

Metalli pesanti

L'attuale fase di sviluppo della società è caratterizzata da processi di urbanizzazione e di evoluzione nel modo di vivere delle comunità umane, oltre che da una continua e progressiva trasformazione delle attività produttive agricole e industriali.

Questi processi comportano l'utilizzo di sostanze contaminanti e la loro emissione nell'ambiente, anche come conseguenza dell'aumento della produzione dei rifiuti.

Si è verificato così un **progressivo incremento delle immissioni nell'ambiente di sostanze contaminanti di natura organica e inorganica** che, al di sopra di determinate soglie di concentrazione, possono dar luogo a **fenomeni di inquinamento e di tossicità.**

L'esercizio di **attività che sono causa di inquinamento e l'uso nella stessa pratica agronomica di agenti inquinanti** hanno fatto considerare i vantaggi economici e trascurare a lungo gli inconvenienti che ne possono derivare per gli uomini che vi operano, per le piante e per il suolo, sia direttamente, sia con **l'alterazione dell'equilibrio ambientale** che era stato precedentemente raggiunto. Negli ultimi decenni, tuttavia si è diffusa una maggiore coscienza, dei rischi cui si può andare incontro particolarmente nel comparto ambientale del suolo e dei sedimenti.

L'atmosfera e le acque si possono **decontaminare in tempi relativamente brevi, una volta che vengono rimosse le fonti dell'inquinamento**, mentre il **suolo può restare contaminato per periodi di tempo molto più lunghi**, pur possedendo un **elevato potere di auto depurazione** basato su meccanismi chimici, fisici e biologici.

Gli **agenti inquinanti di natura inorganica** sono molto vari, che a volte richiedono interventi specifici. I più diffusi in assoluto, tuttavia sono i **metalli pesanti**.

I **metalli pesanti** possono presentare, a differenza delle sostanze contaminanti di natura organica, **problemi di tossicità**, oltre che a **lunghissimi tempi di persistenza**. Pertanto unitamente ai **metalli pesanti**, vengono trattati altri elementi che non sono proprio metalli pesanti, ma che con essi condividono caratteristiche generali di tossicità e di persistenza.

In relazione alla loro concentrazione nel suolo, i **metalli pesanti** possono rivelarsi **essenziali o tossici per i vegetali**, come quasi tutte se non tutte le sostanze indesiderate inorganiche e organiche.

Per esempio, **elementi come B, Zn, Ni, e Co, se presenti in piccole quantità, sono essenziali per la crescita delle piante**; altri come **As, Cd, Pb e Hg, possono rivelarsi tossici per le piante anche a concentrazioni molto basse.**

Principali metalli pesanti essenziali e /o tossici per vegetali e/o animali

Tossici a concentrazioni molto basse		
Indispensabili	Per i vegetali	Per gli animali
-	Cd	Cd
Co	Co	-
Cr(III)	Cr(IV)	Cr(IV)
Cu	Cu	-
-	Hg	Hg
Mo	-	-
Mn	-	-
(Ni)	Ni	-
-	-	Pb
-	Sn	-
Zn	Zn	-

Con il termine “**metalli pesanti**” vengono definiti **gli elementi che presentano una**

- **densità maggiore di 5 g/cm³**, e che sono caratterizzati da
- **diversi stati di ossidazione**
- **bassa solubilità dei loro idrati**
- **comportamento cationico**
- **spiccata tendenza a formare complessi stabili con la sostanza organica**
- **formare complessi stabili con i solfuri.**

Altri elementi **a carattere metalloidico (As, Se, Mo, V)** vengono **assimilati ai metalli pesanti** per comodità di trattazione.

I metalli pesanti maggiormente responsabili dell'inquinamento ambientale sono: Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn, Mo.

Alcuni di essi sono **essenziali per molti organismi viventi**, ma tutti diventano **tossici quando le loro concentrazioni superano delle soglie variabili da elemento a elemento e da organismo ad organismo.**

Recentemente è stata messa in discussione la possibilità di inserire nella lista degli **elementi essenziali As, Se, V, Sn, Cd e Pb.**

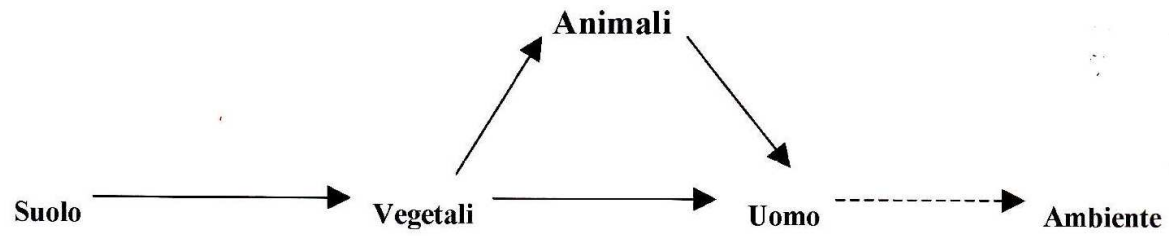
Quando un **metallo pesante** potenzialmente **tossico** viene accumulato da un organismo vivente, in concentrazioni superiori alla norma può o produrre **direttamente danni strutturali**, o **inibire attività enzimatiche** e di conseguenza **alterazione del metabolismo cellulare**.

È difficile stabilire degli standard di sicurezza, dato che un metallo come ad esempio il mercurio, può presentare in **combinazione organica una tossicità superiore alla forma inorganica**, o anche perché lo stato di ossidazione può determinare una maggiore o minore tossicità dell'elemento: così ad esempio il **Cr(VI)** ed il **V(V)** risultano molto più tossici delle rispettive forme ridotte **Cr(III)** e **V(IV)**; l'**As (III)** è molto (trés trois) più tossico dell'**As(V)**.

pur potendo seguire **numerose vie di diffusione** nell'ambiente, di norma il **metallo pesante** presente nei suoli, è **assorbito dall'apparato radicale, trasportato nelle parti eduli della pianta e utilizzato direttamente dal consumatore primario (uomo o animale) oppure dal consumatore secondario (uomo), quando questi si nutre di prodotti animali, consumatori primari:** si completa così la catena alimentare.

Gli alimenti possono venire ulteriormente contaminati nelle fasi di trasformazione e di conservazione.

Il ciclo si chiuderà infine quando **gli elementi ritorneranno nell'ambiente con i prodotti di rifiuto.**



Principale via di diffusione dei metalli pesanti dal suolo all'uomo

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Th	U																
		Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		

- Hanno una densità superiore a 5,0 g/cm³;
- Si comportano in genere come cationi;
- Presentano una bassa solubilità dei loro idrati;
- Hanno una spiccata attitudine a formare complessi;
- Hanno una grande affinità per i solfuri, nei quali tendono a concentrarsi;
- Hanno diversi stati di ossidazione a seconda delle condizioni di pH e di Eh.

Proprietà chimico-fisiche di alcuni metalli

Elemnto	Carica	Elettroneg attività	Potenziale ionico (eV)	Densità (g/cm ³)	Diametro ionico idratato Å	Numero coordinazione rispetto a O ²⁻	Potenziale redox standard (V)
Cd	2	1,5	2,2	8,7	-	>6	-0,40
Co	2	1,7	2,6	8,9	6	6	-0,28
Cr	3	1,6	4,3	7,2	9	6	-0,74
Cu	2	2,0	2,5	8,9	6	6	+0,34
Hg	2	1,4	1,8	13,6	-	-	+0,85
Mn	2	1,5	2,0	7,4	6	6	-1,13
Mo	6	1,8	12	10,2	-	4	-1,05
Ni	2	1,7	2,6	8,9	6	6	-0,25
Pb	2	1,8	1,4	11,3	4,5	>6	-0,13
Sn	2	1,8	1,5	7,3	-	8	-
Zn	2	1,7	2,4	7,1	6	6	-0,76

Metalli pesanti

Ag, Cd, Co, Cr, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Cu, Sn, Tl, Ti, Zn

**Metalloidi: con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti
As, Mo, Sb, Bi, Se**

Sn Stagno, Tl Tallio, Ti Titanio, Sb Antimonio, Bi Bismuto.

La mobilità è < 30 ; $30 - 95$; > 95 , quando il raggio ionico è espresso in nanometri.

Alcune proprietà chimico - fisiche dei metalli pesanti che condizionano il loro comportamento nel terreno

•Il raggio ionico e la valenza indicano la capacità vicariante del metallo nelle diverse strutture cristalline;

Il potenziale ionico (carica/raggio) risulta utile:

•A) per prevedere l'affinità dello ione per le superfici caricate;

•B) il potere flocculante dell'elemento;

•C) l'energia con la quale è ritenuto dalle superfici colloidali;

