

Mineralogia, geochimica ed interazioni tra minerali e microorganismi per la gestione sostenibile di ceneri da termovalorizzazione

VALERIO FUNARI*

Abstract. *About 46 million tons of combustion ashes from municipal waste are produced annually at the global level. These materials are equivalent to low-grade ores for resource recovery, as well as there is an opportunity to recover secondary raw materials for reuse in sustainable applications, as the circular economy demands. Bioleaching has the potential to be further developed into affordable biotechnology for resource recovery in waste management. This chapter provides information on the mineralogy and geochemistry of fly and bottom ashes from Municipal Solid Waste Incineration (MSWI), then examines mining biotechnology applied to anthropogenic materials. Finally, the SWOT analysis allows assessing the sustainability of bioleaching for secondary raw materials and metals recovery from MSWI ashes.*

1. Introduzione

L'incenerimento dei rifiuti solidi urbani (RSU) è una pratica comune in molti paesi e svolge un ruolo centrale nella gestione dei rifiuti. È ampiamente accertato che gli impianti di termovalorizzazione consentono la produzione di energia dal calore generato e la riduzione del 70% della massa e del 90% del volume dei RSU. Viene anche segnalata una riduzione della mobilità di metalli potenzialmente tossici. La tecnologia di termovalorizzazione si è sviluppata negli ultimi due o tre decenni in molti paesi industrializzati ed è diventata un'opzione vitale per regolamentare lo smaltimento dei rifiuti e la bonifica di alcune sostanze mediante termodistruzione. Si fa spesso leva sul fatto che la costruzione di impianti di incenerimento in prossimità di aree residenziali

* Ricercatore senior di Geochimica, Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Dip. di Scienze del Sistema Terra e Tecnologie per l'Ambiente, ISMAR-CNR, via P. Gobetti, 101, 40129 Bologna; e-mail: valerio.funari@cnr.it.

è più accettabile di quella di discariche a causa delle emissioni di odori e dell'eccessivo peso sul *landscape* urbano delle discariche, più limitato per i combustori RSU. Nel 2013 diversi paesi, come Giappone, Danimarca, Paesi Bassi, Norvegia e Svezia, hanno destinato all'incenerimento oltre il 50% degli RSU, mentre nel 2015 una frazione di RSU maggiore o uguale al 25% è stata incenerita in Svizzera, Francia, Regno Unito, Germania e Corea del Sud¹. Per l'America, le stime riportate dall'Agenzia per la protezione ambientale (EPA) degli Stati Uniti nel 2017 rivelano che solo il 12,7% dei 243 milioni di tonnellate di RSU è stato sottoposto a incenerimento². La Cina ha aumentato significativamente la quantità di RSU incenerita, dal 3% al 30% dal 2004 al 2014³, mantenendo questo tasso di crescita sostanzialmente costante. I modelli di crescita dei rifiuti urbani e dei residui di RSU prodotti richiedono uno sguardo attento sulla tecnologia di incenerimento e sulle altre strategie per stringere il ciclo di un'economia circolare nelle filiere di gestione dei rifiuti (Fig. 1). La combustione di RSU permetterebbe quindi di ridurre la quantità di rifiuti destinati alla discarica, mitigando il problema delle bonifiche verso un approccio «zero discariche» come richiesto dalla Comunità Europea e previsto nei programmi europei di economia circolare; diminuirebbe inoltre l'impatto sull'ambiente dei rifiuti generando nel contempo energia mediante lo sfruttamento efficiente del loro potere calorifico (termovalorizzazione).

Il passaggio da un'economia lineare a un'economia circolare promuove la riduzione delle perdite di risorse del nostro pianeta attraverso processi di produzione rigenerativa che tengono conto del riutilizzo e del riciclaggio delle materie prime secondarie ottenendo nuovi prodotti dal valore aggiunto da sottoprodotti e/o rifiuti. Si può quindi parlare di *urban mining* per identificare tutte le azioni spinte a rimuovere, recuperare e riciclare la risorsa mineraria che può essere presente nei materiali antropogenici che trovano un riuso dopo rigenerazione e diventano fonte per recuperare metalli o materia prima secondaria ad alto potenziale economico (es. lista dei *critical raw materials* della Commissione Europea) con bilancio complessivo positivo sull'ambiente.

¹ Organization for Economic Cooperation and Development, *Environment at a Glance 2015: O.E.C.D. Indicators*. O.E.C.D. Publ., Paris 2015.

² United States Environmental Protection Agency, *Advancing Sustainable Materials 2017 Fact Sheet*. U.S. EPA November 2019.

³ M.M. Mian *et al.*, *Municipal solid waste management in China: a comparative analysis*, in «J. Mater. Cycles Waste Manage», 19 (3), 2017, pp. 1127-1135.

