



**APAT**

Agenzia per la protezione dell'ambiente

per i servizi tecnici  
Servizio Interdipartimentale  
per le Emergenze Ambientali  
Il Responsabile ad Interim

Via Fax

Roma, li 20 LUG, 2005

Prot. n. 28220

Ministero dell'Ambiente e della  
Tutela del Territorio  
Dr. Gianfranco Mascazzini  
Direttore Generale  
Direzione Generale per la  
Qualità della Vita  
Fax 06/57225193

p.c.: Dott.ssa Loredana Musmeci  
Istituto Superiore di Sanità  
Fax 06/49903118

Dott. Paolo Campaci  
ARPAV  
Fax 041/5445500

**OGGETTO:** Trasmissione protocollo ossidazione chimica in situ – Sito di Interesse Nazionale di Porto Marghera (Ve).

In allegato alla presente si trasmette la revisione ultima del protocollo APAT-ISS-ARPAV per l'applicazione dell'ossidazione chimica *in situ*. Tale revisione recepisce le osservazioni formulate dal Ministero per l'Ambiente e Tutela del Territorio in data 14 Luglio 2005.

Giorgio Cesari



A.P.A.T.

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici  
Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali

---

## **Protocollo per l'applicazione dell'ossidazione chimica in-situ**

### **Premessa**

L'applicazione dell'ossidazione chimica come tecnologia di bonifica *in situ* è consentita solo nel rispetto delle indicazioni della normativa nazionale e comunitaria in materia di acque, con particolare riferimento alla Direttiva 2000/60/CE.

Nel riquadro sottostante, si riporta uno stralcio dell'Articolo 11 della Direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque (Gazzetta Ufficiale n. L 327 del 22/12/2000).

In conformità a quanto riportato nella Direttiva, gli Stati membri possono autorizzare gli scarichi di piccoli quantitativi di sostanze finalizzati al risanamento del corpo idrico, limitati al quantitativo strettamente necessario per le finalità in questione, purché tali scarichi non compromettano il conseguimento degli obiettivi ambientali fissati per il corpo idrico in questione.

Appare quindi chiaro che l'iniezione di reagenti chimici in un acquifero può essere consentita, a discrezione degli Stati membri, solo alle seguenti condizioni:

- 1) lo scopo dell'intervento è il risanamento dell'acquifero stesso;**
- 2) il quantitativo delle sostanze da iniettare, che deve essere comunicato alle Autorità di Controllo preposte all'approvazione dell'intervento, è quello strettamente necessario all'obiettivo di risanamento;**
- 3) l'immissione nell'acquifero delle sostanze utilizzate per il risanamento non compromette il conseguimento degli obiettivi ambientali fissati per il corpo idrico.**



A.P.A.T.

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici  
Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali

---

Occorre inoltre precisare che l'iniezione di reagenti chimici nell'acquifero deve avvenire in condizioni controllate allo scopo di evitare eventuali fenomeni di migrazione dei sottoprodotti di reazione verso bersagli sensibili (ambiente marino e/o lagunare, laghi, fiumi, ecc.).

Si ritiene che tali condizioni siano garantite dal marginamento del Magistrato alle Acque di Venezia o, in attesa del completamento del medesimo, con la realizzazione di idonee barriere fisiche.



A.P.A.T.

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici  
Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali

## **Articolo 11**

### *Programma di misure*

1. Per ciascun distretto idrografico o parte di distretto idrografico internazionale compreso nel suo territorio, ciascuno Stato membro prepara un programma di misure, che tiene conto dei risultati delle analisi prescritte dall'articolo 5, allo scopo di realizzare gli obiettivi di cui all'articolo 4. Tali programmi di misure possono fare riferimento a misure derivanti dalla legislazione adottata a livello nazionale e applicabili all'intero territorio di uno Stato membro. Lo Stato membro può eventualmente adottare misure applicabili a tutti i distretti idrografici e/o a tutte le parti di distretti idrografici internazionali compresi nel suo territorio.