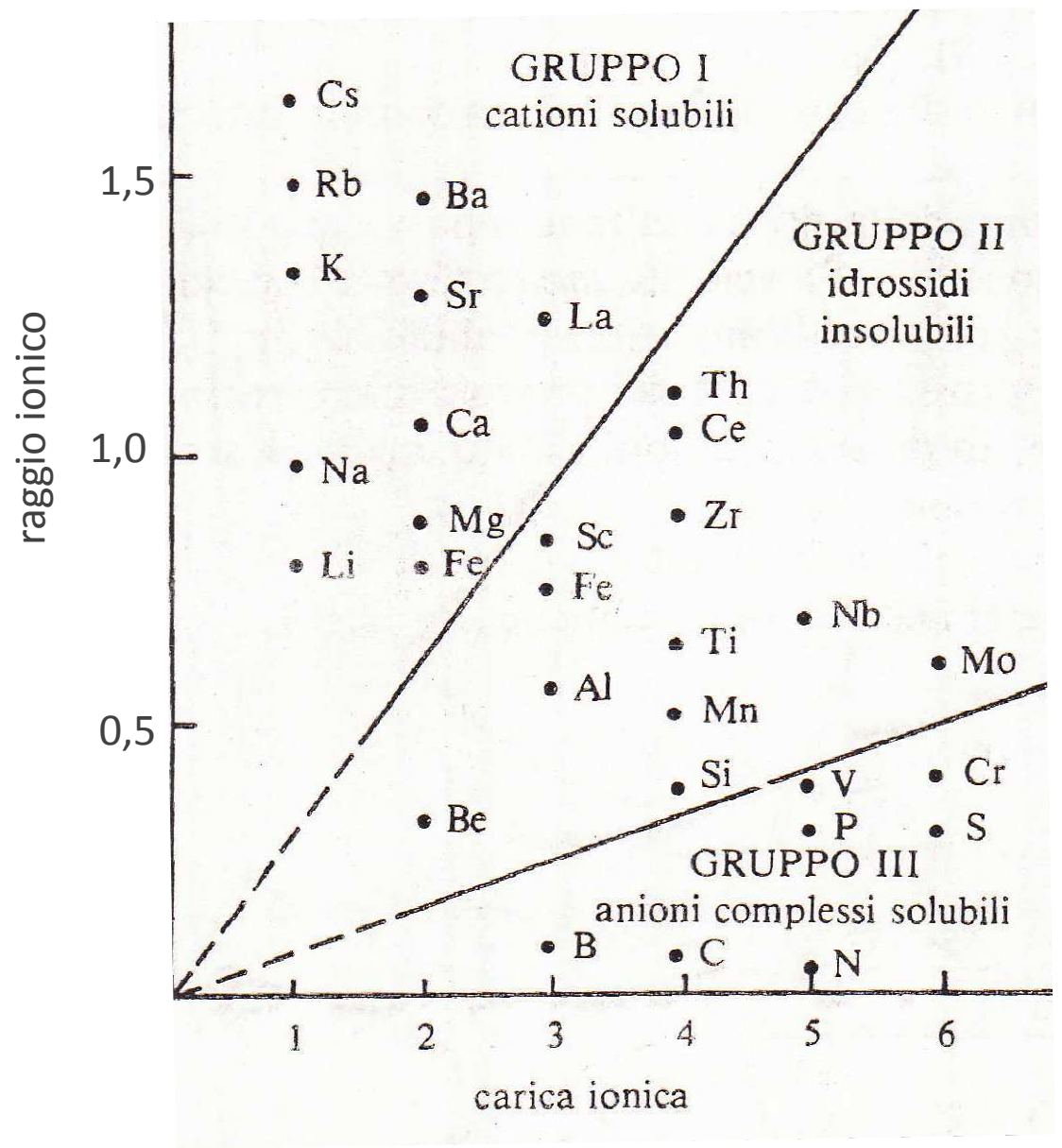
•La mobilità:

• <30 molto mobili (Fe^{++})

• $30 - 95$ idrossidi (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ;

• > 95 ossianioni solubili (Cr, V)

•L'elettronegatività ed il prodotto di solubilità dei solfuri danno indicazioni sulla tendenza del metallo a formare derivati con radicali alchilici elettropositivi, e sulla affinità per i gruppi amminici, imminici e sulfidrilici della sostanza organica del terreno.



Colloidi del Suolo

- “Materia organica e inorganica con granulometria molto fine ($< 2 \mu$) ed elevata area superficiale per unità di massa”
- Categorie:
 - Silicati a strati cristallini e non
 - Ossidi di ferro e alluminio
 - Materia organica (humus)

Ossidi

- Per effetto della decomposizione dei minerali si liberano elementi.
- Alcuni di questi tendono ad esser progressivamente lisciviati (es. ioni alcalini e alcalino terrosi, Si, etc.)
- Altri si accumulano nella frazione colloidale (ossidi di Fe, Al, Ti, Mn, ..)

Ossidi

- Via via che i suoli si degradano, i colloidi si arricchiscono di ossidi, idrossidi e ossidrossidi di Al, Fe, e Ti rispetto al Si
- Gli ossidi abbondano soprattutto nei suoli tropicali e sub-tropicali
- Le componenti ossidiche differiscono molto nell'organizzazione strutturale (da amorfi a cristallini)

Ossidi

- Sono “in qualche modo” più semplici dei silicati a strati poiché consistono di ioni in siti ottaedrici circondati da anioni O^{2-} o OH^- .
- Le strutture sono polimeriche poiché le unità ottaedriche MO_6 condividono vertici, spigoli o facce.
- Non portano, generalmente, sostituzioni isomorfe.

Potenziale ionico

Il potenziale ionico è una caratteristica di ogni elemento ed è espresso dal rapporto tra carica (z) e raggio ionico in nanometri (r).

$$\text{POTENZIALE IONICO} = \frac{\text{Carica ionica}}{\text{Raggio ionico (nm)}} = \frac{z}{r}$$

Il potenziale ionico è misura della densità di carica

E' misura della maggiore o minore attitudine degli ioni ad attrarre molecole d'acqua e quindi fornisce indicazioni sul comportamento degli ioni in soluzione.

Gli ioni possono essere distinti in tre gruppi sulla base del potenziale ionico.

1000 pm = n=nanometri;

100 pm = 1 Å

100 pm = 0,1 n

0,1 n = 1 Å

milli m 0,001 10⁻³

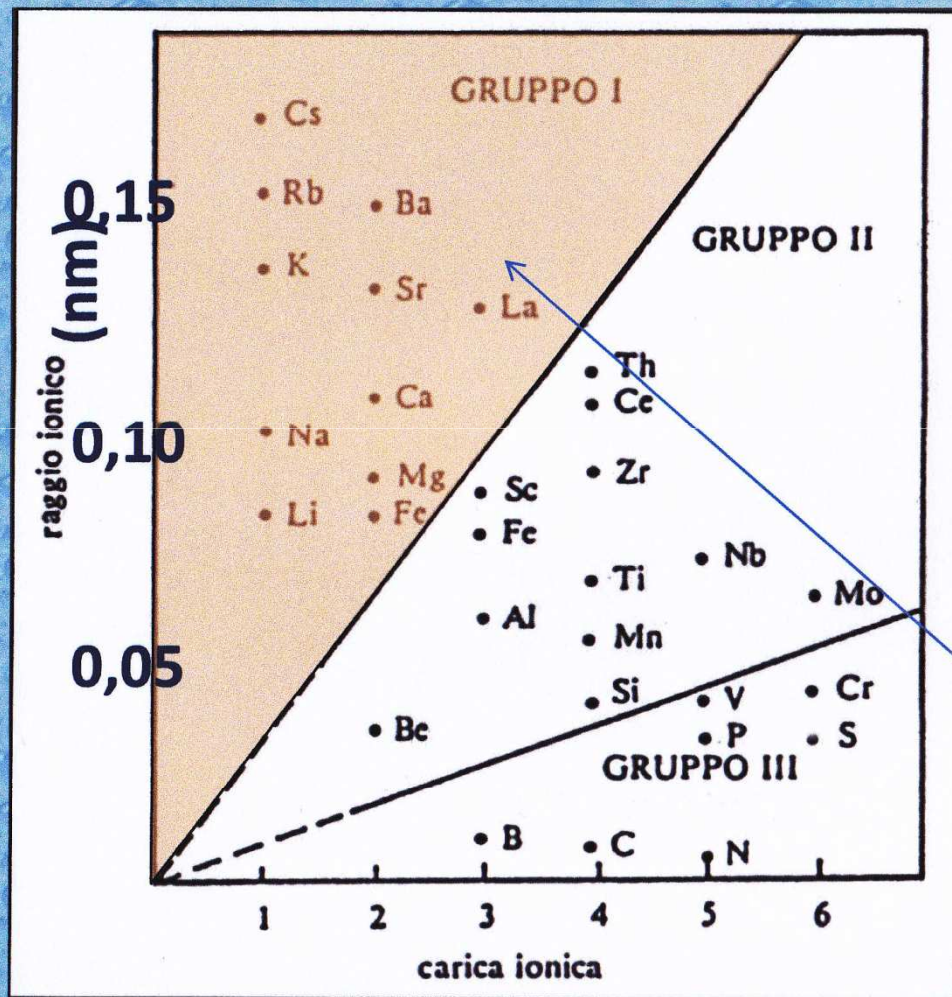
micro μ 0,000001 10⁻⁶

nano n 0,000000001 10⁻⁹

Potenziale ionico

Ioni con potenziale ionico < 30

K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}



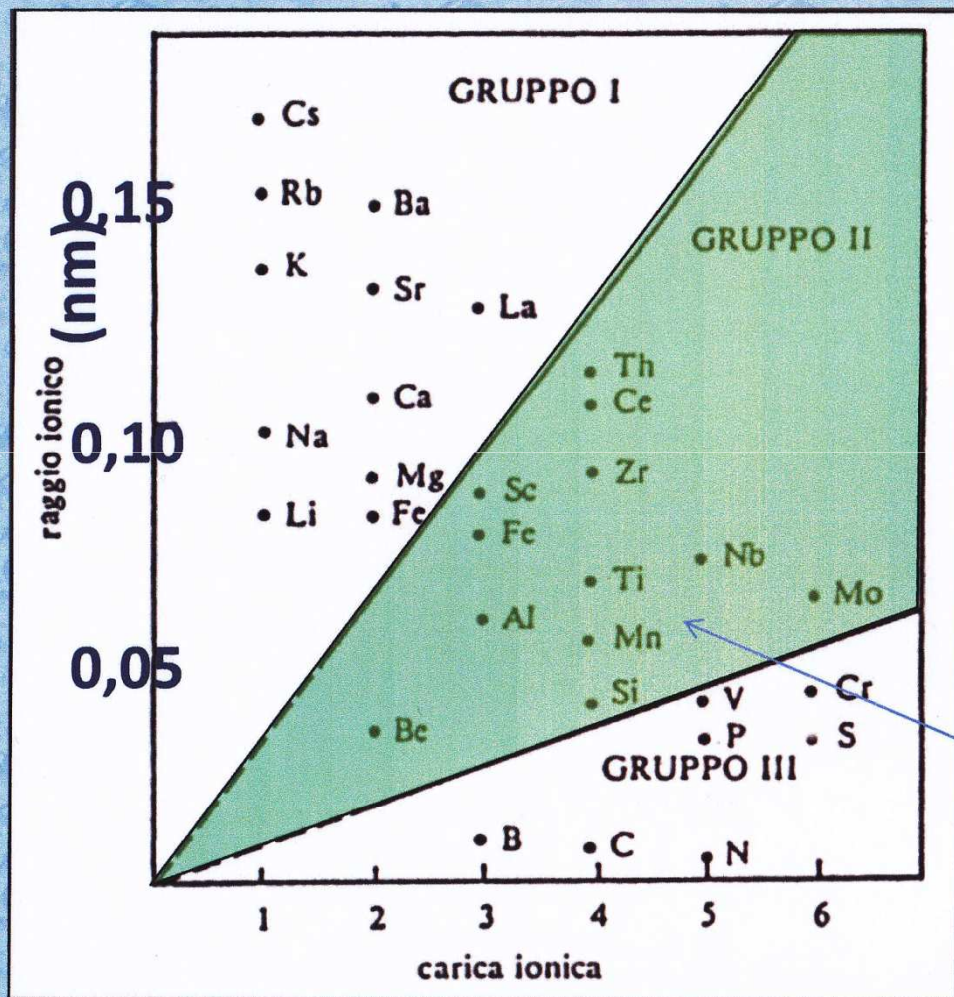
Gli ioni risultano solubili e facilmente lisciviabili per il fatto che gli stessi sono in grado di circondarsi di molecole d'acqua, ma non ne polarizzano fortemente il legame.