I residui dalla termovalorizzazione di RSU, denominati globalmente nella letteratura scientifica ceneri pesanti (*Bottom Ash*) e ceneri volanti (*Fly Ash*), possono essere riciclati per la produzione di calcestruzzi, vetri e ceramiche, ammendanti e riempitivi, oppure utilizzate nella produzione di stabilizzanti, assorbenti, zeoliti, sali per la pulizia del ghiaccio stradale, come additivi nel cemento, eccetera. I tentativi di urban mining dei residui termovalorizzati mostrano prestazioni promettenti come dimostrato da studi di *Life-Cycle-Assessment* (LCA) e ci sono diverse tecnologie commercializzate che includono processi avanzati a ciclo integrato che consentirebbero di aumentare i ricavi e ridurre gli impatti ambientali. I processi combinati di separazione, estrazione e recupero basati su metodi fisico-meccanici, separazioni magnetiche/galvaniche, lisciviazione acida e alcalina, bioaccumulo e biolisciviazione sembrano particolarmente efficienti per il recupero dei metalli dalle ceneri pesanti e dalle ceneri leggere. Rimane essenziale anche la ricerca sui progressi della tecnologia di termovalorizzazione per pianificare la gestione di prodotti che possano essere facilmente riciclati, basandosi in prima istanza sulla geochemica e la mineralogia dei prodotti solidi residuali.

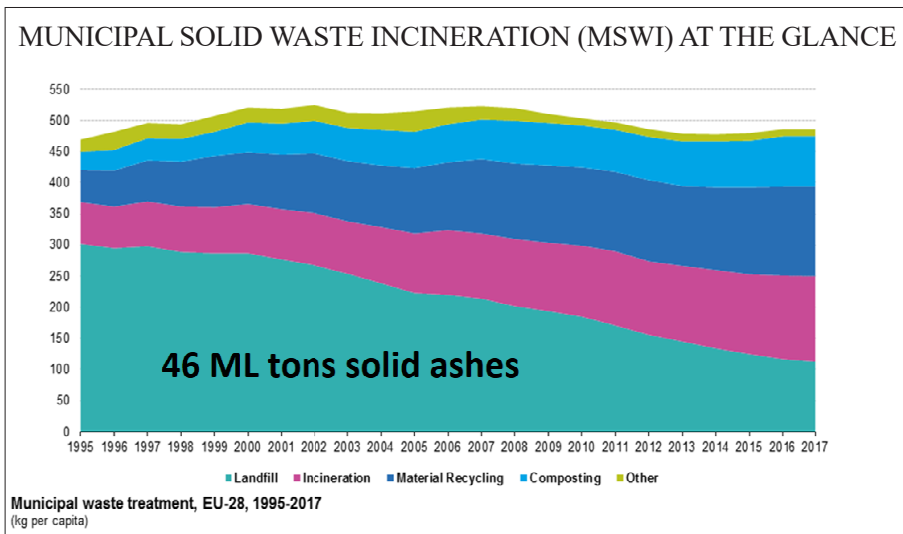


Fig. 1. Destini di trattamento dei residui solidi urbani in EU-28 dal 1995 al 2017, con stima della produzione annuale di ceneri da incenerimento.

Fonte: Eurostat.

2. I residui solidi degli inceneritori municipali (*Bottom ash vs Fly ash*)

I residui da combustione degli inceneritori municipali si possono riferire tipicamente alle due categorie primarie di prodotto residuale solido: ceneri pesanti e ceneri volanti, chiamate di seguito BA e FA. Un termovalorizzatore produce generalmente BA e FA ma anche energia (Fig. 2). Le BA rappresentano il 90% in peso del totale dei RSU inceneriti, mentre le FA il restante 10%. La BA è il residuo solido che rimane sul fondo del forno a griglia di incenerimento, successivamente eventualmente temprato in acqua (*quenching*) e accumulato una volta raffreddato. Le FA vengono recuperate dalla depurazione dei gas del combustore mediante un sistema di controllo dell'inquinamento (APC) che permette la condensazione e lo *scrubbing* del particolato di scarico che non può essere immesso in atmosfera. Esistono diversi tipi di FA a seconda del sistema di filtrazione in cui viene effettuato il recupero (es. caldaia, filtri a maniche chimicamente attivi, e altri). Secondo la classificazione dei rifiuti nell'Unione Europea (UE) basata sull'elenco dei rifiuti (Decisione della Commissione 2014/955/UE), la BA è un rifiuto non pericoloso, mentre le FA, che includono diverse ceneri come ad esempio rifiuti di «ceneri di caldaia» possono essere classificate come pericolose o non pericolose con coppie di ingresso speculari, ovvero contrassegnate da un asterisco nei codici CER- Catalogo Europeo dei Rifiuti. È importante sottolineare che i

