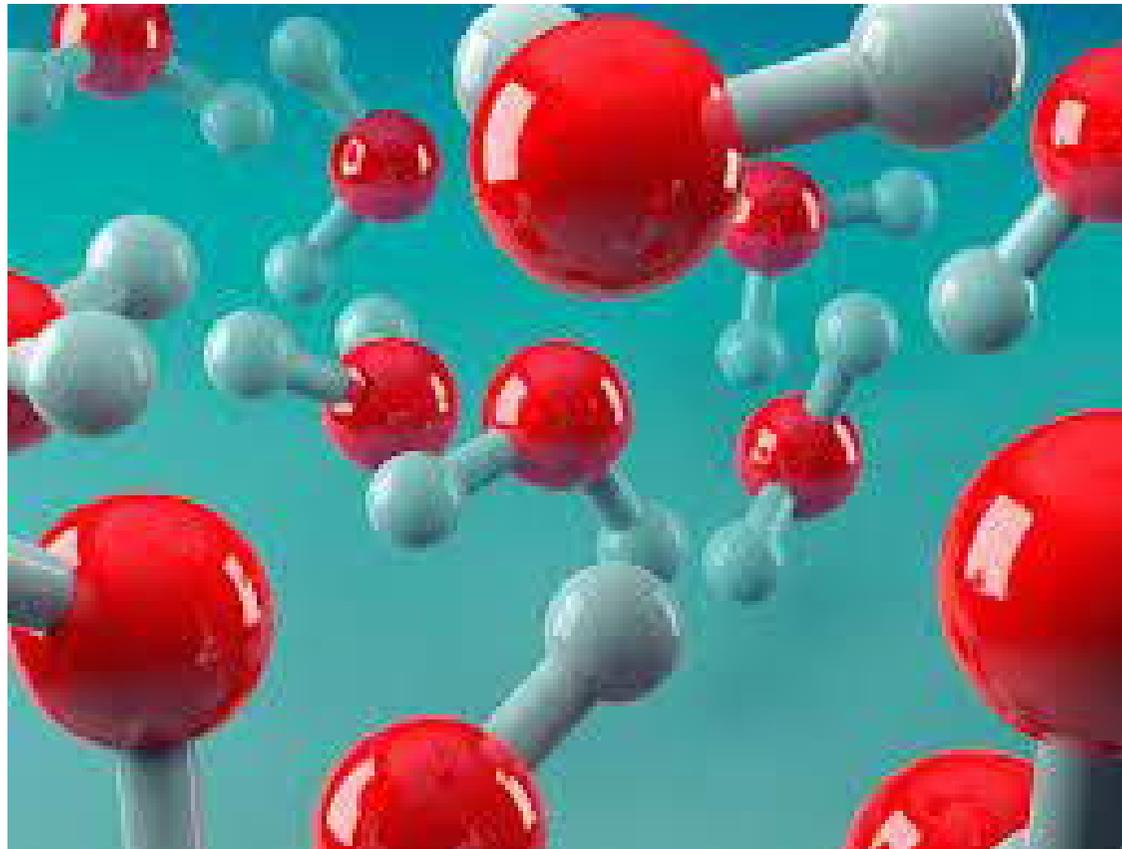


# Lezione 2

cicli biogeochimici

# Salviamo il pianeta 2



Rita Dougan 2024

# Composti chimici

L'ossigeno è l'elemento più reattivo, forma composti con tutti gli elementi della tavola periodica tranne che con i gas nobili.

Gli elementi della tavola periodica sono divisi in tre gruppi:

metalli

non-metalli

semi-metalli

# Sistema periodico

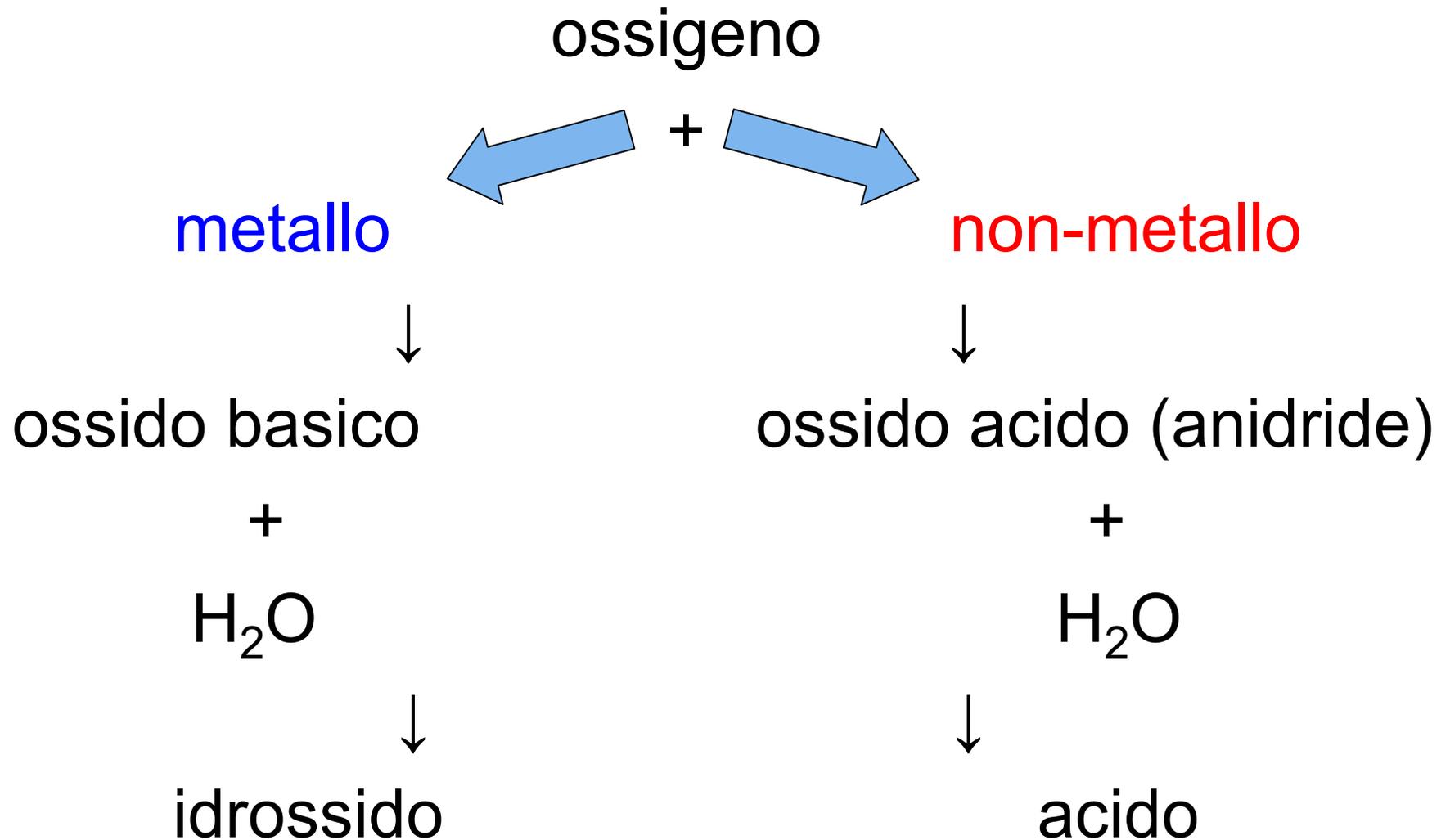
		Metalli		Semimetalli		Non Metalli													
↓ periodi	1	1A <sup>1</sup> H							2A <sup>2</sup> He	8A VIII A									
	2	<sup>3</sup> Li	2A <sup>4</sup> Be					3A <sup>5</sup> B	4A <sup>6</sup> C	5A <sup>7</sup> N	6A <sup>8</sup> O	7A <sup>9</sup> F	10A <sup>10</sup> Ne						
	3	<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg	3B III B	4B IV B	5B V B	6B VI B	7B VII B	8B VIII B		1B I B	2B II B	13A <sup>13</sup> Al	14A <sup>14</sup> Si	15A <sup>15</sup> P	16A <sup>16</sup> S	17A <sup>17</sup> Cl	18A <sup>18</sup> Ar	
	4	<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> Ti	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe	<sup>27</sup> Co	<sup>28</sup> Ni	<sup>29</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn	31A <sup>31</sup> Ga	32A <sup>32</sup> Ge	33A <sup>33</sup> As	34A <sup>34</sup> Se	35A <sup>35</sup> Br	36A <sup>36</sup> Kr
	5	<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag	<sup>48</sup> Cd	49A <sup>49</sup> In	50A <sup>50</sup> Sn	51A <sup>51</sup> Sb	52A <sup>52</sup> Te	53A <sup>53</sup> I	54A <sup>54</sup> Xe
	6	<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	<sup>57</sup> La	<sup>72</sup> Af	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> W	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os	<sup>77</sup> Ir	<sup>78</sup> Pt	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> Hg	81A <sup>81</sup> Tl	82A <sup>82</sup> Pb	83A <sup>83</sup> Bi	84A <sup>84</sup> Po	85A <sup>85</sup> At	86A <sup>86</sup> Rn
	7	<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Ra	<sup>89</sup> Ac	<sup>104</sup> Rf	<sup>105</sup> Db	<sup>106</sup> Sg	<sup>107</sup> Bh	<sup>108</sup> Hs	<sup>109</sup> Mt	<sup>110</sup> Ds	<sup>111</sup> Rg							

