patrimonio genetico. Il problema più grande è ora quello di riuscire a far uscire questa idea dalle teste di amministratori e cittadini.

1.2 Il D.M. 5 febbraio 1998

Il decreto ministeriale 05.02.98 può essere considerato uno dei più importanti, degli oltre 70 decreti attuativi di cui il decreto "Ronchi" aveva annunciato l'emanazione; infatti la materia trattata (il recupero dei rifiuti) è uno dei capisaldi della filosofia del D.L.vo 22/97 che in questo modo intende superare il concetto di semplice "smaltimento" che stava alla base del DPR 915/82. I materiali di cui tratta il Decreto Ministeriale 05.02.98 sono all'incirca gli stessi che figuravano nei decreti 05.09.94 (MPS e materiali recuperabili) e 16.01.95 (produzione di energia da residui). Anche le caratteristiche e le prescrizioni per le attività di recupero sono in molti casi identiche al passato, ciò che cambia è l'impianto del provvedimento che si configura, per le imprese interessate, come un'alternativa alla consueta prassi dell'autorizzazione regionale (art. 27 e 28 del D.L.vo n.22/97) con notevole diminuzione della gravosità degli adempimenti necessari per l'inizio o la prosecuzione dell'attività. Questo decreto è diretto al recupero dei rifiuti non pericolosi e che, a tal fine, abroga (art. 11) le norme sul recupero dei non pericolosi contenute nel DM 05.09.94 e DM 16.01.95; è ovvio che qualora si proceda al recupero di rifiuti pericolosi si dovrà ancora fare riferimento ai due "vecchi" decreti. Quindi, oggi, il recupero dei rifiuti, mancando ancora il decreto sul recupero dei rifiuti pericolosi ai sensi del D.L.vo 22/97, è disciplinato dal DM 05.09.94, DM 16.01.95 e dal DM 05.02.98. Alcuni fondamenti del decreto sono:

1. Le attività, i procedimenti e i metodi di riciclaggio e di recupero di materia individuati nell'allegato 1 devono garantire l'ottenimento di prodotti o di materie prime o di materie prime secondarie con caratteristiche merceologiche conformi alla normativa tecnica di settore o, comunque, nelle forme usualmente commercializzate. In particolare, i prodotti, le materie prime e le materie prime secondarie ottenuti dal riciclaggio e dal recupero dei rifiuti individuati dal presente decreto non devono presentare caratteristiche di pericolo superiori a quelle dei prodotti e delle materie ottenuti dalla lavorazione di materie prime vergini.

2. I prodotti ottenuti dal recupero dei rifiuti individuati ai sensi del presente decreto e destinati a venire a contatto con alimenti per il consumo umano, devono inoltre rispettare i requisiti richiesti dal decreto del Ministro della sanità 21 marzo 1973, e successive modifiche e integrazioni.

3. Restano sottoposti al regime dei rifiuti i prodotti, le materie prime e le materie prime secondarie ottenuti dalle attività di recupero che non vengono destinati in modo effettivo ed oggettivo all'utilizzo nei cicli di consumo o di produzione.

Quando si parla di smaltimento o di collocazione sul suolo dei rifiuti o rifiuti recuperabili, emergono subito una serie di domande riguardanti la possibilità di inquinamento del suolo, sottosuolo ed acque (sotterranee e superficiali) a causa del percolamento da acque meteoriche su tali rifiuti. Tra gli inquinanti di particolare rilievo che possono essere presenti nel percolato vanno annoverati i metalli pesanti. Per tali elementi, come per altri, le quantità totali presenti nel fango o nel rifiuto non sono tanto importanti quanto piuttosto le loro frazioni mobili che ovviamente dipendono da numerose condizioni chimiche e chimico-fisiche quali il pH, composizione della sostanza organica, potenziale redox, ecc. Finora l'unico test di cessione, utilizzato ai fini dello smaltimento e ripreso nel Decreto Ministeriale 5 settembre 1994, era (e per la fase di smaltimento ancora è) quello IRSA-CNR, a cui spesso si associava come parametri di riferimento o limiti alla tabella A della Legge 319/76.

Con il Decreto Ministeriale 5 febbraio 1998 sui rifiuti recuperabili viene pubblicato un test di cessione completamente diverso dal precedente ed anche concettualmente innovativo, che dovrà essere effettuato su determinate tipologie di rifiuti, tra cui proprio le scorie pesanti derivanti dal processo di incenerimento qualora queste vengano utilizzate in particolare per formazione di rilevati, sottofondi stradali, recuperi ambientali, copertura di discariche, ecc. Sulla base di quanto prevede l'art. 9 del Decreto, dovrà essere effettuato su un campione rappresentativo nella stessa forma fisica prevista dalle condizioni d'uso, con accertamenti almeno all'inizio dell'attività e ogni due anni e comunque ogni qualvolta intervengono modificazioni sostanziali nel processo di recupero dei rifiuti. Tale prova concettualmente riprende e modifica un test di cessione olandese sui rifiuti radioattivi, finalizzato a verificare l'efficienza dell'inertizzazione. La cessione viene eseguita con acqua deionizzata rinnovandola ad intervalli di tempo prestabiliti per un periodo di 16 giorni. Non si parla più quindi di acido o acqua acidificata con anidride carbonica, ma solo di acqua deionizzata. In tale procedura si possono individuare alcuni punti significativi su cui porre l'attenzione in fase di esecuzione:

- a) al fine di valutare la quantità di acqua deionizzata da aggiungere al campione, si dovrà prima determinare *il volume di materiale da sottoporre ad analisi in litri ed il peso in Kg.* (calcolarsi la densità);
- b) i contenitori (sia per la cessione che per le soluzioni estraenti) e i filtri devono essere lavati con acido nitrico 1 M e sciacquati con acqua deionizzata;
- c) il campione va immerso completamente e trovarsi ad almeno 2 cm al di sotto della superficie dell'acqua;
- d) le otto fasi estraenti vanno analizzate in un'unica sequenza analitica al fine di minimizzare gli errori.

Il confronto con i valori limiti dovrà essere eseguito con un valore risultante dalla sommatoria delle concentrazioni riscontrate nelle otto fasi di estrazione; Tale test, che è all'esame del CEN (Comitato Europeo Normazioni) per l'ufficializzazione, subirà sicuramente delle modifiche e di ciò sta lavorando un gruppo di lavoro costituito da ISS-UNI-ANPA-ARPA. Le modifiche potranno riguardare ad esempio una riduzione dei tempi di analisi (ad esempio da 16 a 5 giorni) e variazioni di alcuni limiti della tabella come ad esempio il cadmio che risulta estremamente basso (5 microgrammi/litro) rispetto anche al limite della tab. A della Legge 319/76 (20 microg/L). Se da un lato tale test risulta sicuramente importante in particolar modo dal punto di vista ambientale, lo si dovrà verificare sulla vasta tipologia di rifiuti su cui si è chiamato ad intervenire ,tenendo parimente conto della fase di campionamento su cui dovranno essere individuate regole ancora più dettagliate delle attuali. Senza passare dai test di cessione l'unica procedura semplificata per le scorie, così come delineato dagli art. 31 e 33 del D.Lgs. 22/97, è il riutilizzo in cementifici. Un più largo uso sarebbe come detto prima quello di sottofondi stradali, recuperi ambientali, ecc ,come fanno gran parte dei paesi del resto d' europa non considerando rifiuti i residui di produzione.

13.3 Tipologia: ceneri pesanti da incenerimento di rifiuti solidi urbani e assimilati e da CDR [190101].

13.3.1 Provenienza: impianti di incenerimento di rifiuti solidi urbani e assimilabili.

13.3.2 Caratteristiche del rifiuto: ceneri costituite da inerti, ossidi, idrossidi, silicati, cloruri, solfati, carbonati metallici, metalli pesanti e tracce di inquinanti organici.

13.3.3 Attività di recupero: cementifici [R5].

13.3.4 Caratteristiche delle materie prime e/o dei prodotti ottenuti: cemento nelle forme usualmente commercializzate.

tabella 1.2 : recupero semplificato dal D.M. 5/2/98

1.3 La Direttiva 2000/76/CE

È questa la direttiva quadro alla quale tutti gli impianti di incenerimento dei rifiuti in Europa devono fare riferimento con lo scopo di evitare o di limitare per quanto praticabile gli effetti negativi dell'incenerimento e del coincenerimento dei rifiuti sull'ambiente, in particolare l'inquinamento dovuto alle emissioni nell'atmosfera, nel suolo, nelle acque superficiali e sotterranee nonché i rischi per la salute umana che ne risultino .

Il quinto programma politico e di azione della Comunità europea a favore dell'ambiente e di uno sviluppo sostenibile, completato dalla decisione n. 2179/98/CE, sul suo riesame, indica come obiettivo il «non superamento dei carichi e dei livelli critici» di alcuni inquinanti quali gli ossidi di azoto (NOx), il biossido di zolfo (SO₂), i metalli pesanti e le diossine, mentre in termini di qualità dell'aria l'obiettivo è una effettiva protezione di tutti i cittadini dai rischi riconosciuti per la salute provocati dall'inquinamento atmosferico. Il programma stabilisce inoltre l'obiettivo di una riduzione del 90 % delle emissioni di diossina dalle fonti individuate entro il 2005 (al livello del 1985) e di una riduzione di almeno il 70 % da tutte le vie di trasferimento delle emissioni di cadmio (Cd), mercurio (Hg) e piombo (Pb) entro il 1995. Il protocollo sugli inquinanti organici persistenti firmato dalla Comunità nel quadro della convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a grande distanza della Commissione economica per l'Europa delle Nazioni Unite (UN-ECE) stabilisce valori limite giuridicamente vincolanti per le emissioni di diossine e furani pari a 0,1 ng/m³ TE (equivalente di tossicità) per gli impianti in cui viene effettuata la combustione di più di 3 t

all'ora di rifiuti solidi urbani, a 0,5 ng/m³ TE per gli impianti nei quali viene effettuata la combustione di più di 1 t all'ora di rifiuti sanitari, e a 0,2 ng/m³ TE per gli impianti nei quali viene effettuata la combustione di più di 1 t all'ora di rifiuti pericolosi.

Il protocollo sui metalli pesanti firmato dalla Comunità nel quadro della convenzione sull'inquinamento atmosferico stabilisce valori limite giuridicamente vincolanti per le emissioni di particolato pari a 10 mg/m³ relativamente all'incenerimento di rifiuti sanitari pericolosi e, per quanto riguarda le emissioni di mercurio, a 0,05 mg/m³ relativamente all'incenerimento dei rifiuti pericolosi e a 0,08 mg/m³ relativamente all'incenerimento dei rifiuti urbani. Pertanto, ai fini di un elevato livello di protezione ambientale e della salute umana, è necessario predisporre e mantenere condizioni di funzionamento, requisiti tecnici e valori limite di emissione rigorosi per gli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti nella Comunità. I valori limite stabiliti dovrebbero prevenire o limitare per quanto praticabile gli effetti dannosi per l'ambiente e i relativi rischi per la salute umana. Il calore generato durante il processo di incenerimento e di coincenerimento è recuperato per quanto praticabile, ad esempio attraverso la produzione di calore ed energia combinati, la produzione di vapore industriale o il teleriscaldamento; i residui saranno ridotti al minimo in quantità e nocività e riciclati ove opportuno. Una importante novità introdotta tra le condizioni d'esercizio, nell'articolo 6, è che gli impianti di incenerimento sono gestiti in modo da raggiungere un livello di incenerimento tale che il tenore di carbonio organico totale (TOC) delle scorie e delle ceneri pesanti sia inferiore al 3 % o la loro perdita per ignizione sia inferiore al 5 % del peso a secco del materiale. Ciò può implicare l'utilizzazione di adeguate tecniche di pretrattamento dei rifiuti. La quantità e la nocività dei residui definiti come “*qualsiasi materiale liquido o solido (comprese le scorie e le ceneri pesanti, le ceneri volanti e la polvere di caldaia, i prodotti solidi di reazione derivanti dal trattamento del gas, i fanghi derivanti dal trattamento delle acque reflue, i catalizzatori esauriti e il carbone attivo esaurito) definito come rifiuto all'articolo 1, lettera a), della direttiva 75/442/CEE, generato dal processo di incenerimento o di coincenerimento, dal trattamento dei gas di scarico o delle acque reflue o da altri processi all'interno dell'impianto di incenerimento o di coincenerimento*”, prodotti durante il funzionamento dell'impianto di incenerimento o di coincenerimento sono ridotte al minimo; i residui sono riciclati, se del caso, direttamente nell'impianto o al di fuori di esso in conformità della pertinente normativa comunitaria.

Prima di determinare le modalità per lo smaltimento o il riciclaggio dei residui sono effettuate opportune prove per stabilire le caratteristiche fisiche e chimiche, nonché il potenziale inquinante dei vari residui dell'incenerimento.

1.4 Conclusioni

Alla luce di quanto descritto si vede come esista la volontà di facilitare il recupero, contrapponendo però vincoli molto restrittivi che rimangono. Nell'ottobre del 2004 è stata recepita una norma tecnica, la UNI 12457 per il recupero di rifiuti granulari con test a 24 ore che potrebbe indirizzare verso una nuova revisione del test di cessione. Però i capitolati normalmente circolanti sul nostro territorio richiedono che vengano utilizzate esclusivamente materie prime naturali, nonostante ricerche condotte a livello internazionale abbiano dimostrato che le materie prime seconde possano garantire, in alcuni ambiti, prestazioni equivalenti a quelle delle materie vergini. Inoltre non esistono tutt'oggi delle norme italiane atte a definire le caratteristiche degli aggregati riciclati, né indicazioni legislative per un loro corretto utilizzo tecnico, né procedure normalizzate per la determinazione dei loro requisiti prestazionali.

In questo vuoto normativo si riscontra la presenza sul mercato anche di aggregati riciclati di cattiva qualità, cioè prodotti con tecnologie scadenti e tipicamente mobili, che ambiscono a soddisfare la domanda prestazionale di quei pionieri che cercano di favorire il riciclaggio, ma che ottengono solo il risultato di distruggere l'immagine di tutti gli aggregati riciclati.

Per porre rimedio in particolare a questi ultimi aspetti l'UNI ha istituito, all'interno del Gruppo di Lavoro 7 "Rifiuti da costruzione e demolizione" – SC1 della Commissione edilizia, un Sotto Gruppo "produzione" con l'obiettivo di modificare le norme tecniche esistenti in modo tale che non siano più basate sull'origine del materiale, ma sulle caratteristiche e sulle prestazioni che tale materiale deve garantire per poter essere impiegato in un determinato campo d'applicazione.

Dal momento che, nonostante le numerose ricerche internazionali, le caratteristiche e le prestazioni degli aggregati riciclati non risultano ancora ben individuate, il SG "produzione" si è proposto di raggiungere il proprio obiettivo organizzando il lavoro in diverse fasi successive. Verranno pertanto prese in considerazione, in prima battuta, le norme inerenti gli utilizzi meno nobili degli aggregati (utilizzo non legato per sottofondi stradali) per poi estendere in un secondo tempo il campo di studio a tutti gli altri utilizzi (es. malte, calcestruzzi, ...).

Attualmente il SG "produzione" ha ultimato in bozza la norma relativa agli aggregati per la costruzione delle strade.

In particolare il gruppo ha sviluppato la norma che dà indicazioni sulle caratteristiche che i materiali riciclati devono possedere perché possano essere utilizzati in accordo con la CNR-UNI 10006 (“Costruzione e manutenzione delle strade – Tecnica di impiego delle terre”). Su consiglio della Commissione “Strade” è stato infatti deciso di non modificare direttamente la norma CNR-UNI 10006 (dal momento ciò che comporterebbe la necessità di una revisione generale di tutte le altre norme del settore stradale) ma di lavorare a latere della normativa esistente. Ciò consiste pertanto nell’elaborare una norma “vaglio” nella quale vengano individuati i requisiti, che una volta soddisfatti, consentano al materiale riciclato di essere impiegato nelle costruzioni stradali alla stessa stregua delle terre di origine naturale. In Tab. 7 si riportano a titolo di esempio le prescrizioni (oltre a quelle previste nel par. 6 della norma CNR UNI 10006) a cui è soggetto l’aggregato proveniente da costruzioni e demolizioni da utilizzarsi per lo strato di sottofondo delle strade, fino alla profondità di 50 cm misurati a partire dal piano di posa della sovrastruttura.

Parametro	Modalità di prova	Limite
Materiali litici di qualunque provenienza, pietrisco tolto d'opera, calcestruzzi, laterizi, refrattari, prodotti ceramici, malte idrauliche ed aeree, intonaci, scorie spente e loppe di fonderia di metalli ferrosi (caratterizzate secondo prEN 13242).	Separazione visiva sul trattenuto al setaccio 4 mm	> 80% in massa
Vetro e scorie vetrose	Idem	< 10% in massa
Conglomerati bituminosi	Idem	< 15% in massa
Altri rifiuti minerali dei quali sia ammesso il recupero nei sottofondi stradali ai sensi della legislazione vigente	Idem	< 15% in totale e < 5% per
Materiali deperibili: carta, legno, fibre tessili, cellulosa, residui alimentari, sostanze organiche eccetto bitume; Materiali plastici cavi: corrugati, tubi o parti di bottiglie in plastica, etc	Idem	< 0,2 % in massa
Altri materiali (gesso, metalli, guaine, gomme, lana di roccia o di vetro, etc.)	Idem	< 0,4 % in massa
Indice di Plasticità	CNR UNI 10014	= Non Plastico
Perdita in peso per abrasione con apparecchio "Los Angeles"	CNR B.U. 34/1973 (UNI EN 1097/2)	<45
Passante al setaccio da 63 mm	CNR B.U. 23/1971 (*) UNI EN 933/1	= 100%
Passante al setaccio da 4 mm	CNR B.U. 23/1971 (*) UNI EN 933/1	< 60%
Rapporto tra il Passante al setaccio da 0,4 o 0,425 mm ed il Passante al setaccio da 0,075 mm	CNR B.U. 23/1971 (*) UNI EN 933/1	> 3/2
Passante al setaccio 0,075	CNR B.U. 23/1971 (*) UNI EN 933/1	< 15 %
Produzione di finissimo per costipamento AASHO mod. nell'intervallo $\pm 2\% W_{ott}$	CNR B.U. 69/1978 (**)	$P\%_{0,075} \text{ post} - P\%_{0,075} \text{ ante}$ <5 %
Indice di forma (frazione > 4 mm)	CNR B.U. 95/1984 (UNI EN 933/4)	< 35
Indice di appiattimento (frazione > 4 mm)	CNR B.U. 95/1984 (UNI EN 933/3)	< 35
(*) La serie di setacci deve essere composta al minimo dai seguenti setacci delle serie ASTM, UNI EN 933/1 o UNI 8520/2332: aperture 63, 19 o 20, 4, 2, 0.4 o 0.425, 0.075 mm. La preparazione del campione da sottoporre ad analisi granulometrica va eseguita, se necessario, in stufa ventilata a 50-60° (secondo UNI EN 1097/5).		
(**) La determinazione della percentuale passante al setaccio da 0.075 mm, prima e dopo il costipamento, deve essere eseguita con riferimento alla massa di materiale effettivamente utilizzato per la prova, preventivamente vagliato come previsto dalla norma 69/1978.		

tab 1.3: le prescrizioni (oltre a quelle previste nel par. 6 della norma CNR UNI 10006) a cui è soggetto l'aggregato proveniente da costruzioni e demolizioni da utilizzarsi per lo strato di sottofondo delle strade, fino alla profondità di 50 cm misurati a partire dal piano di posa della sovrastruttura.

CAPITOLO 2

Analsi chimico-fisiche bottom ash e interazioni cenere-metalli

2.1 Composizione chimica bottom ash

Le possibilità e il tipo di riutilizzo delle bottom ash dipende principalmente dalle caratteristiche chimico-fisiche. Queste sono rappresentate da due specie predominanti; La parte ricca in calcio e quella in silice.

Come verrà spiegato meglio più avanti la varietà granulometrica delle ceneri implica una differenziazione anche nelle concentrazioni, nelle caratteristiche chimico-fisiche e nelle specie presenti nelle varie classi.

La SiO_2 è preponderante nella frazione grossolana fino ad arrivare a valori del 58% nella frazione 15-25 mm mentre scende a valori sotto il 20% nelle frazioni più piccole (<50micron), la cosa inversa avviene per la CaO che raggiunge il 40% circa nella frazione più piccola mentre va scemndo con l'aumentare della grandezza dei grani raggiungendo quota 10% nelle frazioni >20 mm.

Andamenti simili alla SiO_2 troviamo anche per Fe_2O_3 seppur in modo meno pronunciato (varia da 2% a 11 % circa) mentre per MgO e per Al_2O_3 troviamo andamenti quasi costanti con la granulometria con percentuali circa del 3% e del 6% rispettivamente.

Per la mineralogia va invece fatta una importante distinzioni in cenere fresca ed invecchiata.

Infatti i processi di carbonatazione danno vita a nuove forme mineralogiche.

Per le fresche troviamo silicati principalmente nella parte più grossolana (SiO_2 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($\text{Ca,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$) più ossidi di ferro (magnetite, ematite), nella frazione più fine troviamo invece principalmente solfati e carbonati (di calcio, alluminio nonché legati a metalli pesanti) più altri minerali tipo portlandite, ettringite. per le ceneri mature la fase predominante è la calcite, spesso combinata con ossidi e idrossidi di metalli, e i solfati di ferro e alluminio. (Freyssinet 2002)

I carbonati di zinco e piombo sono tra i minerali che più si ritrovano come specie neo-formate nelle ceneri mature mentre si trovano tracce di fosfati e solfati di cromo piombo e arsenico.

Anche le caratteristiche delle ceneri cambiano con la granulometria, infatti al diminuire di questa aumenta la superficie specifica con il conseguente aumento della capacità adsorbente e di scambio cationico (questa varia da circa 7 a 25 meq/100g per la frazione più fine). (Shim 2003) In media le specie presenti nelle bottom ash sono raggruppate in tab 2.1

COMPOSTI	%
SiO ₂	40.2-42.4
CaO	19.4-19.6
Al ₂ O ₃	4.8
MgO	1.4-1.7
Na ₂ O	0.9
K ₂ O	0.48
Fe ₂ O ₃	5.1-6.0
MnO	0.2
S	0.8
O ₂	47.9-48.5
H ₂ O TOT	2.4-3.3
HF	0.10-0.15
Cl-	0.37-0.39
P ₂ O ₅	0.8-1.1
N ₂	1.96
SO ₃	370-470 mg/l

tab 2.1 composizione media bottom ash

2.2 Caratterizzazione bottom ash fatta presso l'Istituto Giordano di Bellaria (RN)

La prima fase della ricerca condotta presso l'Istituto Giordano di Bellaria (RN), è stata la caratterizzazione della cenere pesante prodotta dal termovalorizzatore di Coriano(RN) del gruppo HERA spa .

Il primo campione analizzato era stato posta ad asciugare per 4 giorni presso l'impianto stesso, per cui l'umidità risultava molta bassa ,circa10%, valore questo molto al disotto di quello trovato per un campione che subisce la sola vagliatura/deferrizzazione (22%) ,per gli altri campioni prelevati successivamente si avevano valori maggiori ,poiché prelevati direttamente dalla fossa di raccolta all'uscita dalla vasca di spegnimento, per cui abbiamo valori di umidità di circa 26 e 29%.

La quantità di acqua trovata è molto importante per l'analisi chimica ,dato che questa soluzione è ricca di sali e metalli solubili, per cui si potrebbero compiere degli errori valutando allo stesso modo campioni con umidità diversa.

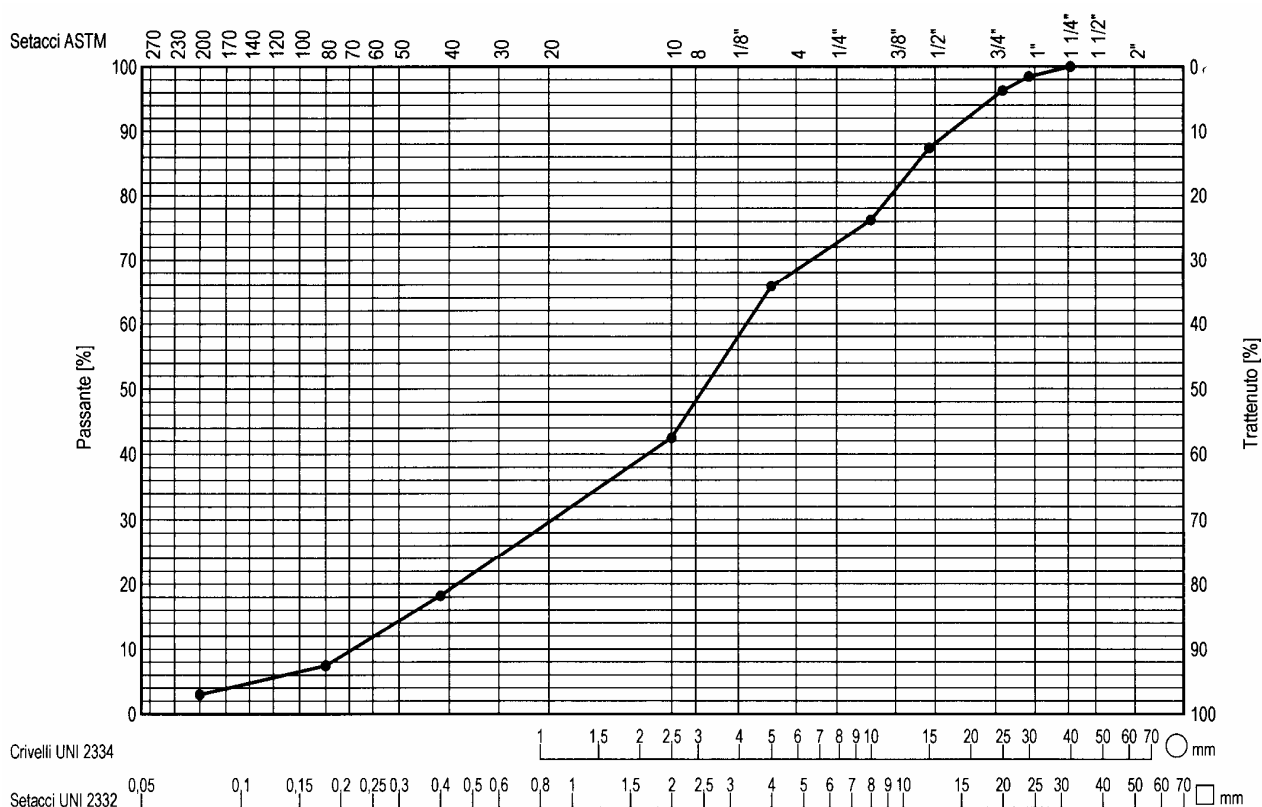
A tal fine è stata fatta anche un analisi di questa soluzione da cui si nota come le concentrazioni di rame e bario siano particolarmente elevate rispetto a quelle del piombo e zinco(meno solubili),la stessa cosa si può dire per i cloruri come si vede in tabella 2.5 dove sono rappresentate le concentrazioni dei metalli e di Cl⁻ con la granulometria e per i due campioni di cenere con diversa umidità.

Le analisi chimiche sono state fatte in assorbimento atomico(AAS) per misurare i cationi ,mentre per gli anioni è stato usato il cromatografo ionico.

Le misure di permeabilità (ASTM D 2434-68) e la granulometria sono state svolte presso la sezione “Geologia” dello stesso istituto .

Tutte le analisi sono state eseguite dopo aver fatto essiccare i campioni a 105°C per 24 ore.

Dal punto di vista granulometrico si sono ottenute le seguenti percentuali: 54.51% ghiaia, 42.49% sabbia, 3 % limo argilla, da cui il campione si può definire “ghiaia con sabbia”, secondo la definizione dell’Associazione geotecnica italiana (AGI).vedi tabella 2.2.



Vaglio	Trattenuto parziale	Trattenuto progressivo	Percentuale progressiva di trattenuto	Percentuale progressiva di passante
	[g]	[g]	[%]	[%]
Crivello 40 UNI 2334	0,0	0,0	0,00	100,00
Crivello 30 UNI 2334	53,8	53,8	1,55	98,45
Crivello 25 UNI 2334	74,3	128,1	3,70	96,30
Crivello 15 UNI 2334	308,7	436,8	12,61	87,39
Crivello 10 UNI 2334	387,5	824,3	23,79	76,21
Crivello 5 UNI 2334	361,1	1185,4	34,22	65,78
Setaccio 2 UNI 2332	806,9	1992,3	57,51	42,49
Setaccio 0,4 UNI 2332	840,0	2832,3	81,76	18,24
Setaccio 0,18 UNI 2332	373,5	3205,8	92,54	7,46
Setaccio 0,075 UNI 2332	154,4	3360,2	97,00	3,00
fondo	104	3464,2	100,00	0,00

tabella 2.2 .analisi granulometrica

Per la permeabilità sono state fatte due prove a battente fisso dando un carico idraulico di 3 m in un tempo di 5000 secondi circa e compattando a mano il materiale fino a raggiungere la densità usata nelle prove di electroreclamation.

La densità con il 22% di umidità è di circa 1.4 g/cm^3 , ma si può compattare anche fino a circa $2,2 \text{ g/cm}^3$ mentre la densità secca è di 1.28 g/cm^3 . Le misure di CSC,PH,conducibilità elettrica sono state eseguite secondo il D.M. 13 settembre 1999 “ approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo”;i valori sono riportati in tabella 2.4.

Per la conducibilità elettrica si sono rilevati valori pari alla metà di quelli analizzati per cui 4 mS/cm circa ,sembra essere un valore più attendibile (la cond. tende a diminuire con l'invecchiamento della cenere).

Anche per l'umidità si è voluto vedere come variasse con la granulometria (diversa capacità assorbente conseguente.)

I dati sono rappresentati in fig.2.1 per il campione cha aveva il 10% di umidità .

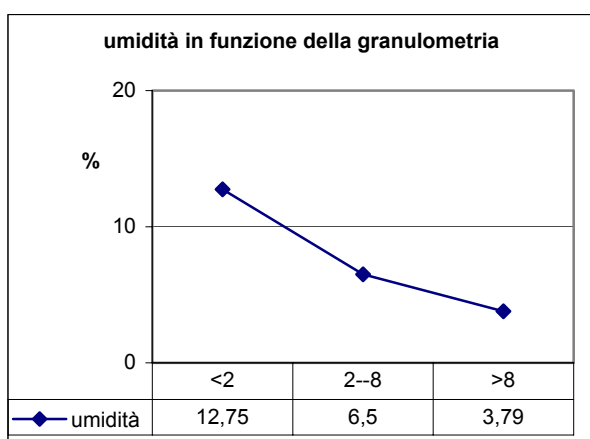


Fig. 2.1: andamento umidità con la granulometria nel campione

CSC	meq/100g	6,7
conducibilità elettrica	mS/cm	8,29 (20°)
PH		12,78
umidità	%	22
permeabilità	cm/s	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Densità *	g/cm ³	1,75
LOI 550°	%	2,4
LOI 970°	%	5,011
ghiaia	%	54,41
sabbia	%	42,49
limo argilla	%	3
D ₆₀	mm	4.25
D ₁₀	mm	1.175
D ₃₀	mm	1.175
D ₅₀	mm	2.967

tabella 2.4 caratteristiche chimico-fisiche bottom ash

* valore usato nelle prove (compattato)

Alla luce di vecchi test di cessione fatti presso l'Istituto Giordano si è scelto di studiare solo alcuni parametri, per cui si è focalizzata l'attenzione solo su sei metalli pesanti (Cd, Ba, Cu, Pb, Zn, Cr) e sui sali specie i cloruri che spesso fuoriescono dai limiti del test (vedi tabella 2.5).

PARAMETRI		valore limite	campione 1	campione 2	campione 3	campione 4
CLORURI	mg/l	200	<u>1056</u>	<u>1086</u>	<u>721</u>	<u>460</u>
RAME	mg/l	0.05	<u>6.08</u>	<u>0,6194444</u>	<u>8.08</u>	<u>4.05</u>
CROMO TOTALE	µg/l	50	<u>352</u>	34.06	<u>56.08</u>	13.06
PIOMBO	µg/l	50	<u>4457</u>	<u>291</u>	<u>4533</u>	<u>2592</u>

Tabella 2.5 valori critici del test di cessione trovati su vari campioni

Quasi tutti i metalli pesanti si legano facilmente al cloro durante il processo di incenerimento, ma questi cloruri anziché vaporizzare, spesso si mischiano alle bottom ash passando attraverso le griglie (così detta cenere di grata).

Ma per l'alta solubilità di questi composti se dovesse esserci un contatto prolungato con un mezzo liquido estraente si avrebbe la cessione dei metalli con il conseguente pericolo di tossicità che ne consegue. Si è visto come per il Cd all'aumentare della concentrazione del Cl aumentasse la cessione.

I cloruri sono anche un agente limitante il riutilizzo, infatti spesso bisogna lavare le ceneri per migliorare le caratteristiche tecniche delle bottom ash.

Lo stato di ossidazione più importante per il Cd è il +2 ed è molto simile al Cu^{2+} e allo Zn^{2+} .

In ambiente basico lo ritroviamo come idrossido, e in forme un po' meno solubili come carbonati e ossidi. La lisciviazione dei metalli è spesso dovuta anche a legami con sostanze organiche solubili, la cessione del Cu è attribuibile in buona parte proprio a questo e ai sali formati con il cloro.

In ambiente basico si ritrova in forme anioniche, come gli idrossalati, principalmente $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^-$ e in forma minore $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^-$, forme meno solubili sono gli ossidi, i carbonati e i solfati (neo-formazioni). Qualora si minimizzasse il TOC nelle ceneri ottimizzando il processo di combustione si avrebbe senza dubbio un rilascio minore di metalli pesanti. Altri sali meno solubili sono presenti, che però potrebbero dare problemi per alcuni valori di PH, per valori intorno a 9-10 si avrebbe una minore cessione specie del Pb e dello Zn, che aumenta invece sia in ambiente acido che basico.

Per questi due ultimi elementi la formazione di idrossalati è preponderante nelle ceneri unitamente ai legami con il cloro.

Questa frazione è però attribuibile principalmente al fallout delle fly ash attraverso le griglie del forno. Forme meno solubili sono e i carbonati alcuni idrossidi e i solfati, altri minerali presenti sono il cromato di piombo e la melanterite $[(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ nelle frazioni più piccole. Il cromo lo si può trovare nei due stati di ossidazione trivalente ed esavalente, ma in ambiente basico prevale il cromato (CrO_4^{2-}). Il cromato di bario è una specie presente nelle ceneri ed è solubile solo con acidi forti. Altre forme in cui si ritrova il bario sono gli idrossidi e principalmente i solfati, ma spesso è legato anche ai minerali ferrosi. Le concentrazioni dei metalli e di alcuni sali studiati in questa ricerca sono descritti in tabella 2.5 e in figura 2.2.

La classe granulometrica più ricca in metalli pesanti e sali è quella intorno ai 2 mm, da fotografie con microscopio elettronico si vede come la superficie di queste particelle sia molto porosa, da qui l'alta capacità adsorbente. Dalle analisi fatte si nota come piombo zinco cadmio siano molto meno solubili soprattutto del rame e del bario e in minor parte dello zinco, ad indicare proprio che la lisciviazione di questi metalli dipende principalmente dai loro legami e soprattutto dai valori del PH. Per le ceneri si passa da valori che facilitano la lisciviazione inizialmente a PH più stabilizzanti (9-10) per l'effetto della carbonatazione che occorre con l'invecchiamento (fenomeno visibile già dopo 15 gg). La lisciviazione del cloro invece non dipende dal PH.

frazione merceologiche	Pb	Cu	Zn	Ba	Cd	Cr	Cl ⁻	unità di misura	% in peso
<0,075	2244	1510	2216	2342	40	420		mg/kg	3,1
<2 mm	2412,67	1338,67	2321,3	2992	36	428,667	7472,5	mg/kg	49,66
2--8 mm	3227,33	1470,67	2522,7	2535,33	32	450,667	7990,7	mg/kg	31,512
>8 mm	1680	1170	1872	2809,33	28	374	5916,9	mg/kg	18,822
valore medio*	2531,48	1348,52	2300,2	2813,71	35	425,31	7343	mg/kg	
percolato	0,376	2,87	0,128	6,034	0,062	0,13		mg/l	
valor medio con 23% di umidità	2460	2882	2790	3226	37	500	9447,9	mg/kg	

Tab 2.5 :andamento metalli pesanti e del Cl⁻ con la granulometria
 *questi valori si riferiscono ad un campione con il 10% di umidità

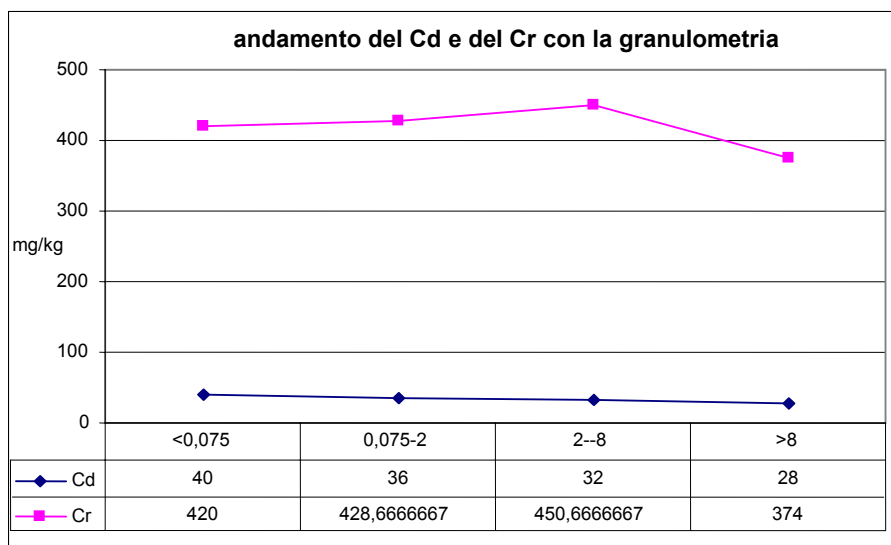
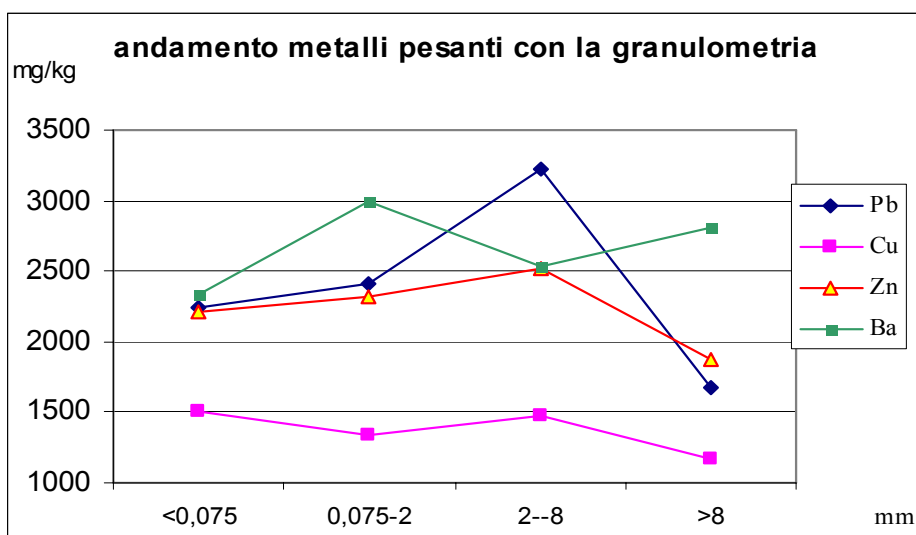


Fig 2.2 :andamento metalli pesanti con la granulometria

2.3 Interazioni metalli –cenere(suolo)

Il discorso che verrà affrontato adesso si riferisce all'interazione e alle reazioni che avvengono in un suolo, ma tutte le proprietà che verranno definite di seguito si possono applicare alle bottom ash vista la composizione chimico-fisica di queste.