2. Ciascun programma annovera le "misure di base" indicate al paragrafo 3 e, ove necessario, "misure supplementari".

3. Con l'espressione "misure di base" si intendono i requisiti minimi del programma, in particolare:

j) divieto di scarico diretto di inquinanti nelle acque sotterranee, fatte salve le disposizioni in appresso.

Gli Stati membri possono autorizzare la reintroduzione nella medesima falda di acque utilizzate a scopi geotermici.

Essi possono autorizzare inoltre, a determinate condizioni:

- l'introduzione di acque contenenti sostanze derivanti da operazioni di prospezione e estrazione di idrocarburi o attività minerarie e l'inserimento di acque per motivi tecnici in formazioni geologiche
- da cui siano stati estratti idrocarburi o altre sostanze o in formazioni geologiche che per motivi naturali siano permanentemente inidonee per altri scopi. Tale inserimento non deve comportare sostanze diverse da quelle derivanti dalle operazioni summenzionate,
- la reintroduzione di acque sotterranee estratte da miniere e cave oppure di acque associate alla
- costruzione o alla manutenzione di opere di ingegneria civile,
- l'introduzione di gas naturale o di gas di petrolio liquefatto (GPL) a fini di stoccaggio in formazioni geologiche che per motivi naturali siano permanentemente inidonee per altri scopi,
- l'introduzione di gas naturale o di gas di petrolio liquefatto (GPL) a fini di stoccaggio in altre formazioni geologiche ove sussista l'esigenza imprescindibile di assicurare la fornitura di gas e ove l'introduzione eviti qualsiasi pericolo attuale o futuro di deterioramento della qualità delle acque sotterranee riceventi,
- la costruzione, le opere di ingegneria civile e attività analoghe sul o nel terreno che vengono direttamente a contatto con le acque sotterranee. A tal fine gli Stati membri possono determinare quali di queste attività debbano ritenersi autorizzate, a condizione che siano effettuate in base alle norme vincolanti di carattere generale elaborate dallo Stato membro in relazione a dette attività,
- gli scarichi di piccoli quantitativi di sostanze finalizzati alla marcatura, alla protezione o al risanamento del corpo idrico, limitati al quantitativo strettamente necessario per le finalità in questione, purché tali scarichi non compromettano il conseguimento degli obiettivi ambientali fissati per il corpo idrico in questione;



A.P.A.T.

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici  
Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali

---

L'esecuzione di un intervento di ossidazione chimica in-situ, in presenza delle suddette condizioni controllate, presuppone quindi l'esecuzione di test di fattibilità che consentano di:

- 1) determinare il quantitativo di reagenti chimici strettamente necessario all'obiettivo di risanamento: tale quantitativo deve essere comunicato alle Autorità di Controllo preposte all'approvazione dell'intervento;
- 2) individuare tutti i sottoprodotti di reazione (organici ed inorganici, in forma liquida e/o gassosa) che dovranno essere inseriti all'interno del piano di monitoraggio dell'intervento;
- 3) simulare il più possibile le condizioni di reazione *in situ*;
- 4) valutare il numero più ampio possibile di condizioni operative (eventualmente ottimizzandole);
- 5) valutare gli eventuali effetti secondari indotti dall'intervento (ad es. acidificazione dei suoli, modificazione delle caratteristiche geotecniche degli stessi, ecc.) e individuarne le possibili conseguenze (ad es: mobilizzazione di metalli pesanti, cedimenti del terreno, ecc.).

Gli obiettivi sopra descritti devono essere conseguiti, in primo luogo, mediante l'esecuzione di prove di fattibilità a scala di laboratorio (test "in batch") secondo le modalità proposte per le seguenti tipologie di ossidanti:

- Reagente di Fenton;
- Permanganato (di Sodio o di Potassio)
- Persolfato di Sodio.