lantanidi	<sup>58</sup> Ce	<sup>59</sup> Pr	<sup>60</sup> Nd	<sup>61</sup> Pm	<sup>62</sup> Sm	<sup>63</sup> Eu	<sup>64</sup> Gd	<sup>65</sup> Tb	<sup>66</sup> Dy	<sup>67</sup> Ho	<sup>68</sup> Er	<sup>69</sup> Tm	<sup>70</sup> Yb	<sup>71</sup> Lu
attinidi	<sup>90</sup> Th	<sup>91</sup> Pa	<sup>92</sup> U	<sup>93</sup> Np	<sup>94</sup> Pu	<sup>95</sup> Am	<sup>96</sup> Cm	<sup>97</sup> Bk	<sup>98</sup> Cf	<sup>99</sup> Es	<sup>100</sup> Fm	<sup>101</sup> Md	<sup>102</sup> No	<sup>103</sup> Lr

1 1,008 <b>H</b> Idrogeno																	2 4,003 <b>He</b> Elio
3 6,941 <b>Li</b> Litio	4 9,012 <b>Be</b> Berillio											5 10,81 <b>B</b> Boro	6 12,01 <b>C</b> Carbonio	7 14,01 <b>N</b> Azoto	8 16,00 <b>O</b> Ossigeno	9 19,00 <b>F</b> Fluoro	10 20,18 <b>Ne</b> Neon
11 22,99 <b>Na</b> Sodio	12 24,31 <b>Mg</b> Magnesio											13 26,98 <b>Al</b> Alluminio	14 28,09 <b>Si</b> Silicio	15 30,97 <b>P</b> Fosforo	16 32,07 <b>S</b> Zolfo	17 35,45 <b>Cl</b> Cloro	18 39,95 <b>Ar</b> Argon
19 39,10 <b>K</b> Potassio	20 40,08 <b>Ca</b> Calcio	21 44,96 <b>Sc</b> Scandio	22 47,87 <b>Ti</b> Titanio	23 50,94 <b>V</b> Vanadio	24 52,00 <b>Cr</b> Cromo	25 54,94 <b>Mn</b> Manganese	26 55,85 <b>Fe</b> Ferro	27 58,93 <b>Co</b> Cobalto	28 58,69 <b>Ni</b> Nichel	29 63,55 <b>Cu</b> Rame	30 65,37 <b>Zn</b> Zinco	31 69,72 <b>Ga</b> Gallio	32 72,64 <b>Ge</b> Germanio	33 74,92 <b>As</b> Arsenico	34 78,96 <b>Se</b> Selenio	35 79,91 <b>Br</b> Bromo	36 83,80 <b>Kr</b> Kripton
37 85,47 <b>Rb</b> Rubidio	38 87,62 <b>Sr</b> Stronzio	39 88,91 <b>Y</b> Ittrio	40 91,22 <b>Zr</b> Zirconio	41 92,91 <b>Nb</b> Niobio	42 95,94 <b>Mo</b> Molibdeno	43 98,91 <b>Tc</b> Tecnezio	44 101,1 <b>Ru</b> Rutenio	45 102,9 <b>Rh</b> Rodio	46 106,4 <b>Pd</b> Palladio	47 107,9 <b>Ag</b> Argento	48 112,4 <b>Cd</b> Cadmio	49 114,8 <b>In</b> Indio	50 118,7 <b>Sn</b> Stagno	51 121,8 <b>Sb</b> Antimonio	52 127,6 <b>Te</b> Tellurio	53 126,9 <b>I</b> Iodio	54 131,3 <b>Xe</b> Xenon
55 132,9 <b>Cs</b> Cesio	56 137,3 <b>Ba</b> Bario	57 138,9 <b>La</b> Lantanio	72 178,5 <b>Hf</b> Afnio	73 180,9 <b>Ta</b> Tantalio	74 183,8 <b>W</b> Tungsteno	75 186,2 <b>Re</b> Renio	76 190,2 <b>Os</b> Osmio	77 192,2 <b>Ir</b> Iridio	78 195,1 <b>Pt</b> Platino	79 197,0 <b>Au</b> Oro	80 200,6 <b>Hg</b> Mercurio	81 204,4 <b>Tl</b> Tallio	82 207,2 <b>Pb</b> Piombo	83 209,0 <b>Bi</b> Bismuto	84 (209) <b>Po</b> Polonio	85 (210) <b>At</b> Astatio	86 (222) <b>Rn</b> Radon
87 (223) <b>Fr</b> Francio	88 (226) <b>Ra</b> Radio	89 (227) <b>Ac</b> Attinio	104 (261) <b>Rf</b> Rutherfordio	105 (262) <b>Db</b> Dubnio	106 (266) <b>Sg</b> Seaborgio	107 (264) <b>Bh</b> Bohrio	108 (265) <b>Hs</b> Hassio	109 (268) <b>Mt</b> Meitnerio	110 (271) <b>Ds</b> Darmstadio	111 (272) <b>Rg</b> Roentgenio	112 (285) <b>Cn</b> Copernicio	113 (284) <b>Nh</b> Nihonio	114 (289) <b>Fl</b> Flevorio	115 (289) <b>Mc</b> Moscovio	116 (293) <b>Lv</b> Livermorio	117 (310) <b>Ts</b> Tennesseeio	118 (314) <b>Og</b> Oganesson