L'interfaccia tra una particella minerale ed una soluzione acquosa individua e segna una notevole discontinuità per quanto riguarda la struttura (solido-liquido), la densità e la composizione delle due fasi. Nel caso del minerale, infatti, si tratta di una sostanza cristallina con ioni ben ordinati nello spazio secondo precise regole geometriche; nel caso della soluzione acquosa si tratta invece di molecole polari (H₂O) in libero movimento assieme a ioni liberi solvatati ed ai complessi da questi formati con vari *ligands*. Nella zona d'interfaccia delle due fasi avvengono reazioni importanti che conducono ad una riorganizzazione, alla scala atomica, delle due sostanze. La superficie di una particella minerale, che viene in contatto con la soluzione, presenta tutta una serie di ioni (nodi del reticolo) con cariche non soddisfatte per l'interruzione dell'edificio cristallino. Per di più, quando una qualunque superficie minerale viene a formarsi (poniamo a seguito di una frattura), si può avere che gli ioni sulla superficie stessa, dopo lo stress subito, vadano incontro a rilasci di tensione che possono portare i legami ad avere lunghezze ed angoli diversi da quelli propri della struttura. In questa maniera, in qualche caso, gli ioni in superficie possono migrare in nuove posizioni di equilibrio diverse da quelle originarie. Alla scala microscopica la superficie di un frammento minerale appare abbastanza complessa ed articolata per la presenza di un gran numero di gradini, cavità ed irregolarità di ogni sorta, incluse quelle dovute a parziale dissoluzione. Si ha motivo di credere che questa irregolarità diffusa abbia un riscontro speculare anche alla scala atomica. Come diretta conseguenza di quanto ora detto, le superfici delle particelle minerali non sono elettricamente neutre ma solitamente portatrici di una carica elettrica (netta), positiva o negativa. Ciò può essere facilmente dimostrato, per via sperimentale, osservando il movimento di queste particelle in sospensione alla presenza di un campo elettrico applicato. Uno dei modi attraverso cui si origina lo squilibrio elettrostatico delle cariche (e quindi la carica netta) presente nelle particelle minerali è dovuto alle sostituzioni isomorfe impari (Al³⁺ per Si⁴⁺, Ca²⁺ per Na⁺, Mg²⁺ per Al³⁺, Li⁺ per Mg²⁺, etc...). Per questa via viene a prodursi quella che è chiamata una **“carica strutturale permanente”**. Per alcuni minerali, come ossidi metallici idrati e fillosilicati con struttura semplice (i.e., i minerali argillosi del gruppo della *caolinite*) l'eccesso di carica è prossimo allo zero. Altre strutture più complesse, come i fillosilicati del tipo della *montmorillonite* e della *vermiculite*, sono invece portatrici di una rilevante carica permanente **negativa**. Si deve adesso considerare il fatto che una carica netta,

all'interfaccia tra particella minerale e soluzione acquosa, può essere generata attraverso reazioni chimiche che hanno luogo tra gli ioni in soluzione e quelli sulla superficie solida. Una reazione sicuramente importante è quella che vede come protagonisti gli ossidrili (OH⁻), eventualmente legati ai cationi metallici della fase minerale. Si deve riflettere sul fatto che legami con l'ossidrile possono, in effetti, formarsi con una certa facilità all'interfaccia solido/soluzione di molte specie minerali (ossidi, ossidi idrati, silicati, etc...). Degli ossidrili possono così formarsi sulla superficie minerale per reazione delle molecole d'acqua con i cationi, solo parzialmente coordinati, giacenti su quest'ultima.

La formazione di gruppi ossidrili (OH⁻) all'interfaccia solido/soluzione ha conseguenze importanti, perché questi vengono a costituire "siti" molto reattivi .

In soluzioni basiche un protone può essere sottratto alla superficie della particella secondo le reazioni:

- $\text{Si-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Si-O}^- + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al-O}^- + \text{H}_2\text{O}$

In questo caso il contributo alla carica del minerale è di segno negativo. A causa delle reazioni sopra illustrate la carica netta di una particella solida in sospensione può cambiare il segno, da positiva a negativa, all'aumentare del pH (aumenta l'attività di OH⁻). In questa progressione vi sarà un momento in cui la carica netta della particella sarà pari a zero. Questo valore del pH è solitamente indicato come il *point of zero charge* (PZC) o anche pH_{PZC}. Allora, in conseguenza dei ragionamenti sviluppati, per valori del pH inferiori a pH_{PZC} la particella presenta carica netta positiva e per valori superiori carica negativa. Il valore del pH_{PZC} può essere facilmente misurato sperimentalmente rilevando il momento in cui le particelle in sospensione della sostanza in esame cessano di muoversi in presenza di un campo elettrico applicato. I valori di pH_{PZC} variano da sostanza a sostanza e qui di seguito si riportano alcuni esempi relativi ad alcune delle fasi solide più importanti: **Minerale PZC**: Montmorillonite 2.5, Calcite 8 – 9.5 .I silicati sono portatori di una carica netta negativa anche in soluzioni molto acide ed attraggono quindi i **cationi** per neutralizzarla. Calcite, ossidi ed idrossidi di alluminio, ma anche la ferridrite, (Fe[OH]₃ scarsamente cristallino) hanno superfici caricate positivamente anche in soluzioni alcaline (pH ~ 9) ed attraggono quindi specie acquose caricate negativamente (**anioni**) , per queste specie presenti nelle ceneri si ha un comportamento opposto dato che il PH è maggiore del PH_{PZC}. In generale, invece gli ossidi ed ossidi idrati di ferro, nel *range* naturale di pH, possono essere caricati sia positivamente che

negativamente risultando (anche per la loro abbondanza) tra i più efficaci *scavengers* in soluzione acquosa.

2.4 La teoria del doppio strato diffuso

Nelle due coppie di equazioni presentate all'inizio del precedente paragrafo gli scambi tra superficie e soluzione acquosa sono stati rappresentati in termini di acquisizione e rilascio di ioni H⁺ ed OH⁻. Naturalmente (vi si è implicitamente già fatto riferimento) anche altre specie ioniche sono normalmente catturate e rilasciate dalle superfici delle particelle minerali in sospensione. Si vedrà nel seguito che a questo concetto, in sé semplice ma allo stesso tempo piuttosto astratto, è possibile dare delle basi abbastanza solide sia sul piano chimico-fisico dei processi naturali in gioco che degli aspetti quantitativi ad essi legati. La natura e l'entità delle reazioni che avvengono all'interfaccia *minerale/soluzione* sono funzione della reattività e del numero dei diversi siti (reattivi) presenti sulla superficie della particella, della composizione e del pH della soluzione in contatto.

E' importante sottolineare a questo proposito che l'assorbimento di elementi in traccia può in molti casi avvenire anche contro quella che è la carica netta della particella solida. Questo è, ad esempio, il caso di molti metalli pesanti tossici e radionuclidi (cationi) che possono essere assorbiti da particelle di ossidi ed idrossidi metallici (i.e., Fe) che pur hanno una carica netta positiva. Per comprendere questo comportamento, apparentemente illogico, bisogna pensare che la carica netta di una particella è data dalla somma delle cariche, positive e negative, esistenti. Così, come abbiamo visto, quando il valore del pH è inferiore al pHPZC, una particella minerale ha una dominanza di siti caricati positivamente e quindi adatti ad attrarre anioni. Tuttavia a quello stesso pH esisterà anche un piccolo numero di siti portatori di carica negativa e questi potranno attrarre cationi fissando eventuali elementi in traccia presenti in soluzione. Su tali basi si può cominciare col dire che la carica netta posseduta dalla superficie di una particella minerale (σ_{\min}), che si misura in moli della carica per unità di superficie (m² del minerale), è uguale alla somma della carica strutturale permanente (σ_{csp}) con la carica derivante dalle reazioni avvenute per contatto con la soluzione (σ_{reaz}). Schematicamente:

- $\sigma_{\min} = \sigma_{\text{csp}} + \sigma_{\text{reaz}}$

L'inerzia naturale verso la neutralizzazione della carica posseduta dalla particella minerale fa sì che gli ioni adiacenti di segno contrario (detti counter-ions) tendano ad accumularsi in corrispondenza dell'interfaccia minerale/soluzione. La distribuzione di questi ioni dà luogo a

quello che è stato definito il “doppio strato elettrico” (electric double layer) o EDL (vedi Fig. 3). Questo doppio strato elettrico consta di un primo strato di ioni uniti da legami elettrostatici agli atomi presenti sulla superficie della particella (strato di Stern) e di un secondo strato diffuso in cui gli ioni sono invece non legati ma liberi di muoversi in soluzione (strato di Gouy).

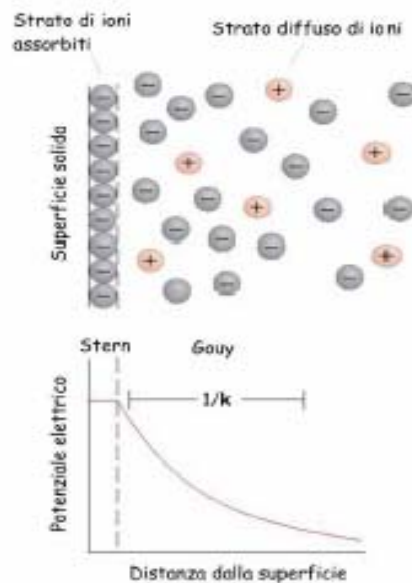


Fig. 2.3. Il doppio strato diffuso

In quest'ultimo strato (Gouy) lo squilibrio elettrico localizzato che si viene ad avere tra cationi ed anioni decresce esponenzialmente man mano che ci si allontana dalla superficie della particella. La distanza tra l'interfaccia minerale/soluzione ed il punto in cui giace il baricentro della carica nello strato diffuso (Gouy) è proporzionale alla radice quadrata della forza ionica (ionic strength) della soluzione, ed è usualmente indicata con il simbolismo κ^{-1} . Questa distanza è molto maggiore per le soluzioni diluite (mediamente dell'ordine di 10 nm) rispetto a quelle saline (per l'acqua di mare si ha $\kappa^{-1} \approx 0.4$ nm). Il valore di κ^{-1} può essere calcolato alla temperatura di 20 °C secondo l'espressione:

- $\kappa^{-1} \approx 2.8 \cdot 10^{-8} (I^{-1/2})$ cm

dove il termine I rappresenta la forza ionica della soluzione .

2.5 Scambio di cationi

Restringendo il discorso agli elementi tossici si può iniziare col dire che la maggior parte di essi sussiste nelle soluzioni del suolo sotto forma di catione. L'assorbimento di queste sostanze dipenderà, pertanto, dalla densità di carica negativa esistente sulle superfici delle particelle presenti nel suolo. Per la naturale inclinazione al mantenimento della neutralità elettrica, infatti, la superficie delle particelle cariche negativamente tende ad essere bilanciata da un'equivalente quantità di cationi. Lo scambio ionico va quindi inteso come migrazione degli ioni presenti in soluzione verso l'interfaccia delle particelle (argille, colloidali, etc...) e la loro adesione, con vincolo più o meno saldo, alla superficie delle stesse. Caratteri molto importanti di questo fenomeno sono la reversibilità e le proporzioni stechiometriche in cui avviene ed il controllo esercitato dalle leggi della diffusione. In molti casi la sostanza assorbente sembra poter discriminare tra uno ione e l'altro ed esercitare delle preferenze. Questa sorta di selettività dà luogo a fenomeni di sostituzione reciproca dei cationi sulla superficie dell'assorbente. Si stabilisce così una sorta di ordine di sostituzione tra i cationi, che è guidato dalla valenza e dal grado di idratazione. Più elevata è la valenza del catione, maggiore è la sua capacità di sostituzione. Lo ione idrogeno H^+ (in virtù dell'elevata densità di carica) si comporta come uno ione polivalente. A parità di altre condizioni, maggiore è il grado di idratazione di uno ione minore è la sua capacità di sostituzione. La quantità di cationi reversibilmente assorbiti è espressa da un parametro detto CEC (Cation Exchange Capacity) che ne dà la misura per unità in peso del materiale. Le unità convenzionali per la CEC sono le centimoli per chilogrammo ($cmoli\ kg^{-1}$), sebbene sia più in linea con l'International System of Units l'uso delle millimoli ($mmoli\ kg^{-1}$). Gli usuali valori di CEC nel suolo variano tra poche unità e le 60 $cmoli\ kg^{-1}$. I suoli con importante contenuto di sostanza organica possono, tuttavia, superare le 200 $cmoli\ kg^{-1}$.

La capacità di scambio del suolo per i cationi è largamente superiore a quella per gli anioni (AEC) e ciò è ovviamente dovuto al fatto che le cariche sulla superficie delle particelle del suolo sono prevalentemente negative. Le cariche negative di cui sono portatrici le particelle del suolo possono ricondursi a due diversi tipi. Un primo tipo è in relazione alla carica negativa che discende da sostituzioni isomorfe con difetto di carica positiva (i.e., nei minerali argillosi Al^{3+} per Si^{4+} oppure Mg^{2+} per Al^{3+}). Si tratta quindi di cariche permanenti ed indipendenti dal pH. Un secondo tipo è invece pH-dipendente ed è il caso dei gruppi funzionali (per gruppo funzionale qui si intende un'unità molecolare (i.e., OH^+), chimicamente reattiva, facente parte della struttura di un solido e posta alla sua periferia in

modo tale che la componente reattiva dell'unità possa essere bagnata da un fluido) che si trovano sui bordi dei minerali argillosi, degli ossidi e nei polimeri delle sostanze humiche. Le cariche negative sono in questo caso dovute alla dissociazione di protoni (H^+) dai gruppi carbossilici e fenolici dei polimeri humici e dai gruppi OH di ossidi idrati e minerali argillosi. I cationi metallici legati in questi siti sono (come stanno ad indicare i puntini di distacco presenti nella reazione) scambiabili. Questo tipo di unione, in cui il legame elettrostatico è mediato da uno strato di molecole d'acqua, prende il nome di *outer sphere bonding*. Il termine *outer sphere bonding* fa da contraltare ad un altro tipo molto più solido di unione tra particella e catione metallico denominato *inner sphere bonding* o anche *coordination bonding*. In questo tipo di unione lo ione metallico è legato direttamente al gruppo funzionale senza l'interposizione, di molecole d'acqua. Nel caso dell'*inner sphere bonding* si instaura, perciò, un legame piuttosto saldo mettendoci di fronte ad un tipo di assorbimento scarsamente reversibile (chemisorption) e che è, quindi, di poco rilievo ai fini delle capacità di scambio, intese in senso stretto, del suolo. Gli schemi relativi ai meccanismi di *outer* ed *inner sphere bonding* sono rappresentati in Fig. 2.5

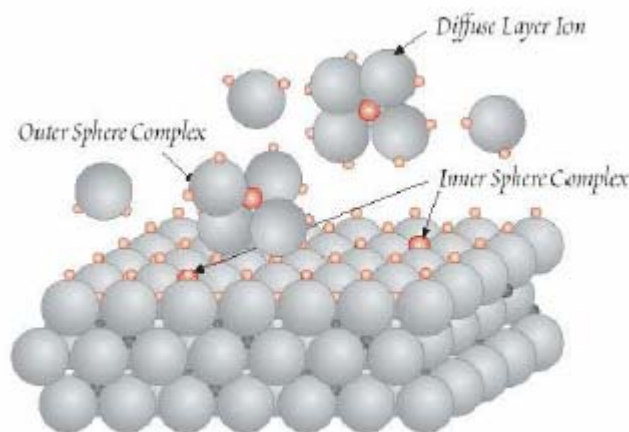


Fig. 2.5 Complessi di inner sphere ed outer sphere.

Gli ossidi ed idrossidi di Al, Fe, Mn e Si non danno luogo a particelle portatrici di superfici con carica permanente, ma il tipo di carica, e conseguentemente la CEC o AEC (anion exchange capacity), dipendono dal pH. Queste sostanze hanno così comportamento anfotero; a pH inferiori al PZC (Point of Zero Charge) la carica superficiale è positiva e la sostanza è scambiatrice di anioni; a pH superiori la situazione si inverte e la sostanza lega cationi. E' il

caso di far notare che quando si raggiunge il PZC le superfici delle particelle colloidali (inclusi i cristalliti dei minerali argillosi) risultano elettricamente neutre.

2.6 Aspetti quantitativi dell'assorbimento di cationi metallici da parte del suolo

E' importante studiare quantitativamente i processi di assorbimento di cationi metallici da parte del suolo in quanto questi fenomeni di ritenzione di sostanze spesso inquinanti (Hg, Cd, Pb, etc...) hanno riflessi ambientali del tutto ovvi. Nel portare avanti questo tipo di studi uno degli obiettivi di rilievo è di tentare di determinare il coefficiente di distribuzione (K_d), ossia il rapporto tra il metallo assorbito e la concentrazione nella soluzione (che permea il suolo) all'equilibrio. L'equilibrio di assorbimento è descritto dalle *isoterme di assorbimento (sorption isotherms)*: diagrammi che mostrano le relazioni tra la quantità di cationi metallici assorbiti e la loro *attività* (concentrazione) nella soluzione. Per i metalli le relazioni espresse nelle isoterme di assorbimento sono raramente di tipo lineare e le curve che descrivono i fenomeni di assorbimento hanno più coefficienti. Le equazioni più frequentemente usate, per descrivere il complicato comportamento dei cationi metallici nei fenomeni di assorbimento, sono essenzialmente due: *l'equazione di Langmuir* e *l'equazione di Freundlich*. L'equazione di Langmuir fu originariamente sviluppata per poter disporre di un modello che fosse in grado di prevedere il comportamento di un gas che viene assorbito su di una superficie solida. La derivazione di questa equazione è basata su varie assunzioni:

- a) l'assorbimento avviene su superfici planari aventi un numero dato di siti identici (potenzialmente assorbenti) che possono legare una sola molecola (così che solo un monostrato di particelle è permesso e rappresenta il massimo assorbimento);
- b) l'assorbimento è reversibile;
- c) non ci sono movimenti laterali delle molecole assorbite sulla superficie;

l'energia di assorbimento è la stessa per tutti i siti, la superficie è omogenea e l'assorbito si comporta idealmente (non c'è interazione tra le molecole del gas assorbito). Per molti aspetti queste assunzioni non sono rispettate da un mezzo complesso e da superfici eterogenee quale è il suolo, e così l'equazione di Langmuir ha una valenza per lo più qualitativa. Le isoterme di assorbimento rappresentano lo strumento attraverso cui viene solitamente espressa la relazione tra la concentrazione dell'elettrolita in soluzione (*sostanza assorbibile*) e la quantità dello stesso che viene assorbita (*sostanza assorbita*) alla superficie delle particelle del suolo (*sostanza assorbente*).

Gli esperimenti di assorbimento sono condotti facendo equilibrare (sotto agitazione) la soluzione di un elettrolita (sostanza di cui si vuol verificare l'assorbimento) di composizione e volume noti con una certa quantità di suolo (assorbente) a *temperatura costante*. I dati che si ottengono sono impiegati per costruire dei diagrammi aventi in ordinata la quantità di elettrolita in eccesso nel suolo (l'assorbito) usualmente indicato con Γ_i o q_i ed in ascissa la concentrazione dell'elettrolita nella soluzione adoperata indicata con m_i oppure c_i . Le isoterme di assorbimento danno sostanzialmente luogo a quattro diversi tipi di comportamento del suolo. Queste diversità sono rispecchiate nell'andamento differente delle curve lungo le quali si dispongono i punti sperimentali ottenuti. Le quattro tipologie delle isoterme di assorbimento sono convenzionalmente indicate come S, L, H e C (Fig. 2.5)

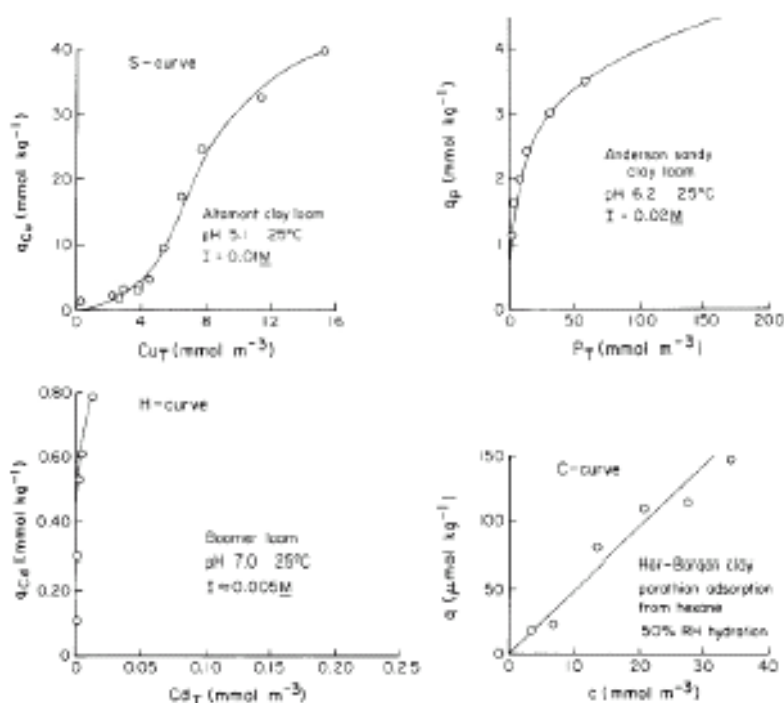


Fig. 2.6. Possibili andamenti delle curve di assorbimento.

Le isoterme con curva di tipo-S (Fig. 2.6) mostrano, inizialmente, un modesto assorbimento con l'incremento della concentrazione in soluzione dell'elettrolita. Ciò significa che l'affinità per la soluzione è, a concentrazioni relativamente basse, superiore a quella per le particelle solide del suolo. In alcuni casi ciò è stato spiegato con la presenza in soluzione di composti organici naturali che legano in complessi (non assorbibili) l'elettrolita, competendo fortemente con il solido. Aumentando le concentrazioni dell'elettrolita in soluzione vengono saturate le capacità di complessazione degli eventuali composti organici presenti ed aumenta fortemente la quantità di elettrolita che viene assorbito sulla superficie delle particelle solide. In questo modo si perviene alla caratteristica forma ad S dell'isoterma. Le isoterme con curve di tipo-L

(da Langmuir) mostrano una forte affinità dell'elettrolita per la fase solida alle basse concentrazioni ed una successiva forte diminuzione della pendenza della curva dovuta all'esaurimento progressivo della superficie utile assorbente. L'isoterma di tipo-H (la lettera H deriva da "*high affinity*") rappresenta un'esasperazione della situazione vista per le curve di tipo-L. La notevolissima impennata della curva (anche rispetto alla già ripida pendenza delle isoterme del tipo-L) riflette un'affinità molto elevata dell'elettrolita in soluzione per le particelle solide del suolo. Una tale situazione può essere prodotta sia da un'interazione altamente specifica tra la sostanza assorbita e le fasi solide sia ad interazioni di van der Waals che concorrono al fenomeno di assorbimento. Le grosse molecole organiche danno spesso isoterme di tipo-H dovute appunto ad interazioni di van der Waals. Un buon esempio di isoterma di assorbimento di tipo-H è quella riportata in Fig. 2.6 e rappresenta il forte assorbimento di cadmio, anche a basse concentrazioni, su di un suolo ricco in caolinite. La quarta ed ultima tipologia di isoterma di assorbimento, detta di tipo-C, presenta una pendenza che appare indipendente dalla concentrazione della sostanza in soluzione e tale rimane fino al massimo valore dell'assorbimento possibile (Fig. 2.6). Una tale relazione può essere dovuta ad una sostanziale ripartizione costante della sostanza tra la soluzione e la fase solida, oppure ad un proporzionale aumento della superficie assorbente in concomitanza all'aumentare della superficie occupata dalla sostanza assorbita. Le isoterme di assorbimento, che i dati di letteratura lasciano intravedere come le più comuni appartengono al tipo-L la cui descrizione matematica è riconducibile all'equazione di Langmuir o a quella di Freundlich.

CAPITOLO 3

Trattamenti e possibilità di recupero delle bottom ash da termovalotizzatori R.S.U.

3.1 Tecniche di trattamento

L'attuale tendenza ecologica a limitare l'impiego di materie prime naturali porta a considerare con grande interesse l'uso di materiali alternativi tra cui proprio i residui degli inceneritori. Tali materie vengono così ad assumere un valore economico energetico e ambientale non trascurabile. Gli incentivi al recupero e al riutilizzo delle bottom ash ha portato ad investimenti più o meno cospicui in diverse tecnologie. Esistono molti processi ,tali da inertizzare del tutto anche le ceneri leggere ,molti dei quali garantiscono anche l'importante recupero della frazione metallica ferrosa e non, con il grande risparmio energetico derivante dalla non estrazione di questa frazione recuperata. Il problema però va in quadrato in una politica più complessa di una azienda che deve fare quadrare i bilanci per cui la maggior parte degli impianti ,se deve incrementare i costi ,preferisce smaltire in discarica i propri residui. La possibilità di utilizzo delle scorie, per la loro notevole mole, desta sicuramente un grande interesse, però sussistono varie problematiche di natura tecnica , economica e normativa coinvolte nel riciclo di tale materiale. La convenienza economica sussiste quando i costi relativi al trasporto e al conferimento in discarica risultano superiori a quelli di trasporto e riutilizzo delle scorie, tenuto conto del costo di ammortamento dell'impianto di recupero. Come è si visto i problemi riguardanti tale riutilizzo sono principalmente dovuti alla presenza di metalli ferrosi e non , che diventa difficile estrarre data la natura delle scorie stesse. Verranno di seguito presentati alcuni dei diversi trattamenti, da utilizzare per l'estrazione o per la fissazione degli inquinanti.

La vagliatura

Per vagliatura si intende il processo di separazione di solidi in funzione delle dimensioni granulometriche delle particelle; può essere effettuata a secco o a umido. La vagliatura viene comunemente effettuata mediante una o più delle seguenti macchine:

1. vagli inclinati (per separazioni più grossolane)- a movimento circolare o ellittico
2. vagli orizzontali (per separazioni più fini) - a movimento lineare
3. vagli statistici (in caso di materiali impaccanti e/o in presenza di spazi ridotti)
4. griglie curve (in caso di necessità di forte drenaggio e di separazioni relativamente fine, approssimativamente corrispondenti a metà della dimensione delle luci)
5. vagli disacuatori (per facilitare il drenaggio e lo sgocciolamento di materiali con significativa presenza di acqua residua)

I vagli sia inclinati che orizzontali possono essere equipaggiati con uno o più piani provvisti di elementi vaglianti, il cui tipo può variare (lamiera forata, rete metallica, wedge wire, in gomma, in poliuretano, ecc.) in funzione della separazione richiesta. Per quanto riguarda il sistema ad umido bisogna valutare l'importanza del lavaggio delle scorie, che con acqua ad alta pressione si liberano delle frazioni di inquinanti, specie metalli pesanti. Alla fine del processo si ha difatti un inerte. A questi vantaggi si contrappone però l'onerosa gestione dell'acqua, che pur se utilizzata in ciclo chiuso va depurata in maniera efficiente, ponendosi così il problema della gestione di questi residui. Una possibile vagliatura con questo sistema può portare a questi valori.

Frazione	Intervallo granulometrico	w %
A	> 1 mm.	3%
B	Da 1 a 5 mm.	25%
C	Da 5 a 10 mm.	32%
D	Da 10 a 25 mm.	14%
E	Da 25 a 80 mm.	13%
F	>80mm	32%
G	FERRO	8%

Alla vagliatura segue l'estrazione dei metalli grossolani. Questi trattamenti sono molto importanti nel processo poiché la quantità di ferro è molto alta e di varia pezzatura per cui la conseguente estrazione deve avvenire in maniera efficiente. I sistemi principalmente usati sono quelli elettromagnetici, che si basano sulla diversa reazione dei metalli ferrosi rispetto agli inerti, alla presenza di un campo magnetico. La attrazione e la conseguente separazione può avvenire in diversi modi con separatori elettromagnetici a nastro essenzialmente costituiti da un magnete (permanente o elettrico) attorno al quale gira un nastro chiamato nastro

estrattore il ferro viene attratto in questo caso verso l'alto aderendo al nastro fin tanto che risente del campo magnetico, il nastro trasporta al di fuori della massa di inerte i materiali ferrosi che vengono depositati in un vano laterale al flusso principale, per il conseguente recupero. Altri sistemi sono i separatori elettromagnetici statici il loro scopo è quello di estrarre il ferro da un flusso di materiale inerte e tenerlo saldamente ancorato finché un operatore provvede a staccarlo. Abbiamo ancora pulegge elettromagnetiche (P) o a magneti permanenti (PM) che vengono normalmente impiegate come rulli di testa di trasportatori a nastro e tamburi magnetici che sono essenzialmente composti da un circuito magnetico statico e da un cilindro amagnetico rotante. Lo scopo fondamentale di questa macchina è quello di attirare le intrusioni ferrose presenti nell'inerte, trattenerle sulla superficie del cilindro amagnetico fin tanto che il materiale inerte cade naturalmente ed infine scaricarle una volta che questo sia giunto fuori dall'influenza del campo magnetico statico. Naturalmente per avere efficienze maggiori si utilizzano i vari sistemi in coppia o comunque integrandoli al meglio. Per l'estrazione di alluminio soprattutto, ma dei non ferrosi in genere si utilizzano sistemi elettromagnetici a correnti indotte. Questo sistema è quello più usato dai vari impianti d'incenerimento che recuperano i non ferrosi dalle scorie sia per l'efficienza che per i bassi costi di utilizzo. Questi impianti vengono posti subito dopo gli impianti di deferrizzazione e di solito sullo stesso nastro trasportatore e si basano sul fenomeno generato dalle correnti di Foucault. Le correnti indotte circolanti nel metallo non ferroso da separare creando in questo una forza di repulsione tale da provocarne un salto, una espulsione dal flusso del materiale inerte. Quelli che vengono meglio separati sono principalmente alluminio e rame, specie gli elementi più grossolani che vengono letteralmente scagliati via a contatto con il campo magnetico indotto. Tali correnti indotte sono chiamate anche parassite perché causano una perdita di energia per effetto Joule che, nel caso di conduttori metallici massicci, è tanto più evidente quanto più è elevata la velocità del conduttore o la pulsazione dell'induzione magnetica. Dopo la prima fase di separazione della frazione più grossolana composta principalmente da metalli di grande pezzatura inviati al recupero e di incombusti, che vengono reinseriti nel forno, si incontra il problema di gestire una cenere, che per granulometria può essere definita ghiaia con sabbia con pochissima quantità di diossine e furani (non rilevabili) ma con un'elevata presenza di metalli pesanti che ne impoveriscono anche le caratteristiche di resistenza meccanica oltre ad essere una fonte di inquinamento specie se a contatto con acqua di dilavamento. Le possibili scelte perciò sono quelle di tentare di estrarre i metalli oppure di intrappolarli rendendoli meno disponibili. A questo scopo si usano diverse tecniche tra cui:

- **Ageing and washing**

Questo tipo di trattamento mira a far completare le reazioni di cementazione e di inertizzazione facendo “invecchiare le scorie” per un periodo che va da 6 settimane a sei mesi con soltanto l’aggiunta di una poca quantità di acqua, tenendo conto che in funzione dello spegnimento in acqua ci ritroviamo già con il 20% circa di umidità. Si può in questo caso associare un lavaggio più o meno spinto per estrarre soprattutto i sali, (si può operare con uno o con tutti e due i fenomeni contemporaneamente). Il recupero dell’agente lavante è però importante in termini ambientali ma soprattutto economici. La principale reazione che avviene in questo processo è la **carbonatazione** che fa abbassare il PH da valori di circa 11 a 9 bloccando la lisciviazione di quei metalli come piombo e zinco che vengono asportati facilmente in ambiente sia acido che basico, e l’ idratazione protagonista principale del rigonfiamento nell’ammasso che fa diminuire la porosità e la conseguente lisciviazione. Tra gli svantaggi di questo trattamento ci sono soprattutto la gestione del percolato che è ricco di inquinanti e il controllo della cenere più leggera e pericolosa che può volar via ed essere respirata dalla gente che lavora presso gli impianti o che abita nelle vicinanze.

- **Crushing and scrubbing**

Questo trattamento mira a diminuire le dimensioni delle particelle al fine di ottenere la granulometria più utilizzabile e costante , e rendere disponibili i metalli pesanti che devono essere dilavati attraverso un lavaggio anche con agenti chimici .Anche in questo caso si hanno però i problemi visti nel processo di ageing e lavaggio.(abott 2003)

- **vetrificazione**

La vetrificazione dei rifiuti industriali, definita dall’EPA “*distruzione termica del rifiuto*”, presenta un vantaggio ambientale legato al fatto che i rifiuti, una volta fusi ad oltre 1300 °C, sono trasformati in una matrice vetrosa relativamente inerte non lisciviabile che, nel caso di messa a dimora sul suolo, tutela l’ambiente dall’eventuale rilascio di sostanze pericolose. I composti organici presenti nei rifiuti sono completamente distrutti, mentre gli inquinanti inorganici vengono in buona parte inglobati nella matrice vetrosa e in parte trascinati dal flusso gassoso sotto forma di vapori o di particolato. I costi di esercizio di questi processi sono

molto alti e costituiscono attualmente il principale ostacolo alla diffusione della tecnologia di vetrificazione/devetrificazione.

In questo processo buona parte dei metalli pesanti vaporizza e viene estratta dai sistemi di abbattimento fumi, parte può essere spillata dalla camera di combustione, infatti i metalli pesanti tenderanno a depositarsi sul fondo dell'ammasso fuso, mentre la restante rimane imprigionata all'interno dell'inerte. Per questo il processo di vetrificazione è considerato più che altro un processo di stabilizzazione/inertizzazione delle scorie.

Un processo che porta alla formazione di una fase vetrosa, insieme alla produzione di gas combustibile, è quello thermoselect. Questo processo prevede l'ingresso dei rifiuti solidi tal quali in una camera di combustione dove, a temperature fino a 2000°C ed in difetto di ossigeno, si ha la formazione di un gas combustibile e di un residuo vetroso e metallico in grani. Il processo è sicuramente molto interessante e tecnologicamente avanzato. Sconta però un altissimo costo di impianto, una manutenzione continua ed onerosa ed una conduzione complessa.

La vetrificazione delle scorie e delle ceneri è una tecnica più semplice che sembra avere ottime possibilità future. A differenza del processo pirolitico infatti, esso parte dalle scorie e dalle ceneri volanti ottenute dalla combustione dei rifiuti solidi urbani. Consiste nella fusione, completa o parziale, di questi prodotti previa possibile aggiunta di opportuni additivi. Lo scopo è quello di ottenere un prodotto più o meno omogeneo che ha comunque una resistenza alla lisciviazione molto maggiore dei prodotti di partenza e dei prodotti ottenuti secondo i metodi convenzionali.

I vantaggi possono essere numerosi: si ottiene un prodotto con alta durabilità che non richiede la messa in discarica e può avere delle applicazioni sia ad alto valore aggiunto sia non particolarmente importanti quali l'uso come sottofondo stradale. Anche in quest'ultimo caso, però, si presenta un vantaggio ambientale: una riduzione nell'escavazione del materiale di cava, e nell'occupazione di volumi di discarica. Il processo, pur valido, non ha trovato finora un'applicazione estesa.

Numerosi sono i brevetti per la vetrificazione delle ceneri volanti con sconfinamenti perfino nelle tecnologia nucleare; la ricerca ormai si spinge ad utilizzare una torcia a plasma per ottenerne la fusione. Il Co.R.I.Ve. di Parma ha brevettato un processo tale da ottenere mediante fusione un materiale vetroso omogeneo. In questo caso infatti le scorie non sono da considerare come un materiale da eliminare in forma più o meno stabile, bensì costituiscono la materia prima atta ad ottenere manufatti in vetro dalle caratteristiche del tutto simili ai prodotti commerciali, a parte il colore che è sempre verde. Il processo si basa sulla aggiunta di additivi,

che variano in funzione della composizione delle scorie, in modo tale da ottenere un materiale che fonde a temperature intorno ai 1400 °C e che per raffreddamento dà un vetro omogeneo e chimicamente stabile. La tecnologia attualmente è allo stato di progetto pilota, ma sostanzialmente prevede il ricorso ad una tecnologia matura, ben strutturata ed economica che è quella vetraria.

- **Processi di stabilizzazione/inertizzazione**

La difficoltà di estrarre le particelle più fini in cui si trovano la maggior parte dei metalli pesanti porta a considerare processi che tendano a fissare gli inquinanti .

Le tecnologie applicate per l'inertizzazione di rifiuti in generale possono essere così raggruppate:

- stabilizzazione/solidificazione con leganti idraulici a base di reagenti inorganici, quali cemento, calce, argilla etc.;
- stabilizzazione/solidificazione a base di reagenti organici, quali materie termoplastiche, polimeri (soprattutto sistemi urea/formaldeide), composti macroincapsulanti.

I processi di inertizzazione mediante stabilizzazione/solidificazione sono finalizzati a ridurre la mobilità degli inquinanti presenti nel rifiuto, attraverso una duplice azione di fissazione chimica e strutturale del rifiuto all'interno di una matrice inerte. Essi constano di due fasi, così definite dall'EPA:

- per **stabilizzazione** s'intende quell'insieme di tecniche che è in grado di ridurre il potenziale pericoloso del rifiuto attraverso la conversione dei contaminanti nella loro forma meno solubile, meno mobile e meno tossica;
- per **solidificazione** invece s'intende quell'insieme di tecniche che operano la trasformazione del rifiuto in una massa solida ad alta integrità strutturale.

Si ottiene così una riduzione sia della superficie di contatto tra il rifiuto e le acque di percolazione sia della mobilità dell'inquinante nel rifiuto per effetto della sua fissazione (chimica e fisica) conferendo al prodotto quei requisiti di innocuizzazione desiderati.

In via del tutto generale, le fasi che caratterizzano un processo di stabilizzazione/solidificazione sono le seguenti:

- *classificazione iniziale*, indispensabile per selezionare i rifiuti idonei al trattamento da quelli meno adatti;
- *pretrattamento*, che può essere costituito da vari tipi di processi sia fisici sia chimici. Tale fase, dipendendo dalla natura del rifiuto, non è sempre indispensabile;

- *miscelazione* del rifiuto con i reagenti, tramite reattori operanti sia in batch sia in continuo; sono proprio i reattivi impiegati a differenziare i vari processi;
- *smaltimento* del rifiuto, la cui destinazione finale è normalmente costituita da discarica controllata o operazioni di recupero.

i reattivi impiegati che determinano le caratteristiche dei processi e dei prodotti di inertizzazione. Sono così classificati:

- *reagenti inorganici* a base di cemento, calce, silicati etc.;
- *reagenti organici* a base di sostanze termoplastiche o polimeri.

Questi ultimi richiedono tecnologie più sofisticate dei primi. Infatti nel caso delle sostanze termoplastiche è necessario portare il rifiuto, addizionato ad asfalto o bitume, a temperature al di sopra dei 100°C per consentire la fusione degli additivi che raffreddando daranno origine ad una struttura solida in grado di imprigionare l'inquinante con un meccanismo puramente fisico.