Allo scopo di ottimizzare i parametri necessari all'implementazione "full-scale", con particolare riferimento alla stabilità dei reagenti, potrà essere prevista anche l'esecuzione di prove in reattori di maggior volume (colonna o simile).

Solo dopo aver verificato l'applicabilità della tecnologia a scala di laboratorio, potrà essere prevista l'esecuzione di test in scala pilota per l'ottimizzazione delle modalità di iniezione dei reagenti e la verifica dei risultati della sperimentazione di laboratorio.



A.P.A.T.

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici  
Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali

---

## Test di fattibilità per reagente di Fenton

### *Preparazione dei campioni*

- 1) Prelevare un'aliquota di suolo e di acqua del sito da bonificare, con caratteristiche di contaminazione note, sufficienti all'esecuzione dei test (vedi punto 2). Miscelare il campione di suolo, in modo da assicurarne l'omogeneità. Mantenere il campione di acqua contaminata, opportunamente conservato, in costante agitazione.
- 2) Preparare una serie di provette da 40 ml in Pirex o in materiale tale da non interferire con i composti da trattare (in numero tale da consentire la valutazione di un numero sufficiente di parametri). Se i composti da trattare sono volatili è necessario dotare le provette di una porta equipaggiata con una fiala con opportuno materiale adsorbente (ad es: carboni attivi.) per la "cattura" dei composti in forma gassosa. Riempire ciascuna provetta con 10 g di terreno e determinare il contenuto d'acqua del sito necessario a saturare la fase solida, aggiungendo al terreno con una pipetta 0,1 ml alla volta di acqua contaminata proveniente dal sito, fino ad ottenere la formazione di un sottile velo d'acqua sulla superficie della fase solida (da accertare tramite ispezione visiva);

### *Aggiustamento del pH (opzionale)*

- 3) A tutte le provette preparate come allo step 2, aggiungere acqua del sito nello stesso quantitativo (misurato nello step 2) dell'acqua utilizzata per la saturazione della fase solida e su 3 campioni misurare il valore di pH;
- 4) Ai 3 campioni di cui è stato misurato il pH, aggiungere con una pipetta per aliquote di 0,1 ml alla volta una soluzione diluita di  $H_2SO_4$ , in modo da portare il pH ad un valore intorno a 3. Il controllo del raggiungimento di tale valore deve essere effettuato misurando i valori di pH per alcune ore, fino alla completa stabilizzazione;

### *Aggiunta del Reagente Fenton*

- 5) Ai campioni di cui non è stato misurato il pH, aggiungere il quantitativo di  $H_2SO_4$ , tale da portare il pH ad un valore intorno a 3 (misurato allo step 4), aggiungere una soluzione di un sale ferrico o ferroso (generalmente solfato ferrico o solfato ferroso) e  $H_2O_2$  in modo da ottenere un valore finale di concentrazione in un range dal 5 al 20%;



A.P.A.T.

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici  
Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali

---

- 6) Lasciar agire il reagente di Fenton ottenuto per un tempo variabile (gli intervalli di tempo da analizzare possono essere ad es. 30 m, 1h, 2h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h, 7gg: i tempi più lunghi si riferiscono, generalmente, a soluzioni con aggiunta di stabilizzanti); durante il processo è necessario misurare la temperatura di reazione;
  - 7) Dopo aver lasciato agire il reagente per il tempo previsto, misurare nella fase acquosa la concentrazione di metalli pesanti presenti, allo scopo di individuare eventuali fenomeni di mobilitazione degli stessi; quindi estrarre il composto organico trattato con toluene o esano (si raccomanda di agitare il campione durante l'estrazione) e analizzare l'estratto con GC/MS. Per l'estrazione del campione si consiglia di fare riferimento alle metodiche IRSA-CNR (estrazione//concentrazione//purificazione//concentrazione). Si consiglia di inviare campioni ciechi ad altri laboratori per conferma dei risultati ottenuti. Il residuo di  $H_2O_2$  può essere misurato mediante metodo iodometrico prima dell'estrazione con esano. Le analisi di laboratorio andranno effettuate non solo sul contaminante di interesse, ma anche su eventuali sottoprodotti di reazione di cui è prevedibile la formazione.
- *Se si utilizzano chelanti (EDTA, NTA, citrato, ecc. in quantità variabili nel range 1mM – 10mM), l'aggiustamento del pH non si esegue.*
  - *Per la valutazione dell'efficienza/efficacia del reagente di Fenton in condizioni reali, è essenziale misurare il contenuto residuo di  $H_2O_2$  in soluzione, in modo da valutare la potenziale velocità di degradazione dell'  $H_2O_2$  nel suolo da trattare. A tale scopo può risultare utile l'esecuzione di test in colonna.*