58 140,1 <b>Ce</b> Cerio	59 140,9 <b>Pr</b> Praseodimio	60 144,2 <b>Nd</b> Neodimio	61 (145) <b>Pm</b> Promezio	62 150,4 <b>Sm</b> Samario	63 152,0 <b>Eu</b> Europio	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinio	65 158,9 <b>Tb</b> Terbio	66 162,5 <b>Dy</b> Disprozio	67 164,9 <b>Ho</b> Olmio	68 167,3 <b>Er</b> Erbio	69 168,9 <b>Tm</b> Tulio	70 173,0 <b>Yb</b> Itterbio	71 175,0 <b>Lu</b> Lutezio
90 232,0 <b>Th</b> Torio	91 231,0 <b>Pa</b> Protoattinio	92 238,0 <b>U</b> Uranio	93 (237) <b>Np</b> Nettunio	94 (244) <b>Pu</b> Plutonio	95 (243) <b>Am</b> Americio	96 (247) <b>Cm</b> Curio	97 (247) <b>Bk</b> Berkelio	98 (251) <b>Cf</b> Californio	99 (252) <b>Es</b> Einsteinio	100 (257) <b>Fm</b> Fermio	101 (258) <b>Md</b> Mendelevio	102 (259) <b>No</b> Nobelio	103 (262) <b>Lr</b> Laurenzio

# Composti chimici



# L'azoto

L'**azoto** è un elemento chimico fondamentale per la formazione di:

amminoacidi → proteine

basi azotate → acidi nucleici

E' presente in tutte le proteine,  
nel DNA e RNA

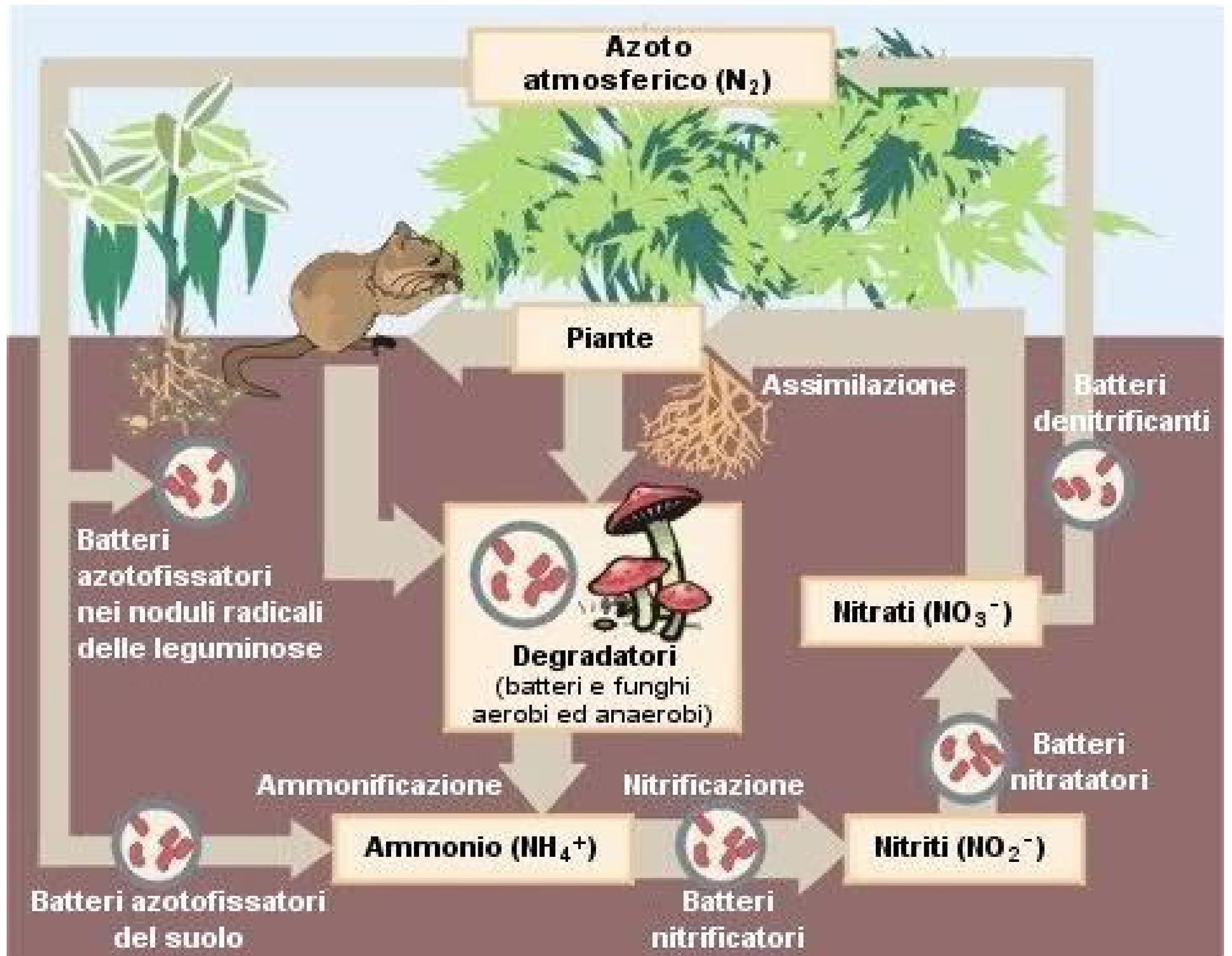
# L'azoto

L'atmosfera contiene 78% di azoto.

L'azoto in forma gassosa non può essere assorbito ed usato come nutriente da piante ed animali; deve essere prima trasformato in composti che poi entrano nella catena alimentare come parte del [ciclo dell'azoto](#).

# Ciclo dell'azoto





# Ciclo dell'azoto:

## 1.fissazione



# Ciclo dell'azoto:

## 2. ritorno in atmosfera

organismi (persone, animali o piante) morti



batteri presenti nel suolo



trasformano le proteine in ammoniaca



sali di ammonio



batteri nitrificanti nitrati



batteri denitrificanti



decomposizione



azoto molecolare



atmosfera

# Ciclo dell'azoto

Il primo passaggio è la trasformazione dell'azoto atmosferico in **ammoniaca** e **ione ammonio**:

questo processo avviene ad opera dei **batteri azotofissatori**, **Azotobacter** e **Nostoc** (cianobatterio) che sono a vita libera nel terreno e nelle acque e **Rhizobium** che vive in simbiosi con le radici delle piante delle leguminose

La **fissazione dell'azoto** avviene secondo la reazione seguente:



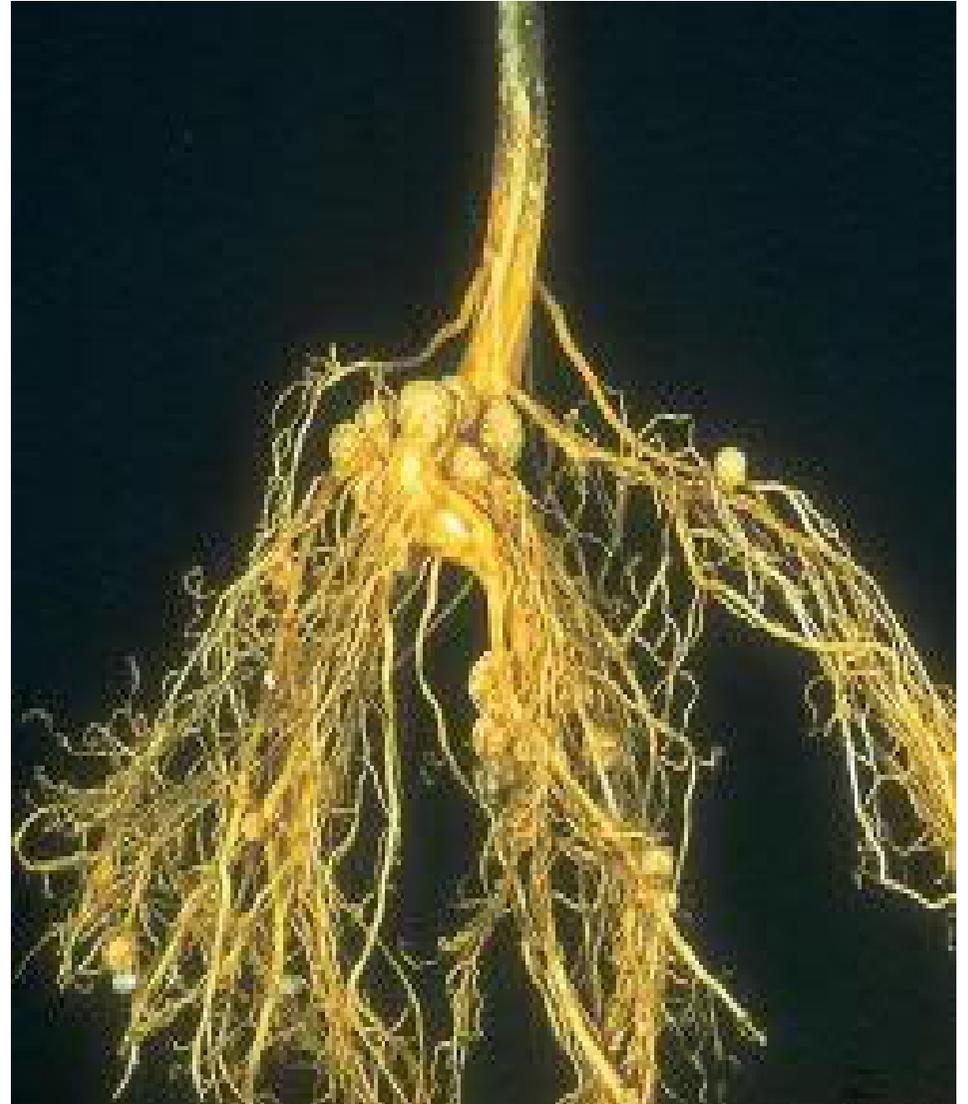
In seguito, quest'ultima acquista un protone (H<sup>+</sup>) convertendosi in **ione ammonio** (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Le piante possono usare l'ammonio come fonte di azoto.

# Batteri azotofissatori simbiotici

Vivono nei noduli radicali delle **leguminose** (piselli, soia), forniscono alla pianta gli ioni ammonio di cui la pianta ha bisogno per fabbricare le proprie proteine. Si comportano come una piccola fabbrica di concimi incorporata.

Si tratta di una simbiosi, perchè ricavano carboidrati dalla pianta.



# Quantità di azoto fissato dai batteri

## Ambiente terrestre

### *Batteri simbiotici*

Varie specie di *Rhizobium* associate a diverse specie di leguminose (alfalfa, soia, fagiolo, ecc.) da 50 a 200 kg N/ha anno

