ATTI

DELLA

SOCIETÀ TOSCANA

DI

SCIENZE NATURALI

RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXXIII - ANNO 1976

INDICE

ANDRI E., DE ASMUNDIS C., FANUCCI F Il problema della ricristallizzazio-	Dog	1
ne delle facies micritiche	Pag.	1
Menesini E Studio della variabilità di <i>Balanus perforatus perforatus</i> Bruguière (cl. Cirripedia, Ord. Thoracica) in popolazioni fossili e		
. viventi	»	15
Leoni L., Petracco C Ricerche sulla microdurezza dei silicati. III - Alcuni		
nesosilicati e sorosilicati	»	53
Levi-Minzi R., Riffaldi R Ulteriori indagini sulle reazioni Cd-acido umico	»	74
Radi G La Tecchia della Gabellaccia (Carrara). Note paletnologiche	»	81
DE POMPEIS C., AGRIPPA C Un insediamento dell'età del bronzo lungo il		
tratturo prospiciente San Clemente a Casauria	»	103
Leoni L., Palasciano A., Troysi M Ricerche sulla microdurezza dei sili-		440
cati. III - I granati	>>	110
Bossio A., El-Bied Rakich K., Giannelli L., Mazzei R., Russo A., Salva-		
TORINI G Corrélation de quelques sections stratigraphiques du mio- pliocène de la zone atlantique du Maroc avec les stratotypes du		
bassin Méditerranéen sur la base des Foraminifères planctoniques,		
Nannoplancton calcaire et ostracodes	»	121
MENICAGLI R., PICCOLO O., LARDICCI L New optically active naphthalene		
derivatives: absolute configurations of 2-methyl-3- and 2,2-dimethyl-		
3-(α - and β -naphthyl)-butanes	»	138
Monteforti B La « zona di Berceto » nell'evoluzione tettonica dell'Appen-		
nino settentrionale dal Paleocene al Pliocene	»	142
Orlandi P La datolite del Monte Dragnone e i minerali che la accom-		
pagnano	»	165
Orlandi P Il granato di M.te Ferrato e i minerali che lo accompagnano	»	170
PITTI C., SORRENTINO C., TOZZI C L'industria di tipo Paleolitico superiore		
arcaico della grotta La Fabbrica (Grosseto). Nota preliminare	»	174
LEONI L., MELLINI M., SANTACROCE R Na-rich alkali-feldspar phenocrysts		202
from metaluminous and peralkaline silicic volcanic rocks	»	202
Orlandi P., Bianchi G Nota di mineralogia toscana - I minerali delle geodi dei marmi di Carrara	»	220
LANDINI W Osservazioni sulle placche faringee di alcuni labridi del Plio-		
cene della Toscana	»	230
Menesini E Studio di una Malacofauna del Pliocene medio del Bacino		
della Fine (Toscana Marittima): osservazioni paleoambientali	»	251
Conto rendite e spese anno 1975	»	273
Elenco dei Soci per l'anno 1976	»	275

R. LEVI-MINZI, R. RIFFALDI (*)

ULTERIORI INDAGINI SULLE REAZIONI CD-ACIDO UMICO (**)

Abstract — Reaction of cadmium with humic acid (HA) was studied through IR and DTA. Results show that the reactivity of Cd with carboxyl groups in HA depends on the acid strenght of the various carboxyls present. The most Cd is bound in alkaline medium probably forming with HA coordination complexes or chelates resisting to dilute HCl.

Riassunto — Le reazioni del cadmio con l'acido umico (AU) sono state indagate mediante IR e ATD. I risultati hanno messo in evidenza la presenza nell'AU di gruppi carbossilici a differente forza acida. In ambiente alcalino l'AU lega una quantità maggiore di cadmio, probabilmente perché tra il metallo ed i gruppi funzionali dell'AU si formano dei complessi di coordinazione o chelati, che risultano resistenti all'azione dell'HCl diluito.

INTRODUZIONE

In una precedente ricerca (R. Levi-Minzi et Al. [1976]) relativa all'assorbimento del cadmio da parte del terreno, è stato messo in evidenza che tale assorbimento è in accordo con l'isoterma di Langmuir e che i massimi di assorbimento ed i coefficienti dell'energia di legame risultano significativamente correlati al contenuto in sostanza organica del terreno. Esaminando l'effetto della temperatura è stato dedotto che l'assorbimento risulta, almeno parzialmente, di natura chimica. Indagando successivamente l'assorbimento ed il rilascio del cadmio da parte dell'acido umico, estratto da terreni di diversa natura, è stato riscontrato che il Cd viene assorbito soltanto se è presente in forma ionica (R. RIFFALDI

^(*) Istituto di Chimica agraria dell'Università di Pisa.