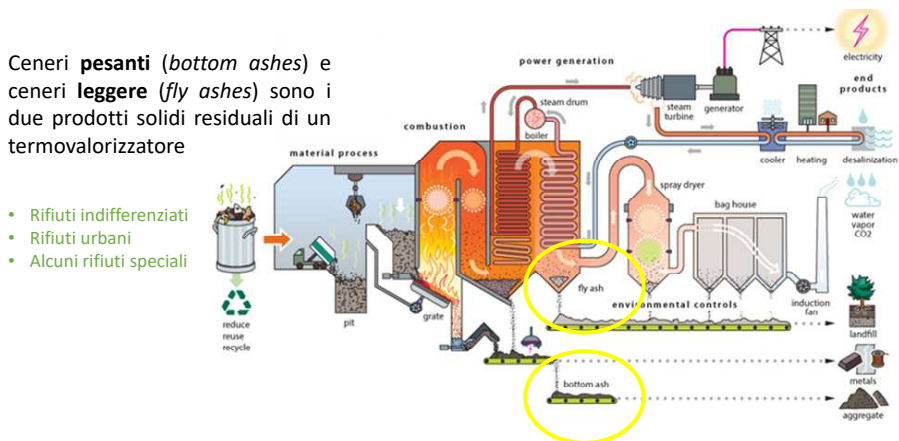


Fig. 2. Una rappresentazione del processo di termovalorizzazione tipicamente adottato in diversi paesi.

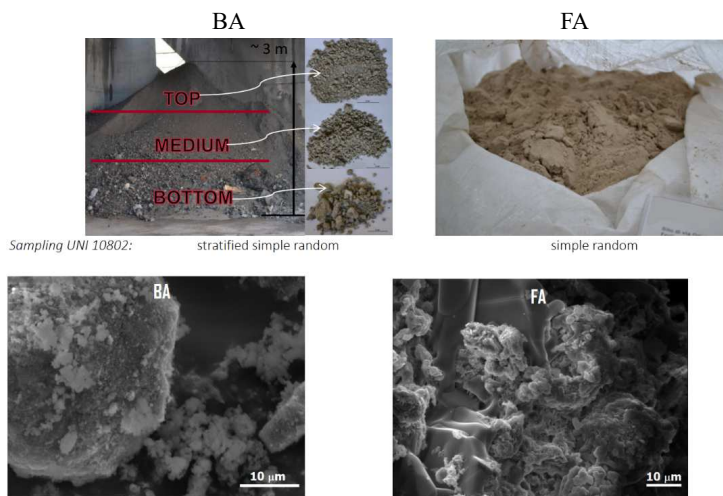
codici normativi possono avere un impatto sui permessi e i costi di trasporto e sulle decisioni in materia di riciclabilità tra i paesi che gestiscono residui da incenerimento.

Considerati globalmente come materiale antropogenico, BA e FA sono un agglomerato di fasi mineralogiche e materiale amorfo combinato con una piccola frazione – 4% in peso, in media – di sottoprodotti di carbonio organico dovuti a differenze locali di temperatura nella griglia di combustione, quindi all’instaurazione di equilibri termodinamici poco compatibili con condizioni naturali ma che possono comprendere anche la matrice minerale. La composizione chimica di BA e FA da termovalorizzatore è variabile, anche se generalmente Ca, Si, Al, Fe, Mg, Na, K e Cl sono particolarmente abbondanti (Tab. 1). Per quanto riguarda gli elementi minori e in traccia che includono gli elementi potenzialmente tossici (PTE) per l’ambiente, si trovano a concentrazioni talvolta significative metalli come Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Sb e Pb.

Tab. 1. Analisi comparativa del dato di composizione chimica di BA e FA da termovalorizzatore.

	BA	Min-Max	FA	Min-Max
Si [% wt.]	32.5	9.1–30.8	13.9	2.4–23.6
Ti	1.2	0.3–1.8	1.4	0.53–1.5
Al	8.8	1.9–11.0	5.5	1.8–8.18
Fe	9.8	0.4–15.0	1.9	0.6–4.83
Ca	23.4	1.2–24.0	38.6	8.6–32.2
Mg	2.5	0.04–3.1	3.6	0.82–3.1
Na	3.1	0.3–4.2	6.8	1.6–10.38
Ag [mg/kg]	5.5	<0.29–36.9	19.3	3.9–34
As	11.9	0.12–189	21.1	0.7–307
Cd	5.6	0.35–70.5	114	72–456
Cr	367	20.4–3170	635	120–2026
Cu	3490	190–25100	952	330–5530
Mo	16.5	2.5–280	20.4	4.6–489
Pb	1517	74.7–13700	2978	640–5500
Sb	119	7.6–432	1022	59–2107
Zn	3562	10–20000	13417	3800–16800
Zr	108	41–1200	71.4	20–480

Anche alcuni elementi delle terre rare come La, Ce ed i metalli del gruppo del platino (PGM) possono essere presenti a concentrazioni superiori alle medie crostali. Tuttavia è difficile conoscere con precisione gli elementi costituenti della matrice originale incenerita poiché il rifiuto in ingresso è variabile per composizione e tonnellaggio; inoltre, possono variare le condizioni di esercizio dell’impianto.



Sopra: dal campionamento all'analisi al microscopio a scansione (SEM) su *stub* di materiale campione. Sotto: bolle di degassamento in BA all'osservazione in sezione lucida e cristalli di ettringite al SEM nelle FA.