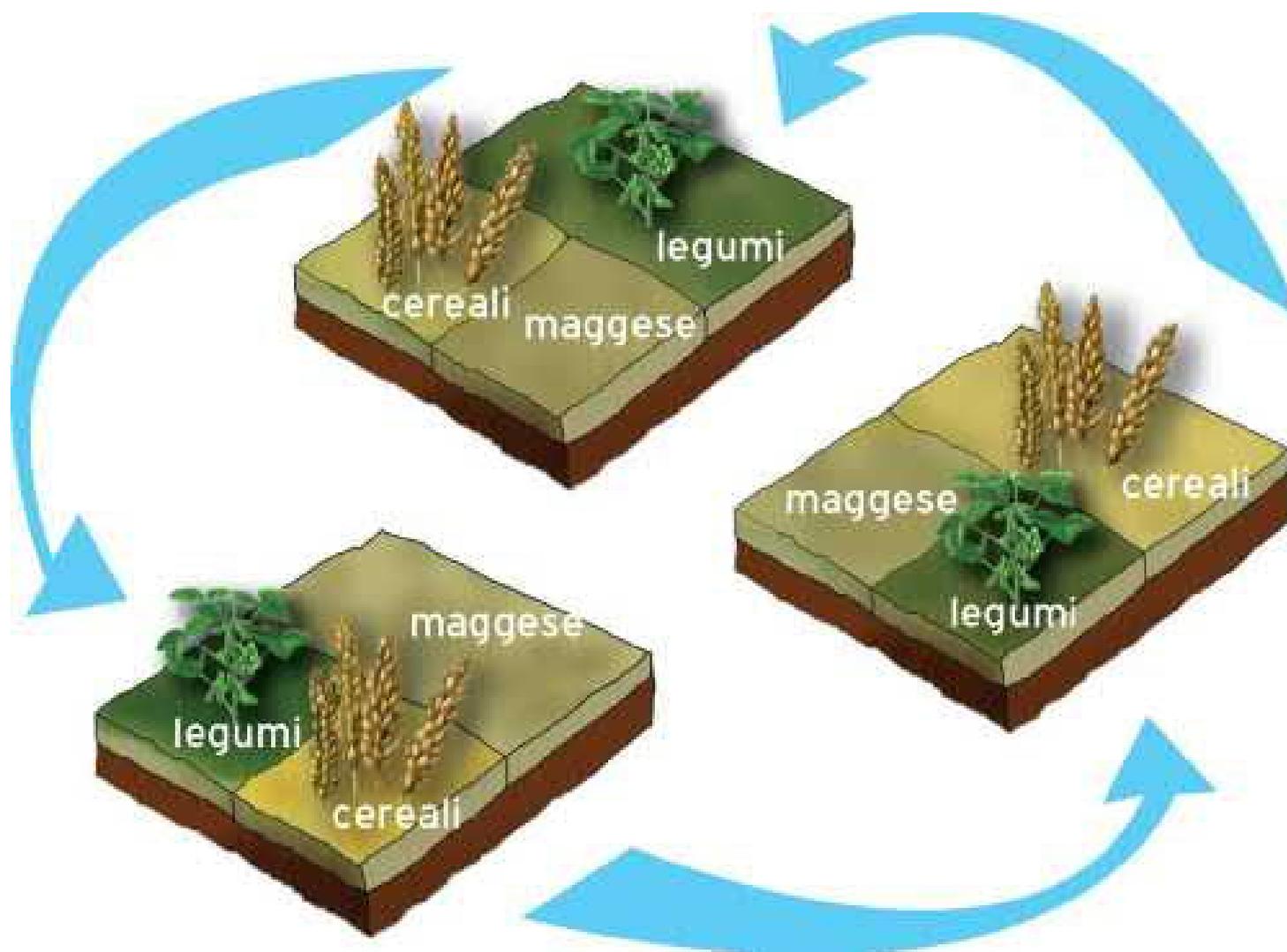
### *Batteri non simbiotici*

*Azotobacter* e *Clostridium* da 5 a 20 kgN/ha anno

## Ambiente acquatico

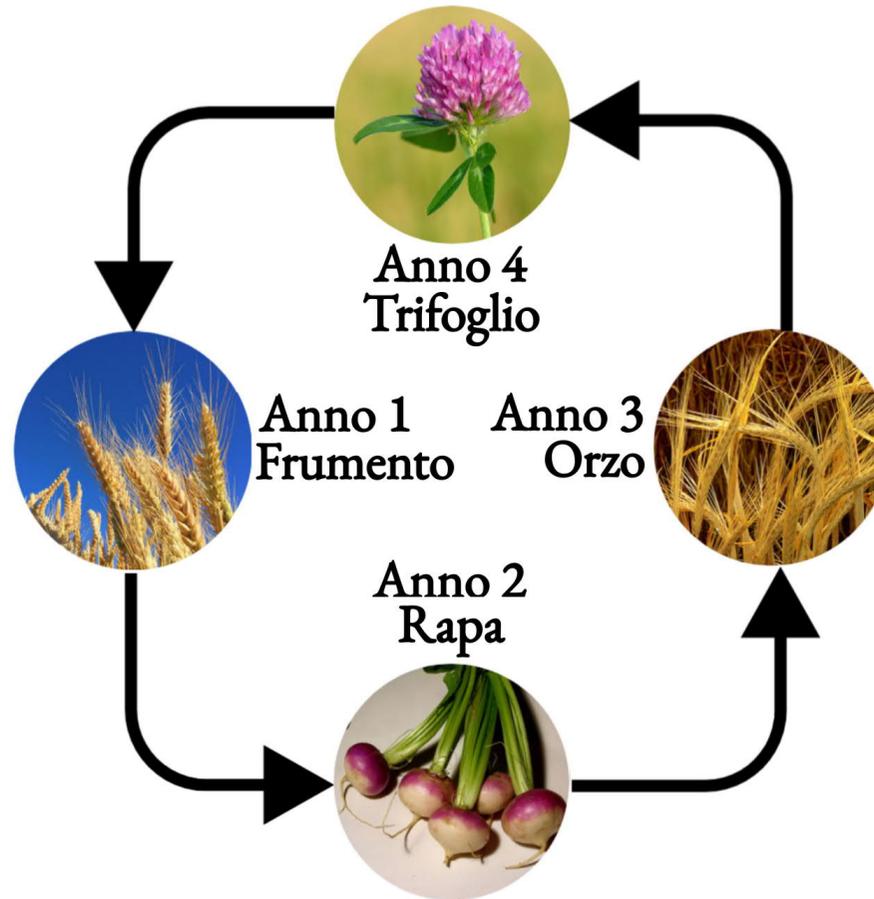
Cianobatteri da 10 a 50 kgN/ha anno

# Rotazione delle colture



# Rotazione delle colture

## Ciclo di Norfolk



# Ciclo dell'azoto

Segue il processo di **nitrificazione**:

**ammonio** ed **ammoniaca** vengono trasformati dai batteri aerobici

**Nitrosomonas** in **nitrito** ( $\text{NO}_2^-$ )

successivamente i **Nitrobacter** trasformano il nitrito in **nitrato** ( $\text{NO}_3^-$ ),  
che costituisce un nutriente per le piante.

La **nitrificazione** avviene secondo le seguenti reazioni:



# Ciclo dell'azoto

Le piante assorbono ammonio e nitrato che sono convertiti in molecole organiche contenenti azoto: **aminoacidi** e **acidi nucleici**.

Gli animali non sono in grado di assorbire i nitrati direttamente. Essi ricevono le loro riserve alimentari cibandosi di piante o di animali che si cibano di piante.

Quando i nutrienti a base di azoto hanno svolto la loro funzione, in piante ed animali, batteri decompositori specializzati iniziano un processo noto come **denitrificazione**.

La **denitrificazione** avviene secondo la seguente sequenza:

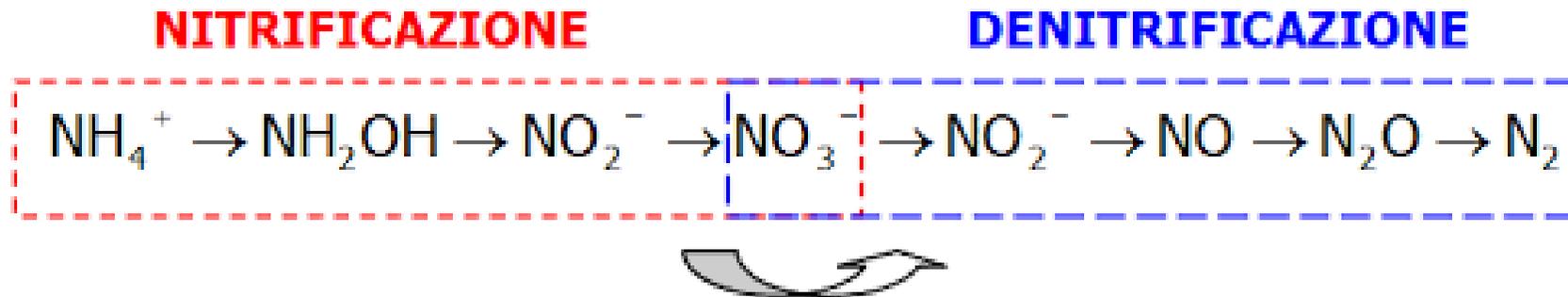


L'azoto viene quindi nuovamente rilasciato nell'atmosfera e l'intero processo ricomincia.

# Denitrificazione

Processo di tipo anaerobico, condotto da *Bacillus denitrificans*,  
*Micrococcus denitrificans*.

La **denitrificazione** può avvenire esclusivamente in condizioni anaerobiche, in presenza di sostanza organica come fonte di carbonio, T ottimali: da 25° a 32°, pH intorno a 8.



# Intervento umano sul ciclo dell'azoto

Nel corso degli ultimi cinquant'anni le attività umane hanno sostanzialmente alterato il ciclo dell'azoto, aumentandone la quantità in circolo e le forme disponibili con le seguenti azioni:

- utilizzo di **fertilizzanti azotati** e allevamento intensivo in campo agrario
- **scarichi** civili e industriali
- ossidi di azoto che vengono emessi da **processi di combustione** civili ed industriali e dai trasporti autoveicolari.

# Alterazioni dovute all'agricoltura

L'agricoltura interviene direttamente sul ciclo dell'azoto con:

- apporto al suolo di fertilizzanti chimici, la cui sintesi industriale sfrutta l'azoto atmosferico (processo Haber-Bosch).
- apporto al suolo di concimi organici da allevamento (liquame, letame, pollina..) e fanghi di depurazione di origine civile o industriale.

# Fertilizzanti

Il valore fertilizzante dei concimi è dovuto alla presenza di uno o più **ELEMENTI CHIMICI DELLA FERTILITA'**:

- principali: **Azoto** (N), Fosforo (P), Potassio (K);
- secondari: Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Zolfo (S), Sodio (Na);
- microelementi (o oligo-elementi): Boro (B), Manganese (Mn), Zinco (Zn), Rame (Cu), Molibdeno (Mo), Cobalto (Co), Ferro (Fe).

# Fertilizzanti: storia

Nel XIX secolo Justus von Liebig, chimico tedesco scoprì il ruolo di molecole contenenti azoto per la fertilizzazione dei suoli al fine di aumentarne la produttività agricola.

Allo stato minerale l'azoto si trova sotto forma di **nitrato sodico**  $\text{NaNO}_3$  e **nitrato potassico**  $\text{KNO}_3$  che sono alla base della produzione di fertilizzanti. Il nitrato potassico combinato con zolfo e carbone è stato per molti secoli il componente essenziale della polvere nera.

Fino alla Prima Guerra Mondiale le sole fonti di azoto fissato per uso industriale e commerciale rimasero essenzialmente quelle 'naturalì', ovvero il **guano del Perù**, i **nitrati del Cile** e l'**ammoniaca** ricavata dalle acque di lavaggio del gas di città.

