

**SCUOLA PERMANENTE PER L'AGGIORNAMENTO  
DEGLI INSEGNANTI DI SCIENZE SPERIMENTALI**



**Acqua. Sostanza e risorsa**

**A cura di:**

**Michele A. Floriano  
Giovanni Magliarditi  
Claudio Fazio**

SCUOLA PERMANENTE PER L'AGGIORNAMENTO  
DEGLI INSEGNANTI DI SCIENZE SPERIMENTALI



# Acqua. Sostanza e risorsa

Hotel President Marsala

25 - 30 Luglio 2016

A cura di:

**Michele A. Floriano**  
**Giovanni Magliarditi**  
**Claudio Fazio**



**Contributi alla**

**Scuola Permanente per l'Aggiornamento degli  
Insegnanti di Scienze Sperimentali**

**X edizione: "Acqua. Sostanza e risorsa "**

**Hotel President Marsala,  
25 – 30 LUGLIO 2016**

Comitato scientifico-organizzatore:

Presidente: Michele A. Floriano

Claudia Caligiore  
Maria Concetta Consentino  
Claudio Fazio  
Giovanni Magliarditi  
Daniela Tomasino

Anna Caronia  
Giorgio Gucciardi  
Patrizia Gasparro  
Serena Randazzo

infospais@gmail.com - [www.unipa.it/flor/spais.htm](http://www.unipa.it/flor/spais.htm)

Quaderni di Ricerca in Didattica (Science), numero speciale 11

Editor in Chief: Claudio Fazio – University of Palermo, Italy  
Editorial Director: Benedetto di Paola - University of Palermo, Italy

ISBN: 978-88-941026-2-8

First edition, 24<sup>th</sup> May 2017, © SPAIS, Palermo

# *Indice*

*Prefazione*

Michele Antonio Floriano e Anna Caronia

*Acqua. Sostanza e risorsa*

1

Enrico Alessi

*Tecnologia MEMS, tecniche MICROFLUIDICHE e dispositivi ibridi per l'analisi dell'acqua*

4

Fabio Caradonna

*L'acqua: la madre adottiva degli acidi nucleici*

24

Paolo Censi

*I processi di interazione acqua-roccia. Meccanismi, conseguenze e ricadute ambientali e sanitarie*

29

Luigi Cerruti

*H<sub>2</sub>O, finalmente! Le teorie sulla costituzione dell'acqua, da van't Helmont a Cannizzaro*

39

Emilio De Domenico

*Breve viaggio tra le affascinanti meraviglie dello Stretto di Messina*

64

Daniele Lo Coco

*Acqua, mente e cervello*

106

Matilde Mundula

*Il valore dell'acqua in tempi di caos climatico. Strumenti didattici per un percorso educativo che connetta le scienze sperimentali alla società umana, in un'ottica di educazione allo sviluppo sostenibile*

116



Rosalba Passalacqua, Siglinda Perathoner e Gabriele Centi

*Verso un futuro sostenibile per l'energia. Produzione di H<sub>2</sub> dall'acqua tramite energia solare*

131

Vittorio Privitera

*Nanomateriali fotocatalitici per la purificazione dell'acqua*

158

Alberto Regis

*Volumi di gas e numero di molecole: un approccio storico epistemologico alla comprensione della relazione tra atomi, molecole e formule chimiche*

165

Alessandra Rotundi

*A spasso per il Sistema Solare alla ricerca dell'acqua*

168

Alessandro Tamburini

*Energia da gradienti salini: dall'acqua l'energia del futuro*

184

Patrizia Trifilò

*Le piante terrestri: un componente fondamentale degli scambi di acqua tra suolo e atmosfera*

192

Sebastiano Tusa

*Il ruolo dell'archeologia subacquea nella ricerca storica e nella valorizzazione culturale in Sicilia*

205



## *Prefazione*

# **Acqua. Sostanza e risorsa**

**Michele A. Floriano<sup>1,2</sup> e Anna Caronia<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Divisione Didattica della Società Chimica Italiana

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche, Università di Palermo

<sup>3</sup> I.S. "Ettore Majorana", Palermo

e-mail: [michele.floriano@unipa.it](mailto:michele.floriano@unipa.it); [anna.caronia@tin.it](mailto:anna.caronia@tin.it)

Sito web: [www.unipa.it/flor/spais.htm](http://www.unipa.it/flor/spais.htm)

L'acqua è trasparente, inodore, insapore ed è presente ovunque. Per questo, viene spesso considerata una sostanza ordinaria. E' il composto più semplice che si ottiene da due reagenti comuni, essendo formato da appena due atomi di idrogeno connessi a un singolo atomo di ossigeno. Esistono pochissime molecole più piccole o più leggere. Tuttavia, in contrasto all'apparente semplicità dei suoi costituenti molecolari, l'acqua liquida è la sostanza più straordinaria che esista. Sebbene noi la beviamo, la usiamo per lavarci, vi peschiamo, vi nuotiamo e la usiamo per cucinare (anche se magari non tutto allo stesso momento!), non riflettiamo quasi mai sulla particolare connessione di questa sostanza con la nostra vita. Siamo fatti per più della metà di acqua e, se ne siamo privi, moriamo in pochi giorni. La siccità provoca carestia e le inondazioni uccidono o causano malattie. L'acqua è il principale componente che assorbe la luce solare nell'atmosfera; senza di essa, la Terra sarebbe in una perenne era glaciale. E' l'unica sostanza che si trova in natura in tutti e tre gli stati di aggregazione: solido, liquido e gassoso. Nel nostro pianeta l'acqua è soggetta ad un ciclo continuo, che ha inizio con l'evaporazione da tutti i corpi idrici presenti sulla superficie terrestre, prosegue con la condensazione in nubi, che successivamente restituiscono l'acqua alla superficie terrestre e al mare, chiudendo così il ciclo.

L'acqua liquida è importante come solvente, come soluto, come reagente e come biomolecola, come agente strutturante di proteine, acidi nucleici e cellule e come controllore del nostro stato cosciente. H<sub>2</sub>O è la seconda molecola più comune nell'Universo (dopo l'idrogeno, H<sub>2</sub>), il materiale solido più abbondante e cruciale nella nascita delle stelle. Il numero di molecole d'acqua nel nostro corpo è

cento volte maggiore di quello di tutte le altre sostanze messe insieme. Senza acqua liquida la vita non può svilupparsi o mantenersi, e ciò spiega il grande interesse nel trovarla su Marte e su altri pianeti e satelliti. Per tutto ciò, non è sorprendente che in molte religioni l'acqua occupi un posto centrale. L'acqua è il materiale più studiato al mondo, ma ancora oggi i motivi del suo comportamento e delle sue proprietà sono poco compresi (o del tutto sconosciuti), non solo da parte della gente comune, ma anche dai ricercatori che la studiano ogni giorno. Può essere contemporaneamente estremamente scivolosa e appiccicosa, ed è per questa sua duplice natura che la riconosciamo al tatto. La piccola dimensione delle sue molecole contrasta con la complessità del suo comportamento e con le sue singolari proprietà. Molti tentativi di modellizzare l'acqua come una sostanza semplice sono falliti e continuano a fallire. Le proprietà uniche dell'acqua liquida e la sua natura camaleontica sembrano rispondere perfettamente, come nessun'altra molecola, ai requisiti necessari per la vita.

SPAIS 2016 ha affrontato diversi aspetti fra quelli sopra delineati: dalle proprietà chimiche e fisiche della molecola e della sostanza, al suo ruolo nelle principali funzioni biologiche, dagli aspetti geologici e geochimici legati al nostro ecosistema alle possibilità di utilizzo come risorsa energetica. Un vero e proprio tuffo nel liquido più comune che esista!

Sebastiano Tusa ha illustrato un viaggio nelle profondità del Mar Mediterraneo ricomponendo, attraverso l'immenso patrimonio archeologico, pagine importanti della sua storia. Per continuare con la storia, Luigi Cerruti ha descritto il cammino lungo e disseminato di ostacoli conoscitivi che ha condotto alla determinazione della formula dell'acqua. L'acqua, nonostante sia tra i materiali più studiati al mondo, presenta ancora oggi numerosi misteri riguardo la sua struttura, raccontati e svelati in parte da Paola Gallo. L'interesse e l'importanza dell'acqua per gli esseri viventi è stata messa in evidenza da diversi relatori: Laura Rossi ne ha sottolineato le caratteristiche alimentari e la sua importanza nelle reazioni biochimiche e nei processi fisiologici che avvengono nel nostro organismo; Daniele Lo Coco ha messo in evidenza la rilevanza dell'acqua nella funzionalità cerebrale; Fabio Caradonna ha dimostrato che l'acqua non è la madre adottiva degli acidi nucleici ma ha favorito e assistito l'evoluzione genetica; Patrizia Trifilò ha illustrato quali fattori, ancora non del tutto compresi e oggetto di studi crescenti, influenzano la fisiologia del bilancio idrico delle piante; Emilio De Domenico ha narrato un affascinante viaggio tra le meraviglie dello Stretto di Messina ambiente ricco di biodiversità; Francesca Di Gaudio ha svolto una rassegna critica sulla normativa inerente la qualità dell'acqua per uso umano. Vittorio Privitera ha illustrato l'uso delle nanotecnologie nei sistemi di depurazione e purificazione per far fronte al sempre maggiore bisogno idrico. Sul piano tecnologico, Enrico Alessi ha illustra-

to le proprietà microfluidiche di congegni elettronici realizzati a scopo analitico; Alessandro Tamburini ha messo in evidenza la possibilità di estrarre energia dall'acqua di mare sfruttando il gradiente fra due soluzioni a diversa concentrazione salina; Rosalba Passalacqua ha riassunto le attuali potenzialità nella produzione di idrogeno dall'acqua tramite energia solare. Dal punto di vista geologico e geochimico, Paolo Censi ha illustrato i processi di interazioni acqua roccia e i loro effetti ambientali e sanitari, mentre Valerio Agnesi si è focalizzato sulle acque superficiali e sotterranee di Palermo che nel passato remoto e recente, hanno rappresentato una risorsa fondamentale per la vita e l'economia della città. Infine la presenza d'acqua fuori dal pianeta Terra è stata presa in esame da Alessandra Rotundi con una passeggiata nel sistema solare e oltre riassumendo le missioni spaziali progettate e realizzate a questo scopo. Tre attività sperimentali e seminariali pomeridiane condotte da Valeria Greco, Matilde Mundula, Alberto Regis e Salvo Spagnolo sono state dedicate ad aspetti chimici, fisici, biologici e naturalistici dell'acqua. Il programma è stato integrato da un'interessante conferenza-dibattito serale sugli aspetti sociali legati alla disponibilità delle risorse idriche e sulle politiche del loro controllo e utilizzazione.

La provenienza multidisciplinare dei relatori ha consentito efficacemente di mettere in luce punti di vista diversi nello studio della stessa tematica.

Si ringraziano l'Ufficio Scolastico Regionale per la Sicilia, le Università di Catania, Messina e Palermo e il Piano Lauree Scientifiche di tutte le aree delle stesse sedi, per il patrocinio e il supporto. La presente edizione della Scuola è parte del progetto FP7 "IRRESISTIBLE" di cui si ringrazia il supporto.

Infine, siamo grati a quei Relatori che hanno consentito di rendere permanente il proprio contributo con la realizzazione di questi Atti.

# Tecnologia MEMS, tecniche MICROFLUIDICHE e dispositivi ibridi per l'analisi dell'acqua

**Enrico Alessi**

R&D Group, AMG, STMicroelectronics

E-mail: [enrico.alessi@st.com](mailto:enrico.alessi@st.com)

**Abstract.** La tecnologia MEMS (MicroElectroMechanical Systems) ha fornito la piattaforma per la miniaturizzazione di dispositivi elettronici e sensori per il *monitoring* ambientale, per applicazioni chimiche e biologiche. Al di là della tecnologia manifatturiera MEMS, lo studio e la comprensione delle caratteristiche di flusso dei fluidi in scala micrometrica o anche nanometrica è vitale per una implementazione di successo di tali sistemi miniaturizzati.

La tecnologia MEMS e le tecniche Microfluidiche sono attualmente attenzionate per la realizzazione di dispositivi analitici e sensori per la dimensione fisica che si manifesta in numerosi vantaggi rispetto ai dispositivi da laboratorio. In questo documento, oltre all'introduzione della tecnologia MEMS ed i concetti di base della fluidica dell'acqua e delle caratteristiche di flusso e le tecniche di trasporto, saranno presentate la progettazione e la produzione di dispositivi ibridi, silicio-plastica, che rappresentano la base moderna di nuovi dispositivi elettronici e microfluidici integrati. La convergenza della tecnologia MEMS e la fabbricazione di plastiche è un fattore chiave per il successo di sistemi microfluidici integrati.

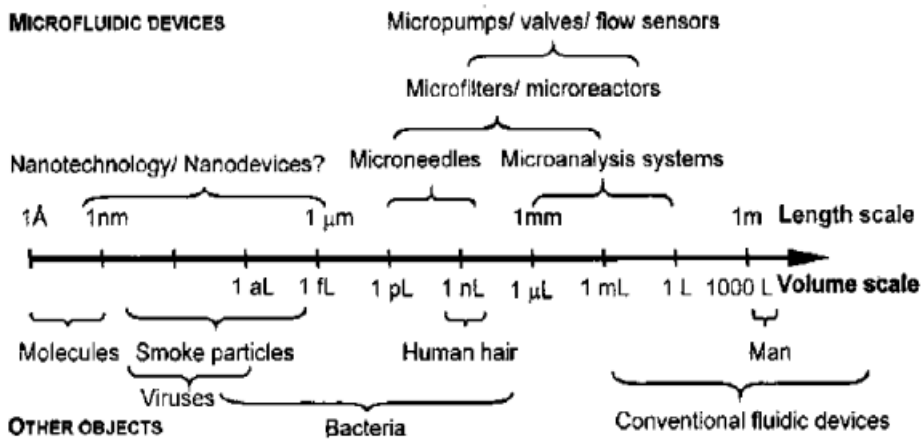
Saranno presentate inoltre applicazioni per l'analisi di contaminanti nell'acqua basati su dispositivi *lab-on-chip* in silicio e ibridi, silicio-plastica.

## 1. Introduzione

La microfluidica è la disciplina che studia la manipolazione di piccole quantità di fluido con volumi che vanno dalle decine di microlitri a quantità ancora più ridotte di pochi nanolitri. La microfluidica ha visto una evoluzione rapida grazie a-

gli enormi avanzamenti delle tecnologie per la realizzazione di dispositivi miniaturizzati dotati delle attuazioni necessarie alla movimentazione dei fluidi, prima tra tutte la tecnologia MEMS (micro-electro-mechanical systems) per dispositivi elettronici in silicio. Tale tecnologia ha consentito la realizzazione di vere e proprie strutture meccaniche con funzionalità di micro-pumps, valvole, switch, microgripper e microneedles, microcanali ed altro nell'ottica della produzione in volumi e la diffusione di massa nei mercati consumer, automotive, industriale e medicale. Inoltre la capacità di miniaturizzare ed integrare dei siti di reazione e contestualmente di sensing ha orientato maggiormente la convergenza di sistemi microfluidici realizzati mediante tecnologia MEMS nel settore medicale. Si prevede una vera e propria invasione di dispositivi microfluidici proprio in questo settore nei prossimi anni. Mentre ICs sono progettati per sfruttare le proprietà elettriche del silicio, la tecnologia MEMS sfrutta altre proprietà del materiale come quelle meccaniche ed ottiche.

La seguente figura mostra il campo di applicazione di dispositivi microfluidici in riferimento ad una scala di lunghezza e la corrispondente scala volumetrica [1].

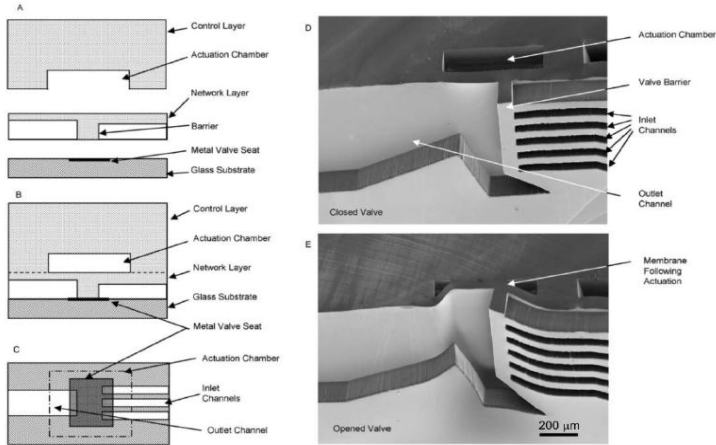


**Figura 1.** Lunghezza di scala caratteristica di sistemi micro e nanofluidici in relazione alle entità biologiche

## 2. Alcuni esempi di strutture MEMS in applicazioni microfluidiche

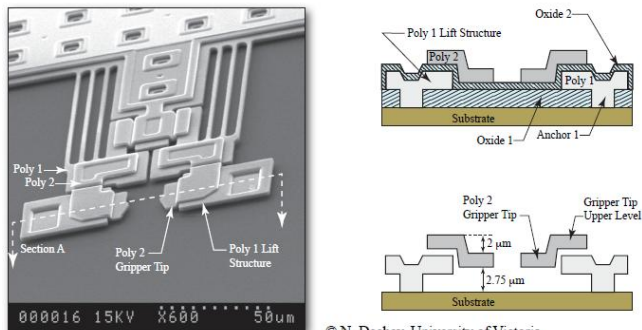
Seguono alcuni esempi di strutture MEMS realizzate mediante tecnologia bulk o surface micromachining.

Una microvalvola Curtain [4] in cui e' presente una camera di attenuazione pneumatica che apre e chiude uno strato barriera che mette in comunicazione i canali inlet con outlet.



**Figura 2.** Microvalvola Curtain

Un microgripper in grado di catturare cellule ed altri materiali che viaggiano nel fluido all'interno di strutture microfluidiche. Il microgripper riportato in figura 3 e' realizzato mediante tecnologia MUMPs [10].



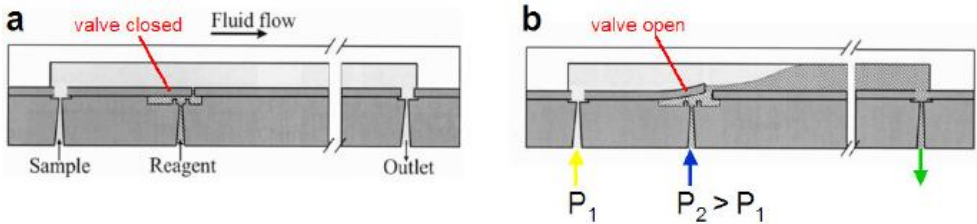
Microgripper tip fabricated with MUMPs  
 [N. Dechev]

© N. Dechev; University of Victoria

**Figura 3.** Microgripper

Infine riportiamo lo schema di una valvola a flap che consente l'accesso di un reagente fino a quando il peso stesso del fluido tiene la valvola chiusa [5].





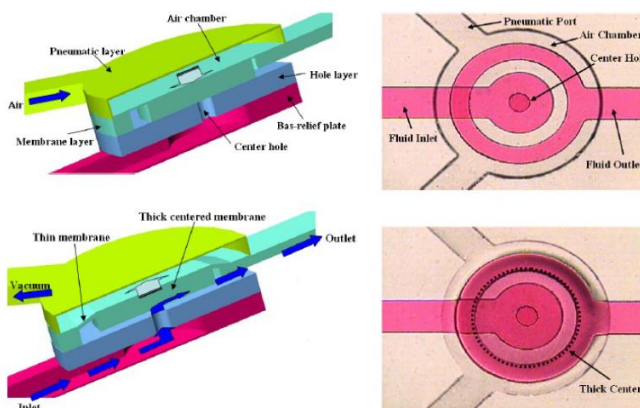
**Figura 4.** Microvalvole Flap

### 3. Strutture ibride silicio-plastica

Una ulteriore tendenza di questi ultimi anni ha visto l'integrazione di dispositivi elettronici integrati con strutture realizzate in policarbonato e materiali similari. La motivazione principale di tale integrazione e' quella di partizionare materiali e strutture in modo opportuno in relazione alla funzione da espletare. Una divisione tipica e' quella che vede la realizzazione delle funzione di trasporto dei fluidi in strutture in policarbonato e la parte di sensing di reazioni biologiche ad esempio in silicio.

### 4. Alcuni esempi di strutture ibride silicio-PDMS in applicazioni microfluidiche

Seguono alcuni esempi di strutture in silicio MEMS e plastica. Nella figura 5 e' riportata una valvola pneumatica. Il vuoto realizzato nella struttura in plastica causa la deflessione della membrana, e di conseguenza l'apertura del canale [3].

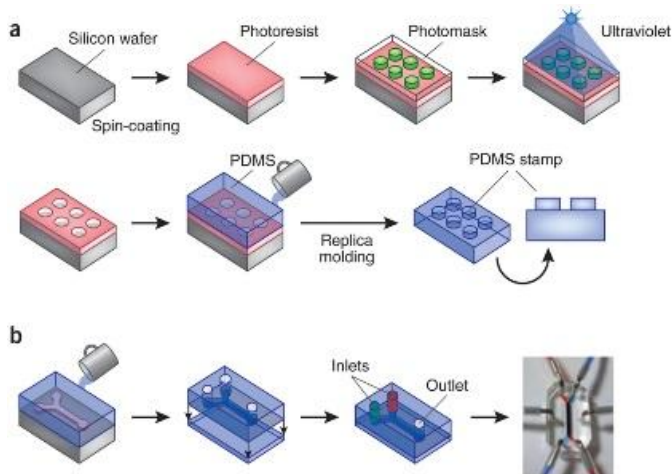


**Figura 5.** Valvola ibrida silicio-plastica

Naturalmente la realizzazione di dispositivi ibridi silicio-plastica pone non pochi problemi di integrazione. Inoltre la necessità di Team multidisciplinari in grado di coprire ed indirizzare tutte le problematiche connesse ne fa oggi una sfida tecnologica vinta solo da pochi players presenti nel mercato. Nell'ambito della progettazione e nella riduzione dei tempi e cicli di sviluppo la computer aid design ha avuto ed avrà un ruolo sempre più determinante. Segue un esempio di struttura microfluidica in PDMS realizzata mediante stampo in silicio.

## 5. Strutture in PDMS con stampo in silicio

La figura 6 riporta il flusso di processo per la realizzazione di una struttura microfluidica in PDMS con stampo in silicio [6].



**Figura 6.** Esempi di strutture in PDMS con stampo in silicio

## 6. Acqua, risorsa e sostanza

L'elemento principale nelle applicazioni microfluidiche è l'acqua. Quest'ultima è utilizzata con molteplici scopi nell'ambito di un sistema fluidico, come carrier, ad esempio, per reattivi nei sistemi di analisi in vitro o nebulizzatori, come elemento di attuazione, o come sostanze da analizzare.

Per tale motivo è importante soffermarsi su questo elemento e le proprietà rilevanti nel processo di scaling down dal mondo macroscopico a quello microscopico dei sistemi microfluidici. Nel mondo macroscopico l'acqua è un elemento unico per le sue caratteristiche comuni ai liquidi ma anche per delle anomalie più rare. Se ne contano un numero maggiore a 70, nel corso di questa breve introdu-

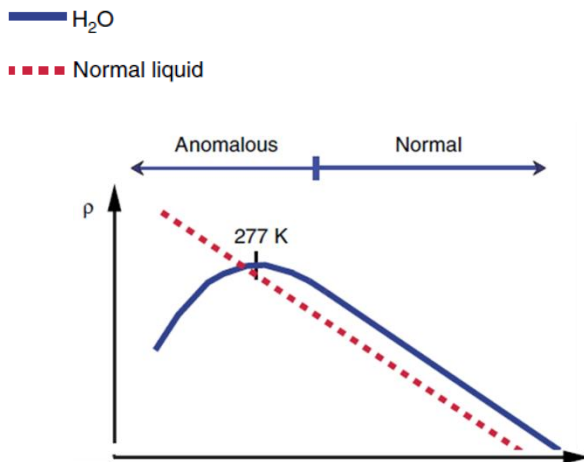
zione alla microfluidica, ne approfondiremo solo alcune, quelle di interesse nel campo delle strutture miniaturizzate.

Anomalie termodinamiche:

Questa categoria di anomalie risulta molto importante per comprendere e predire il comportamento dell'acqua e di sostanze analoghe alle variazioni di pressione e temperatura.

### A. Densità

- La densità dei liquidi tipicamente incrementa con il decremento della temperatura, e questo è vero anche per l'acqua. Tuttavia, quando l'acqua raggiunge i 4 gradi a pressione ambiente, si ottiene il picco massimo di densità, successivamente comincia a decrementare in modo anomalo rispetto ad altri liquidi al diminuire della temperatura.
- In altre parole, il liquido espande alle basse temperature.
- Definizione:  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$



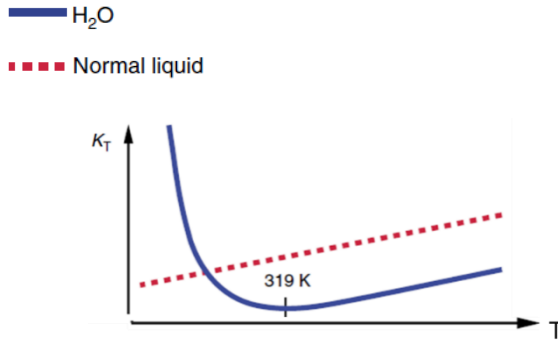
**Figura 7.** Densità dell'acqua verso temperatura [13]

### B. Compressibilità

- La compressibilità  $K_T$  tipicamente aumenta all'aumentare della temperatura, tuttavia poco sopra la temperatura ambiente, a  $46^\circ\text{C}$ , rag-

giunge il minimo e' successivamente incrementa come un liquido tipico.

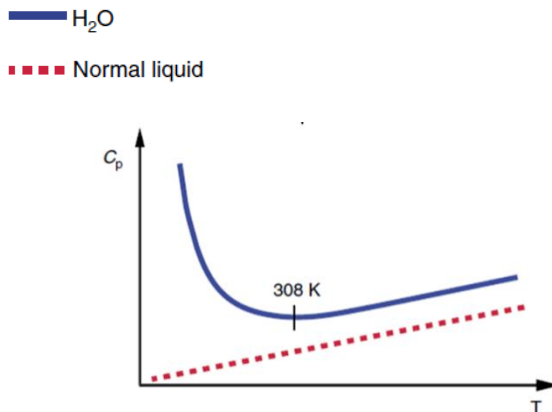
- Definizione:  $K_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$



**Figura 8.** Compressibilità dell'acqua verso temperatura [13]

### C. Capacità termica

- La capacità termica  $C_p$  decreta con il decremento della temperatura ma, sotto la temperatura di 35C corrispondente al valore minimo comincia ad aumentare in modo esponenziale.
- Definizione:  $C_p = (\partial H/\partial T)_P$

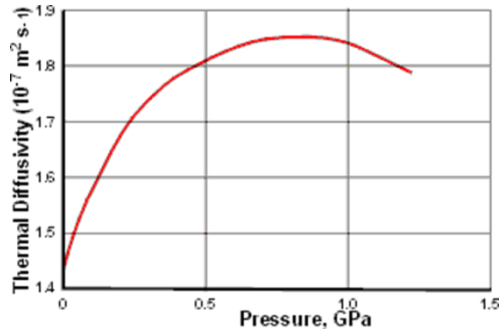


**Figura 9.** Capacità termica dell'acqua verso temperatura [13]

Anomalie dinamiche:

## **D. Diffusione**

- In un normale liquido la diffusione ha un comportamento monotono decrescente all'aumentare della pressione
- Liquidi anomali come l'acqua sono caratterizzati da una regione dove  $D$  aumenta all'aumentare della pressione a temperatura costante e poi comincia a comportarsi come un liquido normale dopo 1.1 kbar a 283K.



**Figura 10.** Diffusione termica verso pressione [9]

Anomalie strutturali:

## **E. Polimorfia**

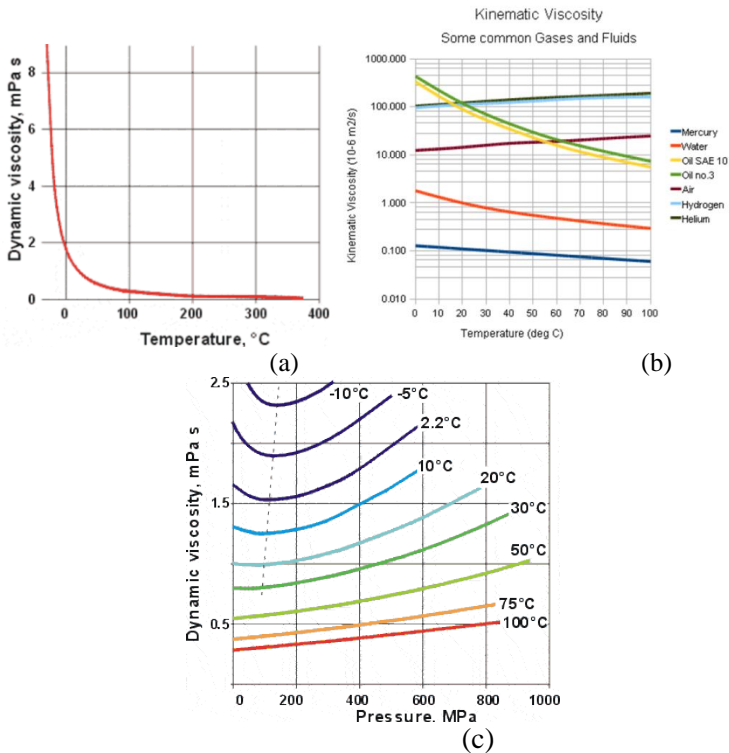
- I liquidi normali tendono ad essere più strutturati quando sono compressi; nel caso di tali liquidi indici e parametri strutturali incrementano all'aumentare della pressione o della densità a temperatura costante.
- Liquidi anomali come l'acqua diminuiscono indici e parametri strutturali all'aumentare della pressione
- L'acqua è definita polimorfica con al meno 17 fasi cristalline, alcune di queste stabili solo ad alta pressione

Queste ed altre anomalie sono spiegate ad oggi mediante il legame idrogeno che si forma tra molecole di acqua adiacenti e le conseguenziali strutture tridimensionali in continua evoluzione (water cluster).

Altre proprietà di interesse per la microfluidica sono qui di seguito elencate:

## F. Viscosità

- La viscosità di un liquido rappresenta la resistenza al movimento; a livello molecolare indica la facilità con la quale le molecole possono muoversi tra loro (coesione)
- La viscosità nel caso dell'acqua incrementa con la diminuzione della temperatura; questo è spiegato dal modello basato su water cluster che a basse temperature si sfaldano per dare vita a strutture più rigide con molecole di acqua maggiormente distanziate ed ordinate.
- La viscosità incrementa all'aumentare della pressione; ciò è spiegato con la riduzione della forza dei legami idrogeno e dunque della coesione a causa della deformazione superficiale indotta dall'incremento di pressione, le forze di Van der Waals diventano predominanti ad alta pressione.



**Figura 11.** (a) Viscosità dinamica verso la temperatura; (b) Viscosità cinematica verso temperatura; (c) Viscosità dinamica verso pressione [9]

## G. Tensione superficiale

- La tensione superficiale e' la tensione che si manifesta alla interfaccia liquido aria.
- L'acqua ha una delle più alte tensioni superficiali, 72.62 mN/m a 20C
- La tensione superficiale del mercurio e' più alta con 480 mN/m.

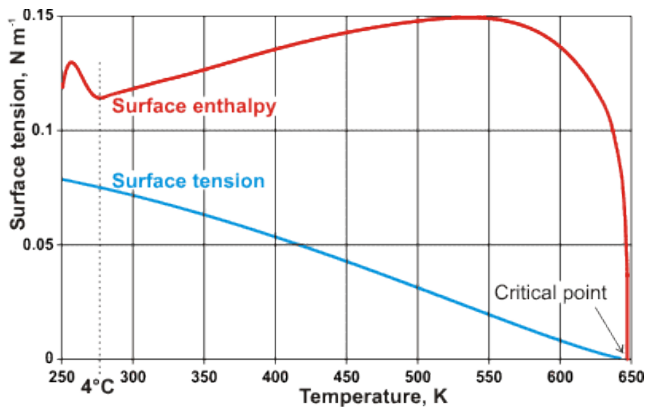


Figura 12. Tensione superficiale [9]

## H. Capillarità

La capillarità dipende dalla forza di adesione del liquido alla superficie del solido che tende a diffondere il liquido e la forza di tensione superficiale del liquido, quindi e' un fenomeno dipendente dalla interfaccia solido-liquido:

1. Tensione superficiale
2. Angolo di contatto
3. Rugosità della superficie
4. Geometrie

Con angolo di contatto si intende l'angolo nel quale l'interfaccia liquido-vapore incontra il solido.

Un sistema solido, liquido, vapore ad una data temperatura e pressione ha un unico angolo di contatto. L'angolo di contatto e' un indicatore di idrofilicità e idrofobicità della superficie.

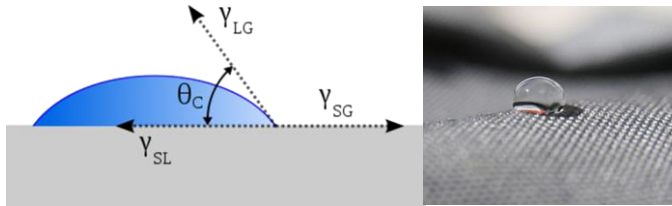


Figura 13. Angolo di contatto

### 7. Da un sistema macroscopico ad un sistema microscopico

Cosa succede a queste proprietà e relative anomalie quando si passa da un sistema macroscopico ad un sistema microscopico? La prima considerazione da fare è che nelle strutture microfluidiche i volumi di fluido in gioco sono molto ridotti, mentre le interfacce e le superficie assumano una parte dominante. L'indicatore che viene utilizzato in tali sistemi il rapporto superficie-volume. Dato che la superficie aumenta drasticamente rispetto al volume, cosa che non succede nei sistemi macroscopici, i movimenti fluidici saranno dominati da tutte le forze legate all'interfaccia quali la tensione superficiale, la capillarità e la viscosità, mentre le forze legate al volume, come quelle inerziali assumono un valore di importanza secondaria. La seguente tabella riporta la legge di scaling down dimensionale per le principali grandezze.

**Table 1.1** Scaling laws for different physical quantities

Quantity	Scaling law
Intermolecular Van der Waals force	$l^{-7}$
Density of Van der Waals force between interfaces	$l^{-3}$
Time	$l^0$
Capillary force	$l^1$
Distance	$l^1$
Flow velocity	$l^1$
Thermal power transferred by conduction	$l^1$
Electrostatic force	$l^2$
Diffusion time	$l^2$
Volume	$l^3$
Mass	$l^3$
Force of gravity	$l^3$
Magnetic force with an exterior field	$l^3$
Magnetic force without an exterior field	$l^4$
Electrical motive power	$l^3$
Centrifugal force	$l^4$

Figura 14. Relazioni di scaling dow



Le leggi riportate in tabella permettono di capire come varieranno le forze in gioco al diminuire della dimensione l.

Se consideriamo un cubo di lato l, la sua superficie S sarà  $6l^2$ , il suo volume V sarà  $l^3$ ; ciò significa che se scaliamo in dimensione il volume diminuirà molto più velocemente della superficie; in altre parole il rapporto S / V incrementerà.

Si deduce come generalmente nelle dimensioni micrometriche la forza di gravità è minore delle forze di attrito, la forza di dissipazione del calore è maggiore della capacità di immagazzinare calore; e la forza elettrostatica risulterà maggiore di quella magnetica.

### Equazione di Navier-Stokes e varianti

Le equazioni che regolano il movimento dei fluidi sono quelle di Navier-Stokes. L'ipotesi della formulazione seguente è quella di fluido incomprimibile, cioè a densità costante.

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{\Omega} \times \vec{v} + \frac{1}{2} \vec{\nabla} v^2 = -\frac{\vec{\nabla} p}{\rho} - \vec{\nabla} \phi + \frac{\eta}{\rho} \cdot \nabla^2 \vec{v}$$

$\frac{\vec{F}}{M} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \dots$   
 Accelerazione generale

Forze di pressione

Forze di gravità

Forze viscoso

**Figura 15.** Equazione di Navier-Stokes

Si tratta di una estensione delle equazione di Eulero con l'introduzione delle forze di attrito.

Alcuni termini della equazione sono rilevanti e preponderanti nel mondo macroscopico ed altre predominanti in quello microscopico nel quale continuano a valere. La dominanza delle forze superficiali su quelle inerziali consente di semplificarle e risolverle con l'applicazione delle dovute condizioni al contorno.

L'equazione di Navier-Stokes sono valido fino a che il numero di Knudsen è minore di 0.1, sopra tale valore occorre considerare la forza intermolecolare tra fluido e solido, e dunque non è più valida l'assunzione di incomprimibilità. Esiste una formulazione dell'equazione di Navier Stokes che tiene conto anche di tali forze.

E' ben nota l'importanza del numero di Reynolds che consente di identificare le caratteristiche del flusso di un fluido confinato. E' il rapporto tra le forze di attrito e quelle viscosse. Nei sistemi microfluidici il numero di Reynolds risulta molto basso dato la predominanza delle forze viscosse rispetto a quelle superficiali.

Per tale motivo si parla di flussi laminari e lenti nei sistemi microfluidici che consentono un controllo preciso sul posizionamento e movimentazione. I moti turbolenti sono esclusi a meno che non siano voluti. Il movimento per capillarità diventa uno dei meccanismi principali di movimentazione dei fluidi. La dissipazione dell'energia ed il trasferimento di calore risultano molto più efficienti a microscale abilitando tempi di reazione termica più rapidi, fast temperature cycling.

In generale volumi ridotti, capacità di fast temperature cycling, controllo preciso del posizionamento del liquido mediante flussi laminari, ed il parallelismo nelle reazioni rappresentano i punti di forza dei sistemi microfluidici.

Ultima nota da sottolineare che drawback nel mondo della microfluidica sono i rischi di clogging e di bolle d'aria che non permettono il normale flusso dei fluidi.

Un esempio di applicazione delle equazioni di Navier-Stokes e' PHYSICS OF FLUIDS 19, 102113 \_2007\_ *Three-dimensional aspects of fluid flows in channels. II. Effects of meniscus and thin film regimes on viscous fingers.*

## **8. Applicazioni delle microfluidica in STMicroelectronics**

Sono riportate in questa sezione alcuni sviluppi della ST nel campo della diagnostica molecolare con il potenziale di rilevare presenza di batteri o virus in campioni provenienti da diverse sorgenti quali ambiente, uomo, acqua e altre sostanze.

### *8.1 Dispositivo labonchip per analisi del DNA*

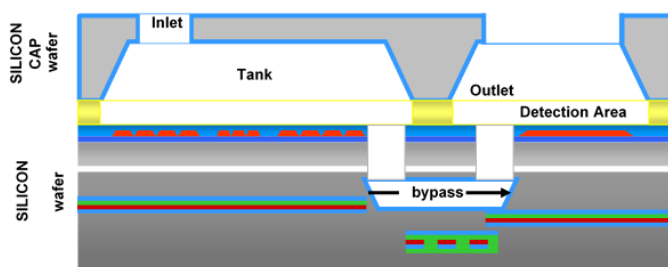
In-Check labonchip che è stato sviluppato all'interno della STMicroelectronics durante due precedenti progetti nazionali: (i) DNA-microarray integrato su silicio per la determinazione attiva dell'espressione genica ad uso clinico-diagnostico (legge 297/99), (ii) Piattaforma microfluidica multifunzionale per applicazioni biomedicali basata sull'analisi di acidi nucleici. Le immagini seguenti mostrano gli strumenti e il labonchip dell'attuale piattaforma ST [9]:



(a)



(b)



(c)

**Figura 16.** Sistema In-Check della ST: (a) strumentazione In-Check; (b) labonchip; (c) architettura del labonchip.

Nello specifico, la piattaforma In-Check è un metodo qualitativo per l'analisi degli acidi nucleici. Il sistema è basato sulla tecnologia del Silicon Microarray (MA), ed è composto da un dispositivo monouso (il Lab on Chip), due strumenti (TCS e Optical Reader) e un software dedicato per il controllo degli strumenti e per l'analisi dei dati.

Il Lab on Chip è un dispositivo integrato nel quale la Polymerase Chain Reaction (PCR) e il MA lavorano assieme per ottenere come risposta l'analisi qualitativa degli acidi nucleici.

In particolare, consiste di due moduli separati:

- Il modulo PCR nel quale avviene l'amplificazione degli acidi nucleici
- Il modulo MA in cui la regione di interesse dell'acido nucleico precedentemente amplificata incontra le sue parti specifiche e complementari (capture probes), ibridizzandosi con esse.

Il controllo dei differenti cicli termici è effettuato dalla TCS.

Alla fine della fase di ibridazione, il segnale fluorescente proveniente dal modulo MA è rivelato dall'Optical Reader e analizzato dal software.

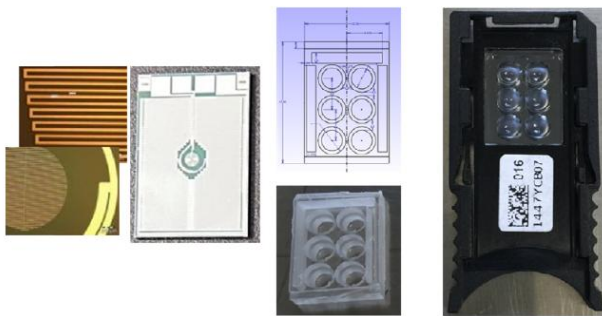
L'architettura del dispositivo labonchip e' riportata in figura 16c.

### *8.2 Dispositivo labonchip per Real Time PCR*

Un altro prodotto ST nel campo della diagnostica in vitro e' rappresentato dal sistema Q3 [10]. Si tratta di un metodo quantitativo per l'analisi degli acidi nucleici ed è basato sulla tecnologia Real Time. Esso è composto da un dispositivo monouso, il chip Q3, uno strumento compatto e un software dedicato. Il chip Q3 consiste di 6 pozzetti nei quali avviene la reazione di Real Time. La lettura del segnale fluorescente in real time durante l'amplificazione a differenti lunghezze d'onda è possibile tramite una testata ottica, mentre il software dedicato permette l'elaborazione dei segnali di amplificazione.



(a)



(b)

(c)

(d)

**Figura 17.** (a) Sistema Q3; (b) parte in silicio; (c) parte in policarbonato; (d) microchip

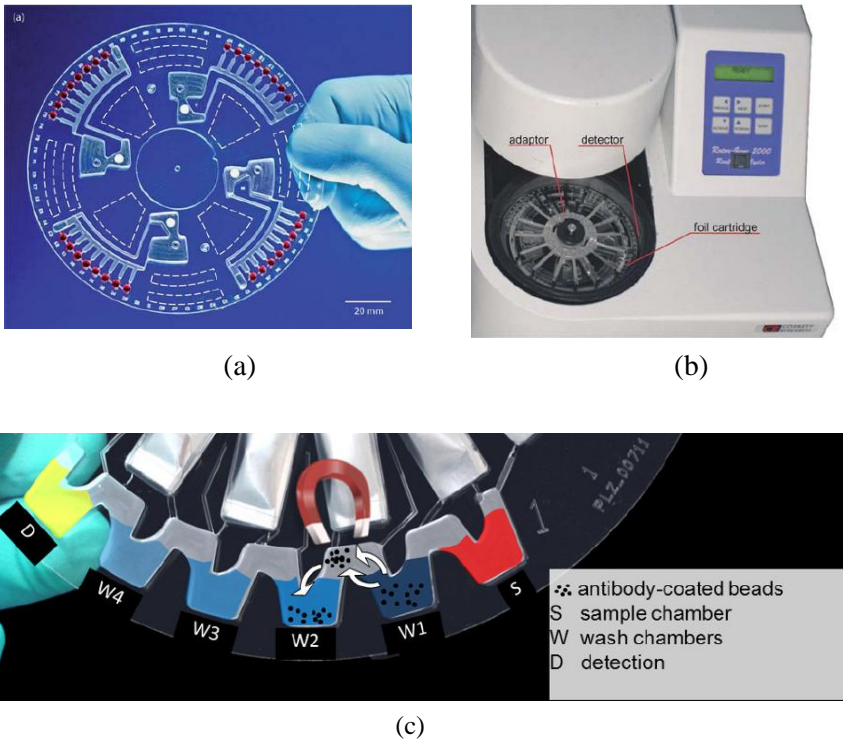
### 8.3 Dispositivo ibrido silicio plastica per una analisi completa su dispositivo usa e getta.

L'approccio basato sui principi delle forze centrifughe applicate alla microfluidica offre un modo unico per integrare la gestione dei liquidi per la preparazione del campione e la successiva fase di rivelazione. L'integrazione del processo su di un singolo substrato elimina la necessità della gestione dei liquidi all'esterno del chip effettuata tramite pipettaggio robotizzato, costoso e incline ad errori. Molte operazioni di base possono essere combinate per operare in maniera ampiamente indipendente dalle proprietà del liquido, come la viscosità, la conducibilità elettrica, il comportamento termico ed anche la tensione superficiale su di un grande intervallo di volumi. Queste caratteristiche uniche sono particolarmente attraenti nelle applicazioni nel campo della life science o della diagnostica in vitro, dove i volumi che devono essere processati nello stesso test, ad esempio i buffer del campione e della diluizione, spesso variano su differenti ordini di grandezza e le proprietà dei liquidi di solito non sono esattamente note e differiscono pesantemente, ad esempio da campione a campione.

Comunque, la piattaforma ha ottenuto un limitato successo commerciale come strumento di ricerca oppure clinico, come mostrato in Gorkin R et al. 2010, Park J, Siegrist J, Amasia M, Lee BS, Park JM, Kim J, Kim H, Madou M, Cho YK (2010) Centrifugal microfluidics for biomedical applications. Questo articolo presenta un'approfondita rassegna della piattaforma microfluidica basata sulle forze centrifughe, evidenziando i progressi recenti nel campo e delineandone il potenziale per le applicazioni future. La seguente tabella estratta da Gorkin R et al. 2010 mostra diversi metodi per la lisi cellulare basati su disco, presenti allo stato dell'arte.

Reference	Lysis method	Lysis Time	Samples tested (volume)	Comments
Kellogg <i>et al.</i> <sup>48</sup>	<b>Chemical</b> • Alkaline lysis/heat	• N/A	• <i>E. coli</i> (5 µL)	Fully integrated cell lysis and PCR.
Klepárik <i>et al.</i> <sup>49</sup>	• Alkaline lysis	• 3-5 min	• Single cardiomyocyte cell (2 µL)	Single-cell lysis followed by electrophoresis on a disc.
Kim <i>et al.</i> <sup>50</sup>	<b>Mechanical</b> • Bead milling (collisions and shearing)	• 5-7 min	• CHO-K1, <i>E. coli</i> , Yeast (300-550 µL)	65% lysis efficiency as compared to conventional lysis methods.
Kido <i>et al.</i> <sup>39</sup>	• Magnetic assisted bead beating (impaction)	• 8 min	• <i>E. coli</i> , Yeast (70 µL)	Clarification step included.
Siegrist <i>et al.</i> <sup>51</sup>	• Advanced magnetic assisted bead milling (collisions/shearing/impaction)	• 6 min	• <i>Bacillus subtilis</i> spores and clinical samples (nasopharyngeal aspirates) for respiratory virus	Designed for sample distribution and integration
Cho <i>et al.</i> <sup>24</sup>	<b>Laser</b> • Localized heat shock and mechanical shock due to collision	• 30 s	• Whole blood spiked with Hepatitis B virus (100 µL)	Fully integrated plasma separation, virus separation, purification, concentration, and DNA extraction

Ad ogni modo, l'applicazione di questa tecnologia rimane molto limitata nel campo della diagnostica molecolare in vitro, a dispetto di 30-40 anni di ricerca, letteratura scientifica e brevetti, probabilmente a causa dell'intrinseca complessità del flusso operativo dalla preparazione del campione, estrazione e purificazione del DNA, ai processi di amplificazione e rivelazione, senza pensare alla loro integrazione in un singolo dispositivo. E' possibile trovare alcune soluzioni a livello di dimostratori o prototipi iniziali come riportato nella figura seguente [11-12], ma lontani dall'essere un sistema robusto con l'appropriato livello di produzione.



**Figura 18.** Esempio di disco fluidico per analisi diagnostica: (a) Design della cartuccia a foglio; (b) Assemblaggio della cartuccia microfluidica a foglio nel sistema centrifugo thermo cycler Rotor-Gene modificato; (c) esempio di funzionamento

Inoltre, l'interesse industriale verso questa tecnologia è mostrato tramite l'analisi dei brevetti preparata da STMicroelectronics (riportato solo un estratto

relativo a SAMSUNG nella tabella seguente). In breve, è chiaro come aziende quali Samsung, GyrosAB e SpinX sono esempi di compagnie che hanno investito in questo campo introducendo i primi prodotti sul mercato. Nello specifico, Samsung ha un set di brevetti nel periodo 2008-2012 che mostra il forte interesse in questo tipo di tecnologia, ma che non ha un prodotto per l'analisi del DNA basato sui principi delle forze centrifughe applicate alla micro-fluidica.

### **PATENTS SU FORZE CENTRIFUGHE APPLICATE ALLA MICROFLUIDICA**

CENTRIFUGAL FORCE-BASED MICROFLUIDIC DEVICE FOR NUCLEIC ACID EXTRACTION AND ...	US 2008/0108120	May, 8 2008	SAMSUNG
MICROFLUIDIC DEVICE FOR SIMULTANEOUSLY CONDUCTING MULTIPLE ANALYSES	US20120028851	Feb, 2 2012	SAMSUNG
CENTRIFUGAL FORCE-BASED MICROFLUIDIC DEVICE AND MICROFLUIDIC SYSTEM ...	US8191715	June, 5 2012	SAMSUNG
MICROFLUIDIC DEVICE USING MICROFLUIDIC CHIP AND MICROFLUIDIC DEVICE USING BIOMOLECUL MICROARRAY CHIP	US20090143250	Aug, 2 2011	SAMSUNG
CENTRIFUGAL FORCE BASED MICROFLUIDIC DEVICE FOR DILUTION AND MICROFLUIDIC SYSTEM INCLUDING THE SAME...	US7951332	May, 31 2011	SAMSUNG
MICROFLUIDIC DEVICE USING CENTRIFUGAL FORCE, METHOD OF MANUFACTURING THE MICROFLUIDICS DEVICE AND SAMPLE ANALYZING METHOD USING THE MICROFLUIDIC DEVICE	US0093105A1	Apr, 15 2010	SAMSUNG
CENTRIFUGAL MAGNETIC POSITION CONTROL DEVICE, DISK-SHAPED MICRO FLUIDIC ...	US8101138	Jan, 24 2012	SAMSUNG
VALVE UNIT, REACTION APPARATUS WITH THE SAME, AND METHOD OF FORMING VALVE ...	US20080042096	On going	SAMSUNG
CENTRIFUGAL FORCE-BASED MICROFLUIDIC DEVICE FOR PROTEIN DETECTION AND MICROFLUIDIC SYSTEM INCLUDING THE SAME ...	US7951333	May, 31 2012	SAMSUNG
METHOD OF MIXING AT LEAST TWO KINDS OF FLUIDS IN CENTRIFUGAL MICRO-FLUID ...	US20080056063	March, 6 2008	SAMSUNG
METHOD OF STORING ANALYTICAL REAGENT INTO MICROFLUIDIC DEVICE	US20090181412	Dec, 11 2008	SAMSUNG
MICROFLUIDIC DEVICE CONTAINING LYOPHILIZED REAGENT THEREIN AND ANALYZING ...	US20090286327	Nov, 19 2009	SAMSUNG

### **ANALISI BREVETTUALE**



## 9. Conclusioni

La microfluidica, le tecnologie MEMS, l'avanzamento nella scienza di nuovi materiali costituiscono i *pillars* di una piattaforma tecnologica innovativa per la realizzazione di dispositivi elettronici ibridi e non in svariati campi applicativi. E' stato messo in evidenza il vantaggio della microfluidica rispetto a sistemi macroscopici, ma anche le sfide tecnologiche che un sistema micrometrico o nanometrico presenta. L'acqua, elemento principale che viene utilizzato all'interno di tali sistemi, presenta delle anomalie che devono essere ben conosciute e riviste a livello microscopico per una efficace progettazione di sistemi microfluidici integrati oltre alle equazioni che governano il movimento e la manipolazione dei fluidi. Infine sono stati riportati alcuni esempi sviluppati dalla ST nell'ambito della diagnostica molecolare che potrebbero essere utilizzati nel campo dell'analisi qualitativa e quantitativa di batteri e virus nell'acqua stessa o altri campioni e sostanze.

## Riferimenti bibliografici

- [1] Dr. Leonid Gurevich, Institute of Physics and Nanotechnology, Lecture 2008, Labonchip
- [2] *Micromachines* 2011, 2, 179-220; doi:10.3390/mi2020179
- [3] Baek, J.Y.; Park, J.Y.; Ju, J.I.; Lee, T.S.; Lee, S.H. A pneumatically controllable flexible and polymeric microfluidic valve fabricated via in situ development. *J. Micromech. Microeng.* 2005, 15, 1015-1020.
- [4] Irimia, D.; Liu, S.Y.; Tharp, W.G.; Samadani, A.; Toner, M.; Poznansky, M.C. Microfluidicsystem for measuring neutrophil migratory responses to fast switches of chemical gradients. *LabChip* 2006, 6, 191-198.
- [5] Voldman, J.; Gray, M.L.; Schmidt, M.A. An integrated liquid mixer/valve. *J. Microelectromech. Syst.* 2000, 9, 295-302.
- [6] *Nature Biotechnology*, 32, 760-762, 2014, pub. 5.8.14
- [7] Water structure and science  
[http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_structure\\_science.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html)
- [8] N. Dechev, W.L. Cleghorn, J.K. Mills, "Microassembly of 3D Microstructures Using a Compliant, Passive Microgripper", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 13, No. 2, pp. 176 – 189, 2004.
- [9] S. Petralia, E. Alessi, M. Amore, C. Schneider, E. Klaric, R. Verardo, In-Check System: a highly integrated silicon labonchip for sample preparation, PCR amplification, and microarray detection of nucleic acids from biological samples, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2013
- [10] S. Petralia, E. Castagna, M. Spata, M. Amore, S. Conoci, A Point of Care Real Time PCR Platform Based on Silicon Technology, *Biosensor Journal* 2016, DOI 10.4172/2090-4967.1000136



- [11] M. Focke, D. Kosse, C. Müller, H. Reinecke, R. Zengerle and F. von Stetten, *Lab Chip*, 2010, vol. 10, pp. 1365-1386.
- [12] Lab on a chip, Maximilian Focke, Fabian Stumpf, Microstructuring of polymer films for sensitive genotyping by real-time PCR on a centrifugal microfluidics platform, DOI: DOI: 10.1039/c004954a, 7 October 2010
- [13] *Microfluidic Technology and Applications*, Michael Koch, Alan Evans, Research Studies Press

# L'acqua: la madre adottiva degli acidi nucleici

**Fabio Caradonna**

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF) - Sezione di Biologia Cellulare - Università di Palermo

E-mail: [fabio.caradonna@unipa.it](mailto:fabio.caradonna@unipa.it)

**Abstract.** Sarebbe intuitivo pensare che per la nascita evolutiva degli acidi nucleici e prima ancora dei loro costituenti monomerici, l'acqua sia stata fondamentale; ed invece no. Moltissimi miliardi di anni fa, fra la fine dell'evoluzione geotermica e l'inizio di quella chimica, sulla Terra, compaiono i primi proto-nucleotidi da depositi semifluidi sotterranei di metano-idrato e fosfati. La culla degli acidi nucleici non sembra allora essere stata fondamentalmente acquosa, bensì organica. Infatti, a ripensarci, è abbastanza noto che quasi tutti i biopolimeri, in fase acquosa, sono metastabili. Però, sapendo come oggi è formato un acido nucleico, è evidente che l'evoluzione ha distinto due fasi per la nascita e l'affermazione dell'acido nucleico: per la loro sintesi, gli eventi hanno utilizzato un ambiente sotterraneo fondamentalmente non acquoso ed hanno selezionato il ribosio come pentoso più stabile. Per rispondere, poi, alla seconda esigenza, quella di flessibilità (in termini di variabilità dell'informazione) che il futuro acido nucleico doveva conservare per non arrestare la successiva evoluzione biologica, occorreva introdurre questa nuova specie chimica in un ambiente che ne determinasse una controllata e controllabile instabilità. Infatti, con la comparsa delle piogge ancestrali, l'ambiente acquoso di superficie ha innescato una sorta di proto-mutazione. L'acqua potrebbe essere classificata come il primo mutageno arcaico dell'evoluzione, se vista da questo punto di vista. Arrivando ai genomi dei nostri giorni possiamo concludere che la presenza di un DNA in un substrato acquoso favorisce la sua instabilità informazionale contribuendo a dare agli organismi viventi variabilità genetica e assicurando alla biosfera la continuazione dell'evoluzione biologica. Ma non solo: dati moderni di laboratorio dimostrano che l'acqua è anche in grado di far transitare secondo parametri chimico-fisici la doppia elica spostandola dalla conformazione "A" a quella "B" con differenze, in

DNA codificanti, in termini di espressione genica. Dunque anche oggi, secondo le scienze omiche: "epigenomica" e "interattomica", possiamo asserire che l'acqua continua a modulare la struttura e la funzione di un acido nucleico. Possiamo definire l'acqua, la madre adottiva degli acidi nucleici: non ha dato i natali ma ha accompagnato, indirizzato e assistito ciò che essa stessa non ha generato.

Sarebbe intuitivo pensare che per la nascita evolutivistica degli acidi nucleici e prima ancora dei loro costituenti monomerici, l'acqua sia stata fondamentale. All'interno della successione di evoluzioni che partono dall'origine dell'universo e che ancora oggi non si possono, per definizione, ritenere concluse, sicuramente fra la fine dell'evoluzione geotermica e l'inizio di quella chimica, sulla Terra, il momento è propizio per la comparsa dei primi proto-nucleotidi: da depositi semi-fluidi sotterranei di metano-idrato e fosfati con l'aiuto della pressione si formano questi precursori monomerici degli acidi nucleici (Ostrovskvi & Kadyshevich, 2014).

La culla degli acidi nucleici non sembra allora essere stata fondamentale acqua, bensì organica (Fig. 1).



**Figura 1.** L'origine dei protonucleotidi

Infatti, a ripensarci, è abbastanza noto che quasi tutti i biopolimeri, in fase acquosa, sono metastabili, quindi, un proto-nucleotide in generale ed il suo carboidrato scheletro in particolare, in fase acquosa, avrebbe manifestato tutta la sua inadeguatezza. Conoscendo però come oggi è formato un acido nucleico è evidente che la fine strategia evolutiva ha distinto, per l'occasione, due esigenze e per questo ha scelto due tempi evolutivi e due ambienti diversi per realizzarli (teoria two times two environments): per rispondere alla prima necessità, quella della sintesi, gli eventi hanno selezionato un ambiente sotterraneo fondamentalmente non acquoso e quindi non ostile ai nucleotidi in generale e ai carboidrati-scheletro in particolare. Inoltre, il sistema di casualità evolutiva ha selezionato il ribosio come pentoso più stabile forse complessato per una maggiore stabilità con il boro proveniente dal discioglimento delle rocce, come ipotizza un recente studio (Neveu et al., 2013).

Per rispondere, poi, alla seconda esigenza, quella di flessibilità (in termini di variabilità dell'informazione) che il futuro acido nucleico doveva conservare per non arrestare la successiva evoluzione biologica, occorreva introdurre questa nuova specie chimica in un ambiente che ne determinasse una controllata e controllabile instabilità. Infatti, con la comparsa delle piogge ancestrali, l'ambiente acquoso di superficie ha innescato una sorta di proto-mutazione (Fig. 2).



**Figura 2.** La teoria “two times, two environments”

Oggi la mutagenesi ci insegna, infatti, che in acqua può, per esempio, avvenire più facilmente la deaminazione che trasforma la citosina in uracile, l'adenina in ipoxantina e la guanina in xantina, tutte trasformazioni che cambierebbero, in un DNA o RNA, il significato genetico del messaggio codificato. Persino il ponte fosfodiesterico, in presenza di acqua è termodinamicamente più instabile.

L'acqua potrebbe essere classificata come il primo mutageno arcaico dell'evoluzione, se considerata da questo punto di vista (Fig. 3).



**Figura 3.** L'acqua come primo mutageno arcaico dell'evoluzione

Dunque, in piena evoluzione chimica, per concentrazione spinta di proto nucleotidi in goccioline di acqua delle nuvole o nelle micelle di argilla si formano i primi acidi nucleici primordiali, gli RNA con doppia funzione, catalitica e codificante. Le prime micelle compartimentalizzano le biomolecole facendo distinzione tra due versanti entrambi acquosi, e nel quale è possibile compiere più facilmente reazioni chimiche perché l'ambiente raccolto e piccolo facilita le interazioni. L'atmosfera diventa riducente e quindi il mondo a RNA transita verso quello a DNA, passando attraverso alcuni intermedi di cui non si è certi, come il PNA e il MNA che rappresentano rispettivamente un acido nucleico con legami peptidici e un acido nucleico con monomeri misti, ossi e deossi (Cafferty & Hud, 2014).

Arrivando ai genomi dei nostri giorni possiamo concludere che la presenza di un DNA in un substrato acquoso favorisce la sua instabilità informazionale contribuendo a dare agli organismi viventi variabilità genetica e assicurando alla biosfera la continuazione dell'evoluzione biologica. Ma non basta: dati di laboratorio dimostrano anche che l'acqua è in grado di far transitare secondo parametri chimico-fisici la doppia elica spostandola da una conformazione ad un'altra (Szyc et al., 2010) (Fig. 4):



**Figura 4.** L'acqua favorisce il cambio di conformazione da forma "A" a forma "B" del DNA

per esempio, l'elica a conformazione A viene assunta quando si è in presenza di poca acqua ed invece la forma B viene assunta in presenza di molta acqua. Tutto questo perché l'acqua interviene a modificare la forza dei legami a ponte d'idrogeno e le forze di Coulomb. Ricordandoci quali significati bio-molecolari vengono associati alle diverse conformazioni del DNA, specialmente oggi in cui l'epigenomica e l'interattomica ci hanno dato nuovi riferimenti in tal senso, possiamo asserire che l'acqua ha realmente modulato e continua a modulare la struttura e la funzione di un acido nucleico.

Possiamo definire l'acqua, *la madre adottiva degli acidi nucleici*: non ha dato i natali ma ha accompagnato, indirizzato e assistito ciò che essa stessa non ha generato.

## Bibliografia

- [1] Neveu M., Kim H.J., Benner S.A. 2013. The "strong" RNA world hypothesis: fifty years old. *Astrobiology* 13: 391-403.
- [2] Ostrovskii V.E., Kadyshevich E.A. 2014. Life Origination Hydrate Theory (LOH-Theory) and the explanation of the biological diversification. *J Mol Evol.* 79: 155-178.
- [3] Cafferty BJ, Hud NV. 2014. Abiotic synthesis of RNA in water: a common goal of prebiotic chemistry and bottom-up synthetic biology. *Curr Opin Chem Biol.* 22: 146-57.
- [4] Szyk L., Yang M., Nibbering ET., Elsaesser T. 2010. Ultrafast vibrational dynamics and local interactions of hydrated DNA. *Angew Chem Int Ed Engl.* 10: 3598-3610.