### **Test di fattibilità per Permanganato (di Sodio o di Potassio)**

#### *Preparazione dei campioni*

- 1) Prelevare un'aliquota di suolo e di acqua del sito da bonificare, con caratteristiche di contaminazione note, sufficienti all'esecuzione dei test (vedi punto 2). Miscelare il campione di suolo, in modo da assicurarne l'omogeneità. Mantenere il campione di acqua contaminata, opportunamente conservato, in costante agitazione.
- 2) Preparare una serie di provette da 40 ml in Pirex o in materiale tale da non interferire con i composti da trattare (in numero tale da consentire la valutazione di un numero sufficiente di parametri). Se i composti da trattare sono volatili è necessario dotare le provette di una porta



A.P.A.T.

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici  
Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali

---

equipaggiata con una fiala con opportuno materiale adsorbente (ad es: carboni attivi.) per la "cattura" dei composti in forma gassosa. Riempire ciascuna provetta con 10 g di terreno e determinare il contenuto d'acqua del sito necessario a saturare la fase solida, aggiungendo al terreno con una pipetta 0,1 ml alla volta di acqua contaminata proveniente dal sito, fino ad ottenere la formazione di un sottile velo d'acqua sulla superficie della fase solida (da accertare tramite ispezione visiva);

#### *Aggiunta del Permanganato (di Sodio o di Potassio)*

- 3) Aggiungere alle provette in cui è stata saturata la fase solida, un quantitativo di soluzione acquosa di permanganato di sodio a concentrazione nota (si consiglia di partire da un set a concentrazione elevata, ad es. 50.000 mg/l e un set a concentrazione bassa, ad es. 50 mg/l) pari a quello (misurato nello step 2) dell'acqua utilizzata per la saturazione della fase solida;
- 4) Lasciar agire permanganato di sodio per un tempo variabile (gli intervalli di tempo da analizzare possono essere ad es. 30 m, 1h, 2h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h, 7gg); durante il processo è necessario misurare la temperatura di reazione;
- 5) Dopo aver lasciato agire il reagente per il tempo previsto, misurare nella fase acquosa la concentrazione di metalli pesanti presenti, allo scopo di individuare eventuali fenomeni di mobilizzazione degli stessi; quindi estrarre il composto organico trattato con toluene o esano (si raccomanda di agitare il campione durante l'estrazione) e analizzare l'estratto con GC/MS. Per l'estrazione del campione si consiglia di fare riferimento alle metodiche IRSA-CNR (estrazione//concentrazione//purificazione//concentrazione). Si consiglia di inviare campioni ciechi ad altri laboratori per conferma dei risultati ottenuti. Le analisi di laboratorio andranno effettuate non solo sul contaminante di interesse, ma anche su eventuali sottoprodotti di reazione di cui è prevedibile la formazione.

#### **Test di fattibilità per Persolfato di Sodio**

##### *Preparazione dei campioni*

- 1) Prelevare un'aliquota di suolo e di acqua del sito da bonificare, con caratteristiche di contaminazione note, sufficienti all'esecuzione dei test (vedi punto 2). Miscelare il



A.P.A.T.