^(**) Lavoro eseguito con un contributo del C.N.R..

e R. Levi-Minzi [1975]); data la relazione fra contenuto in gruppi funzionali delle frazioni organiche e parametri di Langmuir, lo scambio ionico rappresenta probabilmente la prima fase del processo di assorbimento. Le prove di rilascio del cadmio da parte degli acidi umici hanno poi messo in evidenza che circa il 50% del metallo risulta assorbito sull'acido umico in forma scambiabile e circa il 50% sotto forma di complesso di coordinazione.

Scopo della presente nota è di indagare ulteriormente mediante spettrometria nell'IR ed ATD, le reazioni fra cadmio e acido umico.

MATERIALI E METODI

L'acido umico (AU) è stato estratto da un rendzina prelevato sul Monte Nona (m 1290, Alpi Apuane). Le metodiche di estrazione e purificazione e le caratteristiche analitiche dell'AU sono descritte in una precedente nota (R. RIFFALDI e R. LEVI-MINZI [1974]).

Ricordiamo soltanto che il contenuto in ceneri è dell'1%, e che i principali gruppi funzionali, espressi in meq/g, sono: carbossili = 3,43; ossidrili fenolici = 2,66; ossidrili alcoolici = 3,76; carbonili = 1,71.

L'AU (a) veniva sottoposto ai seguenti trattamenti, secondo lo schema seguito da A. E. S. Juo e S. A. Barber [1969] in uno studio sulla reazione Sr-acido umico:

- 100 mg di AU erano mescolati con 5 ml di H_2O ; la sospensione era portata a pH 3 ed addizionata di un eccesso di una soluzione a 1000 p.p.m. di Cd, come CdCl₂. Dopo 48 ore di agitazione, l'AU era dializzato fino a scomparsa di cloruri e liofilizzato (campione b).
- 500 mg di AU erano portati a pH 6,5 con NaOH; alla soluzione ottenuta veniva aggiunto $CdCl_2$ 1 N in eccesso per precipitare l'umato di cadmio, che veniva poi dializzato sino a scomparsa dei cloruri e liofilizzato (campione c).
- 100 mg del campione c erano portati a pH 2,5 con HCl diluito; dopo agitazione di 12 ore l'umato veniva dializzato sino a scomparsa dei cloruri e liofilizzato (campione d).
- 100 mg del campione c venivano trattati per 24 ore con 5 ml

di HCl 0,1 N e poi dializzati sino a scomparsa dei cloruri e liofilizzati (campione e).

I campioni *a - e* sono stati indagati mediante spettrometria nell'IR ed ATD. Gli spettri IR sono stati eseguiti mediante uno spettrofotometro Infragraph HI 200 della Hilger e Watts su pasticche contenenti 1 mg di sostanza umica, finemente macinata, in 200 mg di KBr. I termogrammi sono stati effettuati su Thermoanalyzer 1 della Mettler, usando termocoppie Pt-PtRh: 25 mg di campione venivano scaldati fino a 800°C, con velocità di riscaldamento di 10°C/min, in atmosfera di aria ed usando come riferimento allumina calcinata.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In fig. 1 sono riportati gli spettri IR, limitatamente alla regione compresa fra 1800 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹, sia dell'AU come tale che dei quattro campioni sottoposti ai diversi trattamenti.

Nello spettro dell'AU (a) compaiono le seguenti bande di assorbimento: 1725 cm⁻¹ (C = O dei gruppi COOH, stiramento dei carbonili chetonici); 1630 cm⁻¹ (C = C aromatici, doppio legame coniugato con i carbonili, COO⁻); 1540 cm⁻¹ (legame peptidico delle proteine); 1400 cm⁻¹ (C-H alifatici, COO⁻); 1225 cm⁻¹ (stiramento dei gruppi C-O e/o deformazione degli OH dei gruppi COOH); 1050 cm⁻¹ (Si-O dei silicati presenti come impurezza e/o stiramento dei gruppi C-O dei polisaccaridi) (M. SCHNITZER [1971]; F. STE-VENSON e K. M. GOH [1971]).