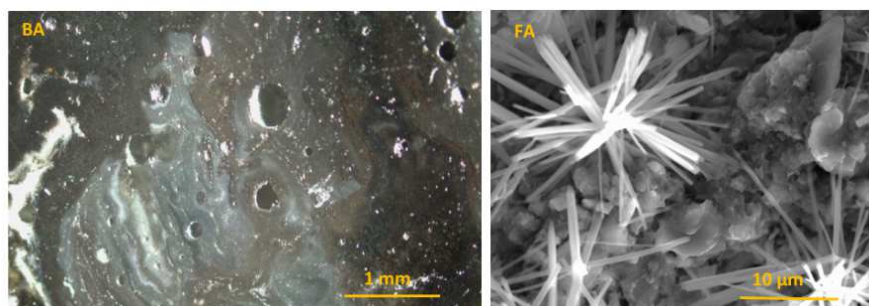


Fig. 3. Le tecniche di campionamento e analisi mineralogiche per una valutazione corretta di BA e FA.

Possono essere riconosciute in BA e FA diverse fasi mineralogiche quali silicati, allumosilicati, carbonati, ossidi e idrossidi, sali alcalini (halite e silvite soprattutto nelle FA) e fasi amorfe. Gli elementi chimici che costituiscono la matrice originale incenerita e sono caratterizzati da un'elevata temperatura di fusione tendono a rimanere nelle BA, mentre quelli che sono facilmente volatili tendono a frazionarsi nelle FA. Gli ossidi di Ca e Si sono generalmente i componenti più abbondanti. La composizione mineralogica di BA e FA è il risultato di una petrogenesi elaborata, con la simultanea presenza di fasi pre-esistenti e/o di neoformazione. L'interazione tra le diverse fasi mineralogiche e la ripartizione degli elementi in queste fasi è funzione della tecnosfera. La

letteratura disponibile mostra una grande variabilità nelle osservazioni al microscopio. In generale si può verificare la coesistenza di materiale vetroso e cristallino insieme a parti metalliche e vuoti (Fig. 3). Al microscopio elettronico a scansione, si osservano cristalli euedrali, fasi policristalline, particelle micrometriche disaggregate o parzialmente fuse e agglomerati di particelle immerse in una fase amorfa o microcristallina che funge da matrice di fondo. Il materiale è eterogeneo nelle forme (sfere, cristalli aciculari e agglomerati irregolari) e nelle dimensioni delle particelle troppo piccole per superare la risoluzione strumentale (submicrometrica). Soprattutto nelle BA ci sono bordi di reazione (evidenze di reazioni di carbonatazione/decarbonatazione), grani più arrotondati e strutture caratteristiche di raffreddamento rapido (*quenching*) come cristalli dendritici e bolle di degassamento. Allo stesso modo, la presenza di wollastonite (CaSiO_3) dendritica in una matrice vetrosa sia nelle BA sia nelle FA indica percorsi di rapida cristallizzazione. Possono essere osservate zonazioni che coinvolgono minerali contenenti Fe e Ca e prove di ricristallizzazione del nucleo. Il ferro, onnipresente, subisce una petrogenesi complessa e può formare una serie di ossidi e idrossidi, Fe metallico, raramente fosfuri (es. *schreibersite*) e solfuri (es. pirite, pirrotite, greigite).

3. Stato dell'arte dei trattamenti per la gestione dei rifiuti termovalorizzati

L'incenerimento, la termovalorizzazione e i suoi sottoprodotti (BA e FA) sono oggetto di studio e progetti di ricerca da decenni, a partire dai primi anni '90, attraverso i programmi pionieri di Canada e USA denominati NITEP (National Incinerator Testing and Evaluation Program) e WASTE (Waste Analysis, Sampling, Testing, and Evaluation)⁴. BA e FA sono attualmente riciclate per la produzione di materiali da costruzione, vetri e ceramica, ammendanti e riempitivi, oppure utilizzate nella produzione di stabilizzanti, assorbenti, zeoliti, nuovi materiali. È recente ma forte la tendenza a studiare nuovi possibili scenari per assicurare destini più nobili al materiale antropogenico derivante dalla combustione dei rifiuti⁵.

La strategia di trattamento dei residui da termovalorizzazione dipende dalle loro caratteristiche finali e dalla strategia di smaltimento individuata, ad

⁴ A.J. Chandler *et al.*, *Municipal solid waste incinerator residues*, in «Studies in Environmental Science», The International Ash Working Group (Ed.), vol. 67, 1997.

⁵ J. Fellner *et al.*, *Evaluation of resource recovery from waste incineration residues—the case of zinc*, in «Waste Manage», 37, 2015, pp. 95-103.

Tab. 2. Principali metodi di trattamento delle ceneri da termovalorizzatori municipali.