# I processi di interazione acqua-roccia. Meccanismi, conseguenze e ricadute ambientali e sanitarie

**Paolo Censi**

Università di Palermo, dipartimento di Scienze della Terra e del Mare

E-mail: [paolo.censi@unipa.it](mailto:paolo.censi@unipa.it)

**Riassunto.** In questo testo viene delineato in maniera semplice un quadro di carattere generale focalizzato nel descrivere i processi che portano alla migrazione degli elementi chimici dalle rocce, che ne costituiscono la sorgente naturale, all'acqua e da qui alla biosfera. Questa sorta di *Grande trek* virtuale si conclude con il raggiungimento della catena trofica e da qui colui che ne occupa la sommità, l'Uomo. L'occasione che viene sfruttata è quella di collegare insieme alcuni aspetti salienti delle Scienze della Terra con la Chimica della fase acquosa, con cenni elementari di Botanica e Biologia in modo da illustrare come le forme di inquinamento di un ecosistema non devono avere, per forza di cose, un'origine antropica ma talune condizioni geologiche particolari possono dare luogo a fenomeni talvolta considerevoli.

**Abstract.** This text simply depicts processes allowing to the element migration from rocks, that are their source, to the water and then to the Biosphere. This kind of *Great Trek* attains the trophic chain from which elements can interest the people representing the top of the Chain. The opportunity to link some main features of Earth Sciences and Aqueous Chemistry together with Botany and Biology is exploited in order to highlight as some particular environmental pollution are not always a consequence of anthropic pressure but can have a natural geogenic origin.

## 1. Introduzione

La litosfera è il reservoir degli elementi chimici in natura. Essa costituisce anche l'ambito nel quale hanno luogo tutti i processi che, a vario titolo, vedono coinvolte le rocce ed i fluidi profondi della Litosfera. Dalle rocce, gli elementi

vengono estratti e migrano a seguito dei processi che hanno luogo all'interfaccia solido-liquido. L'insieme di questi processi è conosciuto in Geologia sotto il nome di "weathering" che è il principale responsabile della migrazione degli elementi dalla litosfera all'idrosfera. Come conseguenza, l'ubiquitarietà dell'acqua nei processi naturali rende gli elementi presenti in fase disciolta disponibili ad ulteriori migrazioni verso il comparto biologico (Biosfera). D'altro canto, come si vedrà in seguito, la presenza degli elementi in fase acquosa non è una conditio sine qua non perché questi migrino dalla Litosfera alla Biosfera. Ciò in quanto la fase acquosa necessaria per la dissoluzione dei solidi e la conseguente migrazione degli elementi in forma disciolta non deve necessariamente provenire dall'Idrosfera ma può essere resa disponibile dalle reazioni che hanno luogo all'interfaccia Litosfera-Biosfera.

D'altro canto, i solidi naturali di origine litosferica non sono gli unici a potere vantare il ruolo di reservoir degli elementi chimici. Ad essi vanno aggiunti i solidi artificiali prodotti dalle attività antropiche (Antroposfera). Anch'essi concentrano nella propria struttura, cristallina o amorfa che sia, elementi chimici spesso presenti in concentrazioni più elevate di quanto non abbia a verificarsi nei materiali litosferici. Motivo di ciò è la natura stessa dell'attività antropica che, spesso lungi dal creare ex-novo elementi chimici come tali (avviene solo a seguito di reazioni nucleari), si limita a estrarre gli elementi dalle rocce e concentrarli per poterli sfruttare. Quello che cambia significativamente nel confronto fra prodotti litogenici ed antropogenici è il tipo di legami che spesso tengono gli elementi all'interno delle strutture dei solidi e, di conseguenza, la reale possibilità per un determinato elemento, di essere rilasciato in maniera analoga in fase disciolta da una roccia o da un rifiuto solido urbano. Quest'ultimo aspetto ha un'immediata ricaduta sull'entità della Biodisponibilità di un dato elemento intesa come stabilità in fase disciolta e conseguente possibilità di essere coinvolto nei processi che avvengono nella Biosfera. Gli effetti di queste reazioni sono di natura geologica ed ambientale con ovvie ricadute nell'ambito delle produzioni agroalimentari e della salute umana.

## **2. Interazioni acqua-roccia**

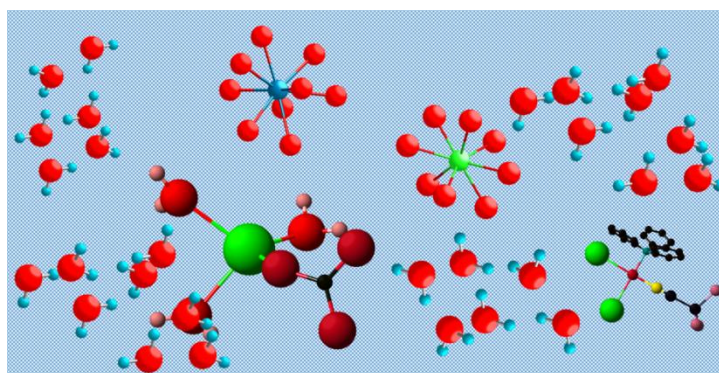
Sebbene gli elementi chimici siano concentrati nella litosfera, la loro distribuzione non è omogenea ma risente delle caratteristiche geochemiche degli elementi stessi. Queste caratteristiche rendono gli elementi tendenzialmente portati a concentrarsi nelle rocce silicatiche (elementi Litofili), ad uniformarsi al comportamento geochemico dello zolfo (elementi Calcofilo), a quello del ferro (elementi Siderofili) o ad essere presenti in natura allo stato gassoso ovvero a formare composti stabili in fase gassosa (elementi Atmosferici).





**Figura 1.** Classificazione degli elementi chimici in rapporto alla loro affinità geochimica

Il weathering è il risultato dei processi che avvengono all'interfaccia solido-liquido la cui entità, in termini di capacità di mobilizzare gli elementi presenti nella roccia consentendone la transizione in fase disciolta, dipende dal rapporto acqua/roccia (inteso come rapporto fra area della roccia che è a contatto con un determinato volume di acqua), dalle condizioni di pH della fase acquosa, dalle condizioni ossido-riduttive del mezzo acquoso, dalla forza ionica in fase acquosa e dalla composizione mineralogica della roccia.

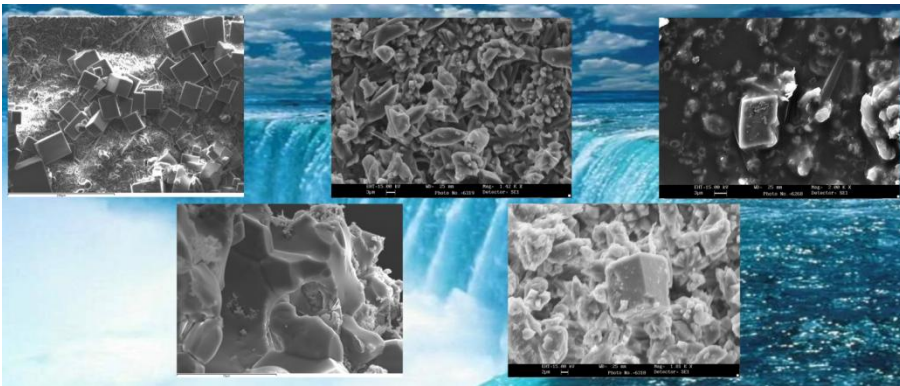


**Figura 2.** Esempi grafici di formazione di specie complesse di ioni metallici (sfere verde ed azzurro più grandi) nel mezzo acquoso (sfere rosse più chiare legate a piccole sfere azzurre)

Condizioni ossido-riduttive, pH e forza ionica determinando le caratteristiche del solvente. Esse influiscono sulla speciazione dei metalli in fase disciolta e contribuiscono a determinarne la solubilità e quindi la mobilità. La mineralogia della roccia influenza anch'essa la mobilità dei metalli. Per comprendere ciò basti pensare al caso di una roccia in cui è contenuto un sale solubile di  $\text{Ca}^{2+}$  ed un silicato

avente formula  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Anche se il contenuto percentuale del silicato nella roccia è prossimo a 100%, il maggiore rilascio di  $\text{Ca}^{2+}$  nella soluzione durante il weathering sarà determinato dalla dissoluzione del sale solubile.

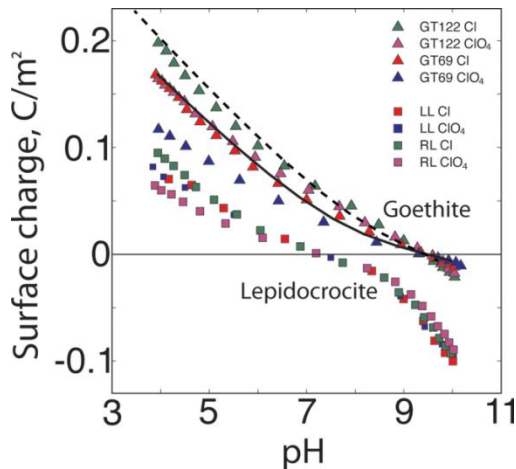
D'altro canto, le interazioni acqua-roccia non sono un processo unidirezionale. Anzi, nella maggior parte dei casi esse si risolvono in condizioni di equilibrio chimico "locale" in cui si raggiungono condizioni chimico-fisiche tali da permettere la neo-cristallizzazione di nuovi minerali (fasi autigene) in ragione degli elementi che vengono rilasciati durante il weathering e della composizione della fase acquosa.



**Figura 3.** Minerali autigeni in sedimenti. Dall'alto e da sinistra: cristalli di halite formati nelle acque del Mar Morto, cristalli di gesso in brine evaporanti, cristallo di dolomite in sedimenti evaporitici del Mediterraneo Orientale, zolfo rombico depositato in sublimati vulcanici, cristallo di calcite in sedimento evaporitico (Censi et al., 2014; 2017)

La rimozione degli elementi dalla fase disciolta non passa necessariamente attraverso la loro occupazione di posizioni cristallografiche nel reticolo cristallino dei minerali autigeni. Più semplicemente, la superficie dei solidi e quindi anche dei cristalli dei minerali autigeni sono popolate dagli atomi che fanno parte dei rispettivi reticoli cristallini. Questi atomi sono legati ad i loro prossimi vicini presenti all'interno dei reticoli mentre quelli che popolano le superfici sono privi di quei legami che la presenza della superficie non permette di avere. D'altro canto, questi elementi, a differenza di quelli presenti all'interno del cristallo, possono interagire con le specie chimiche presenti nel solvente in cui il cristallo è inserito. Questo fatto rende le facce di un cristallo delle superfici di discontinuità con caratteristiche chimico-fisiche particolari. Queste caratteristiche particolari sono quelle che determinano l'esistenza di una carica elettrica residua disposta sulle

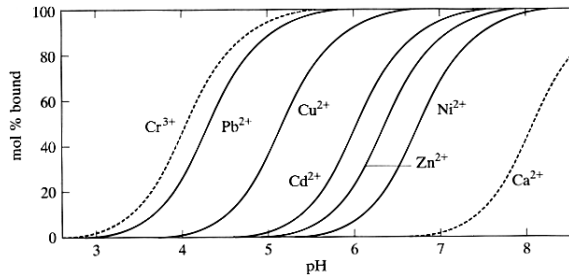
superfici dei cristalli e la cui entità e segno dipende dalle caratteristiche del cristallo stesso e dalle condizioni di pH della fase disciolta. Il caso raffigurato in Fig. 4 è illuminato da questo punto di vista perché illustra il caso di due minerali aventi la stessa formula chimica ( $\text{FeOOH}$ ) ma differente habitus cristallino. Come si vede, il comportamento della carica elettrica residua (in ordinata) è differentemente influenzato dalla simmetria del cristallo dimostrando che anche quest'ultima riveste un ruolo nel determinare la carica elettrica residua di una superficie immersa in un mezzo acquoso.



**Figura 4.** Variazione della carica elettrica superficiale su cristalli di Goethite e Lepidocrocite al variare del pH (da Kozin et al., 2013)

In entrambi i casi la diminuzione della concentrazione di  $\text{H}^+$  in soluzione indicata dall'aumento di pH ha l'effetto di rimuovere ioni  $\text{H}^+$  anche dalla superficie di  $\text{FeOOH}$  causando un conseguente cambiamento della carica residua di superficie che passa da valori positivi (dovuti alla presenza di  $\text{H}^+$ ) a valori negativi. Un processo di questo tipo non influenza il comportamento in fase disciolta di quelle specie acquose aventi carica neutra ma cambia il comportamento di specie cariche positivamente. Queste, sono allontanate dalla superficie quando essa ha carica positiva mentre ne vengono attratte quando la variazione di pH determina il cambiamento di carica elettrica da positiva a negativa.

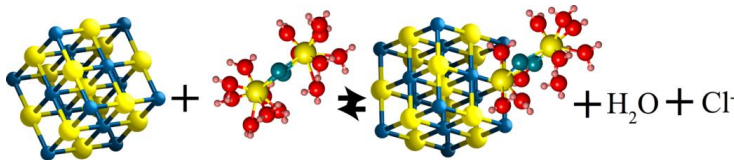
Abbiamo discusso l'effetto della carica elettrica di superficie indotto dalla variazione di pH. Vediamo adesso che un effetto analogo interessa la capacità di differenti elementi disciolti in forma ionica nel mezzo acquoso (Fig. 5).



**Figura 5.** Differente percentuale di ione metallico che viene sottratto alla fase disciolta ed adsorbito su una superficie a seconda dello ione coinvolto

Come si vede in Fig. 5, la reattività superficiale degli ioni considerati dipende dal pH ma anche dalla natura degli ioni stessi. Questo si traduce in una bassa mobilità in fase disciolta di ioni come Cr<sup>3+</sup> a fronte di una mobilità più elevata per Ca<sup>2+</sup>. Ciò ha evidenti ricadute sulla biodisponibilità dei due ioni ad intervenire in processi coinvolgenti fasi biologiche

A parte questo tipo di interazione fra solvente e soluto, a determinare il comportamento e la mobilità geochimica degli ioni metallici in soluzione concorrono anche altre forme di interazione con la superficie. Fra esse va considerata la possibilità che lo ione metallico, ovvero la specie disciolta che lo contiene, si leghino alla superficie in maniera più “forte” attraverso la formazione di un vero e proprio legame chimico (legato quindi alla messa in compartecipazione di coppie di elettroni) piuttosto che a seguito di interazione di natura coulombiana, come nel caso dell’adsorbimento superficiale. Fig. 6 mostra appunto il meccanismo di formazione di un complesso di superficie durante il quale uno ione residente sulla superficie stessa entra nella sfera di coordinazione dello ione metallico disciolto legandosi direttamente ad esso (meccanismo a sfera interna).



**Figura 6.** Complesso acquoso di Gd (sferette azzurre lucenti contornate da sferette rosse e gialle) che reagisce sullo spigolo di un cristallo di halite nel quale sostituisce uno degli ioni Cl<sup>-</sup>. La reazione di complessamento porta alla perdita di una molecola di acqua dal complesso di Gd e di uno ione Cl<sup>-</sup> dal cristallo di halite e porta alla formazione di un complesso superficiale di Gd sul cristallo di halite

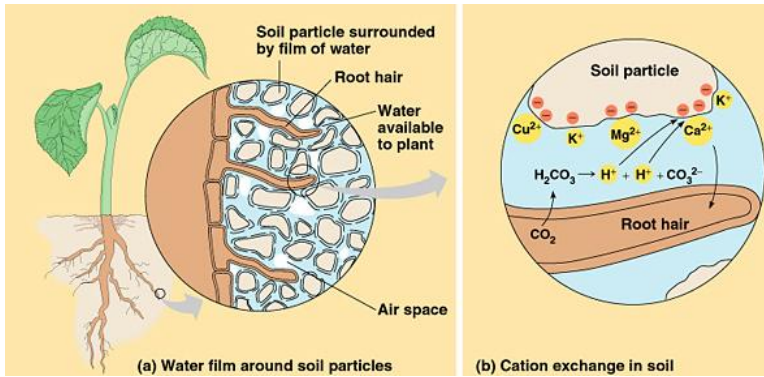
### **3. Processi che coinvolgono specie biologiche**

Una volta che gli elementi chimici in generale e gli ioni metallici in particolare sono resi disponibili dal weathering in fase acquosa, essi possono venire a contatto con le specie biologiche. Durante questi processi uno degli aspetti discriminanti nello stabilire la loro sorte consiste nella loro appartenenza o meno all'insieme degli elementi definiti nutrienti. Questi sono quel gruppo di elementi chimici che hanno un ruolo determinante nello svolgimento di processi fisiologici durante la vita degli organismi.

Se ciò si realizza, i nutrienti parteciperanno ai processi metabolici e come tali si distribuiranno nei tessuti viventi. Altrimenti, non partecipando al metabolismo dell'organismo, essi si accumuleranno nello stesso. Nel caso di organismi superiori questa accumulazione può avvenire nell'eso- e/o nell'endo-scheletro, negli organi interni (fegato, reni, ecc.). Nell'uomo, ciò avviene anche attraverso un'accumulazione di metalli nei capelli. Vi sono poi casi particolari in cui taluni elementi possono simulare l'appartenenza ai nutrienti in ragione di una similitudine di configurazione elettronica e/o di dimensioni e caratteristiche ioniche con qualche nutriente. Un caso tipico in tal senso è quello di Eu nei due stati di ossidazione  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  che spesso simula il comportamento di  $\text{Ca}^{2+}$  durante taluni processi metabolici nelle piante.

Un primo aspetto da considerare nel riconoscimento delle interazioni fra elementi chimici e sostanze biologiche è la modalità di attraversamento delle membrane che caratterizzano le specie viventi. Già questo processo comporta una selezione fra gli elementi. Uno dei contesti in cui questo processo svolge un ruolo determinante e didatticamente comprensibile è quello della rizosfera delle piante dove quest'ultima, secernendo adeguate miscele di acidi organici, estrae i nutrienti dalla componente labile e biodisponibile del suolo. Se il suolo è contaminato a seguito di processi naturali o antropici, durante l'interazione rizosfera-suolo avrà luogo la migrazione dei contaminanti dalla litosfera alla biosfera. Successivamente, una volta transitati nel comparto vegetale, i contaminanti risaliranno la pianta stessa attraverso lo xilema sino a raggiungere le parti aeree della pianta, quindi foglie e frutti. Recenti studi condotti prendendo ad oggetto la *Vitis vinifera* hanno messo in evidenza l'effetto determinante che ha il chimismo del suolo nel determinare quello degli acini d'uva (Censi et al., 2014). Nello stesso tempo altri studi hanno dimostrato la preferenziale migrazione di Eu attraverso i fluidi della pianta che è stata attribuita alla similarità fra Eu e Ca precedentemente accennata (Ding et al., 2006).





**Figura 7.** Interazione della rizosfera con il suolo

Evidentemente, una volta che un determinato elemento o sostanza sono transitati sino a raggiungere il comparto biologico, se questo fa parte a vario titolo della catena alimentare, gli elementi in questione entreranno nella catena alimentare con le conseguenze del caso. In particolare si fa riferimento alla biomagnificazione, ovvero alla capacità di concentrazione di un determinato elemento o sostanza da parte di una certa specie facente parte della catena alimentare. La biomagnificazione non fa altro che incrementare la concentrazione dell'elemento o sostanza considerata una volta giunta all'organismo che sta al vertice della catena alimentare stessa, molto spesso l'uomo.

D'altro canto, non è necessario che un determinato elemento o sostanza segua un percorso così tortuoso per giungere sino all'uomo. Ciò può avvenire in maniera più diretta attraverso le altre interfacce esistenti fra l'organismo umano e l'ambiente circostante. Basti pensare al contatto epidermico, a quello mediato dagli apparati gastrointestinale o respiratorio. Quest'ultimo è stato studiato diffusamente nel corso di recenti emissioni di particolati atmosferici di origine vulcanica in occasione dell'attività eruttiva del Etna.

Gli studi condotti hanno dimostrato che il particolato atmosferico di origine vulcanoclastica è suscettibile di rappresentare un rischio significativo per la salute umana una volta inalato (Jones & BeruBé, 2011). Ciò avviene a causa delle differenti modalità sotto le quali esso contiene metalli spesso nocivi per la salute umana: in forma di prodotti adsorbiti dall'aerosol vulcanico, in forma di vetro vulcanico e come costituenti dei minerali vulcanici eiettati durante le esplosioni piroclastiche. I primi due tipi di elementi sono quelli più disponibili ad essere ceduti al comparto respiratorio e la loro pericolosità aumenta in maniera inversa-

mente proporzionale alle dimensioni delle particelle inalate. Queste ultime, se di taglia inferiore al micron, possono raggiungere le porzioni profonde del polmone stesso dove si interfacciano con il sistema di clearance del polmone stesso.

Quest'ultimo agisce in maniera differente a seconda che si tratti di rimuovere particolato atmosferico e sostanze estranee che risiedono nelle vie aeree superiori o nel polmone profondo. In quest'ultimo caso l'azione viene svolta dai macrofagi broncoalveolari che possono inglobare al proprio interno le sostanze da rimuovere creando un ambiente a pH acido prossimo a 4.5 tanto da mineralizzare le particelle e discioglierle. Si creano quindi le condizioni per realizzare una sorta di bio-weathering all'interno del sistema broncoalveolare. Solo che in questo caso la fase disciolta è rappresentata dai fluidi broncoalveolari attraverso i quali gli elementi rilasciati durante il bio-weathering possono migrare a contatto con le membrane biologiche. Inoltre, recenti indagini hanno suggerito che, in analogia con quanto visto prima nel caso dei processi di interazione acqua-roccia, una volta in fase disciolta, i metalli possono creare le condizioni per la precipitazione di minerali di neoformazione la cui cristallizzazione avrà luogo all'interno delle membrane polmonari in analogia a quanto avviene durante la formazione di calcolosi renali (Censi et al., 2011a; 2011b). Questo potrebbe essere un meccanismo atto a spiegare l'insorgenza di talune malattie dell'apparato polmonare determinate dalla formazione di calcolosi polmonari.

In ultimo, va considerato il caso che la salute umana sia messa a repentaglio proprio a causa dell'espletamento di pratiche mediche volte alla diagnosi di talune patologie che viene usualmente condotta attraverso l'inoculazione di mezzi di contrasto per l'acquisizione di indagini con tecnica NMR (Darrach et al., 2009). I mezzi di contrasto utilizzati e contenenti complessi organo-metalli di Gd rilasciano Gd stesso che si accumula nello scheletro dei pazienti sottoposti a questa pratica medica rischiando di creare condizioni potenzialmente nocive all'organismo trattato.

#### **4. Conclusioni**

Questa breve descrizione della migrazione che gli elementi chimici, in particolar modo i metalli conducono dalle rocce sin negli organismi viventi dimostra la necessità che lo studio e la didattica connessi alla Scienza vengano effettuati con un occhio di riguardo all'approccio interdisciplinare. Purtroppo ciò non è del tutto acquisito da coloro che svolgono la ricerca scientifica di base mentre sembra avere preso piede presso quei ricercatori che si muovono in ambiti che sono all'interfaccia fra contesti scientifici diversi. Una didattica che lasciasse trasparire questa necessità già al livello della Scuola Primaria e Secondaria sarebbe di gran-

de utilità in tal senso. Il rischio che però è sotteso a quest'approccio è quello di scadere nella superficialità di coloro i quali fanno tutto di tutto.

## **Bibliografia**

- [1] Censi, P., Saiano, F., Pisciotta, A. and Tuzzolino, N.(2014). Geochemical behaviour of rare earths in *Vitis vinifera* grafted onto different rootstocks and growing on several soils. *Science of the Total Environment*, 473-474: 1125-1136.
- [2] Censi, P., Saiano, F., Zuddas, P., Nicosia, A., Mazzola, S. and Raso, M. (2014). Authigenic phase formation and microbial activity control Zr, Hf, and rare earth element distributions in deep-sea brine sediments. *Biogeosciences*, 11(4): 1125-1136.
- [3] Censi, P., Tamburo, E., Speziale, S., Zuddas, P., Randazzo, L.A., Punturo, R., Cuttitta, A. and Aricò, P., (2011). Yttrium and lanthanides in human lung fluids, probing the exposure to atmospheric fallout. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3): 1103-1110.
- [4] Censi, P., Zuddas, P., Randazzo, L.A., Tamburo, E., Speziale, S., Cuttitta, A., Punturo, R., Aricò, P. and Santagata, R.(2011). Source and nature of inhaled atmospheric dust from trace element analyses of human bronchial fluids. *Environmental Science and Technology*, 45(15): 6262-6267.
- [5] Darrah, T.H., Prutsman-Pfeiffer, J.J., Poreda, R.J., Ellen Campbell, M., Hauschka, P.V. and Hannigan, R.E.(2009). Incorporation of excess gadolinium into human bone from medical contrast agents. *Metalomics*, 1(6): 479-488.
- [6] Ding, S., Liang, T., Yan, J., Zhang, Z., Huang, Z. and Xie, Y.(2007). Fractionations of rare earth elements in plants and their conceptive model. *Science in China, Series C: Life Sciences*, 50(1): 47-55.
- [7] Jones, T. and Bérubé, K.(2011). The bioreactivity of the sub-10µm component of volcanic ash: Soufrière Hills volcano, Montserrat. *Journal of Hazardous Materials*, 194: 128-134.
- [8] Kozin, P.A., Shchukarev, A. and Boily, J.F.(2013). Electrolyte ion binding at iron oxyhydroxide mineral surfaces. *Langmuir*, 29(39): 12129-12137.



## **H<sub>2</sub>O, finalmente! Le teorie sulla costituzione dell'acqua, da van't Helmont a Cannizzaro**

**Luigi Cerruti**

Ricercatore indipendente

E-mail: [lcerruti00@gmail.com](mailto:lcerruti00@gmail.com)

*On connaît contre une connaissance antérieure.*<sup>1</sup>

Gaston Bachelard, 1934

Il cammino che portò alla formula dell'acqua fu lungo e disseminato di ostacoli conoscitivi. Ancora fra Seicento e Settecento scienziati di grande fama come van't Helmont, Boyle e Newton pensavano che i costituenti fondamentali della materia potessero trasformarsi l'uno nell'altro. La situazione cambiò solo con le ricerche di Lavoisier, che stabilì definitivamente che l'acqua non si trasforma in terra, e che è un corpo composto e non un corpo semplice. Solo dopo i contributi di John Dalton si poté cominciare a parlare di una costituzione atomica della molecola dell'acqua con Dalton, che le assegnò la formula HO (p.at.: H = 1, O = 8). Per vari motivi di carattere epistemologico grandi scienziati come Gay-Lussac, Avogadro e Berzelius non furono in grado di risolvere il problema della reale costituzione atomica della molecola dell'acqua, e fu soltanto con la proposta teorica complessiva di Cannizzaro (1858) che la formula della molecola dell'acqua divenne definitivamente H<sub>2</sub>O (p.mol.: H<sub>2</sub> = 2, O<sub>2</sub> = 32). L'itinerario così delineato si svolge lungo due secoli di storia della scienza ed è evidente che un discorso fruibile a livello didattico può cogliere solo i tratti essenziali dell'intreccio storico. Esistono però varie 'ricette' pratiche per portare la storia della scienza nelle scuole, e qui si è scelto quello di cercare di chiarire agli allievi tre aspetti epistemologici cruciali dell'intera vicenda storica: gli *ostacoli conoscitivi* che gli scienziati non sempre sono stati in grado di superare, la *molteplicità dei modelli* possibili, la necessità di una *visione intregrata della scienza* – ad es. senza artificiose separazioni tra chimica e fisica.

---

<sup>1</sup> G. Bachelard, *La formation de l'esprit scientifique*, Paris : P.U.F., 1980 (1934), p. 14

## **1. I costituenti fondamentali della materia si trasformano l'uno nell'altro**

In questa sezione prenderemo in considerazione tre scienziati i cui nomi sono giunti ai nostri giorni con un'aura di notorietà molto diversa: van Helmont, Boyle, Newton.

### *1.1 Jan Baptist van Helmont (1579-1644)*

L'olandese Jan Baptist van Helmont fu uno dei medici più noti del Seicento, e diede significativi contributi alla fisiologia e alla chimica. Il suo esperimento più famoso rappresenta un punto di partenza opportuno nel nostro racconto perché i suoi esiti conoscitivi rimasero un punto fermo fino a Newton ed oltre. Un'ottima descrizione dell'esperimento è la seguente:

“Aveva preso una piccola pianta di salice e l'aveva pesata accuratamente. Il suo peso era pari a 5 libbre (circa due chili e mezzo). L'aveva messa in un grosso vaso che conteneva 200 libbre (circa 100 chili) di terra ben asciutta, e aveva continuato ad annaffiarla per ben cinque anni con acqua pura. Aveva coperto la parte superiore del vaso con un foglio di metallo bucherellato che, pur lasciando passare l'acqua, serviva a ridurre al minimo la quantità di polvere che si poteva depositare sopra la terra. Si era preoccupato inoltre che l'acqua non contenesse impurità che potessero contribuire a nutrire la pianta, ma non si era minimamente curato di misurare la quantità di acqua che somministrava alla pianta, tanto era sicuro in anticipo del risultato. Infatti era convinto che tra i quattro elementi tradizionali (terra, aria, acqua, fuoco), solo l'acqua fosse importante, e che la pianta fosse – per usare le sue parole – «veramente e materialmente figlia della sola acqua». Alla fine dei cinque anni, la pianta era cresciuta fino a pesare 169 libbre (circa 85 chili) mentre il peso della terra nel vaso era rimasto praticamente lo stesso: era diminuito solo di pochi grammi (2 once). Van Helmont concluse che l'accrescimento della pianta (tronco, foglie e radici) era dovuto esclusivamente all'acqua che era stata aggiunta”.<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> C. Frontali, *L'avventura della vita*, “Scheda di approfondimento”; ho ripreso questa descrizione dell'esperimento di van Helmont, sia perché è corretta e molto chiara, sia perché l'interpretazione epistemologica che ne dà l'autrice è diversa dalla mia; URL: [www.edizionidedalo.it/include/9788822048080\\_schedaapprofondimento.pdf](http://www.edizionidedalo.it/include/9788822048080_schedaapprofondimento.pdf).

La conclusione di van Helmont era effettivamente nitida:

"Ho imparato da questa operazione manuale che tutti i Vegetali derivano, senza mediazioni e materialmente solamente dall'Elemento acqua".<sup>3</sup>

Sappiamo che dall'antichità classica si pensava che tutta la materia nelle sue innumerevoli forme e apparenze fosse costituita da solo quattro elementi: terra, acqua, aria e fuoco. I quattro elementi erano in generale associati all'idea aristotelica della reciproca trasformabilità degli elementi, ed è in questo contesto che va intesa la posizione di van Helmont. Il medico olandese era contrario alla mutabilità di un elemento in un altro, d'altra parte il suo esperimento dimostrava quantitativamente che l'acqua si poteva trasformare in materia solida, tradizionalmente associata con la presenza dell'elemento terra. La scelta di van Helmont fu quella di declassare lo status ontologico della terra negando la sua natura di elemento.<sup>4</sup> Questa scelta è un esempio della molteplicità dei modelli (della materia, in questo caso) e di come uno scienziato possa 'manipolarli' per farli corrispondere ad una (sua) particolare interpretazione dei dati sperimentali.

### *1.2 Robert Boyle (1627-1691)*

Van Helmont era convinto che l'aria fosse priva di attività chimica e che funzionasse semplicemente come ricettacolo inerte di ciò che vi si trovava immerso. L'inglese Robert Boyle studiò a lungo le proprietà fisiche dell'aria, come la trasmissione del suono, e si rese 'immortale' nei nostri testi quale scopritore della legge sulla compressibilità dei gas, pubblicata nel 1660. A noi interessa la particolare costituzione 'particellare' che Boyle assegnava all'aria. L'elasticità dell'aria poteva essere spiegata "concependo l'Aria vicino alla Terra come un mucchio di piccoli Corpi, giacenti l'uno sull'altro, così che possono essere paragonati ad un Fiocco di Lana". I "Corpuscoli Aerei" sono come "capelli sottili e flessibili", che

---

<sup>3</sup> J.B van Helmont, *Oriatrike, Or, Physick Refined: The Common Errors Therein Refuted, and the Whole Art Reformed & Rectified : Being a New Rise and Progress of Philosophy and Medicine, for the Destruction of Diseases and Prolongation of Life*, London, 1662, p. 109. Uno dei problemi metodologici dello storico è di mantenere un senso di radicale estraneità rispetto al passato, per non trasferire impropriamente le proprie categorie di pensiero e di azione in situazioni culturalmente diverse e lontane. Anche per gli allievi potrebbe essere utile vedere come si presentavano al lettore le opere scientifiche del Seicento: URL: <https://collections.nlm.nih.gov/catalog/nlm:nlmuid-101436413-img>.

<sup>4</sup> G. D. Hedesan, *An Alchemical Quest for Universal Knowledge: The 'Christian Philosophy' of Jan Baptist Van Helmont (1579-1644)*, Oxson: Routledge, 2016, p. 91.

si comportano "come una Molla".<sup>5</sup> È discutibile che gli *Aerial Corpuscles* di Boyle costituiscano un vero e proprio modello, sembra piuttosto un insieme di metafore atte a spiegare una singola proprietà dell'aria, sia pure quella portentosa elasticità che rispondeva ad una esatta legge matematica.

L'anno successivo alla pubblicazione degli *New experiments* Boyle dava alle stampe la sua opera più nota, *The Sceptical Chymist*, opera che molti contemporanei intesero come un'estensione divulgativa del pensiero di van Helmont.<sup>6</sup> Negli anni vicini a noi il passo più citato del testo di Boyle è questo:

“Come quei chimici che parlano nel modo più semplice dei loro Principi, io ora intendo per Elementi certi corpi Primitivi e Semplici, o perfettamente non mescolati; che non essendo fatti da alcun altro corpo, o di uno degli altri, sono gli Ingredienti di cui tutti quei Corpi chiamati perfettamente misti sono immediatamente composti, e in cui essi sono in definitiva risolti: ...”.<sup>7</sup>

Qui Boyle sta dando la *definizione tradizionale* di elemento,<sup>8</sup> a cui per altro non aderisce. I puntini qui collocati al termine della citazione intendono dire che il testo dopo i due punti continua, e infatti di seguito si legge:

“... ora se ci sia un simile corpo da essere costantemente incontrato in tutti, e ciascuno, di quelli che sono detti corpi Elementari, questo è ciò che ora metto in discussione”.<sup>9</sup>

Il passo che spesso si cita è quindi mutilato, e non corrisponde al pensiero del chimico inglese. Ogni tanto si scrive che Boyle fu il primo a dare una definizione corretta di elemento. Va da sé che chiunque affermi questo non ha mai letto il testo originale, occorre però insistere sul fatto che "piuttosto che definire gli ele-

---

<sup>5</sup> R. Boyle, *New experiments physico-mechanicall, touching the spring of the air and its effects*, Oxford: H: Hall, Printer to the Univerfity, 1660, p. 23.

<sup>6</sup> L. Principe, “In retrospect: The Sceptical Chymist”, *Nature*, **469**, pp. 30-31 (06 January 2011). URL: <http://www.nature.com/nature/journal/v469/n7328/full/469030a.html>.

<sup>7</sup> R. Boyle, *The Sceptical Chymist: Or, Chymico-physical Doubts & Paradoxes, Touching the Spagyrist's Principles Commonly Call'd Hypostatical, as They are Wont to be Propos'd and Defended by the Generality of Alchymists. Whereunto is Praemis'd Part of Another Discourse Relating to the Same Subject*, London: F. Cadwell, p. 166.

<sup>8</sup> S. E. Toulmin, S. Toulmin, J. Goodfield, *The Architecture of Matter*, Chicago: University of Chicago Press, 1982, p. 183.

<sup>9</sup> R. Boyle, *The Sceptical Chymist*, cit., p. 166.

menti chimici come li conosciamo, Boyle dubitò che ce ne fosse alcuno".<sup>10</sup> Ciò che costituisce effettivamente i corpi è una unica *Matter* che è definita semplicemente come uno dei *Catholick Principles of the Universe*, accanto al moto e alle quiete.<sup>11</sup> Gli innumerevoli aspetti con cui questa unica materia si presenta sono dovuti all'azione plastica di "Principi Seminali, o di egualmente potenti Agenti Trasmutanti", in grado di agire su un mondo corpuscolare costituito da "certe piccole e primarie Coalizioni delle minute Particelle di materia in Corpuscoli molto numerosi, e molto simili l'un l'altro".<sup>12</sup> Qui Boyle espone una visione gerarchica dei livelli infimi della materia:

*minute Particles* → *small and primary Coalitions* → *Corpuscles*

Questa visione particellare e gerarchica sembra a Boyle fortemente esplicativa dell'azione dei principi seminali che trasformano un aspetto della materia in un altro. Il chimico inglese ritiene possibile la trasformazione alchemica di un metallo in un altro, e non a caso la visione gerarchica del mondo particellare sarà fatta propria da Newton.

### 1.3 Isaac Newton (1642-1727)

*Newton was not the first of the age of reason. He was the last of the magicians.*<sup>13</sup>

John Maynard Keynes

Nella nostra ricerca dobbiamo prendere in considerazione Newton per diversi motivi, il primo dei quali è ovvio, e cioè per il fatto che i suoi contributi scientifici hanno segnato una vera svolta nello stesso pensare cosa fosse il *vero* fare scienza. Questa sottolineatura iniziale ha anche un carattere retorico, perché il grande Newton passò molto più tempo in un laboratorio chimico a maneggiare alambicchi che nel suo studio ad elaborare il calcolo differenziale e i fondamenti della meccanica. Newton era fermamente convinto che i metalli potessero essere trasformati l'uno dell'altro, in particolare riteneva che fosse più facile trasformare l'oro in piombo, piuttosto che il piombo in oro. Dato il suo modo di lavorare, at-

---

<sup>10</sup> L. Principe, "In retrospect: The Sceptical Chymist", op. cit.

<sup>11</sup> R. Boyle, *The Sceptical Chymist*, cit., p. 166.

<sup>12</sup> *Ib.*, p. 172.

<sup>13</sup> La citazione è tratta dal testo di una conferenza in onore di Newton; Keynes non la pronunciò mai perché morì prima dell'evento celebrativo; URL: [http://www-history.mcs.st-and.ac.uk/Extras/Keynes\\_Newton.html](http://www-history.mcs.st-and.ac.uk/Extras/Keynes_Newton.html).

tento quanto mai agli aspetti teorici delle pratiche sperimentali, Newton cercò di formulare una solida base teorica alle ricerche alchemiche.

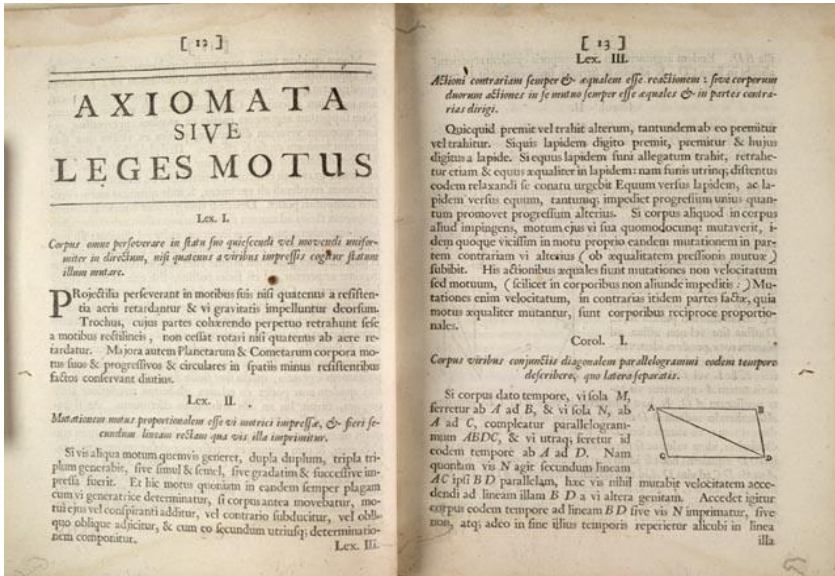


Figura 1. Isaac Newton, *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*, 1687

## 2. Le tre leggi della meccanica.

Anche la Fig. 1 ha una funzione retorica, quella di ricordarci che stiamo parlando di uno scienziato che è riuscito a condensare in due pagine il fatto strabiliante che tutta la meccanica si basa su tre sole leggi. La data di pubblicazione è rilevante, perché il testo a cui faremo riferimento è posteriore di diversi decenni ai *Principia Mathematica*, cosa che può far pensare ad una ulteriore lunga *maturazione* del pensiero di Newton.

Newton curò diverse edizioni dell'*Opticks*, noi ci riferiamo alla terza edizione del 1730, perché in appendice si trovano le *Queries 30 e 31* che propongono in modo compiuto come il fisico inglese concepisse la materia. Proprio all'esordio della Query 30 Newton scrive in tono di assoluta sicurezza che "l'acqua a causa di frequenti distillazioni muta in Terra fissa, come ha provato il Sign. Boyle".<sup>14</sup>

<sup>14</sup> I. Newton, *Opticks: or, A treatise of the reflections, refractions, inflections and colours of light*, London: Innys, 1730, p. 349; URL: <https://archive.org/details/opticksortreatis1730newt>.

All'esordio della Query 31 il fisico inglese afferma che le "piccole Particelle dei Corpi" possiedono "certi Poteri, Virtù o Forze, con cui esse agiscono a distanza" e producono "gran Parte dei Fenomeni della Natura".<sup>15</sup> Qui è esplicito il richiamo alla forza di gravità, l'*azione a distanza*, ma lo scienziato inglese aggiunge *poteri* e *virtù* che ben poco hanno a che fare con la meccanica, celeste o terrestre che sia. Ma il passo più importante per capire le motivazioni teoriche delle pratiche *alchemiche* di Newton è questo:

"Ora le più piccole Particelle di Materia possono essere fatte aderire (*cohere*) dalle Attrazioni più forti, e comporre Particelle più grandi e di Virtù più debole; e molte di queste possono aderire e comporre Particelle più grandi, la cui Virtù è ancora più debole, e così via per diverse Successioni finché la Progressione finisce nelle Particelle più grandi, da cui dipendono le Operazioni in Chimica".<sup>16</sup>

È su questa gerarchia che si basava la speranza di mutare un metallo in un altro: si sarebbe dovuto trovare il modo di agire su particelle più piccole di quelle manipolate con le usuali pratiche di laboratorio. Per altro a Newton la natura appariva "molto semplice",<sup>17</sup> governata da attrazioni fra i corpi celesti e da attrazioni e repulsioni fra le particelle. Si tratta certamente di una opinione comprensibile, in un fisico che aveva dimostrato che la caduta di una mela e la non caduta della luna erano fenomeni soggetti alle stesse leggi.

Dato il potere di repulsione posseduto dalle particelle *chimiche* le proprietà elastiche dei gas si potevano spiegare senza invocare piccole molle e simili, un modello questo che comunque non giustificava in nessun modo l'enorme elasticità dei gas.<sup>18</sup> Da ultimo possiamo ricordare il modo abbastanza imprevedibile con cui Newton descrive dettagliatamente la struttura delle particelle chimiche:

"[U]na Particella di Sale può essere paragonata ad un Caos, essendo densa, dura, secca, e terrosa al Centro; e rarefatta, soffice, umida e acquosa alla Periferia".<sup>19</sup>

Il confronto fra quanto di conoscitivo è rappresentato in Fig. 1 e quest'ultima citazione ci porta ad una riflessione epistemologica molto semplice: è più 'facile'

---

<sup>15</sup> Ib., p. 350.

<sup>16</sup> Ib., p. 370.

<sup>17</sup> Ib., p. 372.

<sup>18</sup> Ib., p. 371.

<sup>19</sup> Ib., p. 362.



trovare le leggi del movimento di ciò che si vede piuttosto che articolare congetture operative su ciò che non si vede.

### **3. Gli elementi non si trasformano l'uno nell'altro**

In questa sezione del nostro racconto Lavoisier appare come unico protagonista. Questa 'solitudine' è in un certo senso motivata perché il grande scienziato francese fu una figura a forti tinte, eccezionale, con una attività intensa che andava da ricerche ardite, spesso molto costose, fino a quel mestiere assai lucroso che – ingiustamente – lo portò ad una morte tragica durante il Terrore.

#### *3.1 Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794)*

Del grande contributo scientifico di Lavoisier sono per noi preziosi tre scritti piuttosto lontani nel tempo, un aspetto questo opportuno dal punto di vista storiografico perché così si delimita un periodo abbastanza lungo di riflessione sui fondamenti teorici delle pratiche chimiche.

La prima mossa epistemologica di grande rilievo è compiuta da Lavoisier quando aveva appena 27 anni. Nel 1770 pubblica un articolo il cui titolo è già di per sé un annuncio memorabile: "Prima memoria sulla natura dell'acqua, e sulle esperienze secondo le quali si è preteso di provare la possibilità del suo cambiamento in terra". Il primo atto notevole è quindi una procedura di falsificazione di una credenza tradizionale e importante: "La questione della trasmutabilità degli Elementi gli uni negli altri, e particolarmente quella del cambiamento dell'acqua in terra è troppo interessante per la Fisica".<sup>20</sup> In pratica Lavoisier fece bollire per 101 giorni una quantità d'acqua in un 'pellicano'<sup>21</sup> e dimostrò in termini quantitativi che al termine dell'esperienza la quantità d'acqua era rimasta invariata.

Tredici anni dopo, Lavoisier realizza un esperimento fondamentale, la decomposizione dell'acqua. La procedura sperimentale era abbastanza semplice. Dell'acqua veniva fatta percolare attraverso un tubo di ferro arrovenato; l'acqua si decomponeva, l'idrogeno era raccolto sotto una campana pneumatica, e l'ossigeno si combinava con il ferro. Lavoisier cercò anche di dimostrare che i rapporti quantitativi tra idrogeno e ossigeno erano identici a quelli già ben noti della sintesi dell'acqua, ma il punto nodale era la dimostrazione "che questa sostanza non è per

---

<sup>20</sup> A.-L. Lavoisier, "Sur la nature de l'eau et sur les expériences par lesquelles on a prétendu prouver la possibilité de son changement en terre", *Mémoires de l'Académie des sciences*, 1770, pp. 73-82.

<sup>21</sup> Il 'pellicano' era un antico strumento alchemico; v. ad es. URL: <http://www.hogwartsishere.com/courses/ALCH-401/lesson/555/>.



nulla un elemento propriamente detto, ma che è suscettibile di decomposizione e di ricomposizione".<sup>22</sup>

Il terzo e ultimo passo di Lavoisier per noi rilevante è la pubblicazione del celeberrimo *Traité élémentaire de chimie*, avvenuta quasi simbolicamente nel 1789, l'anno della grande Rivoluzione. È nell'introduzione del *Traité* che troviamo la definizione operativa di elemento che successivamente integrata nel sistema conoscitivo della tavola periodica è rimasta valida fino alla scoperta del numero atomico (1913). Scriveva Lavoisier: "Tutte le sostanze che noi non abbiamo ancora potuto decomporre con nessun mezzo, sono per noi degli elementi".<sup>23</sup> Questa affermazione, decisiva per il riconoscimento sperimentale della natura elementare di una sostanza, era preceduta da una affermazione molto significativa per il suo esplicito carattere di scetticismo epistemologico. Lavoisier esprimeva un atteggiamento di diffidenza anti-atomista che rimase impresso nella chimica francese per oltre un secolo: "se con il nome di elementi, noi intendiamo designare le molecole semplici e indivisibili che compongono i corpi, allora è probabile che noi non le conosceremo mai".<sup>24</sup>

#### **4. Base sperimentale e modelli incompatibili**

Nella storia della chimica i primi due decenni dell'Ottocento costituiscono il periodo di fondazione della chimica moderna. Infatti furono proposti modelli teorici che in vario modo sono giunti fino ai nostri giorni e che riguardavano temi cruciali: la costituzione degli oggetti atomico-molecolari, le proprietà dei gas e dei solidi, la natura del legame chimico. Lo sviluppo dei modelli teorici fu alimentato da un flusso continuo di dati sperimentali, spesso ottenuti con tecniche innovative (di cui per brevità non parleremo). Come nelle due sezioni precedenti anche qui ci limitiamo a mettere in evidenza pochissimi tratti dei molti contributi dati da ogni protagonista del racconto.

##### *4.1 Il modello atomico-molecolare di John Dalton, 1808*

Dobbiamo al chimico inglese John Dalton (1766-1844) la proposta di un modello atomico-molecolare che aveva un punto fermo veramente significativo: alla particella atomica rappresentativa di un elemento era assegnata una massa, speci-

---

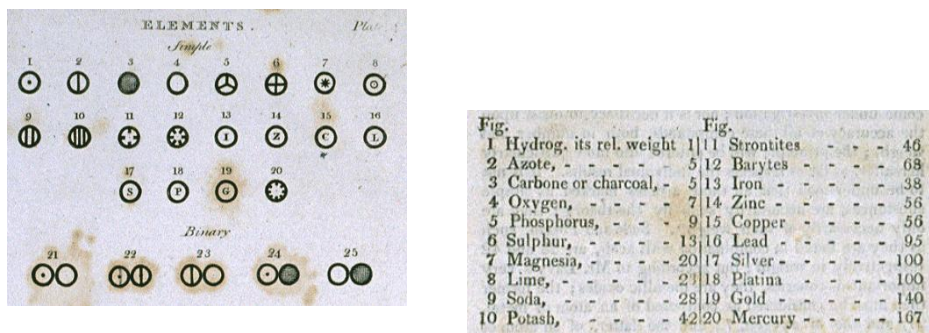
<sup>22</sup> A.-L. Lavoisier, "Extrait d'un mémoire lû par M. Lavoisier à la séance publique de l'Académie royale des sciences, du. 12 novembre, sur la nature de l'eau", *Observations sur la physique*, **23**, pp. 452-455 (1783).

<sup>23</sup> A.-L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*, Paris: Cuchet, 1789, p. XVIIJ.

<sup>24</sup> Loc. cit.

fica per l'elemento e invariabile. Inoltre le particelle atomiche partecipavano alla formazione di particelle di composti mantenendo la loro individualità. Questa è l'essenza della proposta di Dalton, che veniva fatta in un tempo a ridosso della discussione sulla costanza stechiometrica della composizione degli ossidi e in generale dei composti. Però al 'nocciolo' del modello Dalton aveva aggiunto una condizione rigida per la determinazione della costituzione atomica delle particelle ultime dei composti: se si conosceva un solo composto binario fra due elementi alla sua particella ultima doveva essere assegnata la formula più semplice, con un rapporto 1:1 fra gli atomi. Così, tradotte nei nostri simboli le particelle ultime dell'acqua avevano formula HO (n. 21 in Fig 2), e le particelle ultime dell'ammoniaca avevano formula HN (n. 22 in Fig 2). Non è necessaria una grande 'sensibilità stechiometrica' per capire che simili scelte, al di là dei valori numerici, rendevano del tutto incoerenti le formule di Dalton, quando fossero state considerate del loro complesso – come un tutto sistemico.

La proposta di Dalton aveva anche una scarsa coerenza dal punto di vista linguistico perché non discuteva in termini di atomi e di molecole (intese come insiemi di più di un atomo), ma in termini di 'atomi semplici' e 'atomi composti'. In questo modo si obliterava il significato profondo del termine 'atomo': ἄτομος (àtomos), che non può essere diviso.



**Figura 2.** John Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*, 1808

A sinistra, simboli degli elementi e dei composti binari. A destra, tavola dei pesi atomici di 20 elementi

Con Dalton abbiamo anche la prima occasione di parlare delle difficoltà di stabilire un rapporto coerente fra le densità di gas e vapori<sup>25</sup> e la costituzione atomico-molecolare delle particelle costituenti la fase gassosa in esame. Nel 1803 Dal-

<sup>25</sup> Per brevità d'ora in poi si dirà semplicemente 'densità dei gas'.

ton stava elaborando il modello atomico che dopo vari passi intermedi pubblicò nel 1808. Il suo contesto di ricerca era *personale*, nel senso che era totalmente innovativo e Dalton non poteva cercare 'paletti' esterni a cui riferire il proprio pensiero. Posto di fronte ai dati sperimentali delle densità gassose di un certo numero di elementi e composti il 6 settembre 1803 Dalton scriveva nel suo diario:

“Sebbene sia probabile che il peso specifico di differenti fluidi elastici abbia qualche relazione con quello delle loro particelle ultime, tuttavia è certo che non sono la stessa cosa; perché le part. ult. di acqua o vapore sono certamente di peso specifico maggiore di quelle dell'ossigeno, tuttavia quest'ultimo gas è più pesante del vapore”.<sup>26</sup>

Qui risalta la maggiore difficoltà che ebbero molti scienziati ad adottare quella che noi ora chiamiamo 'legge di Avogadro'. Per noi che assumiamo O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O non è difficile accettare che nelle stesse condizioni di temperatura e pressione la densità dell'ossigeno sia maggiore di quella dell'acqua, ma se con Dalton pensiamo quelle particelle ultime come O e HO, allora non possiamo accettare che un certo numero di particelle HO abbia un peso *minore* dello stesso numero di particelle O. L'ostacolo epistemologico contro cui cozzava Dalton, non meno di Berzelius e di molti altri, aveva una fortissima base sperimentale. Solo corpi (macroscopici) con proprietà elettriche o magnetiche diverse si attraevano; due corpi di eguali proprietà fisiche non si attraevano affatto, se non mediante la forza di gravità, la cui attività era palesamente messa fuori gioco dalla fenomenologia della reattività chimica (ad es, dalla dipendenza della reattività dalla temperatura).

#### 4.2 Gay-Lussac e la reattività dei gas, 1808

Il francese Joseph-Louis Gay-Lussac (1778 – 1850) fu a lungo un *protégé* di Claude Louis Berthollet (1748-1822), già collaboratore di Lavoisier e scienziato di stretta osservanza anti-atomista. Gay-Lussac aprì la strada alle riflessioni modellistiche di Avogadro con una *mémoire* letta nel dicembre del 1808 davanti alla

---

<sup>26</sup> H. Roscoe, A. Harden, *A new view of the origin of Dalton's Atomic theory*, London: MacMillan, 1896, p. 27. I diari di Dalton sono andati irrimediabilmente distrutti nella seconda guerra mondiale, durante un bombardamento dell'aviazione nazista su Manchester. Alcuni passi e immagini furono pubblicati alla fine dell'Ottocento da Henry Roscoe e Arthur Harden, che privi di ogni professionalità da storici scelsero 'fior da fiore' per accreditare una loro particolare tesi storiografica. Il testo di Roscoe e Harden è reperibile all'URL: <https://archive.org/details/newviewoforigino00roscooft>. Segnalo per chi non lo conoscesse il sito archive.org, che per uno storico è una fonte inesauribile di (piacevoli) sorprese.

Société Philomatique, un gruppo privato di scienziati che si riuniva in casa di Berthollet ad Arcueil.

Sulla base di una ricca messe di dati sperimentali in questa comunicazione Gay-Lussac enunciava la legge sulla reattività dei gas che porta il suo nome :

“Ho mostrato in questa memoria che le combinazioni di sostanze gassose, le une con le altre, sono sempre nei rapporti più semplici, e tali che rappresentando uno dei termini con l'unità, l'altro è 1 o 2 o al massimo 3”.<sup>27</sup>

Di seguito faceva un'osservazione rilevante:

“Questi rapporti volumetrici non sono affatto osservati in sostanze solide e liquide, o allorquando si considerano i pesi e sono un'ulteriore prova che in realtà è solo allo stato gassoso che i corpi sono posti nelle stesse circostanze e presentano leggi regolari”.<sup>28</sup>

Su altre questioni il chimico francese era più prudente, in particolare sul problema “se le combinazioni si fanno in proporzioni costanti o variabili”, così esprime con una certa cautela le proprie preferenze teoriche :

“Secondo l'idea sagace del Sig. Dalton, che le combinazioni si fanno *atomo per atomo*, i vari composti che due corpi possono formare sarebbero prodotti dall'unione di *una molecola dell'uno con una molecola dell'altro*, o con due o con un numero maggiore, ma ancora senza intermedi.

I numerosi risultati che ho fatto conoscere in questa memoria, sono anche molto favorevoli a questa teoria. Ma il Signor Berthollet [...] pensa che le combinazioni si facciano in modo continuo ...”

Il rispetto che il trentenne scienziato francese portava all'anziano padrone di casa ci interessa meno del fatto – non solo linguistico – che nello stesso periodo grammaticale e con identica intenzione descrittiva Gay-Lussac usa le parole *atô-*

---

<sup>27</sup> J.-L. Gay-Lussac, "Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres", *Mémoires de la Société de physique et de chimie de la Société d'Arcueil*, **2**, pp. 207-234 (1809); URL: [http://www.numdam.org/item?id=ASENS\\_1886\\_3\\_3\\_89\\_0](http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1886_3_3_89_0).

<sup>28</sup> L'ultima affermazione di Gay-Lussac sarà contraddetta dopo un decennio dalla legge di Petit e Dulong.

me e *molécule* come se il loro referente ontologico fosse il medesimo. Si tratta di una indistinzione che troviamo anche in Avogadro.

#### 4.3 Le due ipotesi di Amedeo Avogadro, 1811

Quando Amedeo Avogadro (1776-1856) pubblicò la memoria che molto più tardi lo rese celebre era un funzionario dell'Impero napoleonico; cittadino francese a tutti gli effetti pubblicò il suo contributo su una rivista parigina, ovviamente in francese. In una ipotetica storia alternativa Avogadro potrebbe apparire come una gloria della scienza d'oltralpe; qui la sottolineatura ha il solo valore di indicare che lo scienziato torinese non apparteneva ad una cultura periferica, ma anzi lanciava le sue idee dal cuore della scienza europea.

L'articolo inizia con un rinvio alla ricerca di Gay-Lussac sulla reattività dei gas, si richiama il comportamento fisico omogeneo delle diverse sostanze allo stato gassoso e viene enunciata la (poi) famosa *hypothese* del 1811:

“A questo proposito l'ipotesi che si presenta per prima, e che sembrerebbe anche la sola ammissibile, è di supporre che il numero di molecole integranti in qualunque gas, è sempre lo stesso a volume eguale, ovvero è sempre proporzionale ai volumi”.<sup>29</sup>

Da questa ipotesi Avogadro inizia subito a trarre alcune conclusioni, fra cui questa:

"Dato che si sa che il rapporto dei volumi dell'idrogeno rispetto all'ossigeno è di 2 a 1, ne segue che l'acqua risulta dall'unione di ciascuna molecola di ossigeno con due molecole di idrogeno".

Qui sembrerebbe che la nostra ricerca sulla storia della costituzione della molecola dell'acqua possa terminare, sennonché lo stesso Avogadro si rende conto che il fatto che da due volumi di idrogeno ed *un* volume di ossigeno si ottengono *due* volumi di acqua pone qualche problema, e sono necessarie ulteriori ipotesi:

“[Occorre] *supporre che le molecole costituenti di un gas semplice qualunque, cioè quelle che si mantengono ad una distanza tale da non poter esercitare la loro mutua attrazione,*

---

<sup>29</sup> Questa citazione e tutte quelle che hanno Avogadro quale autore sono tratte da: A. Avogadro, "Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons", *Journal de Physique*, **73**, pp. 58-76 (1811).

*non siano formate da una sola molecola elementare, ma risultino da un certo numero di queste molecole riunite in una sola per attrazione ...*

*[...] e che allorquando le molecole di un'altra sostanza si devono congiungere con quelle per formare delle molecole composte, la molecola integrante che ne deve risultare si divide in due o più parti o molecole integranti composte della metà, di un quarto, etc., del numero di molecole elementari di cui era formata la molecola costituente della prima sostanza, combinate con la metà, il quarto, etc., del numero delle molecole costituenti dell'altra sostanza che dovrebbe combinarsi colla molecola totale"*

I corsivi aggiunti cercano di guidare la lettura di un passo disastrosamente complicato, difetto di cui lo stesso autore si rese conto aggiungendo in nota:

*"Così la molecola integrante dell'acqua, per esempio, sarà composta di una semi-molecola di ossigeno con una molecola o, ed è la stessa cosa, due semi-molecole di idrogeno".*

Se Avogadro avesse usato la parola *atôme* – intendendo come Dalton la particella ultima indivisibile – non ci sarebbero più problemi, ma *una semi-molecola non è un atomo*. Nel modello di Avogadro le 'molecole costituenti' sono fatte da un numero pari di 'molecole elementari', un numero che rimane incognito anche perché è il suo valore effettivo è irrilevante nei limiti della validità esplicativa che si è prefissa l'autore. Infatti Avogadro scrive:

*"Così, in tutti i casi [che riguardano l'azoto] si deve avere divisione delle molecole in due; ma è possibile che in altri casi la divisione si faccia in quattro, in otto etc."*

Avogadro era sostanzialmente un fisico teorico, e non era sensibile alle implicazioni ontologiche dei suoi modelli.

#### *4.4 J.-J. Berzelius: uno scienziato instancabile*

Negli anni 1820 e 1830 la figura dello svedese Jöns-Jacob Berzelius (1779–1848) ha dominato l'intero campo della chimica, dalla determinazione dei pesi atomici di quasi tutti gli elementi conosciuti, alle prime analisi affidabili di composti organici. Agli occhi degli storici appare come il vero fondatore dell'atomismo chimico, sia per l'indefessa attività sperimentale, sia per la proposta di un sistema teorico basato sui dati sperimentali dell'elettrochimica. Un confronto fra Berzelius

e Avogadro sarebbe impietoso, se non fosse reso necessario dalla perdurante leggenda di un 'Avogadro trascurato'. Per moltissimi motivi non possiamo guardare agli aspetti quantitativi della letteratura scientifica di allora con gli stessi criteri che utilizziamo per la produzione attuale, tuttavia un confronto sincronico ha una certa validità, rispetto all'impatto che le proposte dei singoli autori possono aver avuto sulla comunità scientifica. In Tabella 1 sono raccolti i dati quantitativi della produzione scientifica di Berzelius e di Avogadro nel quadriennio 1811-1814.

**Tabella 1**

<b>Pubblicazioni negli anni 1811-1814</b>	
<b>Jöns Jacob Berzelius</b>	<b>Amedeo Avogadro</b>
In svedese 19 titoli	In francese 3 titoli
In tedesco 42 titoli	In tedesco 1 titolo
In francese 27 titoli	In totale 4 pubblicazioni
In inglese 25 titoli	
In totale 113 pubblicazioni	

Un certo numero di titoli di Berzelius corrisponde a traduzioni di originali in altre lingue, ma già i 42 contributi in tedesco del chimico svedese eclissano i quattro articoli di Avogadro. Per altro, rispetto alle nostre finalità di ricerca, è sufficiente leggere un articolo pubblicato da Berzelius nel 1813-1814 su un giornale inglese. Data l'ampiezza del saggio lo scritto dello svedese fu pubblicato in cinque 'puntate', una fatto non sorprendente se si tiene conto che nella prima parte (che esamineremo) Berzelius descriveva il suo sistema teorico, poi introduceva un simbolismo per elementi e composti,<sup>30</sup> esaminava i dati sperimentali di tutti gli elementi conosciuti, e concludeva il lungo saggio con una tavola dei pesi atomici. Il saggio di Berzelius era quindi un trattatello pieno di proposte e di novità, il cui scopo era di fornire un panorama del sapere chimico del tempo.<sup>31</sup>

---

<sup>30</sup> I simboli degli elementi sono in gran parte quelli che usiamo tuttora.