- **Heating**

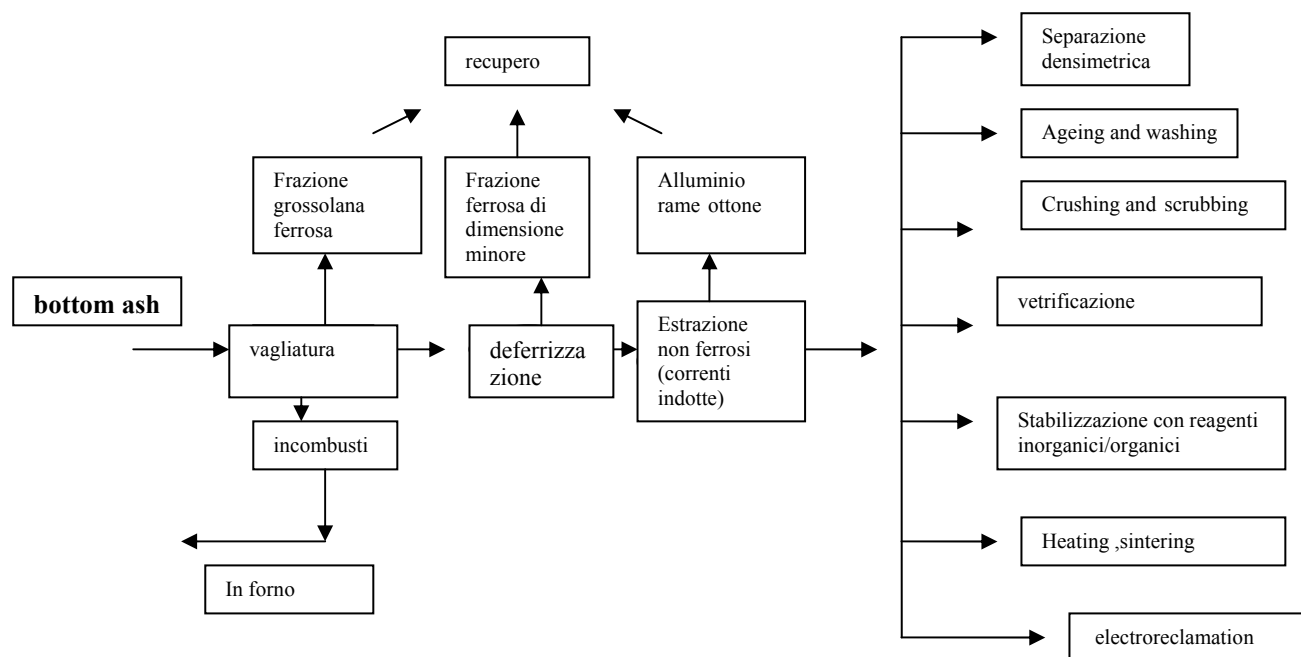
Questo processo mira principalmente a distruggere la sostanza organica che si lega soprattutto al rame al fine di ridurre la lisciviazione.

Le esperienze condotte in questo senso hanno dato buoni risultati fino a temperature di 550° circa, infatti dopo questo valore i carbonati iniziano a decomporsi in ossidi. anche questa tecnica risulta alquanto onerosa, la spesa energetica per riscaldare le ceneri diventa un vincolo importante (Van Gerven 2004).

- **Separazione densimetrica**

Questa tecnica è usata presso alcuni impianti e separa i metalli in funzione del diverso peso specifico. attraverso cicloni o altre macchine si separano le diverse classi granulometriche e per ognuna di queste i metalli presenti sfruttando aria o acqua.

Un po' tutti questi trattamenti migliorano le caratteristiche ambientali estraendo o stabilizzando i metalli pesanti, nonostante questo, a volte bisogna operare con più tecniche o aggiungere altri additivi per migliorare le prestazioni meccaniche, a meno che si decida di riutilizzare la cenere in processi che non richiedano prestazioni particolari.



Schema dei possibili trattamenti per il recupero delle bottom ash

3.2 Possibilità di recupero della frazione minore di 2-3 cm

La possibilità di riutilizzo delle scorie, è legata alla richiesta dei principali settori interessati al recupero ed in relazione all'interesse di tipo ambientale.

L'impatto ambientale provocato dal loro riutilizzo, deve essere minimo, evitando di procurare danni ai vari comparti ambientali: aria, acqua e suolo, rispettando, i limiti imposti dalla legislazione ambientale vigente.

Tra le principali collocazioni ricordiamo le applicazioni civili e industriali e le applicazioni geo-ambientali specie come materia prima seconda per copertura di discariche, come è di comune uso in Germania e Svezia o per recuperi ambientali di cave o miniere.

I materiali e manufatti per l'edilizia come i cementi, i calcestruzzi, e i manufatti di ogni tipo e dimensione rappresentano le applicazioni civili più comuni .

mentre un' altro importante settore di riguardo è quello dei materiali ceramici di uso industriale, laterizi, piastrelle e simili oppure quello di vernici e prodotti leganti a bitume e resine.

Fra le principali applicazioni geo-ambientali vi sono la costruzione di opere ferroviarie con bonifiche del sottofondo, rilevati e sovrastrutture, il recupero del territorio , con ripristino di aree degradate da attività umane come miniere, cave, sbancamenti, discariche, o naturali come erosioni, paludi e aree franose. Il più largo utilizzo in Europa è quello dei sottofondi stradali, specie per la costruzioni di strade in discarica o per coperture di queste ultime.

- **Riutilizzo nei sottofondi stradali**

la volontà di recuperare materiali riutilizzabili come sottofondi diventa una importante via di recupero di quella frazione di scoria con diametro minore di 4 mm mista a quella grossolana maggiore di 80 mm. Lo "*strato di collegamento o massetto*", (definizione tecnica di questo strato che costituisce la base per la pavimentazione) ha la funzione di garantire un adeguato assorbimento degli sforzi trasmessi, ad esempio dai carichi ai vari strati del corpo stradale, quindi è di fondamentale importanza che la struttura poggi su di un sottofondo stabile. il materiale per sottofondo deve soddisfare alcune caratteristiche e cioè deve essere :

- elastico e stabile, per assorbire le diverse dilatazioni dei materiali presenti sotto di esso;
- facile da posare, considerando la interazione con tubazioni sotterranee di diversa natura(plastica , cemento ,metallo ,ecc.) ed inoltre i materiali adibiti a questa funzione devono essere privi di impurità organiche e il più possibile asciutti.

La possibilità di riutilizzo delle scorie in questo materiale, è come inerti da aggiungere alla miscela di sabbia, cemento,e acqua.

Le scorie,o meglio una buona percentuale di questa può trovare un largo impiego in questo settore , ma prima deve essere trattata .

Sono molte le esperienze in merito , infatti spesso si mischiano ad altri rifiuti speciali come la loppa di fonderia o i residui lapidei della produzione del marmo (ricchi in carbonati) al fine di migliorare le prestazioni meccaniche ed ambientali.

- **Riutilizzo nei conglomerati bituminosi.**

I conglomerati bituminosi, vengono utilizzati, per realizzare lo strato superiore della sovrastruttura stradale (pavimentazione bituminosa). Essa deve essere sufficientemente stabile resistendo alle sollecitazioni statiche e dinamiche, senza rotture o deformazioni permanenti.

In particolare è necessario che la superficie sia uniforme, livellata, impermeabile e con un'elevata resistenza all'usura. I conglomerati bituminosi sono costituiti da una miscela di materiali inerti, quali: pietrischi, graniglie, sabbie e additivi minerali.

Gli inerti hanno granulometria superiore al filler (75 micron) e conferiscono resistenza meccanica al conglomerato, mentre il filler completa la curva granulometrica degli inerti e migliora le proprietà fisiche del bitume. La granulometria dell'inerte, la percentuale di filler e quella di bitume, variano in relazione ai requisiti dei diversi strati di copertura stradale (strato di base, strato di collegamento, manto di usura).

Le dimensioni del filler, si avvicinano molto di più a quelle delle ceneri volanti, che non a quelle delle scorie, anche se la natura chimica prevalentemente acida delle ceneri, gioca a sfavore dell'adesione al bitume. A questo proposito sono state eseguite diverse prove, con conglomerati bituminosi, realizzati con l'uso di ceneri in sostituzione totale o parziale del filler.

Dalle prove di laboratorio eseguite su campioni, dopo due anni dalla realizzazione, si sono notati, per confronto con conglomerati tradizionali, valori analoghi di densità e rigidità.

in via di sperimentazione, inoltre, prodotti industriali, quali guaine bituminose e mastici bituminosi, contenenti ceneri volatili, in percentuali elevate al posto del filler calcareo.

- **Riutilizzo nella produzione di materiale ceramico.**

Questo materiale, sembra avere i requisiti idonei per essere inserito in miscele, in particolare, nella monogreificata al posto della sabbia e nella monoporosa al posto della calcite.

Prove effettuate su campioni contenenti scorie macinate non trattate, mostrano una diminuzione della resistenza meccanica, legata alla presenza di interstizi, che rimangono tali lavorando a temperature inferiori a 1060°C. Nell'intervallo di temperatura compreso tra i 1060°C e 1080°C, la componente vetrosa presente, assume sufficiente fluidità ed è in grado di insinuarsi nelle porosità del campione, determinando un aumento della resistenza meccanica. La presenza di rottami di vetro macinato, sembra ridurre o eliminare il fenomeno di rigonfiamento dei campioni, fissando, almeno parzialmente il CaO con formazione di silicati.

La presenza di ioni cloro e fluoro liberi, invece, può creare problemi di smaltatura, per la concentrazione sul bordo di questi elementi. Si potrebbero usare scorie non trattate, quando la quantità aggiunta non supera il 2% in peso, tale percentuale comporta solo una lieve diminuzione della resistenza meccanica.

La quantità può salire al 10%, invece, quando è eliminata, mediante cottura a 450°C, la sostanza organica in essa contenuta.

- **Riutilizzo nelle malte per costruzioni.**

Le malte si distinguono in aeree e idrauliche, a seconda che si utilizzino, come legante, pozzolane o cemento, vengono impiegate nell'allettamento delle murature, negli intonaci e nel ripristino strutturale. I requisiti fondamentali, per le malte da muratura, sono le resistenze meccaniche, invece, per le malte da intonaco, sono l'inizio e la fine della presa, il ritiro o rigonfiamento, la porosità/permeabilità e l'adesione al supporto. Sono state condotte delle prove di laboratorio, in collaborazione con la Weber e Broutin (RN), per sperimentare la miscelazione delle scorie, in percentuale variabile, con la calce.

Le scorie hanno dimostrato capacità indurenti in assenza di altri leganti e possono essere considerate un legante idraulico, anche se non confrontabile con il cemento Portland, per la minor entità delle resistenze meccaniche raggiunte. Le misure effettuate sui provini hanno evidenziato, sul confronto con le miscele di riferimento, una diminuzione della resistenza, soprattutto nel caso del 20, 30 e 40% di ceneri in sostituzione e un fenomeno di espansione del provino.

- **Produzione di “eco-cemento”**

Il cemento è una polvere che, mescolata con acqua in proporzione di circa 2:1, è in grado di produrre una massa (pasta) facilmente modellabile che nel giro di qualche ora si rapprende perdendo la sua iniziale plasticità (presa) e successivamente, nel giro di un giorno, assume la rigidità tipica di una pietra naturale, resistente all'azione dell'acqua ed aventi resistenze meccaniche di assoluto rilievo.

Il cemento fondamentale, sul quale si basano quasi tutti i leganti idraulici moderni, è costituito dal cemento Portland. Nella sua essenza il cemento Portland è prodotto cuocendo un'opportuna miscela di terre naturali e/o artificiali (calcare, argilla, cenere di pirite, ecc.) e macinando successivamente il prodotto della cottura (clinker di cemento Portland). Poiché il clinker da solo presenterebbe dei limiti pratici di impiego nella miscelazione con acqua (presa troppo rapida e difficoltà nel trasporto e nella messa in opera), esso viene co-macinato con un determinato quantitativo di minerali solfatici (gesso o anidrite) nella misura del 4-6% sul

cemento. Il gesso e l'anidrite fungono da regolatori della presa. La miscela di clinker e gesso (o anidrite) è quella che viene denominata "cemento Portland", e la norma stabilisce il limite superiore nella percentuale del gesso o anidrite (in termini di SO_3) a seconda delle classi di resistenza.

Il tipo di cemento dipende dagli ingredienti impiegati e dalla loro proporzione. Oltre all'ingrediente principale (clinker di cemento Portland), i vari tipi di cemento si distinguono per la presenza - in percentuali variabili - di altri costituenti tutti di natura minerale, che includono: pozzolana vulcanica naturale, loppa d'altoforno, cenere volante, fumo di silice, ecc. La pozzolana da sola, anche in frazioni finissime, non indurisce al contatto con acqua. Essa non è, quindi, un legante idraulico. Tuttavia in presenza di calce (almeno 20-30%) si comporta come un ottimo legante idraulico con prestazioni superiori (per resistenza meccanica e durabilità) rispetto alla sola calce. La riscoperta della pozzolana, all'inizio di questo secolo, in combinazione con il cemento Portland, anziché con la calce, è dovuta alla fortunata circostanza che il cemento Portland, a contatto con l'acqua d'impasto, libera progressivamente la calce e che quest'ultima diventa così disponibile per attivare l'indurimento della pozzolana. Val la pena subito di precisare che nella miscela di cemento Portland-pozzolana è indispensabile rispettare un certo proporzionamento tra i due ingredienti (almeno 40-50% di cemento Portland) affinché si liberi un'adeguata quantità di calce per attivare la pozzolana. Sullo stesso principio del cemento pozzolanico è basato il cemento d'altoforno, con la variante di sostituire l'ingrediente "pozzolana" con la "loppa d'altoforno". La loppa granulata di origine industriale (scoria nella lavorazione dell'acciaio), purché raffreddata rapidamente allo stato vetroso, presenta la peculiare caratteristica - rispetto alla pozzolana - di poter indurire sia pure lentamente, se finemente macinata e mescolata con acqua, anche in assenza di calce. tutte le materie prime costituenti giungono, quindi, ai cementifici dai rispettivi giacimenti, già frantumate, vengono sottoposte a campionatura e avviate ai singoli depositi, taluni aventi funzione di preomogeneizzazione. La prima fase è la preparazione della miscela cruda, che può avvenire a umido (processo ormai tecnologicamente superato) o a secco. In questa fase le materie prime principali, opportunamente dosate, eventualmente addizionate con additivi per realizzare i corretti rapporti tra gli ossidi di calcio, silice, allumina e ferro, sono alimentate ai molini dove, mediante macinazione ed essiccazione, vengono trasformate in una polvere finissima e secca. La composizione media di una miscela cruda da cemento, per quanto riguarda i componenti fondamentali, è indicata nella seguente tabella .

COMPONENTI PRINCIPALI DELLA MISCELA	
<i>Calcari</i>	Forniscono alla miscela cruda prevalentemente calce (CaCO ₃)
<i>Tufi</i>	
<i>Argille</i>	Sono portatrici soprattutto di silice (SiO ₂) allumina (Al ₂ O ₃) e ferro (Fe ₂ O ₃)
<i>Marne</i>	Apportano in proporzioni diverse i quattro ossidi sopra Indicati
<i>Scisti</i>	
ADDITIVI DELLA MISCELA	
<i>Sabbie silicee</i>	Apportano soprattutto silice
<i>Ceneri di pirite</i>	Conferiscono soprattutto ferro
<i>Bauxiti</i>	Forniscono soprattutto allumina
COSTITUENTI SECONDARI DEL CEMENTO	
<i>Pozzolane</i>	Per la preparazione di cementi specializzati
<i>Loppe d'altoforno</i>	
<i>ceneri volanti</i>	
<i>calcare</i>	

Materie prime per la produzione del cemento.

COMPOSTI	VALORI IN PERCENTUALE
CaCO ₃	81
SiO ₂	13
Al ₂ O ₃	4
Fe ₂ O ₃	2

Composizione media di una miscela cruda da cemento.

La pasta cementizia, come abbiamo visto finora, è mescolata con materiali che, per il fatto di non partecipare al processo di idratazione, sono chiamati "inerti" o "aggregati", termine questo più corretto ma meno usato. Almeno dal punto di vista quantitativo, l'inerte gioca un ruolo di primaria importanza giacché occupa mediamente i due terzi del volume del calcestruzzo. La caratteristica più evidente dell'inerte è la sua granularità, cioè il fatto che si presenta in forma di granuli sciolti. Quando la dimensione dei singoli granuli non supera i 4-5 mm l'inerte prende il nome di sabbia; se, invece, è formato da granuli più grossi di 4-5 mm è chiamato ghiaia (di origine alluvionale e di forma tondeggiate), pietrisco (proveniente dalla frantumazione della roccia e di forma irregolare), o più genericamente inerte grosso. Il termine "inerte", senza alcuna precisazione, include sia la frazione fine (sabbia) che quella grossa (ghiaia o pietrisco). Una delle caratteristiche principali dell'inerte è il suo assortimento

granulometrico. L'inerte deve essere bene assortito in modo tale che i granuli più fini si possano allocare nei vuoti interstiziali presenti tra quelli dei granuli più grossi. Ciò contribuirà alla formazione di uno scheletro di elementi lapidei con un contenuto di vuoti interstiziali relativamente ridotto. Questi vuoti dovranno essere riempiti dalla pasta di cemento che, una volta indurita, trasformerà l'inerte - cioè un insieme di granuli sciolti - in un conglomerato monolitico. Esistono alcuni requisiti fondamentali per l'accettazione di un inerte nella produzione di cementi, in assenza dei quali il calcestruzzo rischia di essere degradato anche se esposto in ambienti non particolarmente aggressivi. Questi requisiti prevedono l'assenza, innanzitutto, di sostanze nocive alla durabilità del calcestruzzo. La lista delle sostanze nocive include il cloruro, il solfato, la silice alcali-reattiva, i limi argillosi e le sostanze organiche. Nel parlando di stabilizzazione si sono evidenziati i limiti e i problemi che intervengono nella formazione di cementi in presenza di tali sostanze. Inoltre, deve essere assente il comportamento gelivo degli inerti, cioè la caratteristica di frantumarsi quando, dopo essere stati saturati con acqua, sono esposti a temperature che favoriscono la formazione del ghiaccio. Una volta accertata la idoneità degli inerti, non è necessario ripetere sistematicamente le prove di verifica a meno che non esistano specifici motivi per sospettare che sia intervenuta qualche variazione nella fonte di approvvigionamento degli inerti e quindi nel loro comportamento. L'AITEC, l'associazione che raggruppa i produttori italiani del cemento, ha stimato in cinque milioni di tonnellate, la quantità annua di rifiuti assorbita dall'industria cementiera nazionale. Un'incidenza favorevole sul recupero dei rifiuti è inoltre costituita dall'introduzione, nel 1993, nel nostro Paese, della Normativa Europea che regola i requisiti di accettazione dei cementi. L'Eco-cemento è stato sviluppato per trovare una soluzione al problema della minore disponibilità delle discariche e del recupero delle scorie pesanti ed eventualmente delle ceneri leggere. Gli obiettivi fondamentali nello sviluppo dell'Eco-cemento sono stati:

- Sostituire almeno il 50% delle materie prime con ceneri da inceneritore urbano o altri rifiuti come per esempio i fanghi fognari.
- Il cemento prodotto deve essere destinato ad impieghi generalizzati.
- Il processo di produzione ed il relativo prodotto debbono essere entrambi *environment-friendly* ("amici dell'ambiente").
- L'intero processo deve diventare un sistema di riciclo completo.

La decomposizione, la rimozione o l'incapsulamento delle sostanze nocive presenti nelle scorie è la chiave per il successo del progetto dell'Eco-cemento. Il prodotto Eco-cemento deve

essere sicuro in servizio: per esempio, non debbono essere rilasciate sostanze tossiche per dilavamento da pioggia del calcestruzzo. Così pure deve essere esclusa qualsiasi altra fonte secondaria di inquinamento nel processo produttivo, specie emissioni gassose come NO_x , SO_x , HCl , diossine e qualsiasi altro componente volatile tossico. Lo sviluppo dell'Eco-cemento in Giappone ha coinvolto la NEDO (New Energy Development Organization) un'organizzazione del Ministero del Commercio e dell'Industria. Attualmente nella società Taiheyo Cement è operativo un impianto pilota per produrre 50 tonni/giorno. Utilizzando circa il 50% di cenere delle materie prime, la composizione del cemento risulta arricchita in Cl , Na_2O , K_2O , P_2O_5 ed Al_2O_3 . Sono stati previsti due tipi di Eco-cemento: un cemento di tipo Portland ed un cemento del tipo rapido indurimento. La Tabella mostra una tipica composizione delle materie prime per produrre l'Eco cemento in forma di cemento Portland o di cemento a rapido indurimento.

Proporzione delle Materie Prime			Composizione Chimica delle Materie Prime				
Materia Prima:	Eco-Cemento tipo cemento Portland	Eco-Cemento a Rapido Indurimento	Materia Prima:	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)
Cenere da inceneritore	58.2%	52.2%	Cenere da inceneritore	22-23	19-20	5-6	30-31
Calcare	40%	45%	Calcare				47.55
Argilla	1.3%	2.2%	Argilla	45-78	10-26	3-9	
Ossido Ferrico	0.5%	0.3%	Ossido Ferrico			40-90	
Allumina	-	0.3%	Allumina		99		

Tipica proporzione e composizione chimica delle materie

Processo produttivo include:

- preparazione della farina
- clinkerizzazione
- macinazione
- recupero dei metalli.

Poiché la produzione di Eco-cemento si basa sull'impiego di scorie occorre maggiore cura nella composizione di questi rifiuti rispetto all'NPC che si basa sull'impiego di materie prime naturali.

- Poiché la composizione della cenere da inceneritore può presentare delle significative differenze a seconda dei Comuni di provenienza, occorre prevedere un sistema di mescolamento delle varie ceneri. Questo deve essere equipaggiato con miscelatori delle ceneri, con analizzatori a fluorescenza di raggi X per controllare le fluttuazioni di composizione della cenere e per compensarle con aggiunta di calcare, argilla ed altre materie prime (Fe_2O_3 , Al_2O_3).
- Gli alcali (Na e K) ed altri metalli (come Pb, Zn, Cu, Cd, As ed Hg) volatilizzano in forma di cloruri nel forno di cottura. Perciò il contenuto di alcali e metalli pesanti da una parte, e quello di cloruro dall'altra, debbono essere accuratamente tenuti sotto controllo per favorire la volatilizzazione dei cloruri alcalini e metallici durante il processo di clinkerizzazione.

Purtroppo anche se in Italia attraverso il recupero semplificato si può produrre cemento, si riscontrano molte difficoltà nel trovare il giusto sfogo. I cementifici vengono pagati naturalmente per ricevere le ceneri ma pretendono un materiale deferizzato, con umidità limitata e con altre caratteristiche particolari, così spesso si preferisce inviare in discarica il tutto aumentando l'impatto ambientale ma diminuendo i costi. Infatti ogni passaggio successivo nei trattamenti implica costi in più, per cui bisogna riuscire a spendere complessivamente meno di 70-100 euro/tonn, che è il costo medio di invio in discarica, sfruttando l'eventuale ritorno economico dalla vendita dei metalli estratti. Questo aspetto talvolta viene trascurato ma, soprattutto dove la raccolta differenziata degli ingombranti non è molto efficiente, al Termovalorizzatore arrivano diversi quintali di rifiuti ferrosi grossolani o non, mentre se si riuscisse a recuperare l'alluminio si avrebbe un ritorno ambientale ed economico maggiore.

CAPITOLO 4

Electrokinetic Remediation

4.1 Cenni storici e schematizzazione generica di processo

L'applicazione di una corrente costante a suoli per decontaminarli da inquinanti risale agli anni 60-70', poiché prima si applicava questa tecnica elettrochimica principalmente per drenare l'acqua da formazioni geologiche o per deumidificare edifici. Solo negli ultimi trenta anni si è focalizzata l'attenzione sull'effetto indotto ad inquinanti organici e inorganici, così sono tutt'ora in corso diversi studi sull'applicazione con successo di questa tecnica per la bonifica di terreni a bassa permeabilità, mentre più innovative risultano le applicazioni a vari residui industriali. Tra i principali ricercatori ricordiamo Hamed e Acar, Shapiro e Probststein, Chinthomreddy e Reddy quasi tutti professori universitari presso le facoltà di ingegneria americane.

Questa tecnica elettrochimica viene chiamata in vari modi: electrokinetic remediation, electroreclamation, electrochemical decontamination e si basa sull'applicazione di una corrente continua dell'ordine di $0,5-2 \text{ mA/cm}^2$ oppure di una tensione di circa 1 V/cm in un mezzo conduttore, in questo caso rappresentato dal suolo umido. Infatti la presenza di una quantità minima di acqua dell'ordine del 10% consente il flusso elettrico tra gli elettrodi immersi nel suolo. Come descritto nel capitolo 2, sulla superficie del suolo può generarsi una carica netta negativa, per cui in presenza di acqua i cationi mobili cercano di neutralizzare tale carica tendendo ad adsorbirsi, così si viene a creare il doppio strato diffuso.

I cationi inoltre cercano di diffondersi tra i pori del suolo, ma con difficoltà poiché le forze elettrostatiche in corso limitano la mobilità ionica.

E' proprio attraverso questo strato diffuso (acqua capillare) che avviene il passaggio di corrente e la seguente migrazione ionica, i cationi si muoveranno verso il catodo e gli anioni verso l'anodo, in questo caso si parla di elettromigrazione.

I fenomeni che avvengono più o meno contemporaneamente sono:

- elettromigrazione
- elettroosmosi
- elettroforesi
- elettrolisi dell'acqua

Il primo è il processo principale che avviene nella bonifica elettrocinetica ,e il cui comportamento non è del tutto chiarissimo ,infatti al variare del PH,potenziale redox,o della concentrazione , varietà e valenza degli inquinanti possono avvenire fenomeni diversi di adsorbimento/desorbimento ,precipitazione o altro che possono influenzare in vario modo la migrazione ionica.

Il flusso dei cationi inoltre esercita sul mezzo liquido un momento di trascinamento superiore a quello degli anioni così si genera un flusso elettroosmotico verso il catodo ,che dipende principalmente dal coefficiente di permeabilità elettroosmotica ed è tanto maggiore quanto più grande è l'intensità di corrente somministrata. (Fig 4.1)(Pamukcu,S.1992)

Naturalmente il flusso di acqua trasporta con se anche inquinanti non polarizzati incrementando così l'efficienza della bonifica.

Il terzo fenomeno che si presenta ha valenza minore poiché implica il trasporto di colloidi o particelle di una certa dimensione ,di solito verso l'anodo, con tempi relativamente lunghi, anche perché il movimento degli anioni è spesso rallentato dal flusso osmotico che si muove in senso contrario.

Il flusso elettroosmotico è descritto da una legge simile a quella di Darcy e rappresentato in fig.4.1:

$$Q = k_e i_e A \quad (4.1)$$

mentre la velocità ionica di elettromigrazione può essere calcolata così:(Probstein 1993)

$$v_{em} = u * z * F * i_e \quad (4.2)$$

Dove:

Q è la portata volumetrica(m³/s);

k_e è il coefficiente di permeabilità elettroosmotica(m²/V-s) e dipende dai valori di tortuosità,porosità,e conduttività elettrica nei pori;

i_e rappresenta la differenza di potenziale tra due punti definiti (V/m);

A è la sezione di suolo sottoposta perpendicolarmente al campo elettrico (m²);

F è la costante di Faraday;

z è la carica dell'elettrone;

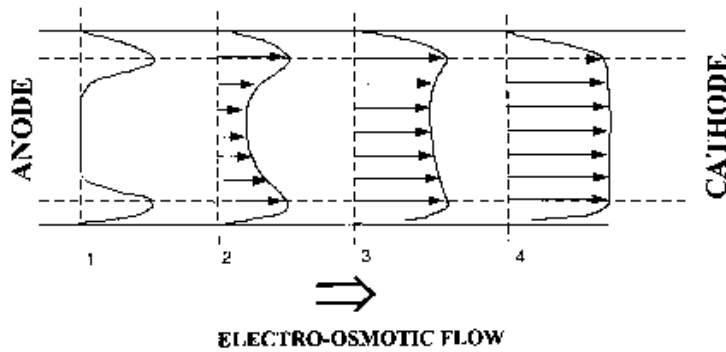
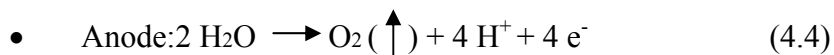
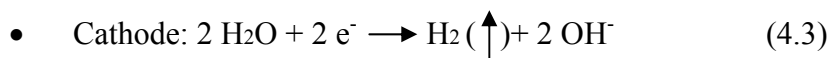


fig 4.1 flusso elettrosmotico

Dopo che le specie solubili sono state trasportate presso gli elettrodi ,allora possono essere estratte e recuperate attraverso l'intrappolamento in barriere fisiche o chimiche ,o con pompaggio o precipitazione vicino l'elettrodo, oppure elettrodepositati direttamente sulla superficie dell'elettrodo.

Uno dei principali fenomeni che però intervengono è l'elettrolisi dell'acqua.

Infatti agli elettrodi intervengono queste reazioni:



Il flusso acido generato all'anodo è molto maggiore di quello basico proveniente dal catodo, così in maniera diversa intervengono nel processo di electroreclamation.

Il fronte degli H^+ , data l'alta valenza dell'idrogeno, interviene anche sulla competizione con gli altri cationi e legarsi con le particelle di suolo caricate negativamente . Il fronte acido inoltre fa abbassare il PH permettendo il desorbimento dei metalli che così entrano in soluzione, gli OH^- invece intervengono limitando il processo facendo precipitare i metalli nelle vicinanze del catodo limitando l'estrazione.

La precipitazione interviene soprattutto quando la concentrazione ionico aumenta.

In questi casi si agisce bloccando il flusso degli OH^- come verrà descritto più avanti.

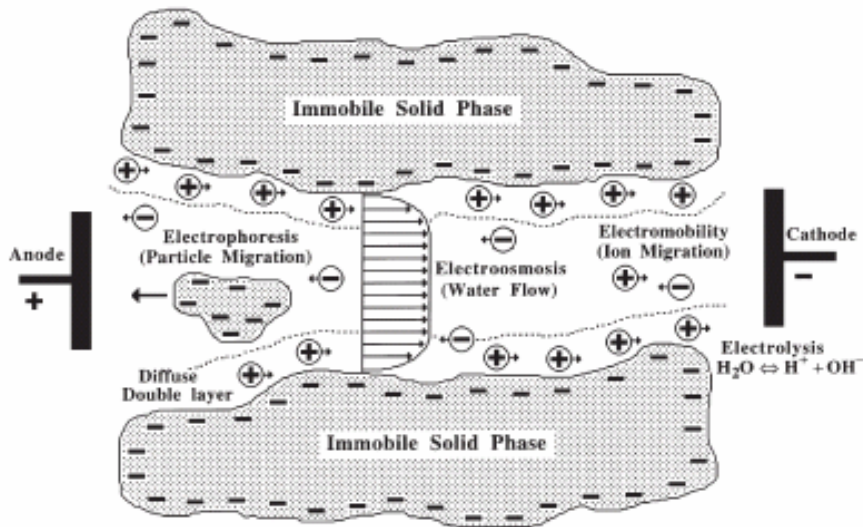


Fig 4.2 :schema generico di electrokinetic remediation (Coletta et al. 1997)

4.2 Vantaggi e limiti del processo

Questa tecnica può essere usata *in ed ex situ* per contaminanti di diversa natura tra cui :

- metalli pesanti
- specie radioattive(Sr₉₀,Ur,ed altri)
- cianuri
- contaminanti organici , PAH , BTEX
- idrocarburi
- anioni in concentrazioni tali da dare tossicità (cloruri,solfati nitriti ,ecc).

Comparandolo con altre tecniche di bonifica , uno dei vantaggi è senza dubbio il fronte acido che riesce a desorbire soprattutto i metalli pesanti rendendoli disponibili all'estrazione , o anche il fatto che altre tecniche risultano limitate dalla bassa permeabilità di alcuni suoli che per l'elettroreclamazione è invece un vantaggio.

I costi spesso risultano limitati dalla bassa intensità di corrente .

Di contro le limitazioni dipendono dal tipo di legame dell'inquinante con la matrice solida e la conseguente solubilità.

Inoltre le concentrazioni troppo basse a alte possono essere limitanti.

Possono esserci dei problemi di corrosione degli elettrodi,per cui è importante la scelta di questi in funzione del PH che viene a crearsi .

La presenza di grossi pezzi di metallo disturbano il normale flusso di corrente ,facendo convergere i cationi verso di se ,e se non si usano tecniche per bloccare il fronte degli OH⁻ Si può avere la precipitazione dei metalli come idrossidi il che diminuisce la conducibilità del mezzo e in generale l'efficienza del processo.

4.3 Ottimizzazione del processo attraverso agenti “enhancing”

Come già descritto,principalmente il fronte basico al catodo , ma anche altri fenomeni limitano l'efficienza del processo.(Alshawabkeh, A. N. 1999)

Per ottimizzare la bonifica si utilizzano degli agenti “enhancing” tra cui :

- ✓ acidi
- ✓ basi
- ✓ agenti complessati/chelanti

Le caratteristiche principali di questi agenti devono essere:

- ✓ non solubilizzare oltremisura i metalli , al fine di non accrescere troppo la concentrazione nell'acqua dei pori
- ✓ evitare la formazione di sali insolubili nel range di PH scelto formando anzi complessi polari con i metalli che possano migrare verso gli elettrodi
- ✓ non devono dare vita a residui liquidi specie se tossici
- ✓ devono legarsi preferenzialmente agli inquinanti rispetto ai minerali del suolo trattato
- ✓ non devono modificare irreversibilmente la matrice iniziale del suolo.

Naturalmente tutto passa da una valutazione attenta dei costi.

L'uso di acidi come CH₃COOH,HNO₃ ,oltre a limitare la formazione di idrossidi di metalli nei pressi del catodo che danno vita a una zona di bassa conducibilità , migliora la solubilità dei metalli ,stando attenti però all'uso di acidi forti come HCl , i quali spesso distruggono la struttura cristallina della matrice trattata .Tra tutti l'acido acetico sembra essere il migliore anche perché lo ione acetato previene la formazione di altri sali insolubili vicino il catodo.

Come base si è invece provato l'uso dell' ammoniaca usata come un agente desorbente. Ammoniaca col suo alto PH è particolarmente efficace in suoli calcarei. Uno degli effetti è la formazione di complessi particolarmente mobili nel campo elettrico vedi soprattutto il rame [Cu(NH₃)₄]⁺. Quando si è usata ammoniaca aggiunta al suolo la rimozione del rame è stata

più veloce ed il consumo di energia si è rivelato più basso comparato a remediation senza (Ottosen. et al., 1998). Naturalmente come già detto i metalli tendono a precipitare sotto forma di idrossidi ad alti PH per cui l'uso di ammoniaca deve essere fatto in tutto il corpo da trattare con concentrazioni relativamente alte.

A causa delle proprietà di neutralizzazione acido/base di alcuni suoli o quando si verificano flussi elettrosmotici diretti verso l'anodo, può capitare che l'uso di acidi non sia efficace così si può ricorrere ad agenti chelanti.

Molti studi hanno verificato l'efficienza del processo usando EDTA o acido citrico .

questi agenti intervengono formando dei complessi anionici con i metalli ,facendoli migrare verso l'anodo. L'aggiunta di questi può talvolta far cambiare le caratteristiche della matrice trattata e in condizioni particolari del suolo ,del PH e della concentrazione dei metalli può far precipitare questi immobilizzandoli. Risulta essenziale in questo caso un'accurata caratterizzazione al fine di non aggravare l'inquinamento già esistente.

4.4 Membrane a scambio ionico

Le membrane a scambio ionico sono delle membrane costituite da polimeri con superficie carica.

La superficie attira gli ioni disciolti nell'acqua dei pori facendosi oltrepassare da quelli di carica opposta(*counter-ions*) mentre respinge gli ioni con la stessa carica(*co-ions*).fig 4.3

Queste membrane vengono di solito poste sulla superficie del suolo davanti agli elettrodi per bloccare i flussi di H^+ e OH^- .

Membrane in *Nafion* sono spesso usate con successo al catodo per bloccare il fronte basico , evitando la precipitazione dei metalli .

Il Nafion oltretutto è impermeabile a tutti gli anioni e ai composti non-polari di carica negativa ed è anche molto resistente a forti basi o ossidanti .

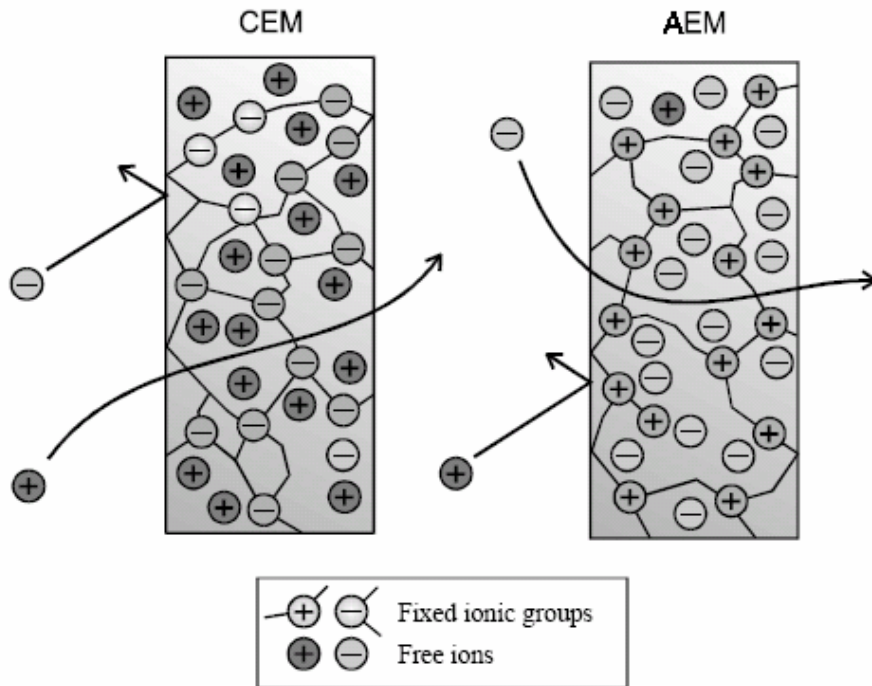


fig 4.3 : membrane a scambio cationico (CEM) e anionico (AEM).

CAPITOLO 5

Test di laboratorio svolti presso l'Istituto Giordano di Bellaria(RN)

5.1 Electrokinetic remediation applicata a bottom ash da termovalorizzatori R.S.U.

In questo capitolo della tesi sono descritte le 4 prove di electroreclamation effettuate su campioni di bottom ash del termovalorizzatore di Coriano(RN) di HERA spa.

Nel periodo in cui si è svolto lo stage, presso l'impianto di Coriano non veniva effettuato alcun trattamento di estrazione di metalli grosolani, per cui questa fase è stata compiuta a mano per i ferrosi usando una calamita .

Oltre la separazione dai metalli è stata fatta una vagliatura a 16 mm ,date le dimensioni della cella da laboratorio , seppure la cenere che andrebbe trattata in chiave industriale avrebbe

dimensioni < 30mm .Infatti è questa la frazione che rimane fondamentalmente dai trattamenti di vagliatura ed estrazione dei metalli grossolani . Si è scelto di partire con uno studio di base dato che non sono state trovate applicazioni su questo tipo di ceneri , per cui non si è usato alcun tipo di agente “enhancig” o membrane a scambio ionico .

Questo anche per poter valutare dove eventualmente agire per migliorare il processo.

Gli elettrodi erano delle piastrine in grafite tagliate leggermente più strette della larghezza della cella e circa 1cm più alte del letto di cenere , e sono state sostituite per ogni prova.

La cenere è stata caratterizzata come descritto nel capitolo 2 ,mentre le celle usate nelle prove erano in vetro con un sistema aperto , per cui si è lavorato sotto cappa. Le celle sono state lavate con acido cloridrico e sciacquate con acqua demonizzata per ogni prova , al fine di eliminare tutte le impurezze.