Physical separation	Chemical separation
Size reduction	Washing
Size separation	Acid extraction
Magnetic separation	Alkaline extraction
Eddy current	Solvent extraction
Optical separation	Combined extraction
Stabilization treatment	Thermal treatment
Ageing/weathering	Sintering
Mineral carbonation	Vitrification
Chemical stabilization	Pyrolysis
Blending with cement	
Pelletizing	

esempio dall'intenzione di utilizzare o no una frazione minerale nel settore edile. La maggior parte delle opzioni di trattamento disponibili e attuate alla scala industriale si basano su tecniche di separazione, trattamenti termici o processi di stabilizzazione/solidificazione (Tab. 2). I trattamenti fisici e meccanici sono ampiamente utilizzati, mirando principalmente al recupero rottami metallici e al miglioramento della qualità del residuo finale per il suo riutilizzo come materia prima secondaria. Ad esempio, la separazione tra la frazione di metalli ferrosi e non ferrosi grazie a separatori che utilizzano le correnti di Eddy permette di recuperare del materiale commercializzabile. Fe, Al, Cu e altri metalli di base, di buona purezza, possono essere ottenuti mediante separazione fisico-meccanica a diversi stadi. Le frazioni non ferrose possono essere arricchite in Ag, Au, Al, Cu, Pb, Sn e Zn. I trattamenti termici come la vetrificazione (1200-1400° C) sono adatti per distruggere i contaminanti organici e stabilizzare i composti inorganici, anche sono ancora poco applicati⁶. L'invecchiamento (*ageing*) è ampiamente utilizzato per ottenere un materiale riutilizzabile più stabile dal punto di vista ambientale. L'invecchiamento infatti provoca la precipitazione dei carbonati, la degradazione della materia organica e variazioni del pH portando all'immobilizzazione totale o parziale di elementi come Cu, Pb, Zn e cloruri. Il lavaggio con acqua e l'invecchiamento naturale o accelerato sono metodi chiave per trattare i residui da combustione.

⁶ T. Fruergaard *et al.*, *Life-cycle assessment of selected management options for air pollution control residues from waste incineration*, in «Sci. Total Environ.», 408, 2019, pp. 4672-4680.

Entrando nel dettaglio dei metodi di trattamento disponibili in commercio, le BA vengono solitamente setacciate utilizzando ad esempio vagli vibranti/rotanti e schermi *flip flow* (questi ultimi solo per trattamenti a umido). Negli impianti avanzati, è possibile selezionare decine di frazioni per un migliore recupero del metallo. Tuttavia, la setacciatura può essere costosa se il contenuto di acqua è inferiore al 10 % perché deve essere assicurato un adeguato controllo delle polveri. La separazione per densità è un altro metodo applicato commercialmente per il recupero di diversi componenti come rame, oro e ottone. Le separazioni magnetiche, a correnti parassite o per densità sono utilizzate per separare prodotti leggeri e pesanti e per migliorare il recupero di Cu, Zn, Pb, Sn e Ag dalla frazione pesante e specialmente di Al dalla frazione leggera. La separazione balistica (brevetto WO 2009/123452 A1) è una tecnologia all'avanguardia utilizzata nei processi avanzati di recupero a secco che separa meccanicamente le particelle fini (<2 mm); questo dispositivo può accoppiarsi con i tradizionali processi di separazione a secco, migliorandone le prestazioni. Infine ci sono tecnologie di trattamento che prevedono l'utilizzo di sensori (sensori a fluorescenza a raggi X, sensori ottici per distinguere forme, materiali colorati o trasparenti)⁷.

Per quanto riguarda le FA, l'opzione più utilizzata è la messa in discarica o interrimento dopo un trattamento appropriato di stabilizzazione chimica, diluizione o decontaminazione. Questi processi di stabilizzazione risentono, tuttavia, di alcune limitazioni come l'aumento di massa, producendo volumi che potrebbero risultare non sostenibili in termini di domanda di spazio. La stabilizzazione termica (vetrificazione, sinterizzazione, trattamento termico con rifiuti misti) è più utilizzata per le FA. Applicazioni di riuso includono la produzione di biogas e il sequestro di CO₂, il riempimento di terrapieni e l'uso come copertura delle discariche, per la produzione di materiali assorbenti e come additivo in nuovi materiali. Negli ultimi anni si sono sviluppati processi per rimuovere e recuperare i sali di cloro (principalmente CaCl₂) e concentrati di altri metalli di interesse economico (Zn, Cu e metalli preziosi e rari) da FA⁸.

⁷ M. Šyc *et al.*, *Metal recovery from incineration bottom ash: state-of-the-art and recent developments*, in «J. Hazard. Mater.», 393, 122433, 2020.

⁸ M. J. Quina *et al.*, *Technologies for the management of MSW incineration ashes from gas cleaning: new perspectives on recovery of secondary raw materials and circular economy*, in «Sci. Total Environ.», 635, 2018, pp. 526-542.