<sup>31</sup> Si trattava di un sapere molto diverso dal nostro e in rapida evoluzione. Al momento del saggio che stiamo citando Berzelius pensava che il cloro gassoso fosse un composto contenente ossigeno e non riconosceva l'elementarietà dell'azoto. Nella tavola dei pesi atomici citava un 'radicale' nitrico a cui attribuiva un peso atomico 12,6 (ricalcolato ora con O=16).



Possiamo renderci conto del modello atomico-molecolare di Berzelius leggendo alcuni passi del 'trattatello':

"Io impiegherò la parola *atomi* per indicare i corpuscoli, o parti più piccole di cui i corpi sono composti. Quando dico le *parti più piccole*, voglio dire che non possono essere divisi in altre parti ancora più piccole.

[...] Una frazione di un atomo non può esistere. Suppongo altresì che gli atomi siano tutti sferici, e che abbiano tutti le stesse dimensioni".<sup>32</sup>

Non ci deve sfuggire che l'attribuzione di un volume ad un atomo è un *impegno ontologico* molto importante. D'altra parte l'assunzione di un volume eguale per tutti gli atomi ha una funzione essenziale nel modello di Berzelius perché pone un limite alle combinazioni possibili fra due elementi:

"Il numero massimo di atomi sferici dello stesso diametro, in grado di toccare un singolo atomo del medesimo diametro è 12. Di qui segue che [la formula]  $A + 12 B$  presenta il numero di atomi più grande che un *atomo composto del primo ordine* può contenere".<sup>33</sup>

Notiamo che Berzelius come già Dalton parla di 'atomo composto' per riferirsi alle particelle ultime dei composti; il termine 'primo ordine' è di natura sistematica: ossidi, sali e sali idratati appartengono a livelli crescenti di complessità. Ricordiamo che l'articolo è dedicato a confermare le proporzioni definite nei composti, e quindi questo limite pareva necessario a Berzelius, così come il *contatto diretto* fra gli atomi di un atomo composto. Il chimico svedese era convinto che l'affinità chimica fosse interamente dovuta ad attrazioni elettrostatiche, cosa per cui ogni atomo era dotato di una specifica "polarità elettrica":

"Risulta altresì necessario che quando un atomo del corpo A, si combina con uno o più atomi del corpo B, per formare un nuovo atomo composto, l'atomo di A tocca ciascuno degli a-

---

<sup>32</sup> J.-J. Berzelius, "Essay on the Cause of Chemical Proportions, and on some Circumstances relating to them: together with a short and easy Method of expressing them", *Annals of Philosophy*, 2, pp. 443-454 (1813); corsivi nell'originale. Fino alla prossima indicazione bibliografica tutte le citazioni sono tratte da questa parte dell'articolo. L'intero volume degli *Annals of Philosophy* si può leggere all'URL: <http://www.biodiversitylibrary.org/item/54026#page/5/mode/1up>.

<sup>33</sup> Corsivi nell'originale.



tomi di B. Quindi un atomo composto è formato dalla giustapposizione di più atomi elementari; proprio come un aggregato è formato dalla giustapposizione di diversi atomi omogenei. Ma la differenza consiste nel fatto che nel primo caso avviene una scarica elettrica della polarità specifica degli atomi eterogenei, il che non può avvenire tra atomi omogenei”.

Berzelius era convinto che le ricerche di Gay-Lussac avessero dischiuso una via sperimentale per determinare i pesi atomici più vincolante della sola determinazione dei rapporti stechiometrici. Il grande scienziato svedese aveva nello stesso tempo ragione e torto. Come vedremo Cannizzaro nel *Sunto* risolse il problema della determinazione dei pesi atomici collegando i dati stechiometrici con le densità di elementi e composti allo stato gassoso, ma Berzelius non poteva nemmeno concepire ciò che fu alla base del pensiero del chimico italiano: l'ipotesi che le molecole dell'idrogeno contenessero *due* atomi. Avogadro, il fisico teorico, non si era posto il problema di cosa 'tenesse insieme' le varie parti delle sue molecole integranti; Berzelius, il chimico ed elettrochimico, cercava invece la causa dell'affinità e l'aveva trovata indagando la fenomenologia dei processi elettrochimici. Un atomo composto non poteva consistere di atomi semplici dello stesso tipo.

In realtà anche Berzelius connesse i dati stechiometrici con quelli che riguardavano lo stato gassoso di elementi e composti:

“In precedenti memorie, ho già menzionato un altro metodo per considerare le proporzioni chimiche - un metodo fondato su un fatto scoperto da Gay-Lussac; cioè che i corpi quando sono nello stato di gas si uniscono sia in volumi uguali, o 1 volume di un corpo si combina con 2, 3, ecc. volumi dell'altro”.

“Non c'è altra differenza tra la teoria degli atomi e quella dei volumi, se non che quella rappresenta i corpi in una forma solida, l'altra in forma gassosa”.

“È chiaro che quanto in una teoria è chiamato un *atomo*, è nell'altra teoria un *volume*”.<sup>34</sup>

“Allo stato attuale delle nostre conoscenze la teoria dei volumi ha il vantaggio di essere fondata su un fatto ben costituito, mentre l'altra ha solo una supposizione per la sua fondazione. Nella teoria dei volumi possiamo figurarci un semi-volume,

---

<sup>34</sup> Corsivi nell'originale.

mentre nella teoria degli atomi di un semi-atomo è un'assurdità".

L'intenzione epistemica di Berzelius è straordinariamente interessante perché è intenzionato a vincolare reciprocamente due teorie – e le relative pratiche sperimentali – attraverso l'identificazione di termini tecnici, 'atomo' e 'volume', definiti separatamente all'interno di ciascuna teoria. L'intenzione risulterà più chiara giungendo al punto di arrivo della sua argomentazione.

Ancora nella prima parte del lungo saggio (l'unica citata finora) Berzelius scrive:

“.[N]oi ammettiamo che l'acqua sia un composto di 2 atomi di idrogeno ed 1 atomo di ossigeno”.<sup>35</sup>

A questo punto, come già prima con Avogadro, sembrerebbe che la nostra ricerca possa terminare, e che Berzelius abbia ottenuto la formula dell'acqua 44 anni prima di Cannizzaro, però è certo che allora il lettore interessato al sistema di conoscenze chimico non si sarebbe limitato a leggere la prima 'puntata' del trattatello di Berzelius e avrebbe meditato anche sulla parte finale. Le ultime due pagine del trattatello sono riassuntive dell'intera argomentazione di Berzelius, sono pagine che propongono una tavola dei pesi atomici e una quantità di esempi per l'uso dei simboli degli elementi e dei composti. Per quanto riguarda i pesi atomici il lettore di oggi nota che, ad es., magnesio e calcio hanno un peso atomico doppio di quello che accettiamo, che sodio e potassio hanno un peso atomico quadruplo, che l'azoto non compare come tale (è presente un 'radicale nitrico' con peso atomico 12,6 (O=16)), ecc. Negli esempi d'uso delle formule si legge:

“2H + O. 6H + N + O. – Acqua, ammoniaca”<sup>36</sup>

Sui pesi atomici difformi dai nostri si può solo dire che non si era ancora trovato il modo di determinarli in modo coerente (e questo sarà il merito principale di Cannizzaro), ma è nell'accoppiare le formule dell'acqua e dell'ammonica che Berzelius si dimostra *incoerente rispetto al suo stesso sistema teorico*.

Infatti nell'articolo di Gay-Lussac il caso dell'ammoniaca era trattato esplicitamente:

---

<sup>35</sup> J.-J. Berzelius, "Essay on the Cause of Chemical Proportions", op. cit. alla p. 449.

<sup>36</sup> J.-J. Berzelius, "Essay on the Cause of Chemical Proportions, and on some Circumstances relating to them: together with a short and easy Method of expressing them", *Annals of Philosophy*, **3**, pp. 353-364 (1814); cit. alla p. 363; URL: <http://www.biodiversitylibrary.org/item/54032#page/5/mode/1up>.

"Secondo le esperienze del Sign. Amédée Berthollet, l'ammoniaca è composta in volume di

Gas	azoto
.....100	
Gas	idrogeno
.....300". <sup>37</sup>	

Berzelius aveva volutamente ignorato questa chiarissima 'composizione per volumi' perché non era ancora sicuro dell'esistenza dell'azoto come elemento. Senza abusare del 'senno di poi' possiamo dire che il chimico svedese non ha applicato in modo rigido la sua teoria volumi = atomi, perché in questo caso avrebbe potuto assumere i dati di Amédée Berthollet come prova stringente della natura elementare dell'azoto.

#### *4.5 Petit e Dulong: il calore specifico dei solidi, 1819*

Nel 1819 il fisico Alexis-Thérèse *Petit* (1791-1820) e il chimico Pierre-Louis *Dulong* (1785-1838) pubblicarono un articolo di importanza veramente storica. I due ricercatori avevano misurato accuratamente il calore specifico di una serie di elementi allo stato solido e notarono una particolare relazione inversa tra i calori specifici e i pesi atomici degli elementi. L'esito del loro lavoro è sintetizzato nella Tabella riportata in Fig. 3.

---

<sup>37</sup> J.-L. Gay-Lussac, "Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres", op. cit., alla p. 93.

CHALEURS SPÉCIFIQUES (1).	POIDS RELATIFS des atomes (2).	PRODUITS du poids de chaque atome par la capa- cité correspondante.
Bismuth, 0,0286	13,30	0,3830
Plomb, 0,0293	12,95	0,3794
Or, 0,0298	12,43	0,3704
Platine, 0,0314	11,16	0,3740
Etain, 0,0514	7,35	0,3779
Argent, 0,0557	6,75	0,3759
Zinc, 0,0927	4,03	0,3736
Tellure, 0,0912	4,03	0,3675
Cuivre, 0,0949	3,957	0,3755
Nickel, 0,1035	3,69	0,3819
Fer, 0,1100	3,392	0,3731
Cobalt, 0,1498	2,46	0,3685
Soufre, 0,1880	2,011	0,3780

Figura 3. A. T. Petit, P. L. Dulong, "Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur", 1819

Il rilievo storico del contributo di Petit e Dulong è duplice: intanto fu la prima volta che una proprietà fisica importante era 'messa in ordine' e resa più comprensibile trasformandola in una *grandezza molare*. Inoltre questa grandezza molare riguardava lo stato solido, che così cominciava ad acquisire proprietà che non invidiavano più l'elogio epistemologico che comunemente si tributava ai gas: "tutti i gas si comportano similmente ...". Si deve però dire che Petit e Dulong poterono enunciare la legge che porta il loro nome perché volutamente ignorarono un elemento di enorme importanza. Il calore specifico del carbonio è abominevolmente basso, e la sua collocazione nella tabella ne avrebbe distrutta la coerenza.<sup>38</sup>

Nel contesto della nostra ricerca si può dire che la legge proposta dai due scienziati francesi indicava una strada importante per selezionare un peso atomico fra le diverse alternative che si originavano nell'uso degli equivalenti. Evidentemente si trattava di una strada non facile, dato che si dovette aspettare una quarantina d'anni prima che la legge di Petit e Dulong fosse messa d'accordo con la legge di Avogadro.

<sup>38</sup> Come si sa, fu Einstein nel 1905 a spiegare perché fossero 'anomali' i calori specifici degli elementi a basso peso atomico.

#### 4.6 Stanislao Cannizzaro: $H_2O$ , finalmente!

Stanislao Cannizzaro (1826-1910) diede il suo più importante contributo alla storia della scienza nel 1858 in un periodo molto delicato della sua carriera accademica. La cattedra di chimica dell'Università di Genova era stata assegnata ad un giovane rivoluzionario siciliano<sup>39</sup> – noto anti-clericale – in una città che in parte notevole era patriottarda e bigotta. Per di più Cannizzaro non aveva ancora un laboratorio attrezzato, e il suo maestro Raffaele Piria (1814-1865) trepestava affinché pubblicasse qualcosa, sia per tacitare i clericali, sia per rifornire di testi apprezzabili il *Nuovo Cimento* (che dirigeva insieme al fisico Carlo Matteucci (1811–1868)). Fu quindi per varie ragioni ‘esterne’ che Cannizzaro si mise all’opera per trasformare in articolo scientifico le riflessioni teoriche che gli erano nate dalla didattica. Si deve anche sottolineare che di per sé il contenuto del “Sunto di un corso di filosofia chimica”<sup>40</sup> violava una regola vincolante della letteratura scientifica del tempo, che ogni contributo dovesse contenere i risultati di una qualche ricerca sperimentale. Nel “Sunto” non vi è un solo dato sperimentale ottenuto da Cannizzaro.

Il “Sunto” ha un *incipit* notevole, che almeno in parte vale la pena di essere letto in originale (v. Fig. 4):

**Io credo che i progressi della scienza, fatti in questi ultimi anni, abbiano confermato l'ipotesi di Avogadro, di Ampère e di Dumas sulla simile costituzione dei corpi allo stato aeriforme, cioè che volumi eguali di essi, sieno semplici, sieno composti, contengono l'egual numero di molecole; non però l'egual numero di atomi, potendo le molecole dei varii corpi o quelle dello stesso corpo nei varii suoi stati, contenere un vario numero di atomi, sia della medesima natura, sia di natura diversa.**

**Per condurre i miei allievi al medesimo convincimento che io ho, gli ho voluto porre sulla medesima strada per la quale io ci son giunto, cioè per l'esame storico delle teorie chimiche.**

**Figura 4.** S. Cannizzaro, "Sunto di un corso di filosofia chimica", 1858, p. 321

---

<sup>39</sup> Nei documenti ufficiali del Regno di Sardegna Cannizzaro era indicato come “Siciliano”, suddito di uno Stato straniero.

<sup>40</sup> S. Cannizzaro, "Sunto di un corso di filosofia chimica fatto nella R. Università di Genova", *Nuovo Cimento*, 7, pp. 321-366 (1858); URL: <http://www.minerva.unito.it/Storia/Cannizzaro/Sunto/index.html>.

Fin dal primo periodo del lungo saggio Cannizzaro prende una posizione radicale su due questioni che da decenni angustiavano i chimici: la validità generale della legge di Avogadro e la costituzione delle molecole degli elementi allo stato gassoso. Per il chimico siciliano vi era *una* soluzione per entrambi i problemi: accettare che gli elementi potessero avere anche molecole pluriatomiche. L'applicazione rigida della legge di Avogadro avrebbe poi fatto il resto. La seconda citazione è riportata in Fig. 4 come *consolatio philosophiae* per gli storici che si interessano di didattica e per i didatti che si interessano di storia..

La prima tabella del "Sunto" poneva subito il lettore di fronte alla scelta di fondo dell'autore: assumere che la molecola dell'idrogeno fosse 'biatomica' (Fig. 5), ma si deve notare che per parecchie pagine Cannizzaro non usa mai la parola 'atomo' o i suoi derivati. Infatti la scelta del chimico siciliano non è quella di una differente scala di riferimento, ma di riferirsi ad una entità ontologica ben definita, la particella che allo stato gassoso determina la densità a parità di temperatura e pressione: la molecola e non l'atomo. La tabella di Fig. 5 presenta esclusivamente l'esito di *misure fisiche* di densità ; le misure chimiche espresse in termini stechiometrici seguiranno a breve, e avranno ovviamente un funzione essenziale, mantenendo uno stretto collegamento tra chimica e fisica, sia nel discorso sulle densità gassose, sia in quello successivo sui calori specifici.

NOMI DEI CORPI	DENSITA'	DENSITA'
	ossia pesi di un volume, fatto = 1 quello di un volume d' idrogeno, ossia pesi delle molecole comparati al peso di una intera molecola d'idrogeno considerata come unità .	riferite a quella dell'idrogeno = 2, ossia pesi delle molecole comparati al peso della mezza molecola d'idrogeno preso per unità .
Idrogeno . . . . .	1	2
Ossigeno ordinario . . .	16	32
Ossigeno elettrizzato . .	64	128
Solfo sotto 1000° . . . .	96	192
( <sup>1</sup> ) Solfo sopra 1000 . .	32	64
Cloro . . . . .	33,5	71
Bromo . . . . .	80	160
Arsenico . . . . .	150	300
Mercurio . . . . .	100	200
Acqua . . . . .	9	18
Acido cloridrico . . . . .	18,25	36,50 ( <sup>1</sup> )
Acido acetico. . . . .	30	60

**Figura 5.** La prima Tabella del "Sunto di un corso di filosofia chimica", p. 325

È al termine di un ampio ed articolato confronto fra le densità gassose e la composizione stechiometrica di una moltitudine di sostanze organiche ed inorganiche che Cannizzaro enuncia la 'legge degli atomi':

*"[L]e varie quantità dello stesso elemento contenute in diverse molecole son tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera, deve a ragione chiamarsi atomo".<sup>41</sup>*

La strategia teorica di Cannizzaro gli permetteva di stabilire una volta per tutte i pesi atomici di elementi fondamentali, posto H=1, C = 12, O=16, laddove specialmente in chimica organica quasi tutti usavano C=6, O=8. Diventava quindi inevitabile scrivere H<sub>2</sub>O per la molecola dell'acqua.<sup>42</sup>

<sup>41</sup> Ib., p. 328, corsivo nel testo originale.

<sup>42</sup> Ib., alla p. 329, immediatamente dopo l'enunciato della legge degli atomi e con un altro formalismo.



Per completare la proposta teorica occorre però indicare come stabilire i pesi atomici dei molti elementi metallici che non si potevano portare allo stato gassoso, e che non davano composti volatili.

La dimostrazione della coerenza dell'ipotesi di Avogadro con la legge di Dulong e Petit fu la risposta di Cannizzaro alla necessità di fornire un *sistema generale* di determinazione dei pesi atomici.

NOMI DEI CORPI	PESI atomici = $p$	CALORICI SPECIFICI dell'unità di peso = $C$	CALORICI SPECIFICI degli atomi = $p \times c$
Bromo solido . . . . .	80	0,08452	6,74560
Jodo . . . . .	127	0,05412	6,87524
Mercurio solido . . . . .	200	0,05241	6,48200
Rame . . . . .	65	0,09515	6
Potassio . . . . .	59	0,169556	6,612684
Sodio . . . . .	25	0,2954	6,7482
Argento . . . . .	108	0,05701	6,15708

**Figura 6.** La persuasione nel "Sunto di un corso di filosofia chimica", p. 344

La Tabella di Fig 6 svolgeva un ruolo chiave nella retorica persuasiva del "Sunto". I pesi atomici dei primi tre elementi erano già stati determinati secondo la legge di Avogadro e la legge degli atomi; la coerenza di questi risultati, ottenuti con tecniche sperimentali indipendenti, rendeva accettabile l'applicazione della legge di Petit e Dulong agli elementi 'riottosi' rispetto alla legge di Avogadro.

Cannizzaro seguì un approccio sistemico che considerava sia la chimica inorganica, sia la chimica organica, ottenendo risultati 'gemelli' nei due campi. Il chimico siciliano raddoppiò il peso atomico degli elementi bivalenti (zinco, stagno, calcio, ecc.), elevando la loro 'atomicità' (leggi: valenza) da uno a due, e affermò che "l'eterene  $C^2H^4$ , il propilene  $C^3H^6$  sono radicali biatomici analoghi al radicale dei sali mercurici e dei ramici ed a quelli dei sali di zinco, di piombo, di calcio, magnesio ecc. [...] L'analogia tra i sali mercurici e quelli dell'eterene e propilene non è stata notata, per quanto sappia, da alcun altro Chimico"<sup>43</sup> L'integrazione delle due 'chimiche' in una teoria atomico-molecolare coerente era una 'novità' assoluta, e nei decenni successivi procurò a Cannizzaro onori internazionali superiori a quelli di qualsiasi altro scienziato italiano.

<sup>43</sup> *Ib.*, p. 352.



## **5. Un'interpretazione**

Le conclusioni della nostra ricerca si riassumono in due brevissime considerazioni. La prima si esprime semplicemente seguendo l'insegnamento di Gaston Bachelard, che ci porta a dire che il maggiore ostacolo conoscitivo è ciò che noi stessi sappiamo (o crediamo di sapere). Con le sue parole, già poste in epigrafe: *On connaît contre une connaissance antérieure*. Su questo aspetto dei nostri processi conoscitivi è eclatante il caso del 'blocco mentale', durato molti decenni, rispetto all'accettazione di molecole pluriatomiche per gli elementi, ma va tenuto anche in conto che la "conoscenza precedente" include non soltanto ciò che riguarda i dati 'duri' della scienza, ma anche le prospettive filosofiche ed epistemologiche che ogni ricercatore si dà, più o meno consapevolmente. Qui è esemplare l'atteggiamento di Lavoisier, programmaticamente negativo rispetto ad una possibile conoscenza del mondo atomico-molecolare.

La seconda considerazione riguarda il fatto consolidato nella storia della scienza che una proposta scientifica è accettata solo quando 'funziona' all'interno di un sistema integrato di *conoscenze* e di *pratiche*. Un sapere che sia inefficace rispetto le pratiche di laboratorio o di osservazione può essere interessante dal punto di vista estetico, ma non da quello di una disciplina che si autodefinisce sperimentale. D'altra parte si è visto che il pensiero di Cannizzaro era mirato ad avere un effetto anche nella didattica.

In definitiva, queste considerazioni confermano la necessità di una visione sistemica del sapere e dell'agire.

## **Breve viaggio tra le affascinanti meraviglie dello Stretto di Messina**

**Emilio De Domenico**

Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche ed Ambientali, Università di Messina

E-mail: [edd@unime.it](mailto:edd@unime.it)

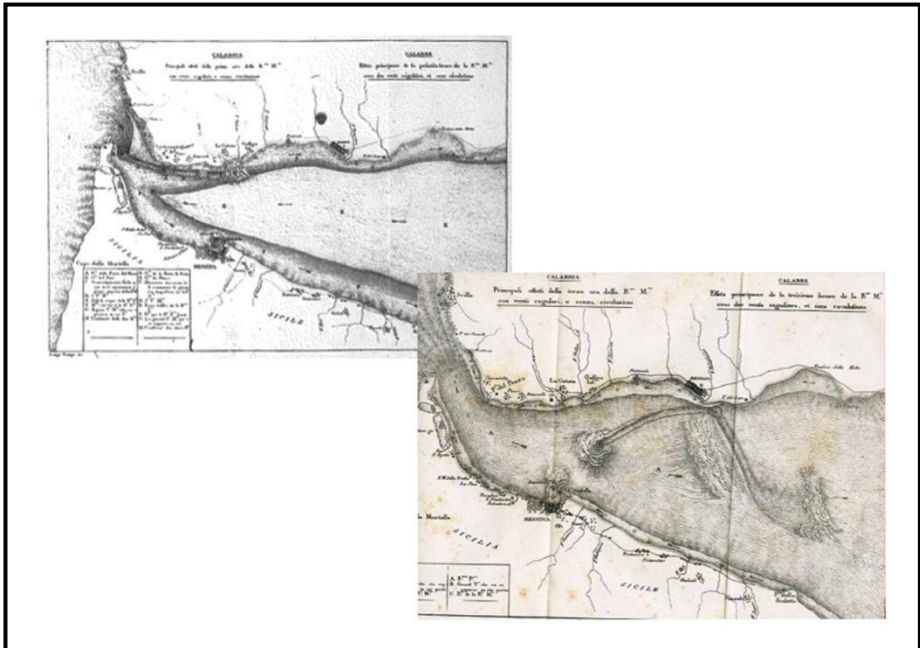
**Riassunto.** Lo Stretto di Messina, ben noto fin dall'antichità come luogo mitologico, è un meraviglioso ed unico ambiente ricco di organismi vegetali ed animali grazie soprattutto alle sue intense correnti di marea. Vengono descritte le linee generali delle caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche dell'area e le ragioni che sono alla base della sua significativa biodiversità. Le alterne correnti di marea, oltre a causare spettacolari manifestazioni di idrodinamismo, determinano la rimonta di acque profonde ioniche fredde e ricche in sali di azoto e fosforo che permettono l'insediamento e la proliferazione di organismi non presenti in altre aree del Mar Mediterraneo. Tale situazione idrologica determina che lo Stretto di Messina sia una sorta di "isola atlantica" al centro del Mar Mediterraneo ed un grande "serbatoio" di biodiversità. Particolare attenzione viene dedicata anche alla fauna meso- e batipelagica (comunemente chiamata "abissale") che nello Stretto di Messina, per l'effetto delle correnti profonde, risale in superficie e può essere osservata e catturata sia in mare sia sulla spiaggia soprattutto lungo la parte siciliana della costa. Per l'insieme di queste ragioni, alla fine del 1800, lo Stretto di Messina fu meta di insigni Studiosi provenienti da tutta l'Europa che, con estrema facilità, potevano raccogliere il materiale biologico per i loro studi e definirono lo Stretto il "Paradiso degli Zoologi".

**Abstract.** The mythological monsters of the Strait of Messina "Scilla" and "Cariddi" were known since Homer's time but there they are not and in this wonderful and peculiar place there are a lot of knowledge explaining all physical, chemical and biological phenomena taking place. Dynamic regime and physico-chemical features of waters in the Strait of Messina are schematically described. Different water bodies distribution is discussed both at local level and in more wide Mediterranean Sea circulation. The higher biodiversity of this marine area is also exposed and discussed. The alternating tide currents caused impressive

hydrodynamic phenomena and upwelling of deep Ionian cold waters enrich of P and N nutrients surface layers. These features act as basis for settlement and development of organisms of oceanic origin not present in other areas of Mediterranean Sea and for these reasons the Strait of Messina is like an "Atlantic island" on the middle of Mediterranean area. For these reasons the Strait of Messina is a large biodiversity "tank". Some considerations are dedicated toward the meso- and bathypelagic fauna (commonly called "abyssal") that in the Strait of Messina (along Sicily coast) appears on surface waters following the flow of deeper waters. It is possible to take easily or to observe on waters or on the beach a lot of specimen; for this motivation at the end of '800 years a lot of Scientists arrived here from abroad (all Europe countries) to collect a variety of samples without problems and identified this area "The Zoologist's Heaven".

## **1. Premessa**

Tralasciamo le tradizioni mitologiche dei mostri "Scilla e Cariddi" e le ipotesi formulate dal gesuita Atanasio Kircher (1602-1680), enciclopedico docente di dottrine matematiche nel Sacro Collegio Romano, che indagò i vari fenomeni geografici, spesso con teorie fantasiose, come quella relativa al canale sotterraneo "dal Mar d'Africa nella Cariddi" le cui acque, riscaldate sotto l'Etna, per la loro temperatura sarebbero la causa dei vortici dello Stretto (fide Franz Riccobono, 2015) ed occupandoci di notizie più concrete, possiamo trovare pubblicazioni con osservazioni quasi scientifiche solo nel 1800 ad opera di P. Ribaud (1825), Vice Console Francese a Messina (figura 1), e di F. Longo, comandante di navi mercantili ed esperto dello Stretto che nel 1882 pubblica un "manuale pratico" molto interessante. Tali pubblicazioni, esponendo una serie di dettagliate ed articolate osservazioni, pur in assenza di misure scientifiche, hanno rappresentato un punto fermo per molti decenni.

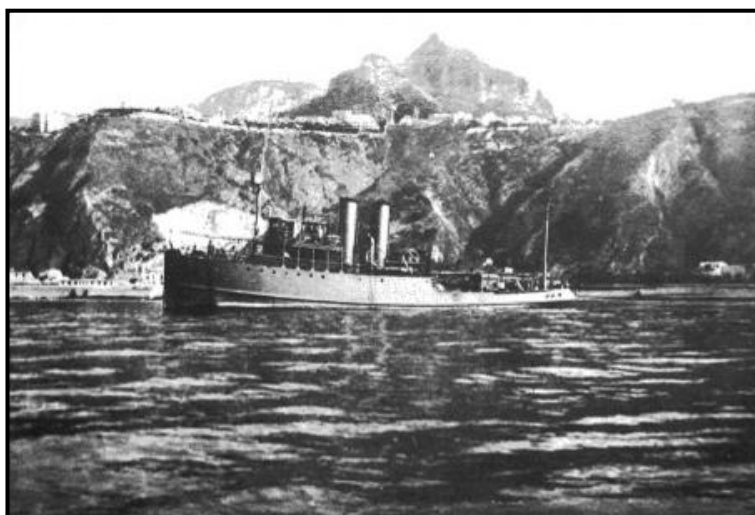


**Figura 1.** Rappresentazione schematica di due diversi fenomeni dovuti al cambio di corrente da Ribaud (1825)

Per ottenere una indagine realmente scientifica bisogna arrivare ai primi anni dello scorso secolo quando su, invito della Commissione Internazionale del Mediterraneo, il Prof. F. Vercelli (1883 – 1952), Direttore dell'Osservatorio Geofisico di Trieste (figura 2), organizza una serie di misure ed indagini molto dettagliate per studiare la periodicità delle maree nello Stretto di Messina. Nel corso delle complesse attività in mare, svolte (negli anni 1922 e 1923) a bordo della Regia Nave Marsigli della Marina Militare Italiana (figura 3) e di altre navi minori, furono studiate anche le caratteristiche fisico-chimiche delle acque grazie alle analisi condotte da M. Picotti, chimico dello stesso Istituto.

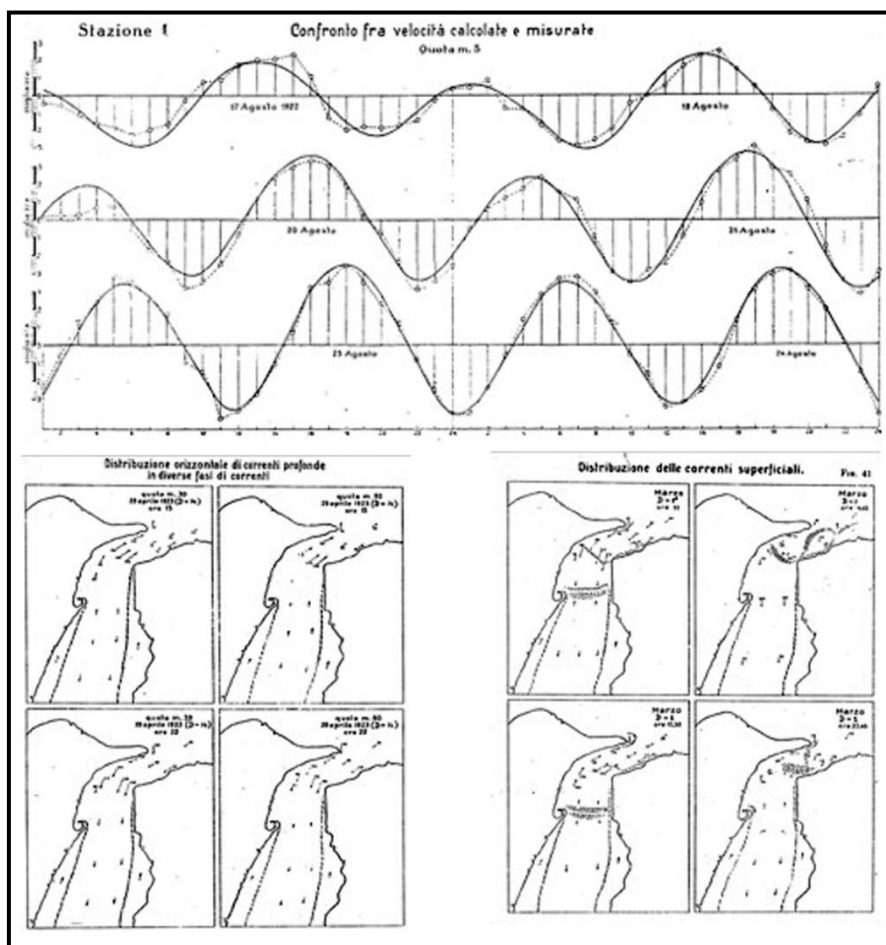


**Figura 2.** F. Vercelli (1883 – 1952)

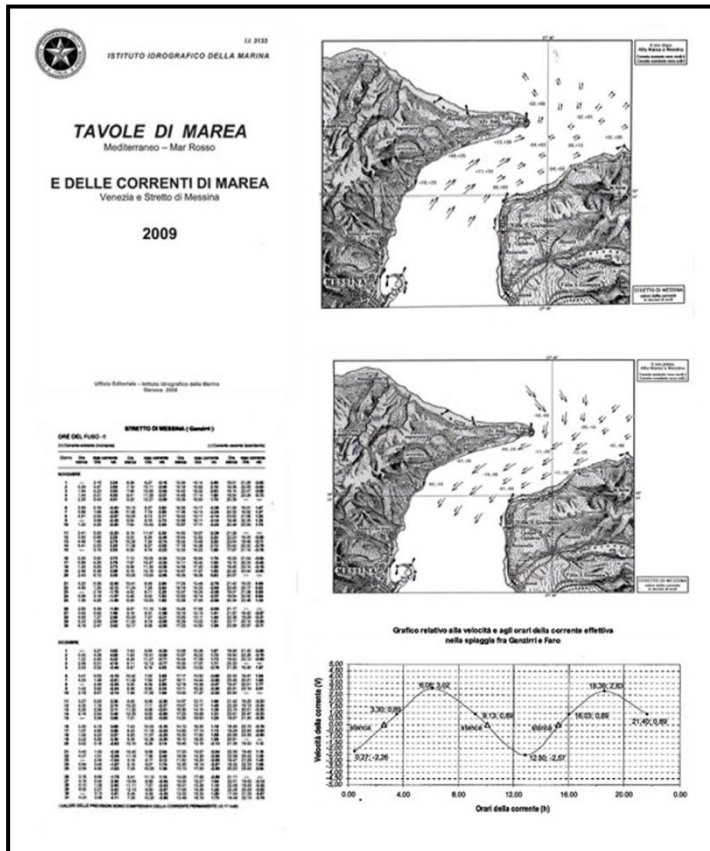


**Figura 3.** Regia Nave Marsigli della Marina Militare Italiana nella Baia di Giardini-Naxos (Vercelli, 1925)

Dall'insieme dei risultati raccolti (figura 4) pubblicati in due monografie (Vercelli, 1925; Vercelli e Picotti, 1926), vennero elaborate le "Tavole di Marea" dello Stretto di Messina (figura 5), tuttora annualmente edite dall'Istituto Idrografico della Marina Militare (IIM, 2008).



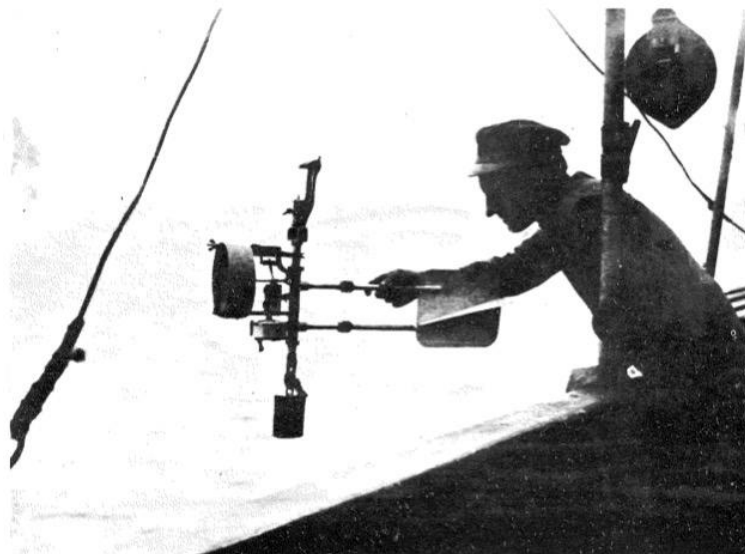
**Figura 4.** Alcune rappresentazioni della corrente tratte da Vercelli (1925)



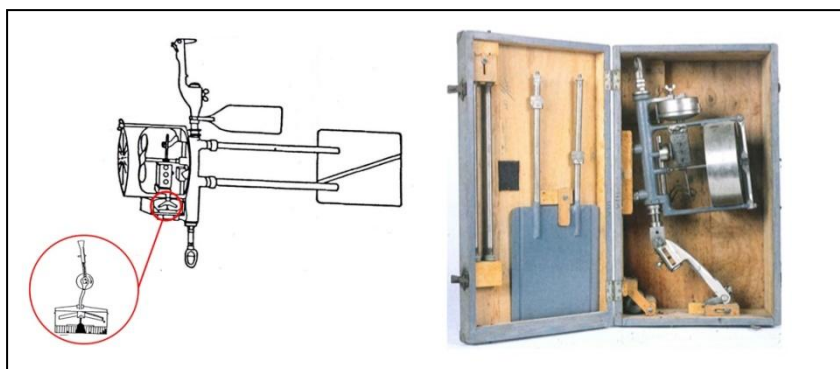
**Figura 5.** Alcune pagine estratte dalle Tavole di Marea dello Stretto di Messina (IIM, 2008)

Pur disponendo all'epoca solo di strumentazione meccanica le misurazioni di corrente, effettuate con correntometri di Ekman-Merz (figure 6 e 7), furono talmente precise da permettere la perfetta ricostruzione dei fenomeni fisici che avvenivano nell'area dello Stretto ed ai suoi confini meridionali (Baia di Giardini) e settentrionali (Golfo di Milazzo).





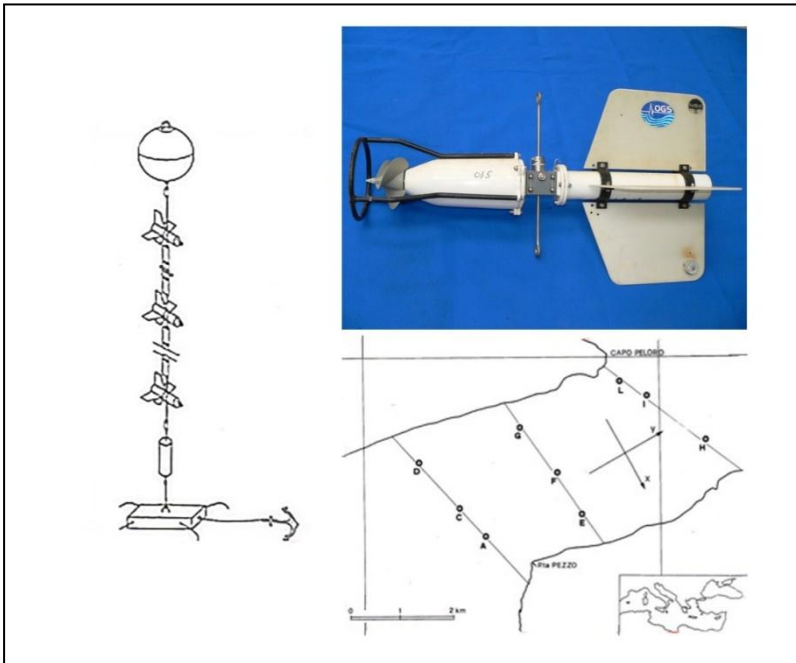
**Figura 6.** Misure con correntometro di Ekman-Merz a bordo della R/N Marsigli (Vercelli, 1925)



**Figura 7.** Correntometro di Ekman-Merz nel contenitore da trasporto (destra) e suo schema di funzionamento (sinistra)

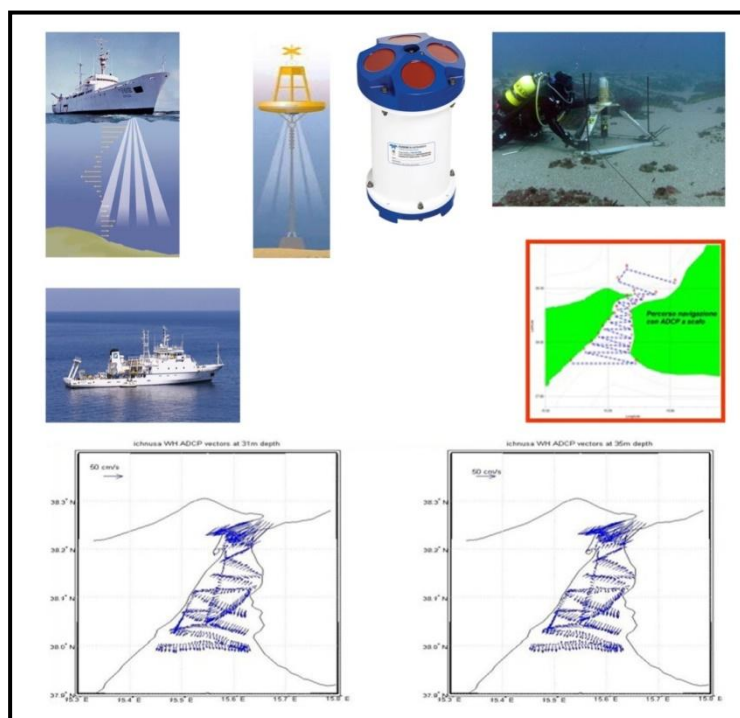


Solo alla fine degli anni 1970 si resero disponibili i primi correntometri elettronici (figura 8) in grado di accumulare per molti mesi dati in mare da scaricare su computer per la successiva elaborazione.



**Figura 8.** Esempio di catena correntometrica (sinistra), distribuzione stazioni di misura (destra) da Mosetti (1988) e modello di correntometro elettronico registratore (in alto)

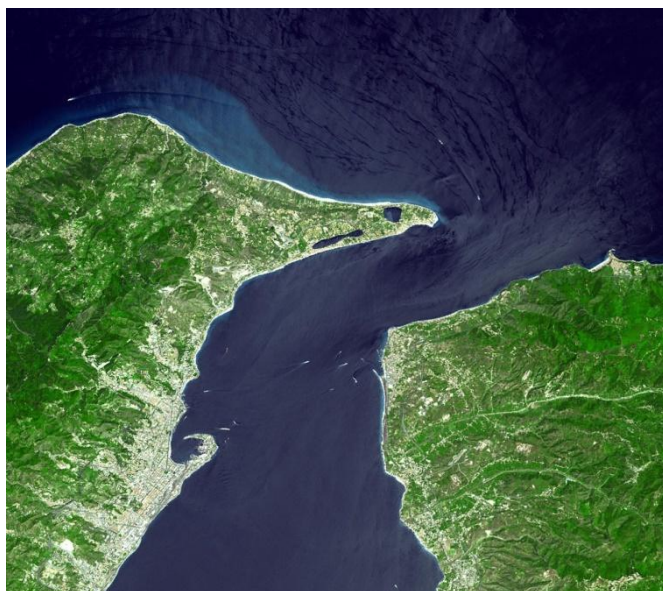
Infine, negli anni '90 dello scorso secolo, sfruttando la tecnologia Doppler, vennero messi a punto i correntometri ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler) in grado di effettuare misure in continuo (dalla superficie e dal fondo) non solo in punti fissi ma anche da bordo di imbarcazioni in navigazione (figura 9).



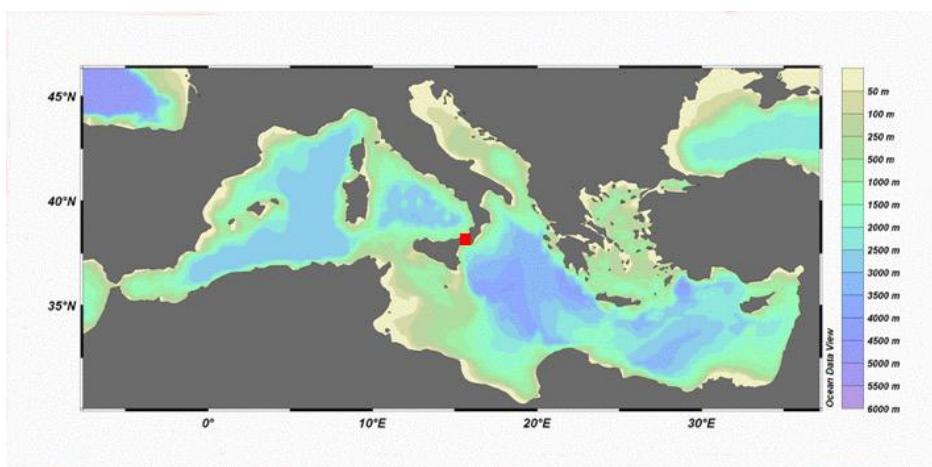
**Figura 9.** Correntometro ADCP a scafo, da boa, da fondo ed esempio di rappresentazione grafica di misure effettuate nello Stretto di Messina dalla N/O Urania (CNR)

## 2. Le correnti

Lo Stretto di Messina (figura 10), ubicato al centro del Mar Mediterraneo (figura 11), è al tempo stesso punto di congiunzione e di separazione tra due bacini, lo Ionio ed il Tirreno, contigui ma fisiograficamente distinti, aventi acque con caratteristiche fisico-chimiche ed oscillatorie diverse. Per tale ragione, correnti stazionarie e di marea, anche in funzione della particolare geomorfologia dell'intera area, determinano l'insorgenza di peculiari fenomeni idrodinamici.



**Figura 10.** Foto da satellite dello Stretto di Messina (<http://earthobservatory.nasa.gov/>). Il colore evidenzia le diverse masse d'acqua presenti; sono evidenti le navi in transito e la loro scia



**Figura 11.** Batimetria del Mar Mediterraneo. Viene evidenziata la posizione centrale dello Stretto di Messina. (Figura sviluppata con software Ocean Data View. Schlitzer, R., <http://www.awi-bremerhaven.de/GEO/ODV>, 2004)

Le correnti stazionarie a livello della "sella"(o soglia sottomarina) tra Ganzirri in Sicilia e Punta Pezzo in Calabria fluiscono verso Sud dalla superficie a 30 metri ed in senso inverso da questa profondità fino al fondo, con velocità che possono raggiungere anche i 50 cm/sec in particolari situazioni meteo-marine. La co-oscillazione delle masse d'acqua dello Stretto con le maree dei mari adiacenti origina le correnti di marea che, con fase pressoché opposta e con uguale ampiezza, si sommano a quelle stazionarie prima descritte. Le velocità relative raggiungono, lungo la sezione corrispondente alla sella Ganzirri - Punta Pezzo, valori massimi di oltre 200 cm/sec sia nel flusso verso Nord (corrente "montante"), sia in quello verso Sud (corrente "scendente"), interessando all'incirca con la stessa intensità la massa d'acqua nella sua interezza. Pubblicazioni più recenti (le ultime del compianto Prof. Mosetti), basate su una lunga serie temporale di dati raccolti da una rete di 27 correntometri posti a registrare a tre profondità di 9 siti della parte centrale dello Stretto (Mosetti, 1988), riportano velocità di spostamento delle acque nell'area dello Stretto che possono arrivare, in particolari momenti fino ad un massimo di 20 Km/h (tabella 1), grazie alla coincidenza di numerose componenti. Sembra il caso di segnalare (tabella 2) che in tali condizioni di corrente il volume d'acqua in transito tra i due bacini può arrivare anche ad oltre 1.000.000 m<sup>3</sup> al secondo (Tomasino, 1995).

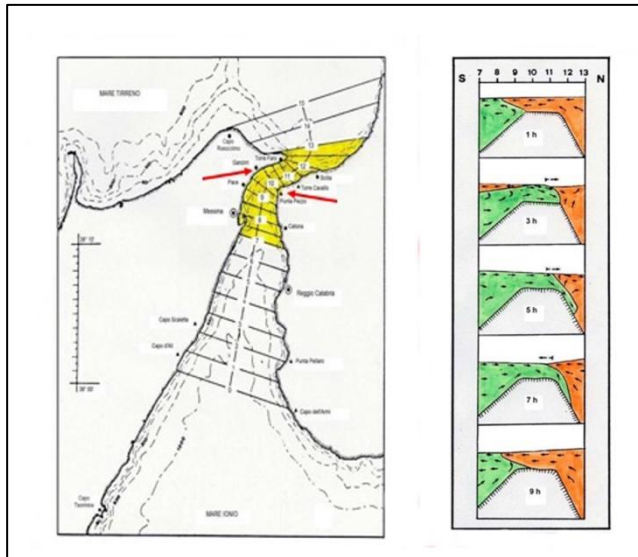
**Tabella 1.** Velocità delle correnti nello Stretto di Messina (Mosetti, 1988).

	cm/sec	Km/h
<b>Corrente Totale di Marea</b>	300	10,80
<b>Massima Corrente di Deriva</b>	80	2,88
<b>Corrente di Densità Permanente</b>	30	1,80
<b>Eventuali ingorghi</b>	100	3,60
<b>Turbolenza</b>	50	1,80
<b>Totale</b>	560	20,16

**Tabella 2.** Volume d'acqua in transito (Tomasino, 1995).

Velocità Corrente (cm/sec)	Volume Stimato (m <sup>3</sup> /sec)
200	>750.000
300	> 1.000.000

Per rappresentare in modo molto semplice quanto avviene nello Stretto (figura 12) si valuti che quando il Mar Tirreno presenta bassa marea al confine settentrionale dello Stretto, il contiguo Mar Ionio si trova in fase di alta marea ed il contrario avviene al successivo cambio di flusso.



**Figura12.** Divisione in sezioni dello Stretto di Messina (sinistra) e flusso (destra) delle correnti (Defant, 1941, secondo dati di Vercelli, 1925)

Il dislivello (fino a 27cm) che si viene a creare determina che periodicamente le acque dell'uno e dell'altro bacino si riversino in quello contiguo (figura 12). Più in particolare, in fase di corrente scendente (N-S) le acque tirreniche più "leggere" (meno dense) scorrono sulle ioniche più "pesanti" (cioè a maggiore densità) fino a che l'intera parte centrale dello Stretto è riempita da queste acque fluenti verso Sud. All'opposto, con il predominio della corrente montante (S-N), acque sempre più dense (cioè più "pesanti") interesseranno il centro del bacino affondando sulle acque tirreniche più "leggere" che, in precedenza, occupavano lo Stretto per versarsi quindi nel Mar Tirreno una volta oltrepassata la sella.

L'incontro delle due masse d'acqua (ionica e tirrenica) determina l'insorgenza di tutta una serie di fenomeni che sono ascrivibili all'instabilità dinamica che si viene a creare e che si disperde nelle ben note spettacolari manifestazioni di turbolenza; questi "disturbi" della corrente possono presentarsi con sviluppo in senso

orizzontale (nel caso dei “tagli” e delle “scale di mare”) oppure verticale (nel caso di “garofali”, “bastardi” e “macchie d’olio”).

Per i fenomeni del primo gruppo si tratta di vere e proprie onde, simili a quelle riscontrabili al cambio di marea negli estuari, che si sviluppano quando, nel caso della montante, le acque più pesanti del Mar Ionio si precipitano contro le più leggere acque tirreniche in fase di recessione o quando, nel caso della scendente, le acque tirreniche scivolano rapidamente su quelle ioniche più pesanti, già presenti nel bacino (figura 13). Queste onde di discontinuità si svilupperanno in particolari punti (Ganzirri, Torre Faro e Punta Pezzo) estendendosi nella parte centrale dello Stretto, a volte ampliandosi ed intensificandosi per l’azione dei forti venti che spingono un tipo d’acqua sull’altro.



**Figura 13.** Tagli e scale di mare (Foto Andrea Potoschi)



**Figura 14.** Macchie d’olio e gorgi (Foto Andrea Potoschi)



Per quanto concerne i fenomeni a sviluppo verticale (figura 14) si tratta di veri e propri gorgi formati dall'incontro di correnti opposte e favoriti dall'irregolarità del fondo. I principali gorgi comunque si formano in punti determinati. Con corrente montante si tratta dei mitologici "Scilla" e "Cariddi": il primo si forma sulla costa calabrese, e l'altro a Sud di Capo Peloro. Un grosso "garofalo" formato invece dalla corrente scendente si trova davanti Punta S. Raineri, a Messina. I "garofali" presentano una rotazione ciclonica ed in essi le acque più pesanti affondano sopra quelle più leggere che emergono con moti turbolenti. Nel caso delle "macchie d'olio" il movimento è invece anticiclonico e le acque affiorano al centro del vortice mostrando una superficie calma dall'aspetto oleoso. Per quanto riguarda i "bastardi" si tratta di contro-correnti che si sviluppano lungo le coste, con intensità proporzionale e contraria a quella del flusso principale, ma variabile da zona a zona.

### **3. Le acque**

Il Mar Tirreno è mediamente più freddo e meno salato del Mar Ionio anche se lungo tutta la costa compresa tra Giardini e Messina i fenomeni di "upwelling", portando in superficie acque profonde, determinano che le acque ioniche presenti nello Stretto siano sensibilmente più fredde di quelle riscontrabili alla medesima quota in altri siti del bacino ionico. Per le acque di superficie estive le differenze di temperatura nello Stretto sono comprese mediamente tra 4 e 10°C (De Domenico E., 1979).

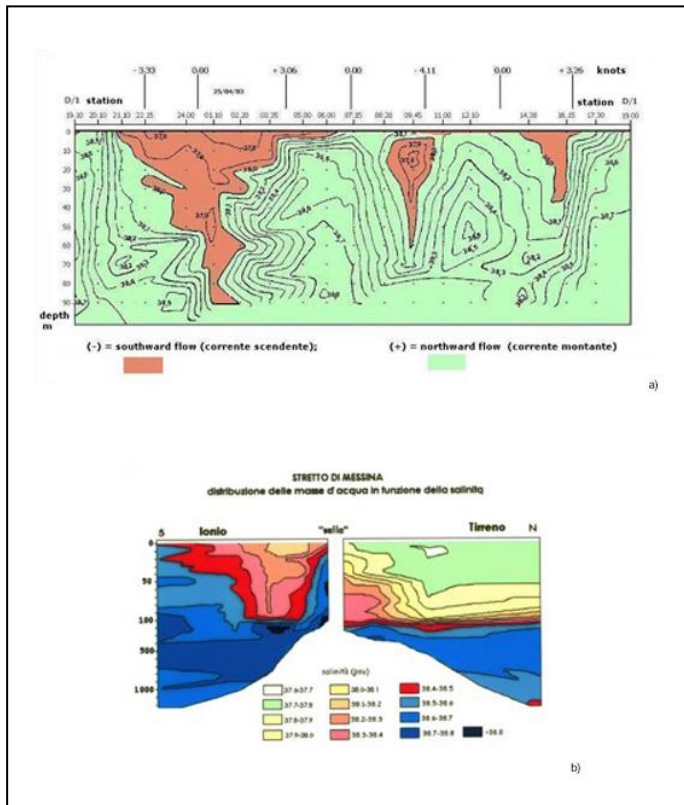
Già in primavera, le differenze tra le acque ioniche e tirreniche sono notevoli a livello dei caratteri chimici (salinità) e sensibili a livello dei caratteri fisici (temperatura e densità); questi ultimi, nel periodo estivo, si accentuano negli strati superiori.

Delle principali masse d'acqua (superficiali, intermedie, profonde) del Mar Mediterraneo, e quindi dei mari Ionio e Tirreno, soltanto quelle superficiali ed intermedie sembrano entrare in gioco nello Stretto di Messina, come peraltro già ipotizzato dalle conoscenze sull'habitat della fauna meso- e batipelagica spiaggiata o catturata nell'area dello Stretto (Genovese et al, 1971), che sembrerebbe limitato allo strato entro 300-800 metri. In particolare, le acque superficiali tirreniche transitano nello Stretto alternandosi con acque superficiali ioniche ed intermedie di origine levantina.

Infatti, esaminando l'andamento della salinità in una stazione all'ancora posta a circa 500 metri al largo di Ganzirri nell'arco di 24 ore (De Domenico M. et al, 1988), si può affermare che acque sottostanti la "Levantine Intermediate Water" (LIW) non pervengono nello Stretto (Figura 15a). L'isoalina di 38,7 e sporadici valori di 38,8 indicano nella LIW il confine inferiore delle acque che possono ri-

montare dallo Ionio (Cortese e De Domenico, 1990). Si può affermare, inoltre, che dal Tirreno provengono acque dalle nette caratteristiche superficiali.

Il transito delle singole masse d'acqua nello Stretto di Messina, in funzione del regime di correnti, determina quindi l'incontro di acque tra di loro non immediatamente miscibili (Figura 15b). Poiché solo una parte delle acque che si presentano sulla "sella" riesce a passare nel bacino contiguo e di queste una cospicua parte, perdendo velocità, staziona ai confini dello Stretto per ritornarvi nuovamente con il successivo flusso, è possibile riscontrare con frequenza "acque fuori posto", cioè corpi d'acqua che, cambiando bacino, vanno ad occupare livelli diversi da quelli originari in funzione del nuovo equilibrio dinamico negli strati d'acqua del bacino ricevente (De Domenico E. et al, 1995).

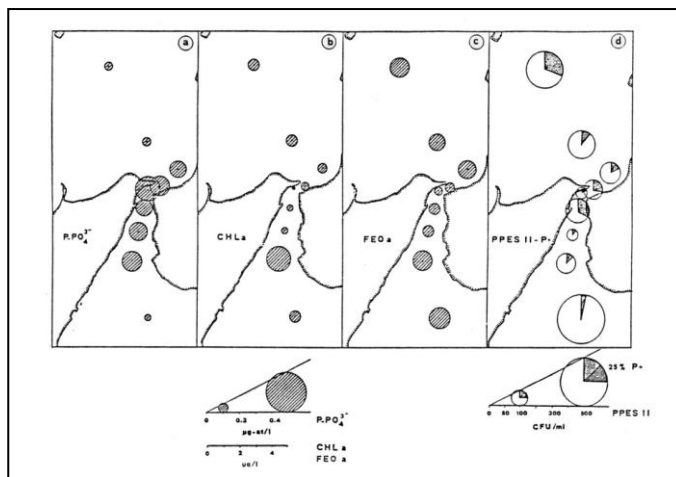


**Figura 15.** Distribuzione delle masse d'acqua nello Stretto di Messina in funzione della salinità. Nell'arco di 24 ore (a) e lungo (b) le due sezioni Sud-Nord nel Mar Ionio (sinistra) e nel Mar Tirreno (destra)



Secondo Defant (1940), solo metà dell'acqua ionica risalita nello Stretto passerebbe nel Tirreno ove peraltro, in accordo ai dati di Vercelli e Picotti (1926), sarebbe condizionata nel suo movimento (sia orizzontale verso NW che verticale verso il fondo) dalla propria densità rispetto a quella delle acque tirreniche, dalle stesse acque tirreniche fluenti a Sud parallelamente alla costa calabra e da un vortice stabile a rotazione ciclonica centrato a Nord dell'ingresso settentrionale dello Stretto.

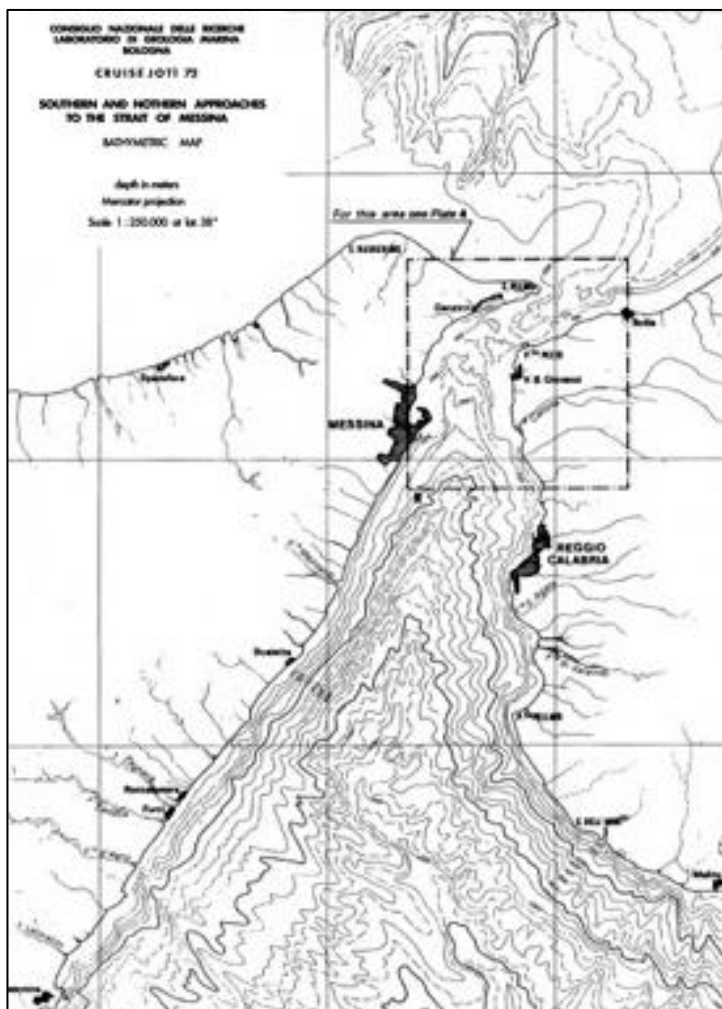
Gli effetti e la dinamica dell'arricchimento in sali biogeni fondamentali (N e P) delle acque superficiali dello Stretto sono evidenti (figura 16) perché all'altezza della sella si riscontra il massimo tenore in fosforo ed il minimo valore di clorofilla che aumenta verso Sud (Punta Pellaro) grazie alla maggiore attività fotosintetica del fitoplancton imputabile alla minore turbolenza delle acque; all'altezza di Capo dell'Armi, di contro, si riscontra il massimo di attività microbica (De Domenico M., 1995) per la degradazione della sostanza organica prima prodotta. Da segnalare che il terreno di coltura utilizzato (PPES II) ha permesso di evidenziare le colonie con fosfatasi attiva e, come mostrato dai risultati (parte a tratteggio del grafico polare), viene dimostrato che nel Mare Tirreno, ove sono presenti minori quantità di fosforo, tale enzima è presente in una parte consistente dei ceppi cresciuti in coltura mentre nel Mare Ionio, ove la quantità di P è maggiore, tale enzima risulta prodotto da un numero decisamente minore di colonie batteriche.



**Figura 16.** Attività di produzione e degradazione della sostanza organica nell'area idrologica dello Stretto di Messina. Distribuzione di ortofosfati (a), clorofilla a (b), feopigmenti (c) e conte batteriche vitali (PPES II) espressi come valore medio integrato su colonna d'acqua di 100m

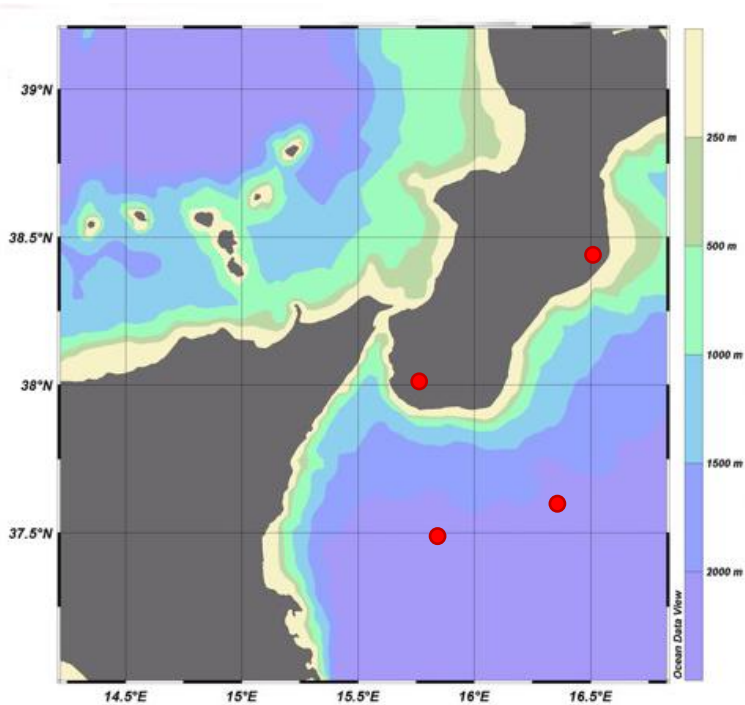
#### **4. La geomorfologia**

A causa della sua morfologia (Selli et al, 1978) lo Stretto (figura 17) può essere paragonato ad un imbuto con la parte più stretta (tra Capo Peloro in Sicilia e Torre Cavallo in Calabria) verso Nord, mentre verso Sud si apre gradualmente fino al traverso di Capo dell'Armi (Calabria).