Formano ioni solubili

Potenziale ionico

Ioni con potenziale ionico 30 - 95

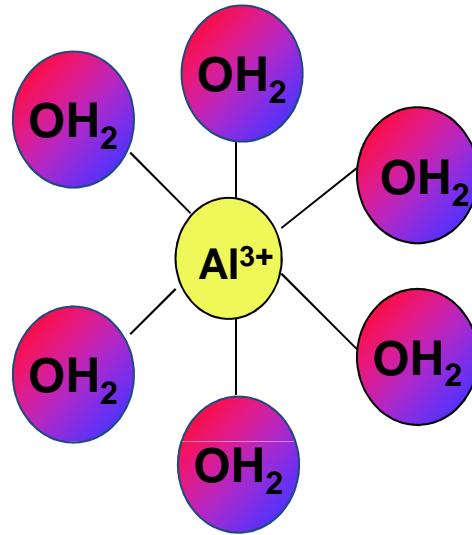
Fe^{3+} , Al^{3+}



Precipitano come idrossidi, restano nell'ambiente di alterazione e partecipano alle reazioni di neogenesi dei minerali argillosi. Attraggono tanto fortemente l'atomo di ossigeno della molecola di acqua da indebolire il legame covalente O:H e provocare una deprotonazione parziale. Rimangono coordinati a gruppi OH.

Formano prodotti di idrolisi

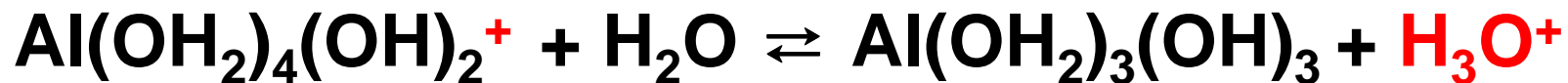
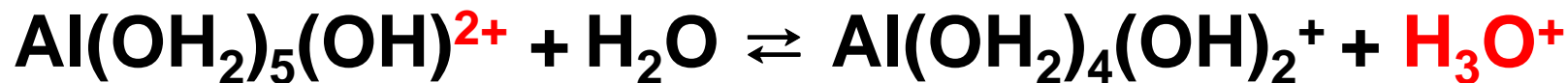
Idrolisi dell'alluminio



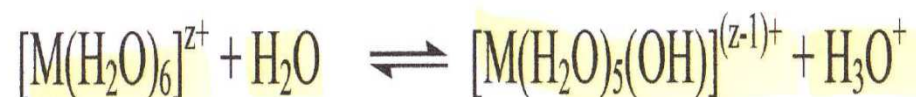
Acido di Bronsted – Lowry

pKa = 4,98

Raggio ionico = 1,25 Å



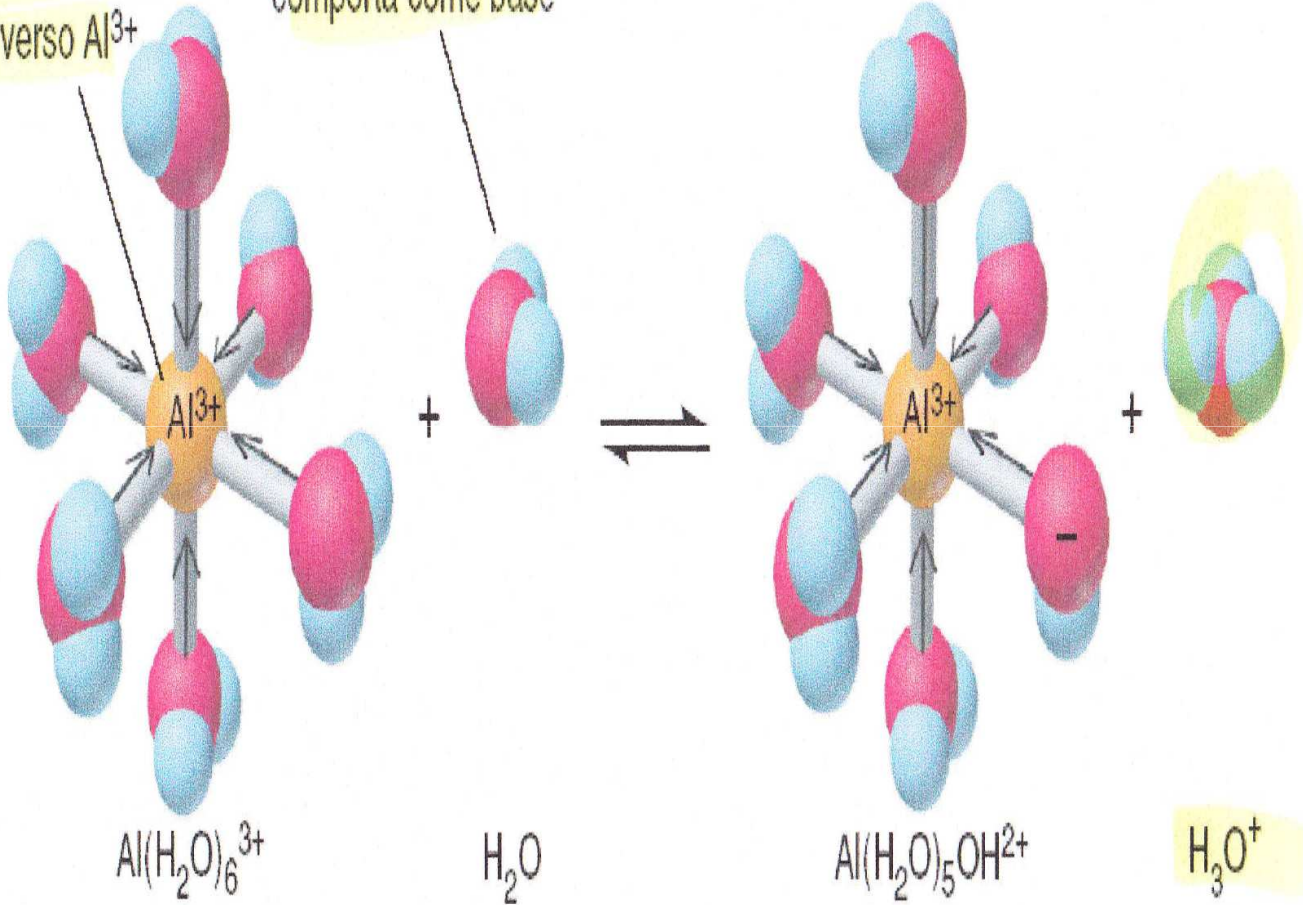
• **idrolisi**: parziale rimozione di protoni da uno ione idratato;
aumenta all'aumentare della carica (**Z**), dell'elettronegatività (**χ**) e al diminuire del raggio (**r**) dello ione metallico



pKa = 5 come l'acido acetico

la densità elettronica
è attratta verso Al^{3+}

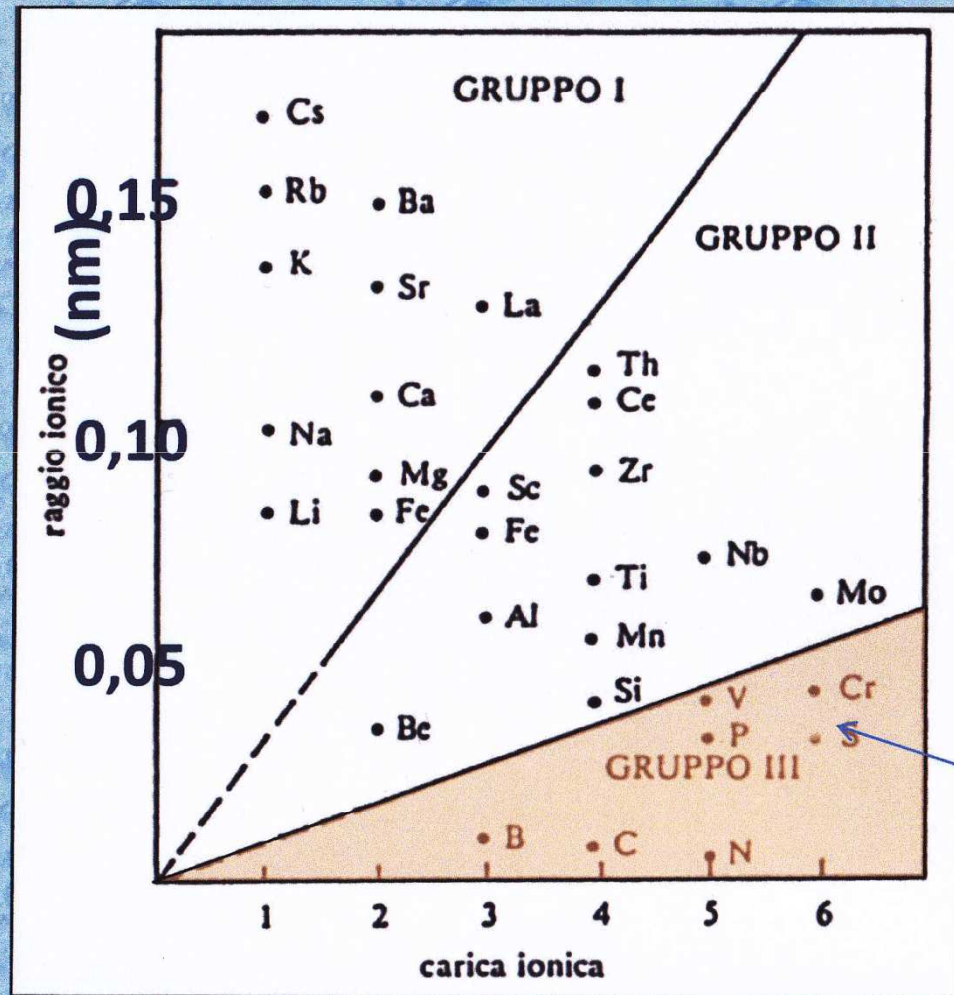
H_2O vicina si
comporta come base



Potenziale ionico

Ioni con potenziale ionico > 95

C, N, S



Formano con l'ossigeno degli ossianioni solubili.