Per la prima prova si è usata una cella a sezione rettangolare e la lunghezza del letto di cenere da trattare veniva modulato con dei distanziali in vetro però alla fine della prova si è notato una perdita di acqua per cui per le restanti tre si è cambiata la cella utilizzandone una un po' più stretta mantenendo pressoché costante la distanza tra gli elettrodi. Il controllo della corrente costante è stato fatto tramite un PC e un sistema realizzato presso l'Istituto Giordano(sezione elettronica) vedi fig 5.1

La cenere da trattare veniva presa direttamente dalla fossa dopo lo spegnimento in acqua con cadenza settimanale , in questo modo le bottom ash non subivano processi di invecchiamento (carbonatazione).

Queste scelte sono state prese per rimanere il più vicino possibile a quello che si dovrebbe fare in chiave industriale.

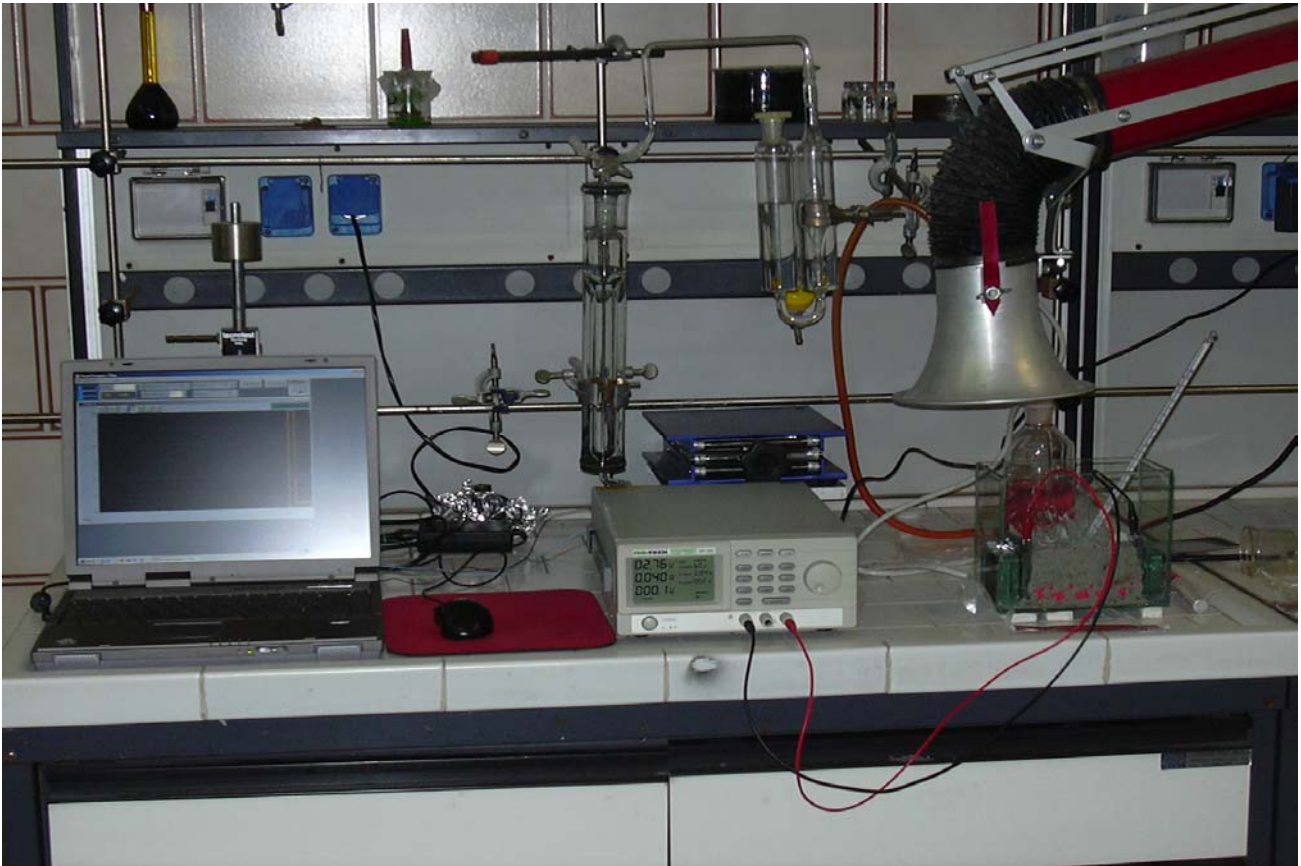


fig 5.1 :sistema elettrocinetico utilizzato nelle prove

Teoricamente il contenuto di umidità delle ceneri dopo i trattamenti di vagliatura/deferrizzazione (20%) è minore di quello avuto nelle prove studiate.

Bisogna tener presente che al variare dell'umidità cambia la concentrazione dei sali e dei metalli solubili, come descritto nel capitolo 2, per cui si potevano avere risultati migliori qualora si fosse lavorato con un campione pretrattato, sia per il fatto che metalli grossolani veicolano parte dei cationi verso di sé fungendo da elettrodo sia per il fatto che minori concentrazioni di metalli pesanti fanno sì che il doppio strato diffuso non sia troppo stretto limitando anche la formazione di idrossidi. La cenere è stata compattata a mano per cui nelle prove si hanno valori leggermente diversi. I valori delle grandezze influenti nelle 4 prove di elettroreclamazione studiate sono riportate in tab 5.1

prova	I	II	III	IV	unità di misura
durata	42	68	47	40	h
consumo energetico*	7,4	39,64	40,36	61,92	kwh/tonn
corrente	0,9	1,667	2,04	2,48	mA/cm ²
tensione i.	0,27	0,46	0,56	0,63	V/cm
tensione f.	0,43	1,06	1,25	2,12	V/cm
area	44,24	30	29,4	28,2	cm ²
Volume	464,52	306	299,8	282	cm ³
lunghezza	10,5	10,2	10,2	10	cm
densità	1,88	1,82	1,76	1,7	g/cm ³

tab 5.1: valori utilizzati nelle prove di electroreclamation

* il valore delle prove con i rispettivi volumi è riportato in appendice 1,2,3,4 .questo è stato calcolato considerando il valore di densità scelto e supponendo di contenere 1 tonnellata nei metri cubi corrispondenti.

Solo per la prima prova si è misurata la temperatura della cenere prima e dopo il trattamento , ma dato le basse correnti e la conducibilità del mezzo si aveva solo una piccola variazione .

Per le prime due prove si è usato un campione prelevato lo stesso giorno , mentre per la terza e quarta prova si è fatto un altro prelievo presso l'impianto, per avere sempre cenere fresca. Così sono state fatte due misure di concentrazione iniziale dei metalli studiati(Cd, Cu,Zn,Pb,Cr,Ba) in A.A.S. (UNICAM 939 AA spectrometer) e degli anioni (principalmente i cloruri) con cromatografo ionico (761 Compact IC Metrohm) a cui riferirsi dopo aver fatto il trattamento, I valor medi sono riportati in tabella 5.2. Il valore del PH iniziale è mediamente quello descritto nella caratterizzazione mentre la conducibilità elettrica varia leggermente con l'umidità e i sali disciolti.

Per ogni prova il letto di ceneri è stato diviso in cinque parti per ognuna delle quali sono state misurate le concentrazioni degli inquinanti per capire se avvenisse la migrazione ionica.

Il flusso elettrosmotico è stato analizzato invece misurando l'umidità delle torte estratte dalla cella. I grafici sulla migrazione dei metalli che verranno presentati di seguito indicano nelle ascisse le" torte" lunghe circa 2 cm estratte ed analizzate come descritto in fig 5.2.

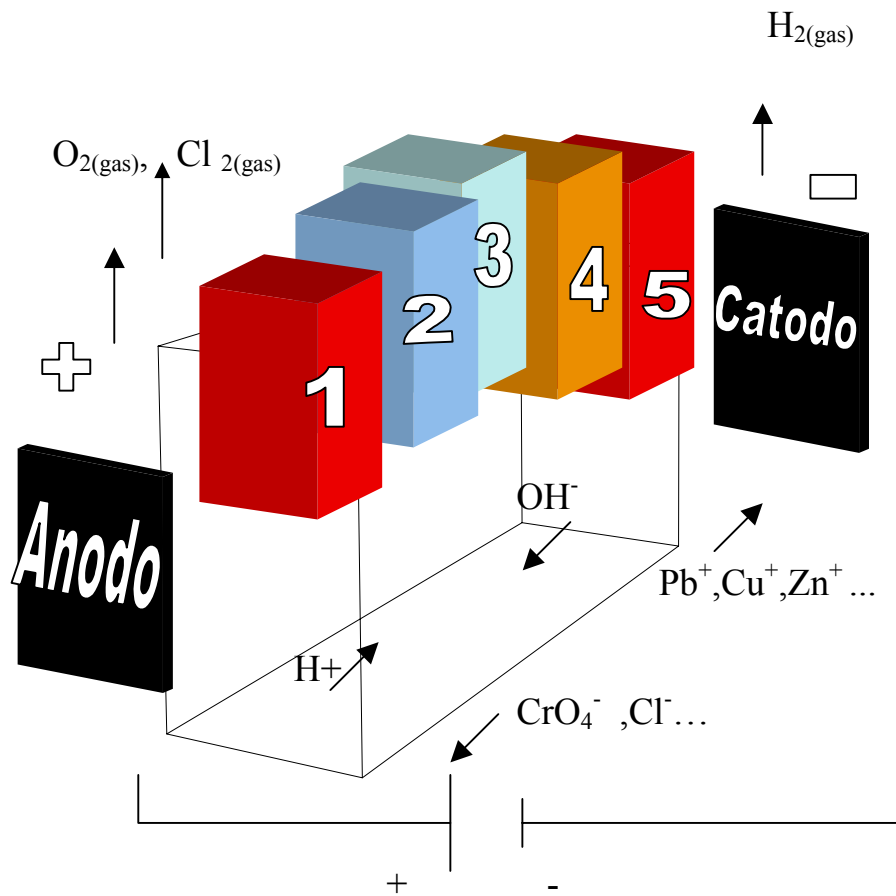


fig 5.2 : schema della cella e del modo di analizzare gli inquinanti

inquinanti	Concentrazione iniziale	u.m.
Pb	2820	mg/kg
Cu	2810	mg/kg
Zn	2790	mg/kg
Ba	3350	mg/kg
Cd	34	mg/kg
Cr	480	mg/kg
cloruri	13811,1	mg/kg
solforati	9888,3	mg/kg

tab 5.2 : valori medi degli inquinanti prima della reclamation

5.2 Risultati

Lo scopo principale della ricerca fatta durante lo stage era quella di verificare l'efficienza del processo di electroreclamation applicato a bottom ash dal termovalorizzatore di Coriano (RN) di Hera spa. L'idea nasce dal fatto che per il riutilizzo di tali materie la presenza di sali e metalli pesanti solubili è un fattore limitante, per cui bisogna trattare la cenere prima del riutilizzo, come è stato descritto nei capitoli precedenti.

La scelta di questa tecnica di bonifica deriva dal fatto che molte altre risultano costose come la vetrificazione e a volte generano dei residui che necessitano di ulteriori depurazioni per essere a sua volta recuperate, come quando si effettuano lavaggi con o senza agenti chimici.

Altri fattori negativi sono dovuti all'aumento dell'umidità della cenere, se trattata con liquidi, che ne limita il riutilizzo, anche se spesso l'estrazione specie dei cloruri viene fatta proprio attraverso un "lavaggio".

Da questi problemi è nata la ricerca di tecniche nuove e alternative come l'electrokinetic remediation che in questo caso ha come vantaggi:

- ✓ bassi costi
- ✓ recupero dei metalli pesanti che si depositano sugli elettrodi
- ✓ reclamation ad alti rendimenti dei cloruri
- ✓ diminuzione dell'umidità per elettrolisi (circa del 50%)
- ✓ produzione di residui gassosi recuperabili come Cl_2 , O_2 e principalmente H_2 (i primi due nei pressi dell'anodo e l'idrogeno al catodo)

tra gli svantaggi :

- ✓ può richiedere tempi lunghi (3,4 giorni), per cui conviene lavorare in grandi vasche qualora si applicasse ad inceneritori di grande taglia
- ✓ è necessaria una deferrizzazione e l'estrazione dei non-ferrosi per ottimizzare il processo (ma questo in teoria viene già fatto a prescindere dall'electroreclamation)
- ✓ avviene solo l'estrazione degli inquinanti solubili e polarizzati.

Questo limite non è però fondamentale per le ceneri trattate ,poiché non si vuole in questo caso estrarre completamente i metalli ma quelli liberi o legati a sali deboli,che vengono lisciviati a contatto con l'acqua.

Infatti ,come descritto nel capitolo 2, i metalli pesanti si trovano solo parzialmente legati a sali solubili ,così si prevede una estrazione limitata, a meno che si decida di insistere con il processo allungando di molto il tempo , facendo avvenire di fatto un'acidificazione con la conseguente solubilizzazione anche di sali più forti, ma questa è un ipotesi che non viene tenuta in considerazione. Quello a cui dunque si deve puntare è una parziale estrazione o ad una conversione dei sali di metalli pesanti, facendo legare i cationi che si dissociano a basi più forti. Questo è difatti quello che succede assieme all'estrazione ,migliorando le caratteristiche ambientali della cenere.Se si usa tra l'altro una membrana CEM al catodo si avrebbe un abbassamento del PH , che se arrivasse a circa 10 limiterebbe ancor di più la lisciviazione di Pb e Zn come descritto in fig 5.3. In tabella 5.3 sono riportati invece i valori della costante prodotto di solubilità di alcuni sali dei metalli studiati , che indicano come i cloruri diano un contributo importante alla lisciviazione,mentre qualora i cationi liberi si legassero a carbonati o formassero idrossidi ,si avrebbe sicuramente una minore lisciviazione .Il fatto che i metalli si muovano verso ambedue le direzioni significa che parte di questi si trova sotto forma di complessi anionici ,molto probabilmente legati a carbonio organico ,e questo potrebbe indicare anche minore lisciviazione del COD , estratto principalmente all'anodo unito al rame.

Zn(OH) ₂	3×10^{-17}
ZnCO ₃	1.46×10^{-10}
PbSO ₄	2.53×10^{-8}
Pb(OH) ₂	1.43×10^{-20}
PbCrO ₄	3×10^{-13}
PbCl ₂	1.70×10^{-5}
PbCO ₃	7.40×10^{-14}
CuCO ₃	$1,0 \times 10^{-9,9}$
Cu(OH) ₂	4.8×10^{-20}
CuCl	1.72×10^{-7}
Cd(OH) ₂	7.2×10^{-15}
CdCO ₃	1.0×10^{-12}
BaCO ₃	2.58×10^{-9}
BaCrO ₄	1.17×10^{-10}
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	2.55×10^{-4}

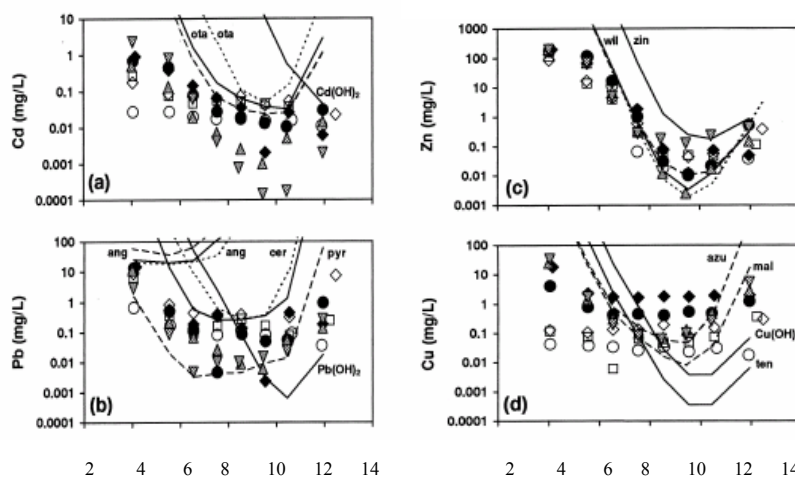


fig 5.3 :concentrazioni di Cd (a), Pb (b), Zn (c), Cu (d), disciolte nel lisciviato da bottom ash (L/S=5) in funzione del pH,e delle differenti fasi mineralogiche.(Meima J. A. 1999)

tab 5.3 :k_{sp} di alcuni sali

I valori delle concentrazioni dei metalli nel letto di cenere studiati indicano un movimento , anche alla luce del flusso elettrosmotico (vedi fig. 5.5), ma è difficile fare un accurato bilancio di massa , dal momento che i risultati possono essere affetti da errori dello strumento , in maniera eccessiva per il bario , ma anche da valori lontani da quello medio per la disomogeneità della cenere stessa.

Per risolvere questo problema si sarebbe dovuto procedere facendo molti più campioni e dando i valori medi e le varianze in modo statistico, ma la ricerca è stata limitata dal poco tempo a disposizione.

La avvenuta migrazione dei cationi è dimostrata con chiarezza però nella seconda prova (fig 5.9).Infatti qui si è verificata stranamente anche una migrazione dei cationi verso la parte centrale , laddove però è stata ritrovata una vite lunga circa 2 cm (vedi fig 5.4) .



fig 5.4 : vite ritrovata nella parte centrale della cella che ha veicolato parte dei cationi verso di se.

La vite funge in questo caso da catodo , veicolando parte dei metalli soprattutto il Pb ,Cu ,Zn , meno per il Cd e ancor meno per il cromo che si muove principalmente come cromato. Naturalmente gli anioni non ne hanno risentito come si vede dal grafico dei cloruri. In tutte le prove si è avuta comunque una remediation degli inquinanti studiati , anche se è difficile quantificarla con esattezza . Per i cloruri le concentrazioni misurate prima e dopo la reclamation hanno dato valori chiarissimi , così anche per i solfati (vedi fig. 5.6 e 5.7),mentre i risultati altalenanti per i metalli limitano le conclusioni tratte circa le percentuali di rimozione descritte in tabella 5.4 .

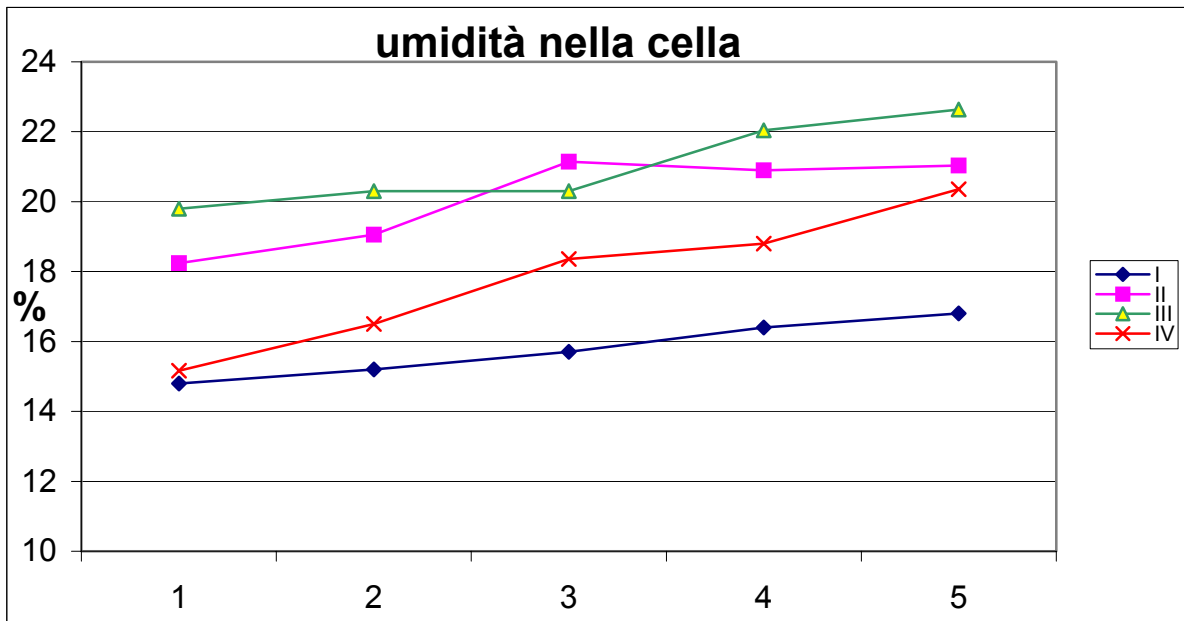


fig. 5.5: variazioni dell'umidità nella cella in conseguenza del flusso elettrosmotico

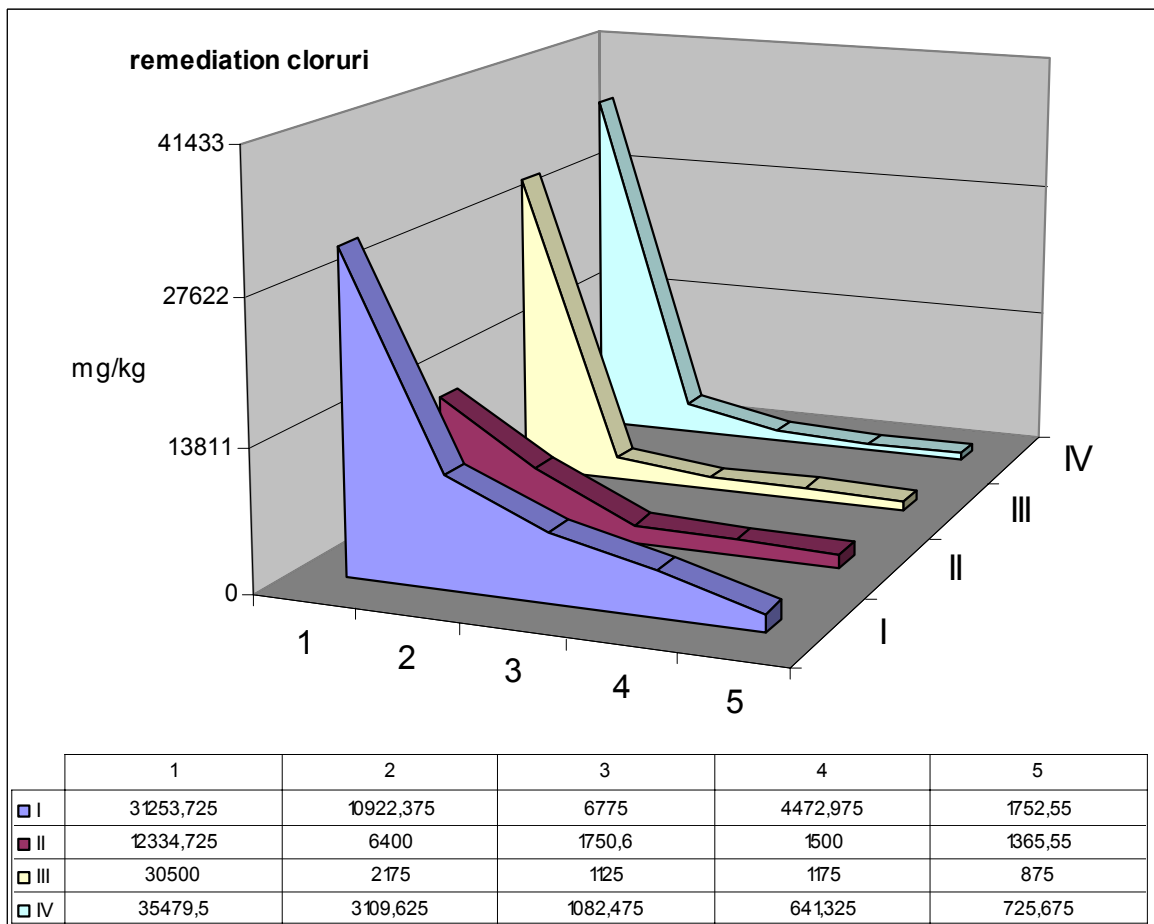


fig. 5.6: elettroreclamtion dei cloruri nelle 4 prove

Il grafico 5.5 mette in luce anche come all'aumentare della intensità di corrente aumenti il flusso migratorio verso l'anodo, ma che è necessario un tempo maggiore di 2 giorni per far diminuire la concentrazione di cloro anche nella prima parte della cella.

Infatti solo nella seconda prova (durata 68 h) si è avuto il 66 % di estrazione.

In questa prova si è anche ritrovato nel comparto dell'anodo del liquido giallastro che essenzialmente era dell'acido cloridrico, formato dall'unione del fronte di H^+ con i Cl^- .

La presenza dell'acido non è stata invece rilevata nelle altre prove (durate tutte meno di 48 h) e infatti la concentrazione di cloro è rimasta molto alta nella parte a contatto con l'anodo.

Lo spostamento dei solfati è invece più lento, per cui non si sono avute le stesse percentuali di rimozione. Il corretto andamento, che indica la migrazione verso l'anodo con la parziale estrazione, è quello della seconda e terza prova, mentre uno strano andamento si nota nella quarta prova, probabilmente dovuto anche a qualche errore. vedi fig 5.7

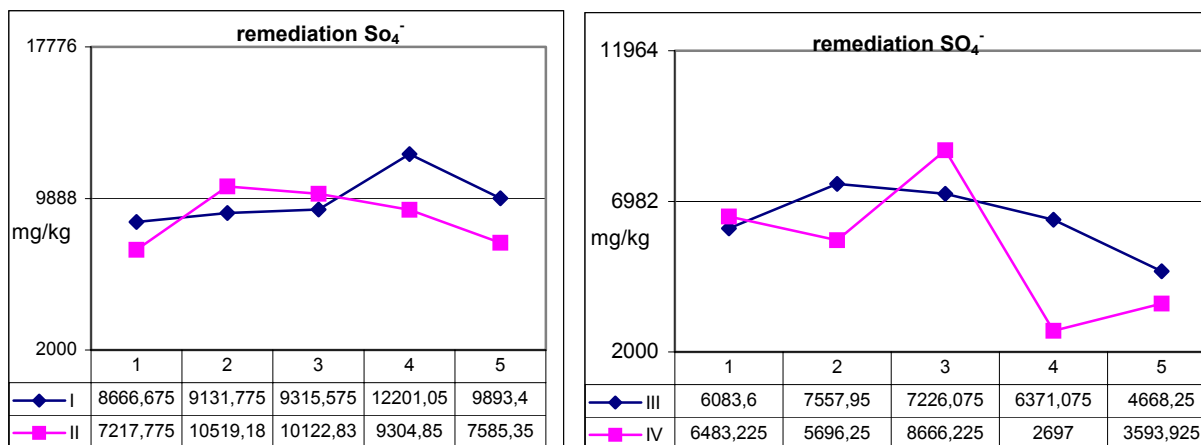


fig. 5.7 : andamento delle concentrazioni dei solfati all'interno della cella dopo l'elettroreclamazione

Visti i dubbi suscitati dal colore dei metalli elettrodepositati su ambedue le piastre di grafite utilizzate nella seconda prova (vedi fig 5.8), è stata fatta l'analisi in assorbimento atomico grattando via la patina superficiale dagli elettrodi. Stranamente la maggior parte di metalli sono stati ritrovati sulla superficie non a contatto con le ceneri. Questo non è facilmente spiegabile, nonostante la porosità dell'elettrodo. I riflessi azzurrati che si notano sul basso per il catodo, mentre sparsi ovunque sull'anodo indicano la deposizione di sali di rame, che dovrebbe essere di color rosso-marrone qualora si depositasse puro. I riflessi argentati dovrebbero essere

dovuti allo zinco mentre il giallo sul bordo dell'anodo si relaziona principalmente all'acido cloridrico. Dall'analisi ,fondamentalmente qualitativa ,si evince infatti che il piombo nonostante la migrazione ,difficilmente riesce a depositarsi sugli elettrodi,per via della precipitazione, mentre Cu ,Zn ,Cd e Cr si depositano principalmente al catodo ,ma in buona parte anche all'anodo per via dei complessi che formano (come già descritto nei capitoli precedenti), per il bario invece non è possibile dare dei risultati esatti sia perché risente meno del campo elettrico ma soprattutto per l'errore dello strumento che spesso dava misure molto discordanti ,per cui tutti i dati sul bario non sono molto attendibili. Da queste analisi si è dedotto che per la seconda prova il valore percentuale di rimozione del piombo ,riportato in tabella 5.4 ,potrebbe essere lontano dal vero , mentre gli altri , ad esclusione del bario possono essere ragionevoli.



fig 5.8 : piastre in grafite utilizzate come catodo e anodo nella seconda prova

	I	II	III	IV
Pb	24,7943	13,7266	1,41844	7,78838
Cu	27,9146	13,9644	49,153	41,5089
Zn	-2,0789	3,22581	22,1075	29,1039
Ba	-17,636	32,2009	7,06866	-19,826
Cd	16,36364	30	20	36
Cr	2,5	2,32	33	20,8081
cloruri	20,0981	66,1854	48,0852	40,5716
solfati	0,47131	9,489	8,61404	22,2769

Tab. 5.4 : percentuali di rimozione degli inquinanti
Tab. 5.4 : percentuali di rimozione degli inquinanti

La quarta prova ,con il massimo di intensità di corrente sperimentata, ha mostrato una sensibile migrazione ,verso ambo gli elettrodi ,come si nota chiaramente per il piombo e il cromo , mentre è strano il picco della concentrazione del rame nel centro della cella, cosa che tra l'altro non avviene per la terza prova. Il Cd mostra nella seconda prova un andamento di migrazione verso il catodo abbastanza regolare ma che indica probabilmente una minima estrazione (dall'analisi dei metalli depositati in ambedue gli elettrodi sono state rilevate tracce di cadmio tali da giustificare i valori di remediation in tab.5.4), cosa opposta invece avviene nella quarta , dove nelle vicinanze del catodo la concentrazione è molto diminuita per via della deposizione sull'elettrodo. Le concentrazioni nella cella dopo la reclamation sono riportati in fig. 5.9 a,b. In questi grafici sono riportati nelle ordinate le concentrazioni iniziali degli inquinanti a cui riferire la migrazione e l'eventuale rimozione.

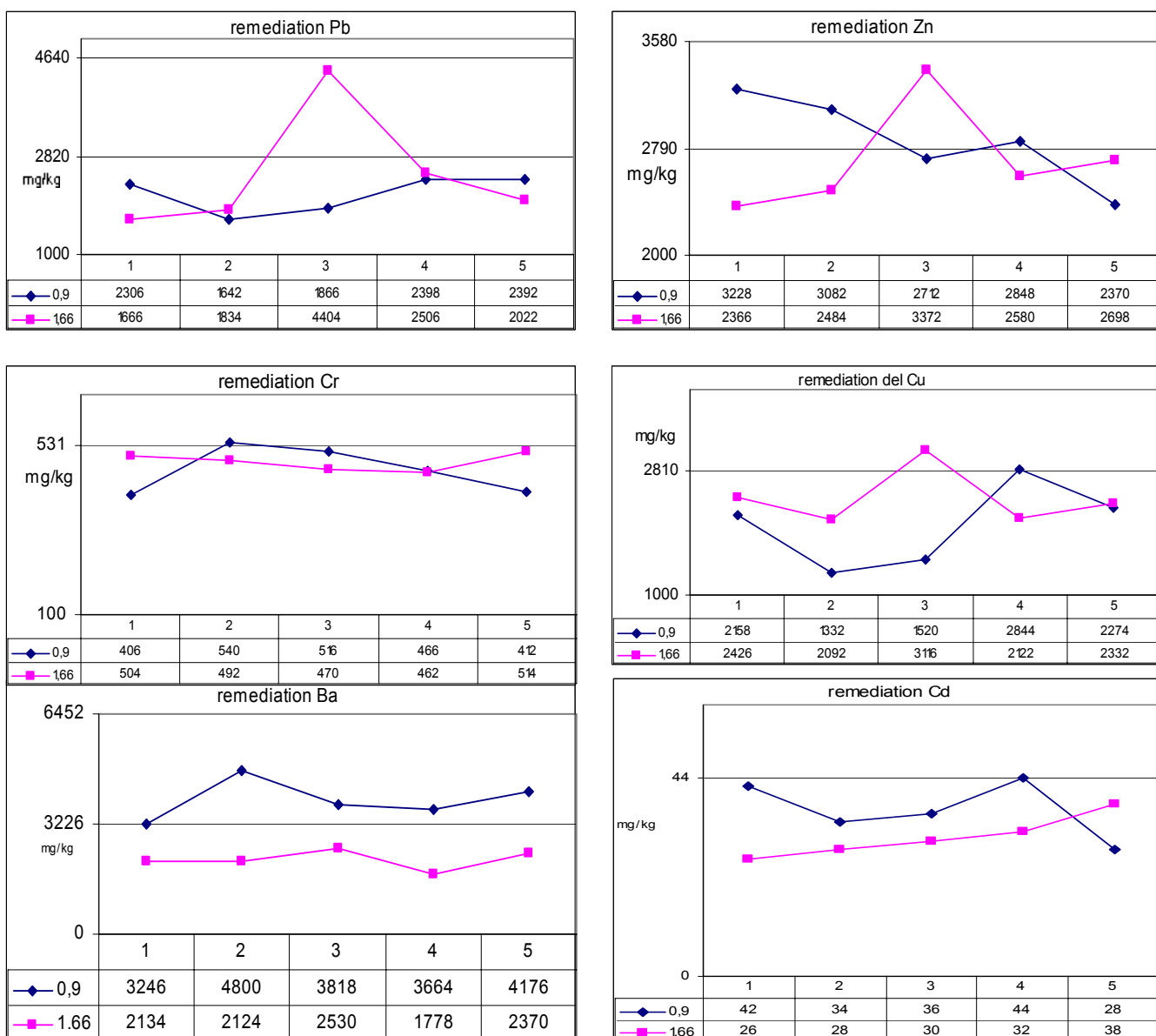


fig. 5.9 a: andamento delle concentrazioni dei metalli dopo l'electroreclamation nella prima (0.9 mA/cm²) e seconda prova (1.66 mA/cm²)

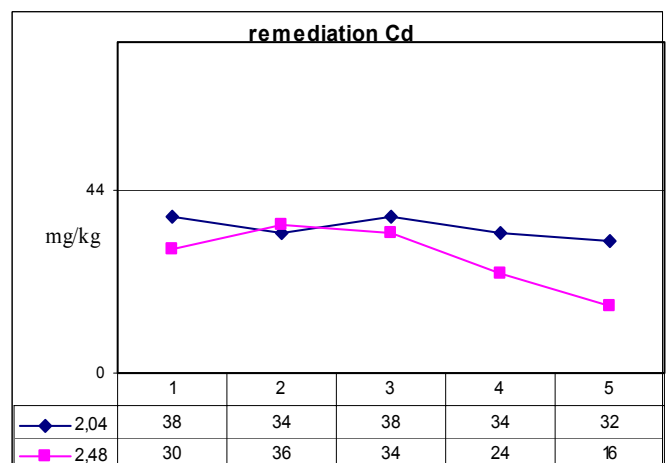
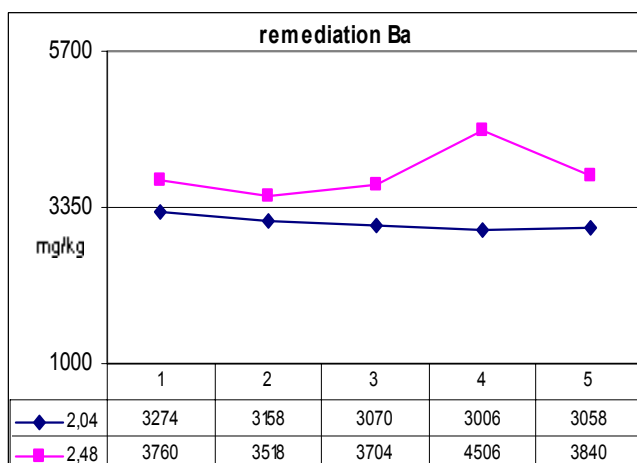
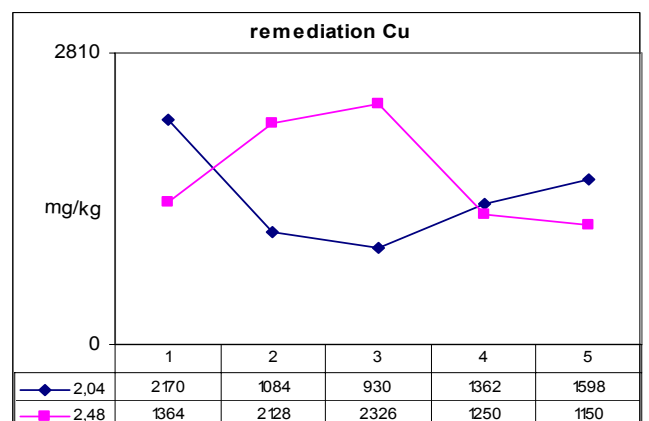
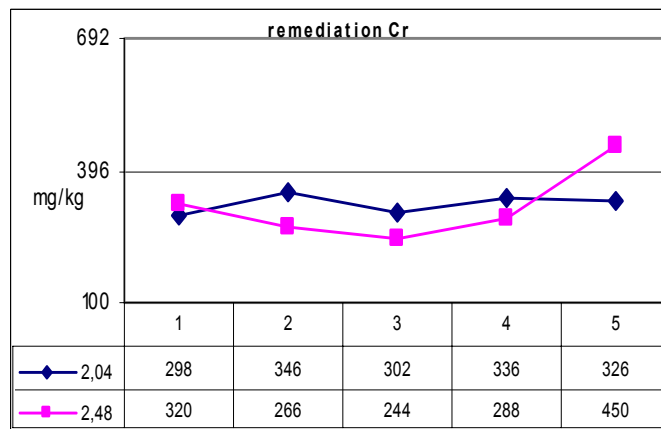
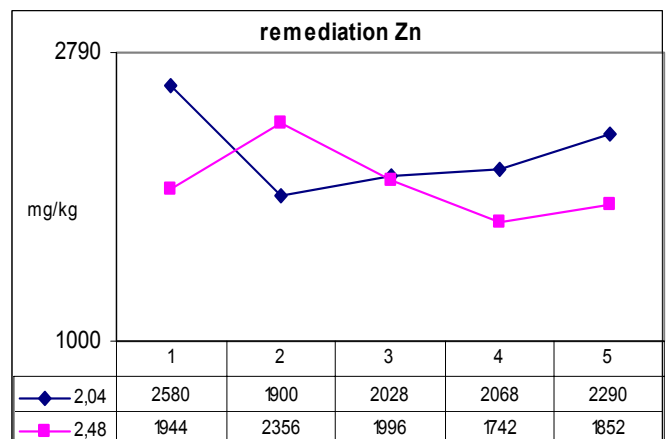
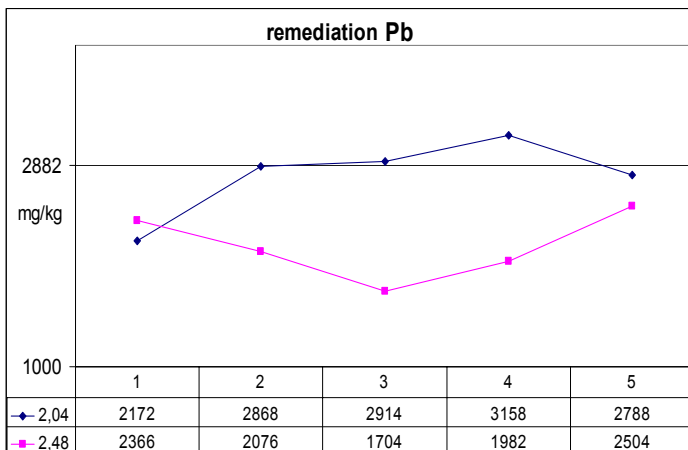


fig 5.9 b: andamento delle concentrazioni dei metalli dopo l'elettroreclamazione dopo la terza (2.04 mA/cm²) e quarta prova (2.48 mA/cm²)

Dare delle risposte precise risulta difficile quando si analizza un campione di circa 500 grammi, non sempre del tutto rappresentativo, poiché la differenza di concentrazioni che si possono avere nel campione sono spesso diverse ma soprattutto può cambiare la forma in cui si trovano i metalli pesanti.