**Figura 17.** Carta batimetrica di dettaglio (Selli et al, 1978)

Il limite settentrionale è nettamente identificabile mentre quello meridionale può avere un significato convenzionale o idrologico; quest'ultimo (figura 18) può essere considerato la linea ideale che congiunge Capo Taormina (Sicilia) con Capo delle Armi (Calabria).



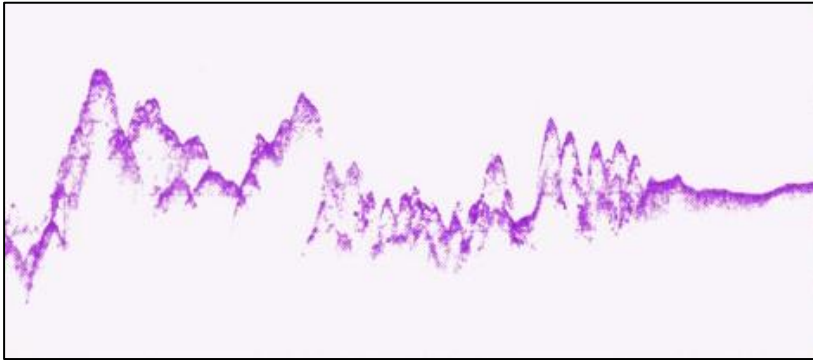
**Figura 18.** Area idrologica dello Stretto di Messina. I punti rossi evidenziano rispettivamente Capo Taormina (1) e Capo dell'Armi (2) nel Mare Ionio e Capo Milazzo (3) e Capo Vaticano (4) nel Mare Tirreno. (Figura sviluppata con software Ocean Data View. Schlitzer, R.,

<http://www.awi-bremerhaven.de/GEO/ODV>, 2004)

Nel caso dello Stretto di Messina, come area idrologica, anche il confine settentrionale è ben più ampio di quello geografico e comprende l'area del Mar Tirreno compresa tra Capo Milazzo, l'arco delle Isole Eolie e le coste del Golfo di Gioia, chiuso a nord da Capo Vaticano in Calabria.

Il profilo sottomarino dello Stretto può essere paragonato ad un monte i cui opposti versanti hanno pendenze nettamente differenti. Infatti, nel Mar Tirreno il fondo marino degrada dolcemente fino a raggiungere i 1000m nell'area di Milazzo e per trovare la batimetrica dei 2000m si deve giungere all'Isola di Stromboli. Al contrario, nella parte meridionale (Mare Ionio) il pendio è molto ripido e già tra le città di Messina e Reggio Calabria si oltrepassano i 500m, per raggiungere i 2000m al centro della congiungente Capo Taormina - Capo delle Armi.

La minore ampiezza (3.150m) si trova lungo la congiungente Ganzirri - Punta Pezzo cui corrisponde a livello del fondo una "sella" sottomarina (figura 19) ove si riscontrano le minori profondità (80-115m).



**Figura 19.** Profilo del fondo (Side Scan Sonar) lungo la "sella" sottomarina Ganzirri – Punta Pezzo (Nesteroff e Rawson, 1987)

In questo tratto, il fondo presenta un solco mediano irregolare, con profondità massima di 115 metri, che divide una zona occidentale molto irregolare (Banco di Ganzirri), da quella orientale di Punta Pezzo, più profonda e pianeggiante.

Il settore Nord dello Stretto è caratterizzato da un'ampia valle (Valle di Scilla), con una parte più profonda e ripida a circa 200 metri di profondità. La valle comincia poi ad appiattirsi e ad essere meno acclive verso il Mar Tirreno dove prende il nome di Bacino di Palmi (Colantoni, 1995). Le pareti laterali della valle, profonde e scoscese, si elevano bruscamente conferendo una forma ad U alla sezione trasversale della valle. Nel settore Sud si trova un'ampia ed irregolare depressione, meno incisa (Valle di Messina), avente anch'essa sezione ad U. A profondità superiori ai 500 metri, la Valle di Messina si stringe divenendo più profonda e dando origine ad un canyon ripido (Canyon di Messina) che giunge fino alla piana batiale dello Ionio. Esso è la principale via di trasporto dei sedimenti, e si estende dalla costa siciliana a quella calabrese.

Di recente, spettacolari e dettagliate ricostruzioni morfo-batimetriche dei fondali dello Stretto di Messina sono state prodotte da Ridente et al (2014).

## 5. Gli organismi

Le peculiarità fisiche dello Stretto non possono non condizionare gli organismi che in esso vivono ed anzi influenzare l'intero assetto biologico ed ecologico dell'ambiente con il risultato di avere a disposizione uno straordinario ecosistema, unico nel Mar Mediterraneo per biodiversità, biocenosi ed abbondanza di specie.

L'intenso idrodinamismo, la bassa temperatura e l'abbondanza di sali di azoto e fosforo trasportati in superficie dalle acque profonde determinano e rende disponibile una grande quantità di sostanza organica utilizzata, sia dagli organismi pelagici sia, soprattutto, dai popolamenti bentonici costieri. Tutto ciò, insieme ai fenomeni associati, determina un vero e proprio "riarrangiamento ecologico" che nelle specie a prevalente distribuzione occidentale tende a simulare una condizione di tipo atlantico. Infatti, numerose specie, prettamente atlantiche, come ad esempio le Laminarie (Fredij G., Giaccone G., 1987), conosciute anche come "Kelp forest" (figura20) che pur se presenti in altre specifiche zone del Mar Mediterraneo, solo in quest'area riescono a formare comunità ben strutturate.



**Figura 20.** Laminariales sui fondali dello Stretto di Messina. (Foto Gianmichele Iaria)

Il numero di specie "atlantiche" stabilmente insediate nello Stretto di Messina è peraltro largamente sottostimato, come testimoniano le segnalazioni che si accompagnano ad ogni nuova indagine intrapresa in quest'area.

Gli organismi vegetali sono ben rappresentati anche da estese praterie di *Posidonia oceanica* (principalmente nella parte tirrenica), mentre nella parte ionica sono intercalate nelle poche aree sabbiose tra le secche rocciose (figura 21). Importante punto di aggregazione per le specie ittiche, laddove cessano le praterie di *Posidonia*, sono le alghe verdi *Caulerpa taxifolia ecade mexicana* e *Caulerpa racemosa* (figura 22) che, con *Cymodocea* (pianta acquatica) prevalgono nella parte ionica.



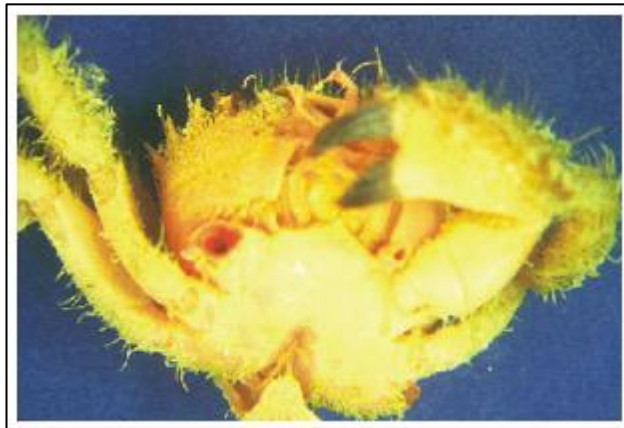
**Figura 21.** *Posidonia oceanica* sui fondali del Mar Tirreno. (Foto Gianmichele Iaria)



**Figura 22.** *Posidonia oceanica*, *Caulerpa* sp., e *Pinna nobilis* sui fondali della parte ionica dello Stretto. (Foto Salvatore Giacobbe)



Lo Stretto di Messina, in funzione della sua particolare posizione di confine fra i due bacini occidentale e orientale del Mar Mediterraneo, è un eccezionale punto di osservazione per i flussi migratori delle specie che percorrono tali bacini. Infatti nel suo areale convergono o transitano moltissime comunità planctoniche, anche di lontana origine, come testimoniato dalle antiche e recenti segnalazioni di ospiti atlantici alcuni dei quali di aspetto spettacolare, come il gasteropode *Corolla spectabilis* (Berdar et al., 1982). Fra le specie bentoniche, di particolare rilevanza, è la presenza nello Stretto di Messina di dense popolazioni del granchio (figura 23) *Pilumnus inermis*, (Giacobbe e Spanò, 2001), anch'esso prettamente atlantico, che rappresenta una delle specie più rilevanti nell'associazione ad *Errina aspera* (Idrocorallo, unico Stylasteridae del Mediterraneo), noto endemismo dello Stretto di Messina (Rinelli et al., 1999). Tale particolare ambiente, situato nello Stretto a livello della Sella fra 80 e 115m, ospita numerosissime altre specie fra cui la piccola ofiura *Ophiactis ballied* altre, probabilmente esclusive, appena scoperte (Smiriglio et al., 2016).



**Figura 23.** *Pilumnus inermis*. (Foto Nunziacarla Spanò)

Infine, un caso particolare è quello di *Albunea carabus* (figura 24) che, pur essendo un elemento di origine calda (ospite senegalese) estende il suo areale dal Canale di Sicilia (dove l'influenza atlantica è molto marcata) al bacino occidentale (Giacobbe e Spanò, 1996).



**Figura 24.** *Albunea carabus*. (Foto Nunziacarla Spanò)

Questa specie è stata più volte segnalata nello Stretto, ma non ha mai oltrepassato il limite geografico e/o climatico che delimita, proprio a livello dello Stretto di Messina, i bacini occidentale ed orientale. Altri crostacei di prevalente diffusione extra-mediterranea sono *Parthenope expansa* (Giacobbe e Spanò, 1996) e *Portunus pelagicus* (figura 25) (Bonanno et al., 2004), presenti in quantità significative.



**Figura 25.** *Portunus pelagicus*. (Foto Bela Galil)

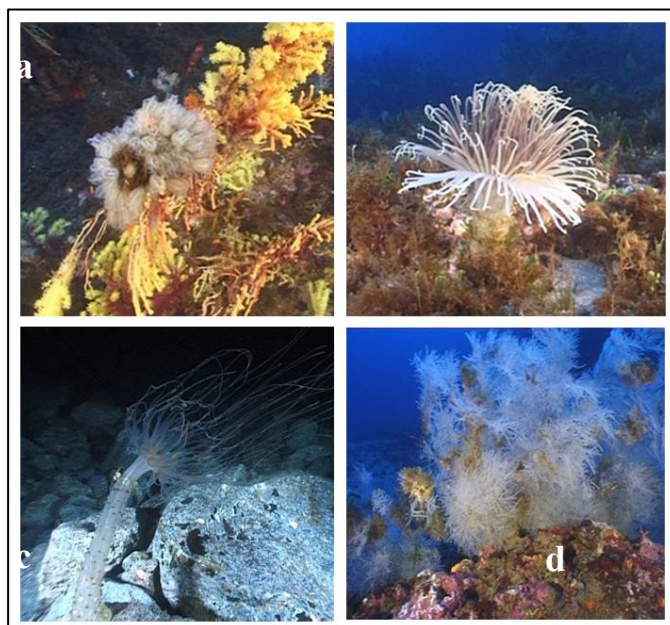


È dunque evidente come, dal punto di vista faunistico lo Stretto di Messina sia considerato da sempre il “Paradiso degli Zoologi”, per l'enorme biodiversità che lo caratterizza. Le specie di invertebrati bentonici sono quelle che destano maggiore interesse. Il fondale è arricchito da una grande varietà di forme e colori per l'abbondanza di celenterati (attinie, madrepora e coralli). Ne sono un chiaro esempio le foreste di gorgonie gialle e rosse (*Paramuricea clavata*) dei fondali di Scilla (figura 26), purtroppo minacciate dalle ricorrenti esplosioni di mucillagini (Mistri e Ceccherelli, 1995).



**Figura 26.** *Paramuricea clavata*. (Foto Gianmichele Iaria)

Queste gorgonie aderendo al substrato creano un vero e proprio bosco, ambiente adatto ad ospitare molteplici specie bentoniche. Ancora da segnalare sia l'abbondante presenza di *Clavelina lepadiformis* (Fig. 27a), un ascidiaceo che per il suo particolare aspetto è detto anche “Ascidia cristallo”, sia gli antozoi esacoralli *Cerianthus membranaceus* (Fig. 27b) e *Alicia mirabilis* (Fig. 27c). Discorso a parte merita lo spettacolare Corallo nero, *Antipathella subpinnata* (Fig. 27d), da non confondere con quello che viene comunemente denominato “falso corallo nero” (*Savalia savaglia*), entrambi antozoi esacoralli. Non si può concludere la discussione sugli organismi che abitano i fondali dello Stretto senza citare *Pinna nobilis* (Fig. 28), il più grande mollusco bivalve del Mediterraneo, che soprattutto lungo le coste siciliane presenta rigogliose comunità (Giacobbe e Leonardi, 1987).



**Figura 27.** *Clavelina lepadiformis* (a), *Cerianthus membranaceus* (b), *Alicia mirabilis* (c), *Antipathella subpinnata* (d). (Foto di Gianmichele Iaria)



**Figura 28.** *Pinna nobilis*. (Foto Salvatore Giacobbe)

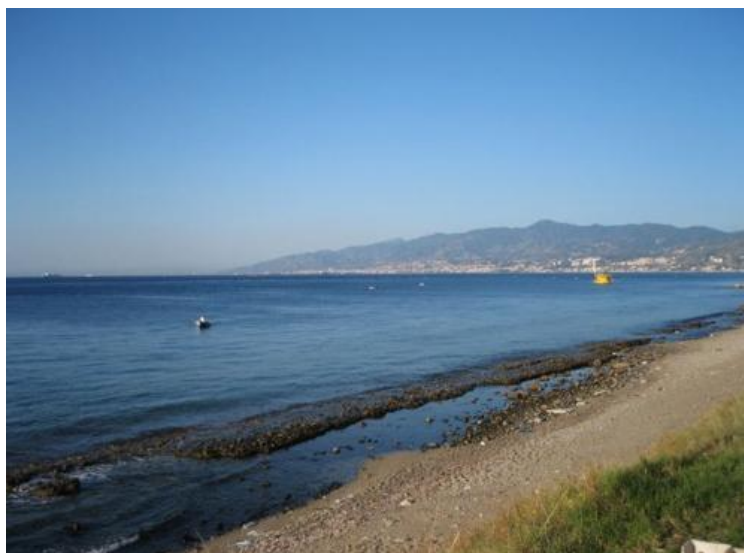
Per quanto riguarda le specie ittiche (Costa, 1991), queste sono molto ben rappresentate da cernie (*Ephinephelus guaza* *E. aeneus*), saraghi (*Diplodus* sp), dentici (*Dentex* sp), castagnole (*Chromis chromis*), ricciole (*Seriola dumerilii*) e dagli spettacolari e stagionali *Zeus faber* (Pesce San Pietro), visibili in queste acque (figura 29), e nelle acque del Lido di Reggio Calabria, tra gennaio ed aprile, quando la temperatura si mantiene intorno a 14°C.



**Figura 29.** *Zeus faber* (Pesce San Pietro). (Foto Gianmichele Iaria)

## **6. La beach rock**

Lungo le coste siciliane (figura 30) e calabresi dello Stretto è presente un biotopo costiero di notevole interesse, costituito da un complesso biocenotico che, per la sua particolare origine e struttura, non può passare inosservato (infatti, nella sponda siciliana, rientra nei confini della Riserva Naturale Orientata “Lagune di Capo Peloro”). Si tratta di un tratto esteso di costa compreso tra Capo Peloro e S. Agata, interessato dalla presenza di una panchina rocciosa che, dalla linea di spiaggia, si porta fino ad alcuni metri di profondità (figura 31, 32, 33 e 34).



**Figura 30.** Visione della costa siciliana dello Stretto con la formazione a beach rock vista dalla strada. (Foto Mariolina De Domenico)



**Figura 31.** Visione della formazione a beach rock, come in Figura 29, vista dalla spiaggia. (Foto Nunziacarla Spanò)





**Figura 32.** Visione in dettaglio della formazione a beach rock, come in Figura 29. (Foto Nunziacarla Spanò)



**Figura 33.** Visione in dettaglio ravvicinato della formazione a beach rock, come in Figura 29. (Foto Nunziacarla Spanò)



**Figura 34.** *Laurencia obtusae* beach rock. (Foto Salvatore Giacobbe)

Questa formazione, interpretabile come una *beach rock*, si situa in una posizione di raccordo tra il [piano mesolitorale](#) e la frangia superiore del [piano infralitorale](#). Tale struttura rappresenta l'unico substrato duro naturale per le comunità [bentoniche](#) all'interno di questa fascia batimetrica, lungo il versante siciliano dello Stretto (Bottari et al., 2005).

Inoltre, per la sua particolare morfologia, per la distribuzione topografica, ed in funzione dei particolari condizionamenti determinati dal regime idrodinamico dello Stretto, la struttura ospita comunità bentoniche del tutto originali, rispetto a quanto noto per la generalità dei biotopi mediterranei affini. Oltre al suo rilevante interesse in termini di documentazione geologica (testimonianza di età tirreniana) ed antropologica (anticamente utilizzata come cava per macine da mulino), la struttura è di grande importanza in quanto ospita estese formazioni a *Vermetus*, cioè un biotopo protetto a livello comunitario. Tali formazioni rappresentano inoltre un caso unico nel Mar Mediterraneo, in quanto ubicate sulla superficie del conglomerato, anziché disposte nella tipica formazione a *trottoir* (Scuderi et al., 1998).

## **7. La fauna batipelagica**

Altro elemento peculiare dello Stretto di Messina è la presenza della numerosa e varia fauna meso- e batipelagica (comunemente chiamata "fauna abissale") che, trasportata in superficie dalla corrente montante, è facilmente reperibile in condizioni ancora vitali nei punti di maggiore turbolenza, o spiaggiata lungo le rive dello Stretto in particolari condizioni meteo-marine. Tra gli organismi più frequentemente riscontrabili ricordiamo *Chauliodus sloani* (Pesce vipera), *Argyropelecus hemigymnus* (Pesce accetta) e numerosi *Myctophidi* (figure 35, 36, 37 e 38).



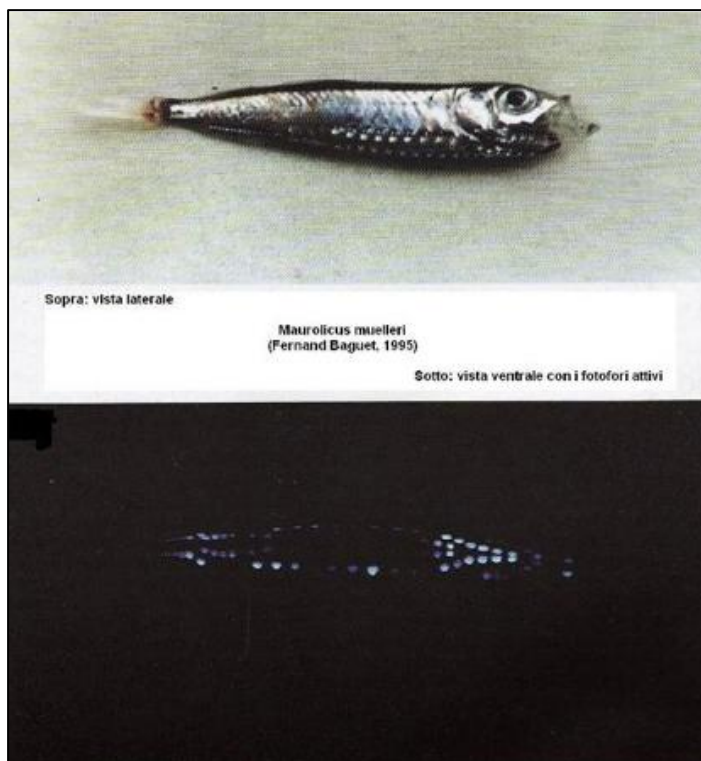
**Figura 35.** *Chauliodus sloani* (Pesce Vipera). (Foto Francesco Costa)



**Figura 36.** *Argyropelecus hemigymnus* (Pesce accetta). (Foto Fernand Baguet)



**Figura 37.** *Myctophum punctatum*. (Foto Francesco Costa)



**Figura 38.** Esempio di *Maurolicus muelleri* con i fotofori attivi nella parte ventrale. (Foto Fernand Baguet)



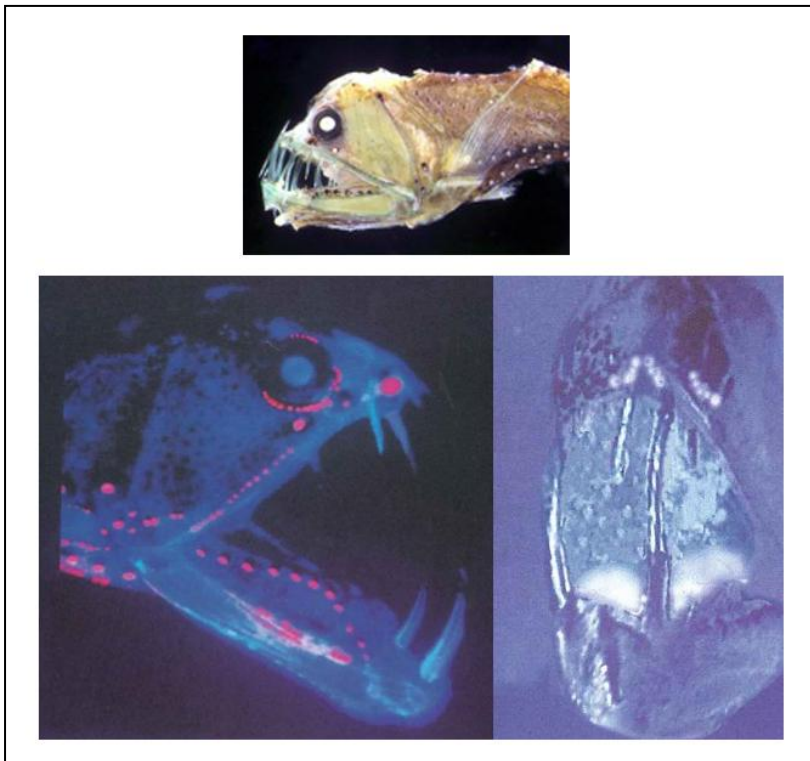
Se si tiene conto che la gran parte di tali organismi meso- e batipelagici vivono dispersi nelle profondità del Mar Mediterraneo ma concentrati, per motivi trofici, nel Deep Scattering Layer (DSL) o strato riflettente profondo (Battaglia et al., 2016), si può facilmente comprendere l'importanza biologica ed ecologica della presenza di grandi quantità di individui di tutte le taglie ed età in acque superficiali. Per quanto si riferisce in particolare ai Mictofidi, che di norma vivono tra 300 e 1000m, alimentandosi principalmente di plancton (Scotto Di Carlo et al, 1982), si tratta di una risorsa fondamentale per i livelli trofici superiori (cefalopodi e pesci), come evidenziato da Marabello et al. (1996). È stato già sottolineato come la facile reperibilità di questi pesci dall'aspetto mostruoso, la gran parte dei quali dotati di particolari organi luminosi (fotofori), ha richiamato a Messina tra la seconda metà del 1800 e l'inizio del 1900, Studiosi provenienti da tutta l'Europa che, potendo trovare in modo relativamente semplice il materiale per i loro studi, definirono lo Stretto di Messina "il Paradiso degli Zoologi". Tra i tanti sembra opportuno ricordare Muller, Claus, Kolliker, Gegenbauer, Haeckel, Keferstein, Hertwig, Foll, Kowalewsky, Dohrn e Metchnikoff, premio Nobel nel 1908, che ebbe modo di concepire ed elaborare proprio nel corso di due periodi di soggiorno a Messina le sue fondamentali ricerche sulla fagocitosi.

Alcune specie non vengono trasportate in superficie dalle correnti in maniera totalmente passiva ma effettuano movimenti verticali ben definiti, soprattutto durante la notte, si tratta cioè di specie che compiono ampie migrazioni nictimerali. Tra essi sono presenti principalmente i *Myctophidi* il cui ruolo nella rete trofica pelagica, considerate le notevoli quantità in gioco, non è certo di secondaria importanza (Granata et al., 2001). La gran parte di tali organismi sembrano vivere entro i 2.000 m di profondità (Cavallaro, 1987) e si alimentano principalmente di organismi planctonici (Scotto di Carlo et al., 1982).

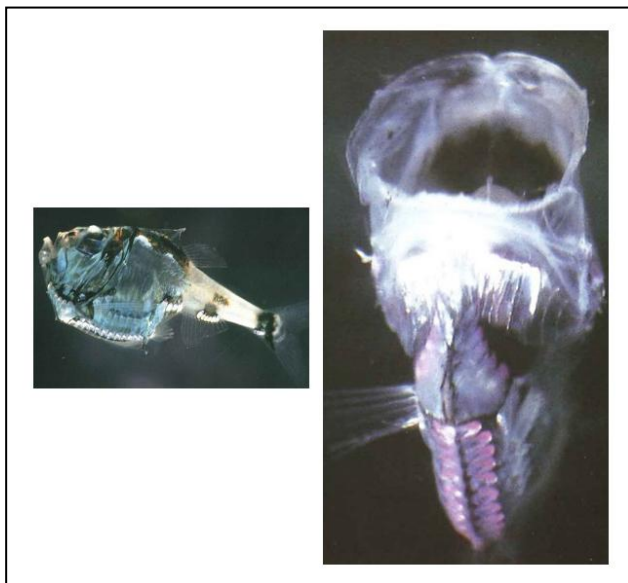
Secondo Genovese (1966), *«l'aspetto più singolare, che costituisce forse l'attributo più appariscente dei pesci abissali, è dato dagli occhi e dagli organi luminosi. [...] I cristallini sono grossi e sferici e disperdono la luce invece di farla convergere; [...] L'immagine che si ha è molto confusa e vaga e spesso gli occhi sono accomodati per una visione molto da vicino. Sembra quindi che essi servano solo a percepire meglio brevi bagliori. [...] gli abissi oceanici non sono assolutamente bui, ma debolmente rischiarati da una luce di origine animale. Essa è prodotta da un processo di chemiluminescenza determinato dall'ossidazione di una sostanza chiamata luciferina, mediante l'intervento dell'enzima luciferasi».*

Gli studi su questi organismi sono stati particolarmente dettagliati, sia mediante la raccolta sulla spiaggia (Genovese et al., 1971) o in mare (Zagami et al., 1992) per la loro classificazione sistematica e lo studio della distribuzione e per esperi-

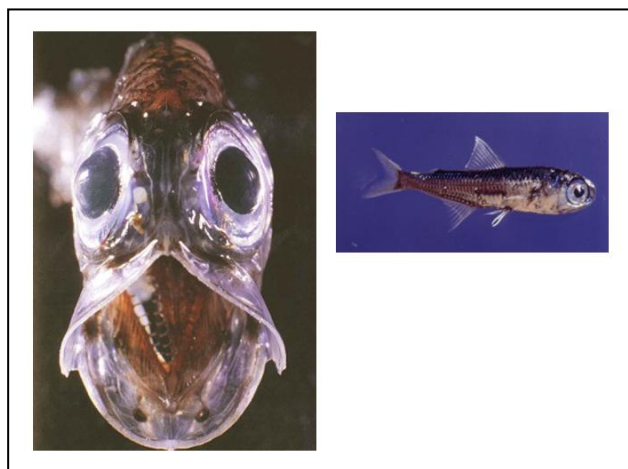
menti di fisiologia sui fotofori (Baguet, 1995). Una segnalazione a parte merita la Campagna di osservazioni in situ effettuate da bordo del mesoscafo "Forel" nel Maggio 1979 (Baguet et al, 1983; Genovese et al, 1985; Guglielmo et al., 1994). In particolare, mediante opportune tecniche (Baguet e Christophe, 1983) è possibile stimolare l'emissione di luce ed evidenziare in laboratorio su materiale fresco i fotofori "attivi" e la loro ampia distribuzione sul corpo (caratteristica della singola specie) anche all'interno della bocca; da notare come la cavità boccale, apparentemente piccola a riposo, presenti ampie dimensioni in fase di predazione (figure 39, 40 e 41)



**Figura 39.** Esemplari di *Chauliodus sloani* con la messa in evidenza mediante opportune tecniche dei fotofori presenti anche all'interno della bocca. (Foto Fernand Baguet)

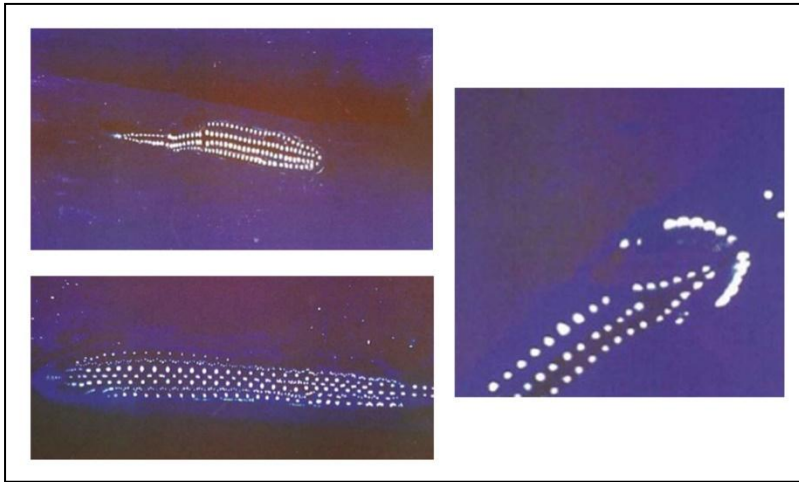


**Figura 40.** Esemplare di *Argyropelecus hemigymnus* con la messa in evidenza mediante opportune tecniche dei fotofori e particolare delle dimensioni della bocca in fase di apertura per la predazione. (Foto Fernand Baguet)

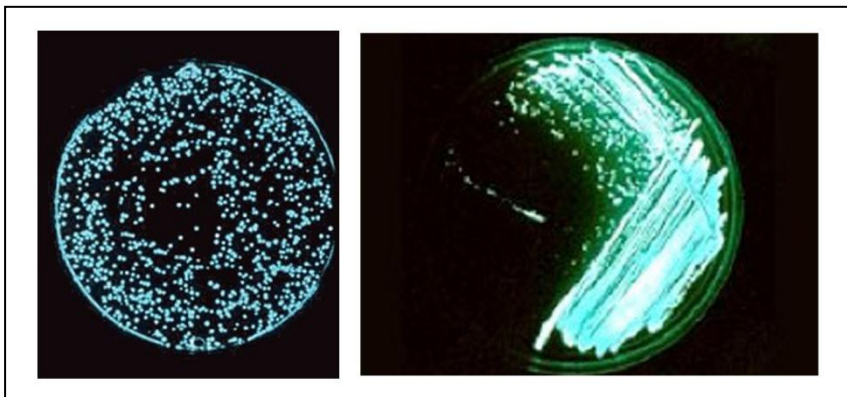


**Figura 41.** Esemplare di *Myctophum punctatum* e particolare delle dimensioni della bocca in fase di apertura per la predazione. Sono evidenti i fotofori, non attivi, all'interno della bocca. (Foto Francesco Costa)

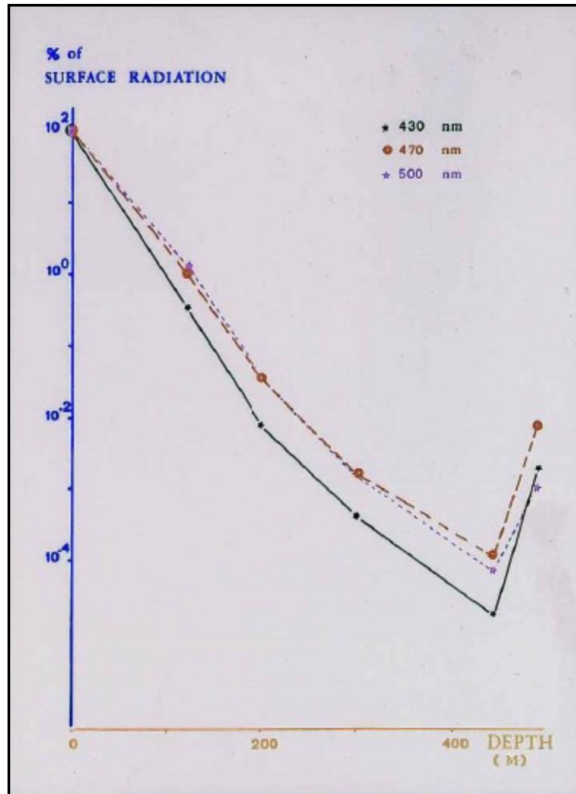
La luminescenza dei fotofori dei pesci (figura 42) come pure dei batteri luminosi (figura 43), distribuiti anch'essi (Ruggeri et al., 2010) alle profondità elettive di tali pesci, determina la persistenza di un chiarore sensibile e misurabile al variare della profondità (figura 44), come riscontrato nel corso delle immersioni con il mesoscafo "Forel" (Baguet et al., 1983, Genovese et al., 1985).



**Figura 42.** Fantasia di luce dai fotofori. (Foto Fernand Baguet)



**Figura 43.** Colonie di batteri luminosi su piastre di specifico terreno di coltura (SWC)



**Figura 44.** Penetrazione della luce (% radiazione superficiale) alle lunghezze d'onda indicate (430, 470, 500 nm) misurata in Mar Ionio durante la Campagna di immersioni del mesoscafo Forel (Genovese et al., 1985)

Le sensazioni scritte sul diario delle immersioni dal Prof. S. Genovese, meglio del grafico, possono descrivere quanto visto: «Durante le immersioni[...]gli strumenti di misurazione mostravano che l'intensità luminosa continuava a diminuire progressivamente fino a circa 450m. Procedendo con l'immersione, con gran sorpresa degli osservatori, i valori risalivano per raggiungere il massimo a 500m: a questa profondità, infatti, il livello di luce era intenso come quello registrato intorno ai 200m. [...]Dopo lo spegnimento dei riflettori l'acqua era simile a un firmamento visto di notte, costellato di stelle che si muovono in tutti i sensi. Pesci luminosi passavano allo zenith della cupola della torretta, il loro ventre emetteva una luce continua o intermittente. [...]»

## **8. Gli organismi migratori**

Lo Stretto di Messina rappresenta un punto cruciale per la migrazione di numerose specie, trovandosi lungo una delle principali direttrici del Mar Mediterraneo. Tra questi, certamente i più rilevanti, da un punto di vista economico ed ambientale, sono i grandi pelagici, cioè il Tonno (*Thunnus thynnus*), l'Alalunga (*Thunnus alalunga*), la Palamita (*Sarda sarda*), l'Aguglia imperiale (*Tetrapturus belone*) ed il Pescespada (*Xiphias gladius*). Proprio la "ricchezza" trofica dello Stretto determina che questi pesci transitino in acque superficiali e possano essere catturati con le particolari barche chiamate "passerelle" o "feluche" attive solo in questa parte del Mar Mediterraneo. Da segnalare ancora che solo nello Stretto, pur se con attrezzi diversi, è possibile catturare il Tonno lungo tutto l'arco dell'anno e di tutte le classi d'età (dalle forme giovanili agli organismi adulti) poiché sarebbe presente una popolazione "stanziale" che si muove periodicamente tra i due mari Tirreno e Ionio. Si consideri, ancora che lo Stretto è un punto di passaggio obbligato per le migrazioni e gli spostamenti dei Cetacei, probabilmente il più importante nel Mar Mediterraneo in termini di diversità di specie che vi transitano, tra cui sono da segnalare oltre a tutte le specie di Delfinipresenti in tale bacino, le Balenottere e particolarmente i Capodogliche attraversano lo Stretto per andare probabilmente anche a riprodursi nell'area delle Isole Eolie.

Infine, è da evidenziare la presenza di Selacei che migrano attraverso lo Stretto di Messina. Tra questi *Carcharodon carcharias*(Squalo bianco) ed *Hexanchus griseus* (Squalo capopiatto), specie che (Iaria, com. pers.) si riscontra (figura 45) nelle notti di buio di luna a profondità comprese fra 15 e 30 metri in specifiche zone dello Stretto lungo la costa siciliana, tra Paradiso e S. Agata.



**Figura 45.** *Hexanchus griseus*(Squalo capopiatto). (Foto Gianmichele Iaria)



## **9. Considerazioni finali**

Lo Stretto di Messina, ecosistema unico al mondo ed ubicato al centro del Mar Mediterraneo, è il punto di contatto tra le due parti occidentale ed orientale di tale bacino. Presenta biocenosi uniche ed organismi animali e vegetali estremamente rari ed è un grande serbatoio di biodiversità. È rotta migratoria per decine di specie di pesci (molti di interesse commerciale) e cetacei diretti nel Mar Tirreno meridionale, alcune specie anche per ragioni genetiche. Per le sue peculiarità e per gli organismi animali e vegetali che in esso vivono è considerato come una sorta di "isola atlantica" al centro del Mar Mediterraneo.

Per le ragioni esposte nella presente nota, dobbiamo imparare ad avere maggiore cura di questo "gioiello" da salvaguardare e tramandare alle generazioni future.

## **10. Ringraziamento**

Un sincero grazie a Nunziacarla Spanò e Salvatore Giacobbe per il contributo nella revisione critica di alcune parti del manoscritto, per le pluriennali discussioni sullo Stretto di Messina e per avere concesso una parte della documentazione fotografica. Grazie anche a Letterio Guglielmo per le utili ed esaustive discussioni sui Mictofidi e sulle immersioni del mesoscafo "Forel". Allo stesso modo desidero ringraziare Francesco Costa ed Andrea Potoschi per avere cortesemente fornito ulteriori significative foto esposte nella presente nota. Un ringraziamento particolarmente sentito a Gianmichele Iaria per aver fornito ulteriore documentazione e per l'amichevole pazienza nell'affrontare lunghe discussioni su questo meraviglioso ambiente. Un doveroso e sincero grazie a Marco Graziano per il prezioso ed insostituibile aiuto nella preparazione di tabelle e figure. Infine, un particolare ringraziamento a tutto il Comitato Scientifico della "Summer School SPAIS" 2016 e segnatamente al Prof. Michele A. Floriano, non solo per l'invito e la cordiale ospitalità a Marsala in un contesto motivatamente attivo ed interessato al dibattito ma soprattutto per avermi invogliato a scrivere una più recente revisione delle conoscenze scientifiche sullo Stretto di Messina.

## **Bibliografia**

- [1] Baguet F. (1995). Bioluminescence of deep-sea fishes in the straits of messina. In L. Guglielmo, A. Manganaro, E. De Domenico, (Eds.), *The Straits of Messina Ecosystem* (pp. 203–212).
- [2] Baguet F., & Christophe B. (1983). Adrenergic stimulation isolated photophores of *Maurolicus muelleri*. *Comparative Biochemistry Physiology*, 75C, 79–84.
- [3] Baguet F., Piccard J., Christophe B., Mareshal G. (1983). Bioluminescence and luminescent fish in the straits of Messina from the mesoschaph "Forel". *Marine Biology*, 74, 221–229.



- [4] Battaglia P., Andaloro F., Esposito V., Granata A., Guglielmo L., Guglielmo R., Musolino S., Romeo T., Zagami G. (2016). Diet and trophic ecology of the lantern fish *Electrona risso* (Cocco 1829) in the Strait of Messina (central Mediterranean Sea) and potential resource utilization from the Deep Scattering Layer (DSL). *Journal of Marine Systems*, 159, 100–108. doi: 10.1016/j.jmarsys.2016.03.011
- [5] Berdar A., Giacobbe S., Leonardi M. (1982). Prima segnalazione per il Mediterraneo di *Corolla spectabilis* Dall, 1871 (Thecosomata). *Boll. malacologico*, 18(1–4), 35–40.
- [6] Bonanno A., De Domenico F., Profeta A., Spanò N. (2004). The first finding of *Portunus pelagicus* (Decapoda, Brachyura) in the Straits of Messina (Central Mediterranean Sea). *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, 37, 495.
- [7] Bottari C., Carveni P., Giacobbe S., Spanò N. (2005). Genesis and geomorphologic and ecological evolution of the Ganzirri salt marsh (Messina, Italy). *Quaternary International*, 140–141, 150–158.
- [8] Cavallaro G. (1987). I pesci Mictofidi dello Stretto di Messina. In Di Geronimo, Barrier, Mantenat (Eds), *Le Detroit de Messine, Evolution Tectono-Sedimentaire Recente (Pliocene et Quaternaire) et Environment Actuel*. Paris: Doc. Et Trav. IGAL, 11, (pp. 249–251).
- [9] Colantoni P. (1987). Marine geology of the Strait of Messina In Di Geronimo, Barrier, Mantenat (Eds), *Le Detroit de Messine, Evolution Tectono-Sedimentaire Recente (Pliocene et Quaternaire) et Environment Actuel*. Paris: Doc. Et Trav. IGAL, 11, (pp. 191–209).
- [10] Cortese G., & De Domenico E. (1990). Some Considerations on the Levantine Intermediate Water Distribution in the Straits of Messina. *Boll. Oceanol. Teor. Appl.*, 8(3), 197–207.
- [11] Costa F. (1991). *Atlante dei pesci dei mari italiani*. Milano: Mursia Editore, (pp. 1–430).
- [12] De Domenico E. (1979) Le acque costiere della Sicilia e della Calabria. *Atti del Convegno sulla Eutrofizzazione in Italia*, Roma 3-4 ottobre 1978, Collana P.F. "Promozione della Qualità dell'Ambiente", AC/2/60, (pp. 257–267).
- [13] De Domenico E. (1987). Caratteristiche fisiche e chimiche delle acque nello Stretto di Messina. In Di Geronimo, Barrier, Mantenat (Eds), *Le Detroit de Messine, Evolution Tectono-Sedimentaire Recente (Pliocene et Quaternaire) et Environment Actuel*. Paris: Doc. Et Trav. IGAL, 11, (pp. 225–235).
- [14] De Domenico M., De Domenico E., Cortese G., Pulicanò G. (1988). Variazione spazio-temporale di nutrienti, clorofilla e carica microbica nelle acque dello Stretto di Messina. In *Atti 8° Congresso Ass. Ital. Oceanol. Limnol. (AIOL)*, Pallanza, (pp. 337–355).
- [15] De Domenico E., Cortese G., Pulicanò G. (1995). Chemical characteristics of waters in the Straits of Messina. In L. Guglielmo, A. Manganaro, E. De Domenico, (Eds.), *The Straits of Messina Ecosystem* (pp. 155–168).

- [16] De Domenico M. (1995). Distribution of microbial heterotrophic communities in the Straits of Messina. In L. Guglielmo, A. Manganaro, E. De Domenico, (Eds.), *The Straits of Messina Ecosystem* (pp. 145–154).
- [17] Defant A. (1940). Scilla e Cariddi e le correnti di marea nello Stretto di Messina. *Geofis. Pura Appl.*, 2, 93–112.
- [18] Fredij G., & Giaccone G. (1987). Bionomie des fonds a Laminaires du Detroit de Messine. In Di Geronimo, Barrier, Mantenat (Eds), *Le Detroit de Messine, Evolution Tectono-Sedimentaire Recente (Pliocene et Quaternaire) et Environment Actuel*. Paris: Doc. et Trav. IGAL, 11, (pp. 237–238).
- [19] Genovese S. (1966). La vita negli abissi marini. *Le Scienze*, 3, (pp. 325–333).
- [20] Genovese S., Berdar A., Guglielmo L. (1971). Spiaggiamenti di Fauna abissale nello Stretto di Messina. *Atti Soc. Peloritana*, 17, 331–370.
- [21] Genovese S., Guglielmo L., Ianora A., Scotto Di Carlo B. (1985). Osservazioni biologiche con il mesoscafo "Forel" nello Stretto di Messina. *Archo. Oceanogr. Limnol.*, 20, 1–30.
- [22] Giacobbe S., & Leonardi M. (1987). Les fonds a Pinna du Detroit de Messine. In Di Geronimo, Barrier, Mantenat (Eds), *Le Detroit de Messine, Evolution Tectono-Sedimentaire Recente (Pliocene et Quaternaire) et Environment Actuel*. Paris: Doc. et Trav. IGAL, 11, (pp. 253–254).
- [23] Giacobbe S., & Rinelli P. (1992). Ecological notes on *Ophiactis balli* (Thomson) from populations of *Errinaaspera* in the Straits of Messina. In Scalera-Liaci & Canicatti (Eds). Balkema, Rotterdam. *Echinoderm Research*, 202.
- [24] Giacobbe S., & Spanò N. (1996). New records of *Albunea carabus* (L., 1758) in the Mediterranean Sea. *Crustaceana* 69(6), 719–726.
- [25] Giacobbe S., & Spanò N. (2001). The *Pilumnus inermis* species in the Southern Tyrrhenian Sea and Straits of Messina (Central Mediterranean): distribution and ecology. *Crustaceana*, 74(7), 659–672.
- [26] Granata A, Brancato G, Sidoti O., Guglielmo L. (2001). Energy flux in the South Tyrrhenian deep-sea ecosystem: role of mesopelagic fishes and squids. In Faranda F.M., Guglielmo L. and G. Spezie (Eds) "Mediterranean Ecosystem: Structures and Processes", Springer Verlag, (pp. 197–207).
- [27] Guglielmo L., Crescenti N., Vanucci S. (1994). Lo Stretto di Messina visto dal mesoscafo "F. A. Forel". *Bollettino della Società Adriatica di Scienze*, 75, 209–227.
- [28] Istituto Idrografico della Marina (2008). Tavole di Marea e delle Correnti di Marea 2009. Pubbl. I.I., n° 3133, Genova, (pp. 1–90).
- [29] Longo F. (1882). Il Canale di Messina e le sue correnti, con appendice sui pesci che lo popolano. Ribera (Ed).
- [30] Marabello F., Guglielmo L., Granata A., Sidoti O. (1996). Studi preliminari sulle abitudini alimentari di *Todarodes sagittatus* (Cephalopoda) nel Tirreno meridionale. In G. Albertelli, A. De Maio & M. Piccazzo (Eds), *Atti XI Congresso AIOL, Sorrento*, (pp. 271–278).

- [31] Mosetti F. (1988). Some News on the Currents in the Straits of Messina. *Boll. Oceanol. Teor. Appl.*, 6(3), 119–201.
- [32] Nesteroff W.D., & Rawson M.(1987). Dynamic of modern sediments in the Straits of Messina (Sicily) and South-West Calabria.In Di Geronimo, Barrier, Mantenat (Eds),*Le Detroit de Messine, Evolution Tectono-Sedimentaire Recente (Pliocene et Quaternaire) et Environment Actuel*. Paris: Doc. et Trav. IGAL,11, (pp. 211–233).
- [33] Ribaud P. (1825). Trattato teorico, pratico e storico sulle correnti ed altre particolarità e sui fenomeni che hanno luogo nel Canale di Messina. Napoli.
- [34] Ridente D., Martorelli E., Bosman A., Chiocci F. L. (2014) High-resolution morpho-bathymetric imaging of the Messina Strait (Southern Italy). New insights on the 1908 earthquake and tsunamis. *Geomorphology*, 208, 149–159.
- [35] Rinelli P., Spanò N., Giacobbe S. (1999). Alcune osservazioni su crostacei decapodi ed echinodermi dei fondi a *Errina aspera* dello Stretto di Messina. *Biol. Mar. Medit.*, 6(1), 430–432.
- [36] Ruggeri G., Borghini M., Ribotti A., Milici M., Papale M., Sorgente R., De Domenico M., De Domenico E. (2010) Luminous marine bacteria and water masses distribution in the central Mediterranean Sea (Cruise Sicily09).*Biologia Marina Mediterranea*, 17(1), 370-371.
- [37] Scotto Di Carlo B., Costanzo G., Fresi E., Guglielmo L., Ianora A. (1982). Feeding ecology and stranding mechanisms in two lanternfishes (*Hygophum benoiti* and *Myctophum punctatum*). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 9, 13–24.
- [38] Selli R., Colantoni P., Fabbri A., Rossi S., Borsetti A.M., Gallignani P (1978). Marine Geological Investigation on the Messina Strait and its Approaches. *Giorn. di Geologia* (2), 42, 2, 1–70.
- [39] Smiriglio, C., Mariottini, P., Giacobbe, S. (2016).*Jujubinus errinae* n. sp. (Gastropoda trochidae) from the Strait of Messina, Mediterranean Sea. *Biodiversity Journal*, 7(1), 59–66.
- [40] Spanò N. (1998). Crustacea Decapoda distribution in the Messina Straits. *Journ. Nat. Hist.*, 32, 1697–1705.
- [41] Spanò N. (2002). Presenza di *Parthenope expansa* (Decapoda: Parthenopidae) nello Stretto di Messina. *Biol. Mar. Medit.*, 9(1), 645–646.
- [42] Spanò N., Rinelli P., Ragonese S. (1999). First finding of *Albunea carabus* (Decapoda - Anomura) along the southern coasts of Sicily (Central Mediterranean Sea). In F. Schram and J.C. von Vaupel Klein, BRILL Leiden (Ed.). *Crustaceans and the Biodiversity Crisis*, (pp. 395–404).
- [43] Tomasino M.(1995). The Exploitation of Energy in the Straits of Messina.In L. Guglielmo, A. Manganaro, E. De Domenico, (Eds.), *The Straits of Messina Ecosystem*, (pp. 49–60).
- [44] Vercelli F. (1925). Crociere per lo studio dei fenomeni dello Stretto di Messina (I). Il regime delle correnti e delle maree nello Stretto di Messina. Commissione Internazionale del Mediterraneo, *Off. Grafiche Ferrari*, Venezia, (pp. 1–209).

- [45] Vercelli F., & Picotti M. (1926). Crociere per lo studio dei fenomeni dello Stretto di Messina (II). Il regime chimico-fisico delle acque nello Stretto di Messina. Commissione Internazionale del Mediterraneo, *Off. Grafiche Ferrari*, Venezia, (pp. 1-161).
- [46] Zagami G., Badalamenti F., Guglielmo L. (1992) Dati preliminari sul valore energetico dei più comuni pesci mesopelagici dello Stretto di Messina. *OEBALIA*, 17, 165-168.

# Acqua, mente e cervello

**Daniele Lo Coco**

U.O.C. Neurologia, Dipartimento di Neuroscienze, Ospedale Civico, Di Cristina e Benfratelli - ARNAS, Palermo, Italy

E-mail: [danielelococo@yahoo.com](mailto:danielelococo@yahoo.com)

**Abstract.** Desta sorpresa apprendere che il sistema nervoso centrale è composto per l'80% di acqua e che il 20% di quest'acqua è localizzata all'esterno delle cellule. L'acqua trasporta l'ossigeno ed i nutrienti all'interno del cervello, mantiene il volume ematico e permette la conduzione degli impulsi elettrici effettori verso i muscoli del corpo e dagli organi sensitivi, come occhi ed orecchie, al cervello affinché possano essere convertiti in emozioni, memoria ed apprendimento. Subito dopo l'ossigeno, l'acqua è il secondo elemento più importante per la funzionalità cerebrale ed è sufficiente una disidratazione del 2% per ridurre le performance cerebrali causando numerosi sintomi come fatica mentale, problemi di memoria, confusione, cefalea, cambiamenti di umore. All'interno dell'acqua sono contenute le proteine e le particelle di sodio, potassio, calcio e cloro, in forma ionica, cioè dotate di carica elettrica. I loro movimenti attraverso la membrana cellulare, sfruttando degli appositi canali ionici, permettono la creazione e la conduzione dell'impulso nervoso, elemento base della comunicazione tra i neuroni e le reti che essi formano. L'acqua può pertanto essere considerata principio fondamentale di vita, elemento cardine del nostro pensiero e del nostro agire, mattone costitutivo della nostra mente e del nostro cervello.

**PACS codes:** neuroscience and nervous system (87.19)

## 1. Introduzione

In questa relazione ci occuperemo di una delle molecole che compongono gli organismi viventi, ed in particolare di quella di gran lunga più abbondante, cioè l'acqua, che costituisce dal 50% al 95% in peso di ogni sistema vivente funzionante. La vita sul nostro pianeta è cominciata nell'acqua, e oggi, ovunque si trovi acqua allo stato liquido, sono presenti anche forme di vita, inclusi organismi uni-

cellulari, alghe, batteri, etc. L'acqua è il liquido più comune sulla Terra ed i tre quarti della superficie terrestre sono ricoperti dall'acqua. Infatti, se la superficie della Terra fosse del tutto pianeggiante, si verrebbe a trovare a 2500 metri di profondità nell'acqua. Il nostro stesso organismo è composto per il 60-70% di acqua, distribuita sia all'interno che all'esterno delle cellule che lo compongono. Non fa eccezione il sistema nervoso centrale (SNC), quella porzione del nostro organismo composta dall'encefalo (cervello, tronco encefalico e cervelletto) e midollo spinale, sede del controllo dell'attività volontaria e riflessa, ma anche dell'immaginazione, del pensiero, della memoria, delle emozioni. A livello del SNC la percentuale di acqua può arrivare anche oltre l'80% ed il 20% di quest'acqua è localizzata all'esterno delle cellule. L'acqua, in quanto componente principale del siero ematico, di cui rappresenta il 91% circa, veicola l'ossigeno ed i nutrienti all'interno del cervello e permette di mantenere il volume ematico. Subito dopo l'ossigeno, l'acqua è il secondo elemento più importante per la funzionalità cerebrale ed è sufficiente una disidratazione del 2% per ridurre le performance cerebrali causando numerosi sintomi come fatica mentale, problemi di memoria, confusione, cefalea, cambiamenti di umore.

## **2. Uno sguardo al microscopio: l'acqua intra ed extracellulare**

A livello cellulare microscopico, circa il 70% del peso totale di una cellula è costituito da acqua, mentre solo il restante 30% circa è costituito da macromolecole (proteine, acidi nucleici e polisaccaridi), zuccheri semplici, lipidi, ioni organici, amminoacidi ed altre molecole di piccole dimensioni.

Anche nei neuroni (le cellule nervose principali componenti del cervello, fondamentali per la generazione e propagazione degli impulsi nervosi) e nelle cellule gliali, tali proporzioni vengono mantenute e la percentuale di acqua può variare dal 70% al 90% a seconda del citotipo specifico. L'acqua è contenuta all'interno del nucleo, costituisce la componente principale del citoplasma e del liquido contenuto all'interno degli organelli citoplasmatici. La membrana della cellula, o membrana plasmatica, separa la cellula dal mondo esterno ed è il confine funzionale della cellula stessa, con funzione di protezione e scambio di sostanze chimiche fra l'interno e l'esterno. Tutti gli scambi che la cellula ha con lo spazio esterno devono necessariamente passare per la membrana o agire attraverso di essa. La membrana è molto sottile, simile ad una bolla di sapone, ed è formata da acidi grassi, i quali compongono anche la pellicola esterna. Varie molecole di proteine sono disseminate per tutta la membrana e risultano letteralmente sospese in essa. Queste molecole proteiche hanno catene chimiche laterali che tendono a sporgere dalla membrana, dall'esterno o dall'interno. Tali molecole proteiche e le loro catene laterali costituiscono i recettori chimici sulla membrana cellulare, capaci di

riconoscere una particolare sostanza chimica. Se tale sostanza è presente all'esterno della cellula, sue molecole potranno interagire con le molecole proteiche nella membrana cellulare come due pezzi di un incastro, o come una chiave che si adatta ad una sola serratura, determinando vari mutamenti nella membrana cellulare e nella cellula. Tale processo è alla base della trasmissione dell'informazione da un neurone all'altro, ed eventualmente all'organo effetttore, come per esempio il muscolo.

### **3. L'impulso nervoso**

Un'altra proprietà centrale della membrana della cellula nervosa è comune anche ad altre membrane cellulari: la presenza di minuscoli pori o canali che consentono il passaggio attraverso la membrana di determinate molecole. Infatti, nell'acqua contenuta sia all'interno che all'esterno delle cellule neuronali sono disciolti numerosi ioni organici, fra cui il sodio, il potassio, il calcio, il cloro, i cui livelli sono mantenuti in equilibrio tramite una serie di canali passivi selettivi. L'*impulso nervoso* è costituito da un rapido movimento di queste particelle chimiche attraverso la membrana dell'assone, quella lunga fibra che fuoriesce dal corpo cellulare specializzata nella trasmissione delle informazioni efferenti. Il neurone è infatti l'unità funzionale del cervello: esso riceve informazioni attraverso i dendriti, le elabora nel corpo cellulare e le trasmette ad altri neuroni e ad altre cellule lungo il suo assone. L'assone, nella sua porzione finale, si suddivide in un certo numero di piccole fibre dotate di vari terminali. Ciascuno di questi forma una connessione funzionale con un'altra cellula, la *sinapsi*. La principale particella chimica che attraversa la membrana dell'assone nell'impulso nervoso è l'atomo di sodio, nella forma di atomo carico, cioè allo stato di ione. Per comprendere, tuttavia, il concetto di impulso nervoso è necessario introdurre il concetto di *potenziale di riposo* e sottolineare che, sebbene la componente principale e preponderante sia l'acqua, la sostanza interna dell'assone ed il liquido extracellulare hanno una composizione chimica del tutto diversa. La sostanza all'interno dell'assone contiene, per esempio, molte molecole proteiche, anch'esse in forma ionica ed a carica elettrica negativa, e pochissimo sodio. Il liquido esterno, invece, ha poche proteine ma una considerevole quantità di sodio, a carica elettrica positiva. Ne risulta perciò una differenza di potenziale attraverso la membrana del neurone, con l'interno che è negativo rispetto all'esterno. Questa differenza di potenziale, detta *potenziale di riposo*, è sorprendentemente grande, quasi un decimo di volt. L'evento fondamentale nell'impulso nervoso è l'ingresso di molecole di sodio attraverso la membrana plasmatica. Queste molecole passano attraverso i piccoli canali presenti nella membrana. Di solito questi canali del sodio sono chiusi, ma quando si sviluppa l'impulso nervoso si aprono per breve tempo per consentire



l'ingresso del sodio, in quanto il loro stato di apertura e chiusura è controllato dalla differenza di potenziale, che agisce come un interruttore elettrico. Questi canali sono pertanto detti "voltage-dipendenti". Il potenziale all'interno della membrana in quel punto, a seguito dell'ingresso dello ione sodio, da negativo quale era, diventa positivo, generando un cosiddetto "potenziale d'azione" e determinando l'apertura di altri canali del sodio voltage-dipendenti presenti nelle zone adiacenti della membrana cellulare. L'impulso nervoso passa così da quel punto al successivo, e poi ancora al successivo, via via lungo tutto l'assone, permettendone la propagazione in maniera passiva. La successiva chiusura dei canali per il sodio voltage-dipendenti e l'apertura di canali per il potassio voltage-dipendenti, con conseguente fuoriuscita di potassio, aiuta a ripristinare il potenziale di membrana iniziale.

In condizioni normali il potenziale d'azione comincia all'inizio dell'assone, dove questo si diparte dal corpo cellulare, e, propagandosi lungo l'assone, perviene ai suoi terminali sinaptici che lo collegano con altri neuroni. Ma come ha inizio? Il neurone è composto da molti dendriti, cioè quei prolungamenti citoplasmatici con il compito di ricevere le terminazioni assonali di altri neuroni. I dendriti ricevono in ogni istante elevate quantità di informazioni sotto forma di stimoli chimici a livello delle connessioni sinaptiche che li connettono agli assoni di altri neuroni. Grazie ad un meccanismo simile al precedente, collegato con l'apertura di canali ionici, a livello di queste connessioni sinaptiche si generano piccoli mutamenti del potenziale elettrico all'interno della membrana plasmatica. Ma il corpo cellulare ed i dendriti non hanno, tipicamente, canali del sodio voltage-dipendenti, tranne che nell'assone. Così, quando il potenziale di membrana del corpo cellulare raggiunge un valore interno positivo maggiore di quanto basta rispetto al valore di riposo, i più vicini tra i canali del sodio controllati dal potenziale sono quelli all'inizio dell'assone, che conseguentemente si aprono per primi, e l'impulso nervoso si sviluppa a questo livello per propagarsi poi lungo tutto l'assone fino alle terminazioni sinaptiche. Anche se l'impulso nervoso per operare non richiede energia biologica, è necessario un certo quantitativo di energia per mantenersi. Infatti, all'interno della membrana della cellula opera un altro meccanismo, denominato pompa ionica, che provvede a riportare all'esterno gli ioni sodio attraverso la membrana plasmatica scambiandoli con lo ione potassio. Questo meccanismo opera molto più lentamente dell'impulso nervoso ed è sempre all'opera per espellere ioni sodio e per far ciò deve utilizzare una quantità considerevole di energia, sotto forma di adenosintrifosfato (ATP), fornita dai mitocondri. A livello delle terminazioni sinaptiche assumono maggiore importanza, invece, i canali voltage-dipendenti per il calcio, anch'esso carico positivamente, il cui ingresso innesca una serie di processi intracellulari che culminano con la libe-

razione da parte delle vescicole sinaptiche dei neurotrasmettitori, quelle molecole fondamentali per la propagazione di un impulso da una cellula all'altra. Il neurotrasmettitore, liberato nello spazio sinaptico può infatti interagire con il recettore proteico presente a livello della terminazione post-sinaptica. Da questa interazione scaturiscono dei cambiamenti nella cellula effettrice che possono essere associati all'apertura di canali ionici specifici o all'attivazione di proteine intracellulari chiamate secondo messaggero, capaci a loro volta di innescare cascate di attivazione proteica nella cellula post-sinaptica. Questa complessa interazione cellulare è alla base dello scambio di informazioni tra le cellule nervose e costituisce il mattone fondamentale per le funzioni, anche le più complesse, del sistema nervoso.