Questi ioni attraggono ancor più fortemente l'atomo di ossigeno della molecola di acqua ed inducono deprotonazione completa (allontanamento di entrambi gli ioni H^+).

Formano ossoanioni solubili

Il potenziale ionico indica la tendenza di un catione a:

1. permanere in soluzione
2. precipitare come idrossido
3. formare complessi anionici con l'ossigeno

Ossidi di Ferro

- Fe(III) ha bassa solubilità a $\text{pH} > 3$
- Forte tendenza a idrolizzare e polimerizzare
- Precipita per formare una varietà di ossidi
- Fe(II) facilmente si ossida in presenza di O_2
- Gli ossidrossidi del ferro determinano, con la loro pigmentazione, il colore di molti suoli.

Forme e reazioni

Il metallo pesante è presente nel suolo: in soluzione acquosa, sull'interfaccia solido – liquido ed allo stato solido.

la soluzione del suolo, ossia la fase liquida da cui le piante assorbono prevalentemente gli ioni, contiene i metalli nelle diverse forme e equilibri:

Nella fase liquida del suolo, la specie metallica può essere presente come aquoione o come complesso solubile. Nella **formazione di complessi** si verifica il coinvolgimento di **specie inorganiche** quali NH_3 , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , e di **gruppi carbossilici fenolici e amminici di strutture organiche ad alto e basso peso molecolare.**

La formazione di complessi solubili, comportando una modificazione della densità di carica dello ione, determina la natura delle interazioni della specie metallica con le componenti inorganiche e organiche del suolo così come la sua disponibilità per le piante.

Nell'interfaccia solido – liquido lo ione metallico può essere presente adsorbito in modo aspecifico, specifico o sotto forma di precipitato sulle superfici colloidali.

Molti ioni M^+ esistono in acqua sotto forma di cationi idrati $M(H_2O)_x^{n+}$, in cui la forza del legame con l'acqua è funzione del raggio ionico del catione metallico. Ad esempio, lo ione Ca^{2+} ha un raggio ionico espresso in Å = Ångstrom di 0,99 Å (99 pm)(0,099 nanometri). picometro = 10^{-12} metri; Å = Ångstrom 10^{-10} metri. **100 pm = 1 Å** come 1000 umoli = 1 mmole),

lo ione Ca^{2+} ha un raggio ionico espresso in Å = Ångström di 0,99 Å, il Fe^{2+} di 0,75 Å, il Mn^{2+} di 0,80 Å, il Mg^{2+} di 0,65 Å.

Pertanto **la densità di carica sullo ione Ca^{2+} è meno elevata che sugli altri ioni, e quindi l'acqua è meno fortemente legata.** Al contrario, c'è un forte legame tra l'acqua e lo ione Fe^{2+} che quindi perderà più facilmente protoni e si comporterà come acido.

1000 pm = n=nanometri;

100 pm = 1 Å

100 pm = 0,1 n

0,1 n = 1 Å

0,99 Å = 0,099 nanometri

Potenziale Ca = 20; Fe^{2+} di 0,075 n = 26;

NB: il raggio ionico è espresso in nanometri

Metalli pesanti

Vengono considerati metalli pesanti

Ag, Cd, Co, Cr, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Cu, Sn, Tl, Ti, V, Zn

Metalloidi: con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti

As, Mo, Sb, Bi, Se, V

Metalli pesanti

Alcuni fondamentali (in piccole quantità) metalli pesanti

(Mn, Mo, Zn, Cu, Co, Cr)

Valori ottimali:

- **Concentrazioni inferiori: patologie da carenza di oligoelementi;**
- **Concentrazioni superiori: effetti tossici**
- **Altri non necessari e tossici se superiori a determinati valori (Cd, Pb, Hg);**

•Quando un metallo tossico viene accumulato da un organismo vivente in concentrazioni superiori alla norma può:

- **1) produrre direttamente danni strutturali;**
- **2) inibire attività enzimatiche;**
- **3) alterazione conseguente del metabolismo cellulare**

Metalli pesanti essenziali e/o tossici:

•INDISPENSABILI:

- Co
- Cr
- Cu
- Mo
- Mn
- Ni
- Zn

•TOSSICI

- Cd
- Co
- Cr
- Cu
- Hg
- Ni
- Pb
- Sn
- Zn
- Mn

Ruolo biologico dei metalli

Alcuni **metalli sono importanti per il loro ruolo biologico:**

- Funzionano come cofattori;
 - Componenti di enzimi;
 - Esempi: Mo – nitrogenasi
-
- Alcuni **metalli sono sempre tossici:**
-
- (Pb) Sintesi dell'eme e sintesi della clorofilla;
 - (Hg, Pb) danni neurologici;
 - (Cd), nefrotossici; osteoporosi.

	Elemento	Essenziale o benefico per		Potenziale tossicità per		Commenti
		Piante	Animali	Piante	Animali	
As	Ag	No	No		Si	Interagisce con il Cu e il Se
	As	No	Si		Si	Fitotossico
	B	Si	No	Si		Stretto margine spesso nelle piante
	Ba	No	Possibile			Insolubile, relativamente non tossico
	Be	No	No	Si	Si	Speciazione importante; cancerogeno
Cd	Bi	No	No	Si	Si	Relativamente non tossico
	Cd	No	No	Si	Si	Stretto margine; arricchito nella catena alimentare; malattia Itai-Itai; cancerogeno
	Co	Si	Si	Si	Si	Relativamente non tossico; alto fattore di arricchimento; cancerogeno
Cr	Cr	No	Si	Si		La speciazione è importante; il Cr è molto tossico, altrimenti relativamente non tossico; cancerogeno
Cu	Cu	Si	Si	Si		Facilmente complessato nei suoli; stretto margine per le piante
	F	No	Si	Si		Tossicità cumulativa per le piante e gli animali
Hg	Hg	No	No		Si	Arricchito nella catena alimentare; accumulazione acquatica; malattia di Minamata
Mn	Mn	Si	Si	< pH 5		Ampio margine; tossicità nei suoli acidi; è tra i meno tossici

Elemento	Essenziale o benefico per		Potenziale tossicità per		Commenti
	Piante	Animali	Piante	Animali	
Mo	Si	Si		5 – 20 ppm	Alto arricchimento nelle piante; stretto margine per gli animali
Ni	No	Si	Si	Si	Mobilissimo nelle piante; relativamente non tossico; cancerogeno.
Pb	No	No	Si	Si	Dispersione aerea e depositato principalmente in superficie; veleno cumulativo
Sb	No	No		Si	Insolubile; relativamente non tossico
Se	No	No		Si	Stretto margine per gli animali; interagisce con gli altri elementi in tracce
Sn	No	Si		Si	Relativamente non tossico; prelievo delle piante molto limitato
Ti	No	Possibile			Insolubile; relativamente non tossico
Tl	No	No		Si	Molto mobile nelle piante
V	Si	Si	Si	Si	Stretto margine e altamente tossico per gli animali; alto fattore di arricchimento; cancerogeno
W	No	No			Molto mobile nelle piante; rarissimo ed insolubile
Zn	Si	Si			Ampio margine; facilmente complessato nei suoli

Effetti della carenza di metalli pesanti essenziali sulle piante



Proprietà chimico - fisiche dei metalli pesanti che ne condizionano il loro comportamento nel terreno

I metalli si comportano come acidi di Lewis e dalla conoscenza delle loro caratteristiche è possibile prevedere la formazione di metallo – complessi.

- Il raggio ionico e la valenza indicano la capacità vicariante del metallo nelle diverse strutture cristalline;
- Il potenziale ionico (carica/raggio) risulta utile:
 - A) per prevedere l'affinità dello ione per le superfici caricate;
 - B) il potere flocculante dell'elemento;
 - C) l'energia con la quale è ritenuto dalle superfici colloidali;
- La mobilità:
 - <30 molto mobili (Fe^{++})
 - 30 – 95 idrossidi (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+});
 - > 95 ossianioni solubili (Cr, V)
- L'elettronegatività ed il prodotto di solubilità dei solfuri danno indicazioni sulla tendenza del metallo a formare derivati con radicali alchilici elettropositivi, e sulla affinità per i gruppi amminici, imminici e sulfidrilici della sostanza organica del terreno.