Certamente fare delle prove con più cenere e in maniera più dettagliata darebbe risposte più sicure.

I valori di PH misurati nella cenere del comparto 1 e 5 della cella hanno mostrato un abbassamento di 0.6 all'anodo e un aumento di 0.4 al catodo, e questi valori sono mediamente gli stessi in tutte le prove.

Il flusso elettrosmotico indicato in fig 5.5 mostra comunque importanti variazioni all'aumentare della corrente data, da riferire al maggior flusso cationico che trasferisce un momento maggiore all'acqua dei pori. Inoltre per tutte le prove si è avuto un abbassamento dell'umidità dovuto all'elettrolisi dell'acqua. (tab. 5.5)

	umidità i.	umidità f.	
I	23	15,78	%
II	25	20,074	%
III	27,5	21,016	%
IV	28	17,836	%

tab .5.5 : variazione di umidità nelle ceneri prima e dopo le prove



fig. 5.10: umidità visibile nelle bottom ash prima e dopo il trattamento

Questo fenomeno non deve trascurato , dato che si è verificato un 7%(in peso) in meno di umidità , così se supponiamo per 1 tonnellata di cenere anche solo 30 Kg di acqua dissociata per elettrolisi , da(4.3 e 4.4) si avrebbero 1,7 kg di H₂ , 26.7 kg di O₂ che andrebbero catturati e recuperati.

In figura 5.11 È rappresentato invece l'andamento della tensione in funzione del tempo per le quattro prove.

Da questi grafici si nota come all' aumentare della corrente costante data ,il salto di tensione alla fine di ogni prova è diverso , e dipende soprattutto da come reagisce al campo elettrico il letto di bottom ash. I salti di tensione sono di 0.16 in 42h ,0.6 in 68h ,0.69 in 47 e 1.49 in 40h.

Il valore della tensione sale nei primi minuti per poi scendere non appena avviene la dissociazione dei sali con conseguente maggiore carica ionica in gioco.

Man mano che però gli ioni vanno precipitando o vengono estratti ,si ha un innalzamento più o meno pronunciato della d.d.p.

All'aumentare della corrente , si crea inoltre un flusso maggiore di ioni per cui è più probabile che a contatto con il fronte basico si presenti la precipitazione al catodo , creando in questo modo una zona di bassa conducibilità che limita il processo e fa incrementare il consumo energetico.

Questo fenomeno è sicuramente avvenuto nella quarta prova , infatti dopo le prime 24 ore si è verificato un brusco aumento , quasi esponenziale della tensione ,che si sarebbe potuto evitare con l'aggiunta di acidi o più semplicemente con una membrana CEM al catodo.

Nella prima prova si è inoltre voluto vedere come reagiva il sistema all'aggiunta di 1 ml di acqua deionizzata dopo circa 25 ore.

Il risultato è visibile nel primo grafico in fig 5.11 notando un abbassamento della tensione che dopo circa un ora si riporta ai valori precedenti.

L'acqua è stata spruzzata in mezzo ,per evitare di dare un contributo solo all'acidificazione o all'effetto opposto.

Nella seconda prova invece l'addensamento della cenere ,conseguito al processo di electroreclamation ,ha allontanato parzialmente gli elettrodi , limitando il contatto con la cenere , per cui si notano nel grafico corrispondente , oscillazioni dovute al fatto che si cercava di porre degli spessori per favorire il contatto ottimale elettrodo-cenere.

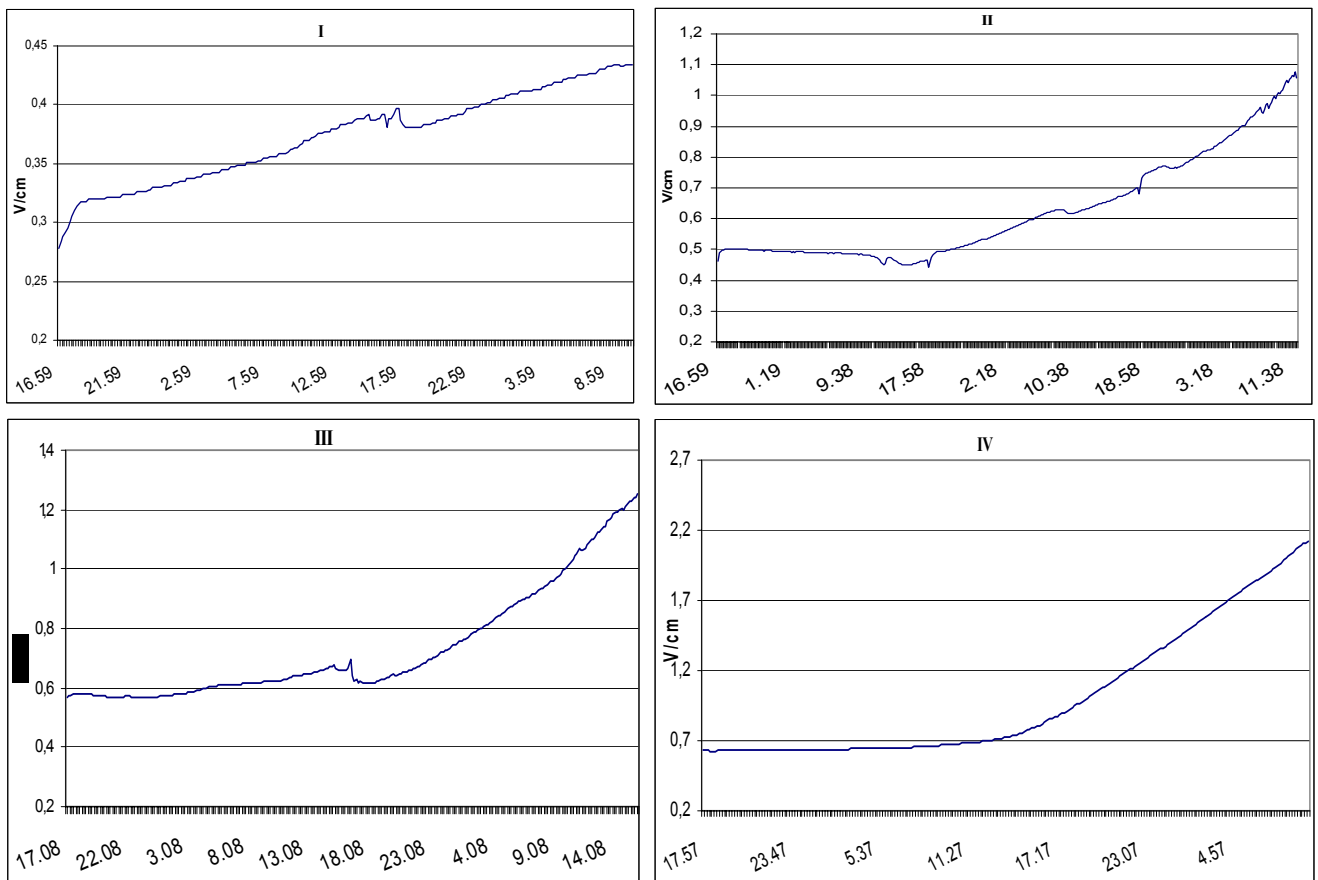


fig. 5.11: andamento della tensione nel tempo per le quattro prove

In fig 5.12 sono invece rappresentati i consumi energetici rapportati in kwh/tonn , avendo considerato un volume dipendente dalla densità utilizzata nelle varie prove.

Anche in questi grafici si nota naturalmente l'andamento visto per la d.d.p. , pressoché lineare per la prima prova e che tende a curvare con l'aumento della corrente.

Nelle appendi 1,2,3,4 sono riportati i valori di tensione e di consumo ed il costo energetico relativo, da cui sono estratti i grafici precedenti.

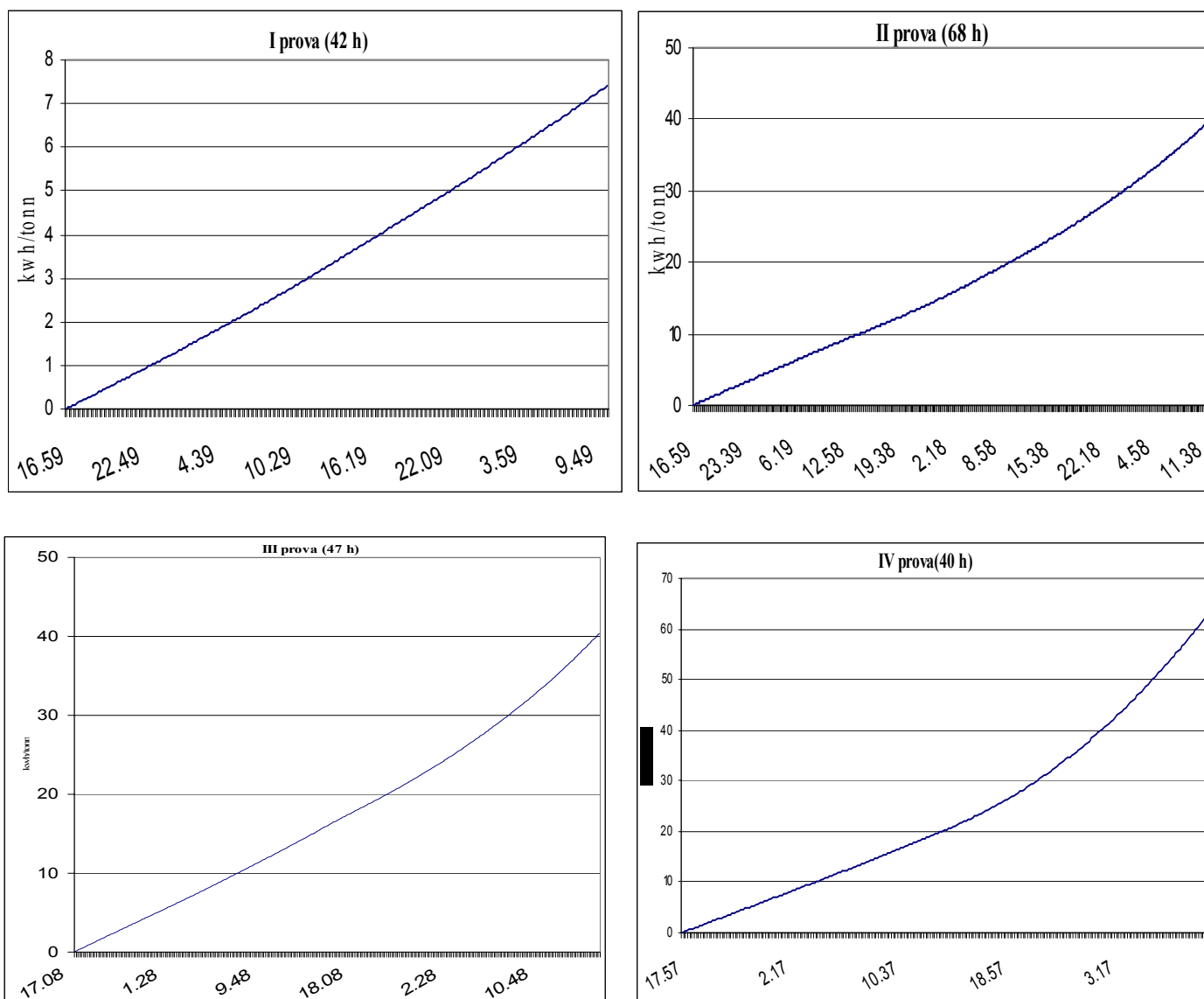


fig. 5.12 : consumo energetico rapportato ad una tonnellata di cenere.

Dalla seconda prova è stato inoltre estratto un campione di circa 90 grammi da sottoporre a test di cessione in acqua deionizzata a 24 ore comparandolo ad uno stesso test su cenere non trattata.

I risultati del test rispecchiano quanto visto prima, infatti data anche l'estrazione del 66% di cloro, la cessione del campione trattato è stata 6 volte minore rispetto al non trattato per i cloruri e per il rame, 2 volte minore per lo zinco, il cadmio e il cromo e pressoché uguale per il piombo. Questi risultati fanno ben sperare dato che la corrente utilizzata in questa prova era alquanto bassa, ma anche per il fatto di non aver utilizzato alcun sistema "enhancing".

Quello dell'Electrokinetic remediation è un mondo pulito, nuovo e in forte fermento e sembra dare anche buoni risultati su vari residui industriali, per cui sono sicuramente necessarie

ricerche più approfondite per valutare i costi con più attenzione ma non bisogna neanche tralasciare il ritorno economico e di immagine che ne deriva dal recupero dei prodotti dal trattamento cioè :Cloro, ossigeno e idrogeno gassosi e i metalli pesanti estratti .

5.3 CONCLUSIONI

Il fermento provocato dal nuovo modo di gestire i rifiuti ,specie nelle regioni che da questo punto di vista erano più arretrate, ha dato il via anche alla nascita di molti impianti di termovalorizzazione R.S.U.

Oltre il vantaggio di recuperare energia dai rifiuti , si ha in questo caso una riduzione del 30 % in peso da inviare in discarica.

Ma guardando quei paesi che hanno puntato alla termovalorizzazione già da anni si nota come anche questo 30% venga recuperato, limitando alla discarica solo la frazione non più valorizzabile .

Infatti le ceneri pesanti prodotte dalla termovalorizzazione sono costituite principalmente da frazioni metalliche ferrose e non-ferrose riciclabili direttamente dell'industria metallurgica e da una cenere composta principalmente da silice e calce/carbonati ,di diversa granulometria, ideali come aggregati per pavimentazioni o sottofondi stradali.

Di fatto è proprio questa la principale via di recupero della bottom ash svolta essenzialmente in Francia ,Olanda o in Danimarca.

L'attuale produzione italiana di bottom ash si aggira sul milione di tonnellate per anno ,ma che aumenterà di molto con la nascita dei nuovi impianti, per cui sarà necessario iniziare a pensare al riciclo di queste ceneri per limitare gli impatti ambientali guardando però al vantaggio anche economico che ne deriva.

Per recuperare la cenere come inerte per fondi e sottofondi stradali in Italia è necessario un trattamento, poiché il test di cessione pubblicato nel D.M. 5 febbraio 98 è molto selettivo così i cloruri e alcuni metalli pesanti escono spesso dai limiti di questo test.

Sono stati testati vari trattamenti , ma l'invecchiamento, grazie alla carbonatazione, sembra essere il più vantaggioso .

Il vincolo economico è in questo caso prevalente per cui trattare la cenere deve costare meno dell'invio in discarica .

Lo scopo di questa tesi perciò è stato quello di provare un processo di bonifica "low-cost" della bottom ash dell' impianto di Coriano (RN) per valutarne l'efficienza.

Il trattamento elettrochimico testato è chiamato in molti modi tra cui: electrokinetic remediation, electroreclamation, electrochemical decontamination e si basa sull'applicazione di una corrente continua dell'ordine di 0,5-2 mA/cm² oppure di una tensione di circa 1 V/cm in un mezzo conduttore ,in questo caso rappresentato dalle ceneri umide.

Questa tecnica di bonifica è stata sviluppata maggiormente negli anni novanta e per suoli a bassa permeabilità, ma non sono stati trovati dati in letteratura riguardo l'applicazione alle ceneri pesanti dei termovalorizzatori , così si è dovuto partire con un trattamento di base , cioè senza agenti “enhancing” , anche al fine di comprendere dove e quanto migliorare il processo.

Si è operato con un sistema aperto sotto cappa e si sono fatte quattro prove aumentando la corrente e variando anche la durata.

Lo scopo principale è quello di estrarre non solo i metalli pesanti ma anche i sali solubili.

Il vantaggio di questa tecnica è quello di poter recuperare sia i metalli estratti che il cloro gassoso prodotto dall'estrazione dei cloruri , senza tralasciare il fatto che vengono prodotti anche ossigeno ma soprattutto idrogeno gassoso dall'idrolisi dell'acqua e che conseguentemente diminuisce l'umidità della cenere che spesso limita il riutilizzo .

Nonostante il poco tempo per la ricerca (2 mesi) sono state tratte importanti considerazioni , tra cui:

- ✓ verificata la migrazione dei metalli studiati
- ✓ estrazione massiccia dei cloruri
- ✓ migrazione di alcuni metalli sottoforma di sali complessi ,probabilmente

complessi organici per il rame , che può indicare la diminuzione del COD nella cenere

- ✓ diminuzione dell'umidità anche del 35-40%
- ✓ costi energetici limitati , circa 7-9 euro per tonnellata
- ✓ all' aumentare della corrente aumenta il flusso migratorio e il flusso elettrosmotico

Dalla seconda prova sono stati analizzati i metalli elettrodepositati , notando l' estrazione di zinco e rame principalmente ma anche di cadmio e cromo con tracce minime di piombo.

per avere un quadro migliore si è anche fatto un test di cessione a 24 ore in acqua demonizzata della cenere estratta da questa prova , comparandolo con un test identico e fatto contemporaneamente su cenere che non aveva subito il trattamento e che era stata prelevata lo stesso giorno.

Il test ha rispecchiato quanto visto per l'analisi qualitativa dei metalli elettrodepositati , verificandosi una bassa cessione di rame e cloruri , e notando minori cessioni rispetto alla cenere non trattata anche per gli altri metalli.

Alla luce dei test di laboratorio si è pensato su cosa e dove agire per migliorare il processo e valutare così anche meglio i costi:

- ✓ variare la scala della cella per contenere un campione di circa 80- 100 kg e valutare se la densità sia sufficiente
- ✓ testare un campione con granulometria <30mm già deferrizzato e privo di elementi metallici grossolani al fine di valutare anche l'umidità media della cenere dopo i trattamenti
- ✓ valutare quali elettrodi usare (tipologia e distanza) alla luce del PH verificato in laboratorio
- ✓ valutare l'efficienza di sistemi "enhancing" e se è più conveniente l'uso di membrane a scambio ionico
- ✓ dopo aver trovato il sistema migliore per abbattere gli OH⁻ ,fare delle prove aumentando l'intensità di corrente per trovare il giusto bilancio tra il costo energetico e la durata del processo
- ✓ dopo aver trovato la durata ottimale del processo , dimensionare la cella elettrocinetica in funzione della cenere prodotta ,valutando anche il sistema migliore di estrazione della cenere (visto l'addensamento successivo al processo)
- ✓ lavorare con un sistema chiuso con estrazione dell'idrogeno,cloro e ossigeno gassosi e valutarne la purezza e la quantità media prodotta
- ✓ quantificare la possibilità di recupero dei metalli pesanti estratti

Questo studio fa ben sperare pensando a quanto possa essere migliorato il processo , per cui nuove ricerche più approfondite daranno sicuramente risultati importanti .

Bibliografia

Abbott John, Peter Coleman, Lucy Howlett, Pat Wheeler :Environmental and Health Risks Associated with the Use of Processed Incinerator Bottom Ash in Road Construction (www.breweb.org.uk)

Acar, Y. B., and Alshawabkeh, A. (1993). "Principles of electrokinetic remediation." *Envir. Sci. and Technol.*, 27(13), 2638–2647.

Acar, Y. B., and Alshawabkeh, A. (1996). "Electrokinetic remediation. 1: Pilot-scale tests with lead spiked kaolinite." *J. Geotech. and Geoenviron. Engrg., ASCE*, 122(3), 173–185.

Acar, Y. B., Alshawabkeh, A., and Gale, R. J. (1993). "Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics." *Waste Mgmt.*, 13(2), 141–151.

Acar, Y. B., Hamed, J. T., Alshawabkeh, A., and Gale, R. J. (1994). "Cd(II) removal from saturated kaolinite by application of electrical current." *Geotechnique*, London, 44(3), 239–254.

Acar, Y. B., Li, H., and Gale, R. J. (1992). "Phenol removal from kaolinite by electrokinetics." *J. Geotech. Engrg., ASCE*, 118(11), 1837–1852.

Ahmed B. O., "Utilizzazione delle ceneri degli inceneritori dei R.SU per scopi ceramici" in *L'industria dei laterizi* marzo-aprile 1994, n.26.

Alshawabkeh, A. N., and Acar, Y. B. (1992). "Removal of contaminants from soils by electrokinetics: A theoretical treatise." *J. Envir. Sci. and Health*, A27(7), 1835–1861.

Alshawabkeh Akram N., Albert T. Yeung, and Mark R. Bricka : "PRACTICAL ASPECTS OF IN-SITU ELECTROKINETIC EXTRACTION". *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 125, No. 1, January, 1999. ASCE, ISSN 0733-9372/99/0001-0027–0035

Ciriachi C., " Utilizzo di rifiuti riciclabili nell'industria dei laterizi" in *L'industria dei laterizi* maggio-giugno 1998, n.5 I.

CNR-UNI 10006

Costanzini B., *Riutilizzo delle scorie da incenerimento dei rifiuti urbani come sottofondi stradali*", in *Atti del Seminario "Scorie da combustione, rifiuti e riciclaggio "*, Roma 24 ottobre 2000.

D.M. n. 22 del 5 febbraio 1997 (Decreto Ronchi), Attuazione di tre Direttiva Europee: n.91/156, e n. 91/689 sui rifiuti, n. 94/62 sugli imballaggi.

Decreto ministeriale **5 febbraio** 1998

Nystrøm Gunvor Marie: "Investigations of soil solution during enhanced electro-dialytic soil remediation Rapport" BYG-DTU R-009 2001 ISSN 1601-2917 ISBN 87-7877-068-8

Ottosen L.M., Hansen H.K., Kliem B.K., Bech – Nielsen G., Pettersen B. and Villumsen A.: Electro-dialytic soil remediation- improved conditions and acceleration of the process by addition of desorbing agents to the soil. From Contaminated Soil '98. Proceedings of the sixth international FZK/TNO conference on contaminated soil, 17-21 May 1998, Edinburgh, UK pp 471 – 478.

Ottosen L.M., Hansen H.K. and Ribeiro A.B.: Influence of a stone or a screw in the soil in electro-dialytic remediation. In Heavy Metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation (Proceedings) 2nd Symposium. July 7-9th 1999, Technical University of Denmark pp 107 - 112

Literature

Ottosen L.M, Hansen H.K. and Hansen C.B: Water splitting at ion-exchange membranes and potential differences in soil during electro-dialytic soil remediation. Journal of Applied Electrochemistry, 30 pp 1199 –1207, 2000

Ottosen L.M., Hansen H.K., Bech – Nielsen G. and Villumsen A.: Electro-dialytic remediation of an arsenic and copper polluted soil – continuous addition of ammonia during the process. Environmental Technology Vol. 21 pp XX- XX, 2000

Pamucku, S., Wittle J.K. : " electrokinetic removal of selected heavy metals from soil " . Environ. Progress 11 (3). 241-250 (1992)

Probstein, R. F., and Hicks, R. E. (1993). "Removal of contaminants from soils by electric fields." Science, 260, 498–503.

Reddy, K.R., Chinthamreddy, S., and Al-Hamdan, A. (2001a) : "Synergistic Effects of Multiple Metal Contaminants on Electrokinetic Remediation of Soils", Remediation: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques, John Wiley Publishers, Vol.11, No.3, pp.85-109.

Reddy, K.R., Xu, C.Y., and Chinthamreddy, S (2001b) : "Assessment of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Soils by Sequential Extraction Analysis", Journal of Hazardous Materials, Vol.B84, No.2-3, pp.279-296.

Krishna R. Reddy and Richard E. Saichek: "Enhanced Electrokinetic Removal of Phenanthrene from Clay Soil by Periodic Electric Potential Application". JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering Vol. A39, No. 5, pp. 1189–1212, 2004

Shapiro, A. P., and Probstein, R. F. (1993). "Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis." Envir. Sci. and Technol., 27(2), 283–291.

Shapiro, A. P., Renaud, P. C., and Probstein, R. F. (1989a). "Preliminary studies on the removal of chemical species from saturated porous media by electroosmosis." PCH PhysicoChemical Hydrodynamics, 11(5/6), 785–802.

Soon-Oh Kim, Kyoung-Woong Kim.:”Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis “.Journal of Hazardous Materials B85 (2001) 195–211

Soon-Oh Kim; Kyoung-Woong Kim; and Doris Stüben:”Evaluation of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Tailing Soils”.Journal of Environmental Engineering, Vol. 128, No. 8, August 1, 2002. ASCE, ISSN 0733-9372/2002/8-705–715.

Speiser C. · T. Baumann · R. Niessner:”Characterization of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash by scanning electron microscopy and quantitative energy dispersive X-ray microanalysis (SEM/EDX) “.Fresenius J .Anal .Chem. (2001) 370 :752–759

Traina G. “ Il recupero e il riutilizzo di scorie da inceneritori R.S.U.” Tesi di laurea.AA 2002/2003

UNI EN 12457-4

Van Gerven T., K. Imbrechts, E. Van Keer, M. Jaspers, G. Wauters & C. Vandecasteele :”Investigation of washing, heating and carbonation as treatment techniques for the improvement of environmental characteristics of MSWI-bottom ash, in view of recycling” Second International Conference on Waste Management 2004 Rhodes, Greece

Young-Sook Shima, Young-Keun Kima, Sung-Ho Kongb, Seung-Whee Rheec, Woo-Keun Leea :”The adsorption characteristics of heavy metals by various particle sizes of MSWI bottom ash” Waste Management 23 (2003) 851–857

siti internet consultati

<http://www.atia.it/Citec/>

<http://www.amicidellaterra.it/law/1-3-DESTRA.htm#T8>

<http://www.gaussmagneti.it/>

<http://www.rifiutinforma.it>

<http://www.minambiente.it/Sito/home.asp>

<http://www.giordano.it/>

<http://www.enco-journal.com/>

http://www.reticiviche.fvg.it/lex/leggi_ambiente.htm

<http://www.rifiutilab.it/>

APPENDICE 1

hh.mm.ss	V	mA	J	V/cm	kwh/cm3	kwh/tonn	euro/tonn	mA/cm2
16.59.40	2,920000076	40	66,02618	0,278095	3,94829E-08	0,02078	0,002909	0,904159
17.09.40	2,980000019	40	136,9278	0,28381	8,18813E-08	0,043095	0,006033	0,904159
17.19.40	3,019999981	40	208,9654	0,287619	1,24959E-07	0,065768	0,009208	0,904159
17.29.40	3,059999943	40	281,6422	0,291429	1,68419E-07	0,088642	0,01241	0,904159
17.39.40	3,099999905	40	355,455	0,295238	2,12558E-07	0,111873	0,015662	0,904159
17.49.40	3,160000086	40	430,291	0,300952	2,57309E-07	0,135426	0,01896	0,904159
17.59.39	3,200000048	40	506,6142	0,304762	3,0295E-07	0,159447	0,022323	0,904159
18.09.39	3,25999999	40	584,111	0,310476	3,49292E-07	0,183838	0,025737	0,904159
18.19.39	3,299999952	40	662,7854	0,314286	3,96338E-07	0,208599	0,029204	0,904159
18.29.39	3,319999933	40	742,2502	0,31619	4,43857E-07	0,233609	0,032705	0,904159
18.39.39	3,339999914	40	822,1702	0,318095	4,91649E-07	0,258762	0,036227	0,904159
18.49.39	3,339999914	40	902,195	0,318095	5,39503E-07	0,283949	0,039753	0,904159
18.59.39	3,339999914	40	982,3414	0,318095	5,87429E-07	0,309173	0,043284	0,904159
19.09.39	3,359999895	40	1062,436	0,32	6,35325E-07	0,334381	0,046813	0,904159
19.19.39	3,359999895	40	1142,927	0,32	6,83458E-07	0,359715	0,05036	0,904159
19.29.39	3,359999895	40	1223,567	0,32	7,31679E-07	0,385094	0,053913	0,904159
19.39.39	3,359999895	40	1304,207	0,32	7,79901E-07	0,410474	0,057466	0,904159
19.49.39	3,359999895	40	1384,564	0,32	8,27954E-07	0,435765	0,061007	0,904159
19.59.38	3,359999895	40	1465,204	0,32	8,76175E-07	0,461145	0,06456	0,904159
20.09.39	3,359999895	40	1545,709	0,32	9,24317E-07	0,486483	0,068108	0,904159
20.19.38	3,359999895	40	1626,349	0,32	9,72539E-07	0,511863	0,071661	0,904159
20.29.38	3,380000114	40	1707,106	0,321905	1,02083E-06	0,537279	0,075219	0,904159
20.39.38	3,380000114	40	1788,226	0,321905	1,06934E-06	0,56281	0,078793	0,904159
20.49.38	3,380000114	40	1869,343	0,321905	1,11785E-06	0,58834	0,082368	0,904159
20.59.38	3,380000114	40	1950,463	0,321905	1,16636E-06	0,613871	0,085942	0,904159
21.09.38	3,380000114	40	2031,583	0,321905	1,21486E-06	0,639402	0,089516	0,904159
21.19.38	3,380000114	40	2112,703	0,321905	1,26337E-06	0,664933	0,093091	0,904159
21.29.38	3,380000114	40	2193,808	0,321905	1,31187E-06	0,690459	0,096664	0,904159
21.39.37	3,400000095	40	2275,245	0,32381	1,36057E-06	0,71609	0,100253	0,904159
21.49.38	3,400000095	40	2356,844	0,32381	1,40937E-06	0,741772	0,103848	0,904159
21.59.37	3,400000095	40	2438,309	0,32381	1,45808E-06	0,767411	0,107438	0,904159
22.09.38	3,400000095	40	2519,773	0,32381	1,5068E-06	0,79305	0,111027	0,904159
22.19.37	3,400000095	40	2601,373	0,32381	1,55559E-06	0,818732	0,114623	0,904159
22.29.37	3,400000095	40	2682,957	0,32381	1,60438E-06	0,84441	0,118217	0,904159
22.39.37	3,420000076	40	2764,98	0,325714	1,65343E-06	0,870225	0,121831	0,904159
22.49.37	3,420000076	40	2846,923	0,325714	1,70243E-06	0,896015	0,125442	0,904159
22.59.37	3,420000076	40	2928,866	0,325714	1,75143E-06	0,921805	0,129053	0,904159
23.09.37	3,420000076	40	3010,946	0,325714	1,80051E-06	0,947638	0,132669	0,904159
23.19.37	3,420000076	40	3093,026	0,325714	1,8496E-06	0,973471	0,136286	0,904159
23.29.37	3,440000057	40	3175,177	0,327619	1,89872E-06	0,999326	0,139906	0,904159
23.39.37	3,440000057	40	3257,599	0,327619	1,94801E-06	1,025267	0,143537	0,904159
23.49.36	3,460000038	40	3340,357	0,329524	1,9975E-06	1,051314	0,147184	0,904159
23.59.37	3,460000038	40	3423,379	0,329524	2,04714E-06	1,077443	0,150842	0,904159
0.09.36	3,460000038	40	3506,281	0,329524	2,09672E-06	1,103535	0,154495	0,904159
0.19.36	3,460000038	40	3589,302	0,329524	2,14636E-06	1,129665	0,158153	0,904159
0.29.36	3,460000038	40	3672,342	0,329524	2,19602E-06	1,1558	0,161812	0,904159
0.39.36	3,480000019	40	3755,6	0,331429	2,24581E-06	1,182004	0,16548	0,904159

0.49.36	3,480000019	40	3838,981	0,331429	2,29567E-06	1,208246	0,169154	0,904159
0.59.36	3,480000019	40	3922,501	0,331429	2,34561E-06	1,234532	0,172835	0,904159
1.09.36	3,480000019	40	4005,862	0,331429	2,39546E-06	1,260769	0,176508	0,904159
1.19.36	3,5	40	4089,571	0,333333	2,44552E-06	1,287115	0,180196	0,904159
1.29.36	3,5	40	4173,571	0,333333	2,49575E-06	1,313552	0,183897	0,904159
1.39.35	3,5	40	4257,571	0,333333	2,54598E-06	1,33999	0,187599	0,904159
1.49.36	3,519999981	40	4341,622	0,335238	2,59624E-06	1,366443	0,191302	0,904159
1.59.35	3,519999981	40	4426,101	0,335238	2,64676E-06	1,393031	0,195024	0,904159
2.09.35	3,519999981	40	4510,581	0,335238	2,69728E-06	1,419619	0,198747	0,904159
2.19.35	3,539999962	40	4595,371	0,337143	2,74798E-06	1,446306	0,202483	0,904159
2.29.35	3,539999962	40	4680,189	0,337143	2,7987E-06	1,473001	0,20622	0,904159
2.39.35	3,539999962	40	4765,149	0,337143	2,84951E-06	1,49974	0,209964	0,904159
2.49.35	3,539999962	40	4850,109	0,337143	2,90031E-06	1,52648	0,213707	0,904159
2.59.35	3,559999943	40	4935,365	0,339048	2,95129E-06	1,553312	0,217464	0,904159
3.09.35	3,559999943	40	5020,663	0,339048	3,0023E-06	1,580158	0,221222	0,904159
3.19.35	3,559999943	40	5105,96	0,339048	3,05331E-06	1,607004	0,224981	0,904159
3.29.34	3,579999924	40	5191,595	0,340952	3,10452E-06	1,633956	0,228754	0,904159
3.39.34	3,579999924	40	5277,229	0,340952	3,15572E-06	1,660907	0,232527	0,904159
3.49.35	3,579999924	40	5363,148	0,340952	3,2071E-06	1,687949	0,236313	0,904159
3.59.34	3,579999924	40	5448,879	0,340952	3,25837E-06	1,714931	0,24009	0,904159
4.09.34	3,599999905	40	5535,018	0,342857	3,30988E-06	1,742041	0,243886	0,904159
4.19.34	3,599999905	40	5621,394	0,342857	3,36153E-06	1,769227	0,247692	0,904159
4.29.34	3,599999905	40	5707,361	0,342857	3,41294E-06	1,796283	0,25148	0,904159
4.39.34	3,599999905	40	5793,617	0,342857	3,46452E-06	1,823431	0,25528	0,904159
4.49.34	3,619999886	40	5880,385	0,344762	3,5164E-06	1,850739	0,259104	0,904159
4.59.34	3,619999886	40	5967,266	0,344762	3,56836E-06	1,878083	0,262932	0,904159
5.09.33	3,619999886	40	6054,121	0,344762	3,6203E-06	1,905419	0,266759	0,904159
5.19.33	3,619999886	40	6141	0,344762	3,67225E-06	1,932763	0,270587	0,904159
5.29.33	3,640000105	40	6228,257	0,346667	3,72443E-06	1,960225	0,274432	0,904159
5.39.34	3,640000105	40	6315,616	0,346667	3,77667E-06	1,98772	0,278281	0,904159
5.49.34	3,640000105	40	6402,805	0,346667	3,82881E-06	2,015161	0,282123	0,904159
5.59.33	3,660000086	40	6490,271	0,348571	3,88111E-06	2,042689	0,285976	0,904159
6.09.33	3,660000086	40	6578,111	0,348571	3,93364E-06	2,070335	0,289847	0,904159
6.19.33	3,660000086	40	6665,805	0,348571	3,98608E-06	2,097935	0,293711	0,904159
6.29.33	3,660000086	40	6753,645	0,348571	4,0386E-06	2,125581	0,297581	0,904159
6.39.33	3,680000067	40	6841,726	0,350476	4,09128E-06	2,153303	0,301462	0,904159
6.49.33	3,680000067	40	6930,045	0,350476	4,14409E-06	2,1811	0,305354	0,904159
6.59.33	3,680000067	40	7018,365	0,350476	4,1969E-06	2,208897	0,309246	0,904159
7.09.32	3,680000067	40	7106,658	0,350476	4,2497E-06	2,236685	0,313136	0,904159
7.19.33	3,680000067	40	7194,909	0,350476	4,30248E-06	2,264461	0,317024	0,904159
7.29.32	3,700000048	40	7283,668	0,352381	4,35555E-06	2,292396	0,320935	0,904159
7.39.32	3,700000048	40	7372,468	0,352381	4,40865E-06	2,320344	0,324848	0,904159
7.49.32	3,720000029	40	7461,486	0,354286	4,46189E-06	2,348361	0,328771	0,904159
7.59.32	3,720000029	40	7550,766	0,354286	4,51527E-06	2,37646	0,332704	0,904159
8.09.32	3,720000029	40	7640,046	0,354286	4,56866E-06	2,404559	0,336638	0,904159
8.19.32	3,74000001	40	7729,369	0,35619	4,62208E-06	2,432672	0,340574	0,904159
8.29.32	3,74000001	40	7819,128	0,35619	4,67575E-06	2,460922	0,344529	0,904159
8.39.32	3,74000001	40	7908,889	0,35619	4,72943E-06	2,489172	0,348484	0,904159
8.49.32	3,74000001	40	7998,648	0,35619	4,7831E-06	2,517422	0,352439	0,904159
8.59.31	3,75999999	40	8088,422	0,358095	4,83679E-06	2,545677	0,356395	0,904159
9.09.32	3,75999999	40	8178,662	0,358095	4,89075E-06	2,574078	0,360371	0,904159
9.19.31	3,75999999	40	8268,902	0,358095	4,94471E-06	2,60248	0,364347	0,904159
9.29.31	3,75999999	40	8359,143	0,358095	4,99867E-06	2,630881	0,368323	0,904159