# L'ammoniaca NH<sub>3</sub>

L'**ammoniaca** è la base essenziale per fertilizzanti, prodotti chimici, tessili, esplosivi, refrigeranti e in futuro potrebbe avere un ruolo anche nella transizione energetica.

Nel 1913, in Germania venne sviluppato il processo Haber-Bosch, un metodo che permette la sintesi industriale dell'ammoniaca su larga scala utilizzando come reagenti **azoto** e **idrogeno** in presenza di un catalizzatore a base di ferro. Il processo, avviene ad una temperatura fra 300 e 550°C e ad una pressione compresa tra 150 e 300 atm.

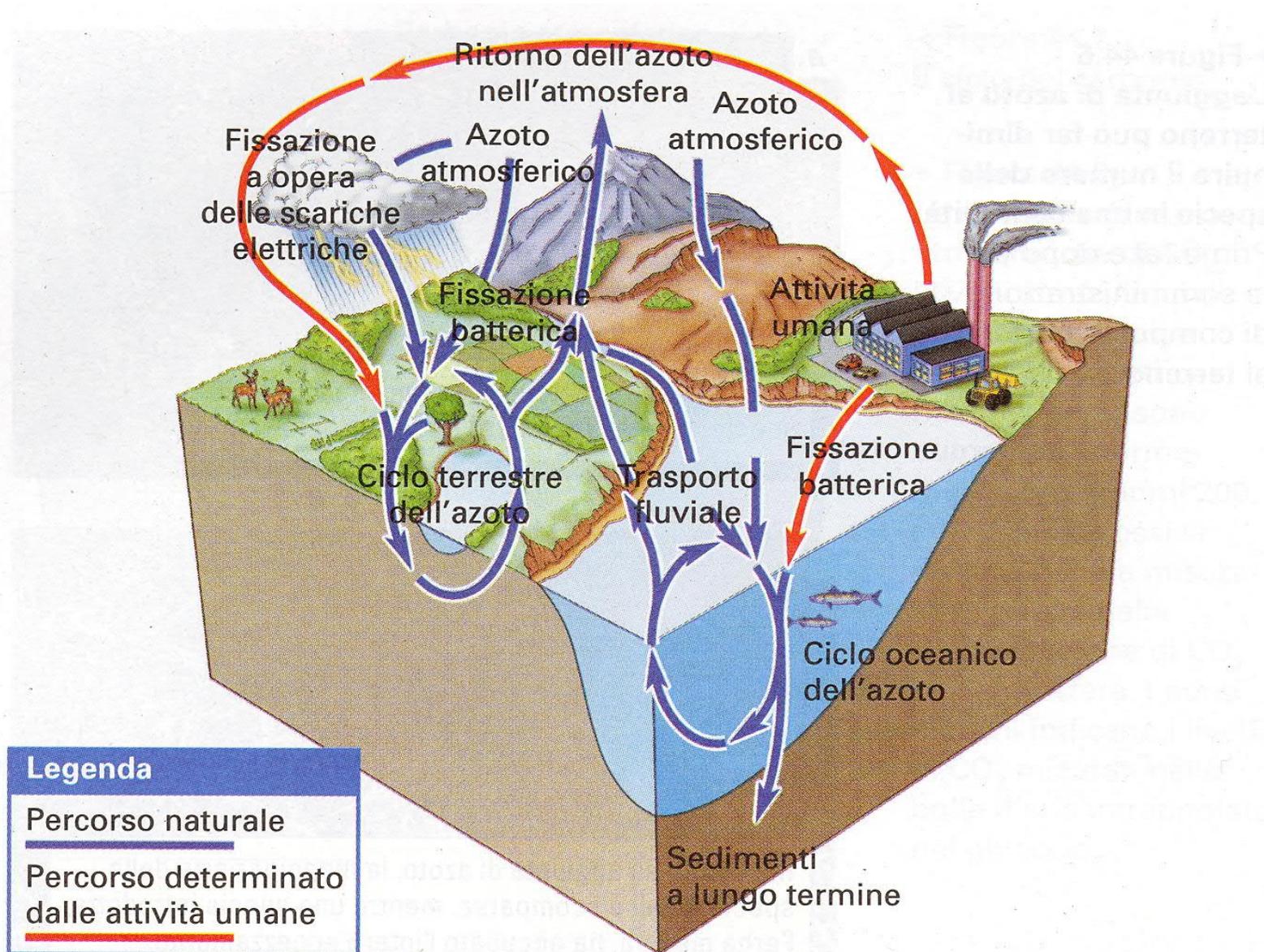
Il processo Haber-Bosch fu utilizzato per la prima volta su scala industriale in Germania durante la Prima Guerra Mondiale: i tedeschi importavano precedentemente dal Cile il nitrato di sodio, ma la richiesta di questo sale necessario per costruire munizioni belliche e le incertezze legate alle fonti di approvvigionamento suggerirono di adottare tale processo. In questo modo la Germania è riuscita ad assicurarsi le munizioni necessarie per tutta la durata della guerra.

# L'ammoniaca $\text{NH}_3$

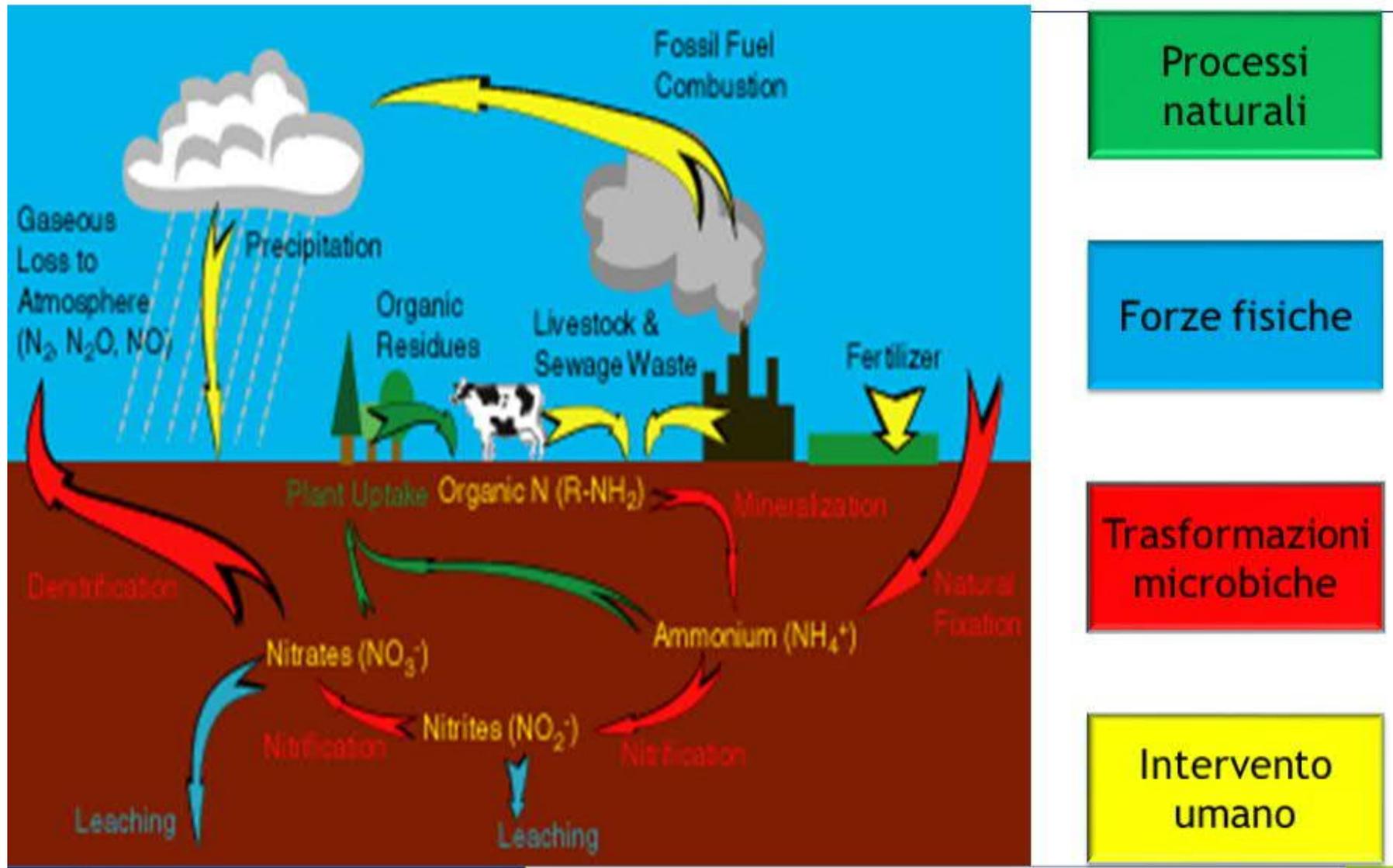
L'attuale produzione di ammoniaca non è un procedimento verde; perchè l'idrogeno necessario secondo il processo Haber-Bosch viene prodotto dal metano. E' un processo che consuma molta energia e produce circa l'1,8% delle emissioni globali di anidride carbonica.