#### **4. Il liquido cefalo-rachidiano e la barriera emato-encefalica**

L'acqua, oltre a costituire la componente principale del liquido intra ed extracellulare, è anche il principale costituente del liquido cefalo-rachidiano (o *liquor*), contenuto all'interno della cavità cranica e spinale. Il liquor è un importante fattore determinante della composizione del liquido extracellulare che circonda i neuroni e la glia del SNC. La maggior parte del liquor è contenuta all'interno dei quattro ventricoli cerebrali e viene secreto principalmente dai plessi corioidei dei ventricoli laterali, costituiti da reti di capillari circondati da tessuto epiteliale. Il liquor fuoriesce dai ventricoli laterali nel terzo ventricolo attraverso i forami inter-ventricolari (di Monro) e dal terzo ventricolo passa nel quarto ventricolo attraverso l'acquedotto cerebrale di Silvio e, quindi, nello spazio subaracnoideo attraverso i forami di Megendie e Luschka. Lo spazio subaracnoideo è quello spazio compreso tra l'aracnoide e la pia madre, le quali, insieme alla dura madre, formano le tre meningi, foglietti di rivestimento del SNC. All'interno dello spazio subaracnoideo il liquido discende nel canale spinale e sale verso la convessità cerebrale. Il liquor bagna quindi i solchi e le scissure della corteccia cerebrale seguendo le propaggini dello spazio subaracnoideo, che si estendono lungo i vasi sanguigni (chiamati *spazi di Virchow-Robin*). I soluti di basso peso molecolare diffondono liberamente tra il liquido extracellulare ed il liquor, a livello di questi spazi perivascolari e attraverso il rivestimento ependimale del sistema ventricolare, facilitando il movimento dei metaboliti dalla profondità degli emisferi agli spazi subaracnoidei e al sistema ventricolare. Il liquor viene riassorbito attraverso le *granulazioni del Pacchioni* o villi aracnoidei. Queste strutture sono riunite in grappoli e macroscopicamente appaiono come grossolane erniazioni della membrana aracnoidea attraverso la dura madre in direzione delle strutture venose cerebrali. Le granulazioni funzionano come valvole che permettono il flusso unidirezionale del liquor dagli spazi subaracnoidei al sangue venoso di tutti i costituenti

del liquor, incluso i composti di basso peso molecolare, le proteine, i microrganismi ed i globuli rossi. Nell'adulto la velocità di formazione del liquor è di circa 0,35 ml/min, cioè circa 500 ml/giorno, per cui tutto il liquor viene ricambiato da tre a quattro volte al giorno. La composizione del liquor è in equilibrio con quella del liquido extracellulare cerebrale e perciò è importante per il mantenimento della costanza dell'ambiente esterno dei neuroni e delle cellule gliali. Tale equilibrio è mantenuto grazie ad una barriera a permeabilità specifica tra sangue e SNC, chiamata *barriera emato-encefalica*, costituita attraverso l'interazione di alcune terminazioni astrocitarie (detti pedicelli, o *end feet*) con le cellule endoteliali dei vasi. Tale barriera è di estrema importanza per il funzionamento neuronale e per proteggere queste cellule quanto più possibile da variazioni eccessive dei livelli degli ioni extracellulari, di neurotrasmettitori e di fattori ormonali di accrescimento. In alcune condizioni patologiche si verifica un danno a carico della barriera emato-encefalica, la cui funzione viene gravemente compromessa, provocando un aumento del contenuto di acqua del SNC. Nell'*edema cerebrale citotossico* che si verifica, per esempio, in corso di ischemia cerebrale, l'edema insorge per lesione acuta delle cellule endoteliali, dei neuroni e della glia. Tali lesioni cellulari determinano l'arresto delle pompe delle membrane cellulari con conseguente accumulo di sodio ed acqua all'interno delle cellule. L'edema cerebrale di origine vasale, che si verifica spesso a livello delle regioni confinanti con le aree lese da un evento di natura ischemica, insorge invece per aumento del passaggio di ioni e proteine attraverso la barriera emato-encefalica, cui consegue un aumento del contenuto di acqua del tessuto cerebrale. Un'altra causa di edema citotossico è costituita dall'intossicazione da acqua conseguente ad una condizione di ipo-osmolarità sistemica acuta, provocata da eccessiva assunzione di acqua o da somministrazione intravenosa di soluzioni ipotoniche. L'iponatriemia, provocata, per esempio, da alterazioni della secrezione dell'ormone antidiuretico o da perdita eccessiva di sali per via renale da ipersecrezione di ormone atriale natriuretico, può determinare l'insorgenza di rigonfiamento cellulare e di edema cerebrale. In tali condizioni l'acqua si sposta dal comparto extracellulare a quello intracellulare.

## **5. Qual è la funzione del liquido cefalo-rachidiano?**

Il flusso del liquor, prevalentemente unidirezionale, dal sistema ventricolare allo spazio subaracnoideo circostante il midollo spinale e l'encefalo e, infine, ai seni venosi, è la via principale attraverso la quale vengono rimossi i metaboliti cerebrali che possono arrecare danno al tessuto nervoso. Il liquor fornisce anche una protezione meccanica al SNC, evitandone l'impatto con la scatola cranica quando il capo si muove. Esso permette al SNC di galleggiare ed in tal modo ne riduce il peso effettivo in situ a meno di 50 g. Il liquor funge, inoltre, da sistema linfatico

per il SNC e da veicolo per gli ormoni peptidici secreti dai neuroni ipotalamici, che agiscono a livello di siti disposti in strutture lontane dal SNC. Il pH del liquor, infine, influenza sia la ventilazione polmonare che il flusso ematico cerebrale, svolgendo pertanto un ruolo omeostatico.

Attraverso la barriera emato-encefalica, nel SNC entrano solo i composti lipofili di basso peso molecolare, in base al loro gradiente di concentrazione tra il sangue ed il SNC stesso, e la velocità di passaggio dipende dalla loro lipofilità (o idrofobicità). Tuttavia, ci sono delle molecole di fondamentale importanza per il funzionamento neuronale (per esempio glucosio ed amminoacidi) per le quali esistono sistemi di trasporto specifici. L'importanza di questi sistemi di trasporto può essere illustrata prendendo in esame l'amminoacido diidrossifenilalanina (DOPA), che è il precursore del neurotrasmettitore dopamina. La *Malattia di Parkinson* è caratterizzata dalla scomparsa dei neuroni dopaminergici e dalla drastica riduzione dei livelli cerebrali di dopamina. La gravità dei sintomi di questa malattia può essere ridotta mediante la somministrazione di L-DOPA, che viene veicolata dal sistema di trasporto degli amminoacidi neutri all'interno del SNC, dove viene convertita in dopamina. La somministrazione di dopamina, invece, non ha effetti terapeutici, perché questa sostanza non viene trasportata all'interno del SNC.

Negli ultimi 15 anni, inoltre, è stato scoperto che la barriera emato-encefalica è anche in grado di controllare e regolare, in condizioni fisiologiche, i livelli di acqua presenti all'interno del SNC. Tuttavia, l'acqua è una molecola polare e, a causa di queste proprietà chimico-fisiche, le molecole d'acqua si diffondono difficilmente attraverso le membrane biologiche. Affinché l'acqua possa attraversare una membrana, è quindi necessaria la presenza di canali proteici specifici per il trasporto dell'acqua. Tali canali sono chiamati acquaporine. Il trasporto dell'acqua, anche se ancora molti dettagli non sono conosciuti, sembra essere un trasporto passivo, cioè senza dispendio energetico, infatti, il passaggio dell'acqua da una parte all'altra della membrana, avviene secondo gradiente di concentrazione favorevole. A livello del SNC l'acquaporina più presente è l'acquaporina 4, espressa soprattutto a livello delle cellule gliali di citotipo astrocitario presenti a livello della barriera emato-encefalica, con funzione omeostatica e di regolazione dell'attività neuronale. Diversi recenti studi hanno mostrato che queste popolazioni astrocitarie sono capaci di determinare, grazie all'espressione di questo canale per il trasporto dell'acqua, un flusso di corrente che permette di velocizzare l'eliminazione dei detriti tossici e delle macromolecole dal liquido interstiziale contribuendo pertanto in maniera significativa all'omeostasi cerebrale. Tale sistema è stato pertanto definito *sistema glimfatico* e la sua perturbazione risulta coinvolta in numerose patologie come l'edema cerebrale ed alcune patologie au-

toimmuni. A tal proposito, recentissime scoperte scientifiche, pubblicate negli ultimi due - tre anni hanno evidenziato come la barriera emato-encefalica ed il sistema glinfatico siano coinvolti anche nella rimozione dei depositi extraneuronali di aggregati proteici contenenti proteina  $\beta$ -amiloide, le cosiddette placche di  $\beta$ -amiloide o placche senili, ritenute un tassello importante nella patogenesi della *Malattia di Alzheimer*. Uno squilibrio tra la produzione e la rimozione di queste placche senili, infatti, potrebbe essere alla base dell'accumulo di questi aggregati proteici, a loro volta responsabili della disfunzione e degenerazione delle cellule neuronali tipiche di questo processo patologico.

La pressione del liquor viene generalmente misurata mediante la puntura lombare, consistente nell'introduzione di un ago, per via cutanea, tra la quarta e la quinta vertebra lombare, nello spazio subaracnoideo lombare. Poiché il midollo spinale si estende solo fino alla prima vertebra lombare, non c'è alcun rischio di lederlo mediante questa procedura. Attraverso l'utilizzo di un manometro collegato all'ago è possibile rilevare la pressione del liquor, che in condizioni normali è compresa tra 5 e 15 mmHg. In alcune condizioni patologiche, come nei tumori cerebrali o nelle ostruzioni delle vie di deflusso del liquor, tuttavia, si verifica un aumento della pressione liquorale, che può avere effetti molto pericolosi sulle condizioni di salute del paziente. Per esaminare i fattori che regolano la pressione intracranica bisogna considerare il cranio ed il canale spinale come un sistema chiuso. Secondo la *dottrina di Monro-Kellie* un aumento del volume a livello di uno dei compartimenti della scatola cranica – tessuto cerebrale, sangue, liquor o liquidi cerebrali – deve essere associato ad una diminuzione di un altro comparto, oppure deve esserci un aumento della pressione intracranica, in quanto la scatola cranica fissa rigidamente il volume cranico totale. Le variazioni di pressione croniche possono venir temporaneamente compensate da un aumento del riassorbimento o da una diminuzione della formazione del liquor, ma quando questi meccanismi compensatori non riescono a controbilanciare efficacemente, la pressione intracranica aumenta ed il flusso ematico si riduce. L'*idrocefalo* è una condizione patologica caratterizzata da incremento del volume dei ventricoli cerebrali e può essere provocato da eccessiva secrezione di liquor, riduzione del suo riassorbimento o ostruzione delle sue vie di deflusso. L'*ipersecrezione* di liquor è una condizione rara e si verifica in certi tipi di tumori dei plessi corioidei (papillomi). La riduzione del riassorbimento del liquor si può verificare in tutte quelle condizioni che determinano un incremento della pressione venosa, come la trombosi e l'occlusione dei seni venosi cerebrali o una grave insufficienza cardiaca congestizia. La riduzione del riassorbimento del liquor è anche la causa dell'*idrocefalo comunicante*, nel quale cioè non si riscontra alcun ostacolo al flusso del liquor dai ventricoli cerebrali e tutti e quattro i ventricoli risultano dilatati. In questo caso si verifica una

riduzione del riassorbimento del liquor a seguito di un'ostruzione meccanica a livello delle granulazioni del Pacchioni provocata dalla presenza di un eccesso di proteine e di detriti cellulari. Nei bambini con questa patologia la pressione del liquor può non risultare innalzata in quanto le suture delle ossa craniche non si sono ancora fuse ed il cranio può quindi espandersi. La riduzione del riassorbimento del liquor è responsabile anche dell'*idrocefalo normoteso*, caratterizzato dalla triade sintomatologica costituita da disturbi della deambulazione, incontinenza sfinterica urinaria e declino cognitivo. In questa forma patologica il deficit cognitivo ha una caratteristica insolita, in quanto può venir alleviata drenando il liquor, anche se non tutti i paziente rispondono in maniera significativa a questo tipo di trattamento, per motivi ancora poco noti. L'ostruzione delle vie di deflusso del liquor può infine essere provocata da tumori, da malformazioni congenite o da reazioni cicatriziali. Alcune sedi anatomiche particolarmente vulnerabili sono il punto ristretto costituito dall'acquedotto di Silvio e gli sbocchi del quarto ventricolo con conseguente dilatazione delle strutture a monte. Come già detto, nelle prime fasi della vita, la volta cranica può allargarsi insieme ai ventricoli, ma dopo la fusione delle suture il volume della scatola cranica non può più variare e l'idrocefalo si sviluppa provocando riduzione del volume cerebrale. In molti casi in cui non è possibile rimuovere i fattori causali dell'idrocefalo, il liquor può venir deviato al di là del blocco o verso una nuova sede che ne consenta il riassorbimento, attraverso procedimenti chirurgici, tra cui lo shunt ventricolo-atriale, ventricolo peritoneale e lombo-peritoneale.

## **6. Conclusioni**

In conclusione, abbiamo osservato come l'acqua rappresenti una delle componenti principali del nostro organismo e del nostro SNC. L'acqua costituisce la componente preponderante del siero ematico e permette il trasporto di ossigeno e sostanze nutrienti verso le cellule neuronali. Abbiamo esaminato la distribuzione microscopica dell'acqua a livello intra ed extracellulare e le proprietà delle membrane neuronali che ne dividono e segnano i confini. Abbiamo analizzato le sostanze chimiche che si ritrovano in essa disciolta e gli effetti mirabolanti che le loro variazioni possono determinare, variazioni che sono alla base dell'interazione fra le varie reti neuronali, elemento cardine di tutte le funzioni del SNC fra cui il movimento corporeo, la percezione del mondo esterno, l'elaborazione delle emozioni e lo sviluppo dell'ideazione e della motivazione. Infine, abbiamo esaminato l'acqua come costituente del liquido cefalo-rachidiano ed abbiamo analizzato le sue proprietà, incluse le conseguenze disfunzionali che si possono verificare in ambito di patologia. L'acqua può pertanto essere considerata principio fondamen-

tale di vita, elemento cardine del nostro pensiero e del nostro agire, mattone costitutivo della nostra mente e del nostro cervello.

### **Bibliografia**

- [1] Haines D. (2012). *Neuroanatomy: An Atlas of Structures, Sections, and Systems (8<sup>th</sup> Edition)*. Philadelphia: Wolters Kluwer Health/Lippincott Williams & Wilkins.
- [2] Kandel, E.R., Schwartz, J.H., & Jessell, T.M. (2000). *Principles of Neural Science (4<sup>th</sup> Revised Edition)*. New York: McGraw-Hill Medical.
- [3] Iliff JJ, Nedergaard M. *Is there a cerebral lymphatic system?* Stroke. 2013 Jun; 44(6 Suppl 1):S93-5.
- [4] Badaut J, Lasbennes F, Magistretti PJ, Regli L. *Aquaporins in brain: distribution, physiology, and pathophysiology.* J Cereb Blood Flow Metab. 2002 Apr; 22(4): 367-78.
- [5] Nagelhus EA, Ottersen OP. *Physiological roles of aquaporin-4 in brain.* Physiol Rev. 2013 Oct;93(4):1543-62.
- [6] Kress BT, Iliff JJ, Xia M, Wang M, Wei HS, Zeppenfeld D, Xie L, Kang H, Xu Q, Liew JA, Plog BA, Ding F, Deane R, Nedergaard M. *Impairment of paravascular clearance pathways in the aging brain.* Ann Neurol. 2014 Dec; 76(6): 845-61.



# **Il valore dell'acqua in tempi di caos climatico. Strumenti didattici per un percorso educativo che connetta le scienze sperimentali alla società umana, in un'ottica di educazione allo sviluppo sostenibile**

**Matilde Mundula**

Università di Torino, Dipartimento di Filosofia e Scienze dell'Educazione

**E-mail:** matilde.mundula@unito.it; matilde.mundula@gmail.com

**Abstract.** Strumenti didattici che consentono agli studenti di costruire visioni integrate riguardanti questioni effettivamente complesse -come la gestione della risorsa *acqua*- possono motivare interesse e volontà di mettere in discussione i propri comportamenti. Un approccio allo studio di questa molecola, in cui le scienze sperimentali volgono lo sguardo verso la società umana, offre un contesto nel quale la riflessione - ampliata alle dimensioni economiche e della giustizia sociale - può condurre verso il traguardo delle competenze di cittadinanza attiva e consapevole.

Nell'articolo sono proposti alcuni strumenti utili per lavorare seconda questa prospettiva, sostenuti da una serie di domande - stimolo, pensate per avviare gli studenti alla ricerca di relazioni tra scienza e società, nello scenario di uno sviluppo sostenibile.

Learning tools that allow students to build integrated visions regarding indeed complex issues - such as the management of water resources - can motivate interest and willingness to question their own behavior. An approach to the study of this molecule, in which the experimental sciences turn our eyes to the human society, provides a context in which reflection - expanded to economic dimensions and social justice - can lead to get to skills for an active and informed citizenship. The article proposed some useful tools for working according to this perspective, supported by a series of questions - stimulus, designed to initiate students looking for relations between science and society, in the scenario of sustainable development.

## **Introduzione**

Il caos climatico, da molti ormai indicato come *cambiamento climatico*, sta producendo significativi effetti in tutto il mondo. Si tratta di una questione complessa, che ha origini altrettanto complesse e richiede urgenti azioni di contenimento degli effetti, ma ancor più di rimozione delle cause. La risorsa *acqua* risente delle conseguenze di tale situazione.

### **1. Il quadro teorico**

Il seguente quadro teorico introduce alcuni concetti che sostengono l'attività proposta e che non frequentemente fanno parte del bagaglio di esperienze cognitive e di formazione dei docenti. Non contiene, al contrario, richiami sui concetti fondanti l'insegnamento delle Scienze Sperimentali s.s.<sup>1</sup> o che riguardano i fondamenti pedagogici della professione *insegnante*.

#### *1.1. Lo sviluppo sostenibile e l'Educazione al cambiamento climatico*

Gradualmente correlato all'*etica* e alla *governance*, lo sviluppo sostenibile si fonda oggi sull'obiettivo di eradicare la povertà e promuovere il mantenimento della stabilità degli ecosistemi che sostengono la vita sulla Terra. Tali obiettivi si proiettano in uno scenario planetario dove alcuni problemi stanno diventando evidenti a ogni cittadino, a causa del fatto che il coinvolgimento in essi non avviene più solo attraverso notizie trasmesse dai *media*, ma attraverso l'esperienza diretta. Uno di essi è il caos climatico, gli effetti del quale - siano essi estati molte calde, o una prolungata siccità nel tempo, oppure eventi alluvionali improvvisi e devastanti o, ancora, l'innalzamento del livello delle acque degli oceani - colpiscono tutto il mondo. Contrastare tale fenomeno è urgente e richiede non solo l'impegno della comunità accademica o di quella politica, ma quello di tutti i cittadini. In questa prospettiva, si chiede alla scuola di svolgere il proprio ruolo di agente formativo attraverso interventi didattici che si configurano come *Educazione al Cambiamento climatico* e che fanno parte dello scenario *dell'Educazione allo Sviluppo sostenibile*. Essi devono potenziare conoscenze e processi cognitivi sviluppandoli nella prospettiva di costruire competenze per lo sviluppo sostenibile (Coggi & Ricchiardi, 2014).

#### *1.2. Le competenze per la sostenibilità*

---

<sup>1</sup>In questo contributo viene utilizzato il termine Scienze sperimentali s.s. per identificare le discipline denominate "scientifiche" prima che - nell'accezione comune - tale termine si ampliasse ad includere tutte quelle che presentano un corpo di conoscenze logicamente organizzate o strutturate e si cominciasse ad utilizzare definizioni come Scienze sociali, Scienze umane, ecc.

Per quanto riguarda le competenze, è noto come molte siano le definizioni per questo concetto. Rispetto a quelle che sostanziano un comportamento sostenibile vi è comunque una comune visione: si tratta in ogni caso di *competenze* che aiutano gli studenti:

- a riconoscere rapporti di connessione tra fenomeni che sono determinati dalla relazione Uomo-Natura;
- a proiettare le azioni dell'Uomo nel tempo e nello spazio (dal *breve* al *lungo-termine*, dal *locale* al *globale*), riconoscendone i possibili impatti sull'ambiente e sulla società;
- a rafforzare il senso di appartenenza di ognuno al Pianeta, partendo dalla dimensione del proprio territorio, dove agire come cittadino consapevole e appartenente a una *comunità* che è *sociale* e *ambientale* al tempo stesso;
- a trasformarsi effettivamente in cittadini *sostenibili* (Sterling, 2003; Mayer & Tschapka, 2008).

Le attività didattiche adatte a svilupparle vanno nella direzione di incoraggiare gli studenti a fare domande, a ragionare, a sviluppare il pensiero critico e l'analisi dei contesti locali, a usare la creatività per immaginare futuri alternativi. Coinvolgono discussione sugli argomenti, ma anche l'analisi e l'applicazione dei valori, esplorati con le conoscenze e gli strumenti sia della cultura scientifica che di quella umanistica. In ogni caso, agiscono per costruire nei discenti la capacità di riconoscere la *complessità interconnessa* del mondo, che comprende non solo la capacità di descrivere compiutamente la realtà, ma sapere di esserne parte attiva, consapevoli della necessità di conservare la Natura, di praticare la giustizia sociale, di impegnarsi per un'economia sostenibile. È necessario abituarsi a pensare che andare verso la *sostenibilità* richiede non solo di riconoscere le relazioni a più livelli in un sistema, ma anche superare la percezione del "cos'è" per andare verso il "come dovrebbe essere": le questioni etiche non possono infatti rimanere fuori da un corretto governo della nostra "casa Terra" (Morris & Martin, 2012).

Questa prospettiva può realizzarsi concretamente se si pratica anche a scuola quella che si può definire come *riconciliazione tra le discipline* (Boero, 2007). Nella storia della cultura, ai primi filosofi - che erano anche scienziati e artisti - sono progressivamente succeduti studiosi che sempre più hanno specializzato le loro ricerche. Le Scienze della Natura e della Materia, insieme alla Tecnologia da una parte, e le Scienze Umane e Sociali dall'altra, si sono infatti sviluppate secondo due prospettive analitiche differenti. Oggi, tuttavia, di fronte ai problemi complessi davanti ai quali si trova l'Umanità, quella che è stata la necessaria attività di analisi deve proiettarsi anche in uno scenario di sintesi. Tale posizione non eliminerà i singoli campi di indagine, comunque necessari, ma potrà condurre a considerare le questioni di dimensioni planetarie davanti a cui si trova secondo

una prospettiva multipla e integrata, ritrovando le connessioni tra i vari saperi . Tale convinzione si ritrova nel quadro che definisce la *Scienza Post- Accademica*, secondo la quale, per costruire risposte efficaci ai problemi, va attribuita importanza ai contributi di tutti i campi di studio toccati dalla questione in esame e per la soluzione della stessa è necessario coinvolgere una comunità molto più vasta di quella esclusivamente scientifica (Funtowicz&Ravetz, 1999). Come sostenuto da alcuni, oggi, "la separazione fra culture non ha senso" (Boero, 2007) e la scuola Secondaria dovrebbe essere "il luogo dell'apprendistato a ciò che deve essere la vera cultura, quella cioè che stabilisce il dialogo fra cultura umanistica e cultura scientifica" (Morin, 2000).

## **2. Alcuni contenuti ausiliari al percorso**

Si presentano di seguito alcuni contenuti per un approccio più ampio di quello esclusivamente scientifico al tema dell'*acqua*.

### *2.1. Il Nexus Acqua - Cibo - Energia*

La rapida crescita globale della popolazione e la crescita economica stanno producendo un'insostenibile pressione sulle risorse. Proiezioni indicano che entro il 2015 ci si attende una popolazione mondiale intorno ai 9 miliardi di persone e nei prossimi due decenni crescerà in modo significativo la corrispondente domanda di acqua (+55%), cibo (+60%) ed energia (+80%). Intanto, le prospettive di produzione e consumo a *breve - termine* mostrano una tendenza che non frena la minaccia all'equilibrio del Pianeta.

Acqua, energia e cibo sono essenziali per il benessere umano, per la riduzione delle condizioni di povertà e per lo sviluppo sostenibile e fra essi esistono complesse relazioni di interdipendenza (*Nexus*). L'acqua è usata per la produzione agricola, forestale, per la produzione ittica ed è utilizzata per produrre e trasportare energia in forme diverse. L'agricoltura consuma il 70% dell'acqua dolce prelevata, costituendo il maggior settore di consumo di questa risorsa. L'energia è richiesta per produrre cibo, così come estrarre, pompare, sollevare, raccogliere, trasportare e trattare l'acqua. Il 30% dell'energia prodotta è consumato per il funzionamento dell'intera catena di produzione e rifornimento del cibo. Città, industrie e altri utilizzatori pretendono sempre più acqua, energia e suolo, mentre allo stesso tempo ci si trova ad affrontare gravi problemi di degrado ambientale e scarsità del capitale naturale derivante da una pessima gestione dello stesso. Appare quindi necessario agire per un miglior utilizzo delle risorse.

Per quanto riguarda l'acqua, ad esempio, il suo *trattamento*, il *riuso* e una gestione attenta al *risparmio* devono diventare comportamenti diffusi e condivisi. Inoltre, è importante valutare con attenzione l'impatto dovuto allo sfruttamento di

questa risorsa a larga scala, attuato per fornire energia o garantire rifornimenti d'acqua alle città o servire l'agricoltura, poiché può compromettere la disponibilità di acqua per il sistema *agro - ecologico* locale, con i conseguenti problemi sociali.

Per quanto riguarda l'energia, occorre rivolgersi a misure che sostengano una sempre maggior efficienza nel suo uso, lo sfruttamento delle energie rinnovabili, e lo sviluppo di una tecnologia adatta a una prospettiva che non consideri i combustibili fossili come principale fonte energetica.

Senza queste azioni diventerebbe impossibile garantire l'accesso a cibo di alta qualità in tutto il mondo, obiettivo raggiungibile se - oltre alle azioni già illustrate - si ripensano contemporaneamente le pratiche agricole nei Paesi ricchi, e se si riescono a recuperare alla coltivazione aree aride e semi - aride (tra l'altro in aumento) attraverso un'agricoltura sostenibile.

Queste brevi indicazioni sono sufficienti a comprendere la natura interrelata del sistema globale di risorse, che occorre gestire in modo sistemico e coordinato: le relazioni descritte dal modello del *Nexus* sono complesse e dinamiche e non è possibile prendere in considerazione solo uno dei suoi componenti per volta (Fao, 2014).

## *2.2. Valore materiale e immateriale dell'acqua*

L'acqua è una delle molecole fondanti la vita e da ciò ne consegue il valore che ha dal punto di vista biologico. Ma è anche la risorsa attraverso la quale industria e agricoltura ottengono il 75% dell'energia necessaria alle proprie attività. Inoltre è *materia prima* nel processo produttivo, per il raffreddamento dei macchinari, per il lavaggio degli impianti, per lo smaltimento dei rifiuti. Circa due terzi della disponibilità di acqua dolce vengono utilizzati in agricoltura per l'irrigazione, mentre circa l'8% del consumo idrico mondiale riguarda il settore zootecnico (irrigazione, produzione mangimi, allevamento animali). Oltre a ciò, l'acqua è impiegata per usi civili (alimentazione, pulizia, sistema sanitario).

Quasi l'80% delle malattie rilevate nei cosiddetti Paesi in Via di Sviluppo sono associate all'acqua non pulita e causano milioni di morti (<http://www.unwater.org/publications/publications-detail/en/c/281166/>).

Dal punto di vista della sua azione diretta, l'acqua è importante anche perché parte integrante del paesaggio terrestre: infatti, contribuisce in misura prevalente al modellamento della superficie terrestre ed è un fattore che determina il clima caratteristico di una regione (<http://www.worldometers.info/water/>).

I cambiamenti climatici possono impattare pesantemente sulla disponibilità di questa risorsa.

Eventi caratterizzati da intense precipitazioni sono in aumento su molte aree e producono dilavamento dei nutrienti e impoverimento del suolo; erosione del suolo; impossibilità di coltivare la terra a causa del terreno intriso d'acqua; danni al raccolto; diminuzione della qualità delle acque di superficie e profonde; contaminazione dei serbatoi di acqua destinata al consumo; salinizzazione delle falde lungo le coste; aumento del rischio di malattie, danni e infezioni a carico dell'apparato respiratorio e della pelle; alluvioni conseguenti possono provocare la disgregazione di insediamenti, interruzione di commerci e di vie di trasporto; inoltre, possono produrre la perdita della proprietà.

Aree colpite dall'aumento dei fenomeni di siccità vanno incontro a degradazione del suolo, danni o fallimento delle colture, morte del bestiame; aumento del rischio di incendio in zone selvagge; aumento della diffusione dello stress idrico; aumento del rischio di scarsità di cibo e di acqua, aumento conseguente del rischio di malnutrizione; l'aumento di temperatura dell'acqua modifica la flora e la fauna e riduce la quantità di ossigeno disciolto in acqua, pregiudicando i processi di biodegradazione; parallelamente si rileva un aumento delle malattie legate alla carenza di questa risorsa, ma anche scarsità di essa per gli insediamenti, le industrie, la società e riduzione del potenziale di generazione di energia (idroelettrica). Potenziali migrazioni sono un altro degli effetti possibili.

L'aumento dell'attività dei cicloni tropicali produce danni alle colture, sradicamento di alberi, danni alle barriere coralline; periodi di interruzione della distribuzione dell'acqua pubblica; si riscontrano inoltre distruzioni dovute al flusso dell'acqua e ai forti venti e conseguente aumento dei risarcimenti da parte delle assicurazioni; la contaminazione dell'acqua produce inoltre malattie dipendenti dalla stessa e da cibo non sano. Anche in questo caso si può assistere alla perdita della proprietà e a migrazioni, nonché aumento del rischio di morte, ferimenti, disordini post-traumatici (<https://www.ipcc.ch/pdf/technical-papers/ccw/chapter3.pdf>).

Se la prospettiva economica che interessa questa risorsa - quindi il suo valore materiale - non è difficile da intuire, meno consueto è il porre attenzione al suo valore immateriale.

Nell'antichità, l'acqua era oggetto di venerazione, gli uomini percepivano in essa la presenza di entità divine a cui ci si doveva avvicinare solo con grande rispetto; spesso le mitologie hanno inizio con divinità acquatiche. Lo stesso avviene ancora oggi in alcune zone del mondo dove le concezioni ancestrali che descrivono questa risorsa alimentano miti e leggende ancora presenti nella visione del mondo degli abitanti di quei luoghi. Nell'antica Cina l'acqua era ritenuta il più importante degli elementi, congiunzione tra il cielo e la terra. La filosofia *Yijing* considerava che tutte le sostanze, le energie e le informazioni riguardanti

l'universo fossero racchiuse. Ancora oggi in India si pensa che le malattie possano essere cancellate dall'acqua, che assorbe il male grazie alla sua capacità di dissolvere e assimilare tutte le forme, così che bagnarsi in essa è un atto di cura e liberazione (Toso, 2015)<sup>2</sup>.

In Occidente, la Filosofia antica ritiene l'acqua elemento chiave del cosmo e della vita e molti pensatori la considerano, pur con prospettive diverse, fra le entità alla base del tutto (Gentile, 2015).

Avvicinandosi ad alcuni autori letterari, l'acqua è presente come scenario di vicende di ogni specie, dalla tragedia, al giallo, al romanzo. Si pensi ad esempio all'opera di William Shakespeare, in cui l'acqua corrisponde a una dimensione esteriore (quella della tempesta, del mare o del fiume), quanto interiore (metafora che connota la natura degli stati d'animo), o a piacevoli romanzi nei quali l'acqua - dolce o salata - è elemento che consente il racconto<sup>3</sup>, o consente di meglio conoscere la cultura di un popolo<sup>4</sup>.

L'acqua ha attirato intere generazioni di pittori diventando protagonista di numerose opere. Dai graffiti rupestri raffiguranti luoghi legati all'acqua alla pittura rinascimentale in cui diventa simbolo di purezza attraverso il rito del battesimo, dalla corrente impressionista di Monet fino all'arte moderna e contemporanea. Questa molecola è sicuramente uno dei più fecondi oggetti di ispirazione, sia per le sue caratteristiche di trasparenza e fluidità, sia per il forte significato simbolico che le è da sempre stato attribuito (<https://www.inabottle.it/it/cultura/da-giotto-van-gogh-lacqua-ispira-i-pittori>).

L'Architettura, a sua volta, coglie nei corsi d'acqua non solo "il significato di connessione e organizzazione ecologica, non solo di strutturazione del paesaggio, ma il significato di essenziale e riconoscibile infrastruttura culturale" (Ercolini, 2009).

Gli spunti per esplorare l'acqua al di fuori delle Scienze della Natura o della Materia sono dunque innumerevoli e qui non se ne dà che un cenno.

---

<sup>2</sup>Si veda anche Iaccarino M., *Un mondo assetato. Come il bisogna d'acqua plasma la civiltà*, Editoriale Scientifica, Napoli 2015.

<sup>3</sup> Si pensi ad esempio a un testo adatto alla lettura dei più giovaniche quello di Durrell G., *L'isola degli animali* (1969), tr. it. L.Noulian, Neri Pozza Editore, Vicenza 2011.

<sup>4</sup>L'acqua nella cultura del Mali è protagonista di *un noir* adatto anche ai più giovani: Konaté M., *La maledizione del dio del fiume* (2009), tr. it. V. Malatesta. edizione e/o, Roma 2010.



### 2.3. Diritto di accesso all'acqua

Nel 2010 l'Assemblea Generale delle Nazioni Unite ha approvato una risoluzione che riconosce l'accesso all'acqua potabile e ai servizi igienico-sanitari tra i *diritti umani* fondamentali.

La Risoluzione chiama Stati e organizzazioni internazionali a fornire risorse finanziarie, ad aiutare la creazione di capacità e il trasferimento di tecnologia in ogni Paese e a sostenere i Paesi in via di sviluppo a garantire acqua potabile sicura, pulita, accessibile e conveniente e servizi igienico-sanitari per tutti. L'acqua deve essere: *sufficiente* e *continua* (secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità, sono necessari tra 50 e 100 litri d'acqua per persona al giorno); *sicura*, ovvero non deve produrre danni alla salute; *accettabile* per colore, odore e sapore e *accessibile* attraverso strutture e servizi idrici culturalmente appropriati e sensibili alle esigenze di genere, del ciclo di vita e di privacy; *fisicamente raggiungibile* (secondo l'OMS, la fonte di acqua deve essere entro 1.000 metri da casa e il tempo per la completare il rifornimento non deve superare i 30 minuti); e, ancora, deve essere *conveniente*, cioè alla portata di tutti. Inoltre, il Programma di Sviluppo delle Nazioni Unite (UNDP) suggerisce che i costi dell'acqua non debbano superare il 3 per cento del reddito delle famiglie ([http://www.un.org/waterforlifedecade/human\\_right\\_to\\_water.shtml](http://www.un.org/waterforlifedecade/human_right_to_water.shtml)

). Attualmente gravi condizioni di perdurante siccità stanno minando questo diritto, reso già difficoltoso dal fatto che l'acqua non è facilmente trasportabile in grandi quantità e ciò che conta è l'accesso e la disponibilità ad essa a livello locale

([http://www.legambiente.it/sites/default/files/docs/dossierprofughi\\_ambientali.pdf](http://www.legambiente.it/sites/default/files/docs/dossierprofughi_ambientali.pdf)).

È stato inoltre verificato come il ridotto o mancato accesso all'acqua possa causare instabilità sociale e politica, conflitti geopolitici, migrazioni, nonché irreparabili danni ambientali. Infatti, si rilevano in varie parti del mondo situazioni di conflitto, nelle quali l'acqua è essa stessa la causa degli scontri o è usata come arma contro altri (avvelenandola). Le aree in cui si sono rilevati scontri e violenze per l'acqua sono state in particolare: Medio Oriente, Africa, Asia e America Latina. Si tratta sia di dispute fra gli Stati, quando ad esempio un corso d'acqua è condiviso tra essi, o anche di dispute locali, fra popolazioni che si contendono la preziosa risorsa (Gleick & Heberger, 2014).

La migrazione è un'altra delle conseguenze del mancato accesso all'acqua. Le analisi sui rischi in Africa del Nord segnalano, ad esempio, come le tecniche di coltura in Marocco, Algeria, Tunisia ed Egitto abbiano reso vulnerabili alla siccità le aree coltivate, con una conseguente desertificazione che ha esacerbato la pover-

tà e contribuito allo spostamento delle popolazioni (European Commission, 2011).

A conferma dell'importanza della gestione di questa risorsa, tra i 17 Obiettivi di Sviluppo sostenibile, posti dalle Nazioni Unite come traguardi per lo sviluppo dal 2015 fino al 2030, vi sono traguardi e target specifici, che comprendono in vario modo il suo governo (<https://sustainabledevelopment.un.org/?menu=1300>).

### **3. Esplorare la relazione complessa *Ambiente - Società - Economia* in classe**

Fornire *informazioni*, potenziare i *processi cognitivi* nell'ottica dello sviluppo sostenibile con attenzione alla creatività e al senso critico, provocare confronti in classe su *problemi autentici* e riflettere sulle proprie *condotte* e i propri *valori*- accanto a una valutazione articolata che comprenda spazi per l'espressione delle idee e l'esercizio delle abilità rispetto a contesti reali- costituiscono gli elementi di un ambiente di apprendimento che avvia a un pensiero competente nella dimensione della sostenibilità.

Ogni docente può utilizzare una o più dei suggerimenti successivamente proposti per costruire un contesto di studio che deve proporre continui cambi di visione - da quella più strettamente *analitica* a quella *sistemica*- per rinforzare la capacità di integrazione fra i diversi campi disciplinari.

Di seguito si accenna soltanto ad alcune possibili tracce di lavoro che propongono un diverso approccio all'acqua, poiché privilegiano la connessione tra la dimensione scientifica sperimentale e quella umanistica, includendo nel proprio focus anche la *persona* e la *comunità umana*. Si approfondisce invece la parte relativa alla costruzione di *domande - stimolo*.

#### *3.1. I pacchetti di lavoro*

Utilizzati insieme, o singolarmente, questi *percorsi* consentono di proporre un approccio più ampio al tema "Acqua".

- a) Il cambiamento climatico e il ciclo dell'acqua. Obiettivo specifico: riconoscere gli effetti del cambiamento climatico sul ciclo dell'acqua e i conseguenti impatti sulla sopravvivenza umana.
- b) Il *Nexus* "Acqua - Cibo - Energia". Obiettivo specifico: riconoscere le specifiche relazioni tra acqua, cibo ed energia.
- c) Valore materiale e immateriale dell'acqua. Obiettivo specifico: riconoscere due prospettive per considerare la stessa risorsa.
- d) Il diritto di accesso all'acqua nel mondo contemporaneo. Obiettivo specifico: riconoscere le cause e le conseguenze del mancato accesso all'acqua nel mondo.

Per svilupparli si raccomanda di provocare negli studenti interesse e motivazione attraverso l'uso di adatte *domande – stimolo* non solo durante la lezione, ma anche nel momento della valutazione.

### *3.2. Suggestioni per domande - stimolo*

La costruzione di domande che promuovano l'interesse dei ragazzi rappresenta una delle modalità di azione che possono rendere più efficace lo sforzo dell'insegnante. Riguardo al significato di *domanda - stimolo* non si tratta di selezionare solo quelle che afferiscono alla sfera della creatività (*pensiero divergente*) o del senso critico, ma anche le più tradizionali domande di comprensione e ragionamento (*pensiero convergente*), poiché lo scopo dell'attività è produrre consapevolezza di come la realtà sia descrivibile attraverso intersezioni fra i due campi disciplinari e tutti i processi cognitivi, così come le conoscenze, giocano un ruolo importante. Inoltre, suscitare *emozioni* attraverso adatti quesiti, può costruire in classe un ambiente nel quale si confrontano *valori e credenze*- ma anche *atteggiamenti e condotte*- poiché è su queste dimensioni che occorre agire per un apprendimento davvero trasformativo (Ojala, 2013).

Di seguito, alcuni esempi di domande, classificate secondo alcune delle prospettive fondanti l'Educazione allo Sviluppo sostenibile.

- a) Domande per sottolineare la prospettiva dei *valori* che sostengono atteggiamenti e condotte orientati verso la sostenibilità.
  - ✓ Hai ricevuto un'immagine in cui sono rappresentate persone che procedono nel disboscamento di una collina, che nella parte alta già presenta coltivazioni di cereali, qua e là interrotte da piccoli scivolamenti di terreno. Ti sembra che i protagonisti rivelino comportamenti ispirati a valori adatti a far sì che l'ecosistema di cui fanno parte possa continuare a offrire servizi fondamentali per la loro permanenza nell'area? Quali elementi della foto -e perché -ti portano a pensare quello che scrivi?
  - ✓ Hai letto in un articolo dei gravi problemi che investono la fascia subsahariana e che producono una forte immigrazione verso altri Paesi. Le condizioni specifiche descritte possono essersi determinate per cause dovute al comportamento delle popolazioni locali e quindi ai valori che lo guidano? O vi sono cause che appartengono a una dimensione più ampia?
- b) Domande *centrate sullo studente*, posto nelle condizioni di vedersi come attore protagonista del contesto che gli si vuole fare indagare.
  - ✓ Guarda il grafico che ti è stato fornito e che illustra i dati dell'emigrazione proveniente da Paesi colpiti da situazioni di grave siccità. Quali reazioni ti

provoca? In quali occasioni ti sei reso conto che esistono questi problemi? Pensi di essere in parte responsabile dei problemi descritti?

- ✓ Abbiamo parlato di impronta idrica e di quanta acqua serve per fabbricare una T- shirt. Ormai ne possiedi una decina. Cosa potresti fare per ridurre l'impatto dovuto a questi acquisti?
- c) Domande per *connettersi* alla realtà quotidiana e alla propria comunità.
- ✓ La tua comunità è oggetto di problemi simili a quelli descritti nell'articolo, foto, ecc.?
  - ✓ In che modo potrebbero impattare (o hanno già avuto impatto) sulla tua quotidianità le conseguenze dei fenomeni su cui ti sei informato?
  - ✓ Sapresti fare una classificazione tra casi in cui la tua famiglia spreca effettivamente acqua e casi in cui essa serve nella quantità usata?
- d) Domande che sostengono un orientamento verso il *futuro*
- ✓ Hai osservato un'immagine in cui un bambino è seduto su un terreno spaccato dalla mancanza di pioggia. L'ambiente naturale di cui fanno parte le persone che vivono nella zona descritta presenta le condizioni adatte a una vita dignitosa? Come puoi rilevarlo? Quali potrebbero essere i fattori critici con i quali si troveranno a convivere nel futuro? Possono fare qualcosa per contrastarli, se sono negativi?
  - ✓ Come vedi il futuro della comunità di cui fai parte, nell'ottica del diritto a una vita sana, sicura e dignitosa, garantita anche da un agevole accesso all'acqua? Ci sono problemi che è necessario affrontare con urgenza a livello locale?
  - ✓ Come potrebbero essere interessate le generazioni future dal problema della scarsità d'acqua?
- e) Domande orientate all'*azione*
- ✓ Pensi di poter fare qualcosa per contenere i problemi di fronte ai quali si trovano le persone che vivono nei luoghi in cui la siccità sta colpendo pesantemente la produzione agricola e l'allevamento? (O la pesca, in altri casi). Fa' degli esempi, anche legati alla tua quotidianità.
  - ✓ Se tu fossi un cittadino di luoghi in cui si verifica il fenomeno della siccità, cosa potresti fare? Fa' degli esempi specifici.
  - ✓ Se tu fossi un personaggio politico, quali esperti contatteresti per ragionare sul problema?

Domande proiettate in un simile quadro teorico, ma inquadrare secondo una classificazione più familiare a studenti e docenti, ovvero quella dei *processi cognitivi*, potrebbero essere le seguenti.

- e) Domande per rinforzare la *comprensione*

- ✓ Esamina il materiale che ti è stato fornito e fa' un esempio nel quale la perturbazione del ciclo dell'acqua ha un impatto sulla vita di una popolazione.
- ✓ I grafici che ti sono stati distribuiti mostrano forti anomalie nei risultati delle campagne di pesca in Perù. Quali elementi offre l'articolo per giustificarle?
- ✓ Hai letto un articolo sulla grave siccità che colpisce la vita di agricoltori e allevatori etiopi dopo tre anni di siccità. Cosa stanno facendo per contrastarla? Quali sembrano essere le prospettive per loro?
- f) Domande per rinforzare il *ragionamento*
- ✓ Cosa succede alle nazioni che condividono il corso di un fiume se la nazione che si trova nella sua parte alta decide di costruire una diga allo scopo di sfruttarne le acque per produrre energia elettrica?
- ✓ Cosa succede se a causa della siccità spariscono molte specie vegetali di un'area?
- ✓ Hai visto i grafici che prevedono il consumo di acqua ed energia nel 2050, destinati ad aumentare anche di più del 50%. Cosa può significare ciò, rispetto alla produzione di cibo?
- g) Domande per rinforzare il *senso critico*
- ✓ Si sostiene che l'Economia sia fondante la presenza dell'Uomo sulla Terra. Cosa ne dici della decisione della cittadina americana di Cascade Locks- situata in un'area ancora incontaminata dell'Oregon-di opporsi allo sfruttamento di alcune sorgenti d'acqua da parte di una grande multinazionale alimentare? Quali ragioni possono aver guidato tale scelta che ha senz'altro sottratto la possibilità di accedere a nuovi posti di lavoro?
- ✓ C'è molta preoccupazione perché stanno diminuendo le precipitazioni nevose e nelle stazioni sciistiche si diffonde l'uso di cannoni sparaneve per ovviare a questo problema. Ti sembra che per sostenere il turismo invernale questa sia una soluzione adeguata? Cosa proporresti?
- ✓ Le alterazioni della temperatura dell'Oceano Pacifico hanno recentemente prodotto importanti mareggiate in California. I *surfer* californiani sono felici. Se amassi la tavola da *surf*, saresti felice anche tu?
- h) Domande per rinforzare la *creatività*
- ✓ Hai letto alcune pagine di un libro in cui il protagonista vive un'esperienza particolarmente interessante esplorando una zona ricca d'acqua. Come sarebbero le pagine di questo libro se l'acqua non ci fosse? Prova a riscrivere alcune delle frasi secondo questa prospettiva.
- ✓ Si deve decidere se costruire un hotel appartenente alla catena alberghiera *Aquafun* in un'area dove le riserve idriche sono scarse e non vi sono infra-

strutture per la depurazione delle acque, ma che offre un bellissimo paesaggio. I progettisti prevedono - per lo svago dei turisti - la costruzione di tre grandi piscine con acqua a diversa temperatura e un grande acquario con pesci anche di grandi dimensioni. Cosa ne pensi? Se fossi un consulente del progetto, avresti proposte diverse?

- ✓ Nella zona in cui vivi le precipitazioni sono molto diminuite e il Comune ha chiesto ai cittadini di risparmiare acqua poiché la falda è molto impoverita. Quali azioni suggeriresti a queste persone?

### *3.3. Suggerimenti per domande adatte a valutare gli esiti del percorso*

Le domande che si possono usare per strutturare gli strumenti di valutazione vanno dalle tradizionali domande disciplinari a quelle stesse che hanno fertilizzato la riflessione. Queste ultime possono essere riproposte per verificare la maggior consapevolezza verso i multipli e intersecati modi di avvicinare un problema. Fra esse è auspicabile introdurre spunti che facciano emergere - o chiedano esplicitamente - le posizioni personali dei ragazzi rispetto a un problema autentico, per meglio registrare gli esiti dell'intervento educativo. In questa prospettiva, le risposte - oltre a dare traccia dell'orientamento dei ragazzi sul tema - possono offrire una buona visuale sulla strutturazione dei valori che informano le condotte messe in atto.

Volendo valutare gli effetti dell'intervento attraverso domande chiuse, in modo da poter confrontare i risultati su una base oggettiva, possono essere creati strumenti come il seguente.

- ✓ Devi acquistare una tavoletta di cioccolata. A parità di peso e qualità, due fattori giocano nella scelta: la provenienza e il suo costo. Uno degli articoli proviene da una zona con minore disponibilità d'acqua e l'impronta idrica che lo caratterizza è abbastanza elevata, tuttavia il suo prezzo è di un 20% minore rispetto a un altro, che proviene da un'area più ricca d'acqua e la cui produzione risulta meno impattante per l'ambiente. Cosa fai? (Puoi indicare una sola scelta)

DECISIONE	SCELTA
Compro quello meno caro, c'è la crisi	
Compro quello meno caro: così mi avanzano soldi per comprarne di più e aiuto quelli lo producono e quelli che lo vendono	
Compro quello più caro: farò qualcosa per l'ambiente	
Alterno l'acquisto, con un occhio al portafoglio e uno all'ambiente	

In questo caso le risposte servono per rilevare i *comportamenti* dello studente e i *valori* che li sostengono, fattori utili per meglio orientare la riflessione in classe, oltreché per verificare gli esiti del lavoro.

### **Bibliografia / Sitografia**

- [1] Boero F., *Ecologia della Bellezza*, BESA Editrice, Nardò (LE), 2007, 47 - 50.
- [2] Coggi C., Ricchiardi P., *Educare allo sviluppo sostenibile e alla solidarietà internazionale*, Pensa MultiMedia Editore, Lecce 2014.
- [3] Ercolini M., *Cultura dell'acqua e progettazione paesistica*, Gangemi Editore, Roma 2009, 66 -67
- [4] European Commission, *Science for Environment Policy, Migration in response to environment alchange*, September 2015, Issue 51, European Commission's Directorate-General Environment, Bruxelles 2015.
- [5] Fao, *The Water - Energy - Food Nexus*, Fao 2014.
- [6] Funtowicz S.O., Ravetz J. R., Post-normal science: An insight now maturing, *Futures*, 31, 1999, 641-646.
- [7] Gentile G., *Storia della Filosofia, dalle origini a Platone*, Edizioni Trabant, Brindisi 2015, 1-19.
- [8] Gleick P.H., Heberger M., Water conflict, in Gleick P.H. (a cura di), *The World's Water: The Biennial Report on Freshwater Resources*, Volume 8, Island Press/Center for Resource Economics, Washington D.C. U.S. 2014, 159 - 171.
- [9] Mayer M., Tschapka J., *Engaging youth in sustainable development Learning and Teaching Sustainable Development*, Environmental and School Initiative (ENSI),2008, 12.
- [10] Morin E., *La testa ben fatta. Riforma dell'insegnamento e riforma del pensiero*, Raffaello Cortina Editore, Milano 2000, 80.
- [11] Morris D., Martin S., Complexity, Systems Thinking and Practice, in Stibbe A. (a cura di), *The Handbook of Sustainability Literacy*, Green Books Ltd., Totense UK, ed.2012, 156-164.
- [12] Ojala M., On the Awareness of Including Emotional Aspects in Education for Sustainable Development, *Journal of Education for Sustainable Development*,7:2, 2013, 168.
- [13] Toso D., *Visione Sistemica dell'Acqua*, PhDthesis,2015, 46 - 55, <http://porto.polito.it/2597557/> ultima visita luglio 2016
- [14] Sterling S., *Whole systems thinking as a basis for paradigm change in education: exploration in the context of sustainability*, PhD thesis, University of Bath, UK 2003.



[15] Zimmerman E., Education for Sustainability, *Community Works Journal*, Summer 2004, 4.

[http://www.fao.org/nr/water/docs/FAO\\_nexus\\_concept.pdf](http://www.fao.org/nr/water/docs/FAO_nexus_concept.pdf) ultima visita luglio 2016

<https://www.inabottle.it/it/cultura/da-giotto-van-gogh-lacqua-ispira-i-pittori> ultima visita luglio 2016

<https://www.ipcc.ch/pdf/technical-papers/ccw/chapter3.pdf> ultima visita luglio 2016

[http://www.legambiente.it/sites/default/files/docs/dossierprofughi\\_ambientali.pdf](http://www.legambiente.it/sites/default/files/docs/dossierprofughi_ambientali.pdf) ultima visita luglio 2016

<https://sustainabledevelopment.un.org/?menu=1300> ultima visita luglio 2016

[http://www.un.org/waterforlifedecade/human\\_right\\_to\\_water.shtml](http://www.un.org/waterforlifedecade/human_right_to_water.shtml) ultima visita luglio 2016

<http://www.unwater.org/publications/publications-detail/en/c/281166/> ultima visita luglio 2016

[http://www.unwater.org/downloads/Water\\_facts\\_and\\_trends.pdf](http://www.unwater.org/downloads/Water_facts_and_trends.pdf) ultima visita luglio 2016

<http://www.worldometers.info/water/> ultima visita luglio 2016

# **Verso un futuro sostenibile per l'energia. Produzione di H<sub>2</sub> dall'acqua tramite energia solare**

**Rosalba Passalacqua<sup>1,3</sup>, Siglinda Perathoner<sup>1,3</sup> e Gabriele Centi<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche ed Ambientali

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze Matematiche e Informatiche, Scienze Fisiche e Scienze della Terra

<sup>3</sup> CASPE (INSTM Lab. of Catal. for Sustainable Prod. & Energy) / ERIC aisbl (European Research Institute of Catalysis)

Università di Messina

E-mail: [rpasalacqua@unime.it](mailto:rpasalacqua@unime.it)

**Abstract.** The availability of energy resources is a central element for the development of our society. Currently the production and use of energy (through energy carriers) are largely based on the exploitation of fossil fuels and the resulting impact on the environment, in terms of greenhouse gases emissions and polluting compounds, is causing increasing concerns. The transition to new and sustainable economy and society requires of accelerating the development and deployment of technologies that use "renewable" energy sources. In this context, the focus is primarily on solar energy, given that other sources, like traditional fuels, have a significant impact on the environment, as biomass on the water cycle, for example. In addition, although the photovoltaic cells are today widely diffuse, remain unsolved the problems related to: i) the discontinuity in the production of electrical energy which oblige in using energy storage systems and/or in integrating the photovoltaic systems with systems based on other energy sources, and ii) limits in the use of electricity for transport/energy storage purpose. To expand the use of solar energy it is now necessary solving the problem of the development of appropriate energy vectors (produced by solar energy) that allow an easy transport/storage of energy, and their inclusion in the current energy infrastructure at a low cost. In this perspective towards sus-

tainability, the H<sub>2</sub> production from water, by solar energy, along with an increased use of fuel cells (solved the problems of stability and the use of precious metals as catalysts in promoting cell processes) capable of converting, in turn, the chemical energy of hydrogen into electric energy, are key elements. This cycle allows overcoming the current problems of transport/energy storage, eliminating the production of greenhouse gases and pollutants such as NO<sub>x</sub> from fossil fuel combustion, but still only partially solves the problem of storage/transport, and it requires a significant investment in the energy infrastructure. For this reason, an alternative for the development could be to use the H<sub>2</sub> produced by the sun for the conversion of CO<sub>2</sub> to "solar" fuels (e.g. methanol) employing the fuels so produced in devices which allow, at the same time, CO<sub>2</sub> recovery. In a longer-term perspective, this approach aims to develop artificial leaves that allow obtaining, from solar energy, water and CO<sub>2</sub>, a distributed production of energy carriers and chemicals. Therefore, solar energy use is a central element for a future sustainable energetic system, even though the challenges for its implementation are considerable.

**Riassunto.** La disponibilità di risorse energetiche è uno degli elementi centrali per lo sviluppo della società. Attualmente la produzione e l'utilizzo di energia (attraverso vettori energetici) sono largamente basati sullo sfruttamento di combustibili fossili, ne consegue un impatto sull'ambiente, in termini di emissioni di gas ad effetto serra e composti inquinanti, che desta crescente preoccupazione. La transizione ad una nuova economia e società sostenibili richiede di accelerare lo sviluppo e la diffusione di tecnologie che utilizzano fonti energetiche "rinnovabili". In quest'ottica l'attenzione è rivolta in primo luogo all'energia solare, dato che altre fonti presentano, egualmente ai combustibili tradizionali, un impatto significativo sull'ambiente, ad esempio le biomasse sul ciclo dell'acqua. Inoltre, sebbene le celle fotovoltaiche siano oggi ampiamente disponibili, permangono: i) problemi legati alla discontinuità nella produzione di energia elettrica, che ci obbligano a far ricorso a sistemi di accumulo dell'energia e/o ad integrare i sistemi fotovoltaici con impianti basati su altre fonti energetiche e ii) limiti nell'utilizzo dell'energia elettrica per il trasporto/stoccaggio energetico. Inoltre, per ampliare l'utilizzo di energia solare è oggi necessario risolvere il problema dello sviluppo di opportuni vettori energetici (prodotti tramite energia solare) che permettano un facile trasporto/stoccaggio di energia, ed

un inserimento nell'attuale infrastruttura energetica a costi contenuti. In questa prospettiva verso la sostenibilità, la produzione di  $H_2$  dall'acqua tramite energia solare assieme ad un maggiore impiego delle celle a combustibile (risolti i problemi legati alla stabilità e all'uso di metalli preziosi quali catalizzatori nel promuovere i processi di cella) capaci di convertire (a loro volta) l'energia chimica dell'idrogeno in energia elettrica, sono elementi chiave. Questo ciclo permette di ovviare ai problemi attuali di trasporto/stoccaggio di energia, eliminando la produzione di gas ad effetto serra e di inquinanti quali  $NO_x$  derivanti dai processi di combustione dei combustibili fossili, ma risolve solo parzialmente il problema dello stoccaggio/trasporto ed inoltre richiede un investimento significativo nell'infrastruttura energetica. Per questa ragione, un'alternativa di sviluppo potrebbe consistere nell'utilizzare l' $H_2$  prodotto per via solare per la conversione di  $CO_2$  a combustibili "solari" (es. metanolo), e nell'impiegare i combustibili così prodotti in dispositivi che consentano nel contempo il recupero della  $CO_2$ . In una prospettiva a più lungo termine, questo approccio è volto allo sviluppo di foglie artificiali che permettano di ottenere, a partire da energia solare, acqua e  $CO_2$ , una produzione distribuita di vettori energetici e prodotti chimici. Dunque l'utilizzo dell'energia solare è un elemento centrale per un futuro sistema energetico sostenibile, anche se le sfide da affrontare per la sua realizzazione sono ancora notevoli.

## **1. Introduzione**

Uno dei temi di maggiore interesse scientifico e una delle sfide più ardue ed urgenti che la ricerca scientifica è oggi chiamata ad affrontare riguarda lo sviluppo di risorse energetiche pulite e sostenibili.

Attualmente il fabbisogno energetico mondiale viene soddisfatto in massima parte facendo ricorso all'energia prodotta da combustibili fossili che rappresenta circa l'80% dell'energia complessivamente utilizzata. La domanda energetica è in crescita, si stima che il consumo mondiale di energia dovrebbe raddoppiare dagli attuali 10 Gtep a circa 22 Gtep nel 2050 in base alla proiezione World Energy Technology Outlook-2050 (WETO- $H_2$ ) [1], come in crescita è la popolazione mondiale che passerà dagli attuali 7,4 miliardi a 8,9 miliardi nel 2050 [2].

Le risorse fossili (petrolio, carbone e gas naturale) sono destinate ad esaurirsi, lasciando prevedere nel prossimo futuro difficoltà di approvvigionamento. A ciò si aggiunga il fatto che i combustibili fossili sono ripartiti in maniera disuguale sul pianeta e questo causa in molti paesi tensioni politiche e problemi di sicurezza e-

nergetica. Ulteriori elementi di criticità del sistema sono rappresentati dal riscaldamento globale determinato dal rapido aumento delle emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera e dall'inquinamento ambientale correlato all'uso dei combustibili fossili nel settore dei trasporti e in quello industriale.

Tutto ciò ha ripercussioni negative sulla nostra qualità della vita, già direttamente osservabili in termini di costi sanitari, e comporterà cambiamenti inevitabili ed irreversibili del nostro stile di vita se non provvediamo al più presto ad una radicale trasformazione dell'attuale paradigma energetico orientando il nostro futuro verso un sviluppo consapevole, razionale e sostenibile in termini di risorse energetiche ed ambientali.

Considerato che l'energia nucleare non sembra essere l'opzione migliore per ragioni legate alle sicurezza degli impianti e allo smaltimento delle scorie prodotte, di difficile realizzazione dati i lunghi tempi necessari al decadimento delle specie radioattive, l'attenzione è rivolta allo sviluppo di nuovi vettori energetici che non rilascino CO<sub>2</sub> in atmosfera, o aventi un bilancio pari a zero emissioni rilasciate. Le risorse energetiche di cui abbiamo bisogno devono dunque essere rinnovabili ed ecocompatibili. L'energia solare risponde pienamente a queste caratteristiche: è abbondante, c'è dappertutto (anche se non è egualmente distribuita, dato che l'insolazione dipende dalla latitudine) e soprattutto è pulita.

Infatti, il flusso di potenza solare che raggiunge la superficie terrestre, al netto della radiazione riflessa o assorbita, ammonta a circa 85 mila miliardi di kW, pari a 168 W per metro quadro [3, 4]. In altre parole, con un paragone di più facile lettura, possiamo dire che la quantità di energia che la Terra riceve dal Sole in un solo giorno è circa 30 volte superiore a quella consumata da tutta la popolazione mondiale in un intero anno.

Sebbene l'energia solare abbia molte qualità, è abbondante, inesauribile, gratuita, ben distribuita, non inquinante, ha, però, due grandi difetti che ne rendono difficile l'utilizzo: ha una bassa intensità ed è intermittente.

Per utilizzarla in modo proficuo bisogna trasformarla ed immagazzinarla in forme di energia più concentrate, e ciò presenta non poche difficoltà.

La sfida consiste nel trovare il modo per usare e convertire l'energia solare in maniera efficiente e a basso costo. In parte questo obiettivo è già stato raggiunto in quanto disponiamo di diverse tecnologie mature capaci di raccogliere e utilizzare la radiazione solare (celle fotovoltaiche), ma molto lavoro resta ancora da fare per trasformare i prototipi operanti su scala di laboratorio, frutto di progetti di ricerca in corso in varie parti del mondo, in realtà concrete in grado di contribuire in maniera effettiva all'affermazione di un nuovo sistema energetico basato sull'energia solare [5].

L'energia solare può essere convenientemente immagazzinata sotto forma di energia chimica, ovvero come combustibile, quindi la conversione fotochimica è, in linea di principio, il metodo di maggiore interesse per l'utilizzo dell'energia solare. L'energia chimica è infatti una forma di energia concentrata, trasportabile ed immagazzinabile.

Un secondo aspetto da considerare è la materia prima da cui ottenere il combustibile in questione. E' desiderabile una materia prima essenzialmente inesauribile, economica e largamente disponibile. Per questo l'attenzione della maggior parte degli scienziati si è concentrata sull'acqua [6], d'altra parte questa è l'unica opzione veramente praticabile. D'altronde, è stato dimostrato che i timori di quanti ipotizzavano un impoverimento delle risorse idriche, tale da obbligarci a scegliere se bere o produrre energia, sono infondati. Infatti, è stato calcolato che, ad esempio per far funzionare l'intera flotta degli automezzi leggeri degli Stati Uniti (230 milioni di veicoli) con motori a celle a combustibile alimentate a idrogeno ricavato dall'acqua occorrerebbero circa 400 miliardi di litri di acqua all'anno [7]. Considerando il ciclo di vita completo del sistema di produzione di idrogeno da fonti rinnovabili, sarebbero necessari circa 1.200 miliardi di litri di acqua all'anno, una quantità paragonabile a quella utilizzata nelle raffinerie statunitensi nei cicli di produzione della benzina. Il quantitativo è dunque del tutto ragionevole, specie se paragonato a quello utilizzato ogni anno per uso domestico personale (circa 18.000 miliardi di litri), o per il raffreddamento delle centrali termoelettriche (280.000 miliardi di litri) [8,9].