4. La storia dei minatori invisibili

Sulla Terra, i microrganismi si sono adattati per sopravvivere ad ambienti diversi, dalle condizioni climatiche calde delle regioni equatoriali fino quelle fredde dei poli (ovvero, dove i microrganismi mostrano comportamenti rispettivamente da termofili a psicrofili). Con le loro straordinarie capacità, i microbi possono svolgere un ruolo importante nella purificazione dell'acqua e nella bonifica ambientale. Nel bacino del Rio Tinto, situato nel sud-ovest della Spagna, centinaia di metri cubi di roccia subiscono un'estrazione naturale causata da organismi microscopici che bio-ossidano i minerali di pirite, fornendo acido solforico e metalli disciolti alle acque di drenaggio. Queste acque si colorano quindi di rosso intenso, come indizio principale dell'alta concentrazione di Fe (Fig. 4).

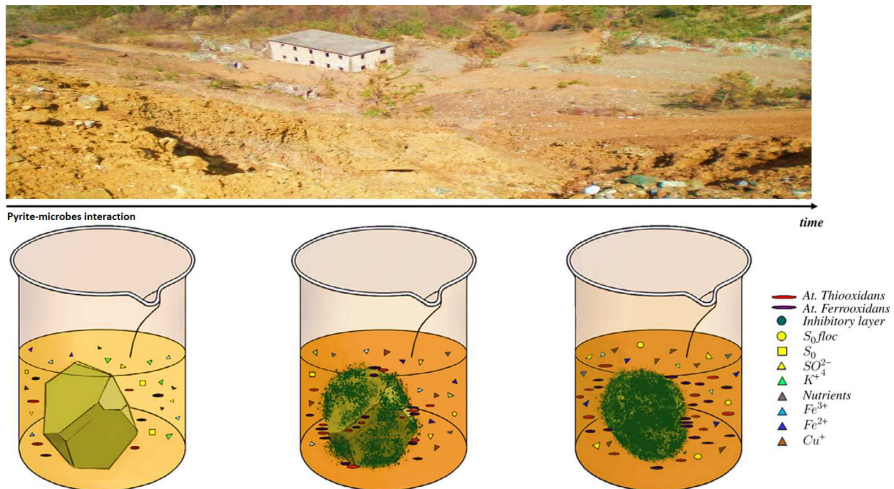


Fig. 4. Un ambiente caratterizzato da drenaggio acido di miniera con una schematizzazione dell'interazione pirite-microorganismi.

Anche dagli studi nel laboratorio naturale di Rio Tinto, si riconoscono *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Metallogenium* e *Acidianus/Sulfolobus* spp. come i principali batteri ossidanti di zolfo e ferro. I meccanismi di lisciviazione batterica (*bioleaching*) dei solfuri metallici sono studiati in maniera multidisciplinare anche per evidenziare parametri favorevoli e sfavorevoli per potenziali applicazioni in tecnologie di *biomining*. Un'eccellente review identifica ceppi batterici che possiedono caratteristiche uniche per resistere ai disturbi critici

Tab. 3. Esempi di minerali che possono essere influenzati dall'attività metabolica di alcuni microorganismi, sulla base delle modalità di adesione batterica.

	Mineral name	Chemical formula	Involved microorganisms
oxides	Quartz (and general silicates)	SiO ₂	Diatoms, radiolarians, <i>Thiobacillus</i> , <i>Bacillus subtilis</i>
	Manganese dioxide	MnO ₂	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Leptothrix discophora</i> , <i>Bacillus sp.</i>
	Manganese oxides		
	Hematite	Fe ₂ O ₃	Fe-oxidizing bacteria
	Magnetite	Fe ₃ O ₄	(thermophilic) Fe(III)-reducing bacteria, magnetotactic bacteria
	Maghemite	γ-Fe ₂ O ₃	Thermophilic Fe(III)-reducing bacteria
carbonates	Rhodochrosite	MnCO ₃	<i>Leptothrix discophora</i>
	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	<i>Nesterenkonia halobia</i>
	Calcite	CaCO ₃	S-reducing bacteria and archaea, cyanobacteria, soil bacteria, algae
	Siderite	FeCO ₃	Thermophilic Fe(III)-reducing bacteria
sulfides	Iron sulfide (cubic)	FeS	Magnetotactic bacteria
	Mackinawite	FeS	Magnetotactic bacteria, S-reducing bacteria
	Pyrrhotite	Fe _{1-x} S	Magnetotactic bacteria
	Pyrite	FeS ₂	Magnetotactic bacteria, S-reducing bacteria
hydroxides/oxyhydroxides	Amorphous silica	SiO ₂ • nH ₂ O	<i>Calothrix</i> , <i>Fischerella sp.</i> , <i>Shewanella oneidensis</i>
	Birnessite	Na ₄ Mn ₁₄ O ₂₇ • 9H ₂ O	<i>Pseudomonas putida</i>
	Struvite	MgNH ₄ PO ₄ • 6H ₂ O	Proteobacteria, Firmicutes, Actinobacteria, Bacteroidetes
	Hydroxyapatite/calcium phosphate	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	Actinobacteria, Gammaproteobacteria
	Hydrous ferric phosphate	FePO ₄ • nH ₂ O	Acidovorax sp., S-reducing bacteria
	Iron oxyhydroxide	Fe(OH) ₃	Fe-oxidizing bacteria
	Goethite	α-FeO(OH)	Fe-oxidizing bacteria
	Lepidocrocite	γ-FeO(OH)	Marine bacteriophage, <i>Bacillus subtilis</i>
	Ferrihydrite	5Fe ₂ O ₃ • 9H ₂ O	Fe-oxidizing bacteria, <i>Firmicutes</i>
	Schwertmanite	Fe ₈ O ₈ SO ₄ (OH) ₆	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>
Zero-valent elem.	Gold	Au ⁰	<i>Bacillus sp.</i> , <i>Rhodopseudomonas capsulate</i> , <i>Shewanella sp.</i> , algae, S-reducing bacteria
	Sulfur	S ⁰	<i>Chromatiaceae</i> , <i>Beggiatoa sp.</i> , <i>Thiothrix</i> , <i>Thiovulum</i> , <i>Thioploca</i>
	Copper	Cu ⁰	<i>Bacillus sp.</i> , S-reducing bacteria