Si dovrebbe usare l'idrogeno verde che viene prodotto dall'elettrolisi dell'acqua, utilizzando elettricità proveniente da fonti rinnovabili.

# Ciclo dell'azoto e attività umane



# CICLO DELL'AZOTO





# Inquinamento da agricoltura

Le sostanze chimiche più comuni che alterano il ciclo dell'azoto sono i **nitriti** che derivano da:

- attività zootecnica di tipo intensivo (bovini, suini, avicoli);
- acquacoltura;
- coltivazioni erbacee a pieno campo;
- dilavamento-lisciviazione di fertilizzanti organici o inorganici.

# Alterazione dovute a scarichi civili e industriali

L'**azoto** è presente nelle **acque di scarico** in diverse forme:

- Azoto ammoniacale ( $\text{NH}_4^+$ ): è la forma di azoto prevalente in un'acqua di fognatura e all'ingresso di un impianto di depurazione (80/90% dell'azoto totale presente). Può essere ossidato a Azoto Nitrico ( $\text{NO}_3^-$ ) da batteri nitrificanti.
- Azoto Organico (10-20% dell'azoto totale) deriva dal metabolismo umano (amminoacidi, proteine, ecc)
- Azoto Nitrico ( $\text{NO}_3^-$ ) raramente presente in fognatura, può essere rilevato in prossimità di scarichi industriali o per infiltrazione di acque superficiali e/o di falda. In impianto di depurazione viene in gran parte denitrificato ad azoto gas  $\text{N}_2$
- Azoto Nitroso ( $\text{NO}_2^-$ ) forma instabile del ciclo dell'azoto, intermedio dell'ossidazione da Azoto ammoniacale a Azoto Nitrico.

# Alterazione dovute a processi di combustione

I processi di combustione civili ed industriali e i trasporti autoveicolari emettono **ossidi di azoto** che si formano attraverso la reazione tra le molecole di ossigeno e di azoto, costituenti l'atmosfera, a causa delle elevate temperature.

Comprendono:

- il **monossido** (NO)
- il **biossido di azoto** (NO<sub>2</sub>).

A temperatura ambiente il monossido di azoto è un gas incolore ed inodore mentre il biossido di azoto è rossastro e di odore forte e pungente

Esiste una quantità di ossidi di azoto di origine naturale (fulmini, incendi, eruzioni vulcaniche ed azione di alcuni batteri presenti nel suolo)



# Azoto nell'ambiente

L'**azoto in eccesso** si disperde **nell' ambiente** in diversi modi provocando:

- contaminazione delle acque sotto-superficiali spostandosi dal suolo in profondità verso le falde acquifere a causa della lisciviazione dei nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ),
- eutrofizzazione (assieme al fosforo) di fiumi e laghi in seguito a ruscellamento superficiale o deposizione atmosferica,
- produzione di piogge acide,
- formazione di particolato fine per volatilizzazione dell'ammoniaca ,
- emissione di protossido ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) che concorrono all'effetto serra.

# Lisciviazione

Processo per cui le sostanze organiche ed i sali minerali solubili filtrano dagli strati superficiali del suolo verso quelli più profondi, per effetto della percolazione delle acque piovane



inquinamento delle falde acquifere

# Eutrofizzazione

L'azoto, assieme al fosforo, rappresenta il principale fattore in grado di controllare lo sviluppo degli organismi negli ambienti acquatici.

Eccessivi carichi di azoto sotto forma di



aumentano lo sviluppo di fitoplancton e alghe bentoniche



determinano una grande produzione di biomassa



processi di decomposizione



fenomeni di carenza o assenza di ossigeno disciolto, moria degli altri organismi (come i pesci)



formazione di idrogeno solforato ( $\text{H}_2\text{S}$ ), un composto che contribuisce ulteriormente alla degradazione della qualità delle acque.

# Tossicità

Un eccesso di  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  sono in grado di limitare, e persino di inibire, la capacità della maggior parte degli organismi acquatici di sopravvivere, crescere e riprodursi, dando luogo a effetti sia acuti che cronici: l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), ad esempio, rispetto allo ione ammonio è estremamente tossica per i pesci.

Inoltre un'eccessiva concentrazione di ammoniaca può compromettere anche l'attività dei batteri in grado di trasformare tale molecola in altri composti, innescando così un circolo vizioso dovuto all'alterazione di un delicato equilibrio.

Inquinamento delle acque di uso potabile:

Limite legislativo: 50 mg/l ( $\text{NO}_3^-$ )

# Le marmitte catalitiche

Le **marmitte catalitiche** contengono una struttura di ceramica a nido d'ape, rivestita di una pellicola sottile di metalli catalizzatori (che facilitano le reazioni chimiche) come il palladio Pd, il rodio Rh e il platino Pt.

Permettono la conversione degli idrocarburi incombusti ( $C_nH_m$ ), degli ossidi di azoto ( $NO_x$ ) e del monossido di carbonio (CO) in anidride carbonica ( $CO_2$ ), acqua ( $H_2O$ ) e azoto ( $N_2$ ).

Le attuali marmitte catalitiche sono dette trivalenti perché riescono ad eliminare tutti e tre gli inquinanti dai fumi di scarico.