I processi in cui la molecola dell'acqua è scissa nei suoi costituenti,  $H_2$  e  $O_2$ , mediante l'energia solare possono contribuire su scala globale in modo determinante alla transizione energetica. Dunque, la ricerca sui combustibili solari ha come obiettivo quello di fornire un combustibile basato sull'uso dell'energia solare e dell'acqua. Di entrambe le risorse ce n'è abbastanza, potremmo dire che entrambe sono essenzialmente infinite e abbastanza uniformemente distribuite su tutto il pianeta. Un ulteriore vantaggio è dato dal fatto che tale combustibile sarebbe povero di  $CO_2$ , e ciò rappresenta un enorme vantaggio, rispetto ai combustibili fossili, per l'ambiente.

Ma quale tipo di carburante dovrebbe essere prodotto? Questa è la terza importante questione da esaminare. Molti scienziati considerano come combustibile solare l'idrogeno ed è la risposta più naturale considerato che viene utilizzato come materiale di partenza l'acqua. Tuttavia, la transizione verso un'economia basata sull'idrogeno non è facile e la tecnologia richiesta ha ancora molti ostacoli tecnologici da superare e questioni scientifiche da affrontare prima che l'idrogeno possa diventare un combustibile diffuso su scala mondiale. Un'alternativa è quella di utilizzare la  $CO_2$  come una seconda materia prima (insieme all'acqua) per creare

un combustibile solare a base di carbonio. L'uso di un combustibile di tal genere può comportare minori problemi tecnologici, nel breve termine non richiede uno sforzo eccessivo di conversione dell'infrastruttura esistente, ma non rimuoverà la CO<sub>2</sub> dal ciclo energetico [6]. Inoltre le conoscenze scientifiche volte alla realizzazione di questo obiettivo sono probabilmente più difficili da ottenere di quelle richieste per la produzione di idrogeno. In una prospettiva di lungo termine, si dovrebbe andare verso una produzione dell'energia diluita e diffusa in cui dispositivi (foglie artificiali) in grado di trasformare la CO<sub>2</sub>, l'acqua e la luce solare vengono utilizzati per la produzione di combustibili e prodotti chimici.

La ricerca sui combustibili solari costituisce dunque un nuovo e variegato settore che si propone di rispondere a queste esigenze e sfide. Il campo è in evoluzione e lo sviluppo di tecnologie per la conversione diretta dell'energia solare a combustibile richiede scoperte scientifiche rivoluzionarie in diversi settori della scienza di base.

La strada da percorrere per portare a compimento questa riforma strutturale è ancora lunga e c'è molto da fare, incluso un cambiamento del modo in cui usiamo l'energia. Soprattutto occorre far presto, per uscire senza grossi traumi dall'inevitabile crisi energetica ed ecologica che oggi si profila al nostro orizzonte.

Un altro fattore importante nell'ottica della transizione è il risparmio energetico. Esso rappresenta uno strumento potente soprattutto per le popolazioni e i paesi che hanno già un alto tenore di vita e allo stesso tempo un elevato consumo di energia procapite. L'UE sta cercando di portare avanti questa idea con politiche energetiche di breve, lungo, e medio termine, consapevole della propria responsabilità collettiva in merito a queste tematiche fondamentali. Ad esempio, nell'ambito del cosiddetto programma di crescita da sviluppare entro il 2020 [9] ha adottato una serie di iniziative finalizzate al raggiungimento di tre obiettivi chiave:

1. riduzione del 20% delle emissioni di gas a effetto serra (rispetto ai livelli del 1990);
2. approvvigionamento del 20% del fabbisogno energetico dell'UE da fonti rinnovabili;
3. miglioramento del 20% l'efficienza energetica.

Nelle pagine che seguono verrà presentata una breve panoramica delle tecnologie disponibili per la produzione di H<sub>2</sub> dall'acqua e delle più interessanti prospettive allo studio nel campo della ricerca scientifica per il *water splitting* e la produzione di *solar fuels*. Temi che, nel prossimo futuro, rappresentano emozionanti sfide per la ricerca scientifica, grazie ai recenti sviluppi della tecnologia nel campo energetico, della catalisi e dei nuovi materiali. A partire dagli attuali dati eco-



nomici relativi alla domanda energetica, saranno discussi i problemi tecnologici da risolvere per aumentare la diffusione e l'uso delle energie rinnovabili, i principali inconvenienti legati alla bassa efficienza di conversione che caratterizza attualmente alcune applicazioni tecnologiche, le nuove vie per la produzione di idrogeno da fonti rinnovabili e l'approccio ispirato alla natura, rappresentato dalle foglie artificiali. Infine, verrà evidenziato il ruolo critico e fondamentale dei processi ingegnerizzati su scala nanometrica per lo sviluppo di sistemi e dispositivi efficienti e a basso costo.

## **2. Consumi energetici mondiali: energia elettrica e combustibili**

Il consumo mondiale annuo di energia si attesta intorno a 16 TW (2010). L'uso che si fa di questa energia è estremamente variabile in base al paese, al tipo di società (agricola o industriale), agli insediamenti urbani (di tipo accentrato o decentrato), ecc.

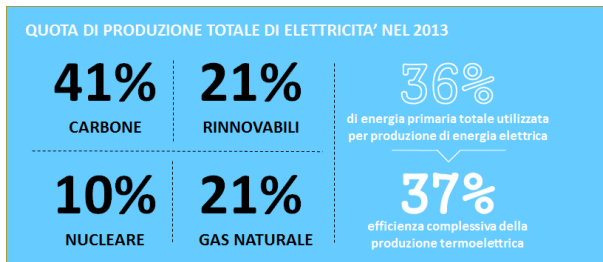
Un aspetto importante da considerare è quanta di questa energia viene utilizzata come energia elettrica e quanta viene invece utilizzata come combustibile (o meglio come energia immagazzinata). Circa il 17% dell'energia prodotta su scala mondiale viene attualmente utilizzata come energia elettrica mentre il restante 83% è usato in altri modi, come combustibile o come materia prima per la produzione di beni di consumo (materiali plastici, fertilizzanti, prodotti farmaceutici, ecc. [10]).

Inoltre i paesi più sviluppati sono completamente elettrificati. L'elettricità è essenzialmente prodotta in grandi centrali che usano combustibili fossili o nucleari ed è distribuita lungo la rete attraverso sistemi centralizzati strettamente integrati. In futuro, cambiando il modo in cui l'energia verrà utilizzata, è destinato a cambiare anche il sistema di distribuzione, ci avvieremo verso un modello sempre più decentrato e distribuito. Stando alle stime dell'International Energy Agency (IEA), la frazione di energia utilizzata sotto forma di energia elettrica è in crescita, con un tasso medio annuo del 2,5%, e nel 2030 circa il 22% del totale della produzione di energia sarà utilizzato come elettricità [10]. In termini numerici questo dato riflette un grande aumento della domanda di energia elettrica ma, allo stesso tempo, anche il consumo energetico totale è destinato ad aumentare. In questo scenario l'elettricità rappresenta poco più di un quinto di tutta l'energia che servirà, pertanto, non solo sarà necessario produrre più energia elettrica, ma sarà necessario reperire combustibili, proveniente da fonti diverse da quelle fossili, in quantità almeno quattro volte maggiore.

Nella figura 1 sono riportate le quote, rispetto al totale dell'energia elettrica prodotta per tipologia di fonte, relative all'anno 2013, anno in cui il contributo delle rinnovabili si è attestato al 21%. Nel 2015 la produzione da fonti rinnovabili

è aumentata di circa il 5% e ora incide per circa il 23% della produzione totale di energia elettrica a livello globale (vedi figura 2).

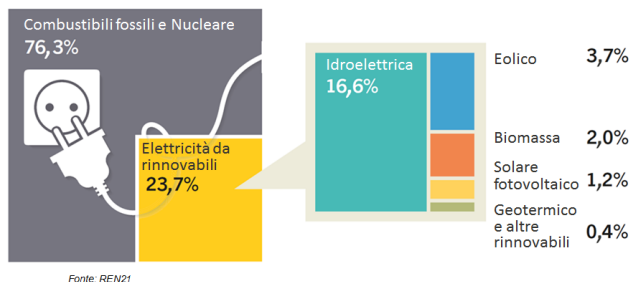
La nuova capacità elettrica da rinnovabili è cresciuta ad un ritmo più rapido nel 2015, sostenuta dalle politiche per la sicurezza energetica, contro d'inquinamento e i cambiamenti climatici, e grazie allo slancio assicurato dall'accordo di Parigi sul clima (COP21) stipulato il 12 dicembre 2015 al termine della XXI Conferenza Mondiale sui Mutamenti Climatici.



**Figura 1.** Quote di energia elettrica complessivamente prodotte nel 2013 secondo le stime IEA [10]

Tuttavia, anche se le prospettive per l'energia rinnovabile sono più ottimistiche, le incertezze politiche, le barriere economiche e le sfide per l'integrazione della rete persistono, impedendo alle rinnovabili di essere pienamente in pista con l'obiettivo 2025 2DS che descrive lo scenario ottimale e le tappe da raggiungere per riuscire a contenere l'aumento della temperatura globale entro i 2 °C entro l'anno 2100 [10]. Intanto, al vertice Onu sul clima di Marrakech, l'Organizzazione Meteorologica Mondiale (WMO) ha lanciato l'allarme poiché, con temperature superiori di 1,2 °C al periodo preindustriale, il 2016 sarà l'anno più caldo di sempre.

Stima della quota di energie rinnovabili nella produzione mondiale di elettricità, 2015

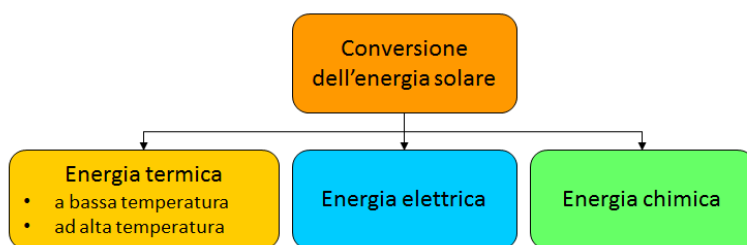


**Figura 2.** Quota di rinnovabili nella produzione mondiale di elettricità nel 2015. Adattato dal rif. [16]

## 1. L'energia solare

L'uso dell'energia solare nell'attuale sistema energetico è molto limitato, anche in luoghi dove il flusso solare è elevato. Ciò riflette, in parte, le carenze nelle tecnologie oggi disponibili, ma dipende, in larga misura, anche dal prezzo molto basso dei combustibili fossili. Questa situazione è destinata a cambiare nel prossimo futuro a causa di una molteplicità di fattori concomitanti che faranno salire i prezzi dei combustibili tradizionali: l'aumento della domanda, la minore disponibilità di petrolio e gas naturale, le preoccupazioni legate ai cambiamenti climatici e all'inquinamento ambientale determinati dall'uso dei combustibili fossili. È difficile prevedere quando i costi dei combustibili fossili incontreranno i costi dei sistemi basati sul solare, tuttavia ciò accadrà abbastanza presto ed è quindi necessario sviluppare adesso le future tecnologie solari.

Attualmente tutte le tecnologie solari o hanno lo scopo di produrre energia elettrica, che è in grado di coprire all'incirca il 17% del fabbisogno energetico, o quello di produrre calore, anch'esso molto utile ma di maggiore interesse locale e/o per usi specifici (vedi figura 3).



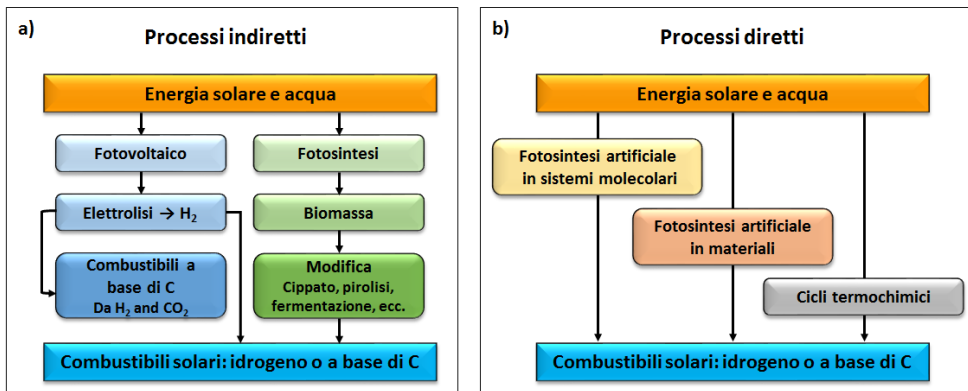
**Figura 3.** Opzioni di conversione dell'energia solare

La produzione di calore ad alta temperatura è principalmente impiegata per la produzione di elettricità ma anche di carburanti. Sistemi di riscaldamento avanzati quali i sistemi a concentrazione (*Concentrated Solar Power, CSP*) sono promettenti tecnologie assimilabili a centrali termoelettriche, in cui le caldaie a combustibile sono sostituite da un insieme di collettori solari di vario tipo (impianti a dischi parabolici, a torre centrale, a collettori parabolici lineari o a specchi lineari di Fresnel). Tuttavia, gli impianti solari termodinamici utilizzano solo la componente diretta della radiazione solare, non funzionano in condizioni di cielo coperto ed il loro sfruttamento è limitato a luoghi molto soleggiati.

Per quanto riguarda il riscaldamento a bassa temperatura di acqua (o altro vettore energetico), è impiegato in molti processi industriali e per il riscaldamento e il raffrescamento domestico.

L'energia elettrica prodotta mediante i pannelli fotovoltaici può essere sfruttata anche laddove i sistemi a concentrazione non sono applicabili. Le celle solari hanno raggiunto una notevole maturità e celle di nuova generazione sono allo studio con risultati molto promettenti sia in termini di costi che di efficienza. In quest'ambito è necessaria un'intensa attività di ricerca e sviluppo per passare dalla fase di dimostrazione alla scala industriale [5,7,10,11].

La terza alternativa, ovvero la conversione in energia chimica, consiste nel produrre un combustibile direttamente da energia solare e acqua. [6]. Questo è l'approccio più recente e dunque la ricerca in questo campo è quella che richiede un impegno maggiore. Attualmente non ci sono tecnologie disponibili all'infuori di *proof of concept* allo studio in alcuni centri di ricerca [5] e la ricerca di base è fondamentale per lo sviluppo di questo settore tecnologico-scientifico [6]. Anche se siamo agli inizi, la produzione di combustibili solari è probabilmente il percorso più promettente verso il cambiamento energetico della nostra società attualmente basata sull'uso dei combustibili fossili. In questo ambito sono state intraprese molteplici iniziative che presentano vari elementi comuni (per tipologia di conversione energetica, per l'uso dell'energia solare e di materie prime largamente disponibili e a basso costo come l'acqua) ma anche profonde differenze. In genere una prima distinzione è quella riguardante i processi diretti e indiretti (vedi figura 4).



**Figura 4.** Processi indiretti a) e diretti b) per la produzione di combustibili solari. Adattata dal rif. 5

Un'altra utile distinzione è quella che discrimina i processi che si realizzano in materiali massivi (come i semiconduttori) da quelli che avvengono in sistemi molecolari [6].

## **2. Processi indiretti per la produzione di combustibili solari**

I processi indiretti per la produzione di *solar fuel* sono processi in cui l'energia contenuta nel combustibile prodotto proviene dall'energia solare, ma il collegamento tra la sorgente di energia e il carburante non è diretto. In tali sistemi l'energia solare viene dapprima convertita e immagazzinata sotto forma di un intermedio che è, di per se, un vettore energetico. L'intermedio viene quindi trasformato in un combustibile più versatile [6]. Nella figura 4a sono illustrati due importanti percorsi indiretti per l'ottenimento di combustibili solari: i sistemi fotovoltaico/elettrolizzatore e quelli basati sulla trasformazione della biomassa.

### *4.1. La tecnologia disponibile sul mercato per la produzione di idrogeno da fotovoltaico*

La tecnologia attualmente disponibile sul mercato per la produzione di idrogeno è quella basata sul fotovoltaico. Essa rientra nell'ambito dei processi indiretti di produzione di *solar fuel*. Qui l'elettricità viene dapprima prodotta in una cella solare e poi, invece di essere utilizzata direttamente, viene sfruttata in un elettrolizzatore per produrre idrogeno dall'acqua. Nell'elettrolizzatore l'elettricità viene utilizzata come sorgente di energia per operare la scissione dell'acqua in  $H_2$  e  $O_2$ . L'elettrolizzatore è provvisto dei catalizzatori necessari e di una membrana atta a separare l'idrogeno e l'ossigeno prodotti. Questi sistemi funzionano bene, e possono essere facilmente progettati e costruiti. Inoltre poiché l'elettricità è solo un intermedio, il sistema non dipende dall'energia solare, pertanto qualunque tipo di energia elettrica (ovvero qualunque sia il modo usato per produrla) è in grado di azionare un'utenza come questa. La ricerca in questo campo è volta principalmente a migliorare le prestazioni dell'elettrolizzatore per renderlo più efficiente e più rispettoso dell'ambiente.

Il limite generale di questi sistemi consiste nel fatto che rispetto al prodotto finale (idrogeno), il passaggio intermedio in cui viene prodotta energia elettrica rappresenta una perdita in termini energetici, in quanto solo una parte dell'energia guadagnata nella conversione fotovoltaica potrà poi essere convertita in idrogeno. Molti elettrolizzatori commerciali funzionano con efficienze del 60%, cioè sono in grado di convertire a idrogeno il 60 % dell'energia di ingresso. È chiaro che possono essere fatti dei miglioramenti ed esistono già elettrolizzatori più efficienti, ma è inevitabile che ci sarà una perdita significativa nel passaggio intermedio (e costi aggiuntivo dovuti all'elettrolizzatore stesso). E' anche difficile che questo processo alimentato da celle solari produca carburante su vasta scala. E' certamente preferibile utilizzare direttamente l'energia elettrica prodotta, considerando tra l'altro che la domanda mondiale di energia elettrica è in crescita. D'altra parte questa tecnologia potrà avere certamente un ruolo decisivo in luoghi quali isole,

aree remote, navi e simili, in cui sia i combustibili che energia elettrica scarseggiano e dove il problema dell'approvvigionamento energetico è su scala più ridotta e di più facile gestione.

#### *4.2. Il grande potenziale idroelettrico non sfruttato per la produzione di metanolo come solar fuel*

L'energia idroelettrica è la più grande fonte rinnovabile, rappresenta attualmente circa l'80% dell'energia elettrica rinnovabile prodotta nel mondo. Il potenziale idroelettrico globale, tecnicamente sfruttabile, è stimato in oltre 16 PWh per anno, di questo quasi l'80% non è attualmente utilizzato essendo localizzato in aree remote (dove mancano gli utilizzatori) e troppo lontano per essere trasportato altrove attraverso la rete.

L'energia idroelettrica rappresenta il metodo più economico per la produzione su larga scala di energia rinnovabile, è una tecnologia consolidata ed assicura una fornitura di energia quasi costante, diversamente dalla maggior parte delle fonti rinnovabili (eolica, solare, ecc.) che sono intermittenti. Quest'ultimo aspetto ha un peso rilevante per la stima dei costi di produzione se si considera la conversione dell'energia elettrica in energia chimica. Infatti, i costi fissi della tecnologia (che rappresentano fino al 70% del costo totale) possono essere ammortizzati sull'intero anno per una sorgente rinnovabile di tipo continuo, quale quella idroelettrica, ma solo per una frazione di anno per quelle discontinue (cioè la solare e l'eolica) [13].

Sulla base di queste considerazioni, è stata avanzata la possibilità di utilizzare l'energia elettrica ottenuta dal potenziale idroelettrico remoto e non sfruttato per ottenere, mediante elettrolizzatori (di tipo PEM), idrogeno da utilizzare poi, insieme alla CO<sub>2</sub>, per la conversione catalitica a metanolo. L'analisi tecnico-economica del costo di produzione del "metanolo rinnovabile (MR)" ottenuto per questa via, ha evidenziato un costo di 294 € per ton contro 370 € per ton, competitivo rispetto al costo medio, sul mercato europeo, del metanolo tradizionale (prodotto principalmente da gas naturale), dimostrando che è possibile produrre e commercializzare "metanolo rinnovabile" su scala mondiale importandolo da zone remote laddove è disponibile energia elettrica a basso costo per la produzione di idrogeno [13].

Tra l'altro, lo stoccaggio energetico in un vettore allo stato liquido come il metanolo è da preferire, per la facilità di immagazzinamento e trasporto, rispetto all'uso di un vettore gassoso quale l'idrogeno. Oltretutto, il metanolo può essere convenientemente immesso nell'attuale catena energetica ed è anche utilizzato come materia prima nell'industria chimica.

Quella proposta potrebbe essere un'efficace opzione per mitigare i cambiamenti climatici di origine antropica. L'impatto stimato è notevole poiché ammonta a 7 Gt CO<sub>2</sub> equivalente [13], è cioè paragonabile a quello delle strategie di confinamento geologico dell'anidride carbonica indicate con l'acronimo CCS (cattura e sequestro (o stoccaggio) del carbonio).

### **3. Processi diretti per la produzione di combustibili solari**

Ciò che accomuna tutti i processi diretti è la possibilità di diventare più efficienti rispetto ai processi indiretti. I processi diretti possono anche essere più convenienti poiché i costi dell'intero apparato sono probabilmente inferiori a quelli di un sistema indiretto. Ciò deriva dal fatto che i processi diretti non ricorrono a passaggi e macchinari non necessari e non dipendono da prodotti intermedi come l'elettricità o da materiali biologici prodotti per via fotosintetica. Questi processi raccolgono l'energia solare e la convertono direttamente in un combustibile che può essere immagazzinato e trasportato.

Un fattore importante quando si confrontano i processi indiretti, di cui sopra, con i processi diretti, di seguito descritti, è che i primi, in effetti, sono impiegati su larga scala, mentre non vi è alcun processo diretto che funziona su qualsiasi scala tecnologica. Tuttavia le maggiori potenzialità dei processi diretti rendono questi ultimi più attraenti in vista delle future prospettive tecnologiche.

Quanto alle strategie per lo sviluppo di processi diretti volti alla produzione di combustibili solari, queste si suddividono in tre categorie, come descritto in figura 4b [6].

La fotosintesi artificiale può essere realizzata sia in sistemi molecolari che in sistemi massivi non-molecolari. I primi impiegano catalizzatori e componenti fotoattivi costituiti da molecole. I secondi usano per realizzare la fotosintesi artificiale sistemi fotoelettrochimici costruiti con materiali semiconduttori o altri tipi di nano-materiali (per es. nanofibre di carbonio).

Infine, una terza opzione consiste nell'operare la dissociazione dell'acqua sulla superficie di un ossido metallico ad altissime temperature in un sistema in cui vengono utilizzati cicli termochimici. In questi casi se l'alta temperatura è ottenuta grazie all'energia solare concentrata in un eliostato, il combustibile (generalmente idrogeno) è un combustibile solare, mentre nei casi in cui l'alta temperatura viene ottenuta da un processo nucleare, l'idrogeno ottenuto non è un combustibile solare.

Sviluppare questi progetti di ricerca, creare soluzioni alternative e finalizzare le migliori opzioni verso la realizzazione di dispositivi tecnologici rappresenta una sfida formidabile. Il contenuto della ricerca è notevole ed è necessario il con-



tributo di molte discipline. Tuttavia, per il momento, di nessuna di queste tecnologie è stata dimostrata la fattibilità al fuori dell'ambito di laboratorio.

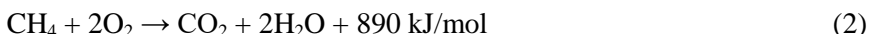
#### **4. L'idrogeno: caratteristiche, produzione, trasporto e distribuzione**

L'idrogeno è un gas a bassa densità. A parità di energia prodotta, a temperatura e pressione ambiente, occupa un volume 3000 volte superiore a quello della benzina. Per trasportare l'idrogeno è dunque necessario comprimerlo (con conseguenti problemi di sicurezza) o liquefarlo (operazione che richiede costi energetici elevati). Per raffreddare l'idrogeno alla sua temperatura di liquefazione (-253 °C), è necessario consumare una quantità di energia pari al 30% circa di quella in esso contenuta [14].

Per poter essere utilizzato per produrre energia l'idrogeno deve essere in forma molecolare. In queste condizioni, quando brucia, cioè quando si combina con l'ossigeno, viene generata energia. Il processo, formalmente analogo a quello che avviene quando si bruciano i combustibili fossili (gas naturale, petrolio e carbone), presenta una differenza fondamentale, per il fatto che dalla combustione del carbone, del petrolio e del gas naturale si generano biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) ed acqua (H<sub>2</sub>O), mentre da quella dell'idrogeno si produce soltanto acqua, fermo restando che in tutti e quattro i casi (e in varia misura) si ottengono anche ossidi di azoto NO<sub>x</sub>, dal momento che la combustione viene realizzata in aria anziché in ossigeno puro:



1 g di idrogeno sviluppa una quantità di calore pari a 143 kJ



16 g di metano sviluppano una quantità di calore pari a 890 kJ

Idrogeno e combustibili fossili si differenziano anche per un'altra caratteristica fondamentale, spesso trascurata: i combustibili fossili sono risorse energetiche primarie, cioè risorse che si trovano in giacimenti naturali dai quali vengono estratti per poi essere utilizzati, mentre l'idrogeno è una fonte secondaria, infatti non esistono in natura giacimenti di idrogeno molecolare; l'idrogeno è abbondante in natura ma solo in combinazione con altri elementi chimici (come ad esempio con l'ossigeno nella molecola dell'acqua).

Se vogliamo estrarre idrogeno dall'acqua dobbiamo spendere esattamente la stessa quantità di energia che l'idrogeno produce bruciando con l'ossigeno per formare acqua:



E poiché è il prodotto di processi che richiedono il consumo di energia, a rigore, definire l'idrogeno come un "combustibile" non è esattamente calzante. E neppure si può dire che esso sia "pulito". E' "pulito" o "sporco" a seconda della fonte di energia usata per il suo ottenimento (vedi figura 5) [8,15].

Utilizzare idrogeno ottenuto da combustibili fossili non offre alcun vantaggio, rispetto all'uso diretto di tali combustibili, e per quanto riguarda l'impatto ambientale, non cambia in entrambi i casi la quantità di CO<sub>2</sub> prodotta. In queste condizioni, l'uso dell'idrogeno non è conveniente dal punto di vista economico perché, come ogni trasformazione da una forma di energia ad un'altra, comporta anch'esso inevitabilmente delle perdite. Ad esempio, nella produzione di idrogeno per *reforming* del gas naturale viene perduto almeno il 15% dell'energia [14].

La prospettiva cambia completamente se si trova un modo economico per produrre idrogeno dall'acqua usando una fonte di energia non costosa e non inquinante. In tal caso l'idrogeno potrebbe essere utilizzato come vettore energetico, non senza aver prima risolto i problemi legati al fatto che è un gas difficile da trasportare, immagazzinare ed usare. Uno dei principali vantaggi dell'idrogeno come vettore energetico consiste nel fatto che esso è interscambiabile con un altro importante vettore energetico che è l'energia elettrica.

Usando l'energia elettrica si produce idrogeno (e ossigeno) mediante l'elettrolisi dell'acqua; viceversa, viene generata energia elettrica (e prodotta acqua) quando l'idrogeno viene usato (insieme all'ossigeno) per alimentare le celle a combustibile.

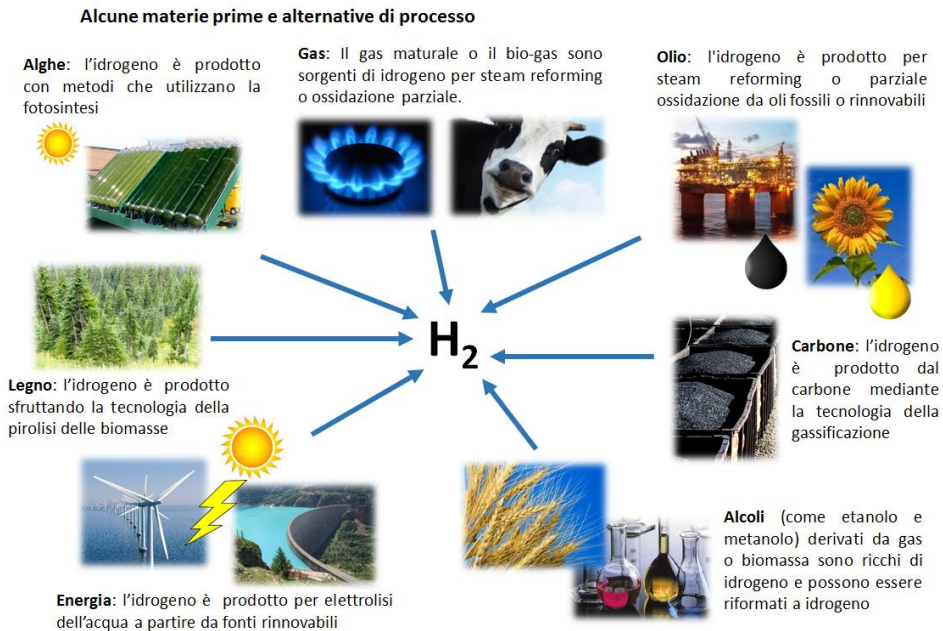
Però, se volessimo alimentare con l'idrogeno un veicolo, ad esempio un aereo, per disporre della stessa quantità di energia, un serbatoio contenente idrogeno compresso dovrebbe essere otto volte più grande di un serbatoio di *jet fuel*. Con la liquefazione si può ridurre il volume necessario per l'idrogeno ma, a parte il costo, occorre aumentare lo spessore delle pareti del serbatoio per assicurarne l'isolamento termico. La soluzione usualmente adottata nei prototipi delle auto ad idrogeno è quella del gas compresso, ma l'autonomia è limitata.

Da tempo sono allo studio diversi materiali metallici o carboniosi capaci di immagazzinare idrogeno a basse pressioni e anche sistemi basati su reazioni chimiche reversibili, ma in tutti i casi sono emersi problemi tecnici di difficile soluzione (vedi figura 6) [14-16].

L'uso principale dell'idrogeno dovrebbe essere quello di combinarlo con ossigeno nelle celle a combustibile per generare direttamente energia elettrica [17]:



finora limitato (veicoli spaziali, situazioni locali) [18] per il costo delle celle a combustibile ancora troppo elevato, dovuto al fatto che esse utilizzano metalli preziosi come catalizzatori del processo [17]. È più semplice, invece, utilizzare l'idrogeno per alimentare motori a combustione interna [19]. In effetti, accanto alla tecnologia a celle a combustibile alimentate a idrogeno, in cui il motore è di tipo elettrico, esistono automobili che mantengono il tradizionale motore a combustione ma sono alimentate dall'idrogeno anziché da benzina o diesel. Rimangono, ovviamente i problemi legati alla necessità di avere una rete di distribuzione e, soprattutto, quelli connessi alla produzione dell'idrogeno.



**Figura 5.** Tecnologie disponibili sul mercato per la produzione industriale di idrogeno. La prima tecnologia commerciale è stata l'elettrolisi dell'acqua per produrre idrogeno puro, risalente alla fine del 1920. Nel 1960, la produzione industriale di idrogeno è passata lentamente all'uso di materia prima di origine fossile, che è la principale fonte di produzione di idrogeno anche oggi. Adattata dal rif. 14

Un altro aspetto da non sottovalutare nell'uso dell'idrogeno è quello legato alla sicurezza. Infatti, mentre il gas naturale brucia nell'intervallo di concentrazione tra il 5 e il 15%, per l'idrogeno questo intervallo è molto più ampio: tra 4 e il

75%. Ciò significa che è molto più facile produrre una miscela infiammabile usando idrogeno piuttosto che gas naturale. Inoltre anche l'energia necessaria per innescare la combustione è più bassa nel caso dell'idrogeno e le miscele potenzialmente esplosive/infiammabili in aria bruciano con fiamma quasi invisibile. Per l'elevata volatilità che lo caratterizza, le perdite stimate di idrogeno, inevitabili nei processi di trasporto e stoccaggio, sarebbero difficilmente riducibili al di sotto dell'1-3%. Riversare in atmosfera grandi quantità di questo gas estremamente reattivo comporterebbe un rischio elevato per la possibilità di innescare processi complessi e non sempre prevedibili [20-22].

<b>Stoccaggio H<sub>2</sub> gassoso</b>	
Satus:	Commercialmente disponibile ma costoso.
Opzione migliore:	Recipienti compositi in fibre di C (6-10% in peso di H <sub>2</sub> ).
Problematiche di R&D:	Frattura meccanica, sicurezza, energia di compressione, e riduzione di volume.
<b>Stoccaggio H<sub>2</sub> liquido</b>	
Satus:	Commercialmente disponibile ma costoso.
Opzione migliore:	Dewar criogenici isolati (ca. 20% in peso di H <sub>2</sub> a 1 bar e -253 °C).
Problematiche di R&D:	Elevata energia di liquefazione, perdite per evaporazione (dormant boil off) e sicurezza.
<b>Stoccaggio H<sub>2</sub> solido</b>	
Satus:	Primi sviluppi (molte questioni di R&D da affrontare)
Opzione migliore:	È troppo presto per determinarla. Molte potenziali opzioni: idruri ricaricabili, idruri chimici (reattivi termicamente e con H <sub>2</sub> O), carbonio e altri materiali ad elevata area superficiale. Opzione più sviluppata: idruri metallici (capacità di stoccaggio di H <sub>2</sub> potenziale > 8% in peso di H <sub>2</sub> e > 90 kg/m <sup>3</sup> a 10-60 bar).
Problematiche di R&D:	Peso, temperature di desorbimento più basse, cinetica di desorbimento più veloci, tempo e pressione di ricarica, gestione calore, costo, piroforicità, ciclo di vita, compatibilità dei contenitori e ottimizzazione.

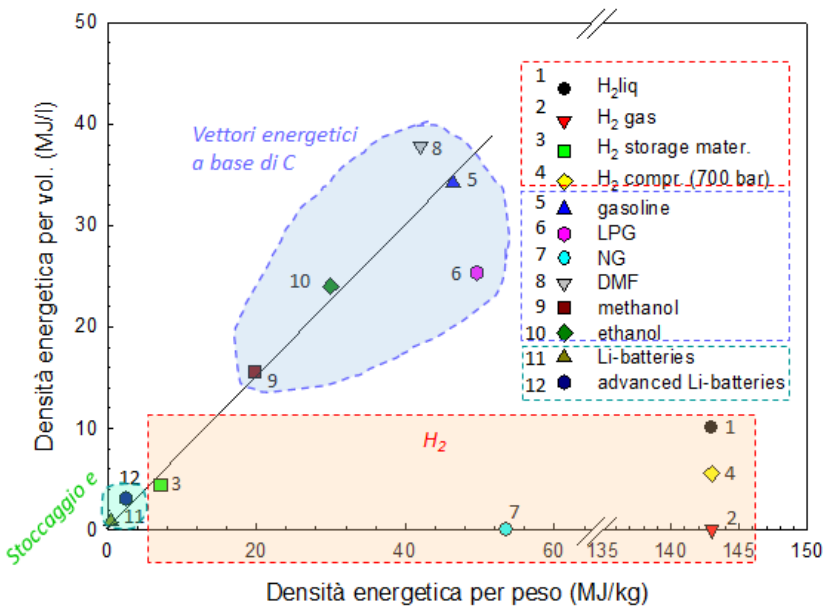
**Figura 6.** Principali possibilità e lacune da colmare nella R&S per lo stoccaggio di H<sub>2</sub> in forma gassosa, liquida e solida. Sono riportati in sintesi i principali risultati rispetto allo stato della tecnologia, le opzioni migliori, e le principali questioni tecnologiche che devono essere affrontate [15]

Nonostante in alcuni paesi come l'Islanda siano in circolazione autobus a trazione elettrica, con energia fornita da celle a combustibile alimentate a idrogeno, alcuni studiosi ritengono che, stante l'attuale tecnologia [23,24], l'uso di idrogeno per alimentare i veicoli non sarà mai conveniente rispetto all'uso della trazione elettrica [25]. Prima che l'idrogeno potrà essere sfruttato su scala globale bisogna trovare un modo economico per produrlo, a partire dall'acqua, usando l'energia solare. Inoltre, a causa della bassa densità dell'energia solare, dell'inefficienza nel

trasporto e delle difficoltà di immagazzinamento dell'idrogeno non sarà facile alimentare con l'idrogeno ottenuto dall'energia solare un parco di veicoli mondiale che nel 2010 ha superato quota 1 miliardo, e se si considera l'alimentazione di aerei e industrie molto energivore le difficoltà aumentano. Nuovi materiali di stoccaggio dell' $H_2$  sono attualmente in fase di studio, ma le reali prospettive di applicazione sono limitate, a causa della difficoltà di trovare materiali con capacità di immagazzinamento e buona cinetica di adsorbimento/desorbimento, oltre che leggeri e stabili [26,27].

La bassa densità di energia per volume dell'idrogeno, anche prendendo in considerazione i futuri possibili sviluppi dei materiali di stoccaggio, sarà ancora il problema principale per l'uso pratico su larga scala. Inoltre, l'utilizzo dell'idrogeno richiede grandi costi per la realizzazione di una nuova infrastruttura energetica, e richiederà dunque lunghi tempi di realizzazione.

Il grafico in figura 7 evidenzia chiaramente che esiste un grande divario in termini di densità energetica tra l' $H_2$  e i materiali per lo stoccaggio di energia elettrica e i combustibili liquidi di origine fossile (petrolio) o rinnovabile (biomassa) [28].



**Figura 7.** Densità energetica per peso rispetto al volume di una serie di combustibili liquidi e gassosi (da fonti fossili o rinnovabili come etanolo e DMF),  $H_2$  (liquido, gas, compresso a 700 bar e stoccato in nanomateriali avanzati) ed energia elettrica (batterie al Li, convenzionali e avanzate). NG: gas naturale; DMF: dimetilfurano; GPL: gas di petrolio

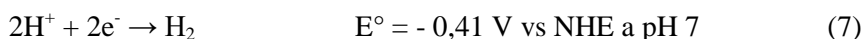
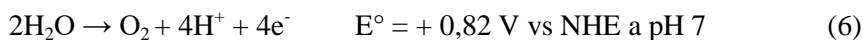
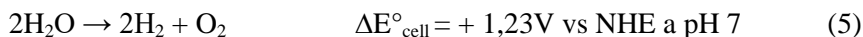
liquefatto. Adattato dal rif. 28

## **5. Dispositivi PEC per la produzione di idrogeno: principio di funzionamento**

La conversione dell'energia solare a idrogeno a partire dall'acqua può essere realizzata tramite la cosiddetta scissione dell'acqua (*water splitting*) in dispositivi fotoelettrochimici (PEC).

Per costruire una cella PEC sono state ideate diverse possibili architetture generalmente differenziate sulla base del principio fisico di progettazione del dispositivo, cioè dell'origine dell'asimmetria che separa elettroni e buche fotogenerati [29]. E' solitamente impiegato un approccio modulare mediante l'assemblaggio di un sistema multicomponente in cui ciascuna unità è capace di effettuare una specifica funzione (come nel processo di fotosintesi a cui si ispira) ovvero raccolta della luce solare, separazione e trasporto di carica, reazioni redox superficiali di ossidazione dell'acqua, e reazioni di sintesi riduttiva del combustibile, vale a dire riduzione dei protoni nel caso dell'evoluzione di H<sub>2</sub> (o riduzione della CO<sub>2</sub> nel caso della produzione di combustibili a base di carbonio, come si dirà nel prossimo paragrafo).

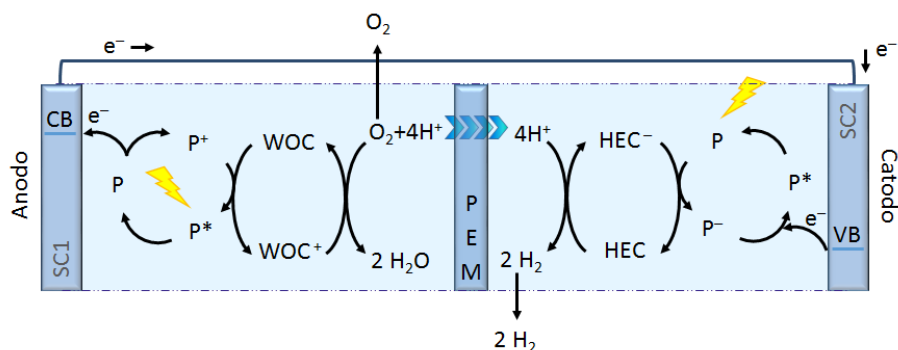
Il processo globale di scissione dell'acqua (5) può essere suddiviso in due semireazioni, in modo che l'ossidazione dell'acqua (6) e la riduzione dei protoni (7) vengano effettuate in due comparti separati. In formula:



Ogni comparto contiene un elettrodo (rispettivamente, l'anodo dove avviene l'ossidazione dell'acqua e il catodo dove si ha la riduzione dei protoni), gli elettrodi sono collegati attraverso un circuito esterno per il flusso degli elettroni (vedi Figura 8).

In genere almeno uno degli elettrodi è dedicato all'assorbimento della luce, cioè è fotoattivo. Il ruolo di sistema di raccolta della luce è di solito svolto dal materiale semiconduttore che costituisce l'anodo (o il catodo). A seconda della sua *band gap* energetica, il semiconduttore stesso può assorbire la luce visibile, altrimenti viene sensibilizzato con un opportuno colorante in forma molecolare (P).

Quando un semiconduttore assorbe luce (fotoni) con energia maggiore dell'energia della sua banda proibita, gli elettroni sono eccitati dalla banda di valenza alla banda di conduzione. Gli elettroni e le buche fotogenerate migrano, dalla banda di conduzione e di valenza, verso i siti attivi alla superficie dell'elettrodo dove possono dare luogo, rispettivamente, a reazioni di riduzione e di ossidazione, se le interazioni con i reagenti presenti all'interfaccia sono termodinamicamente favorevoli, prima che si verifichi la loro ricombinazione.



**Figura 8.** Rappresentazione schematica di una cella fotoelettrochimica (PEC) che opera complessivamente la dissociazione dell'acqua indotta dalla luce

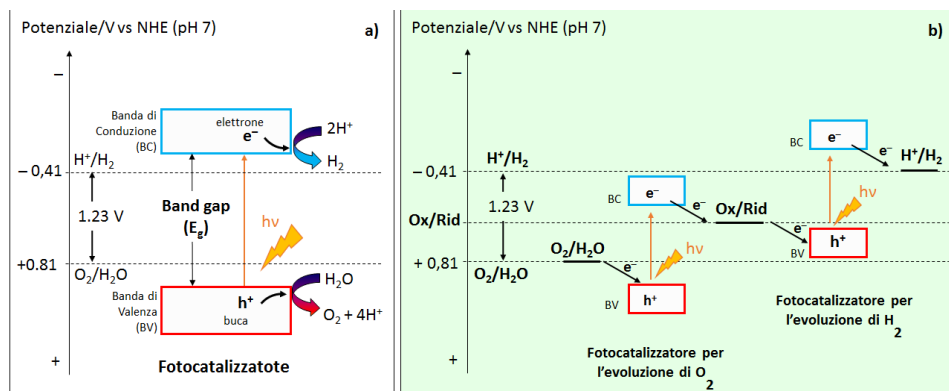
Dal punto di vista termodinamico per realizzare la reazione di scissione dell'acqua utilizzando un singolo fotocatalizzatore, l'energia libera immagazzinata nelle coppie elettrone-lacuna fotogenerate ( $e^-/h^+$ ) nel semiconduttore deve essere abbastanza grande da superare la separazione in energia tra il livello energetico della semicoppia redox  $H^+/H_2$  e quello della semicoppia  $O_2/H_2O$  (1,23 eV a 298 K). Un secondo requisito è che la banda proibita (*band gap*) del semiconduttore deve stare a cavallo tra il potenziale di riduzione e quello di ossidazione di acqua, che sono rispettivamente -0,41 e 0,82 V rispetto all'elettrodo normale a idrogeno (NHE) a pH 7. Ciò significa che l'energia della banda di conduzione del semiconduttore deve trovarsi al di sopra del livello redox  $H^+/H_2$ , e l'energia della sua banda di valenza deve trovarsi al di sotto del livello  $H_2O/O_2$  (vedi figura 9).

Inoltre, i compartimenti anodico e catodico possono ospitare rispettivamente il catalizzatore di ossidazione dell'acqua (*Water Oxidation Catalyst: WOC*) e il catalizzatore di riduzione dei protoni (*Hydrogen Evolution Catalysts: HEC*). Il WOC e l'HEC possono essere catalizzatori molecolari disciolti in fase omogenea (come mostrato in Figura 8), ma un sistema PEC potrebbe anche essere progettato in modo che uno o entrambi i catalizzatori siano ancorati all'elettrodo (o al fotoe-



lettrodo). Infine, una membrana a scambio protonico (PEM) può essere utilizzata per separare fisicamente i due compartimenti, semplificando così la raccolta dei prodotti gassosi ( $O_2$  e  $H_2$ ) ed evitando la loro reazione inversa ad  $H_2O$  potenzialmente pericolosa.

Una strategia che comunemente viene adottata per la costruzione di un dispositivo PEC consiste nell'ottimizzare le proprietà delle semireazioni singolarmente e indipendentemente. In questo caso, viene impiegato un semplice filo metallico (ad esempio di platino) come controlettrodo ed un potenziostato viene poi utilizzato per applicare il potenziale desiderato per sondare il sistema. Una volta ottimizzati in modo indipendente, i moduli devono essere convenientemente integrati nel dispositivo finale, garantendo la corrispondenza sia della corrente che del potenziale di tutte le reazioni coinvolte nell'intero processo, in modo da raggiungere alte efficienze di conversione.



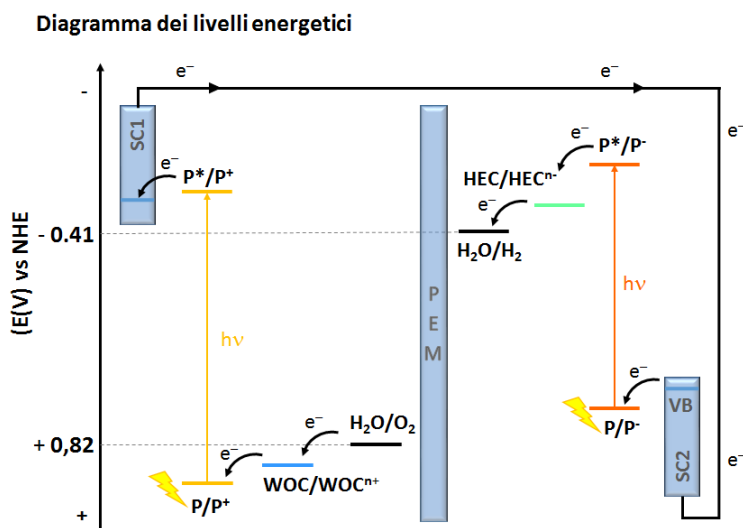
**Figura 9.** Schemi di utilizzo dei semiconduttori come fotocatalizzatori per operare la reazione di scissione dell'acqua indotta dalla luce per la produzione di idrogeno. a) semiconduttore con ampia *band gap*, b) semiconduttori con *band gap* stretta connessi in tandem secondo il cosiddetto schema a Z. Adattato da ref. 30

Per una schematica rappresentazione della termodinamica coinvolta nella fotodissociazione dell'acqua in una PEC vedi figura 10.

Nonostante gli sforzi attualmente in corso in vari laboratori e centri di ricerca nei maggiori paesi industrializzati, ancora non sono stati realizzati sistemi con sufficiente efficienza di conversione solare-a-idrogeno (STH) e durata. Efficienze di conversione STH fino al 18% sono state dimostrate in laboratorio con varie tipologie di sistemi che sfruttando particelle, film sottili e materiali semiconduttori, si ritiene che efficienze STH > 20% o anche > 30% potrebbero essere necessarie per competere con altre fonti rinnovabili.

Per approfondimenti e per una rassegna dei più interessanti record di efficienza di conversione *solar-to-fuel* fino ad oggi raggiunti in sistemi PEC, si rimanda alla bibliografia [5,30-32].

Per la commercializzazione è stimato un costo esentasse di 1-2 \$/kg H<sub>2</sub> (1 kg H<sub>2</sub> = 1gge) che richiede un sistema PEC con un'efficienza di conversione solare-a-idrogeno (STH) del 25%, un costo dei semiconduttori di circa 150\$/m<sup>2</sup> e 10 anni di stabilità. Attualmente il costo di produzione dell'H<sub>2</sub> con gli approcci PEC esistenti supera i 100\$/Kg. Pertanto gli obiettivi da raggiungere per una futura applicazione commerciale sono ancora lontani, tuttavia le iniziative sono numerose e promettenti [5,31-32].



**Figura10.** Requisiti termodinamici del fotoanodo (a sinistra) e del fotocattodo (a destra) di una cella PEC che opera la scissione dell'acqua indotta dalla luce

## 6. Nuove prospettive per la produzione di combustibili solari mediante dispositivi PEC

Lo stesso concetto di utilizzare la luce solare per scindere l'acqua e generare H<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub> può essere applicato alla scissione dell'acqua assistita da CO<sub>2</sub> per generare O<sub>2</sub> e HCOOH (o altri prodotti di riduzione della CO<sub>2</sub>) secondo le equazioni generali (8) e (9):



Pertanto sono attualmente allo studio dispositivi chiamati foglie artificiali che hanno come finalità quella di ottenere direttamente da energia solare, acqua e CO<sub>2</sub>, combustibili solari a base di carbonio (metanolo, metano, acido formico) che potrebbero essere usati sia come vettori energetici sia come materie prime per l'industria chimica [33,34].

In tali sistemi gli elettroni fotogenerati e i protoni ottenuti dalla reazione di ossidazione dell'acqua (eqn (6)) possono essere usati per ottenere prodotti di riduzione della CO<sub>2</sub> di vario tipo, molecole C<sub>1</sub> come il monossido di carbonio (CO), l'acido formico (HCOOH), la formaldeide (H<sub>2</sub>CO), il metanolo (CH<sub>3</sub>OH) o il metano (CH<sub>4</sub>). Tali dispositivi dunque combinano fotocatodi per la riduzione della CO<sub>2</sub> con fotoanodi per l'evoluzione di O<sub>2</sub> e mimano da vicino la fotosintesi naturale in quanto producono, in definitiva, combustibili chimici al pari del glucosio prodotto dalle piante, motivo per cui vengono denominati foglie artificiali.

Tuttavia la riduzione fotocatalitica della CO<sub>2</sub>, che porta alla formazione di sostanze chimiche utili, è una reazione più impegnativa rispetto alla produzione di H<sub>2</sub> (interessa processi multielettronici e multiprotonici) e, quando viene effettuata in soluzioni acquose, soffre sia di una bassa selettività verso il prodotto desiderato, sia di una bassa efficienza quantica a causa della reazione concorrente di evoluzione di idrogeno. Ciò nonostante, sono stati riportati in letteratura i primi interessanti esempi che evidenziano risultati promettenti [35]. Ad esempio, una cella completa con due fotoelettrodi, uno per l'ossidazione dell'acqua e l'altro per la riduzione della CO<sub>2</sub> a formiato, è stata realizzata con successo da Morikawa e collaboratori, accoppiando in tandem (schema Z, ovvero fotoeccitazione a due step) un fotoanodo a base di SrTiO<sub>3</sub> con un fotocatodo di fosfuro di indio (InP) drogato con zinco. Il sistema in questione, in assenza di polarizzazione esterna, è in grado di operare la riduzione della CO<sub>2</sub>, in una soluzione acquosa contenente NaHCO<sub>3</sub> 0,1 M e acido fosforico (pH 7,7), con un'efficienza di conversione dell'energia solare in energia chimica dello 0,08% [36]. Recentemente, gli stessi autori hanno riportato una efficienza di conversione del 4,6% per la fotoriduzione della CO<sub>2</sub> a formiato utilizzando acqua come donatore di elettroni sotto luce solare simulata in un dispositivo monolitico compatto (PV-PEC) costituito da un complesso di rutenio polimerico poroso (p-RuCP) come catalizzatore di riduzione della CO<sub>2</sub>, ossido di iridio (IrO<sub>x</sub>) come catalizzatore di ossidazione di acqua, e una tripla giunzione silicio amorfo-germanio (SiGe-jn) come assorbitore di luce [37]. Un altro interessante studio è stato condotto da Grätzel e collaboratori, i quali hanno dimostrato la riduzione della CO<sub>2</sub> a monossido di carbonio operata da luce solare simulata, utilizzando acqua come fonte di elettroni, con un'efficienza

superiore al 6,5%, impiegando sistemi fotovoltaici a base di perovskiti collegati in serie e catalizzatori elettrolici ad alte prestazioni. Quest'ultimo risultato rappresenta un nuovo punto di riferimento nella conversione della CO<sub>2</sub> operata dalla luce solare [38].

Anche il gruppo di catalisi dell'Università di Messina è da tempo impegnato in attività di ricerca riguardanti la produzione fotoelettrocatalitica di idrogeno e combustibili solari, ha infatti sviluppato un prototipo di cella PEC a due compartimenti, operante in fase liquida, e promettenti photo- ed elettro-catalizzatori ottenendo, per riduzione della CO<sub>2</sub>, idrocarburi e alcoli aventi fino a nove atomi di carbonio [39], inoltre ha attualmente allo studio un nuovo prototipo di cella operante in fase gas [40,41].

Oggi la sfida principale da affrontare per la costruzione di celle PEC tecnologicamente utili per la produzione di combustibili solari riguarda l'armonizzazione di tutte le numerose reazioni che si verificano in ciascun compartimento elettrodo. In altre parole, assumendo che la termodinamica dei processi dell'intera cella sia corretta, un requisito indispensabile è che la cinetica di tutti le reazioni coinvolte sia tale da far sì che si verifichino le reazioni desiderate [36]. Data la combinazione del gran numero di reazioni coinvolte questo non è affatto banale.

## **7. Conclusioni**

Tra i metodi per la conversione diretta dell'energia solare in energia chimica il *water splitting* è uno dei più promettenti e di maggiore interesse. L'approccio fotoelettrocatalitico per la produzione di idrogeno è quello concettualmente più semplice e più frequentemente utilizzato per discutere la possibilità di sviluppare uno scenario energetico futuro basato sull'economia dell'idrogeno. Tuttavia, l'idrogeno non soddisfa a pieno i criteri di un buon vettore energetico, e molte problematiche legate allo stoccaggio, al trasporto e alla distribuzione ancora permangono. Accanto all'idrogeno, la produzione di altri vettori energetici (*solar fuels*) di più facile integrazione nelle attuali infrastrutture è attualmente al vaglio della comunità scientifica anche se le potenzialità applicative appaiono ancora lontane. Come si evince da questa breve rassegna, il processo è complesso ed occorrerà il concorso di vari saperi della scienza di base per acquisirne le necessarie conoscenze, apporti significativi possono derivare dalla catalisi, dallo studio dei nanomateriali e da una più completa comprensione dei meccanismi che governano i processi biologici.

L'analisi della domanda energetica e le urgenti problematiche ambientali connesse all'utilizzo dei combustibili fossili prospettano uno scenario non facile, non c'è un'unica soluzione al problema e certamente riuscire a sviluppare la tecnolo-

gia necessaria a ricavare l'energia di cui abbiamo bisogno da materie prime largamente disponibili e non inquinanti come l'acqua, l'anidride carbonica e la luce solare potrebbe contribuire allo sviluppo di un sistema energetico rinnovabile e più sostenibile.

## **Bibliografia**

- [1] World Energy Technology Outlook – WETO H<sub>2</sub>. [http://cordis.europa.eu/pub/fp7/energy/docs/weto-h2\\_en.pdf](http://cordis.europa.eu/pub/fp7/energy/docs/weto-h2_en.pdf). Accessed 15 July 2016.
- [2] *World Energy Scenarios: Composing energy futures to 2050*. World Energy Council (2013). Regency House 1–4 Warwick Street London W1B 5LT, United Kingdom.
- [3] Halacy, D.S. jr. (1973). *The coming age of solar energy*. New York, Harper & Row.
- [4] Smil, V. (2003). Natural resources and population. In: Paul Demeny and Geoffrey McNicoll (eds.), *Population Encyclopedia* (pp. 689–692). New York, Macmillan Reference.
- [5] Passalacqua, R., Perathoner, S., Centi G. (2016). Semiconductor, molecular and hybrid systems for photoelectrochemical solar fuel production. *J. Energy Chem.*, 26, 219–240.
- [6] Styring, S. (2012). Artificial photosynthesis for solar fuels. *Faraday Discuss.* 155, 357–376.
- [7] Turner, J.A. (2004). Sustainable hydrogen production. *Science*, 305(5686), 972–974.
- [8] Armaroli, N., Balzani, V. (2004). *Energia oggi e domani - Prospettive, sfide, speranze*. Bononia University Press. Bologna.
- [9] European Commission web site. [http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020/index\\_it.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020/index_it.htm). Accessed 15 July 2016.
- [10] Tracking Clean Energy Progress 2016 - Energy Technology Perspectives 2016 Excerpt IEA Input to the Clean Energy Ministerial. International Energy Agency. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TrackingCleanEnergyProgress2016.pdf>. Accessed 20 July 2016.
- [11] Yella, A., Lee, H.-W., Tsao, H.N., Yi, C., Kumar, A., Nazeeruddin, M.K., Diao, E.W.-G., Yeh C.-Y., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M. (2011). Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*, 334(6056), 629–634.
- [12] Service R.F. (2014). Perovskite Solar Cells Keep On Surging. *Science*, 344 (6183), 458.

- [13] Barbato, L., Centi, G., Iaquaniello, G., Mangiapane, A., Perathoner, S. (2014) Trading Renewable Energy by using CO<sub>2</sub>: An Effective Option to Mitigate Climate Change and Increase the use of Renewable Energy Sources, *Energy Technol.* 2, 453–461.
- [14] Service, R.F. (2004). The Hydrogen Backlash. *Science* 305(5686), 958–961.
- [15] IEA Publications (2006). Hydrogen production and storage. R&D Priorities and Gaps. Stedi Media France
- [16] Renewables 2016 Global Status Report.  
[http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/10/REN21\\_GSR2016\\_FullReport\\_en\\_11.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/10/REN21_GSR2016_FullReport_en_11.pdf). Accessed 15 July 2016.
- [17] Ormerod, R.M. (2003). Solid oxide fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* 32, 17–28.
- [18] Vogel, G. (2004). Will the Future Dawn in the North? *Science*, 305(5686), 966–967.
- [19] Cho, A. (2004). Fire and ICE: Revving up for H<sub>2</sub>. *Science*, 305(5686), 964–965.
- [20] Tromp, T.K., Shia, R.-L., Allen, M., Eiler, J.M., Yung Y. L. (2003). Potential Environmental Impact of a Hydrogen Economy on the Stratosphere. *Science*, 300, 1740.
- [21] Warwick, N.J., Bekki, S., Nisbet, E.G., and Pyle, J.A. (2004). Impact of a hydrogen economy on the stratosphere and troposphere studied in a 2-D model. *Geophys. Res. Lett.*, 31, L05107.
- [22] Schultz, M.G., Diehl, T., Brasseur, G.P., Zittel, W. (2003). Air Pollution and Climate-Forcing Impacts of a Global Hydrogen Economy. *Science*, 302(5645), 624–627.
- [23] Bossel, U., Eliasson, B., Taylor, G. The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak? (2003) Fuel Cell Seminar, [www.efcf.com/reports](http://www.efcf.com/reports)
- [24] Bossel, U. (2006). Does a Hydrogen Economy Make Sense? Proceedings of the IEEE, Vol. 94, No. 10, October 2006, 1826–1837.
- [25] Shinnar R. (2003). The hydrogen economy, fuel cells, and electric cars. *Technology in Society*, 25(4), 455–476.
- [26] Strahan, D. (2008). Hydrogen's long road to nowhere, *New Scientist*, 200(2684), 40–43.
- [27] Salameh, M.G. (2009). How Viable is the Hydrogen Economy? The Case of Iceland, IAEE Energy forum Second Quarter 2009, 11–17.
- [28] Centi, G., Perathoner, S. (2011). CO<sub>2</sub>-based energy vectors for the storage of solar energy. *Greenhouse Gas Sci. Technol.* 1, 21–35.
- [29] Nielander, A.C., Shaner, M.R., Papadantonakis, K.M., Francis S.A., and Lewis, N.S. (2015). A taxonomy for solar fuels generators. *Energy Environ. Sci.* 8, 16–25.
- [30] Barber, J., and Tran, P.D. (2013). From natural to artificial photosynthesis. *J. R. Soc. Interface*, 10 20120984, 1–16.
- [31] House, R.L., Iha, N.Y.M., Coppo, R.L., Alibabaei, L., Sherman, B.D., Kang, P., Brennaman, M.K., Hoertz, P.G., Meyer, T.J. (2015). Artificial photosynthesis:

- Where are we now? Where can we go? *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* 25, 32–45.
- [32] Reece, S.Y., Hamel, J.A., Sung, K., Jarvi, T.D., Esswein, A.J., Pijpers, J.J.H., Nocera, D.G. (2011). Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts. *Science*, 334(6056), 645–649.
- [33] Passalacqua, R., Centi, G., and Perathoner, S. (2015). Solar Production of Fuels from Water and CO<sub>2</sub>: Perspectives and Opportunities for a Sustainable Use of Renewable Energy. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, 70(5), 799–815.
- [34] Centi, G., Quadrelli, E.A., and Perathoner, S. (2013). Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy Environ. Sci.*, 6, 1711–1731.
- [35] Windle, C.D., Perutz R.N. (2012). Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Coord. Chem. Rev.*, 256, 2562–2570.
- [36] Arai, T., Sato, S., Kajino, T. and Morikawa, T. (2013). Solar CO<sub>2</sub> reduction using H<sub>2</sub>O by a semiconductor/metal-complex hybrid photocatalyst: enhanced efficiency and demonstration of a wireless system using SrTiO<sub>3</sub> photoanodes. *Energy Environ. Sci.*, 6, 1274–1282.
- [37] Arai, T., Sato, S., and Morikawa, T. (2015). A monolithic device for CO<sub>2</sub> photoreduction to generate liquid organic substances in a single-compartment reactor, *Energy Environ. Sci.*, 8, 1998–2002.
- [38] Schreier, M., Curvat, L., Giordano, F., Steier, L., Abate, A., Zakeeruddin, S.M., Luo, J., Mayer, M.T. and Grätzel, M. (2015). Efficient photosynthesis of carbon monoxide from CO<sub>2</sub> using perovskite photovoltaics. *Nature Commun.* 6(7326), 1–6.
- [39] Ampelli, C., Centi, G., Passalacqua, R., Perathoner, S. (2010). Synthesis of Solar Fuels by a Novel Photoelectrocatalytic Approach. *Energy Environ. Sci.*, 3, 292–301.
- [40] Ampelli, C., Genovese, C., Centi, G., Passalacqua R., Perathoner, S. (2016) Nanoscale Engineering in the Development of Photoelectrocatalytic Cells for Producing Solar Fuels. *Top. Catal.* 59(8), 757–771.
- [41] Perathoner, S., Centi, G., and Su, D.S. (2016). Turning Perspective in Photoelectrocatalytic Cells for Solar Fuels. *ChemSusChem*, 9, 345–357.