9.39.31	3,779999971	40	8449,705	0,36	5,05283E-06	2,659384	0,372314	0,904159
9.49.31	3,799999952	40	8540,639	0,361905	5,10721E-06	2,688003	0,37632	0,904159
9.59.31	3,799999952	40	8631,838	0,361905	5,16174E-06	2,716707	0,380339	0,904159
10.09.31	3,819999933	40	8723,246	0,36381	5,2164E-06	2,745476	0,384367	0,904159
10.19.31	3,819999933	40	8814,773	0,36381	5,27114E-06	2,774282	0,3884	0,904159
10.29.31	3,839999914	40	8906,61	0,365714	5,32605E-06	2,803186	0,392446	0,904159
10.39.31	3,859999895	40	8999,2	0,367619	5,38142E-06	2,832327	0,396526	0,904159
10.49.31	3,880000114	40	9091,992	0,369524	5,43691E-06	2,861531	0,400614	0,904159
10.59.31	3,880000114	40	9185,111	0,369524	5,49259E-06	2,890839	0,404717	0,904159
11.09.30	3,880000114	40	9278,076	0,369524	5,54819E-06	2,920098	0,408814	0,904159
11.19.30	3,900000095	40	9371,527	0,371429	5,60407E-06	2,94951	0,412931	0,904159
11.29.30	3,900000095	40	9465,127	0,371429	5,66004E-06	2,978969	0,417056	0,904159
11.39.30	3,920000076	40	9558,834	0,373333	5,71608E-06	3,008461	0,421185	0,904159
11.49.30	3,940000057	40	9653,01	0,375238	5,77239E-06	3,038101	0,425334	0,904159
11.59.30	3,940000057	40	9747,254	0,375238	5,82875E-06	3,067763	0,429487	0,904159
12.09.30	3,940000057	40	9841,814	0,375238	5,8853E-06	3,097524	0,433653	0,904159
12.19.30	3,960000038	40	9936,553	0,377143	5,94195E-06	3,127341	0,437828	0,904159
12.29.29	3,960000038	40	10031,59	0,377143	5,99878E-06	3,157253	0,442015	0,904159
12.39.30	3,960000038	40	10126,63	0,377143	6,05561E-06	3,187165	0,446203	0,904159
12.49.29	3,980000019	40	10221,97	0,379048	6,11263E-06	3,217172	0,450404	0,904159
12.59.29	3,980000019	40	10317,49	0,379048	6,16975E-06	3,247235	0,454613	0,904159
13.09.29	3,980000019	40	10412,85	0,379048	6,22677E-06	3,277248	0,458815	0,904159
13.19.30	4	40	10508,79	0,380952	6,28414E-06	3,307441	0,463042	0,904159
13.29.29	4,019999981	40	10605,16	0,382857	6,34177E-06	3,337772	0,467288	0,904159
13.39.29	4,019999981	40	10701,64	0,382857	6,39946E-06	3,368137	0,471539	0,904159
13.49.29	4,019999981	40	10797,96	0,382857	6,45706E-06	3,398452	0,475783	0,904159
13.59.29	4,039999962	40	10894,39	0,384762	6,51472E-06	3,428801	0,480032	0,904159
14.09.28	4,039999962	40	10991,35	0,384762	6,5727E-06	3,459318	0,484304	0,904159
14.19.29	4,039999962	40	11088,31	0,384762	6,63068E-06	3,489834	0,488577	0,904159
14.29.28	4,059999943	40	11185,73	0,386667	6,68894E-06	3,520495	0,492869	0,904159
14.39.28	4,079999924	40	11283,35	0,388571	6,74732E-06	3,55122	0,497171	0,904159
14.49.28	4,079999924	40	11380,62	0,388571	6,80548E-06	3,581832	0,501457	0,904159
14.59.28	4,079999924	40	11478,37	0,388571	6,86394E-06	3,612599	0,505764	0,904159
15.09.28	4,079999924	40	11576,32	0,388571	6,92251E-06	3,643426	0,51008	0,904159
15.19.28	4,099999905	40	11674,34	0,390476	6,98112E-06	3,674276	0,514399	0,904159
15.29.28	4,119999886	40	11773,15	0,392381	7,04021E-06	3,705375	0,518753	0,904159
15.39.28	4,059999943	40	11871,97	0,386667	7,09931E-06	3,736476	0,523107	0,904159
15.49.28	4,059999943	40	11969,02	0,386667	7,15734E-06	3,767021	0,527383	0,904159
15.59.28	4,059999943	40	12066,46	0,386667	7,21561E-06	3,797688	0,531676	0,904159
16.09.28	4,079999924	40	12164,16	0,388571	7,27403E-06	3,828438	0,535981	0,904159
16.19.28	4,079999924	40	12261,92	0,388571	7,33249E-06	3,859206	0,540289	0,904159
16.29.27	4,119999886	40	12360,29	0,392381	7,39132E-06	3,890168	0,544623	0,904159
16.39.27	4,119999886	40	12459,01	0,392381	7,45035E-06	3,921236	0,548973	0,904159
16.49.27	4	40	12556,95	0,380952	7,50892E-06	3,952062	0,553289	0,904159
16.59.27	4,079999924	40	12654,01	0,388571	7,56696E-06	3,982609	0,557565	0,904159
17.09.27	4,079999924	40	12751,83	0,388571	7,62545E-06	4,013397	0,561876	0,904159
17.19.27	4,119999886	40	12850,36	0,392381	7,68437E-06	4,044407	0,566217	0,904159
17.29.27	4,159999847	40	12949,85	0,39619	7,74387E-06	4,07572	0,570601	0,904159
17.39.27	4,159999847	40	13049,85	0,39619	7,80367E-06	4,107193	0,575007	0,904159
17.49.27	4,059999943	40	13147,33	0,386667	7,86196E-06	4,137872	0,579302	0,904159
17.59.27	4,019999981	40	13244	0,382857	7,91976E-06	4,168297	0,583562	0,904159
18.09.26	4	40	13339,97	0,380952	7,97716E-06	4,198503	0,58779	0,904159
18.19.27	4	40	13435,97	0,380952	8,03456E-06	4,228717	0,59202	0,904159

18.29.26	4	40	13531,81	0,380952	8,09187E-06	4,258881	0,596243	0,904159
18.39.26	4	40	13627,81	0,380952	8,14928E-06	4,289095	0,600473	0,904159
18.49.26	4	40	13723,81	0,380952	8,20669E-06	4,319309	0,604703	0,904159
18.59.26	4	40	13819,81	0,380952	8,26409E-06	4,349523	0,608933	0,904159
19.09.26	4	40	13915,81	0,380952	8,3215E-06	4,379737	0,613163	0,904159
19.19.26	4	40	14011,81	0,380952	8,37891E-06	4,409952	0,617393	0,904159
19.29.26	4,019999981	40	14108,1	0,382857	8,43649E-06	4,440255	0,621636	0,904159
19.39.26	4,019999981	40	14204,58	0,382857	8,49418E-06	4,47062	0,625887	0,904159
19.49.26	4,019999981	40	14301,06	0,382857	8,55187E-06	4,500986	0,630138	0,904159
19.59.25	4,019999981	40	14397,54	0,382857	8,60957E-06	4,531351	0,634389	0,904159
20.09.26	4,039999962	40	14494,08	0,384762	8,6673E-06	4,561736	0,638643	0,904159
20.19.25	4,039999962	40	14591,04	0,384762	8,72528E-06	4,592252	0,642915	0,904159
20.29.25	4,059999943	40	14688,16	0,386667	8,78335E-06	4,622818	0,647195	0,904159
20.39.25	4,059999943	40	14785,44	0,386667	8,84153E-06	4,653434	0,651481	0,904159
20.49.25	4,059999943	40	14882,88	0,386667	8,89979E-06	4,684102	0,655774	0,904159
20.59.25	4,079999924	40	14980,4	0,388571	8,95811E-06	4,714795	0,660071	0,904159
21.09.25	4,079999924	40	15078,32	0,388571	9,01667E-06	4,745614	0,664386	0,904159
21.19.25	4,079999924	40	15176,24	0,388571	9,07522E-06	4,776432	0,6687	0,904159
21.29.25	4,099999905	40	15274,23	0,390476	9,13382E-06	4,807273	0,673018	0,904159
21.39.25	4,099999905	40	15372,63	0,390476	9,19266E-06	4,838241	0,677354	0,904159
21.49.24	4,099999905	40	15470,86	0,390476	9,2514E-06	4,869159	0,681682	0,904159
21.59.24	4,119999886	40	15569,49	0,392381	9,31038E-06	4,900199	0,686028	0,904159
22.09.24	4,119999886	40	15668,2	0,392381	9,36941E-06	4,931268	0,690377	0,904159
22.19.24	4,119999886	40	15766,91	0,392381	9,42844E-06	4,962335	0,694727	0,904159
22.29.24	4,139999866	40	15865,77	0,394286	9,48755E-06	4,993448	0,699083	0,904159
22.39.24	4,159999847	40	15965,33	0,39619	9,54709E-06	5,024783	0,70347	0,904159
22.49.24	4,159999847	40	16065,17	0,39619	9,60679E-06	5,056205	0,707869	0,904159
22.59.24	4,159999847	40	16165,01	0,39619	9,66649E-06	5,087628	0,712268	0,904159
23.09.24	4,179999828	40	16265,04	0,398095	9,72632E-06	5,119113	0,716676	0,904159
23.19.24	4,179999828	40	16365,37	0,398095	9,78631E-06	5,150687	0,721096	0,904159
23.29.24	4,179999828	40	16465,69	0,398095	9,8463E-06	5,182261	0,725517	0,904159
23.39.23	4,199999809	40	16566,14	0,4	9,90636E-06	5,213876	0,729943	0,904159
23.49.23	4,199999809	40	16666,94	0,4	9,96664E-06	5,245601	0,734384	0,904159
23.59.24	4,199999809	40	16767,74	0,4	1,00269E-05	5,277326	0,738826	0,904159
0.09.23	4,21999979	40	16868,9	0,401905	1,00874E-05	5,309165	0,743283	0,904159
0.19.23	4,21999979	40	16970	0,401905	1,01479E-05	5,340984	0,747738	0,904159
0.29.23	4,239999771	40	17071,64	0,40381	1,02086E-05	5,372973	0,752216	0,904159
0.39.23	4,239999771	40	17173,4	0,40381	1,02695E-05	5,405	0,7567	0,904159
0.49.23	4,239999771	40	17275,16	0,40381	1,03304E-05	5,437027	0,761184	0,904159
0.59.23	4,260000229	40	17377,22	0,405714	1,03914E-05	5,469149	0,765681	0,904159
1.09.23	4,260000229	40	17479,46	0,405714	1,04525E-05	5,501327	0,770186	0,904159
1.19.23	4,260000229	40	17581,7	0,405714	1,05137E-05	5,533505	0,774691	0,904159
1.29.23	4,28000021	40	17684,09	0,407619	1,05749E-05	5,565729	0,779202	0,904159
1.39.23	4,28000021	40	17786,81	0,407619	1,06363E-05	5,598059	0,783728	0,904159
1.49.23	4,300000191	40	17889,97	0,409524	1,0698E-05	5,630527	0,788274	0,904159
1.59.23	4,300000191	40	17993,17	0,409524	1,07597E-05	5,663007	0,792821	0,904159
2.09.22	4,300000191	40	18096,37	0,409524	1,08214E-05	5,695487	0,797368	0,904159
2.19.22	4,300000191	40	18199,4	0,409524	1,0883E-05	5,727914	0,801908	0,904159
2.29.22	4,320000172	40	18302,75	0,411429	1,09448E-05	5,760442	0,806462	0,904159
2.39.22	4,320000172	40	18406,26	0,411429	1,10067E-05	5,793019	0,811023	0,904159
2.49.22	4,320000172	40	18509,94	0,411429	1,10687E-05	5,82565	0,815591	0,904159
2.59.22	4,320000172	40	18613,62	0,411429	1,11307E-05	5,858282	0,820159	0,904159
3.09.22	4,320000172	40	18717,12	0,411429	1,11926E-05	5,890858	0,82472	0,904159

3.19.21	4,320000172	40	18820,79	0,411429	1,12546E-05	5,923486	0,829288	0,904159
3.29.22	4,340000153	40	18924,8	0,413333	1,13168E-05	5,956221	0,833871	0,904159
3.39.22	4,340000153	40	19028,96	0,413333	1,13791E-05	5,989003	0,83846	0,904159
3.49.22	4,340000153	40	19132,95	0,413333	1,14413E-05	6,021731	0,843042	0,904159
3.59.21	4,340000153	40	19237,11	0,413333	1,15036E-05	6,054513	0,847632	0,904159
4.09.21	4,360000134	40	19341,58	0,415238	1,1566E-05	6,087393	0,852235	0,904159
4.19.21	4,360000134	40	19446,21	0,415238	1,16286E-05	6,120326	0,856846	0,904159
4.29.21	4,380000114	40	19551,3	0,417143	1,16915E-05	6,1534	0,861476	0,904159
4.39.21	4,380000114	40	19656,25	0,417143	1,17542E-05	6,186429	0,8661	0,904159
4.49.21	4,380000114	40	19761,37	0,417143	1,18171E-05	6,219514	0,870732	0,904159
4.59.20	4,400000095	40	19866,79	0,419048	1,18801E-05	6,252692	0,875377	0,904159
5.09.20	4,400000095	40	19972,38	0,419048	1,19433E-05	6,285928	0,88003	0,904159
5.19.20	4,400000095	40	20077,98	0,419048	1,20064E-05	6,319163	0,884683	0,904159
5.29.20	4,400000095	40	20183,41	0,419048	1,20695E-05	6,352344	0,889328	0,904159
5.39.20	4,420000076	40	20289,01	0,420952	1,21326E-05	6,385581	0,893981	0,904159
5.49.20	4,420000076	40	20394,95	0,420952	1,21959E-05	6,418921	0,898649	0,904159
5.59.20	4,440000057	40	20501,21	0,422857	1,22595E-05	6,452364	0,903331	0,904159
6.09.20	4,440000057	40	20607,77	0,422857	1,23232E-05	6,485902	0,908026	0,904159
6.19.20	4,440000057	40	20714,33	0,422857	1,23869E-05	6,51944	0,912722	0,904159
6.29.20	4,440000057	40	20820,71	0,422857	1,24506E-05	6,552922	0,917409	0,904159
6.39.20	4,460000038	40	20927,56	0,424762	1,25145E-05	6,586553	0,922117	0,904159
6.49.20	4,460000038	40	21034,6	0,424762	1,25785E-05	6,620241	0,926834	0,904159
6.59.19	4,460000038	40	21141,46	0,424762	1,26424E-05	6,653874	0,931542	0,904159
7.09.20	4,460000038	40	21248,33	0,424762	1,27063E-05	6,687506	0,936251	0,904159
7.19.19	4,460000038	40	21355,19	0,424762	1,27702E-05	6,721139	0,940959	0,904159
7.29.20	4,480000019	40	21462,31	0,426667	1,28342E-05	6,754854	0,94568	0,904159
7.39.19	4,480000019	40	21569,83	0,426667	1,28985E-05	6,788694	0,950417	0,904159
7.49.19	4,480000019	40	21677,35	0,426667	1,29628E-05	6,822534	0,955155	0,904159
7.59.19	4,480000019	40	21784,98	0,426667	1,30272E-05	6,856409	0,959897	0,904159
8.09.19	4,5	40	21892,92	0,428571	1,30917E-05	6,890381	0,964653	0,904159
8.19.19	4,519999981	40	22001,13	0,430476	1,31564E-05	6,924438	0,969421	0,904159
8.29.19	4,519999981	40	22109,43	0,430476	1,32212E-05	6,958523	0,974193	0,904159
8.39.18	4,519999981	40	22217,91	0,430476	1,32861E-05	6,992666	0,978973	0,904159
8.49.19	4,539999962	40	22326,42	0,432381	1,3351E-05	7,026817	0,983754	0,904159
8.59.19	4,539999962	40	22435,38	0,432381	1,34161E-05	7,06111	0,988555	0,904159
9.09.19	4,539999962	40	22544,34	0,432381	1,34813E-05	7,095403	0,993356	0,904159
9.19.18	4,559999943	40	22653,49	0,434286	1,35465E-05	7,129755	0,998166	0,904159
9.29.18	4,559999943	40	22762,93	0,434286	1,3612E-05	7,164199	1,002988	0,904159
9.39.18	4,559999943	40	22872,19	0,434286	1,36773E-05	7,198586	1,007802	0,904159
9.49.18	4,539999962	40	22981,55	0,432381	1,37427E-05	7,233005	1,012621	0,904159
9.59.18	4,539999962	40	23090,51	0,432381	1,38079E-05	7,267298	1,017422	0,904159
10.09.18	4,559999943	40	23199,37	0,434286	1,3873E-05	7,301559	1,022218	0,904159
10.19.18	4,559999943	40	23308,81	0,434286	1,39384E-05	7,336004	1,027041	0,904159
10.29.18	4,559999943	40	23418,06	0,434286	1,40037E-05	7,37039	1,031855	0,904159
10.39.18	4,559999943	40	23527,32	0,434286	1,40691E-05	7,404777	1,036669	0,904159

APPENDICE 2

hh.mm.ss	V	mA	J	V/cm	kwh/cm3	kwh/tonn	euro/tonn	mA/cm2
16.59.07	4,860000134	50	131,249	0,462857	1,19144E-07	0,065464	0,009165	1,666667
17.09.07	5,139999866	50	282,839	0,489524	2,56753E-07	0,141073	0,01975	1,666667
17.19.07	5,199999809	50	437,887	0,495238	3,97501E-07	0,218407	0,030577	1,666667
17.29.08	5,21999979	50	594,222	0,497143	5,39417E-07	0,296383	0,041494	1,666667
17.39.07	5,239999771	50	750,903	0,499048	6,81648E-07	0,374532	0,052434	1,666667
17.49.07	5,260000229	50	908,644	0,500952	8,2484E-07	0,453209	0,063449	1,666667
17.59.07	5,260000229	50	1066,441	0,500952	9,68084E-07	0,531914	0,074468	1,666667
18.09.07	5,260000229	50	1223,978	0,500952	1,11109E-06	0,61049	0,085469	1,666667
18.19.07	5,260000229	50	1381,821	0,500952	1,25438E-06	0,689218	0,09649	1,666667
18.29.07	5,260000229	50	1539,459	0,500952	1,39748E-06	0,767844	0,107498	1,666667
18.39.06	5,260000229	50	1697,259	0,500952	1,54072E-06	0,84655	0,118517	1,666667
18.49.07	5,260000229	50	1855,059	0,500952	1,68397E-06	0,925257	0,129536	1,666667
18.59.07	5,260000229	50	2012,985	0,500952	1,82733E-06	1,004027	0,140564	1,666667
19.09.06	5,260000229	50	2170,522	0,500952	1,97034E-06	1,082602	0,151564	1,666667
19.19.06	5,260000229	50	2328,319	0,500952	2,11358E-06	1,161307	0,162583	1,666667
19.29.06	5,260000229	50	2485,593	0,500952	2,25635E-06	1,239752	0,173565	1,666667
19.39.06	5,260000229	50	2643,393	0,500952	2,39959E-06	1,318458	0,184584	1,666667
19.49.06	5,260000229	50	2801,193	0,500952	2,54284E-06	1,397165	0,195603	1,666667
19.59.06	5,260000229	50	2958,98	0,500952	2,68607E-06	1,475865	0,206621	1,666667
20.09.06	5,260000229	50	3116,78	0,500952	2,82932E-06	1,554572	0,21764	1,666667
20.19.06	5,260000229	50	3274,317	0,500952	2,97233E-06	1,633148	0,228641	1,666667
20.29.06	5,260000229	50	3432,117	0,500952	3,11557E-06	1,711854	0,23966	1,666667
20.39.05	5,239999771	50	3589,653	0,499048	3,25858E-06	1,790429	0,25066	1,666667
20.49.05	5,239999771	50	3746,853	0,499048	3,40128E-06	1,868837	0,261637	1,666667
20.59.06	5,239999771	50	3903,791	0,499048	3,54375E-06	1,947113	0,272596	1,666667
21.09.05	5,239999771	50	4060,651	0,499048	3,68614E-06	2,025351	0,283549	1,666667
21.19.05	5,239999771	50	4217,851	0,499048	3,82884E-06	2,103759	0,294526	1,666667
21.29.05	5,239999771	50	4375,051	0,499048	3,97154E-06	2,182166	0,305503	1,666667
21.39.05	5,239999771	50	4532,251	0,499048	4,11424E-06	2,260573	0,31648	1,666667
21.49.05	5,21999979	50	4689,112	0,497143	4,25664E-06	2,338812	0,327434	1,666667
21.59.05	5,21999979	50	4845,712	0,497143	4,39879E-06	2,41692	0,338369	1,666667
22.09.05	5,21999979	50	5002,194	0,497143	4,54084E-06	2,494969	0,349296	1,666667
22.19.05	5,199999809	50	5157,753	0,495238	4,68206E-06	2,572558	0,360158	1,666667
22.29.05	5,21999979	50	5313,941	0,497143	4,82384E-06	2,650461	0,371065	1,666667
22.39.04	5,21999979	50	5470,28	0,497143	4,96576E-06	2,728439	0,381981	1,666667
22.49.04	5,21999979	50	5626,88	0,497143	5,10792E-06	2,806547	0,392917	1,666667
22.59.04	5,21999979	50	5783,218	0,497143	5,24983E-06	2,884524	0,403833	1,666667
23.09.04	5,21999979	50	5939,818	0,497143	5,39199E-06	2,962633	0,414769	1,666667
23.19.04	5,199999809	50	6096,192	0,495238	5,53394E-06	3,040628	0,425688	1,666667
23.29.04	5,199999809	50	6251,932	0,495238	5,67532E-06	3,118307	0,436563	1,666667
23.39.04	5,199999809	50	6407,932	0,495238	5,81693E-06	3,196116	0,447456	1,666667
23.49.04	5,199999809	50	6563,152	0,495238	5,95784E-06	3,273536	0,458295	1,666667
23.59.04	5,199999809	50	6718,783	0,495238	6,09911E-06	3,351161	0,469163	1,666667
0.09.04	5,199999809	50	6874,746	0,495238	6,24069E-06	3,428951	0,480053	1,666667
0.19.04	5,199999809	50	7030,502	0,495238	6,38208E-06	3,506639	0,490929	1,666667
0.29.04	5,199999809	50	7186,236	0,495238	6,52345E-06	3,584315	0,501804	1,666667
0.39.03	5,199999809	50	7342,004	0,495238	6,66485E-06	3,662008	0,512681	1,666667
0.49.03	5,179999828	50	7497,66	0,493333	6,80615E-06	3,739645	0,52355	1,666667
0.59.03	5,199999809	50	7653,155	0,495238	6,94731E-06	3,817202	0,534408	1,666667
1.09.03	5,199999809	50	7808,756	0,495238	7,08856E-06	3,894812	0,545274	1,666667

1.19.03	5,179999828	50	7964,23	0,493333	7,22969E-06	3,972359	0,55613	1,666667
1.29.03	5,179999828	50	8119,371	0,493333	7,37053E-06	4,049739	0,566964	1,666667
1.39.03	5,159999847	50	8274,702	0,491429	7,51153E-06	4,127215	0,57781	1,666667
1.49.02	5,179999828	50	8429,989	0,493333	7,6525E-06	4,204668	0,588654	1,666667
1.59.02	5,159999847	50	8585,05	0,491429	7,79326E-06	4,282008	0,599481	1,666667
2.09.03	5,179999828	50	8740,358	0,493333	7,93424E-06	4,359472	0,610326	1,666667
2.19.03	5,179999828	50	8895,758	0,493333	8,07531E-06	4,436982	0,621177	1,666667
2.29.02	5,179999828	50	9050,898	0,493333	8,21614E-06	4,514362	0,632011	1,666667
2.39.02	5,179999828	50	9205,946	0,493333	8,35689E-06	4,591696	0,642837	1,666667
2.49.02	5,179999828	50	9361,346	0,493333	8,49795E-06	4,669205	0,653689	1,666667
2.59.02	5,179999828	50	9516,742	0,493333	8,63902E-06	4,746713	0,66454	1,666667
3.09.02	5,159999847	50	9671,647	0,491429	8,77964E-06	4,823976	0,675357	1,666667
3.19.02	5,159999847	50	9826,448	0,491429	8,92016E-06	4,901187	0,686166	1,666667
3.29.02	5,159999847	50	9981,439	0,491429	9,06086E-06	4,978492	0,696989	1,666667
3.39.02	5,159999847	50	10135,98	0,491429	9,20115E-06	5,055574	0,70778	1,666667
3.49.02	5,159999847	50	10290,78	0,491429	9,34167E-06	5,132783	0,71859	1,666667
3.59.01	5,159999847	50	10445,58	0,491429	9,48219E-06	5,209994	0,729399	1,666667
4.09.02	5,159999847	50	10600,38	0,491429	9,62271E-06	5,287204	0,740209	1,666667
4.19.01	5,159999847	50	10755,17	0,491429	9,76323E-06	5,36441	0,751017	1,666667
4.29.01	5,159999847	50	10909,97	0,491429	9,90375E-06	5,441621	0,761827	1,666667
4.39.01	5,159999847	50	11064,77	0,491429	1,00443E-05	5,518831	0,772636	1,666667
4.49.01	5,159999847	50	11219,57	0,491429	1,01848E-05	5,596042	0,783446	1,666667
4.59.01	5,159999847	50	11374,37	0,491429	1,03253E-05	5,673252	0,794255	1,666667
5.09.01	5,159999847	50	11529,17	0,491429	1,04658E-05	5,750462	0,805065	1,666667
5.19.01	5,159999847	50	11683,97	0,491429	1,06064E-05	5,827672	0,815874	1,666667
5.29.00	5,159999847	50	11838,76	0,491429	1,07469E-05	5,904879	0,826683	1,666667
5.39.01	5,139999866	50	11992,75	0,489524	1,08867E-05	5,981681	0,837435	1,666667
5.49.01	5,119999886	50	12146,79	0,487619	1,10265E-05	6,058513	0,848192	1,666667
5.59.00	5,139999866	50	12300,94	0,489524	1,11664E-05	6,135404	0,858956	1,666667
6.09.00	5,139999866	50	12455,14	0,489524	1,13064E-05	6,212315	0,869724	1,666667
6.19.00	5,139999866	50	12609,34	0,489524	1,14464E-05	6,289226	0,880492	1,666667
6.29.00	5,119999886	50	12763,2	0,487619	1,15861E-05	6,365967	0,891235	1,666667
6.39.00	5,139999866	50	12917,08	0,489524	1,17257E-05	6,442716	0,90198	1,666667
6.49.00	5,139999866	50	13071,02	0,489524	1,18655E-05	6,519499	0,91273	1,666667
6.59.00	5,139999866	50	13225,11	0,489524	1,20054E-05	6,596353	0,923489	1,666667
7.09.00	5,139999866	50	13378,86	0,489524	1,21449E-05	6,673041	0,934226	1,666667
7.19.00	5,139999866	50	13532,57	0,489524	1,22845E-05	6,749706	0,944959	1,666667
7.29.00	5,119999886	50	13686,32	0,487619	1,2424E-05	6,826395	0,955695	1,666667
7.39.00	5,119999886	50	13839,92	0,487619	1,25635E-05	6,903007	0,966421	1,666667
7.49.00	5,119999886	50	13993,52	0,487619	1,27029E-05	6,979619	0,977147	1,666667
7.58.59	5,099999905	50	14146,71	0,485714	1,2842E-05	7,056026	0,987844	1,666667
8.08.59	5,099999905	50	14299,61	0,485714	1,29808E-05	7,132287	0,99852	1,666667
8.19.00	5,099999905	50	14452,61	0,485714	1,31197E-05	7,2086	1,009204	1,666667
8.28.59	5,099999905	50	14605,61	0,485714	1,32585E-05	7,284912	1,019888	1,666667
8.38.59	5,099999905	50	14758,35	0,485714	1,33972E-05	7,361098	1,030554	1,666667
8.48.59	5,099999905	50	14910,89	0,485714	1,35357E-05	7,437181	1,041205	1,666667
8.58.59	5,079999924	50	15063,33	0,48381	1,3674E-05	7,513212	1,05185	1,666667
9.08.59	5,079999924	50	15215,73	0,48381	1,38124E-05	7,589225	1,062492	1,666667
9.18.59	5,059999943	50	15367,87	0,481905	1,39505E-05	7,66511	1,073115	1,666667
9.28.59	5,079999924	50	15519,87	0,48381	1,40885E-05	7,740924	1,083729	1,666667
9.38.59	5,079999924	50	15671,76	0,48381	1,42264E-05	7,816683	1,094336	1,666667
9.48.58	5,059999943	50	15823,88	0,481905	1,43645E-05	7,892557	1,104958	1,666667
9.58.58	5,059999943	50	15975,68	0,481905	1,45023E-05	7,968271	1,115558	1,666667

10.08.58	5,059999943	50	16127,29	0,481905	1,46399E-05	8,043892	1,126145	1,666667
10.18.58	5,059999943	50	16278,84	0,481905	1,47775E-05	8,119479	1,136727	1,666667
10.28.58	5,039999962	50	16430,46	0,48	1,49151E-05	8,195101	1,147314	1,666667
10.38.58	5,039999962	50	16581,66	0,48	1,50523E-05	8,270517	1,157872	1,666667
10.48.58	5,019999981	50	16732,27	0,478095	1,51891E-05	8,34564	1,16839	1,666667
10.58.57	5,019999981	50	16882,62	0,478095	1,53255E-05	8,420629	1,178888	1,666667
11.08.58	5	50	17032,56	0,47619	1,54617E-05	8,495414	1,189358	1,666667
11.18.58	4,980000019	50	17182,34	0,474286	1,55976E-05	8,57012	1,199817	1,666667
11.28.58	4,960000038	50	17331,55	0,472381	1,57331E-05	8,644546	1,210236	1,666667
11.38.58	4,920000076	50	17479,9	0,468571	1,58677E-05	8,718538	1,220595	1,666667
11.48.57	4,880000114	50	17627,27	0,464762	1,60015E-05	8,79204	1,230886	1,666667
11.58.57	4,800000191	50	17772,34	0,457143	1,61332E-05	8,864399	1,241016	1,666667
12.08.57	4,78000021	50	17915,94	0,455238	1,62636E-05	8,936023	1,251043	1,666667
12.18.57	4,739999771	50	18058,69	0,451429	1,63931E-05	9,007224	1,261011	1,666667
12.28.57	4,760000229	50	18200,67	0,453333	1,6522E-05	9,078037	1,270925	1,666667
12.38.57	4,940000057	50	18346,8	0,470476	1,66547E-05	9,150928	1,28113	1,666667
12.48.57	4,980000019	50	18495,86	0,474286	1,679E-05	9,225274	1,291538	1,666667
12.58.57	4,980000019	50	18645,62	0,474286	1,69259E-05	9,299968	1,301995	1,666667
13.08.56	4,980000019	50	18794,52	0,474286	1,70611E-05	9,374236	1,312393	1,666667
13.18.57	4,940000057	50	18943,21	0,470476	1,71961E-05	9,448397	1,322776	1,666667
13.28.56	4,900000095	50	19090,92	0,466667	1,73302E-05	9,522075	1,33309	1,666667
13.38.56	4,860000134	50	19237,07	0,462857	1,74628E-05	9,594971	1,343296	1,666667
13.48.56	4,800000191	50	19381,91	0,457143	1,75943E-05	9,66721	1,353409	1,666667
13.58.56	4,78000021	50	19525,48	0,455238	1,77247E-05	9,738821	1,363435	1,666667
14.08.56	4,760000229	50	19668,37	0,453333	1,78544E-05	9,810091	1,373413	1,666667
14.18.56	4,739999771	50	19810,6	0,451429	1,79835E-05	9,881031	1,383344	1,666667
14.28.56	4,739999771	50	19952,8	0,451429	1,81126E-05	9,951956	1,393274	1,666667
14.38.56	4,739999771	50	20094,76	0,451429	1,82414E-05	10,02276	1,403187	1,666667
14.48.56	4,739999771	50	20236,96	0,451429	1,83705E-05	10,09369	1,413116	1,666667
14.58.56	4,739999771	50	20378,92	0,451429	1,84994E-05	10,1645	1,42303	1,666667
15.08.55	4,739999771	50	20520,88	0,451429	1,86283E-05	10,2353	1,432943	1,666667
15.18.55	4,739999771	50	20663,09	0,451429	1,87573E-05	10,30623	1,442872	1,666667
15.28.55	4,739999771	50	20805,05	0,451429	1,88862E-05	10,37704	1,452785	1,666667
15.38.55	4,760000229	50	20947,6	0,453333	1,90156E-05	10,44814	1,462739	1,666667
15.48.55	4,78000021	50	21090,41	0,455238	1,91453E-05	10,51937	1,472712	1,666667
15.58.55	4,78000021	50	21233,58	0,455238	1,92752E-05	10,59078	1,482709	1,666667
16.08.55	4,800000191	50	21377,07	0,457143	1,94055E-05	10,66235	1,492729	1,666667
16.18.55	4,820000172	50	21521,5	0,459048	1,95366E-05	10,73438	1,502814	1,666667
16.28.55	4,840000153	50	21666,15	0,460952	1,96679E-05	10,80653	1,512915	1,666667
16.38.54	4,840000153	50	21811,35	0,460952	1,97997E-05	10,87896	1,523054	1,666667
16.48.55	4,860000134	50	21956,87	0,462857	1,99318E-05	10,95154	1,533216	1,666667
16.58.55	4,860000134	50	22102,67	0,462857	2,00642E-05	11,02426	1,543396	1,666667
17.08.54	4,900000095	50	22249,36	0,466667	2,01973E-05	11,09742	1,553639	1,666667
17.18.54	4,900000095	50	22396,36	0,466667	2,03308E-05	11,17074	1,563904	1,666667
17.28.54	4,659999847	50	22534,78	0,44381	2,04564E-05	11,23978	1,57357	1,666667
17.38.54	4,820000172	50	22676,86	0,459048	2,05854E-05	11,31065	1,583491	1,666667
17.48.54	4,960000038	50	22823,38	0,472381	2,07184E-05	11,38373	1,593723	1,666667
17.58.54	5,059999943	50	22973,76	0,481905	2,08549E-05	11,45874	1,604223	1,666667
18.08.54	5,119999886	50	23126,67	0,487619	2,09937E-05	11,53501	1,614901	1,666667
18.18.53	5,159999847	50	23281,1	0,491429	2,11339E-05	11,61203	1,625685	1,666667
18.28.54	5,179999828	50	23435,85	0,493333	2,12744E-05	11,68921	1,63649	1,666667
18.38.53	5,179999828	50	23591,25	0,493333	2,14154E-05	11,76672	1,647341	1,666667
18.48.54	5,179999828	50	23746,65	0,493333	2,15565E-05	11,84423	1,658193	1,666667

18.58.54	5,199999809	50	23902,44	0,495238	2,16979E-05	11,92194	1,669072	1,666667
19.08.53	5,199999809	50	24058,44	0,495238	2,18395E-05	11,99975	1,679965	1,666667
19.18.53	5,199999809	50	24214,44	0,495238	2,19812E-05	12,07756	1,690858	1,666667
19.28.53	5,21999979	50	24370,63	0,497143	2,21229E-05	12,15546	1,701764	1,666667
19.38.53	5,239999771	50	24527,12	0,499048	2,2265E-05	12,23351	1,712692	1,666667
19.48.53	5,239999771	50	24684,32	0,499048	2,24077E-05	12,31192	1,723669	1,666667
19.58.53	5,260000229	50	24841,92	0,500952	2,25508E-05	12,39053	1,734674	1,666667
20.08.53	5,260000229	50	24999,72	0,500952	2,2694E-05	12,46923	1,745693	1,666667
20.18.53	5,260000229	50	25157,26	0,500952	2,2837E-05	12,54781	1,756693	1,666667
20.28.53	5,28000021	50	25315,44	0,502857	2,29806E-05	12,62671	1,767739	1,666667
20.38.53	5,300000191	50	25473,94	0,504762	2,31245E-05	12,70576	1,778807	1,666667
20.48.53	5,320000172	50	25633,19	0,506667	2,32691E-05	12,78519	1,789927	1,666667
20.58.52	5,320000172	50	25792,77	0,506667	2,34139E-05	12,86479	1,80107	1,666667
21.08.52	5,340000153	50	25952,78	0,508571	2,35592E-05	12,9446	1,812244	1,666667
21.18.52	5,340000153	50	26112,71	0,508571	2,37044E-05	13,02437	1,823412	1,666667
21.28.52	5,360000134	50	26273,43	0,510476	2,38502E-05	13,10453	1,834634	1,666667
21.38.52	5,380000114	50	26434,62	0,512381	2,39966E-05	13,18493	1,84589	1,666667
21.48.52	5,400000095	50	26595,86	0,514286	2,41429E-05	13,26535	1,857149	1,666667
21.58.52	5,400000095	50	26757,58	0,514286	2,42897E-05	13,34601	1,868442	1,666667
22.08.52	5,420000076	50	26919,87	0,51619	2,44371E-05	13,42696	1,879774	1,666667
22.18.52	5,420000076	50	27082,2	0,51619	2,45844E-05	13,50792	1,891109	1,666667
22.28.51	5,440000057	50	27245,38	0,518095	2,47326E-05	13,58932	1,902504	1,666667
22.38.51	5,460000038	50	27409,02	0,52	2,48811E-05	13,67094	1,913931	1,666667
22.48.51	5,480000019	50	27572,64	0,521905	2,50296E-05	13,75254	1,925356	1,666667
22.58.51	5,5	50	27737,38	0,52381	2,51792E-05	13,83471	1,936859	1,666667
23.08.51	5,519999981	50	27902,54	0,525714	2,53291E-05	13,91709	1,948392	1,666667
23.18.51	5,539999962	50	28068,34	0,527619	2,54796E-05	13,99979	1,95997	1,666667
23.28.51	5,539999962	50	28234,26	0,527619	2,56302E-05	14,08254	1,971556	1,666667
23.38.51	5,579999924	50	28400,98	0,531429	2,57816E-05	14,1657	1,983198	1,666667
23.48.51	5,579999924	50	28568,38	0,531429	2,59335E-05	14,2492	1,994887	1,666667
23.58.51	5,599999905	50	28735,96	0,533333	2,60857E-05	14,33278	2,006589	1,666667
0.08.51	5,619999886	50	28904,22	0,535238	2,62384E-05	14,4167	2,018339	1,666667
0.18.51	5,639999866	50	29072,98	0,537143	2,63916E-05	14,50088	2,030123	1,666667
0.28.50	5,639999866	50	29242,18	0,537143	2,65452E-05	14,58527	2,041938	1,666667
0.38.50	5,679999828	50	29412,25	0,540952	2,66996E-05	14,6701	2,053814	1,666667
0.48.50	5,699999809	50	29582,94	0,542857	2,68545E-05	14,75523	2,065733	1,666667
0.58.50	5,71999979	50	29754,25	0,544762	2,701E-05	14,84067	2,077694	1,666667
1.08.50	5,739999771	50	29926	0,546667	2,71659E-05	14,92634	2,089688	1,666667
1.18.50	5,760000229	50	30098,52	0,548571	2,73226E-05	15,01239	2,101735	1,666667
1.28.50	5,78000021	50	30271,57	0,550476	2,74796E-05	15,0987	2,113818	1,666667
1.38.50	5,800000191	50	30445,01	0,552381	2,76371E-05	15,18521	2,125929	1,666667
1.48.50	5,820000172	50	30619,04	0,554286	2,77951E-05	15,27201	2,138081	1,666667
1.58.50	5,840000153	50	30793,95	0,55619	2,79538E-05	15,35925	2,150295	1,666667
2.08.50	5,860000134	50	30969,4	0,558095	2,81131E-05	15,44676	2,162547	1,666667
2.18.50	5,880000114	50	31145,48	0,56	2,82729E-05	15,53459	2,174842	1,666667
2.28.49	5,900000095	50	31322,13	0,561905	2,84333E-05	15,62269	2,187177	1,666667
2.38.49	5,920000076	50	31499,3	0,56381	2,85941E-05	15,71107	2,199549	1,666667
2.48.49	5,940000057	50	31677,3	0,565714	2,87557E-05	15,79985	2,211979	1,666667
2.58.49	5,960000038	50	31855,55	0,567619	2,89175E-05	15,88875	2,224425	1,666667
3.08.49	5,980000019	50	32034,57	0,569524	2,908E-05	15,97804	2,236926	1,666667
3.18.49	6	50	32214,05	0,571429	2,9243E-05	16,06757	2,249459	1,666667
3.28.49	6,019999981	50	32394,62	0,573333	2,94069E-05	16,15762	2,262067	1,666667
3.38.49	6,039999962	50	32575,7	0,575238	2,95713E-05	16,24794	2,274712	1,666667