È importante conoscere:

- **Il contenuto di M.P. primario nel suolo;**
- **Le addizioni di M.P.;**
- **La mobilità dei M.P. nel suolo per controllare il loro trasferimento nella catena alimentare;**
- **La caratterizzazione della fase colloidale ($< 2 \mu\text{m}$), insieme alla reattività superficiale è essenziale per stabilire lo stato e la mobilità dei M.P. nel suolo**

Il comportamento dei metalli è legato alla presenza di



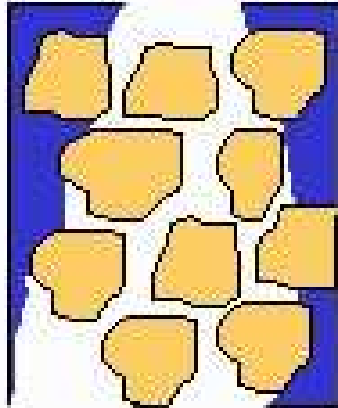
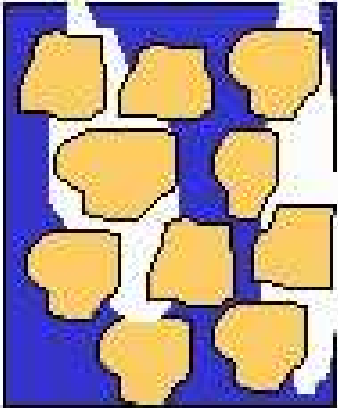
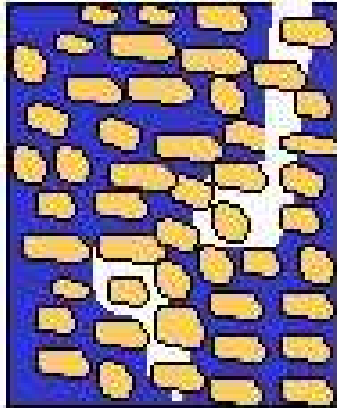
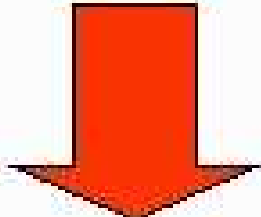
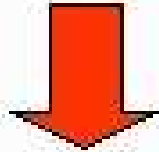

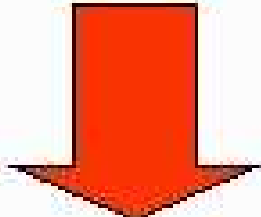
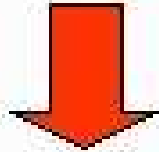

Il metallo si distribuisce tra le diverse **componenti del suolo** e le varie specie presenti fino al raggiungimento dell'**equilibrio**;

Il comportamento dei M.P. è legato alla presenza di :

- **Sostanza Organica;**
- **Tessitura e struttura del terreno;**
- **Colloidi inorganici;**
- **Contenuto idrico – soluzione del suolo;**
- **Ioni competenti;**
- **Capacità di scambio cationica;**
- **pH - pE**

Influenza della tessitura sulla mobilità dei metalli

Tessitura: mm

Soil texture:	Sand	Silt	Clay
Size [mm]:	0.05 - 2	0.002 - 0.05	< 0.002
			
<u>Macropores</u>	+++	++	(+)
Medium-sized p.	++	++	++
<u>Micropores</u>	(+)	++	+++
Percolation:			
Leaching:			

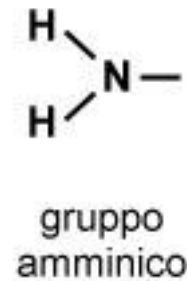
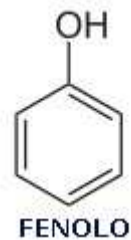
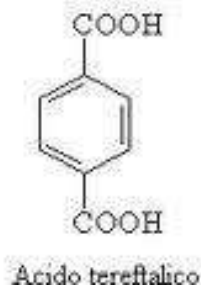
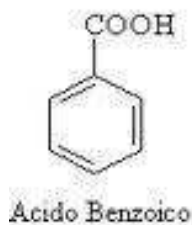
Il metallo pesante è presente nel terreno:

- **In soluzione acquosa;**
- **All'interfaccia;**
- **Allo stato solido;**

Metalli nella soluzione del suolo

Nella **fase liquida** la specie metallo solubile è presente in forma di:

- Ioni;
 - Complessi;
 - Chelati solubili;
-
- I leganti maggiormente coinvolti nella formazione di complessi sono:
 - H_2O
 - NH_3 ;
 - OH^- ;
 - HCO_3^- ;
 - SO_4^{2-} ;
 - $\text{R} - \text{COO}^-$;
 - I più comuni gruppi funzionali chelanti sono costituiti da:
 - Gruppi carbossilici; fenolici; amminici:



L'attività degli ioni metallici in soluzione viene condizionata dalle reazioni di **idrolisi**:



METALLI NELLA SOLUZIONE DEL SUOLO = 10^{-8} MOLI /litro

Il metallo pesante è presente nel terreno:

- **In soluzione acquosa;**
- **All'interfaccia;**
- **Allo stato solido;**

Nella fase di interfaccia acqua – solido, lo ione interamente idrato è presente:

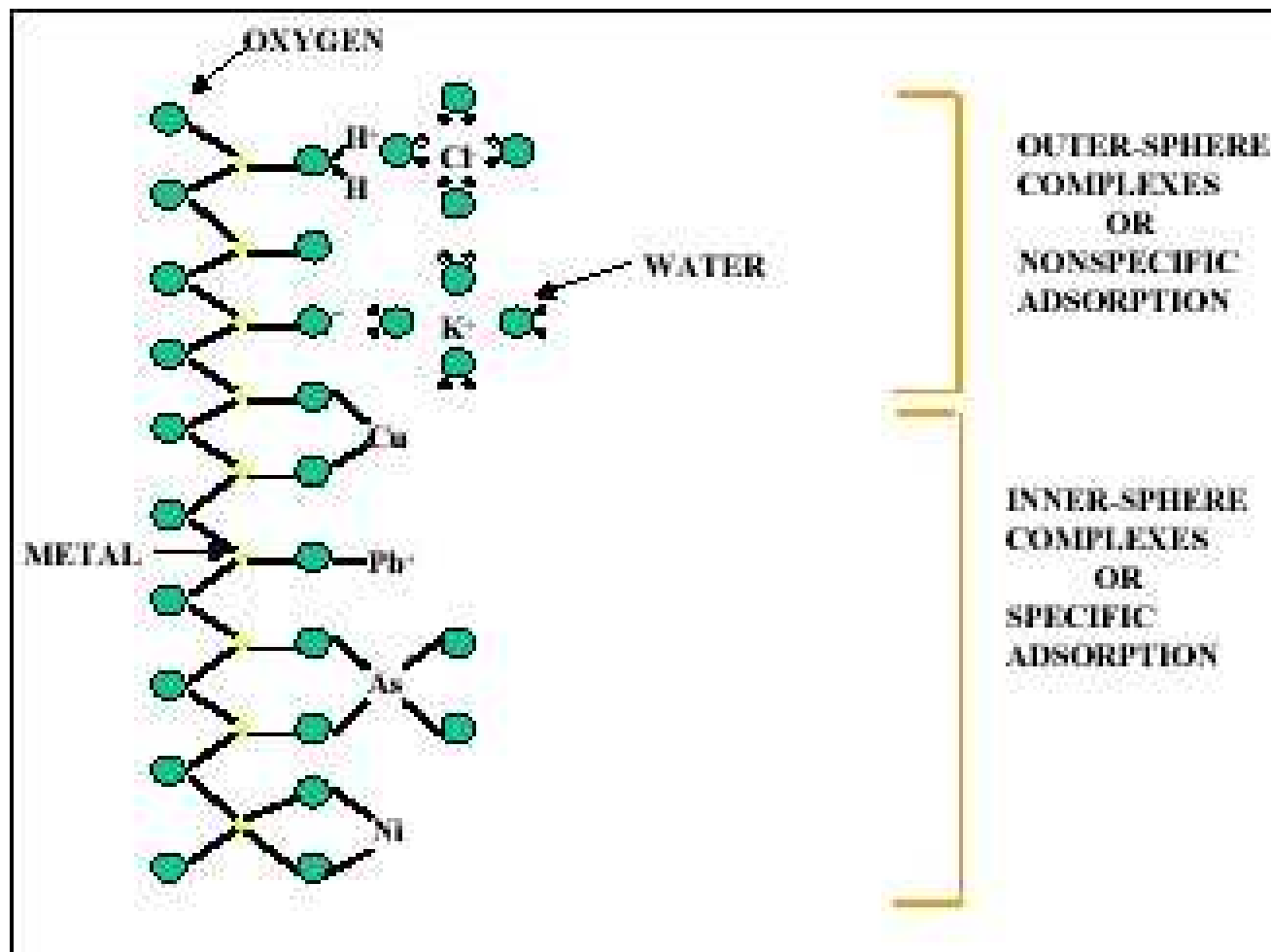
- a) In forma scambiabile, adsorbito su minerali argillosi, o ossidi (legato a cariche elettriche);**
- b) Adsorbito specificamente e trattenuto con legami per lo più covalenti;**
- c) Precipitato sulle superfici colloidali, molto spesso sotto forma di idrati;**

L'adsorbimento consiste nell'interazione intermolecolare tra le fasi solide e il soluto in soluzione;

- a) I gruppi funzionali superficiali che interagiscono con i M.P., possono essere definiti come unità molecolari chimicamente reattive in contatto con la soluzione e facenti parte di una fase solida;**
- b) Il suolo contiene un elevato numero di costituenti che presentano gruppi funzionali in grado di adsorbire i metalli;**
- c) La frazione colloidale costituita da argilla, ossidi e sostanza organica, a causa della notevole estensione superficiale e della presenza di siti elettricamente carichi, è la principale responsabile dell'adsorbimento di metalli nel suolo;**
- d) Le interazioni che si vengono a creare possono essere di differenti tipi**

Complessi “INNER SPHERE” complessi a “SFERA INTERNA”; consistono di legami di tipo specifico, **covalente** tra lo ione adsorbente e il gruppo funzionale superficiale;

La formazione di un complesso Me – colloide comporta lo spostamento di alcune molecole di H₂O della sfera di idratazione interna dello ione, da parte di gruppi funzionali dotati di una maggiore affinità delle molecole d’H₂O per la formazione di legami con lo ione metallico:

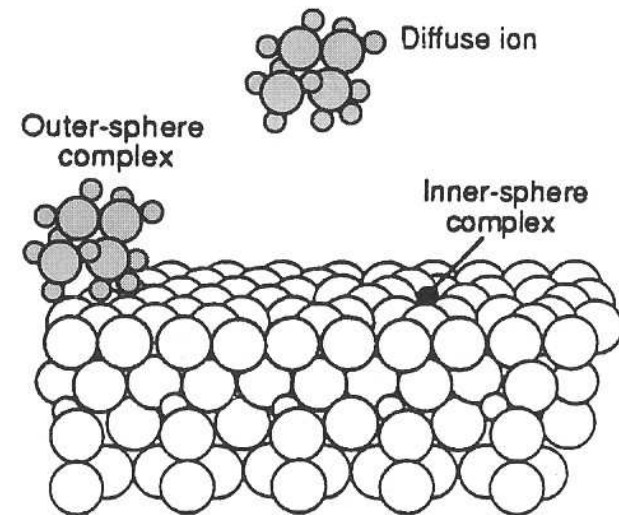
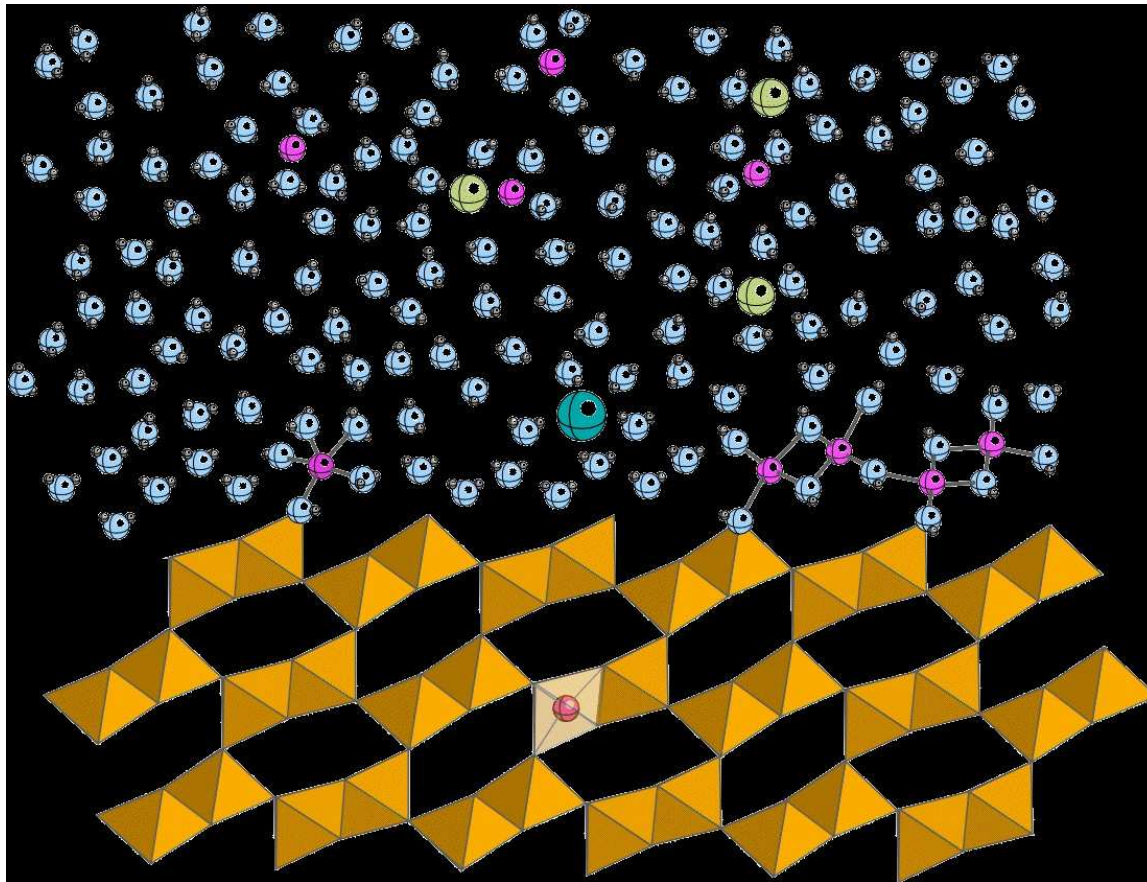


Silicati

**Ossidi
ossidrossidi di Fe
Al e Mn
Sostanza organica.**

Complessi “OUTERSPHERE” complessi a “SFERA ESTERNA”; interazioni di tipo non specifico, indipendenti dalle caratteristiche del metallo, eccetto che per la carica ionica, pertanto **il legame è di tipo fisico.**

Costituenti coinvolti: **fillosilicati, tectosilicati:**



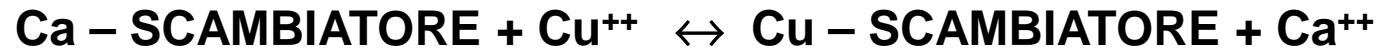
Il modello utilizzato in laboratorio è stato applicato allo studio dei processi di trasferimento ionico che hanno luogo nell'interfaccia suolo-radice.

Gli **ioni metallici** possono interagire con i **gruppi carbossilato del PGA** formando **complessi a sfera interna o esterna**. Ioni come **Fe(III), Cr(III), Al(III) e V(IV)** formano **complessi a sfera interna**, mentre ioni come **Ca(II), Mn(II), Mg(II), Zn(II) e Cd(II)** formano **complessi a sfera esterna**.

Tali interazioni sono molto importanti sia dal punto di vista biochimico che fisiologico poiché gli ioni che formano **complessi a sfera esterna sono disponibili per le piante** mentre gli ioni che formano **complessi a sfera interna possono ostacolare ed anche impedire lo assorbimento dei nutrienti**

Il piombo, il ferro, l'alluminio e il vanadio inducono il collasso della struttura fibrillare della mucillagine radicale, con conseguente distruzione della sua struttura porosa.

REAZIONI di SCAMBIO CATIONICO



La selettività dipende da:

- **Natura dei cationi (carica e raggio);**
- **Concentrazione dei cationi nella fase liquida;**
- **Tipo di scambiatore**

• **Selettività' nei Metalli Pesanti:**



Metalli adsorbiti su ossidi

Goethite: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} = \text{Co}$

Fe oxide amorphous: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}, \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ca} > \text{Mg}$

Al oxide amorphous: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mg} > \text{Ca}$

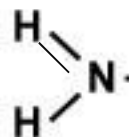
Mn oxide: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni} \dots \text{Cd} = \text{Ca}$

SOSTANZA ORGANICA

Functional groups

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1. Carboxylic acid | R-COOH |
| 2. Phenolic OH | ring-OH |
| 3. Alcoholic OH | R-OH |
| 4. Ether | R-OCH ₃ |
| 5. Amine | R-NH ₂ |
| 6. Sulfhydryl | R-SH |

enolato > amminico > azotato > azoto eterociclico > carbossilato > etere >> carbonile



Complessi

i gruppi elettrondonatori appartengono a molecole diverse:



K_f = costante di formazione del complesso.

METALLO COMPLESSI

Acidi fulvici

pH	Selectivity series
3 – 5	Hg > Cu > Cd
3 -4	Cu > Ni > Co > Pb ~ Ca
3 -5	Cu > Fe > Ni > Pb > Co > Ca > Zn > Mn

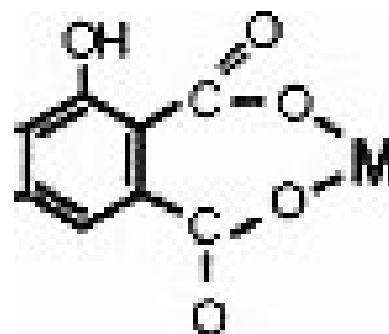
METALLO COMPLESSI

Acidi Humici

pH	Selectivity series
3 -5	Cu > Ni > Co > Mn > Ca
3 – 7	Cu > Zn > Ca
4 -7	Cu > Zn > Ni > Co > Mn
7	Cu > Zn > Mn

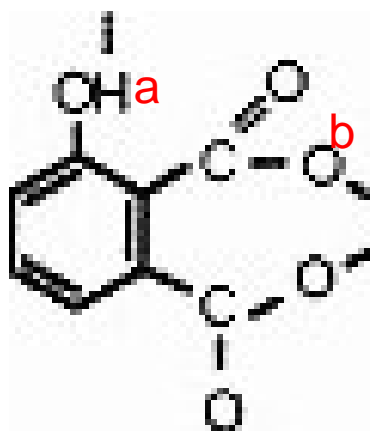
complessi

Anello con due gruppi carbossilici + M^{2+}
che appartengono alla stessa molecola