# Nanomateriali fotocatalitici per la purificazione dell'acqua

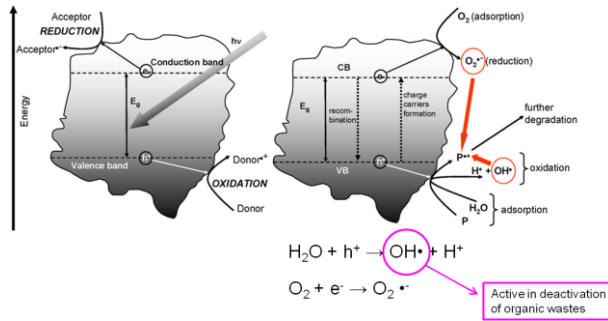
**Vittorio Privitera**  
CNR-IMM, Catania

E-mail: [vittorio.privitera@cnr.it](mailto:vittorio.privitera@cnr.it)

**Abstract.** Attualmente nel mondo 1,2 miliardi di persone soffrono di scarso accesso a risorse idriche con sufficiente purezza. Grandi aspettative sono riposte nelle nanotecnologie, che promettono di migliorare la qualità dell'acqua disponibile nel pianeta riducendo il dispendio energetico dei processi di purificazione con una conseguente riduzione di costi. Queste sono state le motivazioni con cui è stata intrapresa l'iniziativa del progetto europeo WATER [www.water.imm.cnr.it](http://www.water.imm.cnr.it), coordinato dal CNR Catania, che mirava a sviluppare applicazioni innovative rivolte al trasferimento tecnologico. La mineralizzazione dei composti organici e l'efficienza antibatterica di diversi nanomateriali è riportata nel seguito, considerando anche la valutazione degli aspetti tossicologici relativi all'uso di tali materiali nell'ambiente. Sono mostrati vari esempi di nano particelle, nanofili, nano tubi di ossido di Titanio o Zinco, anche in combinazione con altri materiali che ne aumentano l'efficienza fotocatalitica e ne modulano l'intervallo spettrale di assorbimento ottico. I processi di purificazione dell'acqua basati sulle nanotecnologie, trasferibili alla produzione industriale, potranno determinare un impatto sull'economia e la società attraverso un percorso di innovazione tecnologica e culturale.

Gli attuali metodi di purificazione dell'acqua risentono di notevoli limitazioni, tra cui: alti costi di funzionamento, elevato consumo di energia, generazione di prodotti secondari tossici, difficoltà nella realizzazione di dispositivi portatili. Molti di questi problemi possono essere risolti mediante l'impiego di fotocatalizzatori, ed in particolare mediante l'uso di biossido di titanio. Il  $\text{TiO}_2$  (titania), infatti, se irradiato con luce UV, è capace di catalizzare le reazioni di degradazione degli inquinanti organici in prodotti innocui e di eliminare batteri e virus. Nella sua fase cristallina di Anatasio (band gap 3.2eV), mostra alta reattività e stabilità

chimica in condizioni di irraggiamento da radiazioni ultraviolette. Le molecole di  $\text{TiO}_2$  assorbono la radiazione, e le coppie elettrone-lacuna foto-generate in superficie catalizzano l'ossidazione di residui organici.



**Figura 1.**

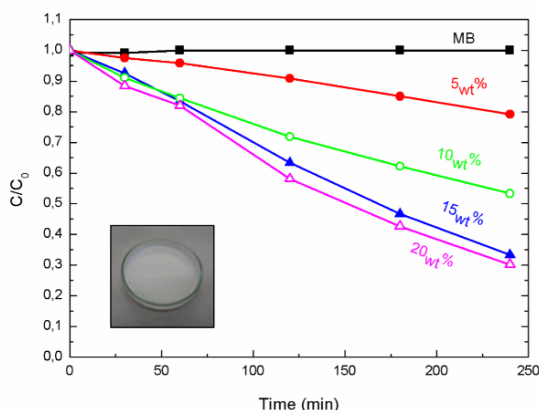
Dato che queste reazioni sono di carattere superficiale, aumentare l'area del materiale a contatto con l'acqua porta ad un incremento del numero di reazioni di degradazione dei composti inquinanti, amplificando l'effetto totale di purificazione. A tale scopo, si cerca di sintetizzare strutture nanometriche sulla superficie del  $\text{TiO}_2$ , appunto per aumentare la superficie esposta all'acqua.

Le nanostrutture di  $\text{TiO}_2$ , grazie all'elevato rapporto superficie/volume, hanno una notevole efficienza fotocatalitica, pertanto il loro utilizzo velocizza il processo di purificazione dell'acqua. Tuttavia, la reale applicazione dei nanomateriali è ostacolata dagli effetti dannosi che questi materiali nanostrutturati, se applicati in forma di dispersione, possono avere sulla salute umana e sull'ambiente; pertanto, dopo il trattamento dell'acqua è necessaria un'accurata rimozione dei fotocatalizzatori, processo che comporta un aumento dei costi di purificazione.

Allo scopo di superare i problemi appena esposti e di trovare dei sistemi realmente efficaci per il trattamento di acque inquinate, l'attività sperimentale è stata rivolta alla realizzazione e allo studio di materiali costituiti da fotocatalizzatori nanostrutturati immobilizzati in una matrice polimerica. La matrice polimerica usata è il polimetilmetacrilato (PMMA), comune termoplastico usato in molte applicazioni per la sua resistenza alla luce UV, le sue proprietà meccaniche, la sua stabilità, il basso costo e l'idoneità a stare a contatto con cibi e bevande. Sono stati realizzati vari nanocompositi polimerici, mediante "casting" da soluzione, ottenendo film "freestanding". I nanocompositi ottenuti sono stati caratterizzati morfologicamente mediante microscopia a scansione elettronica (SEM) e microscopia a forza atomica (AFM), in maniera da conoscere la distribuzione delle nanostrutture all'interno del film polimerico. L'attività fotocatalitica di tutti i nanocompositi

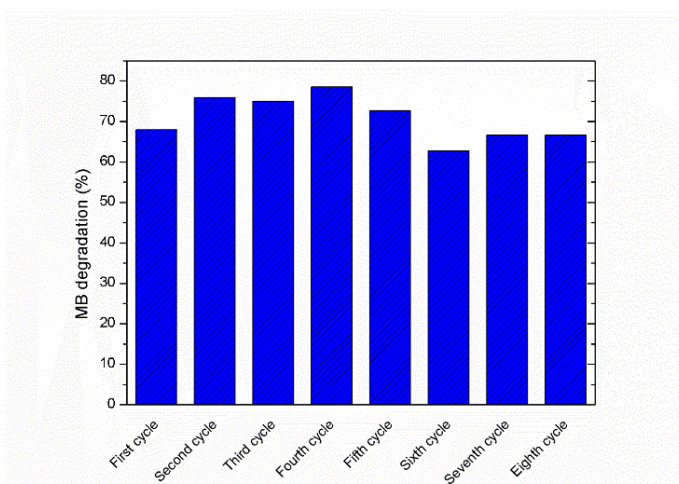
ti realizzati è stata valutata immergendo i campioni in soluzioni acquose di due differenti coloranti organici, blu di metilene (MB) e metilarancio, illuminando il sistema con lampade UV a bassa potenza (8 W, in accordo con l'attuale norma ISO 10678:2010) e monitorando la velocità di degradazione dei coloranti mediante spettroscopia UV-vis. L'attività fotocatalitica dei campioni più efficaci è stata, inoltre, testata attraverso la degradazione del fenolo, composto tossico usato come precursore in molti processi industriali.

La prima serie di campioni attivi, se irradiati con luce UV, è stata realizzata immobilizzando nel PMMA diverse concentrazioni di nanoparticelle (NPs) commerciali di  $\text{TiO}_2$  e diverse concentrazioni di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  sintetizzati in laboratorio mediante anodizzazione elettrochimica. In Fig. 2 è riportata l'attività fotocatalitica di  $1 \text{ cm}^2$  dei film di PMMA/ $\text{TiO}_2$  con quattro differenti concentrazioni di nanoparticelle. I risultati ottenuti mostrano una notevole attività fotocatalitica dei nanocompositi realizzati, in particolare con il campione con il 15<sub>wt</sub>% di  $\text{TiO}_2$  NPs si ottiene una velocità di degradazione del MB comparabile alla velocità ottenuta con 50  $\mu\text{g/ml}$  di NPs in dispersione. L'efficienza fotocatalitica aumenta all'aumentare della concentrazione di titania, ma si osserva che concentrazioni di NPs superiori al 15<sub>wt</sub>% non inducono un particolare incremento di efficienza. Ciò è dovuto ad una limitazione nella quantità di NPs che raggiungono la superficie del materiale e sono quindi disponibili per le reazioni di degradazione. Tali materiali riescono a degradare efficacemente anche il metilarancio e il fenolo; per quest'ultimo, ad esempio, il campione con il 15<sub>wt</sub>% riesce a distruggere il 40% di fenoli presenti in soluzione dopo 240 min di irraggiamento con lampada UV.



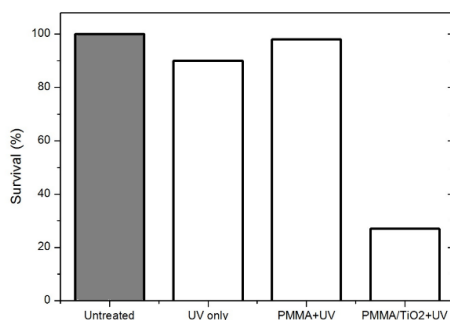
**Figura 2.** Attività fotocatalitica di  $1 \text{ cm}^2$  dei film di PMMA/ $\text{TiO}_2$  NPs con differenti concentrazioni di NPs valutata monitorando la velocità di degradazione del MB sotto lampada UV.

La stabilità di tali nanocompositi è stata determinata riutilizzando i campioni per un elevato numero di cicli fotocatalitici. In figura 3 vengono mostrate le percentuali di degradazione del MB ottenute usando lo stesso campione per otto successivi cicli (240 min ciascuno). È stato osservato che, ad eccezione di piccole variazioni dovute ad una non perfetta riproducibilità delle condizioni superficiali dopo ogni ciclo, non ci sono significative perdite di efficienza fotocatalitica. Inoltre, è stato verificato che rimuovendo i campioni dalla soluzione dopo ogni ciclo non si registra nessuna attività fotocatalitica, dimostrando in questo modo che le nanoparticelle non vengono rilasciate dal nanocomposito. Morfologicamente ciò è stato confermato da analisi SEM.



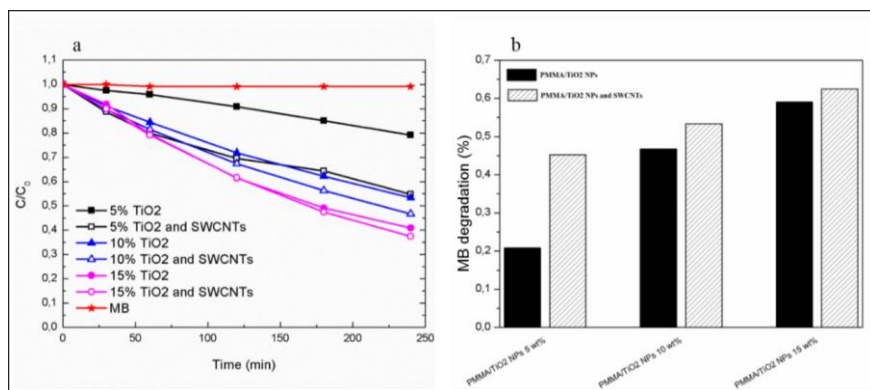
**Figura 3.** Degradazione fotocatalitica del MB ad opera di 1 cm<sup>2</sup> di PMMA con il 15<sub>wt</sub>% di NPs di TiO<sub>2</sub> dopo otto cicli sotto lampada UV di durata 240 min ciascuno.

È stata determinata anche l'attività antibatterica dei nanocompositi sintetizzati, misurando la sopravvivenza dei batteri *Escherichia coli* in presenza dei nostri materiali attivati per un'ora sotto luce UV. I risultati ottenuti con il campione con il 15<sub>wt</sub>% di titania sono riportati in figura 4, nella quale possiamo osservare che in presenza del materiale nanocomposito la sopravvivenza batterica è stata ridotta a circa il 30%. I radicali ossidrilici formati durante l'attivazione con luce UV innescano reazioni di perossidazione lipidica che causano la morte dei batteri.



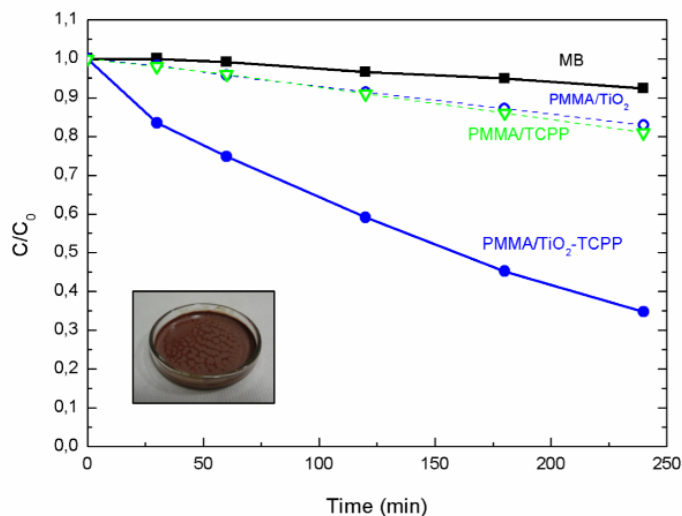
**Figura 4.** Sopravvivenza batterica in presenza di  $1 \text{ cm}^2$  del film PMMA/TiO<sub>2</sub> 15<sub>wt</sub>% dopo un'esposizione UV di 60 min. La sopravvivenza batterica di batteri non trattati, batteri esposti alla sola luce UV e in presenza di un solo film di PMMA, viene riportata come controllo.

Allo scopo di aumentare l'efficienza fotocatalitica dei nanocompositi polimerici, sono stati abbinati al TiO<sub>2</sub> i nanotubi di carbonio; è infatti noto che questi ultimi fungono da accettori di elettroni, pertanto dopo irraggiamento UV gli elettroni fotogenerati migrano verso la superficie dei nanotubi di carbonio da dove reagiscono con gli atomi di ossigeno formando ioni superossido che partecipano al processo di fotocatalisi, lasciando le lacune nella banda di valenza del TiO<sub>2</sub> libere di dar luogo alle reazioni fotocatalitiche guidate dai radicali ossidrilici. In questo modo la ricombinazione elettrone-lacuna viene ridotta e l'efficienza fotocatalitica aumenta. Pertanto, sono stati realizzati diversi film di PMMA, con diverse percentuali di titania accoppiata con nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNTs), ed è stata valutata l'efficienza di degradazione fotocatalitica del MB (figura 5). In presenza dei nanotubi, l'incremento di efficienza è ben visibile per il campione con il 5<sub>wt</sub>% di TiO<sub>2</sub>, se comparata all'efficienza del materiale con la stessa quantità di nanoparticelle, ma senza nanotubi. All'aumentare della quantità di TiO<sub>2</sub> questo effetto diventa meno significativo, tale saturazione è probabilmente dovuta ad una limitazione nel numero di reazioni che avvengono tra i portatori di carica a disposizione e le molecole di H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> che raggiungono la superficie.



**Figura 5.** Attività fotocatalitica di film PMMA/TiO<sub>2</sub>/SWCNTs con tre differenti concentrazioni di NPs confrontate con l'attività fotocatalitica di film contenenti le stesse quantità di NPs ma senza SWCNTs.

Uno dei principali problemi del TiO<sub>2</sub> che limita la sua applicazione su larga scala è il valore del suo band gap (3.2 eV), che permette l'assorbimento della sola radiazione UV. Un metodo per modificare la regione di assorbimento prevede l'accoppiamento del TiO<sub>2</sub> con un *sensitizer*, ad esempio una porfirina che assorbe la luce visibile e favorisce il trasferimento dell'elettrone eccitato dal LUMO della porfirina alla banda di conduzione del TiO<sub>2</sub> da dove iniziano le reazioni di formazione dei radicali responsabili del processo di fotocatalisi. Allo scopo di ottenere materiali attivi nella regione visibile, sono stati sintetizzati nanocompositi di PMMA con NPs di TiO<sub>2</sub> la cui superficie era stata precedentemente impregnata con una porfirina con gruppi funzionali carbossilici. Anche per questi materiali l'attività fotocatalitica è stata valutata attraverso la degradazione di coloranti organici in soluzione acquosa, irradiando con una lampada visibile. In figura 6 viene riportata l'attività fotocatalitica di 1 cm<sup>2</sup> del film di PMMA realizzato con il 15<sub>wt</sub>% di NPs di TiO<sub>2</sub> impregnate da 60 μmol/g di meso-tetrafenilporfirina-4,4',4'',4'''-acido tetracarbossilico (TCPP). La velocità di degradazione del MB ad opera di tale film sotto luce visibile è confrontabile alla velocità di degradazione ottenuta con i film di PMMA/TiO<sub>2</sub> ma sotto luce UV.



**Figura 6.** Attività fotocatalitica di  $1 \text{ cm}^2$  del film di PMMA/TiO<sub>2</sub>-TCPP NPs confrontata con l'attività fotocatalitica di film con solo TiO<sub>2</sub> e con solo porfirina, valutata monitorando la velocità di degradazione del MB sotto lampada visibile.

Lo studio, la sintesi, l'ottimizzazione e la caratterizzazione di tali materiali e nanostrutture di TiO<sub>2</sub>, sono stati effettuati presso l'Istituto di Microelettronica e Microsistemi del CNR, Sede di Catania.



# **Volumi di gas e numero di molecole: un approccio storico epistemologico alla comprensione della relazione tra atomi, molecole e formule chimiche**

**Alberto Regis**

Gruppo SENDS (Storia ed Epistemologia per una Nuova Didattica delle Scienze), Torino

E-mail: [reg.al@alice.it](mailto:reg.al@alice.it)

**Riassunto.** Si comprende una situazione empirica quando si è in grado di interpretarla e rappresentarla con un modello; la comprensione profonda degli aspetti macroscopici della materia passa necessariamente attraverso la loro interpretazione e rappresentazione mediante modelli adeguati. La modellizzazione delle situazioni empiriche è una notevole fonte di difficoltà per l'apprendimento e l'insegnamento della chimica. Tale ostacolo è superabile attraverso un insegnamento progressivo della chimica, basato sulla costruzione di modelli interpretativi sempre più evoluti e potenti sul piano ermeneutico dei quali vengono via via messi in luce i limiti. L'evoluzione storica del sapere chimico nella prima metà del XIX secolo può essere oggetto di trasposizione didattica, dando origine a una sequenza di insegnamento/apprendimento fondata su una serie di situazioni-problema che rispecchiano i nodi concettuali affrontati dagli scienziati del tempo e che permettono di problematizzare e storicizzare l'insegnamento/apprendimento della chimica e quindi di dare un senso al sapere chimico.

**Abstract.** Understanding empirical phenomena means being able to interpret and represent them by using models. The deep comprehension of the macroscopic behavior of matter implies their interpretation and representation through the use of suitable models. Modelling empirical facts is a main obstacle in learning-teaching chemistry. Such problem may be overcome by a progressive approach to chemistry teaching, grounded on the construction of hermeneutic models that are

increasingly advanced and powerful, whose limits are gradually highlighted and overtaken.

The historical evolution of chemical knowledge in the first half of the 19th century may be the object of an effective action of didactic transposition. It may be exploited to design a teaching/learning sequence based on a repertory of problem-situations that mirrors the conceptual knots faced by scientists along time. This approach allows highlighting the logical problems inherent the chemical discipline, as well as historicizing chemistry teaching and learning, thus providing chemical knowledge with a real meaning.

## **1. Introduzione**

La modellizzazione del comportamento percettibile del mondo materiale mediante un mondo di entità invisibili (perché microscopiche, e dunque immaginate) costituì un ostacolo epistemologico nell'elaborazione del sapere per gli scienziati del XIX secolo; parimenti, la modellizzazione delle situazioni empiriche è una notevole fonte di difficoltà per l'apprendimento e l'insegnamento della chimica. Tale ostacolo è superabile attraverso un insegnamento progressivo della chimica, basato sulla costruzione di modelli interpretativi sempre più evoluti e potenti sul piano ermeneutico dei quali vengono via via messi in luce i limiti. Punto di partenza per i chimici del XIX secolo fu il modello dell'atomo indivisibile proposto da Dalton, che venne successivamente messo in discussione dai risultati delle interazioni tra gas ottenuti da Gay-Lussac: i dati sperimentali erano inconciliabili con l'indivisibilità degli atomi. Questo ostacolo fu rimosso da Avogadro grazie alla formulazione di due ipotesi: una relativa alla proporzionalità fra volume di gas e numero di molecole; l'altra relativa alla possibilità che una molecola di una sostanza semplice gassosa (da lui chiamata molecola costituente) potesse essere costituita da due o più particelle che egli chiamava molecole elementari.

L'evoluzione storica del sapere chimico nella prima metà del XIX secolo può essere oggetto di trasposizione didattica, dando origine a una sequenza di insegnamento/apprendimento fondata su una serie di situazioni-problema che rispecchiano i nodi concettuali affrontati dagli scienziati del tempo e che permettono di problematizzare e storicizzare l'insegnamento/apprendimento della chimica e quindi di dare un senso al sapere chimico. Ai partecipanti sono state proposte alcune attività di insegnamento/apprendimento relative alla trasformazione chimica e ad alcuni concetti a questa collegati, come quelli di atomo, molecola e peso atomico (massa atomica relativa). È in questo contesto che si giunge a definire la formula dell'acqua.

Durante il laboratorio, sono state prese in considerazione situazioni-problema relative a trasformazioni chimiche che coinvolgono sostanze semplici in fase gassosa (idrogeno e cloro, idrogeno e azoto, idrogeno e ossigeno), con la formazione di una sostanza composta gassosa. Queste attività hanno consentito ai partecipanti l'opportunità di discutere dei diversi aspetti inerenti la prassi della trasposizione didattica in ambito scientifico e, più specificamente, nella chimica; esse sono estrapolate da una sequenza didattica, sperimentata in svariate classi del biennio della scuola secondaria di secondo grado, che è già stata oggetto di pubblicazione. Per questo motivo si ritiene più corretto rimandare alla lettura degli articoli di seguito citati (open access).

### **Riferimenti bibliografici**

- [1] Ghibaudi, E., Regis, A., Roletto, E., (2016). Didattica della chimica e trasposizione didattica, Parte prima – I fondamenti teorici di una prassi. *Perspectives in Science*. doi:10.1016/j.pisc.2016.03.010
- [2] Ghibaudi, E., Regis, A., Roletto, E., (2016). Didattica della chimica e trasposizione didattica, Parte seconda – Un approccio didattico alla costruzione del concetto di trasformazione chimica. *Perspectives in Science*. doi:10.1016/j.pisc.2016.04.105

# A spasso per il Sistema Solare alla ricerca dell'acqua

**Alessandra Rotundi**

Dipartimento di Scienze e Tecnologie, Università di Napoli "Parthenope" & Istituto Nazionale di Astrofisica - Istituto di Astrofisica e Planetologia Spaziale

E-mail: [rotundi@uniparthenope.it](mailto:rotundi@uniparthenope.it)

**Abstract.** L'acqua: uno dei tre ingredienti fondamentali per l'insorgere della vita sulla Terra. Senza una fonte di energia e senza molecole organiche l'acqua sarebbe rimasta infatti "inattiva" e noi non saremmo qui a cercare di rispondere a domande critiche per la comprensione del processo da cui tutte le forme biologiche hanno avuto inizio. Sulla Terra oggi l'acqua è abbondante, ma c'è sempre stata? E' stata così abbondante sin dal momento della formazione del nostro pianeta? O è stata portata in seguito, almeno in parte? Eventualmente, chi è stato il "vettore"? Le comete possono aver avuto un ruolo in questo scenario? Dove si trova l'acqua nel Sistema Solare? Su quali altri pianeti, satelliti, e corpi minori? E' stata anche altrove, come sulla Terra, affiancata dagli altri ingredienti essenziali e ha permesso la formazione di forme biologiche, eventualmente estremofile? Sono tutti quesiti enormi, e enorme è la necessità per l'essere umano di risolverli. E' questo uno dei grandi obiettivi dell'esplorazione del Sistema Solare: scienza e tecnologia, coordinate dalle agenzie spaziali di tutto il mondo, proseguono nella pianificazione e realizzazione di grandi sfide. Viaggiamo allora insieme per il Sistema Solare, studiando le missioni spaziali passate, presenti e future che hanno aggiunto e continueranno ad aggiungere tasselli importanti alla scoperta dell'acqua su altri corpi celesti e alla comprensione del quadro della vita. Vedremo i successi raggiunti da missioni spaziali adesso attive come ad esempio la missione Rosetta dell'Agenzia Spaziale Europea: il confronto dell'acqua trovata sulla cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko e la "nostra" acqua. Vedremo le missioni future che con tecnologie fantascientifiche si pongono l'obiettivo di studiare la presenza e le caratteristiche di un oceano ipotizzato sotto la superficie ghiacciata di

Europa, uno dei satelliti di Giove. La missione spaziale Cassini, che ha rivelato la presenza di laghi su Titano, uno dei satelliti di Saturno. Laghi sì, ma molto diversi dai nostri; liquidi, ma non fatti di acqua. E naturalmente, non potrà mancare la descrizione "dell'armata spaziale" verso l'esplorazione di Marte, dell'acqua marziana e la presenza di possibili forme biologiche presenti sotto la superficie e quindi non "sterilizzate" dalla potente radiazione ultravioletta presente sulla superficie del nostro "pianeta vicino". Alla ricerca di acqua extraterrestre, ci affacceremo anche brevemente fuori del nostro Sistema Solare per una puntatina nel mezzo interstellare per vedere se anche nelle nubi dense è stata mai osservata dell'acqua e in che stato.

## **A spasso per il Sistema Solare alla ricerca dell'acqua**

**Alessandra Rotundi**

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie dell'Università degli studi di Napoli "Parthenope"*

*&*

*Istituto Nazionale di Astrofisica - Istituto di Astrofisica e Planetologia Spaziale, Roma*



## L'acqua è la forza motrice della natura *Leonardo da Vinci*



### La vita sulla Terra



**INGREDIENTI FONDAMENTALI ALLA BASE DELL' ORIGINE DELLA VITA**

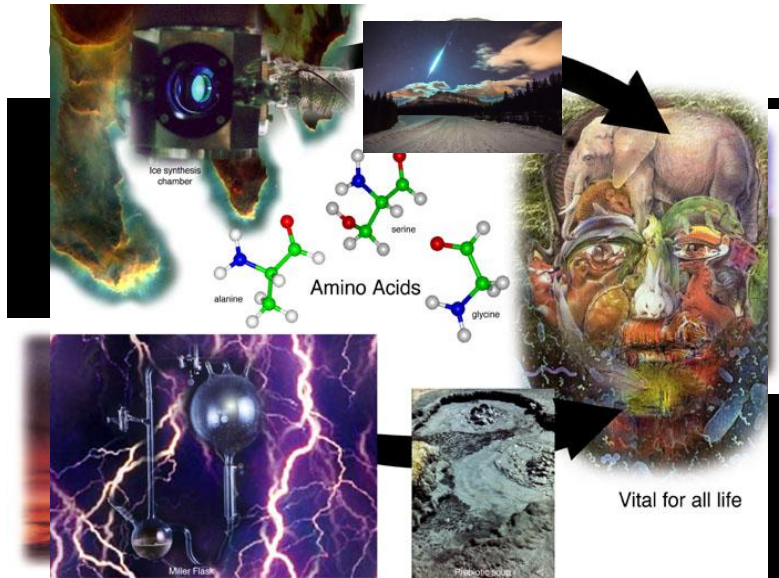
**ACQUA**

+

**MOLECOLE ORGANICHE PRE-BIOTICHE**

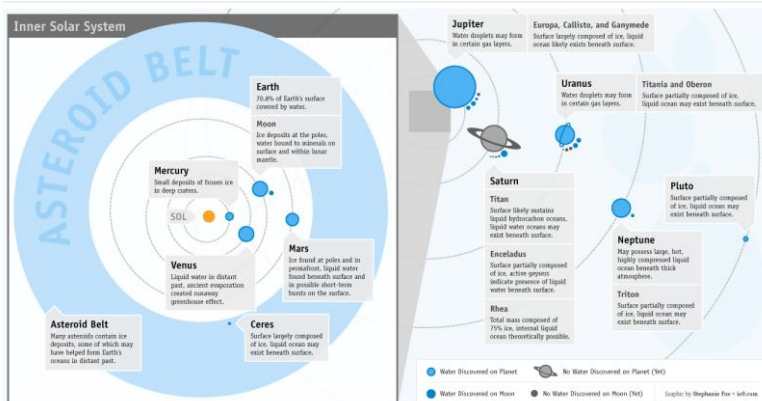
+

**SORGENTE DI ENERGIA**



## L'Acqua nel Sistema Solare: DOVE?

Our Watery Solar System



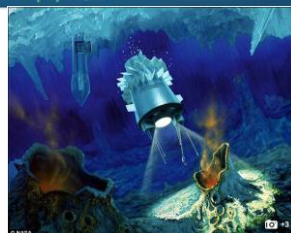
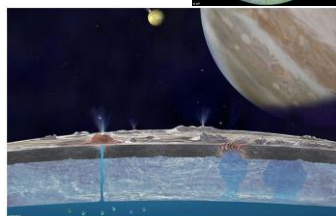
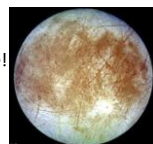




Titano: mari e laghi, di metano!

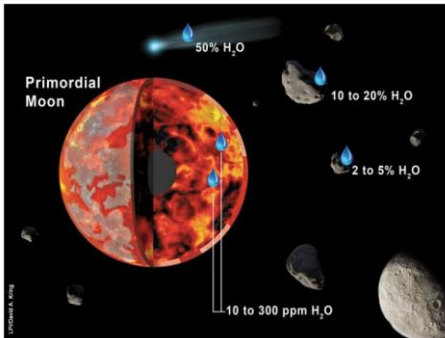


EUROPA  
Mare sub-superficiale!



## Sulla Terra oggi l'acqua è abbondante:

- E' presente dal momento della formazione del nostro pianeta o è stata portata in seguito?
- Chi è stato il "vettore" che ha portato l'ACQUA sulla Terra?



- La Terra, la Luna, i pianeti interni, al momento della formazione, troppo caldi per trattenere l'acqua.
- Ma i due terzi della superficie terrestre è oggi ricoperta d'acqua che deve aver raggiunto la Terra successivamente.
- Il dibattito è ancora molto acceso sul possibile contributo di comete o asteroidi.


Chi ha portato l'acqua sui pianeti interni?



Grande Bombardamento di Comete e Asteroidi

Formazione della Terra

Età delle più antiche rocce con forme biologiche fossili



4.5 Miliardi di anni fa

3.9 Miliardi di anni fa

3.8 Miliardi di anni fa

Oggi

• **Anni '90, comete → giacimenti fossili di materia organica**  
**Perché?**

- Gli atomi più abbondanti nel cosmo H, C, O, N sono anche i più abbondanti negli organismi viventi.
- Gli atomi formano molecole organiche che diventano sempre più complesse se adsorbite dai grani di ghiaccio e polvere (catalizzatori!)
- Osservazioni Radio e IR dello spazio interstellare hanno rilevato più di 150 molecole organiche nelle nubi molecolari.
- Il veicolo efficiente e protettivo dalle nubi molecolari alla Terra:  
**LE COMETE!**

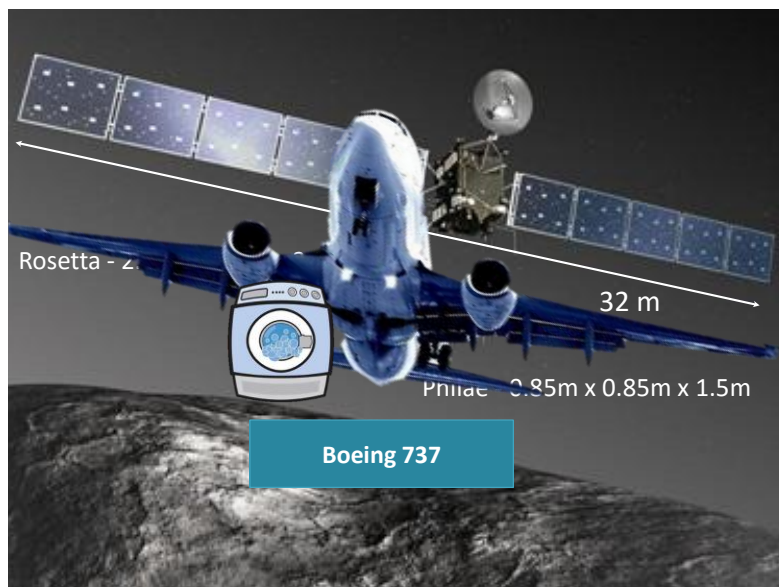
La missione Rosetta ha risposto a molti quesiti! Perché si chiama Rosetta?

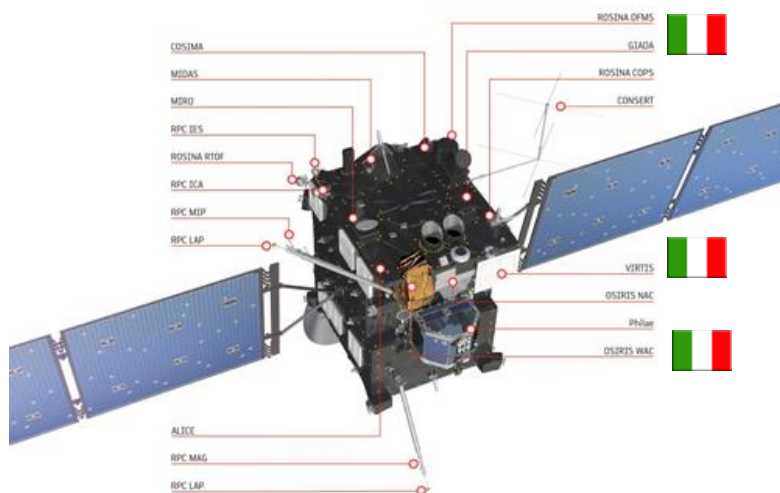
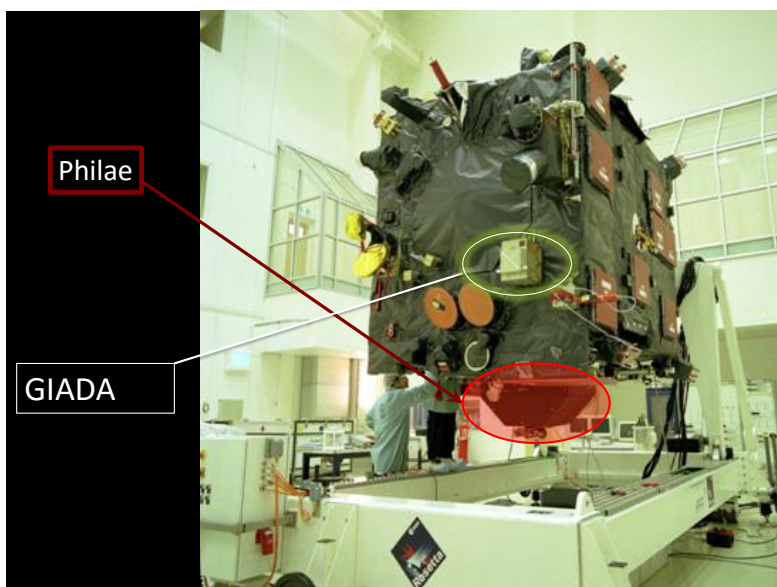


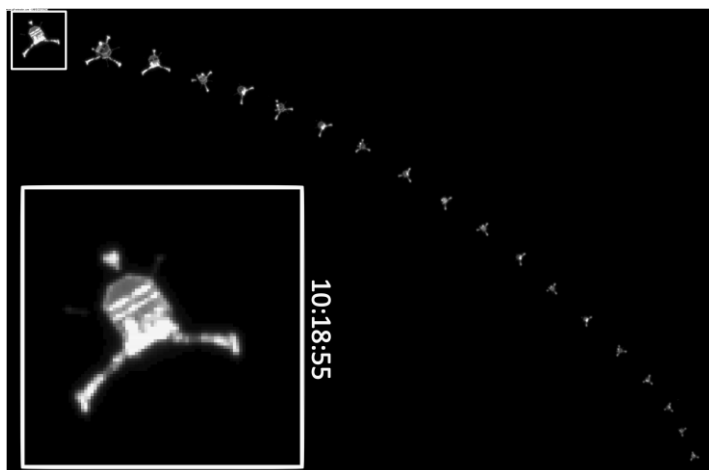
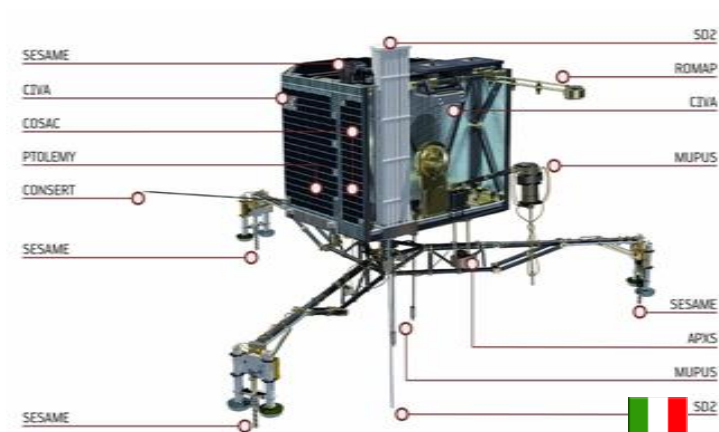
La stele di Rosetta, scoperta nel 1799, ci ha fatto comprendere i geroglifici

↓

L'obiettivo della missione Rosetta è di decifrare il linguaggio delle comete





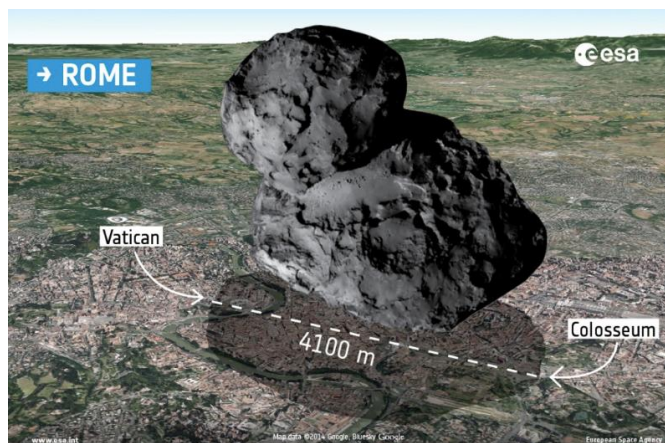




## I tre Touch-Down di Philae



## Quanto è grande la cometa?





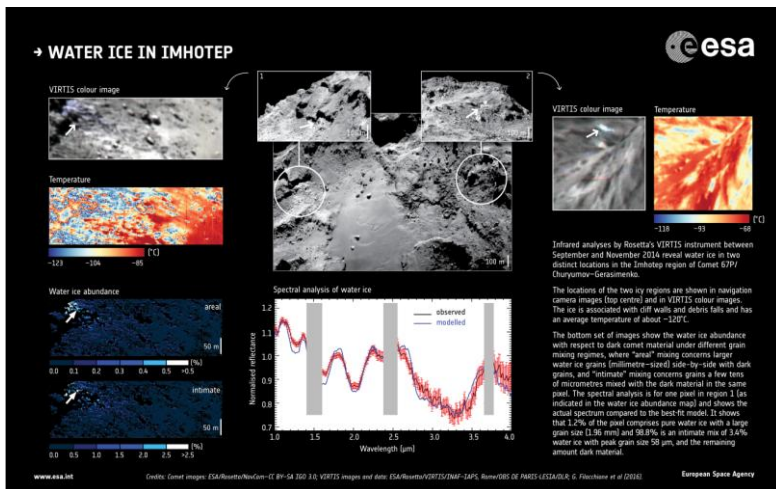


## Uno dei risultati di GIADA

GIADA ha determinato un importante parametro:  
**RAPPORTO POLVERE/ACQUA = 6!!!**

Lo strumento GIADA

La cometa 67/PChuryumov-Gerasimenko.

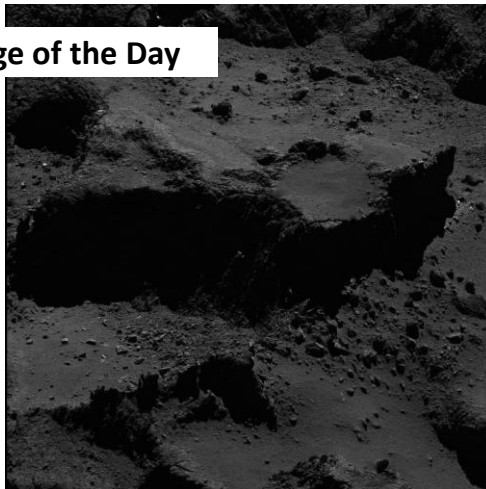


Molto probabilmente quindi l'acqua  
sulla Terra è stata trasportata da  
Asteroidi piuttosto che da Comete

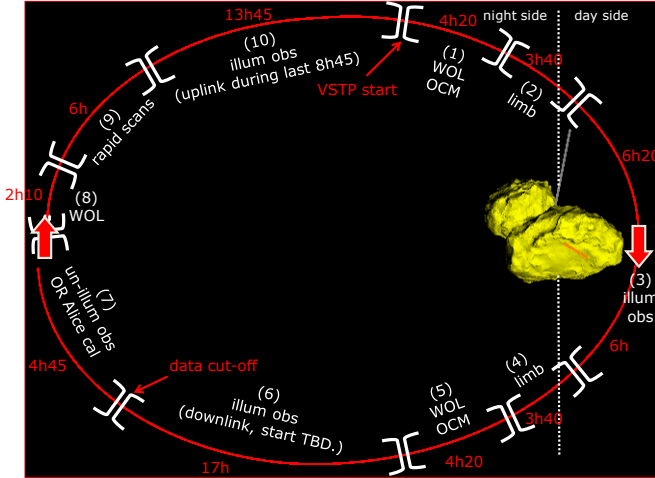


- E ora? Cosa sta facendo Rosetta in questo momento?
- Come e quando finirà la sua difficile ma fantastica missione?

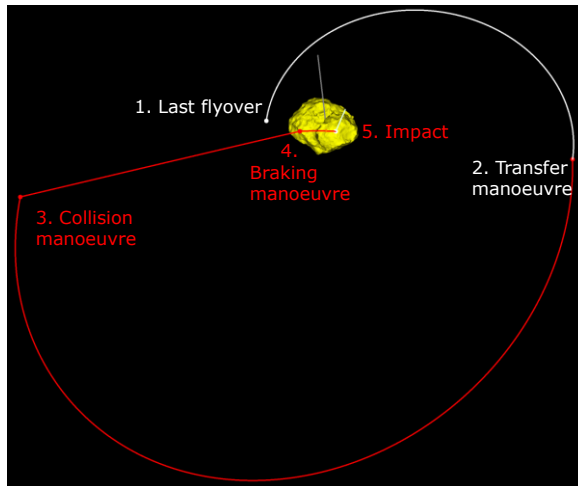
**The Image of the Day**

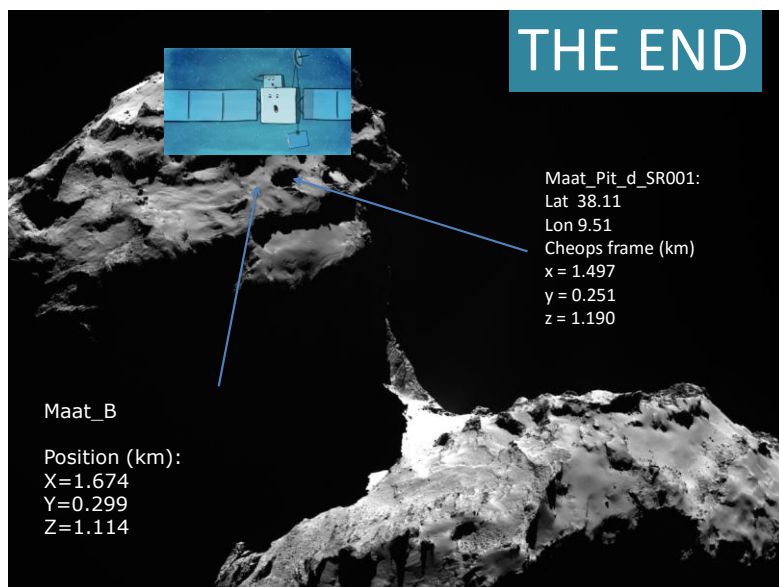


## Le ultime orbite



End of Mission – Impact Trajectory (view from Sun)





# **Energia da gradienti salini: dall'acqua l'energia del futuro**

**Alessandro Tamburini**

Dipartimento di Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica, Meccanica (DICGIM), Università degli Studi di Palermo, viale delle Scienze Ed.6, 90128 Palermo, Italy.

E-mail: [alessandro.tamburini@unipa.it](mailto:alessandro.tamburini@unipa.it)

**Abstract.** Oggigiorno continui sforzi di ricerca sono orientati a trovare fonti energetiche rinnovabili alternative a quelle convenzionali e tecnologie efficienti in grado di sfruttarle. L'energia da gradienti salini è una fonte di energia rinnovabile non convenzionale largamente disponibile e al momento poco sfruttata. Nel presente documento vengono illustrate le tecnologie più all'avanguardia per la conversione di tale energia in corrente elettrica: la *Pressure Retarded Osmosis*, PRO (Osmosi Ritardata da Pressione) e la *Reverse Electrodialysis*, RED (Elettrodialisi Inversa). In particolare per il caso della RED viene brevemente descritto il progetto europeo del 7° Programma Quadro REAPower[1] che ha previsto la realizzazione di un prototipo in grado di operare con gradienti salini non convenzionali.

Nell'ultima parte viene descritta l'idea del motore a gradiente salino, i suoi vantaggi e le sue classificazioni possibili con riferimento al progetto europeo del Programma Horizon2020 RED Heat-to-Power [2].

## **1. Introduzione**

Il 71% del globo terrestre è ricoperto di acqua, di cui solo circa il 3% è acqua dolce: di questa, circa il 2,1% è intrappolata nelle calotte polari e solo lo 0,65% è acqua dolce utilizzabile rappresentata da laghi, fiumi e falde acquifere sotterranee. Il restante 97% è acqua salata, una risorsa tanto grande quanto sotto-utilizzata. Dall'acqua di mare è possibile estrarre (i) acqua dolce mediante tecniche di dissalazione, (ii) cloruro di sodio come avviene naturalmente nelle saline, (iii) materie

prime ad altissimo valore aggiunto come il litio, il magnesio e, secondo alcuni, l'uranio e infine (iv) energia.

Diversi studi indicano infatti come sia necessario diversificare l'approvvigionamento di energie rinnovabili per un futuro sostenibile. Oltre alla più nota energia da correnti marine, maree e moto ondoso, l'acqua di mare rappresenta la fonte di un'altra energia rinnovabile molto meno nota: l'**energia da gradienti salini**.

## **2. L'energia da gradienti salini**

L'energia da gradienti salini, come dice la parola stessa, risulta disponibile ogni qualvolta siamo in presenza di un gradiente salino, ossia di due diverse soluzioni saline a contatto a diversa concentrazione di sale. Questa energia è rappresentata dall'energia libera di miscelamento delle due soluzioni, che può essere espressa nel modo seguente:

$$\Delta G_{mix} = G_m - (G_c + G_d) \quad \text{con } G = \sum_i^s \mu_i n_i$$

dove "m" indica la condizione di miscelamento finale, "c" la soluzione concentrata iniziale, "d" quella diluita,  $\mu$  il potenziale chimico della specie i-esima e  $n$  il numero di moli della stessa specie, infine  $s$  è il numero dei componenti della soluzione (nel caso più semplice acqua e cloruro di sodio).

Questa energia ovviamente si dissipa man mano che il processo di miscelazione procede sino ad esaurirsi del tutto quando il sale si è distribuito omogeneamente in tutto il sistema. E' quello che accade quanto il processo di miscelazione avviene in modo non controllato ed è quello a cui assistiamo ogni giorno quando ad esempio alla foce di un fiume, questo si riversa in mare.

## **3. Le tecnologie**

Esistono diverse tecnologie per sfruttare l'energia dei gradienti salini, tutte mirano ad effettuare la miscelazioni delle soluzioni a diversa concentrazione salina in modo controllato facendo uso di opportuni *dispositivi* che possono essere ad esempio speciali elettrodi o membrane.

In modo semplificato si può asserire che le tecnologie disponibili si differenziano a seconda del particolare dispositivo adottato. Tra queste tecnologie, quelle che hanno raggiunto il *Tecnological Readiness Level* (TRL) più alto, ossia quelle che sono più vicine allo sviluppo industriale su larga scala sono la Pressure Retarded Osmosis (PRO) e la Reverse Electrodialysis (RED).

### *3.1 Pressure Retarded Osmosis (PRO)*



La PRO prevede l'impiego di membrane osmotiche semipermeabili che permettono idealmente il passaggio solo del solvente bloccando quello dei sali. Un'unità PRO è provvista di 2 canali (l'uno per la soluzione diluita, l'altro per quella concentrata) separati dalla membrana. La differenza rispetto ad un processo di osmosi diretta convenzionale è che qui il canale contenente la soluzione concentrata viene messo in pressione e in particolare ad un valore di pressione che risulti inferiore alla differenza di pressione osmotica tra i due canali. Questo garantisce comunque un flusso di solvente dal canale diluito al concentrato, ma che risulterà ridotto per effetto della pressione applicata: da qui deriva il nome di Osmosi Ritardata da Pressione. Il flusso d'acqua che attraversa la membrana osmotica in queste condizioni si trova, una volta giunto nel canale concentrato, ad una pressione più alta: il prodotto tra queste due quantità non è altro che una densità di potenza (i.e. potenza per unità di area) meccanica che può essere recuperata facendo espandere la stessa soluzione in una turbina. Si dimostra che la potenza massima è ottenibile dal dispositivo imponendo una pressione pari a metà della differenza di pressione osmotica tra i due canali.

Punto cardine della tecnologia sono le membrane adottate. Si tratta di membrane asimmetriche costituite (i) da una matrice di supporto poroso che garantisce proprietà di resistenza meccanica alla membrana, necessarie a resistere ai gradienti di pressione in gioco e (ii) da uno strato attivo, molto più sottile, responsabile delle proprietà selettive della membrana. Parametri caratteristici delle membrane sono il coefficiente di permeabilità all'acqua, quello di permeabilità al sale e il parametro strutturale. Naturalmente, obiettivo delle industrie produttrici di tali membrane è massimizzare il flusso d'acqua (alto coeff. di permeabilità all'acqua) e minimizzare quello di sale (basso coeff. di permeabilità al sale); il parametro strutturale è legato al supporto poroso ed è funzione della sua porosità, del suo spessore e della tortuosità dei pori di cui è composto. Oltre al flusso di sale, un altro fenomeno che riduce la forza spingente del processo è il fenomeno della polarizzazione di concentrazione. E' un fenomeno tipico dei processi a membrana legato alla scarsa miscelazione all'interno del canale, o come nel caso in esame, all'interno dello strato di supporto poroso. La scarsa miscelazione, ossia l'assenza di un adeguato flusso convettivo dal bulk del canale all'interfaccia membrana-soluzione sfocia in una concentrazione all'interfaccia diversa da quella del bulk e quindi in una forza spingente inferiore rispetto a quella attesa.

La PRO è un processo molto semplice, facilmente applicabile e potenzialmente in grado di produrre grandi quantità di energia. Dall'altro lato però (i) richiede la presenza di parti meccaniche (e.g. l'idroturbina), (ii) non consente una conversione diretta dell'energia da gradiente salino in energia elettrica in quanto presuppone una preliminare trasformazione in energia meccanica con conseguente riduzio-

ne dell'efficienza complessiva e (iii) infine soffre dell'assenza di membrane resistenti in grado di lavorare sotto forti gradienti pressori.

### 3.2 Reverse Electrodialysis (RED)

Anche l'elettrodialisi inversa così come la PRO prevede l'ausilio di membrane, ma in questo caso si tratta di membrane a scambio ionico. Uno stack (i.e. unità) RED prevede la disposizione alternata di membrane a scambio anionico e cationico intervallate da canali dove fluiscono le soluzioni concentrate e diluite, anche queste arrangiate in modo alternato. Avremo quindi una membrana a scambio cationico seguita dal canale della soluzione concentrata, seguito dalla membrana a scambio anionico, seguita dal canale della soluzione diluita e così via. Il sale tenderà a spostarsi dal canale concentrato ai due canali diluiti limitrofi, ma potrà farlo solo in modo controllato, ossia gli ioni positivi potranno fluire solo attraverso la membrana cationica, mentre quelli negativi si muoveranno in direzione opposta attraversando la membrana anionica. Questa miscelazione controllata avviene lungo tutta l'unità RED fino ai comparti finali chiamati comparti elettrodi. Una volta chiuso il circuito elettrico su un carico esterno, qui il flusso ionico viene convertito in un flusso di elettroni da opportune reazioni di ossido-riduzione. La RED è un processo proposto negli anni '50 in grado di convertire direttamente l'energia da gradienti salini in energia elettrica senza nessuna trasformazione intermedia. Non presenta inoltre parti meccaniche in movimento e non ha alcun impatto ambientale, infatti la soluzione elettrodi che contiene la coppia Red/Ox viene continuamente riciclata tra i due comparti elettrodi: è la stessa coppia (in genere  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) che si ossida all'anodo e riduce al catodo.

L'unità ripetitiva di ogni stack RED è il *cellpair* che risulta costituito da un canale concentrato, un canale diluito, una membrana cationica e una anionica. Se le membrane fossero ideali, a circuito aperto sussisterebbe un equilibrio tra i canali nonostante la differenza di concentrazione: in termini tecnici ci sarebbe un'uguaglianza di potenziale elettrochimico tra due canali limitrofi, dunque la differenza di potenziale chimico tra i due canali dovuta alla differenza di concentrazione risulterebbe controbilanciata da una differenza di potenziale elettrico ai capi della membrana. Pertanto, la forza spingente di un *cellpair* può essere espressa facendo riferimento alla legge di Nernst come segue:

$$E_{cell} = (\alpha_{CEM} + \alpha_{AEM}) \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{C_{HIGH} \gamma_{HIGH}}{C_{LOW} \gamma_{LOW}} \right)$$

dove  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  la temperatura,  $C$  la concentrazione,  $\gamma$  il coefficiente di attività,  $z$  la valenza,  $F$  la costante di Faraday mentre il pedice

*HIGH* indica il canale concentrato e *LOW* quello diluito. L'espressione contiene un fattore che vede la somma di due coefficienti, uno per membrana (AEM=anionica; CEM=Cationica), definita permselectività. La permselectività di una membrana a scambio ionico varia tra 0 e 1 e indica quanto una membrana è selettiva rispetto al proprio contro-ione (i.e. ione positivo per la cationica e negativo per l'anionica). Naturalmente più la membrana è performante più tale coefficiente sarà prossimo a 1.

Il potenziale a circuito aperto (OCV) dello stack RED sarà dato semplicemente dal numero di cellpair moltiplicato per il potenziale  $E_{cell}$ .

Uno stack RED può essere visto come un generatore con una resistenza interna. Facendo quindi riferimento ad un circuito elettrico semplificato si può costruire una curva densità di potenza prodotta contro corrente circolante al variare del carico esterno; tale curva ha il suo massimo quando la resistenza interna dello stack eguaglia quella del carico esterno.

Fattori limitanti il processo prevedono il flusso dei co-ioni, quello osmotico del solvente e le resistenze elettriche. Le resistenze elettriche principali sono quelle delle membrane, quelle dei canali (ciascun canale ha la sua conducibilità elettrica), quella dei comparti elettrodi (che può essere trascurata quando il numero di cellpair è molto elevato), e le resistenze non-ohmiche. Le resistenze non-ohmiche rappresentano dei fenomeni responsabili di una diminuzione della forza spingente al processo. Una è legata al tempo di residenza: maggiore è il tempo di residenza, più le due soluzioni si misceleranno lungo i canali riducendo la forza spingente lungo di essi. L'altra è legata alla polarizzazione di concentrazione. La scarsa miscelazione all'interno del canale determina una differenza di concentrazione tra bulk e interfaccia che si traduce in un  $E_{cell}$  più basso rispetto a quello atteso. L'utilizzo di spaziatori tra i canali è legato a questo fenomeno. Si tratta di retine in materiale plastico integrate con una guarnizione che vengono impiegate con due scopi specifici: (i) dare stabilità dimensionale ad ogni canale tenendo separate opportunamente le membrane e (ii) determinare dei moti tortuosi nel fluido responsabili dell'insorgenza di componenti di velocità ortogonali al canale che rompono gli strati limite di concentrazione e riducono quindi il fenomeno della polarizzazione. Naturalmente, maggiore è la portata nei canali, maggiore è l'effetto di miscelazione garantito dagli spaziatori e quindi più bassa risulta la polarizzazione. E' bene però notare che se da un lato aumentare la portata determina una miscelazione più marcata e una minore polarizzazione, dall'altro determina un aumento delle perdite di carico e quindi della potenza necessaria per pompare le soluzioni. L'esistenza di questi effetti competitivi si traduce in un massimo nell'andamento della potenza netta (i.e. potenza lorda prodotta meno potenza di pompaggio delle soluzioni) con la portata. A tal riguardo, di cruciale importanza è trovare la confi-

gurazione geometrica dello spaziatore in grado di garantire la massima potenza netta possibile.

### *3.2.1 Il progetto REAPower e il prototipo delle saline*

Nel caso di gradienti salini convenzionali, ossia quelli che sussistono tra acqua di mare e acqua di fiume, la resistenza del canale diluito è spesso il fattore determinante tra quelli descritti. L'acqua di fiume è infatti poco conduttiva proprio perché caratterizzata da un basso livello di concentrazione salina. Il progetto europeo del 7° Programma Quadro REAPower [1] ossia "Reverse Electrodialysis for Alternative Power production" ha previsto l'ausilio di una coppia di soluzioni differenti da miscelare ossia di un gradiente salino non convenzionale. L'idea iniziale era di impiegare salamoia di salina (soluzione quasi satura in NaCl nel periodo estivo) come soluzione concentrata e acqua di mare come soluzione diluita al fine di garantire una bassa resistenza elettrica in tutti i canali dello stack. Il lavoro di modellazione svolto nell'ambito del progetto ha consentito di scoprire che in realtà la coppia di soluzioni più performanti è costituita da salamoia di salina nel canale concentrato e acqua salmastra nel canale diluito. Lo sforzo congiunto dei vari partner del progetto (tra i quali si cita la Fujifilm responsabile della creazione di membrane in grado di operare in tali condizioni di alta salinità), qui non descritto per brevità, ha consentito la realizzazione di un prototipo e la sua installazione presso le saline Ettore & Infersa di Marsala (Trapani). Si tratta di un sito ideale per l'installazione in quanto presenta ampia disponibilità sia di salamoia, sia di acqua di mare, sia di acqua salmastra. Il sistema prototipale nel suo complesso ha previsto un'area di membrana di circa 218 m<sup>2</sup> ed è stato in grado di produrre circa 1kW di potenza. Si noti che si tratta del primo prototipo al mondo in grado di operare in queste condizioni.

## **4. Il motore termico a gradienti salini**

Oltre ai gradienti salini naturali, che ovviamente limitano geograficamente il processo, le tecnologie PRO e RED possono essere operata con gradienti salini artificiali sotto forma di **motore termico a gradienti salini**. L'unità PRO o RED ricava potenza elettrica dalla parziale miscelazione di due soluzioni a diversa concentrazione di sale, queste possono essere quindi inviate ad una seconda apparecchiatura che le smiscela ristabilendo il gradiente salino iniziale. Si tratta in pratica di fornire la stessa energia libera di miscelamento sottoforma di potenza termica. Il vantaggio di questa macchina termica è quello di essere in grado di lavorare a bassa e bassissima temperatura, ossia sotto i 100°C. Tale motore utilizza cioè quello che è comunemente chiamato calore di scarto, ossia calore a così bassa temperatura da non poter essere sfruttato per produrre corrente elettrica con

nessuna delle tecnologie ad oggi disponibili. Il motore termico a gradienti salini è un ciclo chiuso, in cui l'unico ingresso è rappresentato dalla potenza termica e l'unica uscita dalla potenza elettrica. La natura chiusa del ciclo offre molteplici scenari dettati ad esempio dalle infinite coppie soluto-solvente utilizzabili all'interno del ciclo: acqua – cloruro di sodio rappresenta la coppia di riferimento, ma lo scopo è trovare quella che massimizzi la potenza elettrica prodotta minimizzando quella termica richiesta, ossia la coppia in grado di massimizzare l'efficienza energetica del ciclo.

È possibile classificare i motori termici a gradiente salino possibili o in base all'unità di produzione di energia o in base all'unità di rigenerazione. Secondo la prima classificazione avremo l'*Osmotic Heat Engine*, OHE (Motore termico osmotico) nel caso in cui si impieghi la PRO e il *Reverse Electrodialysis Heat Engine*, REDHE (Motore termico ad elettrodialisi inversa) nel caso in cui si utilizzi la RED. Secondo la classificazione basata sulla sezione di rigenerazione sono possibili 2 schemi: uno con recupero del solvente e uno col recupero del soluto. Per quanto concerne il recupero del solvente qualunque tecnologia di dissalazione in grado di operare a bassa temperatura potrebbe essere utilmente impiegata allo scopo: la distillazione a effetti multipli e la distillazione a membrana sono due valide candidate. Per quanto invece riguarda il recupero del soluto, una possibilità promettente è rappresentata dall'utilizzo dei sali termolitici, sali come il bicarbonato di ammonio in grado di essere degradati e trasformati in sostanze gassose a temperature relativamente basse: questa degradazione li rende facilmente separabili dalla soluzione diluita. Una volta separati possono essere raffreddati, quindi assorbiti e ritrasformati in sali disciolti nella soluzione concentrata.

Tutti questi campi di indagine che spaziano dalla coppia soluto-solvente alla tecnologia di rigenerazione più idonea sono oggetto di studio del progetto europeo del Programma Horizon2020 RED Heat-to-Power (Conversion of Low Grade Heat to Power through closed loop Reverse Electro-Dialysis)[2], iniziato a maggio del 2015 e tuttora in corso (fine prevista per il 30/04/2019). Anche in questo caso, scopo finale del progetto è la realizzazione di piccoli prototipi in grado di rappresentare il primo esempio mondiale di macchina termica in grado di trasformare calore di scarto in una risorsa utile come la corrente elettrica.

## **5. Conclusioni**

L'energia da gradienti salini sembra essere un'aggiunta più che valida alle fonti di energia rinnovabili tradizionali che soffrono di un'intrinseca discontinuità (e.g. sole e vento). Gli studi sui metodi più efficienti per sfruttare questa innovativa risorsa sono tuttora in corso: in particolare è crescente il numero di scienziati e industriali che avviano le loro ricerche e i loro studi sia sull'elettrodialisi inversa a

ciclo aperto che a ciclo chiuso. Ciò nonostante, probabilmente ci vorranno ancora molti anni prima di vedere queste nuove tecnologie utilmente impiegate a scala industriale. Naturalmente l'obiettivo e soprattutto la speranza di tutti questi sforzi di ricerca è che l'energia da gradienti salini possa rappresentare parte integrante dello scheletro della sostenibilità del tessuto energetico mondiale dei prossimi 30 anni.