# Gli ossidi di azoto - effetti

Provocano:

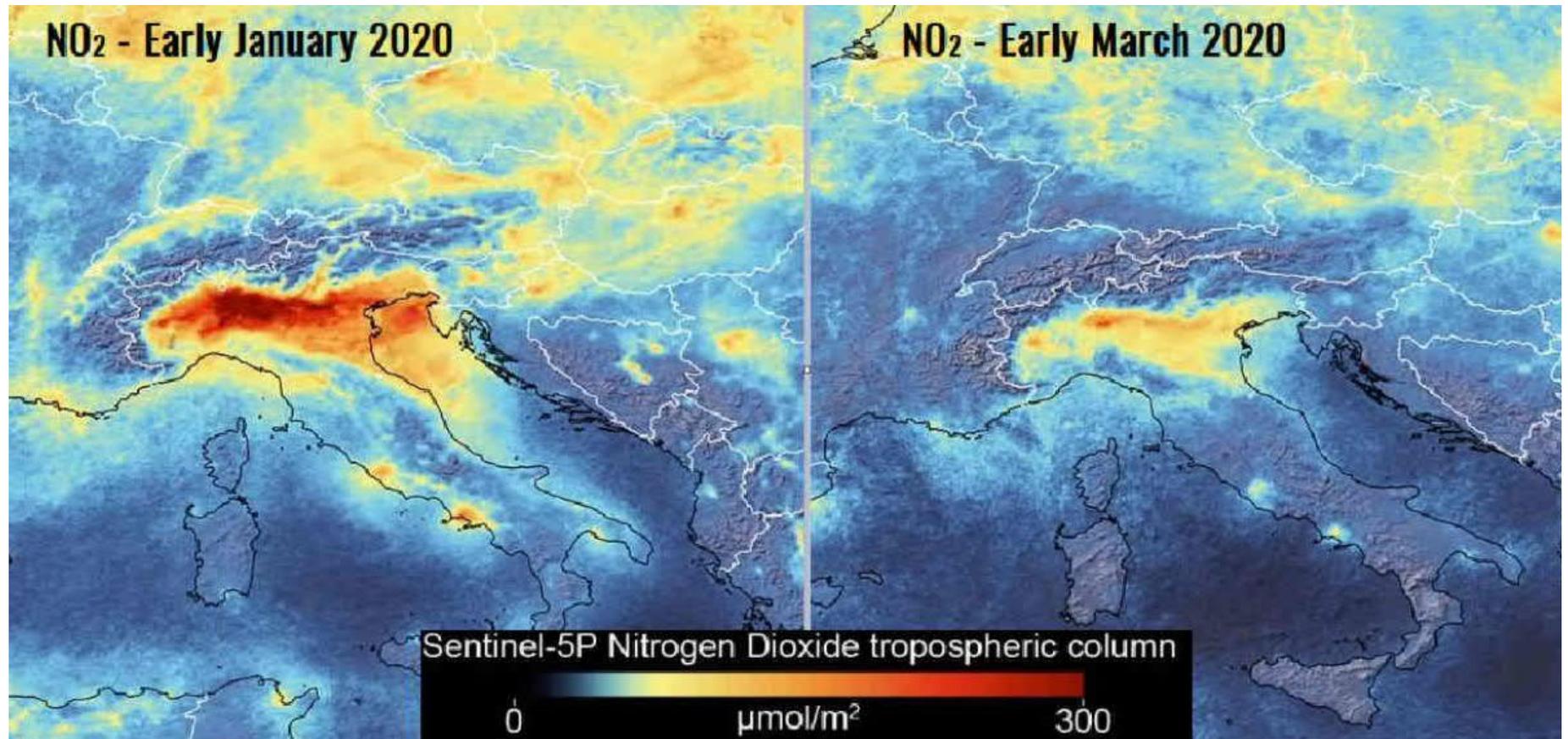
- disturbi respiratori
- danni alle piante, riducendo la loro crescita, l'esposizione al biossido di azoto induce la comparsa di macchie sulle foglie mentre il monossido rallenta il processo di fotosintesi
- danni ai beni materiali: corrosione dei metalli e scolorimento dei tessuti
- contribuiscono alla acidificazione delle precipitazioni con conseguente deterioramento degli edifici e delle opere d'arte
- contribuiscono alla formazione dello **smog fotochimico** e delle piogge acide

# Limiti OMS per biossido di azoto

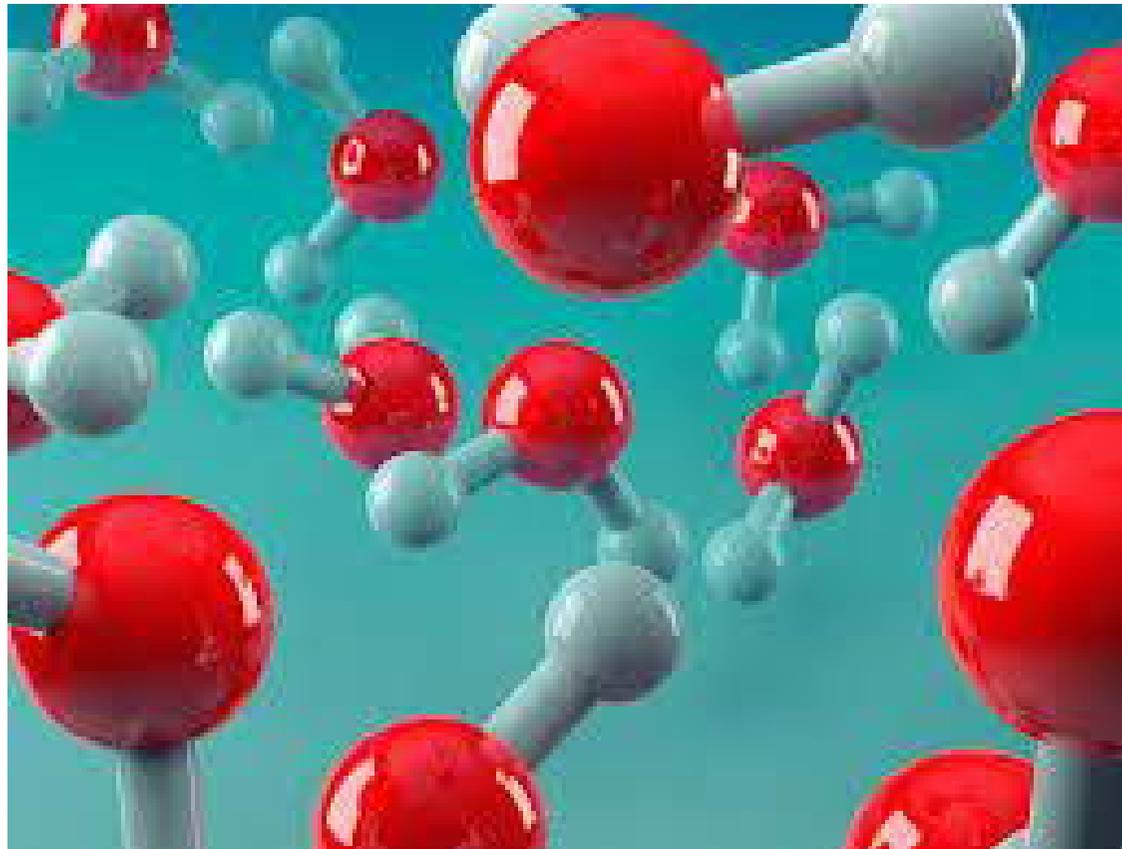
Per il [biossido di azoto](#) l'Organizzazione Mondiale della Sanità ha stabilito dei limiti di riferimento, inserendo anche un valore limite orario per prevenire rischi dovuti a picchi di concentrazione della sostanza inquinante nell'aria. In particolare, i valori limite di NO<sub>2</sub> indicati sono i seguenti:

- media oraria NO<sub>2</sub> - 200 µg/m<sup>3</sup>
- media giornaliera NO<sub>2</sub> - 25 µg/m<sup>3</sup>
- media annua NO<sub>2</sub> - 10 µg/m<sup>3</sup>

# Inquinamento da NO<sub>2</sub>



# Salviamo il pianeta 2



Rita Dougan 2024