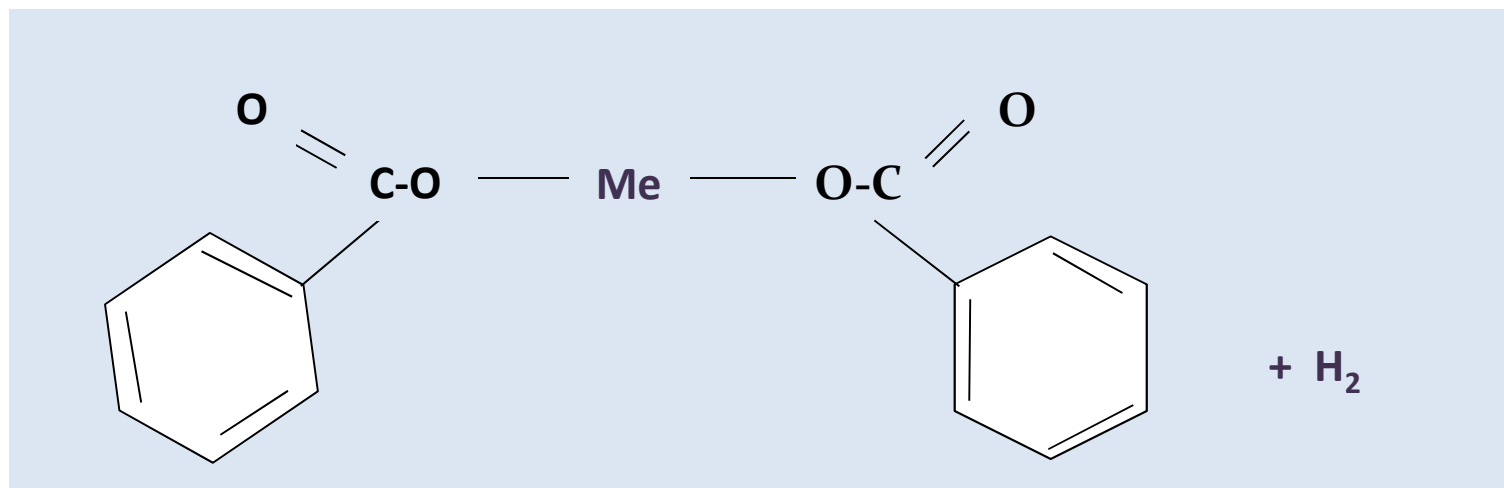
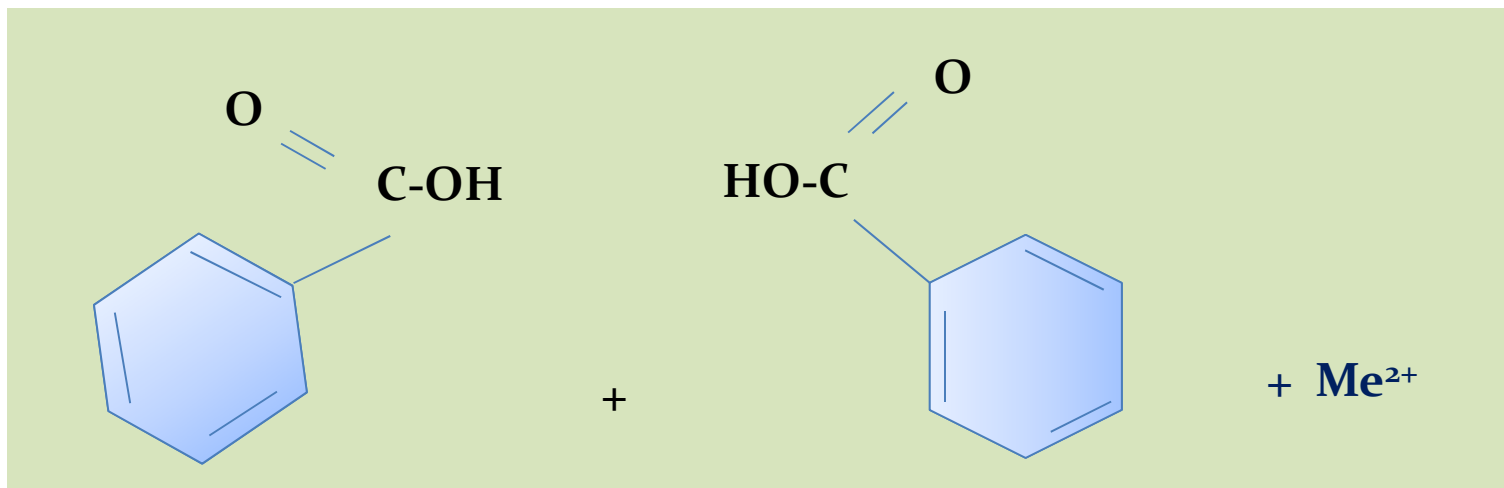
+ 2 H^+

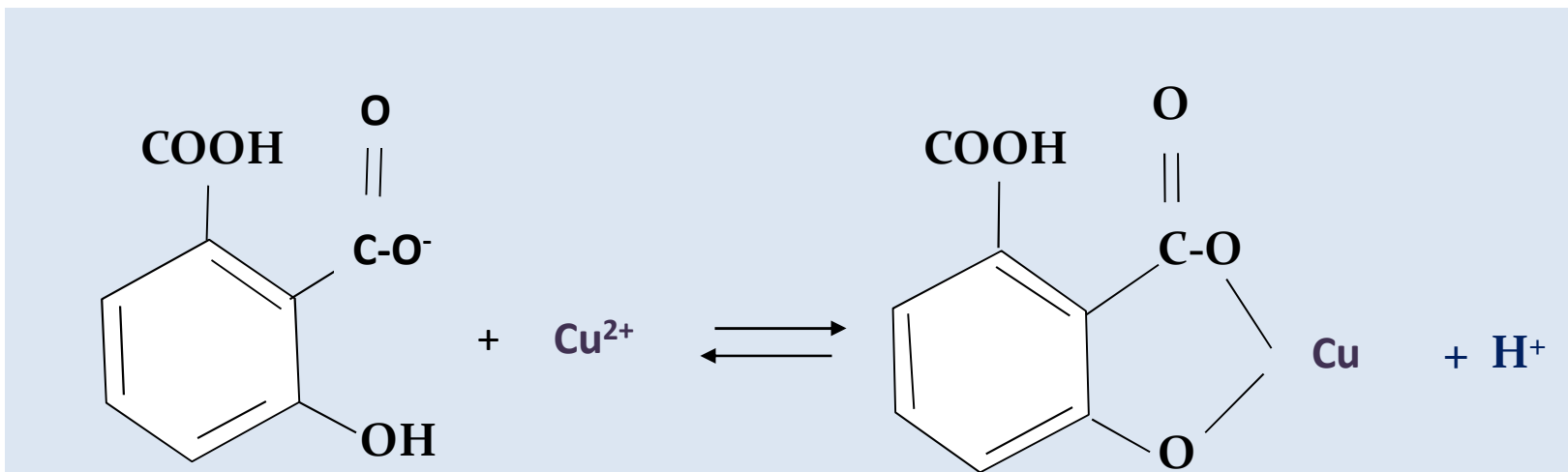
Aggiunta di ione (+ Cu^{2+}) il gruppo OH fenolico (a) e il gruppo OH carbossilico (b) si legano al Cu



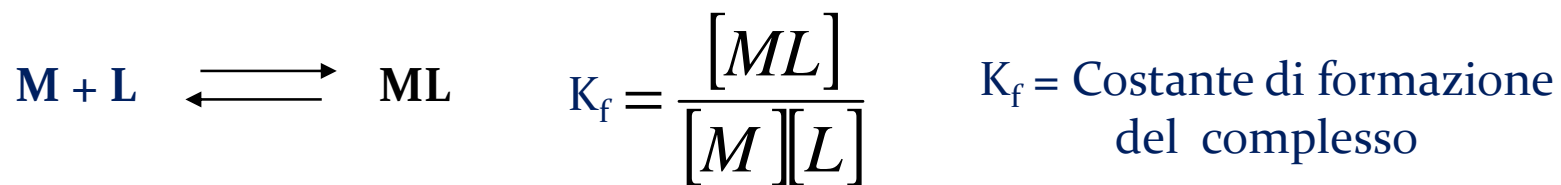
+ H^+

OH fenolico+ COO^- carbossilico di uno stesso anello





Complessi: i gruppi elettrondonatori appartengono alla stessa molecola o a molecole diverse

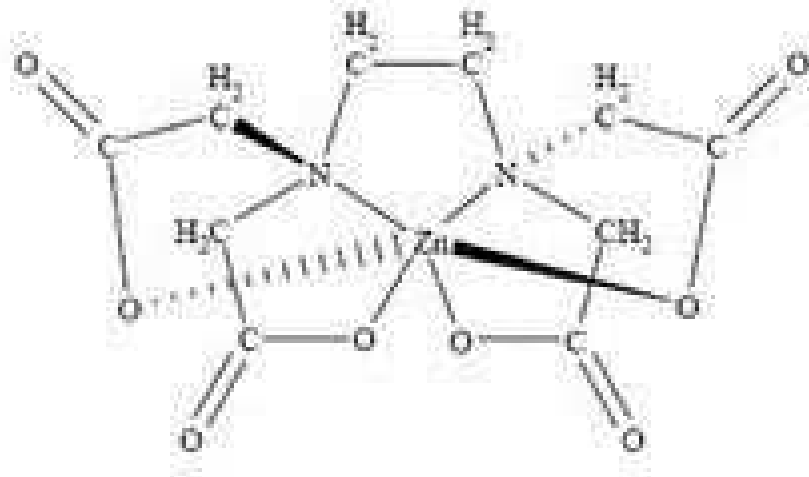


Metallo complessi

	pH range	Selectivity series
Acidi Fulvici	3 -5	Hg > Cu > Cd
	3- 4	Cu>Ni>Co>Pb>Ca
	3 -5	Cu>Fe>Ni>Pb>Co>Ca >Zn>Mn
Acidi Humici	3-5	Cu>Ni>Co>Mn>Ca
	3-7	Cu>Zn>Ca
	4-7	Cu>Zn>Ni>Co>Mn
	7	Cu>Zn>Mn

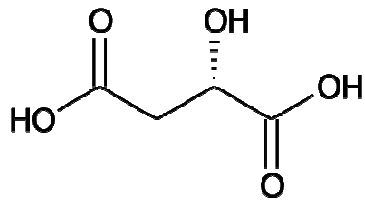
Chelati

i gruppi elettrondonatori appartengono alla stessa molecola

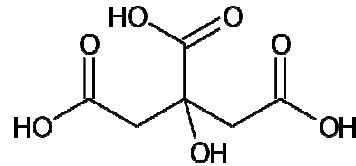


Piante

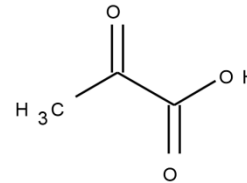
Alte concentrazioni di **leganti organici** quali acido ossalico, malico, succinico, **rilasciati dalle radici delle piante**, si ritrovano nella **rizosfera**: **nella rizosfera si realizza la maggior attività di formazione dei complessi**