3.48.49	6,059999943	50	32757,44	0,577143	2,97362E-05	16,33859	2,287403	1,666667
3.58.48	6,099999905	50	32939,95	0,580952	2,99019E-05	16,42962	2,300147	1,666667
4.08.49	6,119999886	50	33123,06	0,582857	3,00681E-05	16,52095	2,312933	1,666667
4.18.48	6,139999866	50	33306,9	0,584762	3,0235E-05	16,61265	2,325771	1,666667
4.28.48	6,159999847	50	33491,26	0,586667	3,04024E-05	16,7046	2,338644	1,666667
4.38.48	6,179999828	50	33676,05	0,588571	3,05701E-05	16,79677	2,351548	1,666667
4.48.48	6,199999809	50	33861,64	0,590476	3,07386E-05	16,88934	2,364507	1,666667
4.58.48	6,21999979	50	34047,98	0,592381	3,09077E-05	16,98228	2,377519	1,666667
5.08.48	6,260000229	50	34234,69	0,59619	3,10772E-05	17,07541	2,390557	1,666667
5.18.48	6,28000021	50	34422,61	0,598095	3,12478E-05	17,16914	2,403679	1,666667
5.28.48	6,28000021	50	34611,01	0,598095	3,14189E-05	17,26311	2,416835	1,666667
5.38.47	6,320000172	50	34800,01	0,601905	3,15904E-05	17,35737	2,430032	1,666667
5.48.48	6,340000153	50	34989,73	0,60381	3,17626E-05	17,452	2,44328	1,666667
5.58.48	6,360000134	50	35180,14	0,605714	3,19355E-05	17,54698	2,456577	1,666667
6.08.47	6,380000114	50	35371,09	0,607619	3,21088E-05	17,64222	2,46991	1,666667
6.18.47	6,400000095	50	35562,26	0,609524	3,22824E-05	17,73757	2,483259	1,666667
6.28.47	6,420000076	50	35754,66	0,611429	3,2457E-05	17,83353	2,496695	1,666667
6.38.47	6,440000057	50	35947,64	0,613333	3,26322E-05	17,92978	2,51017	1,666667
6.48.47	6,460000038	50	36140,96	0,615238	3,28077E-05	18,02621	2,523669	1,666667
6.58.47	6,480000019	50	36334,94	0,617143	3,29838E-05	18,12296	2,537214	1,666667
7.08.47	6,5	50	36529,07	0,619048	3,316E-05	18,21979	2,55077	1,666667
7.18.47	6,519999981	50	36724,3	0,620952	3,33372E-05	18,31716	2,564403	1,666667
7.28.47	6,519999981	50	36919,85	0,620952	3,35147E-05	18,4147	2,578058	1,666667
7.38.47	6,539999962	50	37115,93	0,622857	3,36927E-05	18,5125	2,59175	1,666667
7.48.46	6,559999943	50	37312,14	0,624762	3,38709E-05	18,61036	2,605451	1,666667
7.58.47	6,559999943	50	37509,02	0,624762	3,40496E-05	18,70856	2,619199	1,666667
8.08.46	6,579999924	50	37706,39	0,626667	3,42288E-05	18,80701	2,632981	1,666667
8.18.46	6,599999905	50	37904,13	0,628571	3,44083E-05	18,90563	2,646788	1,666667
8.28.46	6,619999886	50	38102,11	0,630476	3,4588E-05	19,00438	2,660613	1,666667
8.38.46	6,619999886	50	38300,47	0,630476	3,4768E-05	19,10332	2,674464	1,666667
8.48.46	6,619999886	50	38499,09	0,630476	3,49483E-05	19,20238	2,688334	1,666667
8.58.46	6,619999886	50	38697,71	0,630476	3,51286E-05	19,30145	2,702203	1,666667
9.08.46	6,599999905	50	38895,95	0,628571	3,53086E-05	19,40033	2,716046	1,666667
9.18.46	6,559999943	50	39092,64	0,624762	3,54872E-05	19,49843	2,729781	1,666667
9.28.45	6,5	50	39288,42	0,619048	3,56649E-05	19,59608	2,743451	1,666667
9.38.46	6,480000019	50	39483,08	0,617143	3,58416E-05	19,69317	2,757044	1,666667
9.48.45	6,460000038	50	39677,2	0,615238	3,60178E-05	19,79	2,7706	1,666667
9.58.45	6,480000019	50	39871,08	0,617143	3,61938E-05	19,8867	2,784138	1,666667
10.08.45	6,480000019	50	40065,16	0,617143	3,637E-05	19,9835	2,79769	1,666667
10.18.45	6,480000019	50	40259,56	0,617143	3,65464E-05	20,08046	2,811265	1,666667
10.28.45	6,519999981	50	40454,74	0,620952	3,67236E-05	20,17781	2,824894	1,666667
10.38.45	6,519999981	50	40650,01	0,620952	3,69009E-05	20,27521	2,838529	1,666667
10.48.45	6,539999962	50	40845,96	0,622857	3,70788E-05	20,37294	2,852212	1,666667
10.58.45	6,559999943	50	41042,55	0,624762	3,72572E-05	20,471	2,865939	1,666667
11.08.44	6,579999924	50	41239,56	0,626667	3,74361E-05	20,56926	2,879697	1,666667
11.18.44	6,599999905	50	41437,21	0,628571	3,76155E-05	20,66785	2,893499	1,666667
11.28.44	6,619999886	50	41635,31	0,630476	3,77953E-05	20,76665	2,907331	1,666667
11.38.45	6,639999866	50	41834	0,632381	3,79757E-05	20,86575	2,921205	1,666667
11.48.44	6,659999847	50	42033,18	0,634286	3,81565E-05	20,9651	2,935114	1,666667
11.58.44	6,659999847	50	42232,9	0,634286	3,83378E-05	21,06471	2,94906	1,666667
12.08.44	6,679999828	50	42432,91	0,63619	3,85193E-05	21,16447	2,963026	1,666667
12.18.44	6,699999809	50	42633,38	0,638095	3,87013E-05	21,26447	2,977025	1,666667
12.28.44	6,71999979	50	42834,62	0,64	3,8884E-05	21,36484	2,991077	1,666667

12.38.44	6,739999771	50	43035,41	0,641905	3,90663E-05	21,46498	3,005098	1,666667
12.48.44	6,760000229	50	43237,66	0,64381	3,92499E-05	21,56586	3,019221	1,666667
12.58.44	6,760000229	50	43440,37	0,64381	3,94339E-05	21,66697	3,033376	1,666667
13.08.44	6,800000191	50	43643,6	0,647619	3,96184E-05	21,76834	3,047567	1,666667
13.18.44	6,800000191	50	43847,6	0,647619	3,98036E-05	21,87009	3,061812	1,666667
13.28.43	6,820000172	50	44052,12	0,649524	3,99892E-05	21,9721	3,076094	1,666667
13.38.43	6,840000153	50	44257,04	0,651429	4,01752E-05	22,07431	3,090403	1,666667
13.48.43	6,860000134	50	44462,46	0,653333	4,03617E-05	22,17676	3,104747	1,666667
13.58.43	6,860000134	50	44667,77	0,653333	4,05481E-05	22,27916	3,119083	1,666667
14.08.43	6,880000114	50	44873,34	0,655238	4,07347E-05	22,3817	3,133438	1,666667
14.18.43	6,900000095	50	45079,88	0,657143	4,09222E-05	22,48472	3,14786	1,666667
14.28.43	6,900000095	50	45286,88	0,657143	4,11101E-05	22,58796	3,162315	1,666667
14.38.43	6,920000076	50	45494,19	0,659048	4,12983E-05	22,69137	3,176791	1,666667
14.48.43	6,940000057	50	45701,96	0,660952	4,14869E-05	22,795	3,1913	1,666667
14.58.43	6,960000038	50	45910,34	0,662857	4,16761E-05	22,89893	3,20585	1,666667
15.08.42	6,960000038	50	46119,17	0,662857	4,18656E-05	23,00309	3,220433	1,666667
15.18.42	7	50	46328,28	0,666667	4,20554E-05	23,10739	3,235034	1,666667
15.28.42	7,039999962	50	46538,09	0,670476	4,22459E-05	23,21204	3,249685	1,666667
15.38.42	7,039999962	50	46749,19	0,670476	4,24375E-05	23,31733	3,264426	1,666667
15.48.42	7,059999943	50	46960,03	0,672381	4,26289E-05	23,42249	3,279149	1,666667
15.58.42	7,079999924	50	47172,17	0,674286	4,28215E-05	23,5283	3,293962	1,666667
16.08.42	7,099999905	50	47384,93	0,67619	4,30146E-05	23,63442	3,308819	1,666667
16.18.42	7,139999866	50	47598,4	0,68	4,32084E-05	23,74089	3,323725	1,666667
16.28.42	7,159999847	50	47812,8	0,681905	4,34031E-05	23,84783	3,338696	1,666667
16.38.42	7,179999828	50	48027,91	0,68381	4,35983E-05	23,95512	3,353717	1,666667
16.48.42	7,21999979	50	48243,89	0,687619	4,37944E-05	24,06285	3,368799	1,666667
16.58.41	7,239999771	50	48460,75	0,689524	4,39912E-05	24,17101	3,383941	1,666667
17.08.41	7,28000021	50	48678,25	0,693333	4,41887E-05	24,27949	3,399129	1,666667
17.18.41	7,300000191	50	48897,03	0,695238	4,43873E-05	24,38862	3,414406	1,666667
17.28.41	7,340000153	50	49116,65	0,699048	4,45866E-05	24,49816	3,429742	1,666667
17.38.41	7,360000134	50	49337,24	0,700952	4,47869E-05	24,60818	3,445146	1,666667
17.48.41	7,159999847	50	49556,18	0,681905	4,49856E-05	24,71738	3,460433	1,666667
17.58.41	7,440000057	50	49775,65	0,708571	4,51849E-05	24,82685	3,475759	1,666667
18.08.41	7,679999828	50	50002,76	0,731429	4,5391E-05	24,94013	3,491618	1,666667
18.18.41	7,78000021	50	50234,41	0,740952	4,56013E-05	25,05567	3,507793	1,666667
18.28.41	7,800000191	50	50468,43	0,742857	4,58137E-05	25,17239	3,524134	1,666667
18.38.40	7,840000153	50	50703,11	0,746667	4,60268E-05	25,28944	3,540522	1,666667
18.48.40	7,860000134	50	50938,46	0,748571	4,62404E-05	25,40683	3,556956	1,666667
18.58.40	7,900000095	50	51174,49	0,752381	4,64547E-05	25,52456	3,573438	1,666667
19.08.40	7,900000095	50	51410,94	0,752381	4,66693E-05	25,64249	3,589949	1,666667
19.18.40	7,920000076	50	51648,03	0,754286	4,68846E-05	25,76075	3,606505	1,666667
19.28.40	7,940000057	50	51886,1	0,75619	4,71007E-05	25,87949	3,623128	1,666667
19.38.40	7,960000038	50	52124,46	0,758095	4,7317E-05	25,99838	3,639773	1,666667
19.48.40	7,980000019	50	52363,77	0,76	4,75343E-05	26,11774	3,656483	1,666667
19.58.40	8,020000458	50	52603,55	0,76381	4,77519E-05	26,23733	3,673227	1,666667
20.08.39	8,039999962	50	52844,1	0,765714	4,79703E-05	26,35731	3,690024	1,666667
20.18.40	8,039999962	50	53085,32	0,765714	4,81893E-05	26,47763	3,706869	1,666667
20.28.40	8,039999962	50	53326,57	0,765714	4,84083E-05	26,59796	3,723714	1,666667
20.38.40	8,079999924	50	53568,54	0,769524	4,86279E-05	26,71865	3,74061	1,666667
20.48.39	8,079999924	50	53810,93	0,769524	4,8848E-05	26,83955	3,757537	1,666667
20.58.39	8,039999962	50	54052,68	0,765714	4,90674E-05	26,96013	3,774418	1,666667
21.08.39	8,039999962	50	54293,92	0,765714	4,92864E-05	27,08045	3,791263	1,666667
21.18.39	8,020000458	50	54534,9	0,76381	4,95052E-05	27,20065	3,80809	1,666667

21.28.39	8,020000458	50	54775,45	0,76381	4,97235E-05	27,32062	3,824887	1,666667
21.38.39	8	50	55015,61	0,761905	4,99416E-05	27,44041	3,841658	1,666667
21.48.39	8,020000458	50	55255,36	0,76381	5,01592E-05	27,55999	3,858399	1,666667
21.58.39	8,039999962	50	55496,04	0,765714	5,03777E-05	27,68003	3,875205	1,666667
22.08.39	8	50	55737,11	0,761905	5,05965E-05	27,80028	3,892039	1,666667
22.18.38	8,039999962	50	55978,14	0,765714	5,08153E-05	27,9205	3,908869	1,666667
22.28.39	8,06000042	50	56219,95	0,767619	5,10348E-05	28,04111	3,925755	1,666667
22.38.38	8,100000381	50	56462,41	0,771429	5,12549E-05	28,16204	3,942685	1,666667
22.48.39	8,119999886	50	56705,22	0,773333	5,14753E-05	28,28315	3,95964	1,666667
22.58.39	8,159999847	50	56949,41	0,777143	5,1697E-05	28,40494	3,976692	1,666667
23.08.38	8,180000305	50	57194,26	0,779048	5,19193E-05	28,52707	3,99379	1,666667
23.18.38	8,220000267	50	57440,14	0,782857	5,21425E-05	28,6497	4,010959	1,666667
23.28.38	8,239999771	50	57687,02	0,784762	5,23666E-05	28,77284	4,028198	1,666667
23.38.38	8,279999733	50	57934,75	0,788571	5,25915E-05	28,8964	4,045497	1,666667
23.48.38	8,300000191	50	58183,21	0,790476	5,2817E-05	29,02033	4,062847	1,666667
23.58.37	8,319999695	50	58432,5	0,792381	5,30433E-05	29,14467	4,080254	1,666667
0.08.38	8,359999657	50	58682,83	0,79619	5,32705E-05	29,26953	4,097734	1,666667
0.18.37	8,380000114	50	58933,96	0,798095	5,34985E-05	29,39479	4,11527	1,666667
0.28.38	8,43999958	50	59186,3	0,803809	5,37276E-05	29,52065	4,132891	1,666667
0.38.38	8,43999958	50	59439,52	0,803809	5,39574E-05	29,64695	4,150572	1,666667
0.48.37	8,479999542	50	59693,56	0,807619	5,41881E-05	29,77366	4,168312	1,666667
0.58.37	8,520000458	50	59948,52	0,811429	5,44195E-05	29,90082	4,186115	1,666667
1.08.37	8,539999962	50	60204,53	0,813333	5,46519E-05	30,02851	4,203992	1,666667
1.18.37	8,579999924	50	60461,55	0,817143	5,48852E-05	30,15671	4,22194	1,666667
1.28.37	8,600000381	50	60719,36	0,819048	5,51192E-05	30,2853	4,239942	1,666667
1.38.37	8,619999886	50	60977,37	0,820952	5,53535E-05	30,41399	4,257958	1,666667
1.48.37	8,640000343	50	61236,2	0,822857	5,55884E-05	30,54308	4,276032	1,666667
1.58.37	8,640000343	50	61494,66	0,822857	5,5823E-05	30,672	4,29408	1,666667
2.08.37	8,680000305	50	61754,33	0,826667	5,60588E-05	30,80152	4,312212	1,666667
2.18.36	8,699999809	50	62015,09	0,828571	5,62955E-05	30,93158	4,330421	1,666667
2.28.36	8,760000229	50	62276,58	0,834286	5,65328E-05	31,062	4,34868	1,666667
2.38.36	8,779999733	50	62539,24	0,83619	5,67713E-05	31,19301	4,367021	1,666667
2.48.36	8,800000191	50	62803,32	0,838095	5,7011E-05	31,32472	4,385461	1,666667
2.58.36	8,840000153	50	63067,07	0,841905	5,72504E-05	31,45628	4,403879	1,666667
3.08.36	8,880000114	50	63332,49	0,845714	5,74914E-05	31,58866	4,422413	1,666667
3.18.36	8,899999619	50	63599,25	0,847619	5,77335E-05	31,72172	4,441041	1,666667
3.28.36	8,93999958	50	63867,04	0,851429	5,79766E-05	31,85528	4,459739	1,666667
3.38.36	8,979999542	50	64136,03	0,855238	5,82208E-05	31,98945	4,478523	1,666667
3.48.36	9,020000458	50	64406,16	0,859048	5,8466E-05	32,12418	4,497385	1,666667
3.58.36	9,039999962	50	64676,97	0,860952	5,87118E-05	32,25926	4,516296	1,666667
4.08.35	9,100000381	50	64949,14	0,866667	5,89589E-05	32,39501	4,535301	1,666667
4.18.36	9,140000343	50	65222,52	0,870476	5,92071E-05	32,53136	4,554391	1,666667
4.28.35	9,159999847	50	65496,52	0,872381	5,94558E-05	32,66803	4,573524	1,666667
4.38.35	9,180000305	50	65771,66	0,874286	5,97056E-05	32,80526	4,592736	1,666667
4.48.35	9,239999771	50	66047,81	0,88	5,99563E-05	32,943	4,61202	1,666667
4.58.35	9,260000229	50	66324,91	0,881905	6,02078E-05	33,08121	4,631369	1,666667
5.08.35	9,319999695	50	66603,59	0,887619	6,04608E-05	33,2202	4,650829	1,666667
5.18.35	9,319999695	50	66883,23	0,887619	6,07146E-05	33,35969	4,670356	1,666667
5.28.35	9,399999619	50	67163,14	0,895238	6,09687E-05	33,4993	4,689901	1,666667
5.38.35	9,43999958	50	67445,72	0,899048	6,12252E-05	33,64024	4,709633	1,666667
5.48.34	9,479999542	50	67729,31	0,902857	6,14827E-05	33,78169	4,729436	1,666667
5.58.34	9,479999542	50	68013,71	0,902857	6,17408E-05	33,92354	4,749295	1,666667
6.08.34	9,460000038	50	68298,17	0,900952	6,19991E-05	34,06542	4,769159	1,666667

6.18.34	9,539999962	50	68583,2	0,908571	6,22578E-05	34,20759	4,789062	1,666667
6.28.34	9,659999847	50	68870,87	0,92	6,25189E-05	34,35107	4,809149	1,666667
6.38.34	9,699999809	50	69160,71	0,92381	6,27821E-05	34,49563	4,829389	1,666667
6.48.34	9,779999733	50	69453,21	0,931429	6,30476E-05	34,64153	4,849814	1,666667
6.58.34	9,779999733	50	69746,64	0,931429	6,33139E-05	34,78788	4,870303	1,666667
7.08.34	9,859999657	50	70040,89	0,939048	6,35811E-05	34,93465	4,89085	1,666667
7.18.33	9,920000076	50	70337,64	0,944762	6,38504E-05	35,08266	4,911572	1,666667
7.28.33	9,979999542	50	70635,45	0,950476	6,41208E-05	35,23119	4,932367	1,666667
7.38.34	10	50	70935,6	0,952381	6,43932E-05	35,3809	4,953327	1,666667
7.48.33	10,07999992	50	71237,1	0,96	6,46669E-05	35,53129	4,97438	1,666667
7.58.33	9,920000076	50	71538,03	0,944762	6,49401E-05	35,68138	4,995393	1,666667
8.08.33	9,880000114	50	71834,24	0,940952	6,5209E-05	35,82912	5,016077	1,666667
8.18.33	10	50	72132,95	0,952381	6,54802E-05	35,97811	5,036935	1,666667
8.28.33	10,19999981	50	72438,13	0,971429	6,57572E-05	36,13033	5,058246	1,666667
8.38.33	10,22000027	50	72744,38	0,973333	6,60352E-05	36,28308	5,079631	1,666667
8.48.33	10,03999996	50	73050,4	0,95619	6,6313E-05	36,43571	5,101	1,666667
8.58.33	10,19999981	50	73353,53	0,971429	6,65882E-05	36,58691	5,122167	1,666667
9.08.33	10,26000023	50	73660,56	0,977143	6,68669E-05	36,74005	5,143607	1,666667
9.18.32	10,38000011	50	73970,12	0,988571	6,71479E-05	36,89445	5,165222	1,666667
9.28.33	10,46000004	50	74282,77	0,99619	6,74317E-05	37,05039	5,187055	1,666667
9.38.33	10,39999962	50	74593,72	0,990476	6,7714E-05	37,20548	5,208767	1,666667
9.48.33	10,52000046	50	74907,88	1,001905	6,79992E-05	37,36218	5,230705	1,666667
9.58.32	10,61999989	50	75225,01	1,011429	6,8287E-05	37,52035	5,252849	1,666667
10.08.32	10,53999996	50	75542,39	1,00381	6,85752E-05	37,67866	5,275012	1,666667
10.18.32	10,64000034	50	75860,18	1,013333	6,88636E-05	37,83716	5,297203	1,666667
10.28.32	10,68000031	50	76178,47	1,017143	6,91526E-05	37,99592	5,319428	1,666667
10.38.32	10,81999969	50	76500,91	1,030476	6,94453E-05	38,15674	5,341944	1,666667
10.48.32	10,93999958	50	76826,03	1,041905	6,97404E-05	38,3189	5,364647	1,666667
10.58.32	11,02000046	50	77155,7	1,049524	7,00397E-05	38,48334	5,387667	1,666667
11.08.32	10,92000008	50	77478,7	1,04	7,03329E-05	38,64444	5,410222	1,666667
11.18.31	11,03999996	50	77808,22	1,051429	7,0632E-05	38,80879	5,433231	1,666667
11.28.31	11,10000038	50	78139,66	1,057143	7,09329E-05	38,97411	5,456376	1,666667
11.38.31	11,18000031	50	78473,4	1,064762	7,12358E-05	39,14057	5,47968	1,666667
11.48.31	11,15999985	50	78808,2	1,062857	7,15398E-05	39,30756	5,503058	1,666667
11.58.31	11,31999969	50	79145,57	1,078095	7,1846E-05	39,47583	5,526616	1,666667
12.08.31	11,11999989	50	79476,19	1,059048	7,21461E-05	39,64074	5,549703	1,666667

APPENDICE 3

hh.mm.ss	V	mA	J	V/cm	kwh/cm3	kwh/tonn	euro/tonn	mA/cm2
17.08.44	5,960000038	60	200,2922	0,567619	1,81819E-07	0,103306	0,014463	2,040816
17.18.43	6,019999981	60	415,7354	0,573333	3,77392E-07	0,214427	0,03002	2,040816
17.28.44	6,039999962	60	632,639	0,575238	5,74291E-07	0,326302	0,045682	2,040816
17.38.43	6,059999943	60	850,5686	0,577143	7,72121E-07	0,438705	0,061419	2,040816
17.48.43	6,059999943	60	1069,008	0,577143	9,70414E-07	0,551372	0,077192	2,040816
17.58.43	6,079999924	60	1287,443	0,579048	1,1687E-06	0,664036	0,092965	2,040816
18.08.43	6,079999924	60	1506,323	0,579048	1,3674E-06	0,776929	0,10877	2,040816
18.18.43	6,079999924	60	1725,203	0,579048	1,56609E-06	0,889823	0,124575	2,040816
18.28.43	6,079999924	60	1944,083	0,579048	1,76478E-06	1,002717	0,14038	2,040816
18.38.43	6,079999924	60	2162,963	0,579048	1,96347E-06	1,11561	0,156185	2,040816
18.48.42	6,059999943	60	2381,087	0,577143	2,16148E-06	1,228114	0,171936	2,040816
18.58.43	6,059999943	60	2598,883	0,577143	2,35919E-06	1,340449	0,187663	2,040816

19.08.43	6,059999943	60	2817,043	0,577143	2,55723E-06	1,452971	0,203416	2,040816
19.18.43	6,039999962	60	3034,406	0,575238	2,75454E-06	1,565082	0,219112	2,040816
19.28.43	6,039999962	60	3251,484	0,575238	2,9516E-06	1,677046	0,234786	2,040816
19.38.43	6,019999981	60	3467,962	0,573333	3,14811E-06	1,788701	0,250418	2,040816
19.48.42	6,019999981	60	3684,682	0,573333	3,34485E-06	1,90048	0,266067	2,040816
19.58.42	6,019999981	60	3901,041	0,573333	3,54125E-06	2,012074	0,28169	2,040816
20.08.42	6	60	4117,208	0,571429	3,73748E-06	2,123568	0,2973	2,040816
20.18.42	6	60	4332,849	0,571429	3,93323E-06	2,234791	0,312871	2,040816
20.28.42	5,980000019	60	4548,605	0,569524	4,12909E-06	2,346074	0,32845	2,040816
20.38.42	5,980000019	60	4763,885	0,569524	4,32451E-06	2,45711	0,343995	2,040816
20.48.41	5,980000019	60	4978,452	0,569524	4,51929E-06	2,56778	0,359489	2,040816
20.58.41	5,980000019	60	5193,732	0,569524	4,71472E-06	2,678817	0,375034	2,040816
21.08.42	5,980000019	60	5409,012	0,569524	4,91014E-06	2,789853	0,390579	2,040816
21.18.41	5,980000019	60	5624,233	0,569524	5,10551E-06	2,90086	0,40612	2,040816
21.28.41	5,980000019	60	5839,513	0,569524	5,30094E-06	3,011896	0,421666	2,040816
21.38.41	5,980000019	60	6054,793	0,569524	5,49636E-06	3,122933	0,437211	2,040816
21.48.41	5,980000019	60	6269,714	0,569524	5,69146E-06	3,233785	0,45273	2,040816
21.58.41	6	60	6485,484	0,571429	5,88733E-06	3,345075	0,46831	2,040816
22.08.41	6	60	6701,124	0,571429	6,08308E-06	3,456297	0,483882	2,040816
22.18.41	6	60	6917,124	0,571429	6,27916E-06	3,567705	0,499479	2,040816
22.28.40	5,980000019	60	7132,035	0,569524	6,47425E-06	3,678552	0,514997	2,040816
22.38.41	5,980000019	60	7347,314	0,569524	6,66968E-06	3,789588	0,530542	2,040816
22.48.40	5,960000038	60	7562,228	0,567619	6,86477E-06	3,900436	0,546061	2,040816
22.58.41	5,980000019	60	7776,991	0,569524	7,05972E-06	4,011206	0,561569	2,040816
23.08.40	5,980000019	60	7991,913	0,569524	7,25482E-06	4,122058	0,577088	2,040816
23.18.40	5,980000019	60	8207,192	0,569524	7,45025E-06	4,233095	0,592633	2,040816
23.28.40	5,960000038	60	8421,866	0,567619	7,64512E-06	4,343819	0,608135	2,040816
23.38.40	5,960000038	60	8636,427	0,567619	7,83989E-06	4,454485	0,623628	2,040816
23.48.40	5,940000057	60	8850,813	0,565714	8,03451E-06	4,565061	0,639109	2,040816
23.58.40	5,960000038	60	9065,062	0,567619	8,229E-06	4,675566	0,654579	2,040816
0.08.40	5,960000038	60	9279,561	0,567619	8,42371E-06	4,7862	0,670068	2,040816
0.18.40	5,980000019	60	9494,277	0,569524	8,61863E-06	4,896946	0,685572	2,040816
0.28.40	5,980000019	60	9709,558	0,569524	8,81405E-06	5,007983	0,701118	2,040816
0.38.40	5,980000019	60	9924,838	0,569524	9,00948E-06	5,11902	0,716663	2,040816
0.48.39	6	60	10140,25	0,571429	9,20502E-06	5,230123	0,732217	2,040816
0.58.39	6	60	10356,25	0,571429	9,40109E-06	5,341531	0,747814	2,040816
1.08.39	6	60	10572,33	0,571429	9,59725E-06	5,452982	0,763417	2,040816
1.18.39	6	60	10788,33	0,571429	9,79333E-06	5,56439	0,779015	2,040816
1.28.39	6,019999981	60	11004,83	0,573333	9,98986E-06	5,676058	0,794648	2,040816
1.38.39	6,019999981	60	11221,19	0,573333	1,01863E-05	5,787651	0,810271	2,040816
1.48.39	6,039999962	60	11438,22	0,575238	1,03833E-05	5,89959	0,825943	2,040816
1.58.39	6,059999943	60	11655,68	0,577143	1,05807E-05	6,011749	0,841645	2,040816
2.08.39	6,059999943	60	11873,84	0,577143	1,07787E-05	6,124272	0,857398	2,040816
2.18.38	6,059999943	60	12092	0,577143	1,09768E-05	6,236794	0,873151	2,040816
2.28.39	6,059999943	60	12310,16	0,577143	1,11748E-05	6,349316	0,888904	2,040816
2.38.38	6,059999943	60	12528,32	0,577143	1,13728E-05	6,461838	0,904657	2,040816
2.48.38	6,079999924	60	12747,11	0,579048	1,15715E-05	6,574688	0,920456	2,040816
2.58.38	6,099999905	60	12965,3	0,580952	1,17695E-05	6,687227	0,936212	2,040816
3.08.38	6,119999886	60	13185,03	0,582857	1,1969E-05	6,800556	0,952078	2,040816
3.18.38	6,139999866	60	13405,78	0,584762	1,21694E-05	6,914414	0,968018	2,040816
3.28.38	6,159999847	60	13627,27	0,586667	1,23704E-05	7,028657	0,984012	2,040816
3.38.38	6,179999828	60	13849,41	0,588571	1,25721E-05	7,143231	1,000052	2,040816
3.48.38	6,199999809	60	14072,23	0,590476	1,27744E-05	7,258155	1,016142	2,040816

3.58.38	6,199999809	60	14295,43	0,590476	1,2977E-05	7,373276	1,032259	2,040816
4.08.38	6,239999771	60	14518,56	0,594286	1,31795E-05	7,488362	1,048371	2,040816
4.18.37	6,260000229	60	14743,67	0,59619	1,33839E-05	7,604469	1,064626	2,040816
4.28.37	6,280000021	60	14969,47	0,598095	1,35888E-05	7,720934	1,080931	2,040816
4.38.37	6,300000191	60	15195,73	0,6	1,37942E-05	7,837633	1,097269	2,040816
4.48.37	6,320000172	60	15423,23	0,601905	1,40008E-05	7,954976	1,113697	2,040816
4.58.37	6,340000153	60	15650,61	0,60381	1,42072E-05	8,072252	1,130115	2,040816
5.08.37	6,340000153	60	15878,85	0,60381	1,44144E-05	8,189974	1,146596	2,040816
5.18.37	6,360000134	60	16107,57	0,605714	1,4622E-05	8,30794	1,163112	2,040816
5.28.37	6,360000134	60	16336,53	0,605714	1,48298E-05	8,426033	1,179645	2,040816
5.38.37	6,380000114	60	16566,01	0,607619	1,50381E-05	8,544394	1,196215	2,040816
5.48.37	6,400000095	60	16796,3	0,609524	1,52472E-05	8,663172	1,212844	2,040816
5.58.37	6,400000095	60	17026,31	0,609524	1,5456E-05	8,781809	1,229453	2,040816
6.08.37	6,400000095	60	17256,71	0,609524	1,56651E-05	8,900645	1,24609	2,040816
6.18.36	6,400000095	60	17487,11	0,609524	1,58743E-05	9,01948	1,262727	2,040816
6.28.36	6,420000076	60	17717,95	0,611429	1,60838E-05	9,138543	1,279396	2,040816
6.38.36	6,400000095	60	17948,49	0,609524	1,62931E-05	9,25745	1,296043	2,040816
6.48.36	6,400000095	60	18178,64	0,609524	1,6502E-05	9,376158	1,312662	2,040816
6.58.36	6,400000095	60	18409,04	0,609524	1,67112E-05	9,494993	1,329299	2,040816
7.08.36	6,400000095	60	18639,44	0,609524	1,69203E-05	9,613828	1,345936	2,040816
7.18.36	6,420000076	60	18870,17	0,611429	1,71298E-05	9,732832	1,362596	2,040816
7.28.36	6,420000076	60	19100,88	0,611429	1,73392E-05	9,851826	1,379256	2,040816
7.38.36	6,440000057	60	19332,54	0,613333	1,75495E-05	9,971312	1,395984	2,040816
7.48.36	6,440000057	60	19563,99	0,613333	1,77596E-05	10,09069	1,412697	2,040816
7.58.36	6,460000038	60	19796,16	0,615238	1,79704E-05	10,21044	1,429461	2,040816
8.08.35	6,460000038	60	20028,72	0,615238	1,81815E-05	10,33039	1,446254	2,040816
8.18.35	6,460000038	60	20261,28	0,615238	1,83926E-05	10,45034	1,463047	2,040816
8.28.35	6,480000019	60	20494,02	0,617143	1,86039E-05	10,57038	1,479853	2,040816
8.38.35	6,480000019	60	20727,3	0,617143	1,88156E-05	10,6907	1,496698	2,040816
8.48.35	6,5	60	20960,58	0,619048	1,90274E-05	10,81102	1,513543	2,040816
8.58.35	6,5	60	21194,58	0,619048	1,92398E-05	10,93171	1,53044	2,040816
9.08.35	6,5	60	21428,58	0,619048	1,94522E-05	11,05241	1,547337	2,040816
9.18.35	6,519999981	60	21662,74	0,620952	1,96648E-05	11,17318	1,564245	2,040816
9.28.35	6,539999962	60	21897,76	0,622857	1,98781E-05	11,2944	1,581216	2,040816
9.38.35	6,519999981	60	22132,88	0,620952	2,00916E-05	11,41567	1,598193	2,040816
9.48.35	6,539999962	60	22368,3	0,622857	2,03053E-05	11,53709	1,615193	2,040816
9.58.35	6,539999962	60	22603,35	0,622857	2,05187E-05	11,65833	1,632166	2,040816
10.08.34	6,539999962	60	22838,79	0,622857	2,07324E-05	11,77976	1,649166	2,040816
10.18.34	6,539999962	60	23073,83	0,622857	2,09457E-05	11,90099	1,666139	2,040816
10.28.34	6,539999962	60	23309,36	0,622857	2,11596E-05	12,02247	1,683146	2,040816
10.38.34	6,539999962	60	23544,8	0,622857	2,13733E-05	12,14391	1,700147	2,040816
10.48.34	6,559999943	60	23780,85	0,624762	2,15876E-05	12,26565	1,717192	2,040816
10.58.34	6,579999924	60	24017,49	0,626667	2,18024E-05	12,38771	1,73428	2,040816
11.08.34	6,619999886	60	24255,21	0,630476	2,20182E-05	12,51032	1,751445	2,040816
11.18.33	6,619999886	60	24492,69	0,630476	2,22337E-05	12,63281	1,768593	2,040816
11.28.34	6,659999847	60	24731,7	0,634286	2,24507E-05	12,75608	1,785852	2,040816
11.38.33	6,659999847	60	24971,06	0,634286	2,2668E-05	12,87954	1,803135	2,040816
11.48.34	6,699999809	60	25211,79	0,638095	2,28865E-05	13,0037	1,820518	2,040816
11.58.33	6,699999809	60	25452,59	0,638095	2,31051E-05	13,1279	1,837906	2,040816
12.08.33	6,71999979	60	25694,36	0,64	2,33246E-05	13,2526	1,855364	2,040816
12.18.33	6,739999771	60	25936,81	0,641905	2,35447E-05	13,37765	1,872872	2,040816
12.28.33	6,760000229	60	26179,85	0,64381	2,37653E-05	13,50301	1,890421	2,040816
12.38.33	6,780000021	60	26423,3	0,645714	2,39863E-05	13,62858	1,908001	2,040816

12.48.33	6,78000021	60	26667,51	0,645714	2,4208E-05	13,75453	1,925635	2,040816
12.58.33	6,78000021	60	26911,6	0,645714	2,44296E-05	13,88043	1,94326	2,040816
13.08.33	6,800000191	60	27156,27	0,647619	2,46517E-05	14,00663	1,960928	2,040816
13.18.32	6,820000172	60	27401,47	0,649524	2,48742E-05	14,13309	1,978633	2,040816
13.28.32	6,840000153	60	27647,3	0,651429	2,50974E-05	14,25989	1,996385	2,040816
13.38.32	6,860000134	60	27894,1	0,653333	2,53214E-05	14,38718	2,014205	2,040816
13.48.33	6,880000114	60	28141,21	0,655238	2,55458E-05	14,51464	2,032049	2,040816
13.58.32	6,900000095	60	28389,2	0,657143	2,57709E-05	14,64254	2,049956	2,040816
14.08.32	6,920000076	60	28637,28	0,659048	2,59961E-05	14,7705	2,06787	2,040816
14.18.32	6,940000057	60	28886,15	0,660952	2,6222E-05	14,89886	2,085841	2,040816
14.28.32	6,960000038	60	29136,39	0,662857	2,64492E-05	15,02793	2,10391	2,040816
14.38.32	7	60	29387,57	0,666667	2,66772E-05	15,15748	2,122047	2,040816
14.48.32	7,039999962	60	29640,05	0,670476	2,69064E-05	15,2877	2,140279	2,040816
14.58.32	7,079999924	60	29894,2	0,674286	2,71371E-05	15,41879	2,158631	2,040816
15.08.31	7,119999886	60	30149,35	0,678095	2,73687E-05	15,55039	2,177055	2,040816
15.18.31	7	60	30405,03	0,666667	2,76008E-05	15,68226	2,195517	2,040816
15.28.32	6,920000076	60	30654,63	0,659048	2,78274E-05	15,811	2,213541	2,040816
15.38.31	6,920000076	60	30903,81	0,659048	2,80536E-05	15,93953	2,231534	2,040816
15.48.31	6,940000057	60	31153,38	0,660952	2,82801E-05	16,06825	2,249555	2,040816
15.58.31	6,920000076	60	31402,15	0,659048	2,85059E-05	16,19656	2,267518	2,040816
16.08.31	6,900000095	60	31650,75	0,657143	2,87316E-05	16,32478	2,28547	2,040816
16.18.31	6,960000038	60	31900,45	0,662857	2,89583E-05	16,45357	2,3035	2,040816
16.28.31	7,320000172	60	32154,28	0,697143	2,91887E-05	16,58449	2,321829	2,040816
16.38.31	6,71999979	60	32404,47	0,64	2,94158E-05	16,71354	2,339895	2,040816
16.48.31	6,559999943	60	32644,01	0,624762	2,96333E-05	16,83708	2,357192	2,040816
16.58.31	6,579999924	60	32880,78	0,626667	2,98482E-05	16,95921	2,374289	2,040816
17.08.31	6,5	60	33115,79	0,619048	3,00615E-05	17,08042	2,391259	2,040816
17.18.31	6,519999981	60	33349,94	0,620952	3,02741E-05	17,20119	2,408166	2,040816
17.28.30	6,5	60	33583,61	0,619048	3,04862E-05	17,32171	2,425039	2,040816
17.38.30	6,460000038	60	33815,7	0,615238	3,06969E-05	17,44142	2,441798	2,040816
17.48.30	6,480000019	60	34048,69	0,617143	3,09084E-05	17,56159	2,458623	2,040816
17.58.30	6,480000019	60	34281,97	0,617143	3,11202E-05	17,68191	2,475468	2,040816
18.08.30	6,5	60	34515,38	0,619048	3,1332E-05	17,8023	2,492322	2,040816
18.18.30	6,5	60	34749,47	0,619048	3,15445E-05	17,92304	2,509225	2,040816
18.28.30	6,5	60	34983,66	0,619048	3,17571E-05	18,04383	2,526136	2,040816
18.38.29	6,539999962	60	35218,29	0,622857	3,19701E-05	18,16485	2,543078	2,040816
18.48.30	6,559999943	60	35453,78	0,624762	3,21839E-05	18,28631	2,560083	2,040816
18.58.30	6,579999924	60	35689,74	0,626667	3,23981E-05	18,40801	2,577121	2,040816
19.08.29	6,599999905	60	35927,16	0,628571	3,26136E-05	18,53046	2,594265	2,040816
19.18.29	6,599999905	60	36164,37	0,628571	3,28289E-05	18,65281	2,611393	2,040816
19.28.29	6,639999866	60	36402,41	0,632381	3,3045E-05	18,77559	2,628583	2,040816
19.38.29	6,659999847	60	36641,47	0,634286	3,3262E-05	18,89889	2,645845	2,040816
19.48.29	6,699999809	60	36881,91	0,638095	3,34803E-05	19,0229	2,663206	2,040816
19.58.29	6,78000021	60	37124,57	0,645714	3,37006E-05	19,14806	2,680728	2,040816
20.08.29	6,739999771	60	37367,59	0,641905	3,39212E-05	19,2734	2,698277	2,040816
20.18.29	6,739999771	60	37610,55	0,641905	3,41417E-05	19,39872	2,715821	2,040816
20.28.28	6,800000191	60	37854,44	0,647619	3,43631E-05	19,52451	2,733432	2,040816
20.38.29	6,820000172	60	38099,72	0,649524	3,45858E-05	19,65103	2,751144	2,040816
20.48.28	6,860000134	60	38345,32	0,653333	3,48087E-05	19,7777	2,768878	2,040816
20.58.28	6,860000134	60	38592,53	0,653333	3,50332E-05	19,9052	2,786728	2,040816
21.08.28	6,840000153	60	38839,2	0,651429	3,52571E-05	20,03243	2,80454	2,040816
21.18.28	6,900000095	60	39086,48	0,657143	3,54816E-05	20,15997	2,822396	2,040816
21.28.29	6,940000057	60	39335,47	0,660952	3,57076E-05	20,2884	2,840376	2,040816