Quando la sospensione di AU è trattata con CdCl₂ (b) lo spettro nell'IR mostra una diminuzione delle bande a 1725 cm⁻¹ e 1225 cm⁻¹ ed una accentuazione di quella a 1630 cm⁻¹. Questo indica che una parte degli H dei carbossili sono stati scambiati con il Cd, mentre la parte residua delle bande indicherebbe, oltre allo stiramento dei carbonili chetonici, la permanenza dei carbossili più deboli, non in grado cioè di reagire con il Cd in ambiente acido. Lo spettro IR (c) dell'umato di cadmio ottenuto per precipitazione dell'AU disciolto in NaOH, mostra la scomparsa della banda a 1725 cm⁻¹ e la notevole alterazione di quella a 1225 cm⁻¹, mentre si accentua la banda intorno ai 1600 cm⁻¹ ed a 1400 cm⁻¹. Viene così messo in evidenza che quando l'AU è portato in soluzione alcalina prima di essere messo a contatto con il Cd, tutti

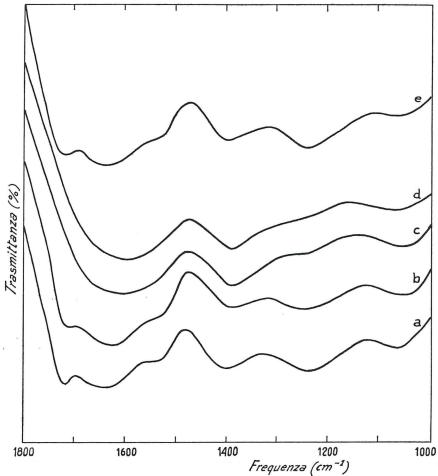


Fig. 1 - Spettri IR dell'acido umico e degli umati di Cd.
a - AU non trattato; b - AU trattato con CdCl₂; c - umato di Cd; d - umato di Cd acidificato a pH 2,5; e - umato di Cd trattato con HCl 0,1 N.

i gruppi carbossilici e chetonici partecipano alla reazione con il metallo. Probabilmente la banda a 1540 cm⁻¹ si sposta rimanendo così mascherata; il fenomeno potrebbe essere spiegato con la formazione di un complesso tra la frazione proteica dell'AU ed il cadmio.

Lo spettro IR (d) relativo al trattamento a pH 2,5 dell'umato di cadmio con HCl diluito è analogo al precedente spettro (c) e ciò dimostra che in tali condizioni il Cd legato all'acido umico non può essere scambiato dall'H.

Lo spettro IR (*e*) dell'umato di cadmio trattato con eccesso di HCl 0,1 N mostra invece la ricomparsa delle bande a 1725 cm⁻¹, 1540 cm⁻¹ e 1225 cm⁻¹ e la riduzione delle bande a 1400 cm⁻¹ ed a 1630 cm⁻¹. La stretta analogia fra gli spettri *e* ed *a* dimostra come il trattamento con HCl in eccesso determini lo spostamento pressoché totale del Cd legato all'AU.

In fig. 2 sono riportate le curve dell'ATD sia per l'AU come tale che per i quattro campioni di AU variamente trattati. Si osserva che il termogramma dell'AU (a) presenta un picco endotermico a circa 110°C, una spalla esotermica intorno a 330°C e più marcati fenomeni esotermici tra 480 e 500°C, attribuibili rispettivamente a deidratazione, decarbossilazione e combustione del « nucleo » dell'AU, similmente a quanto riportato da M. SCHNITZER e H. KODAMA [1972] per un acido fulvico estratto da un podzol.

Esaminando i cinque termogrammi si osserva che le maggiori differenze si riscontrano in corrispondenza del picco esotermico intorno a 330°C. Infatti mentre esso si manifesta come una semplice spalla sia nell'AU come tale (a) che in quello trattato con $CdCl_2(b)$, si trasforma invece in un picco ben distinto nell'umato di cadmio non trattato (c) ed in quello trattato con HCl diluito (d); nel termogramma relativo al trattamento dell'umato di cadmio con HCl in eccesso (e) il picco ridiventa semplice spalla.