nei processi di estrazione mineraria su scala commerciale⁹. La Tabella 3 riporta alcuni dei minerali più comuni che possono fungere da substrato per la sopravvivenza e la crescita di alcuni microorganismi, e quindi facilitare le reazioni di ossido-riduzione complesse. I trattamenti di estrazione basati sulle biotecnologie impiegano tipicamente chemolitotrofi (acidofili) e organotrofi (funghi e cianogeni). I cianobatteri possono produrre acido cianidrico per l'estrazione dei metalli, i chemolitotrofi agiscono attraverso diversi meccanismi (es. formazione di tiosolfato e polisolfuro). La biolisciviazione fungina agisce attraverso la produzione di acidi organici per acidolisi, complessolisi, redoxolisi e bioaccumulo.

5. Pianificazione di biotecnologie sostenibili per *urban mining* di BA e FA

La biolisciviazione dei residui solidi da termovalorizzazione, cioè BA e FA, può essere operata da batteri ferro- e zolfo-ossidanti (es. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*), ma anche da diverse specie di funghi (es. *Aspergillus niger*), che possono crescere sopra e intorno al materiale. Nonostante i numerosi esperimenti su scala di laboratorio, finora non sono disponibili processi commerciali di biolisciviazione. La lavorazione bioidrometallurgica delle BA e FA generalmente non giustifica gli investimenti a breve e medio termine necessari, anche a causa di notevoli limitazioni come l'elevato rapporto biomassa/materiale trattato e i lunghi tempi di reazione.

La biolisciviazione può estrarre metalli come Cu, Zn, Pb, As, Sb, Ni, Mo, Au, Ag e Co da BA e FA con minore impatto energetico e ambientale rispetto ai metodi piro- o idrometallurgici. Si ottengono anche risultati soddisfacenti dai test di lisciviazione per quanto riguarda la conformità ambientale dei residui finali. Le migliori estrazioni si ottengono a pH acidi. Diversi articoli di letteratura sulla biolisciviazione di FA confermano che Cd, Zn, Pb e Cu possono essere rimossi in ordine decrescente di velocità di estrazione utilizzando una coltura pura di *Acidithiobacillus ferrooxidans*, e che la presenza residua di composti organici nel materiale trattato può comportare cambiamenti significativi delle rese di estrazione¹⁰. Basofili autoctoni (presenti nelle stesse

⁹ C.L. Brierley & J.A. Brierley, *Progress in bioleaching: part B: applications of microbial processes by the minerals industries*, in «Appl. Microbiol. Biotechnol.», 97, 2013, pp. 7543-7552.

¹⁰ T. Ishigaki *et al.*, *Bioleaching of metal from municipal waste incineration fly ash using a mixed culture of sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria*, in «Chemosphere», 60 (8), 2005, pp. 1087-1094.

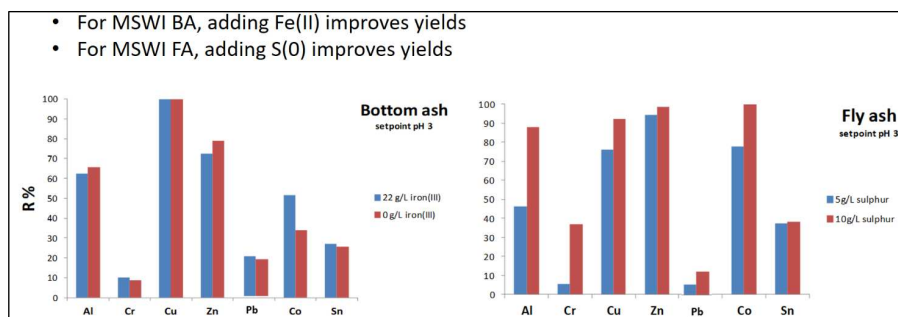


Fig. 5. Analisi comparativa delle rese di estrazione di Al, Cr, Cu, Zn, Pb, Co e Sn tramite *bi-leaching* con batteri acidofili, partendo dai materiali pre-acidificati.