## **Bibliografia**

- [1] *REAPower project* (Reverse electrodialysis alternative power production), FP7-ENERGY- 2010-FET, project number: 256736. <http://www.reapower.eu>.
- [2] *REDHeat-to-Power project* (Conversion of Low Grade Heat to Power through closed loop Reverse Electro-Dialysis)–Horizon 2020 programme, Grant Agreement n. 640667 [www.red-heat-to-power.eu](http://www.red-heat-to-power.eu).
- [3] *Sustainable Energy from Salinity Gradient* edited by Andrea Cipollina e Giorgio Micale. Woodhead Publishing, Elsevier.

# **Le piante terrestri: un componente fondamentale degli scambi di acqua tra suolo e atmosfera**

**Patrizia Trifilò**

Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche e Ambientali- Università degli Studi di Messina

E-mail: ptrifilo@unime.it

**Abstract.** La produttività e la stessa sopravvivenza delle piante terrestri sono strettamente legate ad un delicato equilibrio dinamico tra assorbimento, trasporto e perdita di acqua al quale si dà il nome di bilancio idrico. Nonostante si tratti di un argomento che ha interessato gli studiosi da oltre un secolo, i fattori che influenzano la fisiologia del bilancio idrico delle piante non sono, ad oggi, del tutto compresi e stanno ricevendo una crescente attenzione a causa delle variazioni climatiche a cui stiamo assistendo. Infatti, se da un lato la disponibilità di acqua nell'ambiente condiziona fortemente la produttività di un ecosistema, è anche vero che la composizione e la distribuzione delle comunità vegetali occupano un ruolo centrale nel ciclo dell'acqua. In accordo, gli eventi di aridità anomala a cui stiamo assistendo negli ultimi anni sono stati imputati essere la causa del parziale e progressivo declino di vari ecosistemi forestali e numerose evidenze sperimentali stanno dimostrando che la registrata mortalità delle foreste ha rilevanti conseguenze sul clima a livello regionale e globale a causa (anche se non esclusivamente) delle inevitabili ripercussioni che il declino di ampie superfici forestali ha sul ciclo idrogeologico dell'acqua.

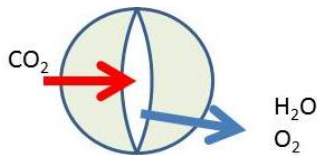
**Abstract.** Recent episodes of anomalous drought and heat waves have raised a renewed interest into studies on plant water balance. In fact, water availability strongly influences the productivity of ecosystems but, on the other hand, the composition and the distribution of plant communities occupy a central role in the hydrological cycle. In accordance, there is general consensus that the widespread mortality of forest trees, recorded



in different biomes, is a consequence of global climate changes as well as that tree die-back events and related forest decline will affect the ongoing climate warming.

## 1. Il ruolo delle piante negli scambi di acqua tra suolo e atmosfera

L'acqua è l'elemento indispensabile per la vita di tutti gli organismi viventi: non a caso nelle forme di vita quiescente (quali spore o semi) la percentuale di acqua presente spesso non supera il 10% del peso cellulare. Nelle piante terrestri, in particolare, la disponibilità di acqua condiziona fortemente la loro crescita e produttività non soltanto perché l'acqua è (direttamente o indirettamente) coinvolta in tutti i processi fisiologici vitali (come per tutti gli esseri viventi) ma anche a causa della stretta relazione tra la disponibilità di acqua e l'attività fotosintetica.



**Figura 1.** Schema relativo agli scambi gassosi a livello degli stomi. Si noti come l'ingresso di CO<sub>2</sub> è "pagato" dalle piante con la contemporanea perdita di acqua

La necessità di tenere gli stomi aperti per compiere gli scambi gassosi (e quindi fotosintetizzare), infatti, induce le piante terrestri ad esporre il loro ambiente cellulare interno all'ambiente esterno (i.e. aria), spesso caratterizzato da valori di potenziale dell'acqua<sup>1</sup> più negativi rispetto a quelli che si registrano a livello degli

---

<sup>1</sup> Il potenziale dell'acqua ( $\Psi_{H_2O}$ ) è un parametro frequentemente utilizzato in fisiologia vegetale perché permette di prevedere facilmente la direzione in cui l'acqua si sposta nonché di stimare la forza traente necessaria al suo trasporto. Questo parametro esprime l'energia libera dell'acqua per unità molare. Infatti,  $\Psi_{H_2O}$  è dato dal valore del potenziale chimico ( $\mu$ ) dell'acqua diviso il volume parziale molare dell'acqua ( $V$ ).

$$\Psi_{H_2O} = \mu/V$$

La sua unità di misura è dunque un'unità di pressione perché ha unità di  $J\ m^{-3} = N\ m\ m^{-3} = N\ m^{-2}$

Per convenzione, il potenziale dell'acqua pura a 25°C e a pressione atmosferica è pari a 0. Il trasporto dell'acqua nelle piante è sempre passivo: l'acqua, quindi si sposta da regioni a  $\Psi_{H_2O}$  maggiore verso regioni a  $\Psi_{H_2O}$  minore.

organi vegetali. Inevitabile conseguenza di questa condizione è che acqua verrà persa attraverso un processo comunemente noto come traspirazione (Figura 1).

In altre parole, per poter fotosintetizzare, le piante terrestri si trovano costrette a dover quotidianamente fronteggiare il rischio della disidratazione. Il rapporto tra l'acqua assunta dagli organismi vegetali e quella persa durante la traspirazione (meglio noto come **bilancio idrico**) è, su scala globale, così imponente da influenziare addirittura il ciclo dell'acqua e lo stesso clima.

Infatti, l'acqua che arriva sulla terra attraverso i diversi eventi meteorologici (pioggia, neve, grandine) ritorna nell'atmosfera per evapotraspirazione (i.e. somma dell'evaporazione dell'acqua presente nei mari, laghi e fiumi e dell'acqua traspirata dalle piante). Sulla base di un recente studio, è stato stimato che la traspirazione è pari, in media, a circa il 61% del valore di evapotraspirazione e contribuisce a circa il 39% delle precipitazioni! [1] Come facilmente prevedibile, i valori più alti di traspirazione si registrano nelle foreste pluviali tropicali ( $70 \pm 14\%$ ) e quelli più bassi nelle steppe, nella macchia mediterranea e nei deserti ( $51 \pm 15\%$ ) (Tabella 1).

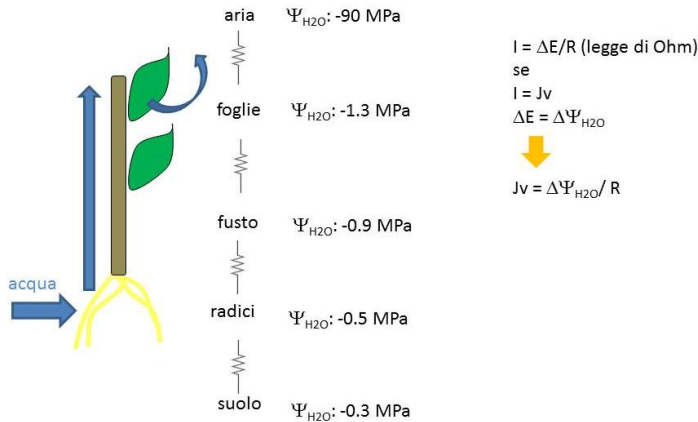
**Tabella 1.** Dati relativi all'incidenza della traspirazione (T), dell'evapotraspirazione (ET) e delle precipitazioni in diversi biomi [1,2].

<u>Ecoregione</u>	Valori percentuali medi ( $\pm$ SD) del rapporto tra T e ET	Precipitazioni (mm/anno)	ET	Valore medio percentuale dell'ET terrestre (%)
Foresta pluviale tropicale	$70 \pm 14$	1830	927	28.5
Foresta decidua temperata	$67 \pm 14$	850	506	9.3
Foresta boreale	$65 \pm 18$	500	315	8.4
Deserto	$54 \pm 18$	180	186	6.5

Basandosi su un'analisi globale, è stato stimato che la traspirazione permette di riciclare fino a circa  $62.000.68 \text{ km}^3$  di acqua all'anno e utilizza la metà di tutta l'energia solare assorbita dalla superficie terrestre [3].

L'importanza delle piante nel movimento di acqua dal suolo sino all'atmosfera può essere messa in evidenza utilizzando la teoria del **continuum suolo-pianta-atmosfera (SPAC)** proposta da Van denHonert nel 1948 [4]. Sebbene si tratti di una formulazione matematica semplificata e, comunque, non valida da un punto di vista qualitativo, la teoria proposta dallo studioso tedesco permette di mettere ben in evidenza che le piante sono una componente fondamentale degli scambi di acqua (allo stato liquido o gassoso) tra suolo e atmosfera. La teoria dello SPAC può essere facilmente spiegata e compresa utilizzando equazioni idrodinamiche che si basano su un'analogia con la legge di Ohm sui circuiti elettrici.

Sulla base di questa analogia, il flusso di acqua dal suolo all'atmosfera attraverso la pianta, ovvero attraverso i suoi organi (radici, fusto e foglie), viene paragonata a quello degli elettroni che si muovono all'interno di un circuito elettrico (Figura 2).



**Figura 2.** Schema relativo all'analogia tra il movimento del flusso di acqua attraverso il continuum suolo- pianta-atmosfera ed il passaggio di corrente all'interno di un circuito elettrico

Pertanto, il flusso di acqua ( $J_v, \text{mmol s}^{-1}$ ) attraverso lo SPAC risulterà proporzionale al valore di conduttanza idraulica dei diversi "comparti" ( $K, \text{mmol s}^{-1} \text{MPa}^{-1}$ ), ovvero al valore della loro resistenza ( $R = 1/ K$ ) ed al gradiente di potenziale dell'acqua ( $\Delta \Psi, \text{MPa}$ ) che si instaura tra di loro secondo l'equazione:

$$K = J_v / \Delta \Psi$$

Ancora più in dettaglio, il flusso  $J_v$  di acqua attraverso il continuum suolo-pianta-atmosfera può essere calcolato come :

$$\begin{aligned} J_v &= (\Psi_{\text{suolo}} - \Psi_{\text{aria}}) / (R_{\text{suolo}} + R_{\text{pianta}} + R_{\text{aria}}) = \\ &= (\Psi_{\text{suolo}} - \Psi_{\text{radice}}) / (R_{\text{suolo}} + R_{\text{radice}}) = \\ &= (\Psi_{\text{radice}} - \Psi_{\text{fusto}}) / (R_{\text{radice}} + R_{\text{fusto}}) = \\ &= (\Psi_{\text{fusto}} - \Psi_{\text{foglia}}) / (R_{\text{fusto}} + R_{\text{foglia}}) = \\ &= (\Psi_{\text{foglia}} - \Psi_{\text{aria}}) / (R_{\text{foglia}} + R_{\text{aria}}) \end{aligned}$$

Come prima accennato, questa equazione semplifica fortemente i processi di trasporto dell'acqua dal suolo attraverso la pianta sino all'atmosfera in quanto

prevede che vi siano: 1. flussi di acqua stazionari (fatto che raramente si verifica nella pianta a causa di organi in grado di accumulare acqua in determinati periodi e di rilasciarla in altri) e 2. valori di resistenza idraulica costanti (cosa che, in una pianta non si verifica né a breve né a lungo termine). Ciononostante, il concetto di SPAC è assai utile per comprendere come l'assorbimento, il trasporto e la perdita di acqua ad opera delle piante possano incidere in misura rilevante sul ciclo biogeochimico dell'acqua e, quindi, sul clima.

Se quindi consideriamo i sensibili cambiamenti climatici a cui stiamo assistendo e le conseguenze che questi stanno avendo sulla distribuzione delle specie (animali e vegetali, terrestri, marini e di acqua dolce), sulle loro attività biologiche e relazioni nonché sulla loro abbondanza, si capisce bene il perché negli ultimi quindici anni, il numero di studi mirati a comprendere la causa della moria di numerose specie vegetali registrata in differenti biomi e parti del mondo è cresciuto sensibilmente (più del 300%) e, probabilmente, nei prossimi anni continuerà ad aumentare. Modelli climatici su scala globale predicono che gli attuali cambiamenti climatici sono solo il preludio di cambiamenti ben più importanti nel prossimo futuro. Risulta, pertanto, urgente comprendere il reale impatto che questi eventi avranno sulla sopravvivenza delle specie vegetali per poter prevedere, ed eventualmente mitigare questi fenomeni.

Per poter fare ciò, è innanzitutto necessario comprendere la causa della mortalità delle piante. Sulla base dei più recenti studi, sta emergendo che un albero muore molto probabilmente per il concomitante verificarsi della disfunzione xilematica (nota come fallimento idraulico) e della carenza di carboidrati, argomenti trattati più in dettaglio nei prossimi paragrafi.

## **2. Trasporto dell'acqua a lunga distanza e sua disfunzione**

Le piante terrestri assumono acqua e nutrienti principalmente dal suolo attraverso le radici. Più in dettaglio, l'acqua viene assorbita a livello radicale in funzione di gradienti di potenziale dell'acqua che si vengono a creare tra il suolo e la radice. Acqua e soluti vengono, quindi, trasportati attraverso il sistema di conduzione xilematico, fino agli organi fogliari dove l'acqua viene persa nell'atmosfera per traspirazione. La salita della linfa dalle radici alle foglie venne spiegata da Dixon e Joly ben oltre un secolo fa [5] con **la teoria della Tensione-Coesione (T-C)**. In sintesi: la traspirazione fornisce la forza traente per la risalita di acqua e nutrienti poiché l'evaporazione dell'acqua, a livello delle pareti cellulari del mesofillo fogliare, genera una pressione idrostatica negativa indotta dalle caratteristiche strutturali delle pareti stesse (strutture fortemente idrofile) e delle peculiari proprietà dell'acqua (i.e. adesione, coesione e tensione superficiale). Questa tensione viene trasmessa di cellula in cellula fino ai vasi xilematici fogliari, quindi a quelli

del fusto e infine delle radici. Il risultato è che si assisterà alla formazione di una colonna continua di acqua dalle radici alle foglie (Figura 2).

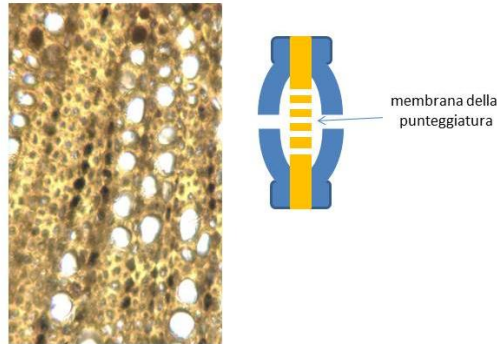
Questa teoria trova le sue fondamenta, oltre che sulle caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua, anche sulle peculiarità anatomiche del sistema di conduzione dell'acqua delle piante terrestri. Il sistema di trasporto dell'acqua è costituito principalmente (ma non esclusivamente) dai condotti xilematici (vasi o trachee e tracheidi). Trachee e tracheidi sono elementi cellulari che a maturità sono morti, caratterizzati da una parete secondaria fortemente impregnata di composti che vengono genericamente indicati come lignine (polimeri di idrossi-fenil-propano): l'acqua attraversa i condotti xilematici contigui utilizzando le punteggiature<sup>2</sup> (Figura 3). Le trachee presentano le pareti terminali perforate ad ognuna delle due porzioni terminali della cellula. Le tracheidi sono cellule allungate e fusiformi sistemate in file sovrapposte. I vasi sono sia più lunghi (fino a 1 m *versus* fino a 1 cm) che più larghi (diametro di 15- 500  $\mu\text{m}$  *versus* 5- 80  $\mu\text{m}$ ) rispetto alle tracheidi. L'essere elementi cavi permette di creare una via a bassa resistenza idraulica per l'acqua. Inoltre, la lignificazione delle pareti evita il collasso degli elementi di trasporto. Infatti, sulla base della teoria T-C, l'acqua scorre all'interno dei condotti xilematici sottoposta a valori di tensione (pressione negativa), quindi in uno stato metastabile poiché rimane in fase liquida a valori di pressioni al di sotto di quella di vapore (+2.3 kPa, a 20 °C). In queste condizioni, quindi, l'acqua è suscettibile ad un improvviso cambiamento di fase verso la fase di vapore, fenomeno che prende il nome di cavitazione. In realtà, le proprietà di adesione e coesione

---

<sup>2</sup> **Le membrane delle punteggiature** (PM) sono delle porzioni di parete di adiacenti elementi conduttori devolute principalmente a favorire il passaggio di acqua tra un vaso e l'altro e proteggere i condotti dalla diffusione dell'embolia nonché dall'ingresso dei patogeni. Nella loro porzione centrale, le PM sono generalmente costituite dalla sola parete primaria e dalla lamella mediana e caratterizzate dalla presenza di numerosi e piccolissimi pori il cui diametro è dell'ordine di grandezza dei nm (Figura 3). Lo spessore delle PM è specie-specifico ed è generalmente positivamente correlato al diametro dei pori: PM meno spesse presentano anche pori delle punteggiature dal diametro più piccolo. Ciò conferisce a tali specie una maggiore protezione nei confronti dell'ingresso di bolle di aria e quindi dell'embolia in quanto il raggio del poro è inversamente relato al valore di tensione critica (specie-specifico) in grado di sopportare la tensione presente nell'interfaccia aria/acqua (Figura 4). In accordo, le specie adattate a vivere in ambienti più aridi sono caratterizzate da PM meno spesse.

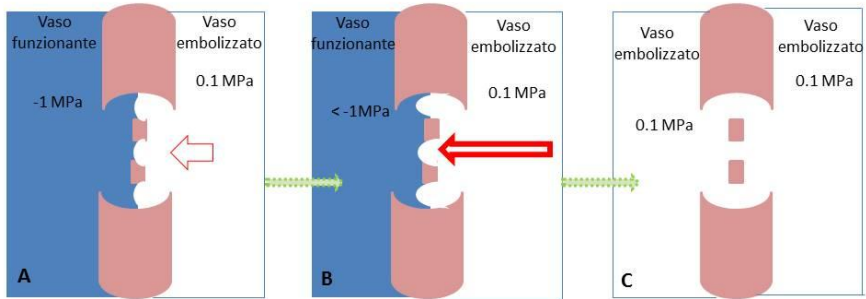
dell'acqua e la struttura dello xilema permettono di far sì che l'acqua rimanga allo stato liquido all'interno dei condotti xilematici, nonostante scorra sotto tensione.

Infatti, i valori più negativi fino ad oggi registrati all'interno dei condotti xilematici (circa -20 MPa) sono comunque meno negativi rispetto a quelli necessari per indurre la rottura delle forze coesive tra le molecole di acqua (-140 MPa [6]).



**Figura 3.** Sezione trasversale di un ramo di un anno di età di *Olea europaea L.* (a sinistra) e schema illustrante la membrana delle punteggiature (a destra).

Ciononostante, l'ingresso di bolle di aria all'interno di un vaso funzionante attraverso le membrane delle punteggiature e, quindi, l'inevitabile riempimento del vaso di vapor d'acqua (**embolia**, Figura 4) è un evento assai comune nella vita delle piante, soprattutto in condizioni di stress idrico.



**Figura 4.** Schema illustrante l'interruzione idraulica del trasporto di acqua dovuta ad embolia. A: L'ingresso della bolla di aria avviene superato un valore di soglia critica specie-specifico che si viene a creare nell'interfaccia aria/acqua tra i pori della punteggiatura che si trovano adiacenti ad un vaso ancora idraulicamente funzionante e uno già embolizzato (pieno di aria). B: All'aumentare della tensione nel condotto xilematico funzionante (e, quindi, in condizioni di stress idrico), infatti, aumenterà anche la tensione nell'interfaccia aria/acqua. C: superato il valore soglia, la bolla di aria riuscirà ad entrare nel vaso funzionante e si espanderà embolizzandolo [7].

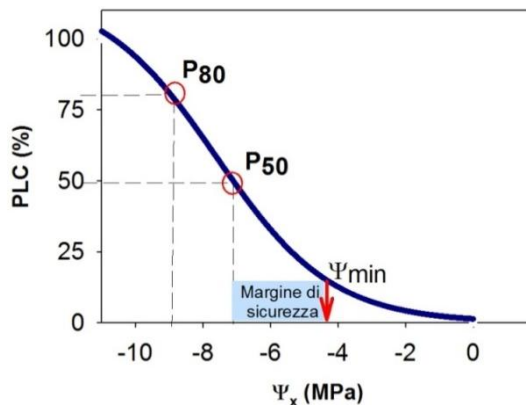
L'embolia rappresenta il tallone di Achille del trasporto dell'acqua a lunga distanza delle piante perché interrompe l'integrità della colonna di acqua e, quindi, limita il meccanismo di risalita della linfa xilematica. Inevitabile conseguenza del blocco del flusso di linfa causato dalla presenza di bolle di aria all'interno del condotto, infatti, è che le foglie vengono rifornite di acqua in modo meno efficiente e, all'accumularsi del numero di vasi embolizzati, la pianta va incontro ad una disidratazione che può portarla fino alla stessa morte. Sulla base di quanto detto, dunque, si capisce bene che il successo delle piante vascolari terrestri è intimamente legato al mantenimento della funzionalità idraulica del sistema di conduzione xilematico. Non deve, pertanto, sorprendere che la capacità di resistere agli eventi cavitativi unitamente a quella di ripristinare la funzionalità di trasporto dell'acqua durante i periodi di aridità ambientale sono ad oggi considerati tra i principali fattori fisiologici che regolano la produttività delle foreste e la mortalità degli alberi proprio in seguito a stress idrico.

### 3. Margine di sicurezza idraulica

La capacità delle piante di proteggersi da quello che i fisiologi vegetali indicano come 'fallimento idraulico viene misurata come 'margine di sicurezza'. Il margine di sicurezza viene stimato utilizzando le curve di vulnerabilità, grafici in cui la capacità di conduttanza idraulica dello xilema viene messa in relazione ai valori



di pressione xilematica (Figura 5). Come si può vedere dal grafico e spiegare sulla base di quanto detto nel paragrafo precedente, all'aumentare della tensione negli elementi conduttori, aumenta il numero di vasi embolizzati e, quindi, diminuisce la conduttanza idraulica. Poiché la capacità di resistenza all'embolia varia enormemente tra le differenti specie e addirittura tra popolazioni della stessa specie, come pure tra genotipi strettamente correlati, generalmente i confronti della vulnerabilità tra le diverse specie vengono fatti paragonando i valori di pressione xilematica in grado di indurre una perdita di conduttività del 50% ( $P_{50}$ ) o dell'80% ( $P_{80}$ ). E così, tanto più negativo sarà il valore del  $P_{50}$  (o  $P_{80}$ ), tanto più resistente al danno da embolia risulterà essere quella data specie. Il margine di sicurezza è, da un punto di vista più strettamente matematico, il valore che si ottiene dalla differenza esistente tra i valori di pressione xilematica minimi diurni registrati in una data specie e quelli in grado di indurre il 50% (o l'80%) di disfunzione idraulica (Figura 5).



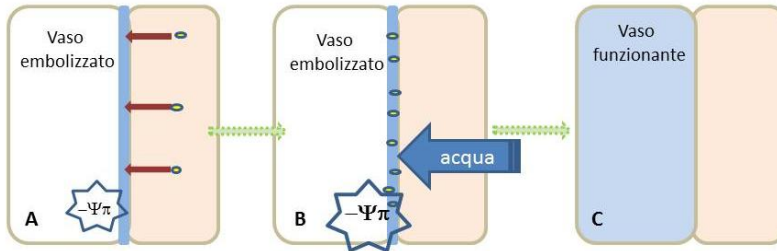
**Figura 5.** Curva di vulnerabilità. Si noti come al diminuire della tensione xilematica ( $\Psi_x$ ), diminuisce la perdita percentuale di conduttanza idraulica (PLC)

Analizzando i margini di sicurezza di ben 226 specie legnose provenienti da siti caratterizzati da sensibili differenze in termini di precipitazione annuale media e di temperatura, è emerso che ben il 70% di queste specie operano vicino ai loro a margini di sicurezza [8], e, quindi, che, giornalmente, vanno incontro a cadute di potenziale dell'acqua vicine e anche più negative dei loro valori di  $P_{50}$  e  $P_{80}$ . Inoltre, il fatto che i margini di sicurezza sono risultati indipendenti dalle precipitazioni medie annue suggerisce che i cambiamenti climatici a cui stiamo assistendo porteranno al declino delle foreste non soltanto delle regioni aride, ma anche degli ambienti umidi.

L'entità di tale moria dipenderà, comunque, dalla capacità delle diverse specie di riuscire a recuperare le perdite di conduttanza idraulica e di controllare la perdita di acqua per traspirazione attraverso la regolazione dell'apertura stomatica. I valori di potenziale minimi diurni, infatti, sono generalmente legati alla capacità di una data specie di regolare gli scambi gassosi (i.e. chiudere gli stomi prima che il potenziale dell'acqua scenda al di sotto di valori soglia critici). Gli stomi forniscono una protezione dinamica per limitare il danno da embolia. Senza un adeguato controllo stomatico, si assisterebbe ad un rapido crollo della conduttanza idraulica che porterebbe alla rapida morte della pianta. Tuttavia, la riduzione della traspirazione indotta da un adeguato e pronto controllo stomatico attuato per proteggere lo xilema dall'embolia, comporta la contestuale riduzione dell'attività fotosintetica e, quindi, ad una diminuzione complessiva delle riserve di carboidrati, fenomeno altrettanto dannoso per la salute dell'albero.

#### **4. La capacità delle piante di recuperare la funzionalità idraulica**

Le piante hanno evoluto diversi meccanismi per prevenire e/o mitigare gli effetti del fallimento idraulico. Alcune strategie sono a lungo termine e comportano la riduzione della superficie disperdente (con la caduta delle foglie), la produzione di nuovi elementi di conduzione, la morte di alcuni rami seguita dalla produzione di nuovi. Strategie a breve termine, invece, sono offerte dalla capacità di alcune specie vegetali di ripristinare la funzionalità idraulica dei condotti embolizzati, meccanismo noto come "refilling". Il refilling è un processo rapido (può avvenire anche entro un'ora) il cui meccanismo non è stato, ad oggi, del tutto compreso, nonostante gli studi svolti da oltre ben trent'anni, da numerosi studiosi. Sulla base dei risultati delle più recenti ricerche, ad ogni modo, il refilling sembra riesca ad attuarsi attraverso un meccanismo di natura osmotica. Rimandando per i dettagli a testi più specializzati, il modello osmotico prevede che a livello del sottile strato di linfa che rimane adeso alla parete interna del condotto embolizzato, vengano caricati soluti osmoticamente attivi (zuccheri ma anche composti inorganici, Figura 6). La presenza di questi soluti indurrà un abbassamento del potenziale dell'acqua del piccolo volume di linfa rimasto adeso alle pareti dell'elemento di conduzione xilematica e, quindi, il richiamo di acqua verso il condotto stesso permettendone quindi il suo ripristino funzionale (Figura 6). È importante mettere in evidenza che, sulla base di quanto detto, tanto le strategie a lungo termine quanto quelle a breve termine potrebbero essere gravemente compromesse dalle crescenti ondate di calore e aridità a cui stiamo assistendo. Infatti, lo stress idrico ha come inevitabile conseguenza una riduzione degli scambi gassosi e, quindi, delle riserve di carboidrati (Figura 7).



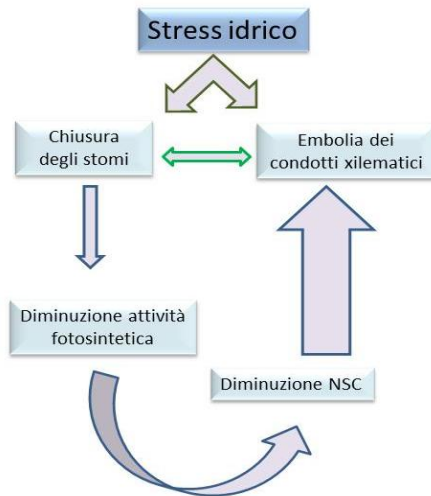
**Figura 6.** Rappresentazione schematica del refilling sulla base dell'ipotesi osmotica

Tale condizione, pertanto, influenzerà negativamente la capacità delle piante sia nel riuscire a formare nuovi vasi per sostituire i condotti non più funzionanti e/o produrre nuovi germogli che sostituiscano i rami ormai secchi sia nel mettere in moto il meccanismo di refilling (che comporta anch'esso l'utilizzo di carboidrati). Non in ultimo, nonostante si stia assistendo ad aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> atmosferica (che dovrebbe risultare vantaggiosa per la fissazione del carbonio), il concomitante rapido aumento della temperatura potrebbe indurre un aumento del tasso di fotorespirazione, con inevitabili ripercussioni (anche in questo caso) sulla capacità di accumulare composti del carbonio.

## 5. Conclusioni

I recenti e documentati episodi di mortalità di numerose specie vegetali presenti in tutto il mondo, hanno messo in luce che si tratta di un fenomeno grave e direttamente correlato alle variazioni climatiche a cui stiamo assistendo.

Sulla base dei crescenti studi, sta emergendo che la mortalità delle foreste è imputabile al fallimento idraulico [9] unitamente alla diminuzione di riserve di carboidrati a cui le piante stanno andando incontro a causa delle nuove condizioni climatiche (Figura 7). Tra l'altro, entrambe le condizioni portano le differenti specie vegetali ad essere anche maggiormente sensibili anche agli stress biotici.



**Figura 7.** Schema illustrante il meccanismo che porta alla morte di un albero in condizioni di intenso stress idrico

La morte delle piante potrebbe avere inevitabili ripercussioni non solo sulla futura struttura e funzione degli ecosistemi forestali (in cui troverebbero maggiore spazio le specie più resistenti all'embolia e/o quelle in grado di ripristinare la funzionalità idraulica dei condotti embolizzati) ma anche sulla perdita delle riserve di carbonio di un dato ecosistema (considerato che le specie più vecchie costituiscono un reservoir di C). Tuttavia, la nostra conoscenza sulla risposta delle diverse specie vegetali a differenti livelli di stress idrico risulta ancora scarsa e, quindi, limitante nel poter costruire modelli di previsione attendibili nonché per poter, eventualmente, progettare interventi mirati a mitigare gli effetti delle attuali variazioni climatiche. La sfida dei ricercatori nei prossimi anni sarà, dunque, realizzare programmi di monitoraggio ambientale a lungo termine in campo in modo da poter costruire modelli realistici sugli effetti dei periodi di aridità sulla biodiversità delle specie vegetali negli ecosistemi.

## Bibliografia

- [1] Schlesinger, W.H., Jasechko, S. (2014). Transpiration in the global water cycle. *Agricultural and Forest Meteorology* 189-190, 115-117.
- [2] FAO web site. <http://www.fao.org/geonetwork>.
- [3] Jasechko, S., Sharp, Z.D., Gibson, J.J., Birks, J., Yi, Y., Fawcett, P.J. (2013). Terrestrial water fluxes dominated by transpiration. *Nature*, 496, 347-351
- [4] van den Honert, T. H. (1948). Water transport in plants as a catenary process. *Discussions of the Faraday Society, London*, 3, 146.

- [5] Dixon, H.H., Joly, J. (1894). On the ascent of sap. *Proceedings of Royal society of London*, 57, 3-5.
- [6] Brenner, C.E.(1995).*Cavitation and Bubble Dynamics*, Oxford: Oxford University Press.
- [7] Sperry, J.S., Tyree, M.T. (1988).Mechanism of water stress-induced xylem embolism. *Plant Physiology*, 88,581-587.
- [8] Choat, B., Jansen, S., Brodribb, T.J., Cochard, H., Delzon, S., Bhaskar, R., et al. 2012. Global convergence in the vulnerability of forests to drought. *Nature*, 491, 752-755.
- [9] Anderegg, W.R.L., Klein, T., Bartlett, M., Sack, L., Pellegrini, A.F.A., Choat, B., Jansen, S. (2016). Metaanalysis reveals that hydraulic traits explain cross-species patterns of drought-induced tree mortality across the globe. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, doi:10.1073/pnas.1525678113.

# **Il ruolo dell'archeologia subacquea nella ricerca storica e nella valorizzazione culturale in Sicilia**

**Sebastiano Tusa**

Soprintendenza del Mare, Regione Siciliana, Via Lungarini 9, 90133  
Palermo

E-mail: [sebtusa@archeosicilia.it](mailto:sebtusa@archeosicilia.it)

**Abstract.** The evaluation of Underwater Cultural Heritage could be an useful tool to know in detail humane history. Ancient wrecks and isolated objects found on the seabed could be interpreted as trace of ancient trade or migrations. In Sicily there is a huge amount of historical and archaeological traces scattered on the seabed around the island. Most of them were discovered and studied in the frame of the activity of Soprintendenza del Mare, a govt organization that has the competence on the UCH of Sicilian waters.

**Riassunto.** La valorizzazione del patrimonio culturale sommerso può essere uno strumento fondamentale per la ricostruzione storica del passato. Relitti e oggetti isolati identificati in fondo al mare possono essere interpretati come tracce di antichi commerci e migrazioni. I mari siciliani conservano una grande quantità di testimonianze storiche ed archeologiche che la Soprintendenza del Mare, istituzione che cura il patrimonio culturale sommerso dell'isola, ha messo in luce e continua a ricercare nell'ottica di una tutela attiva e funzionale all'arricchimento culturale e all'ottimizzazione dell'offerta turistica.

L'importanza dell'archeologia subacquea risiede nell'opportunità che essa offre di recuperare oggetti, materiali e sostanze che generalmente non vengono conservati nei depositi archeologici terrestri. Inoltre quando la ricerca archeologica subacquea s'interessa ai relitti di imbarcazioni naufragate, si ha l'eccezionale pos-

sibilità di operare una sorta di "fermo-fotogramma" su un momento specifico dell'antichità. La nave che viaggiava o guerreggiava era un piccolo universo logicamente e perfettamente delimitato che costituisce un campione fortemente esemplificativo della società dell'epoca.

Infine è con la ricerca archeologica subacquea che si ha la possibilità di contribuire in maniera a volte determinante all'analisi dei flussi commerciali dell'antichità. Per non pensare poi al grande valore di questa disciplina nell'ambito della ricerca topografica sugli antichi porti o sulle città sommerse.

Inoltre se si pensa all'estensione dei mari si capisce che essi sono stati e sono ancora oggi i depositari di una fetta estremamente importante del grande patrimonio che ci è stato tramandato sia sotto il profilo quantitativo che, soprattutto, qualitativo dato che esso può fornire elementi di conoscenza e di godimento del tutto particolari ed eccezionali.

Tuttavia, al fine di eliminare ogni possibile equivoco è bene ribadire che l'archeologia subacquea costituisce un settore particolare della ricerca storica. Lo dimostra il fatto che, al di là della spettacolarità del recupero, oggi corredato di alta tecnologia, i risultati più significativi di circa un cinquantennio di ricerche si sono avuti nell'avanzamento della conoscenza storica dell'antichità. Storia intesa sia come aggiunta di tasselli sconosciuti ai quadri esistenti, sia come capacità di approfondire la conoscenza di determinati periodi e aspetti della vita dell'uomo.

Riteniamo che vi sia una certa urgenza di operare in questo settore con serietà e competenza, ma anche con incisività e determinazione, poiché questo patrimonio sommerso non è una fonte inesauribile o rinnovabile, ma è sottoposto ad un degrado continuo che si incrementa in progressione quasi geometrica. La diffusione della pesca sportiva e la sempre più diffusa capacità di immersione, nonché l'incremento di interventi di ingegneria idraulica dal forte impatto ambientale, e la pesca industriale (strascico) spesso distruttiva, determinano, infatti, grandi sconvolgimenti, distruzioni e depauperamenti in questo grande museo subacqueo.

La Sicilia, come ogni isola che si rispetti, per di più situata nel più ricco tra i mari del mondo, è, dagli inizi, saltata a pieno titolo sulla ribalta dell'archeologia subacquea. Lo sviluppo costiero dell'isola e la presenza di arcipelaghi limitrofi la avvantaggia come potenziale area egemone nel settore in questione. Ed in effetti la breve storia di ricerche e scoperte fortuite registrate nelle acque siciliane ne costituisce una chiara riprova.

Anni di attività e di esperienza sono stati recentemente valorizzati con la creazione da parte della Regione Siciliana della prima Soprintendenza del Mare d'Italia che costituisce un organo centrale di ricerca che agisce nei mari isolani con compiti di ricerca, tutela e valorizzazione non soltanto delle valenze archeologiche, ma anche di quelle etno-antropologiche, storico-artistiche ed ambientali.



E' grande il contributo storico che la ricerca archeologica in mare può oggi offrire non solo per l'avanzamento meramente scientifico, ma anche per soddisfare bisogni culturali e turistico-culturali più vasti.

Molti pensano che la storia dell'archeologia subacquea sia breve e rappresenti una delle ultime digressioni disciplinari della grande famiglia delle scienze che trattano del mondo antico. Tale assunto, pur essendo parzialmente esatto, tuttavia non può non tenere conto della naturale curiosità dell'uomo a scrutare i fondali, fattasi presto sistematica ricerca già molti secoli fa. E non volendo scomodare le corporazioni degli *urinatores* romani che, dietro laute parcelle, recuperavano i carichi affondati o casualmente caduti in mare, poiché non inquadrabili nell'ottica di una vera e propria attività di ricerca scientifica o antiquaria, risaliamo tuttavia al lontano 1446 per trovare il famoso studioso di storia dell'arte Leon Battista Alberti tentare, senza esito, il primo complesso recupero archeologico subacqueo della storia. La sua proverbiale curiosità antiquaria si era appuntata sulle famose navi imperiali romane che l'imperatore Caligola aveva fatto costruire per i suoi ozi nel lago di Nemi ed il cui ricordo non si era mai sopito.

Dagli inizi la tecnologia ha costituito, e continua a costituire, un aspetto fondamentale di questo settore della ricerca archeologica. Come spesso avviene l'archeologia trae beneficio dagli avanzamenti tecnologici sviluppatisi in settori commerciali collegati. Così anche in questo settore le grandi possibilità oggi disponibili per la ricerca degli abissi provengono dal campo d'indagine oceanografica e petrolifera.

Oggi l'archeologia subacquea ha fatto enormi passi in avanti da quando, nel dopoguerra, l'uso degli autorespiratori è diventato possibile. Da allora si contano a decine gli esempi di iniziative, ricognizioni e ricerche effettuate in più parti del mondo. I risultati sono incoraggianti e l'attuale momento di grande interesse verso questo settore della ricerca storica lo dimostra.

Le prime esperienze di recupero operate da sommozzatori professionisti, sia pure sotto il controllo di archeologi di valore, come quelle di Antikythera, a sud del Peloponneso, o di Mahdia, al largo della Tunisia, si inquadravano più nella vecchia archeologia del XVIII secolo, vale a dire più alla ricerca dell'oggetto che all'archeologia scientifica. Attualmente, condotta con metodologie e tecniche appropriate da gruppi di archeologi subacquei, l'archeologia subacquea ha raggiunto, per i suoi metodi e le sue precauzioni, il livello di quella terrestre.

Al di là della moda legata al fascino insito della ricerca abissale, l'archeologia subacquea riserva sorprese e possiede potenzialità del tutto originali ed inusitate. Innanzitutto permette il recupero di oggetti, materiali e sostanze che generalmente non vengono conservati nei depositi archeologici terrestri. Inoltre quando la ricerca archeologica subacquea si interessa ai relitti di imbarcazioni naufragate, si ha

l'eccezionale possibilità di operare una sorta di "fermo-fotogramma" su un momento specifico dell'antichità. La nave che viaggiava o guerreggiava era un piccolo universo conchiuso che assumeva in sé un campione fortemente indicativo della società dell'epoca.

E' anche per questo che la ricerca archeologica subacquea riesce spesso a contribuire in maniera determinante all'analisi dei flussi commerciali dell'antichità.

Nel campo dell'approvvigionamento di materie prime da costruzione i dati desunti dalla ricerca archeologica subacquea sono altrettanto determinanti. Basti pensare che in varie località del Mediterraneo, compresa la Sicilia, sono stati documentati trasporti marittimi di materiali grezzi e di manufatti: statue, vasche, capitelli, sarcofagi, colonne. La nave di Madhia (Tunisia) dei primi anni del I sec. a.C., ad esempio, trasportava numerose colonne, capitelli, ionici e corinzi con raffigurazioni insieme ad alcune statue. Naufragi di navi con carichi di marmo sono stati segnalati pure sulle coste del Mar Nero, del Mar di Marmara, intorno al Peloponneso, a Zante. In Sicilia annoveriamo relitti di imbarcazioni che trasportavano carichi di blocchi grezzi di marmo, come quelli di età imperiale presso Capo Granitola che portava marmo asiatico, di Camarina dove è documentata la presenza del marmo *numidico*, il preziosissimo "*giallo antico*", che veniva estratto dalle cave di Simitthu.

Ma è anche nell'ambito della ricerca geografica e topografica sui paesaggi antichi, sugli antichi porti e sulle città sommerse che questa disciplina offre il suo contributo determinante. Con un gruppo di ricercatori dell'ENEA, guidati da Fabrizio Antonioli, abbiamo intrapreso un'interessante ricerca volta a raffinare e dettagliare le nostre conoscenze sulle antiche morfologie costiere concentrando l'attenzione soprattutto sulle magnifiche grotte subacquee della Riserva dello Zingaro. E' nata, così, quella che potremo definire "archeogeologia subacquea". I geologi subacquei, spesso coadiuvati dagli archeologi, hanno raccolto innumerevoli campioni di stalattiti e stalagmiti identificate nelle grotte subacquee al fine di sottoporli ad analisi di laboratorio con il metodo del Carbonio 14 per definirne l'età di formazione. Com'è facile intuire, infatti, dato che la stalattite si deve essere formata necessariamente in ambiente subaereo, la sua datazione ci dirà fino a quale data la grotta era ancora emersa. Il collegamento dei molteplici dati raccolti permette di ricostruire con grande dettaglio l'oscillazione del livello del mare di una determinata zona.

In particolare, sulla base di osservazione morfologiche e di datazioni radiometriche di alcuni speleotemi (stalattiti e stalagmiti) tirrenici si è potuto costatare che intorno ai 6.770 da oggi il mare era fermo a -m.9,5, mentre intorno ai 6.500 si trovava ad appena -m.3,5. Pertanto è ipotizzabile che nel periodo della neolitizza-

zione (scoperta dell'agricoltura) il livello del mare fosse leggermente più basso rispetto a quello odierno.

Un affascinante capitolo della recente storia dell'archeologia subacquea che ha visto la Sicilia protagonista primaria è la ricerca archeologica in alto fondale ed in acque extraterritoriali. La storia di queste ricerche comincia in Sicilia casualmente quando, nel gennaio del 1955 il motopesca di Sciacca Angelina Madre raccoglie nella rete, insieme ad abbondante pesce, l'interessante raffigurazione di una divinità orientale in forma di una rarissima statuetta in bronzo alta poco meno di mezzo metro: Reshef.

Ma questa statuetta non è stata importante soltanto per le sue implicanze storiche ed archeologiche, ma anche per quelle giuridiche poiché costituisce un caso giudiziario fondamentale per la giurisprudenza in materia di tutela dei beni archeologici trovati in mare. Non fu facile, infatti, il lavoro del giudice Francesco Miltello cui fu devoluto il gravoso compito di dirimere la questione. In assenza di prove certe (non era, infatti, assolutamente accertabile se la statuetta fosse stata rinvenuta in acque nazionali o internazionali) il giudice, in virtù dell'art.4 del codice della navigazione, giudicando le reti estensioni del natante, stabilì che una volta venuto in contatto con imbarcazione battente bandiera italiana, il reperto fosse da sottoporre alla legge nazionale (l'allora 1089 del 1939) e, quindi, di proprietà dello Stato.

Le problematiche dell'alto fondale sono balzate successivamente e nuovamente addirittura sulle prime pagine dei giornali in seguito alle "spericolate" imprese di Robert D. Ballard, il famoso oceanografo statunitense esploratore di abissi. Egli rinvenne le tracce di ben otto imbarcazioni antiche a circa 800 metri di profondità nei pressi del Banco Skerki. Con formidabili mezzi tecnologici effettuò rigorose documentazioni fotografiche e grafiche e prelevò 115 oggetti nel corso dell'esplorazione dei relitti.

Fu la contiguità con le acque territoriali italiane e tunisine e la pertinenza culturale dei relitti alla comune storia antica del Mediterraneo, nonché la vera e propria razzia effettuata da Ballard, il quale non esitò a prelevare ed esporre negli Stati Uniti il frutto della sua "caccia", a scatenare una pressoché totale e violenta reazione da parte sia della comunità scientifica internazionale che delle autorità governative italiane.

Ma tornando al formidabile contesto di quella scoperta è evidente che la presenza di una serie di scogli affioranti o quasi nel bel mezzo del Mediterraneo è stata, quindi, e continua ancora ad essere un evidente pericolo per la navigazione, ma anche una risorsa per la pesca poiché ottimo rifugio per una moltitudine di pesci di ogni specie e sconfinata prateria per la crescita indisturbata del corallo.

Alcuni anni or sono effettuammo perlustrazioni presso il Banco Skerki e, precisamente, presso lo scoglio Biddlecombe, il cui colmo si trova a circa m 3 di profondità. Localizzammo alcuni cannoni in ferro di notevoli dimensioni (circa m 3.10 di lunghezza e 0.45 di larghezza massima) con culatta a pomello sferico del peso di ca kg 2000 e ceramiche pertinenti il medesimo relitto (frammenti di piatti in porcellana da inquadrare nella produzione di cineserie di fine '700 – inizi '800).

L'imbarcazione relativa ai cannoni ed alle stoviglie identificate era una fregata francese – l'Athenienne – conquistata dagli Inglesi nella battaglia di Trafalgar del 1805. La nave, dopo essere stata armata, era salpata da Gibilterra il 16 ottobre del 1806 alla volta della Sicilia per unirsi alla flotta inglese operante in quella zona. Trovò la sua inesorabile fine poco dopo le 21 del 20 ottobre dopo aver trovato lungo la sua rotta proprio il Banco Skerki. Il capitano Raynsford e molti uomini dell'equipaggio trovarono la morte nel naufragio provocando lo sgomento dell'ammiraglio inglese, accresciuto anche dal fatto che l'Athenienne portava un prezioso carico di circa 40.000 monete d'argento inglesi e spagnole per un totale di oltre una tonnellata!

Tuttavia l'archeologia subacquea d'alto fondale aveva avuto già qualche anno prima quasi l'onore della cronaca quando, casualmente, in seguito alla tragedia del DC 9 dell'Itavia in volo da Bologna a Palermo e caduto per cause ancora non accertate a Nord di Ustica in uno dei punti più profondi del Tirreno, l'impresa che recuperò i resti del velivolo s'imbatté casualmente nelle anfore di un relitto adagiate su un fondale di oltre 3000 metri.

La grande ricchezza archeologica dei fondali più estremi è tornata alla ribalta nel 1998 quando un motopesca mazarese – il Capitan Ciccio -, comandato da Francesco Adragna, recuperò casualmente con la sua rete a strascico, a oltre 400 metri di profondità tra Pantelleria e Capo Bon, una grande statua bronzea raffigurante un satiro in atteggiamento di danza vorticoso da considerare senza alcuna ombra di dubbio un vero e proprio capolavoro dell'arte greco-ellenistica.

La caratteristica più rilevante della statua è la sua magnifica testa attraversata da un ventoso turbinio impalpabile, ma efficace e vigoroso, che ne modella sia le sembianze anatomiche (zigomi, occhi, naso e bocca), che, soprattutto, la sconvolgente chioma tesa orizzontalmente per l'azione centrifuga data dal movimento rotatorio nel quale l'artista volle immortalare il satiro. Anche la testa risulta innaturalmente inarcata a causa della forza e della dinamica del movimento vorticoso del personaggio che riesce a sconvolgere anche le più elementari regole della naturalezza e che non può non essere opera di un grande maestro della fine del IV sec.a.C.

Un'altra eccezionale scoperta ha allietato la nostra attività in questi ultimi anni: è stata la scoperta di 12 rostri in bronzo e una dozzina di elmi pertinenti la Battaglia delle Egadi combattuta tra Romani e Cartaginesi il 10 marzo del 241 a.C.

Il 10 marzo 241 a.C. un forte libeccio preme sulla cuspide occidentale della Sicilia. Tale vento è foriero di un epocale cambiamento politico dell'isola che la collocherà definitivamente nel campo "occidentale" dove campeggia già austera la fisionomia di Roma.

La reazione punica punta alla liberazione delle truppe di Amilcare ferme all'Erice, per la risoluzione della guerra sui due fronti, con un'azione a tenaglia tesa a sbloccare i porti e sciogliere gli assedi di terra. Una forza immensa si appresta a solcare le acque del Canale di Sicilia, una forza immensa e tuttavia perdente prima ancora di prendere il largo, per uno scontro che Polibio lascia intravedere già impari nei giorni che lo precedono. Le navi di Annone, navi da guerra eccezionalmente funzionanti come navi da carico per le esigenze delle truppe assediate all'Erice, salpano da Cartagine dirette su Hierà (Marettimo), tappa necessaria per il proseguimento della navigazione su ognuno dei tre potenziali approdi della costa occidentale dell'isola, che un cabotaggio - normalmente difficile per le rade sabbiose - avrebbe messo maggiormente a rischio per la presenza del pattugliamento nemico nelle acque di Drepana e Lilibeo.

Lutazio Catulo, l'ammiraglio romano, intuisce la rotta delle navi puniche che, da Hierà, evitando naturalmente la costa pattugliata tra Drepana e Lilibeo, avrebbero puntato su Erice, ampliando il raggio di navigazione verso l'accesso nord-orientale dell'attuale Torre di Bonaria. Occorreva tagliarne la rotta, volgendo a favore dei Romani quel forte libeccio che, pur propizio alle vele nemiche, non le avrebbe comunque alleggerite del pesante carico di vettovaglie in caso di un attacco a sorpresa.

Fin qui il racconto delle fonti storiche. Da tempo abbiamo intrapreso una lunga e capillare ricerca archeologica subacquea nelle acque delle Egadi che ha portato alla esatta individuazione del luogo di quella decisiva battaglia per le sorti del Mediterraneo a poche miglia a Nord e Nord-Ovest di Capo Grosso, estrema punta settentrionale dell'isola di Levanzo.

La Sicilia, come ogni isola che si rispetti, per di più situata nel più ricco tra i mari del mondo, è, dagli inizi, saltata a pieno titolo sulla ribalta dell'archeologia subacquea. Lo sviluppo costiero dell'isola e la presenza di arcipelaghi limitrofi la avvantaggiano come potenziale area egemone nel settore in questione. Ed in effetti la breve storia di ricerche e scoperte fortuite registrate nelle acque siciliane ne costituisce una chiara riprova. Dal relitto di Capitello alla nave punica di Marsala, da Marzamemi a Capo Graziano, da Taormina a Siculiana, da Gela a San Vito lo Capo è un pullulare di scoperte e piccoli interventi che hanno fatto registrare un

indubbio progresso, ma che ci hanno messo di fronte a precise responsabilità che se fino a ieri potevano essere aggirate in nome dell'emergenza, oggi devono essere affrontate con cognizione, competenza e decisione.

Il quadro siciliano registra, infatti, da un lato un gran numero di testimonianze raccolte o appena indiziate, ma poco nel campo della ricerca scientifica sistematica. Possiamo, con certezza, affermare che di ricerche sistematiche la Sicilia ne ha viste ben poche, tra le quali possiamo annoverare il recupero del relitto di Marsala, diretto da H.Frost, la fase iniziale dell'indagine su quello di Capistello, bruscamente interrotto dalla tragedia che costò la vita a due archeologi tedeschi, l'indagine sul relitto di Dattilo (Panarea) condotto dall'Università di Oxford, lo scavo della nave cucita di Gela e lo scavo del relitto medievale di San Vito Lo Capo.

Da quando la Regione Siciliana si è attivata attraverso la creazione prima (1999) di un gruppo d'intervento di archeologia subacquea presso il Centro Regionale per il Restauro, poi con un servizio apposito (2002) e dal settembre del 2004 con l'istituzione della prima Soprintendenza del Mare d'Italia, la situazione è sensibilmente cambiata poiché è iniziata una sistematica opera di censimento delle emergenze archeologiche subacquee e la conseguente implementazione di un Sistema Informativo Territoriale ove tutte le informazioni affluiscono ed interagiscono.

Ma anche nel campo della ricerca sistematica abbiamo invertito la tendenza a fare soltanto interventi sporadici e di mero recupero. Già abbiamo effettuato sistematiche campagne di scavi sui relitti di Porto Palo, Scauri, Cala Minnola e Marausa con significativi risultati scientifici ed intense attività di capillare ricognizione alle Egadi, Eolie, Pelagie ed ampie porzioni del litorale isolano.

Ma l'innovazione più importante che la Soprintendenza del Mare rappresenta è data dalle sue competenze e professionalità. Sin dall'inizio la ricerca archeologica subacquea è stata affrontata con un'ottica a tutto campo intendendo questa disciplina non soltanto come mero esercizio dell'attività archeologica in acqua, ma come approccio sistematico alla cultura, alla tradizione ed alla storia del rapporto tra l'uomo ed il mare. Ciò significa che non ci siamo limitati alla trattazione di tematiche, siti e relitti inerenti esclusivamente l'evo antico, ma, in linea con quanto avviene nei paesi ove è più progredito questo settore della ricerca, ci siamo occupati anche di evidenze medievali e moderne avendo sempre presente che un sottile ma chiarissimo filo lega dalla più remota preistoria le attività dell'uomo presso il mare, sul mare e nel mare. Acquisire informazioni relative al passato può aiutare a comprendere il presente, così come conoscere la fenomenologia e la cultura connessa con il mare attualmente, o in tempi moderni, aiuta moltissimo nella comprensione degli spesso labili segni del passato più remoto che noi archeologi recuperiamo dal fondo del mare.

Aspetti fondamentali dell'attività espletata, oltre a quella più ovvia poiché legata alla ricerca archeologica subacquea diretta sono stati quelli della documentazione sulle tradizioni cantieristiche contemporanee e della ricerca d'archivio. La tradizione millenaria dell'andar per mare ha permesso all'uomo di acquisire un bagaglio formidabile di tecnologie ed esperienze nella costruzione di navi e barche. La cantieristica contemporanea siciliana tradizionale, così come ogni cantieristica tradizionale al mondo, mantiene nel suo *feedback* strati, sostrati e parastrati di una tecnologia e di un'esperienza acquisita nei millenni. Studiare questa cantieristica attuale che si va sempre più riducendo, costituisce uno dei compiti più importanti e più utili al fine di accrescere il bagaglio di conoscenze che ci servono per affrontare con maggiore attenzione e bagaglio fenomenico lo studio dei relitti e della cantieristica antica.

Un altro aspetto fondamentale per la ricerca archeologica subacquea, anche se limitata ai periodi più recenti (dal Medioevo in poi) è la ricerca d'archivio a tutto campo. Attraverso la scoperta di documenti d'archivio spesso veniamo a conoscenza di naufragi e ciò ci aiuta a localizzare e valorizzare grandi opportunità di ricerca, tutela e valorizzazione dei beni culturali siciliani.

Ma nell'ottica della cura del mare in tutte le sue vocazioni e valenze abbiamo affrontato anche il tema del paesaggio subacqueo localizzando fondali particolarmente interessanti non soltanto per le valenze biologiche, ma anche per il valore paesaggistico che possiedono.

La divulgazione è stata fin dagli inizi una delle attività più sentite della Soprintendenza del Mare attivando i "mercoledì di Palazzetto Mirto" (incontri a tema inerenti il mare) nella convinzione che la tutela del mare non può prescindere dalla conoscenza e dalla sensibilizzazione non solo dei cosiddetti addetti ai lavori, ma anche del pubblico più vasto. Sono state prodotte piccole mostre didattiche e video divulgativi dell'attività espletata.

A tal proposito attenzione particolare è stata riservata alla progettazione di percorsi archeologici subacquei (Gadir a Pantelleria e Cala Minnola a Levanzo) e mostre permanenti di reperti e testimonianze provenienti dal mare. Il ragionamento che ci ha fatto percepire la necessità di operare anche nel senso della creazione di offerte di fruizione che abbiano come oggetto i beni archeologici sommersi è partito non soltanto dalla considerazione che ciò sia un dovere civile, ma anche dalla ovvia constatazione che, pur essendo importantissima, la repressione operata con vigore dalle varie forze dell'ordine che agiscono in mare, da sola non basta a frenare un'emorragia di beni archeologici sommersi che s'incrementa geometricamente in conseguenza della forte diffusione degli sport subacquei. Diventano, pertanto, fondamentali l'educazione, la prevenzione ed il controllo che sono aspetti di una medesima strategia d'intervento. Per quanto attiene al controllo abbiamo



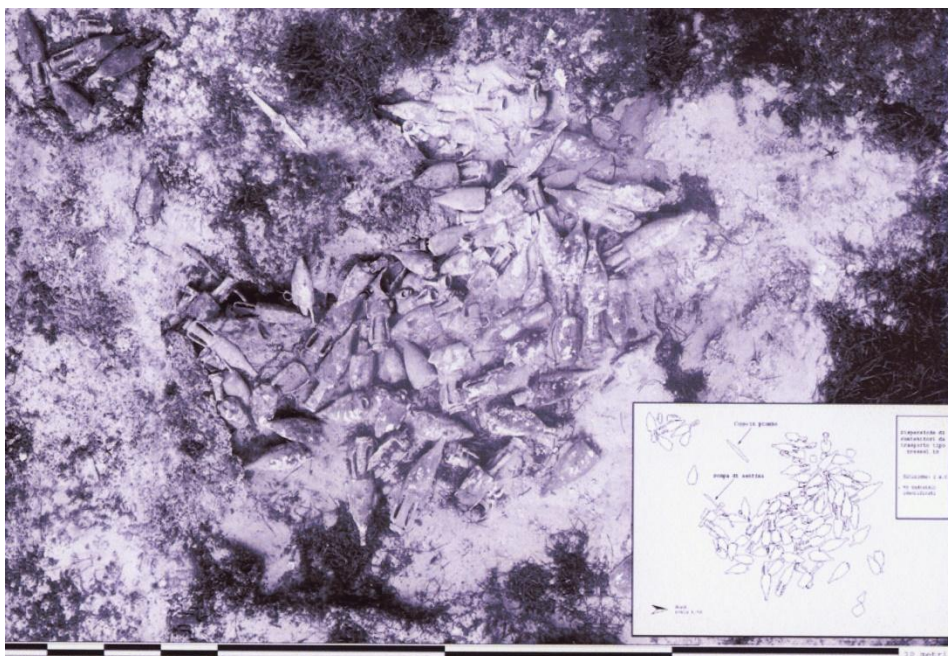
pensato, sulla falsariga di quanto è stato già sperimentato in altri paesi (principalmente l'Australia), che questo possa essere effettuato con maggiore efficacia se ci si rivolge ai diretti fruitori del mare ed, in particolare, a coloro che sulle risorse del mare fondano la propria esistenza. Pertanto abbiamo individuato nei vari *diving clubs* che ormai abbondano sui nostri litorali i migliori soggetti cui affidare la tutela di spazi di mare definiti in regime di affidamento controllato costantemente. E' naturale che la scelta dei soggetti all'interno di questo vastissimo arcipelago deve essere oculata e basata su rigorosi parametri di valutazione sul grado di affidabilità e di onestà dimostrata. Tale scelta risulta estremamente efficace poiché chi meglio del diretto fruitore delle risorse marine potrà essere il suo geloso custode ?

Ma laddove l'immersione risulta difficile abbiamo sperimentato con successo il primo sistema di telecontrollo e telefruizione a distanza ponendo alcune telecamere subacquee nei pressi di un relitto e rimandando il segnale a terra mediante cavi e trasmissione via etere. L'esperienza è stata effettuata sul relitto del I sec.a.C. di Cala Minnola, interamente scavato con rigoroso metodo scientifico e che ha permesso di riconoscerlo come nave che portava vino dalla Campania appartenente ad una ben nota e ricca famiglia di imprenditori romani di cui ci rimane su un'anfora il nome di una sua rappresentante : "Papia Terzia".

Mare e cultura è un binomio che rappresenta per noi qualcosa di inscindibile che, oltre a costituire l'oggetto quotidiano dell'entusiasmante percorso di ricerca, conoscenza, tutela e valorizzazione che pratichiamo con professionalità ed entusiasmo, potrà essere per il futuro di quest'isola qualcosa di più di uno slogan turistico.



**Figura 1.** Contromarra nell'area del relitto romano di Cala Minnola (Levanzo)



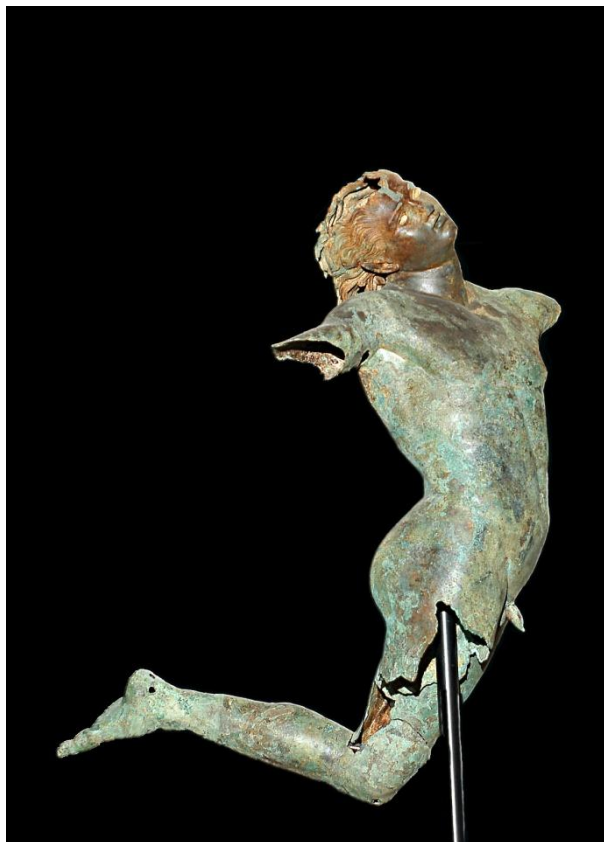
**Figura 2.** I resti del carico di anfore del relitto romano di Cala Minnola (Levanzo)



**Figura 3.** Ancora litica con arconi in legno del relitto tardo romano di Scauri (Pantelleria)



**Figura 4.** Statuetta di Reshef in bronzo recuperata nel mare antistante Selinunte



**Figura 5.** Il Satiro di Mazara del Vallo recuperato nelle acque dello Stretto di Sicilia





**Figura 6.** Rostri ed elmi recuperati nel luogo della battaglia delle Egadi



**Figura 7.** Tusa



**Quaderni di Ricerca in Didattica (Science), numero speciale 11**

Atti della Scuola Permanente per l'Aggiornamento degli Insegnanti di Scienze Sperimentali  
"Acqua. Sostanza e risorsa",  
Hotel President Marsala, 25-30 luglio 2016

ISBN: 978-88-941026-2-8