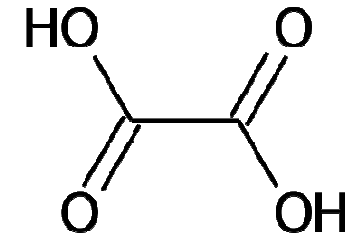
Acido malico



Acido citrico

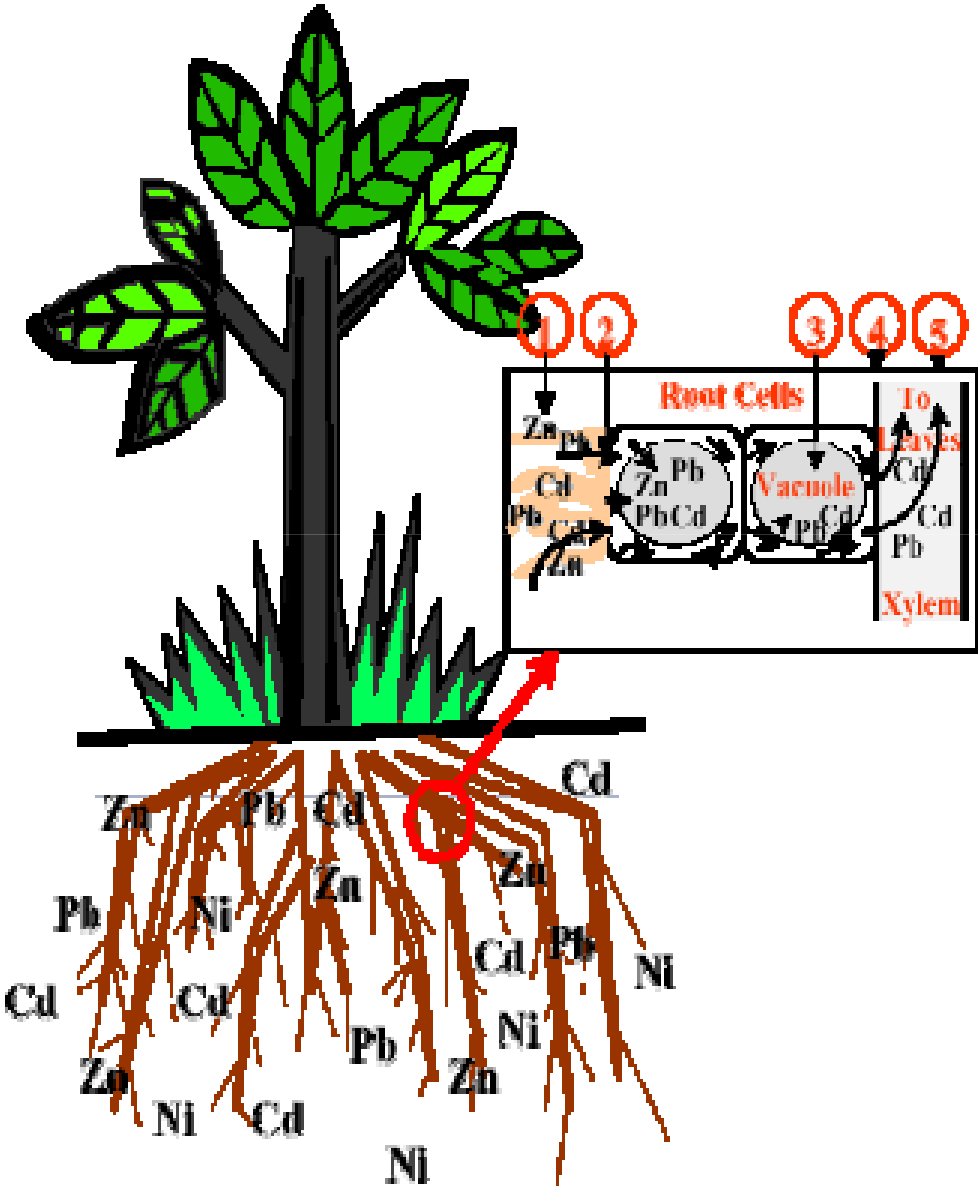


Acido piruvico



Acido ossalico

Piante



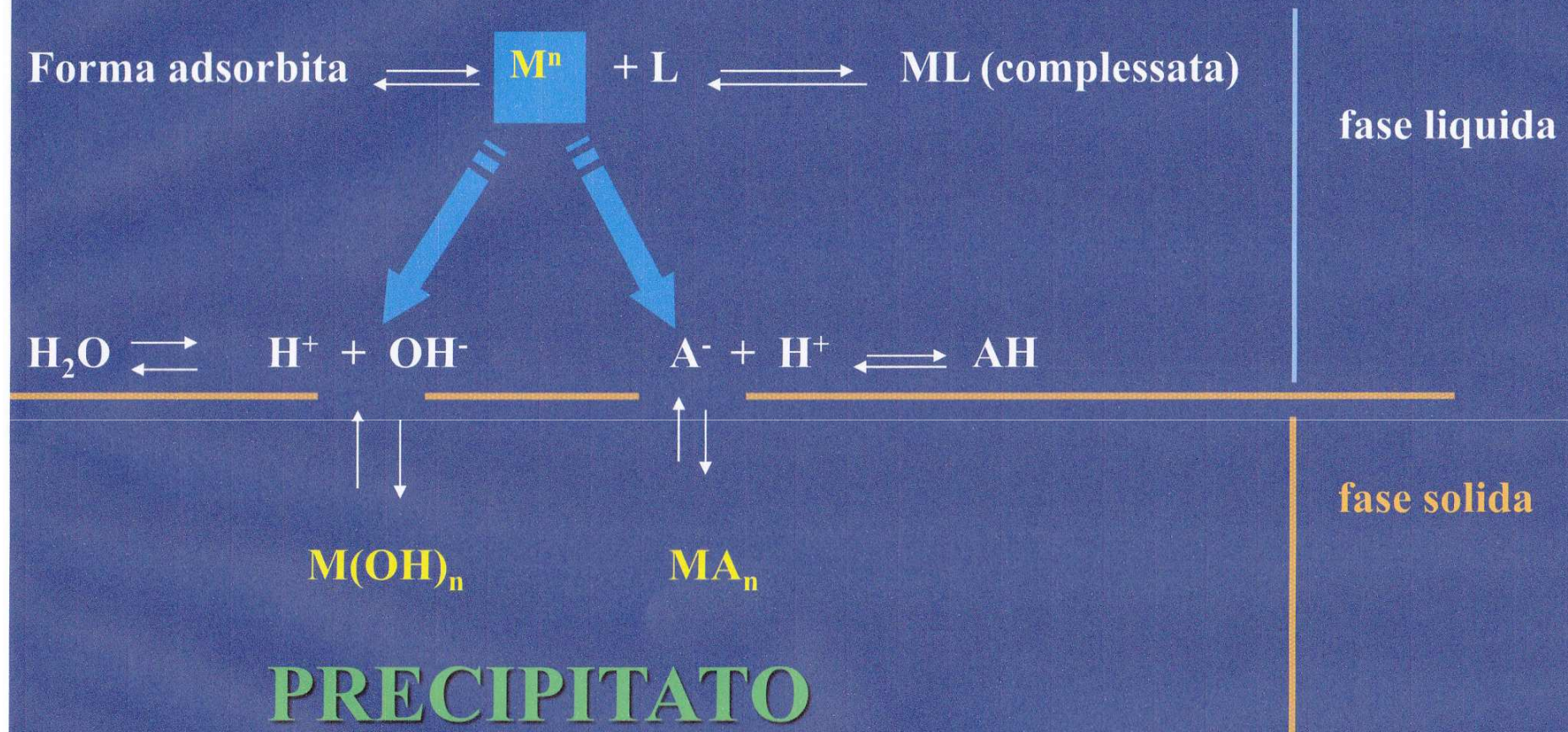
Il metallo pesante è presente nel terreno:

- **In soluzione acquosa;**
- **All'interfaccia;**
- **Allo stato solido;**

Nella fase solida i metalli pesanti risultano presenti

- a) Sotto forma di precipitati: ossidi, idrossidi, carbonati, fosfati, e in ambiente riducente solfuri;**
- b) Come vicarianti di elementi maggiori nelle strutture cristalline dei minerali;**
- c) Come precipitati biologici, facenti parte cioè del citoplasma di radici, microrganismi ed animali in genere.**

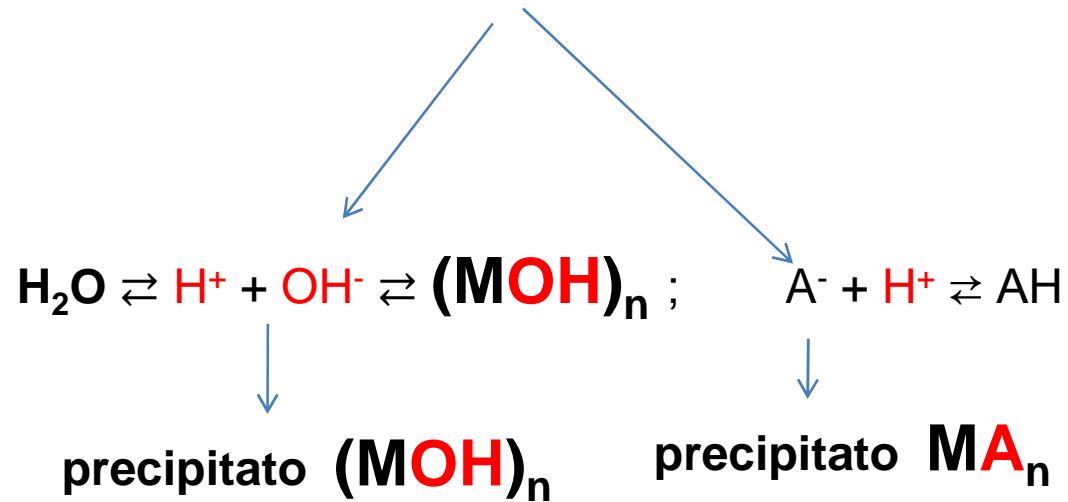
Forme di metalli pesanti nel terreno



FORME di metallo pesante nel terreno

Fase liquida:

Forma adsorbita $\leftrightarrow M^n + L \leftrightarrow$ Forma complessata ML (nella fase liquida)



precipitato

Fase solida