Si nota pertanto che, analogamente a quanto già riscontrato per gli spettri IR, le differenze più rilevanti si osservano sia per il campione c che per quello d; ambedue le tecniche metterebbero così in evidenza che i trattamenti effettuati interessano principalmente le funzioni carbossiliche dell'AU, che mostrerebbero tuttavia reattività diversa, forse dovuta anche alla diversa posizione che essi presentano nella complessa struttura molecolare dell'AU. Alcuni carbossili a maggior forza acida sono in grado di reagire prontamente con il cadmio anche in ambiente acido, mentre altri reagiscono con il metallo soltanto in ambiente alcalino. In quest'ultimo caso si rileva una forte ritenzione del cadmio da parte dell'AU, forse per la formazione di complessi di coordinazione o chelati che si instaurano tra il metallo ed i diversi gruppi funzionali dell'AU. Da tali composti il Cd non sarebbe facilmente spostato dall'HCl diluito, mentre è necessario, per uno spostamento almeno parziale, un trattamento prolungato con acido più concentrato. Questo fenomeno sarebbe in accordo con quanto già riscontrato in un precedente lavoro (R. RIFFALDI e R. LEVI-

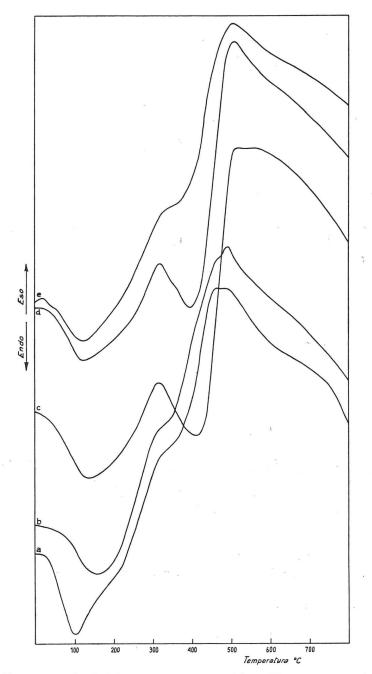


Fig. 2 - Termogrammi relativi all'AU non trattato (a) e all'AU sottoposto ai diversi trattamenti (b - e).

MINZI [1975]) nel quale veniva messo in evidenza che, anche per spostare completamente il cadmio assorbito sull'acido umico in ambiente acido, occorreva un trattamento con un elemento, come il rame, in grado di formare complessi ad alta costante di stabilità con la sostanza umica.

Possiamo concludere quindi che la reazione Cd-AU interessa soprattutto le funzioni carbossiliche e che queste presentano diversa reattività per il Cd. I carbossili a maggior forza acida reagiscono prontamente con il Cd quando l'AU è sospeso in soluzione cloridrica, quelli a minor forza acida reagiscono invece con il metallo soltanto quando l'AU è portato in soluzione per aggiunta di NaOH. La diversa reattività di tali gruppi è forse legata anche alla loro posizione nella complessa struttura molecolare polianionica dell'AU. In ogni caso l'HCl 0,1 N è praticamente in grado di spostare tutto il Cd legato all'AU.

RINGRAZIAMENTO

Gli AA. ringraziano il Dr. G. Giovannini del Laboratorio per la Chimica del Terreno del C.N.R. per la esecuzione e la discussione dei termogrammi.

BIBLIOGRAFIA

- Juo A. R. S., Barber S. A. (1969) Reaction of strontium with humic acid. Soil Sci., 108, 89-94.
- Levi-Minzi R., Soldatini G. F., Riffaldi R. (1976) Cadmium adsorption by soils. J. Soil Sci., 27, 10-15.
- RIFFALDI R., LEVI-MINZI R. (1974) Caratteristiche delle sostanze umiche estratte da rendzina. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., Serie A, 81, 343-355.
- RIFFALDI R., LEVI-MINZI R. (1975) Adsorption and desorption of Cd on humic acid fraction of soils. Water, Air, and Soil Pollution, 5, 179-184.
- Schnitzer M. (1971) Characterization of humic constituents by spectroscopy. In: « Soil Biochemistry », Vol. 2, A.D. McLaren, J. Skujins ed. N. Y., Marcel Dekker, Inc., 60-95.
- Schnitzer M., Kodama H. (1972) Differential thermal analysis of metal-fulvic acid salts and complexes. Geoderma, 7, 93-103.
- STEVENSON F. J., GOH K. M. (1971) Infrared spectra of humic acids and related compounds. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 471-483.
- (ms. pres. il 27 aprile 1976; ult. bozze il 20 novembre 1976).