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici  
Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali

---

campione di suolo, in modo da assicurarne l'omogeneità. Mantenere il campione di acqua contaminata, opportunamente conservato, in costante agitazione.

- 2) Preparare una serie di provette da 40 ml in Pirex o in materiale tale da non interferire con i composti da trattare (in numero tale da consentire la valutazione di un numero sufficiente di parametri). Se i composti da trattare sono volatili è necessario dotare le provette di una porta equipaggiata con una fiala con opportuno materiale adsorbente (ad es: carboni attivi.) per la "cattura" dei composti in forma gassosa. Riempire ciascuna provetta con 10 g di terreno e determinare il contenuto d'acqua del sito necessario a saturare la fase solida, aggiungendo al terreno con una pipetta 0,1 ml alla volta di acqua contaminata proveniente dal sito, fino ad ottenere la formazione di un sottile velo d'acqua sulla superficie della fase solida (da accertare tramite ispezione visiva);

#### *Aggiunta del Persolfato di Sodio*

- 3) Aggiungere alle provette in cui è stata saturata la fase solida, un quantitativo di soluzione acquosa di persolfato di sodio a concentrazione nota (si consiglia di partire da un set a concentrazione elevata, ad es. 40% e un set a concentrazione bassa, ad es. 2%) pari a quello (misurato nello step 2) dell'acqua utilizzata per la saturazione della fase solida<sup>1</sup>;
- 4) Lasciar agire permanganato di sodio per un tempo variabile (gli intervalli di tempo da analizzare possono essere ad es. 30 m, 1h, 2h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h, 7gg); durante il processo è necessario misurare la temperatura di reazione;
- 5) Dopo aver lasciato agire il reagente per il tempo previsto, misurare nella fase acquosa la concentrazione di metalli pesanti presenti, allo scopo di individuare eventuali fenomeni di mobilitazione degli stessi; quindi estrarre il composto organico trattato con toluene o esano (si raccomanda di agitare il campione durante l'estrazione) e analizzare l'estratto con GC/MS. Per l'estrazione del campione di consiglia di fare riferimento alle metodiche IRSA-CNR (estrazione//concentrazione//purificazione//concentrazione). Si consiglia di inviare campioni ciechi ad altri laboratori per conferma dei risultati ottenuti. Le analisi di laboratorio andranno effettuate non solo sul contaminante di interesse, ma anche su eventuali sottoprodotti di reazione di cui è prevedibile la formazione.

---

<sup>1</sup> il calore e/o l'aggiunta di sali ferrosi o ferrici aumentano notevolmente l'efficacia del persolfato, in termini di ossidazione dei composti organici



A.P.A.T.

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici  
Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali

---

**Per valutare l'effettiva degradazione dei composti organici è opportuno in tutti i casi eseguire un bilancio di massa valutando:**

- **la massa di contaminante target nella soluzione di partenza**
- **la quantità di reagente introdotta nella provetta di reazione**
- **il residuo di contaminante target estratto dalla provetta dopo la reazione (solido + liquido);**
- **il residuo di contaminante target captato dalla fiala a carboni attivi (gas);**
- **la massa degli eventuali sottoprodotti di reazione;**
- **la quantità di CO<sub>2</sub> generata.**

#### **Riferimenti bibliografici**

Per eventuali approfondimenti si consiglia di fare riferimento al documento: *“Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater - Second edition”* (The Interstate Technology & Regulatory Council In Situ Chemical Oxidation Team, Gennaio 2005). Si precisa che tale documento può essere preso come riferimento esclusivamente per gli aspetti tecnici dell' applicazione della tecnologia di ossidazione chimica *in situ*, per gli aspetti normativi ed autorizzativi si rimanda alla premessa del presente documento.

*Per APAT  
Ing. Laura D'Aprile*

*Per ISS  
Dott.ssa Loredana Musmeci*

*Per ARPAV  
Dott. Paolo Campaci*