21.38.28	6,960000038	60	39585,94	0,662857	3,59349E-05	20,41758	2,858462	2,040816
21.48.28	7	60	39837,36	0,666667	3,61632E-05	20,54726	2,876617	2,040816
21.58.28	7,039999962	60	40090,3	0,670476	3,63928E-05	20,67773	2,894882	2,040816
22.08.28	7,079999924	60	40344,3	0,674286	3,66234E-05	20,80873	2,913223	2,040816
22.18.28	7,099999905	60	40599,51	0,67619	3,6855E-05	20,94036	2,931651	2,040816
22.28.28	7,159999847	60	40855,41	0,681905	3,70873E-05	21,07235	2,950129	2,040816
22.38.27	7,179999828	60	41113,54	0,68381	3,73217E-05	21,20549	2,968768	2,040816
22.48.27	7,260000229	60	41372,77	0,691429	3,7557E-05	21,33919	2,987487	2,040816
22.58.28	7,300000191	60	41634,65	0,695238	3,77947E-05	21,47426	3,006397	2,040816
23.08.27	7,320000172	60	41898,06	0,697143	3,80338E-05	21,61013	3,025418	2,040816
23.18.27	7,360000134	60	42162,27	0,700952	3,82737E-05	21,7464	3,044496	2,040816
23.28.27	7,400000095	60	42427,83	0,704762	3,85147E-05	21,88337	3,063672	2,040816
23.38.27	7,440000057	60	42695,21	0,708571	3,87575E-05	22,02128	3,082979	2,040816
23.48.27	7,5	60	42963,39	0,714286	3,90009E-05	22,1596	3,102344	2,040816
23.58.27	7,539999962	60	43233,5	0,718095	3,92461E-05	22,29892	3,121848	2,040816
0.08.27	7,579999924	60	43505,27	0,721905	3,94928E-05	22,43909	3,141473	2,040816
0.18.27	7,639999866	60	43778,79	0,727619	3,97411E-05	22,58016	3,161223	2,040816
0.28.27	7,659999847	60	44053,22	0,729524	3,99902E-05	22,72171	3,18104	2,040816
0.38.26	7,71999979	60	44329,68	0,735238	4,02412E-05	22,8643	3,201003	2,040816
0.48.26	7,760000229	60	44608,06	0,739048	4,04939E-05	23,00789	3,221104	2,040816
0.58.26	7,800000191	60	44887,83	0,742857	4,07479E-05	23,15219	3,241306	2,040816
1.08.26	7,840000153	60	45168,68	0,746667	4,10028E-05	23,29704	3,261586	2,040816
1.18.26	7,880000114	60	45451,42	0,750476	4,12595E-05	23,44287	3,282002	2,040816
1.28.26	7,920000076	60	45735,41	0,754286	4,15173E-05	23,58935	3,302509	2,040816
1.38.26	7,960000038	60	46021,25	0,758095	4,17767E-05	23,73678	3,32315	2,040816
1.48.26	8	60	46308,62	0,761905	4,20376E-05	23,885	3,3439	2,040816
1.58.26	8,039999962	60	46597,01	0,765714	4,22994E-05	24,03375	3,364724	2,040816
2.08.26	8,079999924	60	46887,51	0,769524	4,25631E-05	24,18358	3,385701	2,040816
2.18.25	8,140000343	60	47179,09	0,775238	4,28278E-05	24,33397	3,406755	2,040816
2.28.26	8,199999809	60	47472,92	0,780952	4,30945E-05	24,48552	3,427973	2,040816
2.38.25	8,239999771	60	47768,71	0,784762	4,3363E-05	24,63809	3,449332	2,040816
2.48.26	8,279999733	60	48065,44	0,788571	4,36324E-05	24,79113	3,470758	2,040816
2.58.25	8,319999695	60	48364,45	0,792381	4,39038E-05	24,94535	3,492349	2,040816
3.08.25	8,380000114	60	48664,67	0,798095	4,41764E-05	25,1002	3,514028	2,040816
3.18.25	8,420000076	60	48966,14	0,801905	4,445E-05	25,25569	3,535797	2,040816
3.28.25	8,479999542	60	49270,61	0,807619	4,47264E-05	25,41273	3,557782	2,040816
3.38.25	8,520000458	60	49576,68	0,811429	4,50043E-05	25,5706	3,579884	2,040816
3.48.25	8,56000042	60	49884,47	0,815238	4,52837E-05	25,72935	3,602109	2,040816
3.58.25	8,619999886	60	50193,96	0,820952	4,55646E-05	25,88897	3,624456	2,040816
4.08.25	8,680000305	60	50505,18	0,826667	4,58471E-05	26,0495	3,646929	2,040816
4.18.24	8,720000267	60	50817,8	0,830476	4,61309E-05	26,21074	3,669504	2,040816
4.28.24	8,779999733	60	51132,93	0,83619	4,6417E-05	26,37328	3,692259	2,040816
4.38.24	8,840000153	60	51449,78	0,841905	4,67046E-05	26,5367	3,715138	2,040816
4.48.24	8,880000114	60	51768,55	0,845714	4,6994E-05	26,70111	3,738156	2,040816
4.58.24	8,93999958	60	52089,32	0,851429	4,72851E-05	26,86656	3,761318	2,040816
5.08.24	8,979999542	60	52411,91	0,855238	4,7578E-05	27,03294	3,784612	2,040816
5.18.24	9,039999962	60	52736,51	0,860952	4,78726E-05	27,20037	3,808051	2,040816
5.28.24	9,100000381	60	53062,8	0,866667	4,81688E-05	27,36866	3,831613	2,040816
5.38.24	9,140000343	60	53390,41	0,870476	4,84662E-05	27,53764	3,855269	2,040816
5.48.24	9,199999809	60	53720,42	0,87619	4,87658E-05	27,70785	3,879099	2,040816
5.58.23	9,260000229	60	54051,69	0,881905	4,90665E-05	27,87871	3,90302	2,040816
6.08.24	9,300000191	60	54385,64	0,885714	4,93697E-05	28,05095	3,927133	2,040816
6.18.23	9,340000153	60	54720,67	0,889524	4,96738E-05	28,22375	3,951326	2,040816

6.28.23	9,380000114	60	55057,81	0,893333	4,99799E-05	28,39764	3,97567	2,040816
6.38.23	9,399999619	60	55395,95	0,895238	5,02868E-05	28,57205	4,000087	2,040816
6.48.23	9,43999958	60	55735,15	0,899048	5,05947E-05	28,747	4,024581	2,040816
6.58.23	9,479999542	60	56074,56	0,902857	5,09028E-05	28,92206	4,049089	2,040816
7.08.23	9,520000458	60	56416,62	0,906667	5,12133E-05	29,09849	4,073788	2,040816
7.18.23	9,56000042	60	56759,88	0,910476	5,15249E-05	29,27553	4,098575	2,040816
7.28.23	9,600000381	60	57104,67	0,914286	5,18379E-05	29,45337	4,123472	2,040816
7.38.23	9,640000343	60	57451,13	0,918095	5,21524E-05	29,63207	4,14849	2,040816
7.48.22	9,699999809	60	57799,22	0,92381	5,24684E-05	29,81161	4,173625	2,040816
7.58.23	9,760000229	60	58149,31	0,929524	5,27862E-05	29,99217	4,198904	2,040816
8.08.22	9,800000191	60	58500,52	0,933333	5,3105E-05	30,17332	4,224265	2,040816
8.18.22	9,840000153	60	58853,91	0,937143	5,34258E-05	30,35559	4,249783	2,040816
8.28.22	9,899999619	60	59208,93	0,942857	5,37481E-05	30,5387	4,275419	2,040816
8.38.22	9,93999958	60	59565,9	0,946667	5,40722E-05	30,72282	4,301195	2,040816
8.48.22	10	60	59923,44	0,952381	5,43967E-05	30,90723	4,327013	2,040816
8.58.22	10,03999996	60	60284,09	0,95619	5,47241E-05	31,09325	4,353055	2,040816
9.08.22	10,10000038	60	60645,88	0,961905	5,50525E-05	31,27985	4,37918	2,040816
9.18.22	10,14000034	60	61010,41	0,965714	5,53835E-05	31,46787	4,405502	2,040816
9.28.21	10,19999981	60	61377,01	0,971429	5,57162E-05	31,65695	4,431974	2,040816
9.38.21	10,26000023	60	61746,1	0,977143	5,60513E-05	31,84732	4,458625	2,040816
9.48.22	10,35999966	60	62117,19	0,986667	5,63882E-05	32,03872	4,485421	2,040816
9.58.21	10,43999958	60	62491,39	0,994286	5,67278E-05	32,23173	4,512442	2,040816
10.08.21	10,52000046	60	62867,91	1,001905	5,70696E-05	32,42593	4,53963	2,040816
10.18.21	10,60000038	60	63248,16	1,009524	5,74148E-05	32,62205	4,567087	2,040816
10.28.21	10,65999985	60	63630,85	1,015238	5,77622E-05	32,81944	4,594721	2,040816
10.38.21	10,73999977	60	64016,29	1,022857	5,81121E-05	33,01824	4,622553	2,040816
10.48.21	10,81999969	60	64404,48	1,030476	5,84645E-05	33,21846	4,650584	2,040816
10.58.21	10,96000004	60	64795,86	1,04381	5,88198E-05	33,42032	4,678845	2,040816
11.08.21	11,06000042	60	65192,27	1,053333	5,91796E-05	33,62478	4,707469	2,040816
11.18.21	11,22000027	60	65592,6	1,068571	5,9543E-05	33,83127	4,736377	2,040816
11.28.21	11,14000034	60	65996,09	1,060952	5,99093E-05	34,03938	4,765513	2,040816
11.38.20	11,18000031	60	66397,91	1,064762	6,02741E-05	34,24663	4,794528	2,040816
11.48.21	11,26000023	60	66802,08	1,072381	6,0641E-05	34,45509	4,823712	2,040816
11.58.21	11,34000015	60	67209,05	1,08	6,10104E-05	34,665	4,8531	2,040816
12.08.20	11,39999962	60	67618,41	1,085714	6,1382E-05	34,87614	4,882659	2,040816
12.18.20	11,53999996	60	68030,91	1,099048	6,17565E-05	35,0889	4,912445	2,040816
12.28.20	11,56000042	60	68445,84	1,100952	6,21331E-05	35,3029	4,942407	2,040816
12.38.20	11,64000034	60	68862,17	1,108571	6,2511E-05	35,51764	4,97247	2,040816
12.48.20	11,77999973	60	69283,34	1,121905	6,28934E-05	35,73487	5,002882	2,040816
12.58.20	11,77999973	60	69706,01	1,121905	6,32771E-05	35,95287	5,033402	2,040816
13.08.20	11,84000015	60	70131,47	1,127619	6,36633E-05	36,17232	5,064124	2,040816
13.18.19	11,97999954	60	70560,35	1,140952	6,40526E-05	36,39353	5,095094	2,040816
13.28.19	12,02000046	60	70993,22	1,144762	6,44456E-05	36,61679	5,126351	2,040816
13.38.20	12,18000031	60	71428,04	1,16	6,48403E-05	36,84106	5,157749	2,040816
13.48.19	12,27999973	60	71867,2	1,169524	6,52389E-05	37,06757	5,18946	2,040816
13.58.19	12,31999969	60	72309,15	1,173333	6,56401E-05	37,29552	5,221373	2,040816
14.08.19	12,46000004	60	72756,29	1,186667	6,6046E-05	37,52614	5,25366	2,040816
14.18.19	12,52000046	60	73205,2	1,192381	6,64535E-05	37,75768	5,286076	2,040816
14.28.19	12,52000046	60	73656,57	1,192381	6,68633E-05	37,99049	5,318669	2,040816
14.38.19	12,60000038	60	74108,77	1,2	6,72738E-05	38,22372	5,351321	2,040816
14.48.19	12,64000034	60	74560,28	1,20381	6,76836E-05	38,4566	5,383925	2,040816
14.58.19	12,60000038	60	75014,33	1,2	6,80958E-05	38,69079	5,416711	2,040816
15.08.19	12,69999981	60	75470,25	1,209524	6,85097E-05	38,92595	5,449633	2,040816

15.18.19	12,84000015	60	75930,05	1,222857	6,89271E-05	39,1631	5,482835	2,040816
15.28.19	12,89999962	60	76393,13	1,228571	6,93474E-05	39,40195	5,516272	2,040816
15.38.18	12,89999962	60	76858,12	1,228571	6,97695E-05	39,64178	5,549849	2,040816
15.48.18	13,02000046	60	77323,45	1,24	7,0192E-05	39,88179	5,583451	2,040816
15.58.19	13,06000042	60	77792,87	1,24381	7,06181E-05	40,1239	5,617346	2,040816
16.08.18	13,15999985	60	78264,74	1,253333	7,10464E-05	40,36729	5,65142	2,040816

APPENDICE 4

hh.mm.ss	V	mA	J	V/cm	kwh/cm3	kwh/tonn	euro/tonn	mA/cm2
17.57.27	6,619999886	70	82,4236	0,630476	8,11895E-08	0,047759	0,006686	2,48227
18.07.27	6,679999828	70	363,2034	0,63619	3,57765E-07	0,21045	0,029463	2,48227
18.17.27	6,619999886	70	642,5314	0,630476	6,32911E-07	0,372301	0,052122	2,48227
18.27.27	6,579999924	70	920,2242	0,626667	9,06446E-07	0,533204	0,074649	2,48227
18.37.27	6,559999943	70	1196,537	0,624762	1,17862E-06	0,693307	0,097063	2,48227
18.47.27	6,579999924	70	1472,166	0,626667	1,45012E-06	0,853014	0,119422	2,48227
18.57.27	6,619999886	70	1749,084	0,630476	1,7229E-06	1,013468	0,141886	2,48227
19.07.26	6,619999886	70	2027,124	0,630476	1,99677E-06	1,174573	0,16444	2,48227
19.17.27	6,619999886	70	2304,701	0,630476	2,27019E-06	1,335408	0,186957	2,48227
19.27.27	6,619999886	70	2582,741	0,630476	2,54407E-06	1,496512	0,209512	2,48227
19.37.26	6,619999886	70	2860,781	0,630476	2,81795E-06	1,657617	0,232066	2,48227
19.47.26	6,619999886	70	3138,821	0,630476	3,09183E-06	1,818721	0,254621	2,48227
19.57.26	6,639999866	70	3417,422	0,632381	3,36626E-06	1,98015	0,277221	2,48227
20.07.26	6,639999866	70	3695,838	0,632381	3,6405E-06	2,141472	0,299806	2,48227
20.17.26	6,639999866	70	3974,718	0,632381	3,91521E-06	2,303063	0,322429	2,48227
20.27.26	6,659999847	70	4253,443	0,634286	4,18976E-06	2,464564	0,345039	2,48227
20.37.26	6,659999847	70	4533,164	0,634286	4,46529E-06	2,626642	0,36773	2,48227
20.47.26	6,659999847	70	4812,884	0,634286	4,74082E-06	2,78872	0,390421	2,48227
20.57.26	6,659999847	70	5092,604	0,634286	5,01635E-06	2,950797	0,413112	2,48227
21.07.25	6,659999847	70	5372,324	0,634286	5,29189E-06	3,112875	0,435802	2,48227
21.17.26	6,659999847	70	5652,043	0,634286	5,56742E-06	3,274952	0,458493	2,48227
21.27.25	6,659999847	70	5931,297	0,634286	5,84249E-06	3,43676	0,481146	2,48227
21.37.25	6,679999828	70	6211,833	0,63619	6,11883E-06	3,59931	0,503903	2,48227
21.47.25	6,679999828	70	6491,926	0,63619	6,39473E-06	3,761603	0,526624	2,48227
21.57.25	6,679999828	70	6772,25	0,63619	6,67085E-06	3,924031	0,549364	2,48227
22.07.25	6,679999828	70	7052,146	0,63619	6,94656E-06	4,08621	0,572069	2,48227
22.17.25	6,679999828	70	7332,706	0,63619	7,22292E-06	4,248775	0,594828	2,48227
22.27.25	6,679999828	70	7613,266	0,63619	7,49928E-06	4,411339	0,617587	2,48227
22.37.25	6,679999828	70	7893,358	0,63619	7,77518E-06	4,573632	0,640309	2,48227
22.47.25	6,679999828	70	8173,918	0,63619	8,05153E-06	4,736197	0,663068	2,48227
22.57.24	6,679999828	70	8454,479	0,63619	8,32789E-06	4,898761	0,685827	2,48227
23.07.25	6,679999828	70	8734,57	0,63619	8,60379E-06	5,061055	0,708548	2,48227
23.17.24	6,659999847	70	9014,544	0,634286	8,87957E-06	5,223279	0,731259	2,48227
23.27.25	6,679999828	70	9294,692	0,63619	9,15553E-06	5,385605	0,753985	2,48227
23.37.24	6,659999847	70	9574,945	0,634286	9,43159E-06	5,547991	0,776719	2,48227
23.47.24	6,659999847	70	9854,945	0,634286	9,70739E-06	5,710231	0,799432	2,48227
23.57.24	6,659999847	70	10134,62	0,634286	9,98288E-06	5,872282	0,822119	2,48227
0.07.24	6,659999847	70	10413,87	0,634286	1,0258E-05	6,03409	0,844773	2,48227
0.17.24	6,659999847	70	10693,59	0,634286	1,05335E-05	6,196168	0,867463	2,48227
0.27.24	6,659999847	70	10972,85	0,634286	1,08086E-05	6,357974	0,890116	2,48227
0.37.24	6,659999847	70	11252,1	0,634286	1,10836E-05	6,519782	0,912769	2,48227
0.47.24	6,639999866	70	11531,19	0,632381	1,13585E-05	6,681492	0,935409	2,48227

0.57.23	6,659999847	70	11810,29	0,634286	1,16335E-05	6,843215	0,95805	2,48227
1.07.24	6,639999866	70	12089,8	0,632381	1,19088E-05	7,005171	0,980724	2,48227
1.17.23	6,659999847	70	12368,61	0,634286	1,21834E-05	7,166719	1,003341	2,48227
1.27.23	6,659999847	70	12647,86	0,634286	1,24585E-05	7,328527	1,025994	2,48227
1.37.23	6,659999847	70	12926,65	0,634286	1,27331E-05	7,490064	1,048609	2,48227
1.47.23	6,659999847	70	13206,37	0,634286	1,30086E-05	7,652142	1,0713	2,48227
1.57.23	6,659999847	70	13486,05	0,634286	1,32841E-05	7,814192	1,093987	2,48227
2.07.23	6,659999847	70	13765,72	0,634286	1,35596E-05	7,976243	1,116674	2,48227
2.17.23	6,679999828	70	14045,53	0,63619	1,38352E-05	8,138375	1,139373	2,48227
2.27.23	6,679999828	70	14326,09	0,63619	1,41116E-05	8,30094	1,162132	2,48227
2.37.22	6,699999809	70	14606,87	0,638095	1,43882E-05	8,463629	1,184908	2,48227
2.47.23	6,699999809	70	14888,27	0,638095	1,46654E-05	8,626681	1,207735	2,48227
2.57.22	6,699999809	70	15169,67	0,638095	1,49425E-05	8,789731	1,230562	2,48227
3.07.23	6,699999809	70	15450,6	0,638095	1,52193E-05	8,952511	1,253352	2,48227
3.17.22	6,699999809	70	15731,95	0,638095	1,54964E-05	9,115533	1,276175	2,48227
3.27.22	6,71999979	70	16013,56	0,64	1,57738E-05	9,278705	1,299019	2,48227
3.37.22	6,71999979	70	16295,8	0,64	1,60518E-05	9,442243	1,321914	2,48227
3.47.22	6,739999771	70	16578,44	0,641905	1,63302E-05	9,606013	1,344842	2,48227
3.57.22	6,739999771	70	16861,52	0,641905	1,66091E-05	9,770037	1,367805	2,48227
4.07.22	6,760000229	70	17144,6	0,64381	1,68879E-05	9,934063	1,390769	2,48227
4.17.22	6,760000229	70	17428,52	0,64381	1,71676E-05	10,09857	1,4138	2,48227
4.27.22	6,760000229	70	17711,97	0,64381	1,74468E-05	10,26281	1,436794	2,48227
4.37.22	6,78000021	70	17996,01	0,645714	1,77266E-05	10,42739	1,459835	2,48227
4.47.22	6,800000191	70	18280,99	0,647619	1,80073E-05	10,59252	1,482953	2,48227
4.57.21	6,800000191	70	18566,12	0,647619	1,82881E-05	10,75773	1,506082	2,48227
5.07.21	6,800000191	70	18851,72	0,647619	1,85695E-05	10,92321	1,52925	2,48227
5.17.21	6,800000191	70	19137,32	0,647619	1,88508E-05	11,0887	1,552418	2,48227
5.27.21	6,820000172	70	19423,01	0,649524	1,91322E-05	11,25424	1,575593	2,48227
5.37.21	6,820000172	70	19709,45	0,649524	1,94144E-05	11,42021	1,598829	2,48227
5.47.21	6,820000172	70	19995,89	0,649524	1,96965E-05	11,58618	1,622065	2,48227
5.57.21	6,840000153	70	20282,59	0,651429	1,99789E-05	11,7523	1,645322	2,48227
6.07.21	6,840000153	70	20569,87	0,651429	2,02619E-05	11,91876	1,668626	2,48227
6.17.21	6,840000153	70	20857,15	0,651429	2,05449E-05	12,08522	1,69193	2,48227
6.27.21	6,840000153	70	21143,95	0,651429	2,08274E-05	12,2514	1,715195	2,48227
6.37.21	6,820000172	70	21430,72	0,649524	2,11099E-05	12,41756	1,738459	2,48227
6.47.21	6,820000172	70	21717,11	0,649524	2,13919E-05	12,5835	1,76169	2,48227
6.57.20	6,820000172	70	22003,6	0,649524	2,16741E-05	12,7495	1,78493	2,48227
7.07.20	6,840000153	70	22290,81	0,651429	2,19571E-05	12,91592	1,808229	2,48227
7.17.20	6,840000153	70	22577,56	0,651429	2,22395E-05	13,08207	1,83149	2,48227
7.27.20	6,840000153	70	22864,84	0,651429	2,25225E-05	13,24853	1,854794	2,48227
7.37.20	6,860000134	70	23152,54	0,653333	2,28059E-05	13,41523	1,878132	2,48227
7.47.20	6,860000134	70	23440,6	0,653333	2,30896E-05	13,58214	1,9015	2,48227
7.57.20	6,880000114	70	23729,23	0,655238	2,33739E-05	13,74938	1,924913	2,48227
8.07.19	6,900000095	70	24018,2	0,657143	2,36586E-05	13,91682	1,948354	2,48227
8.17.20	6,900000095	70	24307,45	0,657143	2,39435E-05	14,08442	1,971819	2,48227
8.27.20	6,900000095	70	24597,25	0,657143	2,4229E-05	14,25234	1,995327	2,48227
8.37.19	6,920000076	70	24887,39	0,659048	2,45148E-05	14,42045	2,018863	2,48227
8.47.19	6,940000057	70	25178,19	0,660952	2,48012E-05	14,58895	2,042453	2,48227
8.57.19	6,960000038	70	25470,28	0,662857	2,50889E-05	14,75819	2,066147	2,48227
9.07.19	6,960000038	70	25762,6	0,662857	2,53769E-05	14,92757	2,08986	2,48227
9.17.19	6,980000019	70	26055,42	0,664762	2,56653E-05	15,09724	2,113614	2,48227
9.27.19	7	70	26348,59	0,666667	2,59541E-05	15,26711	2,137396	2,48227
9.37.19	7	70	26642,59	0,666667	2,62437E-05	15,43746	2,161245	2,48227

9.47.19	7,019999981	70	26936,46	0,668571	2,65332E-05	15,60774	2,185083	2,48227
9.57.19	7,039999962	70	27231,42	0,670476	2,68237E-05	15,77865	2,209011	2,48227
10.07.19	7,039999962	70	27526,98	0,670476	2,71148E-05	15,9499	2,232986	2,48227
10.17.19	7,059999943	70	27822,83	0,672381	2,74063E-05	16,12132	2,256985	2,48227
10.27.18	7,079999924	70	28119,84	0,674286	2,76988E-05	16,29342	2,281079	2,48227
10.37.18	7,079999924	70	28416,7	0,674286	2,79912E-05	16,46543	2,30516	2,48227
10.47.19	7,099999905	70	28714,8	0,67619	2,82849E-05	16,63816	2,329342	2,48227
10.57.18	7,119999886	70	29013,24	0,678095	2,85788E-05	16,81108	2,353552	2,48227
11.07.18	7,159999847	70	29313,23	0,681905	2,88743E-05	16,98491	2,377887	2,48227
11.17.18	7,179999828	70	29614,22	0,68381	2,91708E-05	17,15931	2,402303	2,48227
11.27.18	7,199999809	70	29915,93	0,685714	2,9468E-05	17,33413	2,426778	2,48227
11.37.17	7,21999979	70	30218,54	0,687619	2,97661E-05	17,50947	2,451325	2,48227
11.47.18	7,239999771	70	30522,51	0,689524	3,00655E-05	17,6856	2,475983	2,48227
11.57.18	7,260000229	70	30826,72	0,691429	3,03652E-05	17,86186	2,500661	2,48227
12.07.18	7,28000021	70	31132,02	0,693333	3,06659E-05	18,03876	2,525427	2,48227
12.17.17	7,28000021	70	31437,78	0,693333	3,09671E-05	18,21593	2,55023	2,48227
12.27.17	7,320000172	70	31744,28	0,697143	3,1269E-05	18,39352	2,575093	2,48227
12.37.17	7,340000153	70	32051,9	0,699048	3,1572E-05	18,57177	2,600047	2,48227
12.47.17	7,360000134	70	32360,3	0,700952	3,18758E-05	18,75046	2,625065	2,48227
12.57.17	7,360000134	70	32669,42	0,700952	3,21803E-05	18,92958	2,650141	2,48227
13.07.17	7,400000095	70	32979,79	0,704762	3,2486E-05	19,10941	2,675318	2,48227
13.17.17	7,440000057	70	33291,57	0,708571	3,27931E-05	19,29007	2,700609	2,48227
13.27.17	7,480000019	70	33604,78	0,712381	3,31016E-05	19,47155	2,726017	2,48227
13.37.17	7,5	70	33919,29	0,714286	3,34114E-05	19,65379	2,75153	2,48227
13.47.17	7,539999962	70	34235,13	0,718095	3,37225E-05	19,83679	2,777151	2,48227
13.57.17	7,579999924	70	34552,7	0,721905	3,40354E-05	20,0208	2,802912	2,48227
14.07.17	7,619999886	70	34871,84	0,725714	3,43497E-05	20,20572	2,8288	2,48227
14.17.17	7,659999847	70	35192,87	0,729524	3,46659E-05	20,39173	2,854843	2,48227
14.27.16	7,71999979	70	35516,11	0,735238	3,49843E-05	20,57903	2,881064	2,48227
14.37.16	7,78000021	70	35841,43	0,740952	3,53048E-05	20,76753	2,907454	2,48227
14.47.16	7,820000172	70	36169,09	0,744762	3,56276E-05	20,95739	2,934034	2,48227
14.57.16	7,900000095	70	36499,45	0,752381	3,5953E-05	21,1488	2,960832	2,48227
15.07.16	7,960000038	70	36832,56	0,758095	3,62811E-05	21,34182	2,987854	2,48227
15.17.16	8,039999962	70	37168,74	0,765714	3,66122E-05	21,53661	3,015125	2,48227
15.27.16	8,119999886	70	37507,26	0,773333	3,69457E-05	21,73275	3,042586	2,48227
15.37.15	8,199999809	70	37849,89	0,780952	3,72832E-05	21,93129	3,07038	2,48227
15.47.16	8,260000229	70	38194,66	0,786667	3,76228E-05	22,13106	3,098348	2,48227
15.57.15	8,340000153	70	38543,31	0,794286	3,79662E-05	22,33307	3,12663	2,48227
16.07.16	8,420000076	70	38894,97	0,801905	3,83126E-05	22,53684	3,155157	2,48227
16.17.15	8,520000458	70	39250,2	0,811429	3,86625E-05	22,74267	3,183973	2,48227
16.27.15	8,640000343	70	39610,17	0,822857	3,90171E-05	22,95124	3,213174	2,48227
16.37.15	8,739999771	70	39974,87	0,832381	3,93764E-05	23,16256	3,242758	2,48227
16.47.15	8,819999695	70	40342,98	0,84	3,97389E-05	23,37585	3,272619	2,48227
16.57.15	8,93999958	70	40715,41	0,851429	4,01058E-05	23,59165	3,302831	2,48227
17.07.15	9,020000458	70	41091,64	0,859048	4,04764E-05	23,80965	3,333351	2,48227
17.17.15	9,140000343	70	41471,96	0,870476	4,0851E-05	24,03001	3,364202	2,48227
17.27.15	9,199999809	70	41857,16	0,87619	4,12305E-05	24,25321	3,395449	2,48227
17.37.15	9,300000191	70	42245,51	0,885714	4,1613E-05	24,47823	3,426952	2,48227
17.47.14	9,359999657	70	42637,44	0,891429	4,19991E-05	24,70533	3,458746	2,48227
17.57.14	9,479999542	70	43033,42	0,902857	4,23891E-05	24,93477	3,490867	2,48227
18.07.14	9,579999924	70	43433,79	0,912381	4,27835E-05	25,16675	3,523345	2,48227
18.17.14	9,699999809	70	43838,88	0,92381	4,31825E-05	25,40147	3,556206	2,48227
18.27.14	9,819999695	70	44248,74	0,935238	4,35862E-05	25,63896	3,589454	2,48227

18.37.14	9,93999958	70	44663,82	0,946667	4,39951E-05	25,87947	3,623125	2,48227
18.47.14	10,06000042	70	45083,71	0,958095	4,44087E-05	26,12276	3,657187	2,48227
18.57.13	10,18000031	70	45508,57	0,969524	4,48272E-05	26,36894	3,691651	2,48227
19.07.14	10,30000019	70	45938,73	0,980952	4,52509E-05	26,61818	3,726546	2,48227
19.17.14	10,42000008	70	46373,12	0,992381	4,56788E-05	26,86988	3,761783	2,48227
19.27.14	10,53999996	70	46813,36	1,00381	4,61125E-05	27,12497	3,797496	2,48227
19.37.13	10,65999985	70	47258,59	1,015238	4,6551E-05	27,38295	3,833613	2,48227
19.47.14	10,77999973	70	47708,82	1,026667	4,69945E-05	27,64383	3,870136	2,48227
19.57.13	10,92000008	70	48164,48	1,04	4,74433E-05	27,90785	3,907098	2,48227
20.07.13	11,06000042	70	48625,5	1,053333	4,78975E-05	28,17498	3,944497	2,48227
20.17.13	11,15999985	70	49091,59	1,062857	4,83566E-05	28,44504	3,982306	2,48227
20.27.13	11,30000019	70	49562,89	1,07619	4,88208E-05	28,71813	4,020538	2,48227
20.37.13	11,42000008	70	50039,75	1,087619	4,92905E-05	28,99443	4,05922	2,48227
20.47.13	11,53999996	70	50521,89	1,099048	4,97655E-05	29,2738	4,098331	2,48227
20.57.13	11,68000031	70	51009,63	1,112381	5,02459E-05	29,5564	4,137897	2,48227
21.07.12	11,80000019	70	51502,77	1,12381	5,07316E-05	29,84214	4,1779	2,48227
21.17.13	11,92000008	70	52000,42	1,135238	5,12218E-05	30,1305	4,21827	2,48227
21.27.12	12,06000042	70	52504,38	1,148571	5,17183E-05	30,42251	4,259151	2,48227
21.37.13	12,19999981	70	53013,52	1,161905	5,22198E-05	30,71751	4,300452	2,48227
21.47.12	12,31999969	70	53528,11	1,173333	5,27267E-05	31,01568	4,342196	2,48227
21.57.12	12,43999958	70	54048	1,184762	5,32388E-05	31,31693	4,38437	2,48227
22.07.12	12,53999996	70	54571,18	1,194286	5,37541E-05	31,62007	4,42681	2,48227
22.17.12	12,68000031	70	55100,05	1,207619	5,42751E-05	31,92651	4,469712	2,48227
22.27.12	12,80000019	70	55634,98	1,219048	5,4802E-05	32,23646	4,513105	2,48227
22.37.12	12,89999962	70	56175,03	1,228571	5,5334E-05	32,54939	4,556914	2,48227
22.47.11	13,03999996	70	56719,43	1,241905	5,58702E-05	32,86483	4,601076	2,48227
22.57.12	13,18000031	70	57270,09	1,255238	5,64126E-05	33,18389	4,645745	2,48227
23.07.11	13,27999973	70	57825,82	1,264762	5,696E-05	33,5059	4,690826	2,48227
23.17.11	13,39999962	70	58385,3	1,27619	5,75111E-05	33,83008	4,736211	2,48227
23.27.12	13,56000042	70	58950,32	1,291429	5,80677E-05	34,15747	4,782045	2,48227
23.37.11	13,68000031	70	59522,24	1,302857	5,86311E-05	34,48885	4,828439	2,48227
23.47.11	13,80000019	70	60098,98	1,314286	5,91992E-05	34,82303	4,875224	2,48227
23.57.11	13,92000008	70	60681,04	1,325714	5,97725E-05	35,16029	4,922441	2,48227
0.07.11	14,06000042	70	61268,26	1,339048	6,03509E-05	35,50055	4,970076	2,48227
0.17.11	14,19999981	70	61861,41	1,352381	6,09352E-05	35,84423	5,018192	2,48227
0.27.11	14,31999969	70	62458,81	1,363809	6,15236E-05	36,19038	5,066653	2,48227
0.37.11	14,43999958	70	63061,65	1,375238	6,21175E-05	36,53968	5,115556	2,48227
0.47.11	14,57999992	70	63670,88	1,388571	6,27176E-05	36,89269	5,164977	2,48227
0.57.11	14,69999981	70	64285,58	1,4	6,33231E-05	37,24886	5,214841	2,48227
1.07.10	14,81999969	70	64905,39	1,411429	6,39336E-05	37,608	5,26512	2,48227
1.17.10	14,97999954	70	65530,88	1,426667	6,45497E-05	37,97042	5,315859	2,48227
1.27.10	15,10000038	70	66161,21	1,438095	6,51706E-05	38,33566	5,366992	2,48227
1.37.10	15,22000027	70	66797,83	1,449524	6,57977E-05	38,70453	5,418634	2,48227
1.47.10	15,34000015	70	67439,88	1,460952	6,64301E-05	39,07656	5,470718	2,48227
1.57.10	15,47999954	70	68085,18	1,474286	6,70658E-05	39,45046	5,523064	2,48227
2.07.10	15,61999989	70	68738,02	1,487619	6,77088E-05	39,82873	5,576023	2,48227
2.17.10	15,73999977	70	69395,34	1,499048	6,83563E-05	40,2096	5,629344	2,48227
2.27.10	15,85999966	70	70059,03	1,510476	6,90101E-05	40,59416	5,683183	2,48227
2.37.09	16	70	70728,59	1,52381	6,96696E-05	40,98213	5,737498	2,48227
2.47.10	16,13999939	70	71404,1	1,537143	7,0335E-05	41,37353	5,792295	2,48227
2.57.10	16,28000069	70	72084,95	1,550476	7,10057E-05	41,76804	5,847526	2,48227
3.07.09	16,42000008	70	72771,53	1,56381	7,1682E-05	42,16586	5,903221	2,48227
3.17.09	16,54000092	70	73463,75	1,575238	7,23638E-05	42,56695	5,959373	2,48227

3.27.09	16,70000076	70	74161,59	1,590476	7,30512E-05	42,9713	6,015982	2,48227
3.37.09	16,81999969	70	74865,72	1,601905	7,37448E-05	43,37929	6,073101	2,48227
3.47.09	16,97999954	70	75575,92	1,617143	7,44444E-05	43,7908	6,130713	2,48227
3.57.09	17,12000084	70	76292,09	1,630476	7,51498E-05	44,20577	6,188808	2,48227
4.07.09	17,26000023	70	77014,42	1,64381	7,58613E-05	44,62431	6,247404	2,48227
4.17.09	17,39999962	70	77742,52	1,657143	7,65785E-05	45,04619	6,306467	2,48227
4.27.09	17,54000092	70	78476,16	1,670476	7,73012E-05	45,47129	6,36598	2,48227
4.37.08	17,68000031	70	79216,2	1,68381	7,80301E-05	45,90009	6,426012	2,48227
4.47.08	17,81999969	70	79961,81	1,697143	7,87646E-05	46,33211	6,486496	2,48227
4.57.08	17,95999908	70	80713,31	1,710476	7,95048E-05	46,76755	6,547457	2,48227
5.07.08	18,07999992	70	81470,38	1,721905	8,02506E-05	47,20622	6,60887	2,48227
5.17.08	18,20000076	70	82232,75	1,733333	8,10015E-05	47,64796	6,670714	2,48227
5.27.08	18,34000015	70	82999,91	1,746667	8,17572E-05	48,09247	6,732946	2,48227
5.37.08	18,52000046	70	83773,51	1,76381	8,25192E-05	48,54072	6,7957	2,48227
5.47.08	18,68000031	70	84554,41	1,779048	8,32884E-05	48,99319	6,859047	2,48227
5.57.08	18,81999969	70	85341,43	1,792381	8,40637E-05	49,44921	6,92289	2,48227
6.07.08	18,94000053	70	86133,62	1,80381	8,4844E-05	49,90823	6,987152	2,48227
6.17.08	19,07999992	70	86932,91	1,817143	8,56313E-05	50,37136	7,05199	2,48227
6.27.08	19,20000076	70	87736,95	1,828572	8,64233E-05	50,83725	7,117214	2,48227
6.37.08	19,31999969	70	88545,6	1,84	8,72199E-05	51,3058	7,182812	2,48227
6.47.07	19,37999916	70	89358,55	1,845714	8,80206E-05	51,77684	7,248758	2,48227
6.57.07	19,5	70	90175,3	1,857143	8,88252E-05	52,2501	7,315013	2,48227
7.07.07	19,65999985	70	90997,66	1,872381	8,96352E-05	52,72659	7,381723	2,48227
7.17.07	19,79999924	70	91825,38	1,885714	9,04505E-05	53,2062	7,448868	2,48227
7.27.07	19,89999962	70	92659,27	1,895238	9,12719E-05	53,68938	7,516513	2,48227
7.37.07	20,04000092	70	93498,05	1,908572	9,20982E-05	54,17539	7,584554	2,48227
7.47.07	20,23999977	70	94342,94	1,927619	9,29304E-05	54,66494	7,653091	2,48227
7.57.07	20,37999916	70	95195,4	1,940952	9,37701E-05	55,15888	7,722243	2,48227
8.07.07	20,52000046	70	96053,78	1,954286	9,46156E-05	55,65625	7,791875	2,48227
8.17.07	20,65999985	70	96918,41	1,967619	9,54673E-05	56,15724	7,862014	2,48227
8.27.07	20,84000015	70	97786,84	1,984762	9,63227E-05	56,66043	7,932461	2,48227
8.37.07	21	70	98665,77	2	9,71885E-05	57,16971	8,003759	2,48227
8.47.06	21,13999939	70	99551,08	2,013333	9,80606E-05	57,68268	8,075575	2,48227
8.57.06	21,31999969	70	100442,5	2,030476	9,89386E-05	58,19918	8,147885	2,48227
9.07.06	21,5	70	101341,6	2,047619	9,98242E-05	58,72014	8,220819	2,48227
9.17.06	21,65999985	70	102247,3	2,062857	0,000100716	59,24495	8,294293	2,48227
9.27.06	21,81999969	70	103160,2	2,078095	0,000101616	59,77389	8,368345	2,48227
9.37.06	21,95999908	70	104080,2	2,091428	0,000102522	60,307	8,442979	2,48227
9.47.06	22,15999985	70	105005	2,110476	0,000103433	60,84284	8,517998	2,48227
9.57.06	22,10000038	70	105935,8	2,104762	0,00010435	61,38217	8,593503	2,48227
10.07.05	22,26000023	70	106864,8	2,12	0,000105265	61,92045	8,668864	2,48227