ceneri che hanno un pH alcalino) sono stati utilizzati per la biolisciviazione di FA. Trentotto diversi microbi sono stati isolati e caratterizzati per trovare il microbo autoctono più adatto, con elevata tolleranza ai metalli e capacità di prosperare a pH alcalino. *Alkalibacterium* sp. è un buon candidato indigeno con un'adeguata tolleranza al pH che ha permesso un recupero del 52% Cu e 25% Zn¹¹. La biolisciviazione di BA viene attentamente studiata per migliorare le attuali possibilità di riciclo e riuso. Alcuni autori hanno analizzato la bio-immobilizzazione di Pb, Ni e Zn da BA tramite batteri autoctoni. Ad esempio, il trattamento con *Pseudomonas aeruginosa* potrebbe portare a un aumento complessivo del pH del sistema e a un minore tasso di alterazione del materiale trattato rispetto al controllo abiotico, con simultanea immobilizzazione di PTE¹². Il *bioprocessing* con acidofili di FA e BA a diverse composizioni di partenza fornisce rese interessanti e differenze di selettività (Fig. 5) in vista di trattamenti avanzati multi-stadio.

6. Considerazioni finali

La ricerca di processi alternativi di recupero dei metalli per ottenere vantaggi economici e ambientali rispetto ai metodi convenzionali ha motivato l'uso delle vie bioidrometallurgiche. Inoltre, l'esaurimento dei depositi minerali di

¹¹ T. Ramanathan & Y.P. Ting, *Alkaline bioleaching of municipal solid waste incineration fly ash by autochthonous extremophiles*, in «Chemosphere», 160, 2016, pp. 54-61.

¹² G. Aouad *et al.*, *Interactions between municipal solid waste incinerator bottom ash and bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*)*, in «Sci. Total Environ.», 393 (2-3), 2008, pp. 385-393.

alta qualità ha accelerato la volontà delle industrie metallurgiche di prendere in considerazione anche depositi di bassa qualità per il recupero di metalli utilizzando microrganismi ad alta selettività¹³. Nella gestione dei rifiuti, la biolisciviazione applicata al recupero dei metalli e ad altre operazioni (es. bio-ossidazione la bonifica biologicamente assistita) può essere considerata più rispettosa dell'ambiente rispetto ai metodi tradizionali. La sua sostenibilità deriva anche dal fatto che la biolisciviazione batterica di materiali antropogenici si è ispirata ai sistemi naturali. Le cosiddette «miniere urbane» hanno dimostrato un potenziale di mercato paragonabile alle miniere di minerali di bassa qualità, pertanto l'applicazione della biolisciviazione nel settore della gestione dei rifiuti potrebbe diventare una strategia di primo piano per bilanciare i costi ambientali e economici¹⁴. Purtroppo non esiste un'unica soluzione per il trattamento dei flussi di rifiuti e il recupero di metalli da essi a causa delle condizioni variabili anche a scala locale. In Tabella 4 si propone un'analisi SWOT sulla biolisciviazione di ceneri da termovalorizzazione.

Tab. 4. Analisi SWOT sulla biolisciviazione di ceneri da termovalorizzazione.

Punti di Forza	Punti di debolezza
Alto TRL di partenza	L'efficienza dipende dalle concentrazioni iniziali
Bassa impronta di carbonio	Cinetica di reazione lenta
Può essere in situ	Tassi di resa più bassi rispetto a strategie abiotiche
Investimento minimo su infrastrutture esistenti	Il "full scale" richiede ampi spazi
Non necessario personale specializzato	Non esistono impianti dimostrativi
Per la bonifica o recupero di metallo	Poco sviluppato anche il design dei reattori
Insidie	Opportunità
Volatilità del mercato dei metalli e <i>raw materials</i>	Recupero da sorgenti a basso grado
Messa in discarica meno costosa del trattamento	Minori costi operativi e di bonifica
Contenimento della biomassa prodotta	Minori impatti negativi dell'industria estrattiva
Barriere mineralogiche/chimiche	Differenze di selettività a recupero di metallo
Mancanza di dati di riferimento (inoculi/substrati)	Può includere carbonatazione minerale e CCS
Mancanza di buone pratiche operative	Può includere sistemi a energia verde

Sono peraltro necessari maggiori sforzi per comprendere il comportamento dei microrganismi durante la lisciviazione e per identificare nuove specie promettenti o associazioni di ceppi batterici adatti al *biomining*. Se sarà disponibile una buona copertura di dati e test, la biolisciviazione potrà essere applicata con successo per l'estrazione di risorse e per il miglioramento e la stabilizzazione dei materiali.

¹³ D.E. Rawlings *et al.*, *Biomineralization of metal-containing ores and concentrates*, in «Trends Biotechnol.», 21, 2003, pp. 38-44.

¹⁴ H.I. Gomes *et al.*, *Bioleaching for resource recovery from low-grade wastes like fly and bottom ashes from municipal incinerators: a SWOT analysis*, in «Sci. Total Environ.», 715, 136945, 2020.